

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

BAZI BİTKİSEL YAĞLARIN KARAKTERİZASYONU

SİBEL ULUATA

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA
Ocak 2010**

Tezin Başlığı: “**Bazı Bitkisel Yağların Karakterizasyonu**”

Tezi hazırlayan: Sibel ULUATA

Sınav tarihi: 08/01/2010

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında “Doktora Tezi” olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof.Dr. Mehmet YAMAN

Yrd.Doç.Dr. Nurhayat ÖZDEMİR (Danışman)

Prof.Dr. İsmet YILMAZ

Prof.Dr. Mehmet ALPARSLAN

Prof.Dr. Satılmış KAYA

Prof.Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum ‘‘Bazı bitkisel yağların karakterizasyonu’’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım tüm kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Sibel ULUATA

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI BİTKİSEL YAĞLARIN KARAKTERİZASYONU

Sibel ULUATA

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xv + 112 sayfa
2010

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Nurhayat ÖZDEMİR

Gıda maddelerinin yapısında yer alan üç ana sınıftan biri olan yağlar, insan beslenmesi açısından da önemli bir yer teşkil etmektedir. Yemeklik yağ ihtiyacımızın % 71'i bitkisel yağlardan karşılanmakla beraber artan hammadde ihtiyacı nedeniyle alternatif yağ kaynakları ile ilgili çalışmalar büyük önem kazanmıştır. Bu nedenle, bu çalışmada geleneksel olarak tüketilmeyen erik, dut, vişne, kiraz, kavun, ısırgan, turp, defne, menengiç ve kenevir tohumu yağlarının kısmi içerik analizi yapılarak kimyasal karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bunun için tohum ve çekirdeklerin soğuk-presleme yöntemiyle yağları elde edilerek % yağ oranları, yağ asitleri, tokoferol izomerleri, iyot sayısı, antioksidan aktivitelerini belirlemek için ABTS ve DPPH analizleri yapılmıştır. Oksidatif stabiliteleri peroksit sayısı, konjuge dien, 2-tiobarbitürik asit (TBA) testi, ayrıca Ransimat ve FT-IR metotlarıyla belirlenmiştir. Yağların Cu, Fe, Ca, Mg mineral içerikleri ICP-OES tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

% yağ oranı $30,31 \pm 0,27$ ile $43,1 \pm 0,34$ arasında belirlenmiştir. Elde edilen bu yağların oleik ve linoleik yağ asitlerince zengin olduğu, en fazla oleik asit içeriğine % 67 oranıyla erik çekirdeği yağı, en fazla linoleik asit içeriğine % 77 oranıyla dut çekirdeği yağının sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca kenevir tohumu yağının % 22 oranıyla en fazla linolenik asit içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra defne ve menengiç tohumu yağlarının diğer yağlara göre daha fazla doymuş yağ asidi içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca turp tohumu yağının diğer yağlarda belirlenemeyen erusik asitçe zengin olduğu tespit edilmiştir. Tokoferol izomerleri bakımından, kiraz çekirdeği yağı α - tokoferol, defne tohumu yağı β -tokoferol, erik çekirdeği yağının da γ -tokoferol izomeri bakımından diğer yağlara göre daha zengin olduğu görülmüştür. Özellikle dut çekirdeği yağının $1354,25 \pm 17,91$ mg/kg yağ δ -tokoferol içeriğiyle literatürde belirtilen yağlardan daha fazla oranda δ -tokoferol içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. DPPH radikal süpürme gücü bakımından en yüksek aktiviteyi dut çekirdeği yağı, ABTS radikal süpürme gücü bakımından da en yüksek aktiviteyi defne tohumu yağı göstermiştir. Okside olmamış yağların peroksit sayısı değerleri 0,21 ile 7 mili eşdeğer gram/kg yağ arasında değişmekte olup, vişne çekirdeği yağının 6. günde peroksit değeri 67, defne çekirdeği yağının 24.günde peroksit değeri 40 mili eşdeğer gram/kg yağ değerine ulaşmıştır. TBA değerleri 0,44 ile

415 $\mu\text{mol/g}$ yağ arasında, % konjuge dien oranları $0,044\pm 0,01$ ile $2,153\pm 0,02$ arasında değişmektedir. İyot sayısı değerleri 94 ile 132 g iyot/100g yağ arasında değişmektedir. Ayrıca analizlenen bu yağların bazı mineral içerikleri bakımından da zengin olduğu görülmüştür. Yapılan bu araştırmalar sonucunda incelenen yağların geleneksel olarak tüketilen bitkisel yağlara alternatif olarak ya da katkı maddesi olarak değerlendirilebileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel yağ, Tohum yağı, Karakterizasyon, Antioksidan, Oksidatif Stabilite, Tokoferol.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

CHARACTERIZATION OF SOME VEGETABLE OILS

Sibel ULUATA

Inonu University
Institute of Natural Sciences
Department of Chemistry

xv + 112 pages
2010

Advisor: Nurhayat ÖZDEMİR, Asst. Prof.

Fats constitute one of three major classes of food product and an important part of human food. Edible vegetable oil consists of 71% of our oil needs. Because of the increasing need for raw materials, studies on alternative source of oil have gained great importance. Therefore, this study is intended to do the chemical content characterization analysis of the products such as plum, white mulberry, cherry, sweet cherry, melon, stinging nettle, radish, laurel, terebinth and hemp oilseeds which are not consumed traditionally. For this purpose, ABTS and DPPH analysis has been done to determine antioxidant activity of seeds and kernel oils obtained by cold-pressing method, percentage of oil, fatty acids, tocopherol isomers, iodine value. Oxidative stability was determined by applying peroxide value, conjugate dien value, 2-thiobarbituric acid (TBA) test, and Rancimat and FT-IR methods were also used. Cu, Fe, Ca, Mg mineral contents of oils were determined by using ICP-OES technique.

Percentage of oil was determined between $30,31 \pm 0,27$ with $43,1 \pm 0,34$ It has been seen that these oils were rich in oleic and linoleic acids. It has been determined that plum seed oil has the maximum rate of oleic acid (67%) and white mulberry oil has a maximum rate of linoleic acid (77%). It has also been determined that hemp oilseed has the content of linoleic acid with a rate of 22 %. Laurel and terebinth oils were found to be richer in saturated fatty acid content than the other oils. Radish oilseed was determined to be oil- rich in erusic acid which couldn't be identified in other oils. In terms of Oil tocopherol isomers; it was found that sweet cherry oilseed was richer in α -tocopherol isomer, laurel oilseed was richer in β - tocopherol isomers, plum oilseed was richer in γ -tocopherol isomer than other oils. Especially white mulberry oilseed with $1354,25 \pm 17,91$ mg/kg oil δ -tocopherol content, was determined to have the most δ -tocopherol that has ever been identified in the literature. The highest activity was seen in white mulberry oilseed, in terms of DPPH radical scavenging capacity and the highest ABTS radical scavenging capacity was seen in laurel oilseed. Peroxide value of non-oxidize oils ranged between 0,21 and 7 meq/kg oil. Peroxide value of cherry kernel oil reached 67 on the 6th day and peroxide value of laurel oilseed reached to 40 meq/kg oil on the 24th day. TBA value changed from 0,44 to 415 $\mu\text{mol/g}$ oil and rate of conjugate dien changed from % $0,044 \pm 0,01$ to $2,153 \pm 0,02$. Iodine value changed from 94 to 132

g iodine/100g. It has also been seen that oils that have been analyzed were rich in terms of mineral content. As a result of this research, oils which were analysed can be evaluated as an alternative to traditionally consumed vegetable oils or as additives to them.

Keywords: Vegetable oil, Oilseed, Antioxidant, Characterization, Fatty acid, Oxidative Stability, Tocopherol

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında beni yönlendiren ve her konuda yardımını esirgemeyen danışman hocam Sn. Yrd.Doç.Dr. Nurhayat ÖZDEMİR'e;

Deneysel çalışmaların bir kısmını yaptığım Bursa Tübitak Araştırma Laboratuvarı müdürü hocam, Sn. Prof. Dr. Şeref GÜÇER'e, Gıda-Kimya bölümü çalışanlarına ve öğrencilerimizden Emrah KAYA'ya;

Deneysel çalışmalarımda bilgi, birikim ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Sn. Dr. Gökhan DURMAZ, Dr. Burhan ATEŞ, Dr. Meltem ASİLTÜRK'e, manevi desteğini esirgemeyen arkadaşlarım; Dr. Gülten GENÇ, Hatice BUZ ve Fatma AYDIN'a

Analizlerime destek veren Şölen Çikolata A.Ş'ye ve laboratuvar sorumlusu Sn. Selçuk BERHOĞLU'na;

ve bana her zaman destek olan aileme;

Teşekkür ederim.

Ayrıca,

2007-42 no'lu proje kapsamında bu çalışmayı destekleyen **İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine** teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bitkisel Yağlar ve Beslenmemiz için Önemi.....	6
1.2. Lipidler.....	7
1.3. Yağ Karakterizasyonu.....	9
1.4. Yağların Kimyasal Karakterizasyonu için Bazı Parametreler.....	9
1.4.1. Yağ Asidi Bileşenleri.....	9
1.4.2. Yağ Oksidasyonu ve Oksidatif Stabilite.....	13
1.4.3. Oksidatif Bozulma Ürünleri.....	16
1.4.3.1. Birincil Oksidatif Bozulma Ürünleri.....	16
1.4.3.2. İkincil Oksidatif Bozulma Ürünleri.....	17
1.4.4. Oksidatif Stabilite Belirleme Yöntemleri.....	18
1.4.4.1. Peroksit Değeri.....	18
1.4.4.2. Konjuge dien ve trienler belirlenmesi.....	19
1.4.4.3. TBA Değeri.....	20
1.4.4.4. IR spektrofotometresi ve Ransimat metodu ile yapılan analizleri.....	20
1.4.4.5. İyot Sayısı.....	21
1.4.5. Yağların Antioksidan içerikleri.....	21
1.4.6. Yağlarda Bulunan Antioksidantlar.....	23
1.4.6.1. Tokoferoller ve Tokotrienoller.....	24
1.4.7. Antioksidan Aktivite Belirleme Yöntemleri.....	26
1.5. Metal içerikleri.....	27
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	28
3. MATERYAL VE METOT.....	33
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	33

3.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	34
3.3.	Deneysel çalışmalarda kullanılan aletler	34
3.4.	Materyal.....	40
3.5.	Metot	41
3.5.1.	Tohumlardan Yağ Ekstraksiyonu	41
3.6.	% Yağ oranlarının belirlenmesi	42
3.7.	Yağ asidi bileşenlerinin belirlenmesi	42
3.7.1.	Gaz kromatografisi için örnek hazırlama	42
3.7.2.	Gaz kromatografisi ile analiz.....	43
3.8.	Tokoferol analizi.....	43
3.9.	Antioksidan aktivite testleri.....	44
3.9.1.	DPPH testi	44
3.9.2.	ABTS testi	47
3.10.	Oksidatif stabilite testleri.....	48
3.10.1	Oksidatif stabilite testleri için örnek hazırlama	48
3.10.2.	Peroksit sayısı	48
3.10.3.	Konjuge dien analizi.....	50
3.10.4	TBA testi	50
3.10.5.	FT-IR Analizleri.....	51
3.10.6.	Ransimat Analizi.....	52
3.10.7.	İyot sayısının belirlenmesi.....	52
3.11.	Bazı metal içeriklerinin belirlenmesi	53
3.12.	İstatistiksel Analiz.....	54
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	55
4.1.	% Yağ oranları	55
4.2.	Yağ asidi bileşenleri.....	55
4.3.	Tokoferol Analizi	70
4.4.	Antioksidan Aktivite Testleri	72
4.4.1.	DPPH testi	72
4.4.2.	ABTS testi	73
4.5.	Oksidatif Stabilite testleri.....	74
4.5.1.	Peroksit değeri	74
4.5.2.	Konjuge dien değeri	78
4.5.3.	TBA testi	83

4.5.4.	FT-IR Analizi.....	84
4.5.5.	Ransimat Analizi.....	91
4.5.6.	İyot sayısı.....	92
4.6.	Metal Analizi	93
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	95
6.	KAYNAKLAR	103
	ÖZGEÇMİŞ.....	111
	EK	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Erik (<i>Prunus cerasifera</i>) meyvesi.....	1
Şekil 1.2.	Vişne (<i>Prunus cerasus</i>) meyvesi	2
Şekil 1.3.	Kiraz (<i>Prunus avium</i>) meyvesi	2
Şekil 1.4.	Menengiç (<i>Pistacia terebinthus L.</i>) meyvesi.....	2
Şekil 1.5.	Beyaz dut (<i>Morus alba</i>) meyvesi.....	3
Şekil 1.6.	Defne (<i>Laurus nobilis</i>) meyvesi.....	3
Şekil 1.7.	Kavun (<i>Cucurmis melo</i>) meyvesi.....	4
Şekil 1.8.	Turp (<i>Raphanus sativus</i>) bitkisi	4
Şekil 1.9.	Isırgan (<i>Urtica dioica L.</i>) bitkisi	5
Şekil 1.10.	Kenevir (<i>Cannabis sativa</i>) bitkisi.....	5
Şekil 1.11.	Bir trigliserid molekülü. R ¹ , R ² ve R ³ ; trigliserid molekülüne bağlanan yağ asitlerinin hidrokarbon kısmını göstermektedir.....	8
Şekil 1.12.	Yağ asitlerinde <i>cis-trans</i> konfigürasyonlarının gösterimi.....	11
Şekil 1.13.	Linoleik asidin oksidasyon basamaklarının gösterimi	17
Şekil 1.14.	İkincil yağ oksidasyon ürünleri ve oluşum basamakları	18
Şekil 1.15.	Okside olmuş bitkisel yağlarda peroksit değeri ve konjuge dien değeri arasındaki ilişkinin gösterimi.....	20
Şekil 1.16.	Tokoferol ve tokotrienol yapıları.....	26
Şekil 1.17.	Tokoferolün oksidasyon basamakları ve oluşan ürünler	27
Şekil 3.1.	GC-FID sistemi.....	35
Şekil 3.2.	HPLC sistemi.....	36
Şekil 3.3.	ICP-OES cihazı.....	37
Şekil 3.4.	FT-IR spektrofotometresi.....	38
Şekil 3.5.	Rancimat cihazı.....	39
Şekil 3.6.	Laboratuvar tipi pres	39
Şekil 3.7.	Erik,kiraz, vişne ve dut için örnek hazırlama basamakları.....	40
Şekil 3.8.	Defne, menengiç, ısırgan, kenevir için örnek hazırlama basamakları.....	41
Şekil 3.9.	Kavun çekirdeği için örnek hazırlama basamağı.....	41
Şekil 3.10.	Örneklerden yağ ekstraksiyonu işlem basamakları.....	41
Şekil 3.11.	% yağ oranı analizi için işlem basamakları	42
Şekil 3.12.	Gaz kromatografisi için örnek hazırlama basamakları.....	43
Şekil 3.13.	Tokoferol analizi için işlem basamakları	44

Şekil 3.14. DPPH testi için işlem basamakları.....	45
Şekil 3.15. Standart trolox çözeltisi analizi için işlem basamakları.....	46
Şekil 3.16. Örnek bir Trolox standart grafiği.....	47
Şekil 3.17. ABTS analizi işlem basamakları.....	47
Şekil 3.18. Oksidatif stabilite testleri için örnek hazırlama basamakları.....	48
Şekil 3.19. Ferrik tiyosiyonat metodu ile peroksit sayısı tayini için işlem basamakları.....	48
Şekil 3.20. Standart AOCS yöntemi ile peroksit sayısı tayini işlem basamakları.....	49
Şekil 3.21. Konjuge dien analizi için işlem basamakları.....	50
Şekil 3.22. TBA testi için işlem basamakları.....	51
Şekil 3.23. İyot sayısı tayini işlem basamakları.....	53
Şekil 3.24. ICP-OES analizi için işlem basamakları.....	54
Şekil 3.24. Yağ asidi metil esteri karışımı (37 adet yağ asidi) GC-FID kromatogramı.....	57
Şekil 4.2. Erik çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı.....	58
Şekil 4.3. Dut çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı.....	59
Şekil 4.4. Vişne çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı.....	60
Şekil 4.5. Kenevir tohumu yağına ait GC-FID kromatogramı.....	61
Şekil 4.6. Kavun çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı.....	62
Şekil 4.7. Isırgan tohumu yağına ait GC-FID kromatogramı.....	63
Şekil 4.8. Menegiç yağına ait GC-FID kromatogramı.....	64
Şekil 4.9. Kiraz çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı.....	65
Şekil 4.10. Defne yağına ait GC-FID kromatogramı.....	66
Şekil 4.11. Turp tohumu yağına ait GC-FID kromatogramı.....	67
Şekil 4.12. Tokoferol izomerleri standartlarına ait HPLC karışımının kromatogramı (1:α-tokoferol, 2:β-tokoferol, 3:γ-tokoferol ve 4:δ-tokoferol).....	70
Şekil 4.13. Analizlenen yağ örneklerinin DPPH radikal süpürme güçleri(TEAC 100 g yağın miligram trolox eşdeğeri DPPH radikal süpürme gücü).....	72
Şekil 4.14. Analizlenen yağ örneklerinin ABTS radikal süpürme güçleri(TEAC 100 g yağın miligram trolox eşdeğeri ABTS radikal süpürme gücü).....	74
Şekil 4.15. Analizlenen yağ örneklerinin günlere göre peroksit sayısındaki değişimleri.....	75
Şekil 4.16. Isırgan tohumu yağının günlere göre peroksit sayısındaki değişimi.....	75
Şekil 4.17. Erik çekirdeği yağının günlere göre peroksit sayısındaki değişimi.....	76
Şekil 4.18. Dut ve menegiç yağlarının günlere göre peroksit sayısındaki değişimleri.....	76
Şekil 4.19. Defne yağının günlere göre peroksitsayısındaki değişimi.....	77
Şekil 4.20. Turp tohumu yağının günlere göre peroksit sayısındaki değişimi.....	77

Şekil 4.21. Analizlenen yağ örneklerinin günlere göre % konjuge dien değeri değişimleri.	78
Şekil 4.22. Defne yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimi.....	79
Şekil 4.23. Dut ve ısırgan tohumu yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimleri.	79
Şekil 4.24. Erik çekirdeği yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimi.	80
Şekil 4.25. Turp tohumu yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimi.....	80
Şekil 4.26. Menengiç yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimi.....	81
Şekil 4.27. Analizlenen yağ örneklerinin günlere göre TBA değeri değişimleri.	83
Şekil 4.28. Menengiç yağının günlere göre TBA değeri değişimi.	84
Şekil 4.29. Erik ve defne tohumu yağının günlere göre TBA değeri değişimleri.	84
Şekil 4.30. Okside olmamış dut çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu.	85
Şekil 4.31. 60 °C' de Oksidasyona uğramış dut çekirdeği yağının günlere göre değişimini gösteren FT-IR spektrumundan bir kesit.....	85
Şekil 4.32. Okside olmamış menengiç yağına ait FT-IR spektrumu.	86
Şekil 4.33. Okside olmamış defne yağına ait FT-IR spektrumu.	86
Şekil 4.34. Okside olmamış erik çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu.	87
Şekil 4.35. Okside olmamış kavun çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu.	87
Şekil 4.36. Okside olmamış kenevir yağına ait FT-IR spektrumu.	88
Şekil 4.37. Okside olmamış kiraz çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu.	88
Şekil 4.38. Okside olmamış turp tohumu yağına ait FT-IR spektrumu.	89
Şekil 4.39. Okside olmamış vişne çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu.	89
Şekil 4.40. Erik çekirdeği yağının 110 °C'de aktif oksijen metodu (ransimat metodu) ile hızlandırılmış oksidasyon koşullarında belirlenen indüksiyon periyodu grafiği	91
Şekil 4.41. Aktif oksijen metodu (ransimat metodu) ile hızlandırılmış oksidasyon koşullarında yağ örneklerinin 110 °C'de indüksiyon periyotlar	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı yağ asitlerinin adlandırılma biçimleri	9
Çizelge 1.2. Bazı bitkisel yağların yağ asidi kompozisyonları.....	11
Çizelge 1.3. Bazı reaktif oksijen türleri.....	13
Çizelge 1.4. Bazı bitkisel yağlarda mg/kg olarak tokoferol izomerleri içerikleri.....	27
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri	33
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar.	35
Çizelge 3.3. GC-FID cihazının özellikleri ve çalışma şartları.....	36
Çizelge 3.4. HPLC cihazının özellikleri ve çalışma şartları	37
Çizelge 3.5. ICP-OES sisteminin özellikleri ve çalışma şartları.....	38
Çizelge 4.1. Analizlenen yağ örneklerinin % yağ asidi bileşimleri(%±s).....	55
Çizelge 4.2a Analizlenen yağ örneklerinin % yağ asidi bileşimleri(%±s).....	68
Çizelge 4.2b Analizlenen yağ örneklerinin % yağ asidi bileşimleri(%±s).....	69
Çizelge 4.3. Analizlenen yağlarda tokoferol izomerlerinin miktarları (mg/kg yağ±s)	71
Çizelge 4.4. Analizlenen yağ örneklerinin günlere göre % konjuge dien oranları.	82
Çizelge 4.5. Analizlenen yağ örneklerinin FT-IR spektrumlarındaki piklerin açıklamaları.	90
Çizelge 4.6. Analizlenen yağ örneklerinin iyot sayısı değerleri(g iyot/100g yağ±s).....	93
Çizelge 4.7. Analizlenen yağ örneklerinin bazı metal içerikleri(mg/kg yağ±s)	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

ABTS	2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonat
AES	Atomik Emisyon Spektrofotometresi
ANOVA	Varyans (değişkenlik) analizi
AOCS	American Oil Chemists' Society
ATR	Attenuated total reflectance (azaltılmış toplam yansıma)
BHA	Bütillenmiş hidroksi anisol
BHT	Bütillenmiş hidroksi toluen
CD	Konjuge dien
DPPH	1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl
FAME	Yağ asidi metil esteri
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi
GC	Gaz kromatografisi
GFAAS	Grafit Fırın Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
ICP-OES	Eşzamanlı indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
MDA	Malondialdehit
TBA	Tiyobarbütirik asit
TBARS	Tiyobarbütirik asit reaktif türler
TROLOX	6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic Acid
TBHQ	Tersiyer butil hidrokinon
UV-VIS	Mor ötesi-Görünür bölge
•	Radikal yapı (paylaşılmamış elektron)
SFC	Süperkritik Akışkan Kromatografisi

1. GİRİŞ

İnsan beslenmesi açısından önemli olan yağlar, canlı yapısının temel birimi olan hücrelerin oluşumunda ana bileşenlerden biridir. Yağlar genel olarak bitkisel ve hayvansal kaynaklı olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Yemelik yağların yaklaşık % 71'i bitkisel kaynaklıdır. Yağ elde edilen bitkilerin yağları tohum ya da meyve kısmında depo edilmiştir. Yağlı tohumların bazıları (yer fıstığı, fındık gibi) insanlar tarafından direkt olarak tüketilirken bazıları da birtakım işlemler sonucunda tüketilir hale gelir [1].

Bitkisel yağlar içerdiği yağ asidi içerikleri, antioksidan özellikleri gibi konularda araştırmacılar için ilgi çekici bir konu olmuştur. Son yıllarda geleneksel bitkisel yağların (zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısır özü vb.) yanı sıra geleneksel olmayan yağlar üzerine yapılan araştırmalar da artmıştır. Geleneksel olmayan bitkisel yağlar özgün kimyasal özelliğe sahip bileşenleri, antioksidan bileşikleri, vitaminleri, mineral içerikleri nedeniyle önemlidir ve belki de bu yağlar gelecekte yemelik yağ ihtiyacını karşılayabilir duruma gelecektir [2]. Ayrıca bu yağlar tedavi edici olarak kullanılmaktadır. Örneğin keten tohumu ve susam yağı öksürük tedavisinde, karaciğerin fonksiyon bozuklukları gibi hastalıkları tedavi edici olarak eskiden beri kullanılmaktadır [3]. Bu tez kapsamında incelenecek olan bitkisel yağ içeren tohum ya da meyvelerin özellikleri kısaca şu şekildedir:

Erik (*Prunus cerasifera*), gülgiller familyasından sert çekirdekli bir yaz meyvesidir (Şekil 1.1). Anavatanı Avrupa, Asya ve Uzak Doğu'dur. Erik renk ve boyut olarak çok çeşitlilik gösterir. Farklı dönemlerde olgunlaşan eriğin, farklı biçim ve büyüklükteki meyvelerinin ince kabuğu türlere göre yeşil, sarı, kırmızı ve mor renklindedir. Ülkemizde en çok tanınmış erik çeşitleri can eriği, papaz eriği, mürdüm eriğidir [4]. Sofralık kurutmalık, konserve, marmelat jöle olarak kullanılır. Türkiye'de 2005 yılındaki üretimi 215.000 tondur [5].



Şekil 1.1. Erik (*Prunus cerasifera*) meyvesi

Vişne (*Prunus cerasus*), gülgiller familyasından sert çekirdekli bir meyvedir (Şekil 1.2). Anavatanı İstanbul ile Hazar Denizi arasında uzanan Kuzey Anadolu'dur. FAO'nun 2005 yılı verilerine göre ülkemiz 140.000 ton vişne üretimiyle dünyada 3.sırada yer almaktadır [5].



Şekil 1.2. Vişne (*Prunus cerasus*) meyvesi

Kiraz (*Prunus avium*), gülgiller familyasından sert çekirdekli bir meyvedir (Şekil 1.3). Anavatanı Hazar Denizi, Güney Kafkasya ve Kuzey Anadolu'dur. FAO 2005 yılı verilerine göre, Türkiye 260.000 ton kiraz üretimi ile dünya kiraz üretiminin % 14,23'ünü karşılamakta olup birinci sırada yer almaktadır [5]. Kiraz özellikle mineral madde açısından oldukça zengindir [6].



Şekil 1.3. Kiraz (*Prunus avium*) meyvesi

Menengiç (*Pistacia terebinthus L.*), *Anacardiaceae* familyasına ait olan ağaç (Şekil 1.4), Türkiye'nin batı ve güney bölgelerinde yaygın olarak yetiştirilir. Bu ağacın meyveleri olgunlaştığında mavimsi yeşil renktedir. Menengiç tohumu kahve ve çay olarak tüketilmekte ve romatizmal hastalıklarda, ekzama, mide rahatsızlıkları tedavisinde kullanılmaktadır. [7].



Şekil 1.4. Menengiç (*Pistacia terebinthus L.*) meyvesi

Beyaz dut (*Morus alba*), dutgiller (*Moraceae*) familyasından olup üzüksü bir meyvedir (Şekil 1.5). Gerek coğrafi gerekse ekolojik koşullar bakımından Türkiye meyveciliğe ve dolayısıyla da dut yetiştirilmesine son derece elverişlidir. Türkiye’de her yıl 3.554.000 adet dut ağacından yaklaşık 80.000 ton/yıl dut hasadı yapılmaktadır. Türkiye’de dut üretimi oldukça yaygın ve önemli düzeyde olup daha çok Doğu Anadolu ve İç Anadolu bölgelerinde üretilmektedir. Erzincan 7246 ton üretim ile ilk sırada yer alırken bunu sırasıyla 5154 ton ile Ankara, 4329 ton ile Malatya ve 3950 ton ile Elazığ izlemektedir. Üretim miktarının çok olmasına rağmen endüstriyel olarak meyvelerden yeterince yararlanılamamaktadır. Dut Türkiye’de daha çok geleneksel olarak pekmez kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra karadut ve kırmızı dut çeşitleri az miktarda ticari olarak reçel endüstrisinde kullanılmaktadır [8].



Şekil 1.5. Beyaz dut (*Morus alba*) meyvesi

Defne (*Laurus nobilis*), defnegilerden her mevsim yeşil kalabilen, güzel kokulu yaprakları olan bir ağaç türüdür (Şekil 1.6). Kullanım alanı geniş olan defne Türkiye’nin tarım ihracatında geniş bir yere sahiptir [9]. Defne endüstriyel açıdan önemli bir bitkidir. Gıda, ilaç, kozmetik sanayinde kullanılır. Yaprakları taze ya da kurutulmuş biçimde lezzet artırıcı olarak kullanılır. Defnenin bu önemine karşın defne meyvesi üzerine yapılan çalışmalar çok azdır. Defne meyveleri uçucu olan ve olmayan yağları içerir. Bu yağlar özellikle sabun sanayinde kullanılır. Meyvelerden ekstrakte edilen yağlarda yağ asidi içeriği, % 54 laurik, %5 palmitik, % 15 oleik ve % 17 linoleik olarak bulunmuştur [10].



Şekil 1.6. Defne (*Laurus nobilis*) meyvesi

Kavun (*Cucurmis melo*), kabakgiller (*Cucurbitaceae*) familyasından sürüngen gövdeli bitki türü ve bu bitkinin iri meyvesidir (Şekil 1.7). Anavatanı Orta Asya, İran ve Anadolu'dur. Değişik coğrafi bölgelerde, Hindistan ve Türkiye gibi, yağ ve protein içeriği yaklaşık olarak % 37 ve % 54 olarak bildirilmiştir. Bu içerik bölgeden bölgeye farklılık göstermektedir. Çekirdekleri zengin yağ ve protein içeriğine rağmen atık olarak kalır [11].



Şekil 1.7. Kavun (*Cucurmis melo*) meyvesi

Turp (*Raphanus sativus*), turpgiller (*Brassicaceae*) familyasından çeşitli şekil, renk ve büyüklükteki yumruları yenilen mevsimsel sebzedir (Şekil 1.8). Genellikle yumruları çiğ olarak tüketilir. Turp sadece bir sebze değil aynı zamanda medikal anlamda tedavi edici bileşiklerin önemli bir kaynağıdır. Turp gastrointestinal, safra, karaciğer, üriner ve solunum düzensizliklerinde ve hipertansiyon gibi kardiovasküler hastalıklarında insanlar tarafından kullanılır. Turpgiller familyasından olan sebzeler bioaktif bileşenler içerir. Bu bileşikleri içeren önemli ürünler; turp, lahana, şalgam, kolza tohumudur. Bu bileşikler sebzenin yumru, tohum, yaprak ve saplarında bulunabilir [12]. Turp tohumu üzerine yapılan bir çalışmada oleik, erusik asitler tespit edilmiştir [13].



Şekil 1.8. Turp (*Raphanus sativus*) bitkisi

Isırgan (*Urtica dioica L.*), ısırgangiller (*Urticaceae*) familyasından çiçek açan bir senelik otsu bitkidir (Şekil 1.9). Uzun zamandan beri bitkisel ilaç ve beslenmemizde kullanılmaktadır. Isırgan yüksek oranda mineral içeriği, A ve C vitamini içeriğiyle oldukça besleyicidir. Isırgan tohumu yağı esansiyel yağ asitlerini içerir. Yapılan bir

araştırmada ısırgan tohumlarının α -linolenik asit bakımından yapraklarından daha zengin olduğu görülmüştür. Ayrıca yaprakları çay ve çorba yapımında kullanılır [14,15].



şekil 1.9. Isırgan (*Urtica dioica L.*) bitkisi

Kenevir (*Cannabis sativa*) *Cannabace* familyasına ait yağı ve lifi için yetiştirilen bir yıllık otsu (şekil 1.10) bir bitkidir [16]. Türkiye kenevirin gerek ekiliş gerekse üretimi bakımından dünyada 8. sırada yer almaktadır. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığından yasal izin alınarak yetiştiriciliği yapılabilir. Kenevir bitkisi ekolojik istekleri bakımından Türkiye'nin her bölgesine uyabilen bitkilerden biridir. Lifi ip endüstrisinde kullanılır. Tohumu kavrulularak çerez olarak yenir [17]. Kenevir tohumu besinsel değerine ilaveten yüksek tansiyonu ve kolesterolü düşürücü özelliğiyle sağlığa olumlu katkıda bulunmaktadır. Kenevir tohumu, % 20-25 protein, % 20-30 karbonhidrat, % 25-35 yağ ve % 10-15 çözünmeyen lif ve bir dizi zengin mineral içeriğine sahiptir. Kenevir tohumu yüksek çoklu doymamış yağ içeriği nedeniyle deterjan, sabun sanayinde kullanılmaktadır. Tohumun çok yönlülüğü sayesinde bazı gıda ürünlerinin gelişimine, kozmetik, tedavi edici, fonksiyonel gıda endüstrisine katkıda bulunmaktadır [16].



şekil 1.10. Kenevir (*Cannabis sativa*) bitkisi

Yağların karakterizasyonu ihtiyaı; ürün içeriğinin gelişimi, ürünlerin raf ömrünün belirlenmesi, güvenli kalite, katkı maddeleri teknolojisinin gelişimi, gıda hilelerinin belirlenmesi gibi bazı nedenlerden dolayı ortaya çıkmaktadır. Ucuz katkı

maddelerinin kullanımıyla gıda ürünlerindeki hileler sadece ekonomik açıdan hile değil aynı zamanda insanların sağlığını da tehdit etmektedir. Bu nedenle yağların karakterizasyonu önemlidir [18].

Bitkisel gıdaların bir kısmı insanlar tarafından direkt tüketilir kalan kısmı atılır. Bu atıkların değerlendirilmesiyle tarımsal ürünlerden daha fazla yararlanılmakta ve yeni gıdalar üretilebilmektedir [19]. Global çevre krizi, mevcut kaynakların azalması gibi nedenlerden dolayı bitkisel ve hayvansal yağların endüstride kullanımına olan ilgi artmaktadır. 21. yüzyılda bitkisel ve hayvansal gıda hammaddelerinin akılcı kullanımının yanı sıra atık olarak kalan hammaddelerin de kullanımına öncelik tanınmaktadır. Üzüm, erik, vişne, şeftali, domates vb. meyvelerin çekirdekleri atık olarak kalmaktadır. Domates ve üzüm çekirdeği yağının endüstriyel yağ sanayi ve gıda üretimi için kullanımı umut vericidir. Presleme ya da ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen bu yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri pamuk tohumu, ayçiçeği ve soya yağlarının içeriğine oldukça benzemektedir. Bu yağ, margarin ve hidrojenize yağ üretimi için kullanılabilir [20].

Bu tez kapsamında yukarıda belirtilen, bitkisel tohum ve çekirdek yağlarının karakterizasyonu için % yağ oranları, yağ asidi bileşenleri, bazı metal içerikleri, oksidatif bozulma ürünleri ve antioksidan özellikleri belirlenecektir. Bir kısmı atık olarak kalan bu yağların, yaygın olarak kullanılan diğer yağlara alternatif olarak ya da katkı maddesi olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılacaktır.

1.1 Bitkisel Yağlar ve Beslenmedeki Önemi

Gıda maddelerinin yapısında yer alan, üç ana sınıftan birini de yağlar oluşturmaktadır [21]. Yağlar enerji sağlar, vücudun temel yapı taşlarındandır ve fizyolojik proseslerin düzenlenmesi için gerekli olan maddelerdir [22]. Günlük aldığımız kalorinin yaklaşık % 25'i yağlardan karşılanmaktadır [23].

Bitkisel yağlar, yağ içeren tohumlardan, meyveler ya da kabuklu yemişlerden presleme, solvent ekstraksiyonu ya da her ikisinin birlikte kullanılmasıyla elde edilir. Çeşitli kaynaklardan elde edilen birçok bitkisel yağ vardır. Bunlar arasında en çok bilinenleri zeytinyağı, ayçiçeği yağı, mısırözü yağı ve soya yağıdır. Bitkisel yağlar doğal antioksidan olarak fonksiyon gösteren bileşikler içerir. Bu bileşikler arasında askorbik asit, α -tokoferol, β -karoten, flavonoidler vardır [24]. Ayrıca yağ elde edilen bitkiler tarım sektörünün ekonomik gelişimi için oldukça önemlidir. Gıda endüstrisinde bitkisel yağlar metal katalizörlüğünde hidrojenize edilerek katı ya da yarı-katı yağların

üretiminde kullanılır. Az bulunan yağ asitleri içeren yağlı tohumların, ilaç, kozmetik, sabun, tekstil, plastik sanayinde kullanımı endüstriyel açıdan önemlidir [25].

Yağlı tohumlar insan beslenmesi için önemli olan yağların ve yağda çözünebilen vitaminlerin asıl kaynağı olması nedeniyle uzun zamandan beri beslenmemizin bir parçasını oluşturmaktadır [26]. Bu tohumlarının üretimleri son on yılda dikkate değer bir artış göstermiştir. Bu gelişme bitkisel yağların, margarin, şortening gibi dönüşüm ürünlerinin ve fonksiyonel gıdaların kullanımlarının artması nedeniyledir. Günümüzde, hayvansal kaynaklı yağlarla beslenen insanların çoğunlukta olduğu ülkelerde beslenme eğilimi artık bitkisel kaynaklı yağların kullanımına doğru olmaktadır. Bu değişim daha sağlıklı bir yaşam tarzı isteği ve sağlık üzerinde olumlu katkıda bulunan, doğruluğu ispatlanmış faydalı bileşenler içeren gıdaların talep edilmesiyle ilgilidir. Bu sebeplerden dolayı soğuk-pres ekstraksiyonu gibi daha zengin bileşen içeren ürünlerin bulunmasını sağlayan tohum yağı prosesleri giderek yaygınlaşmaktadır [27].

Bitkisel yağların kimyasal yapıları esas olarak % 95-98 triaçilgliserolden ve % 2-5'lik kısmı da kompleks minör bileşiklerden oluşmaktadır. Bu minör bileşenler buldukları bitkiye bağlı olarak çeşitli kalitatif ve kantitatif farklılık gösterirler. Hatta aynı türlerde bile meyve ya da tohumun yetiştiği iklim şartlarına, kalitesine, ekstraksiyon yöntemine, rafinasyon sistemleri gibi nedenlere bağlı olarak farklılık görülebilir. Bitkisel yağlarda bulunan minör bileşenlerden başlıcaları: yağ alkoller, mumlar, esterler, hidrokarbonlar, tokoferol ve tokotrienoller, fenolik bileşikler, uçucu bileşenler, pigmentler ve fosfolipidler ve triterpenik asittir [28].

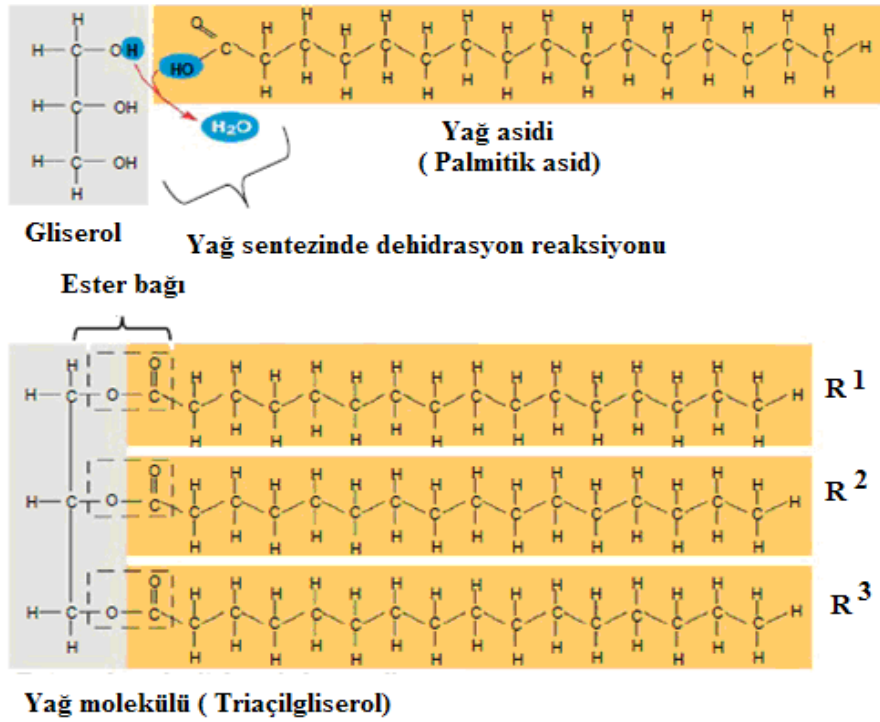
1.2 Lipidler

Lipidin kesin olarak bir tanımı yoktur. Christie'ye göre lipid; yağ asidi, onların türevleri, steroidler, terpenler, karotenoidler gibi doğal ürünleri içeren hekzan, dietil eter, kloroform gibi organik çözücülerde çözünebilen geniş bir grup olarak tanımlanmıştır. Bitkisel ve hayvansal gıdaların ana bileşenlerinden biri olan lipidlerin çok az bir kısmı suda çözünebilir. Lipidler; oda sıcaklığındaki fiziksel özelliklerine, polaritelerine ya da yapılarına göre sınıflandırılabilirler [29].

Lipid ve yağ terimleri arasında her zaman belirgin bir ayrım yapmak mümkün değildir. Yaygın olarak lipid ve yağ kavramı birbirinin yerine kullanılır. Bilimsel anlamda bu konuda çalışmayan insanlara lipid kavramı sorulduğunda pek bir şey çağrıştırmayabilir; ancak yağ sözcüğüyle, genellikle doğal, kaygan bir yapıya sahip,

suyla karışmayan maddeler çağrıştırmaktadır [30]. Yağlar triaçilgliserollerdir (trigliseridler), lipid ise daha önce tanımında da belirttiğimiz gibi triaçilgliserollerin yanısıra yağda çözünen vitaminler gibi birçok molekül yapısını da içine alan geniş bir gruptur [29]. Gıdalarda bulunan lipidler, büyük oranda trigliseridlerden oluştuğundan bu iki kavramın birbiri yerine kullanılması birçok kaynakta doğal karşılanır. Gerek tez başlığında gerek metin kısmında kullanılan, yağ terimiyle çoğunlukla trigliseridlerden oluşan besinsel lipidlerden söz edilmektedir.

Bir trigliserid molekülü, bir mol gliserol ve 3 mol yağ asidinin esterleşmesiyle oluşmaktadır. Şekil 1.11’de gösterildiği gibi yağ asitlerinin karboksil uçları ve gliserolün de üç hidroksil grubu bu esterleşme sonucunda kapandığı için trigliserid yapıları oldukça apolar özellik gösterir. Bu özelliklerinden dolayı yağların suda çözünürlükleri düşük, organik çözücülerde ise yüksektir [31].



Şekil 1.11. Bir trigliserid (triaçilgliserol) molekülü. R¹, R² ve R³; trigliserid molekülüne bağlanan yağ asitlerinin hidrokarbon kısmını göstermektedir [32].

1.3. Yağ Karakterizasyonu

Bitkisel yağları karakterize etmek için analitik metodların yeterliliği, bu bileşiklerin tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesi temeline dayanır. Ancak bu iş zordur; çünkü bu grupların (minör bileşenlerin) kimyasal yapıları, konsantrasyonları ve polariteleri çok çeşitlilik gösterir. Bundan dolayı bu metotlar izolasyon gerektirir. Minör bileşenlerin analizi ayırma, tanımlama ve miktar tayini gibi birkaç işlem gerektirir [28].

Karakterizasyonda, örnek toplama aşamasından sonraki basamak ekstraksiyondur. Doğal örneklerden yağların ekstraksiyonu için mümkün olan en başarılı yöntem, birçok biyolojik örnekte olduğu gibi yağları bulunduğu ortamdan en az değişikliğe uğratarak ayırmaktır. Ekstrakte edilen yağların saklanacağı koşullar da çok önemlidir. Bunun için yağların depolanacağı en uygun koşul azot gazı atmosferinde – 20 °C veya daha altıdır. Ekstraksiyon için kullanılan en yaygın yöntem solvent ekstraksiyonudur. Hangi yöntem olursa olsun başarılı bir ekstraksiyon için yağ elde edilecek doku, bitki ya da tohumun öncelikle homojenizasyonu gerekir. Solvent ekstraksiyonunda homojenize edilen örneğe kloroform, hekzan, petrol eteri gibi çözücülerden biri veya birkaçı belirli oranlarda karıştırılır. Belirli bir süre bekletildikten sonra filtre edilerek yağ elde edilir. Isıl işlem gerektiren Soxhlet ekstraksiyonu da sık kullanılan solvent ekstraksiyon yöntemlerindedir [30].

Ancak son zamanlarda soğuk pres yöntemiyle yağ elde edilen proseslerin kullanımı artmaktadır. Soğuk presle elde edilen tohum yağlarında, kimyasal kirlenme olmamakta ve tohumda bulunan faydalı doğal bileşenler kayba uğramayıp yağda kalmaktadır. Isıl işlem ve kimyasal muamele gerektirmeyen soğuk presleme yöntemi, tüketicinin güvenli ve doğal gıda isteği nedeniyle geleneksel yöntemlerden daha ilgi çekicidir [33].

1.4. Yağların Kimyasal Karakterizasyonu için Bazı Parametreler

1.4.1. Yağ Asidi Bileşenleri

Lipidlerin kimyasal yapısı, yağ asitlerinin yapılarına ve gliserol yapısına bağlanma şekillerine bağlıdır [34]. Lipidlerin biyolojik ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde yağ asidi yapılarının bilinmesi gerekir. Yağ asitlerinin vücudun kritik metabolik fonksiyonlarında çeşitli görevleri vardır [35]. O nedenle yağların karakterizasyonunda yağ asidi bileşenlerinin belirlenmesi önemlidir [30].

Yağlar doymuş ve doymamış yağ asitlerinin esterleşmesiyle oluşmuş triaçilgliseroldür. Bu bakımdan şimdye kadar yapılan araştırmalarda 1000'in üzerinde

yağ asidi tanımlanmıştır. Fakat bunların hepsinin bilinmesi gerekli değildir. Çoğu zaman 25-50 kadar yağ asidi üzerinde çalışılmaktadır [36]. Yağ asitleri çift bağ içerip içermemelerine göre doymuş (miristik, stearik, palmitik yağ asidi) ve doymamış (oleik, linoleik, linolenik yağ asidi, vb) yağ asitleri olarak sınıflandırılabilirler. Doymuş yağ asitleri kısa ve uzun zincirli yağ asitleri olarak ikiye ayrılabilir. Bunlar yüksek erime noktasına sahiptirler ve oda ısısında genellikle katı halde bulunurlar. Doymamış yağ asitleri ise düşük erime noktaları nedeniyle oda sıcaklığında genellikle sıvı haldedirler [34]. Uzun zincirli yağ asitleri uluslararası adlandırma yerine geleneksel adlarıyla daha çok bilinirler Çizelge 1.1’de bazı yağ asitlerinin IUPAC ve geleneksel adlandırılmaları gösterilmektedir.

IUPAC Adlandırılmaları	Geleneksel adları	Kısaltma olarak gösterimleri
hegzadekanoik	Palmitik asit	16:0
oktadekanoik	stearik	18:0
Cis-9-oktadekanoik	oleik	18:1(n-9)
9,12- oktadekadienoik	linoleik	18:2(n-6)
6,9,12-oktadekatrienoik	γ-linolenik	18:3(n-6)
5,8,11,14- eikosatetraenoik	Araşidonik	20:4(n-6)

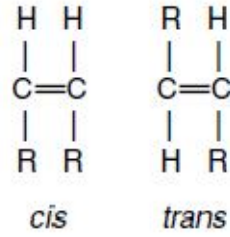
Çizelge 1.1. Bazı yağ asitlerinin adlandırılma biçimleri [31,37].

Bitkisel yağlar çoğunlukla doymamış yağ asitleri içerirler. Çoklu doymamış yağ asitleri bir veya daha fazla çift bağ içeren yağ asitleridir. Yağ asitleri genellikle doymuş ve 18 karbon içeren doymamış yağ asitleri olarak bulunurlar. 14, 16, 20 karbon atomlu uzun zincirli yağ asitleri düşük konsantrasyonlarda bulunur. Yenilebilen yağlarda bulunan doymamış yağ asitleri başlıcaları oleik, linoleik ve linolenik asitleridir [38]. Çizelge 1.2.’de bazı bitkisel yağların asidi kompozisyonları verilmiştir. Belirtilen bitkisel yağlarda uzun zincirli yağ asitleri oranının daha fazla olduğu görülmektedir [27].

Çoklu doymamış yağ asitleri ve onların türevleri, memeliler özellikle de insanlar için önemli esansiyel maddelerdir [39,40]. Organizma bir tane çift bağ içeren yağ asitlerini sentezleyebilir ancak birden fazla çift bağ içeren yağ asitlerini sentezleyemez. Bu tür yağ asitlerine “Esansiyel Yağ Asitleri” denir. Bunların başlıcaları; linoleik,

linolenik ve araşidonik asitlerdir. Esansiyel yağ asitlerinin yağ asidinin doku ve organların fonksiyonlarında (karaciğer, böbrek, kas) önemli görevleri olduğundan dışarıdan besinlerle alınması gereklidir. Esansiyel yağ asidi eksikliklerinde metabolizmada birtakım bozukluklar, ciltte kuruma ve kanamalar olur [41].

Çift bağ içeren doymamış yağ asitleri alkil gruplarının buldukları pozisyona bağlı olarak *cis* ya da *trans* olmak üzere iki konfigürasyonda bulunabilir. Bu durum Şekil 1.12’ de gösterilmiştir. İnsanların beslenmesinde yer alan, doğal olarak oluşan doymamış yağ asitlerinin çoğu *trans* konfigürasyondan daha ziyade *cis* konfigürasyonda çift bağ içerir.



Şekil 1.12. Yağ asitlerinde *cis*- *trans* konfigürasyonların gösterimi [30]

Bazı istisnalar dışında bitkisel, yenilebilir yağların hemen hemen hepsini içerdiği doymamış yağ asitleri *cis* formundadır [42,43]. Çoklu doymamış yağ asitlerince zengin gıdalar sağlık için önemlidir ancak bu yağ asitleri doğal olarak daha düşük oksidatif stabiliteye sahiptirler. Bu nedenle doymamış yağ asitlerindeki çift bağlar hidrojenize edilir ve bazı çift bağlar *cis* formundan *trans* formuna dönüştürülür [43]. Elde edilen bu yağlar margarin sanayi, bisküvi sanayi gibi birçok alanda kullanılırlar [44]. Yapılan bir araştırmada *trans* yağ asidi içeren yağlarla beslenen insanlarda kalp hastalıkları riskinin arttığı belirlenmiştir [45]. Deneysel çalışmalar göstermiştir ki doymuş yağ asidi içeren yağların fazla tüketimi kolesterol seviyesinin ve koroner kalp hastalıklarının artmasına etki etmektedir. Hastalık-sağlık etkileri düşünüldüğünde doymuş yağların tüketilme seviyesi iyi düşünülmelidir [44].

Çizelge 1.2. Bazı Bitkisel Yağların Yağ Asidi Kompozisyonları (%w/w, ± S.D) [27]

	Keten tohumu yağı	Üzüm çekirdeği yağı	Mısırözü yağı	Yer fıstığı yağı	Kabak çekirdeği yağı	Kolza tohumu yağı	Soya fasulyesi yağı	Ayçiçeği yağı	Zeytin yağı
Miristik C14:0	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	0.1±0.0	<i>t</i>	0.1± 0.0	0.1±0.0	<i>t</i>
Palmitik C16:0	4.9± 0.2	6.5± 0.4	12.3± 0.8	10.0± 0.4	10.7± 0.6	4.5± 0.3	10.2± 0.4	6.0± 0.2	13.2± 0.7
Palmitoleik C16:1 n-7	<i>t</i>	0.1± 0.0	0.1± 0.0	0.1± 0.0	0.1± 0.0	0.2± 0.0	0.1 ±0.0	0.1± 0.0	0.7 ±0.0
Heptadekanoik C17:0	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	0. ±1 0.0	<i>t</i>	<i>t</i>	0.1± 0.0	<i>t</i>	<i>t</i>
Stearik C:18	3.7 ±0.2	3.6 ±0.2	1.5 ±0.1	3.3 ±0. 2	5.6± 0.3	1.7 ±0.0	3.7± 0.2	3.8± 0.2	2.2± 0.1
Oleik C:18:1n-9	21.3 ±1.7	17.0 ±0.9	30. ±2 2.0	58.3± 2.9	34.1± 1.9	60.7± 2.9	24.6± 1.4	30.2 ±1.9	67.2± 3.6
Vassenik C18:1 n-7	0.7 0±.1	0.7± 0.1	0.5± 0.0	0.7±0.0	0.7± 0.0	3.2 ±0.2	1.5± 0.1	1.1± 0.0	2.6± 0.1
Linoleik C18:2n-6	18.1± 1.1	70.8 ±4.6	53.6 ±3.3	20.9± 1.3	47.1± 2.6	18.3± 1.2	50.8± 2.8	55.4 ±4.1	12.5 ±0.8
Linolenik C18:3n-3	50.6± 3.2	0.3± 0.0	0.7 ±0.0	0.1± 0.0	0.2± 0.0	8.1± 0.3	7.6± 0.4	1.8 0±.1	0.7± 0.1
Araşidik C20:0	0.1± 0.0	0.1± 0.0	0.3± 0.0	1.4± 0.1	0.4± 0.0	0.6 ±0.1	0.3 ±0.0	0.3 ±0.0	0.4± 0.0
Eikosenoik C20:1n-11	0.1± 0.0	0.2± 0.0	0.2± 0.0	1.0± 0.1	0.1± 0.1	1.4± 0.1	0.3± 0.0	0.4 ±0.0	0.3±0.0
Behenik C22:0	0.1± 0.0	<i>t</i>	0.±1 0.0	2.5 ±0.2	0.±2 0.0	0.3 ±0.0	0.3 ±0.0	0.5± 0.0	0.1± 0.0
Erusik C22:1n-9	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	0.1± 0.0	<i>t</i>	0.6 0.0	0.1± 0.0	0.1± 0.0	<i>t</i>
Docosadienoik 22:2n-6	<i>t</i>	<i>t</i>	0.1± 0.0	0.3 ± 0.0	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
Lignoserik C24:0	0.3± 0.0	0.3± 0.0	0.6± 0.0	0.3± 0.0	1.2± 0.1	0.6± 0.0	0.3± 0.0	0.2± 0.0	0.1± 0.0

t: iz miktar < % 0.05

1.4.2. Yağ Oksidasyonu ve Oksidatif Stabilite

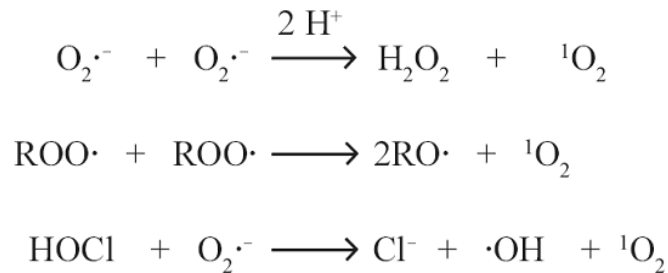
Lipidlerin karakteristik reaksiyonlarından biri de oksijene maruz kaldıklarında peroksit oluşturmalarıdır. Lipid oksidasyonu, yağ içeren gıdaların kalitelerini bozan başlıca etmenlerden biridir [46]. Gıdanın renk, tat, koku ve besinsel değerlerine olumsuz etki eder [47]. Lipid oksidasyonu sonucu oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri sağlık için zararlıdır. Vücutta, serbest radikallerin aşırı üretimi yağ hücre membranında, DNA hasarı, yaşlanma, kalp hastalıkları ve kanser gibi biyolojik değişimlere sebep olan reaktif oksijen türleri ve lipid peroksitleri artırır [48,49]. Serbest radikaller son yörüngelerinde paylaşılmamış elektron içeren moleküllerdir [50]. En çok bilinen serbest radikaller Çizelge 1.3’de belirtildiği gibi hidroksil (OH^\bullet), peroksil (RO_2^\bullet), alkoksil (RO^\bullet) ve hidroperoksil (HO_2^\bullet) serbest oksijen radikalleridir. Nitrik oksit (NO^\bullet) ve nitrojen dioksit (NO_2^\bullet) nitrojen serbest radikalleridir. Reaktif oksijen türleri (ROS), reaktif nitrojen türleri (RNS) radikal ve non-radikal türler içerir [51]. Reaktif oksijen türleri ve serbest radikaller enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyonlar tarafından üretilir [52].

Çizelge 1.3. Bazı Reaktif Oksijen Türleri [52]

Radikal oksijen türleri		Radikal olmayan oksijen türleri	
Hidroksil	OH^\bullet	Peroksinitrit	ONOO^-
Superoksit	$\text{O}_2^{\bullet-}$	Hipoklorik asit	HOCl
Nitrik oksit	NO^\bullet	Hidrojen peroksit	H_2O_2
Thil	RS^\bullet	Singlet oksijen	$^1\text{O}_2$
Peroksil	RO_2^\bullet	Ozon	O_3
		Lipid peroksit	LOOH

Lipid oksidasyonu, yağ içeren gıdaların tat ve kokularında değişikliğe neden olarak “acılaşma” ya da “ransidite” denilen olaya sebep olur. Diğer yandan, belirli şartlar altında sınırlı düzeyde lipid oksidasyonu peynirlerin olgunlaştırılmasında, kızarmış gıdalarda, sucuk, sosis gibi bazı et ürünlerinin olgunlaştırılmasında istenilen bir olaydır. Oto-oksidasyon için oksijen molekülü ve doymamış yağ asidi yeterlidir [53].

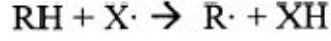
Lipid oksidasyonu ya da yaygın kullanımıyla oto-oksidasyon ışık, ısı ve metaller tarafından katalizlenmesiyle kendiliğinden gerçekleşen bir reaksiyondur. Bu reaksiyonda doymamış yağ asitleri ile oksijen molekülü etkileşir ve hidroperoksitler oluşur [53]. Singlet oksijen (1O_2) aslında bir radikal değildir ancak son yörüngesindeki elektronların dönüş yönü bakımından triplet oksijen molekülünden farklıdır ve daha fazla reaktiftir. Oksijen molekülü normalde doğada triplet formunda (3O_2) bulunur. Bu formda oksijenin son yörüngesinde paylaşılmamış halde bulunan iki elektron iki farklı yörünge izler. Organik moleküller ise genellikle singlet formda bulunur, yani son yörüngelerindeki elektronlar zıt yönde dönüş yapmaktadırlar. “Pauli Dışarlama” prensibine göre singlet formda olan bir molekülün triplet formdaki bir molekülle reaksiyona girmesi mümkün değildir. Ancak singlet oksijen, son yörüngesindeki elektronlar zıt yönlerde dönüş yaptığı için organik moleküllerle çok kolay reaksiyona girebilmekte ve onları radikal forma geçirebilmektedir. Singlet oksijen biyolojik sistemlerde aşağıda görüldüğü gibi süperoksit ($O_2^{\bullet -}$) veya peroksil radikalinin (ROO^{\bullet}) parçalanmasıyla, hipoklorik asitin ($HOCl$) süperoksit radikaliyle etkileşimi gibi mekanizmalarla oluşmaktadır [54,55].



Genel olarak lipid oksidasyonu başlangıç, gelişim ve sonlanma diye üç aşamadan oluşan zincirleme bir reaksiyondur.

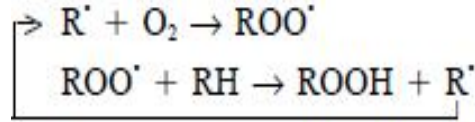
Serbest–radikallerin aracılık ettiği zincir reaksiyonu inceleyecek olursak;

Başlangıç (*Initiation*) aşamasında;



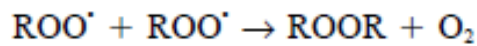
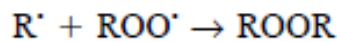
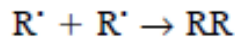
$X\cdot$ başlatıcı bir faktördür. Doymamış lipitten (RH) hidrojen molekülünü ayırarak lipid radikali ($R\cdot$) oluşturur. Bu başlatıcı faktör metal iyonu, yüksek enerjili ışın etkisi, fotolizle oluşan bir radikal ya da var olan hidroperoksit (ROOH) ayrışmasıyla oluşan bir radikal olabilir [56,57].

Gelişim (*propagation*) aşamasında;



Oluşan lipid alkil radikali $R\cdot$, moleküler oksijenle hızla reaksiyona girerek peroksil radikalini ($ROO\cdot$) oluşturur. Bu radikal de lipide (RH) etki ederek hidroperoksitleri (ROOH) oluşturur. Bir alkil radikali bu basamakta yeniden oluşur o da moleküler oksijenle tekrar tepkimeye girer. Böylece bir döngü meydana gelir. Reaksiyonun bu yolla tekrar etmesi sonucu hidroperoksitlerin oluşumu giderek artar. Lipid oksidasyonun da hidroperoksitler birincil bozulma ürünleridir. Oluşan serbest radikaller ayrışabilir ve bu ayrışma sonucunda aldehitler, ketonlar, alkoller ve asitler gibi daha küçük moleküller oluşur. Bu uçucu bileşenler yağlı gıdaların bozulması sırasında lezzetin değişimine neden olan başlıca etmenlerden biridir [56, 58].

Sonlanma (*termination*) aşamasında;



Oluşan iki radikal birbirleri ile reaksiyona girerek radikal olmayan ürünler oluştururlar. Böylece serbest radikal zinciri sonlanır. Bir antioksidan serbest radikal ile etkileşerek stabil bileşik üretebilir ve serbest radikal zincir reaksiyonunu sonlandırabilir [58, 59].

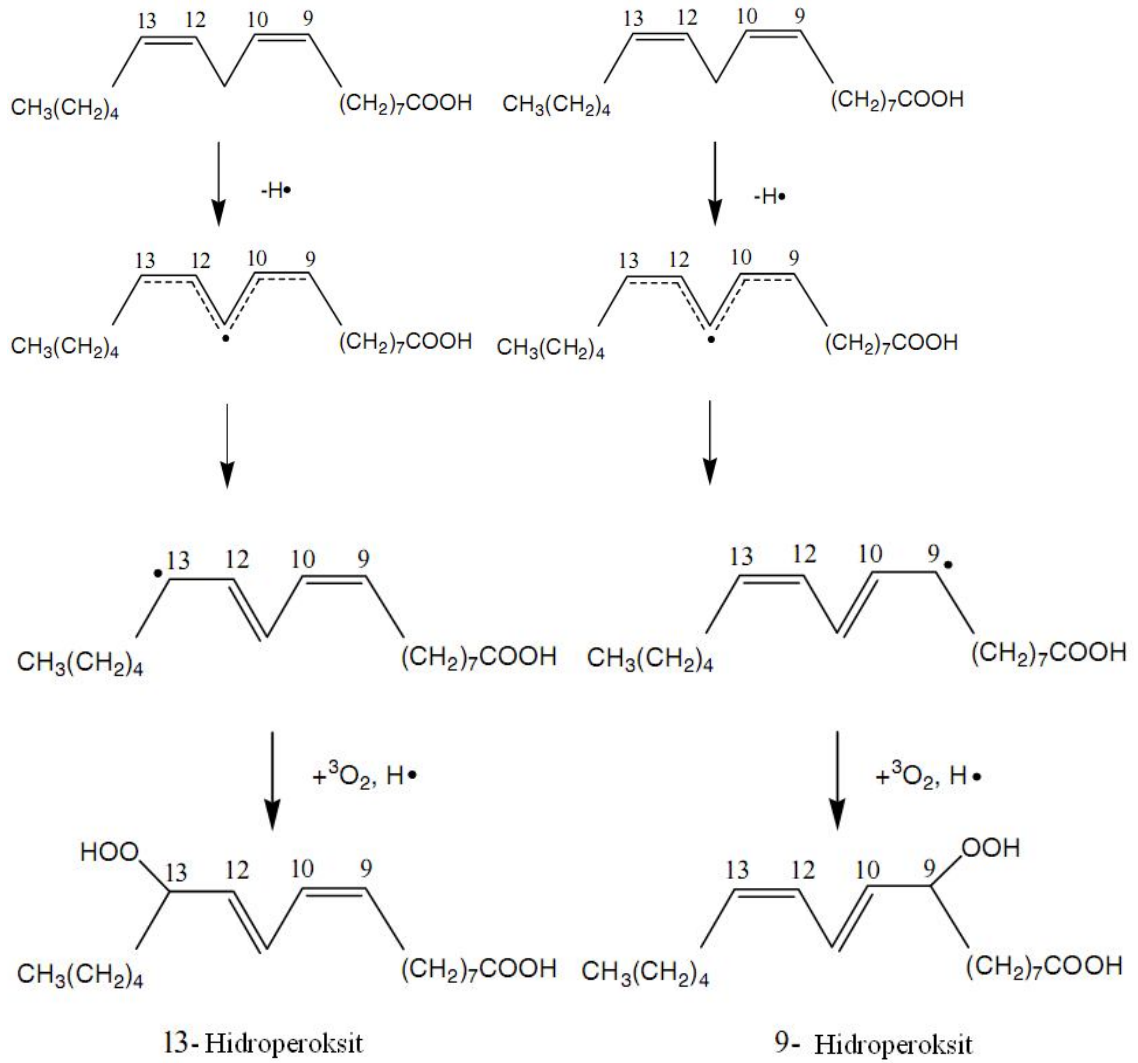
Yağların oksidatif stabiliteleri, depolama ya da işlenmesi sırasında oksidasyona karşı gösterilen dirençtir. Oksidasyona karşı gösterilen direnç “oksidatif sürecin aniden hızlandığı (indüksiyon) ya da duyuşal değişimlerin olduğu oksidasyonun kritik noktalarına varıncaya kadar geçen zaman dilimi olarak” tanımlanabilir. Oksidatif stabilite, yağların kalitelerini ve raf ömrünü belirlemede önemli bir göstergedir. Yağların oksidasyonunda esansiyel yağ asitleri parçalanır ve toksik bileşikler oluşur. Yenilebilen yağların oksidasyonuna ısı, ışık, yağ asidi kompozisyonu, oksijen ve metaller, pigmentler ve antioksidanlar gibi minör bileşenler etki eder [60]. Bazı gıdalarda oksidasyonu önleyici bileşikler içerir ya da bunlara antioksidan ilavesiyle oksidasyon geciktirilir ya da önlenir. Oksidasyon oranı, ortamın sıcaklığına, inhibitör ya da katalizör bulunup bulunmamasına, substratların yapısı gibi bazı faktörlere bağlıdır. Doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerine göre daha çabuk okside olurlar [58].

1.4.3. Oksidatif Bozulma Ürünleri

Oksidasyon gıdalarda çoğunlukla kimyasal değişime neden olur. Bu değişim sonucunda acılaşma, renk, tat, koku, tekstür ve gıda güvenliği gibi besinsel kalitede bozulma çoğunlukla kimyasal değişimlere sebep olur. Bu değişim sonucu oluşan ürünler birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri olarak sınıflandırılabilir [61].

1.4.3.1. Birincil Oksidatif Bozulma Ürünleri

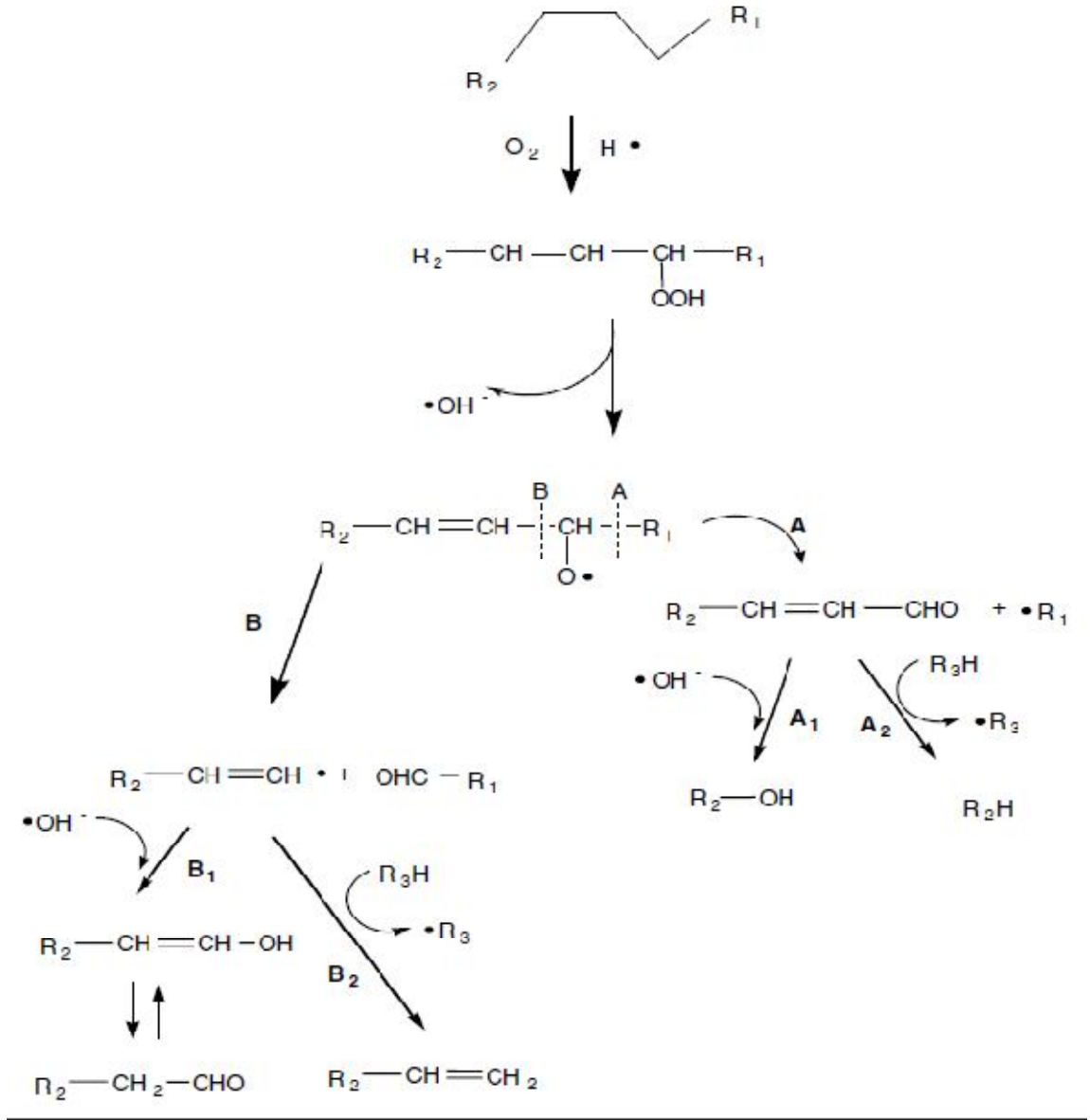
Yağların oksidasyonu sonucu oluşan birincil oksidasyon ürünleri lipid radikalleri hidroperoksitler, konjuge dienler, trienlerdir. Şekil 1.13’de linoleik asidin oto-oksidasyonu gösterilmektedir. Lipid peroksi radikali ve hidroperoksit oluşum oranı oksijen varlığına ve sıcaklığa bağlıdır [60]. Şekilde gösterilen yağ asidinden 1 hidrojen koparılmasıyla oluşan lipid radikali kararsız bir yapıdadır. Bu kararsızlık 9. ve 13. karbonlar arasında elektron paylaşımına dayalı bir rezonans oluşturur. Bu kararsız molekül, oksidasyona çok açıktır ve triplet oksijen çift bağa konjuge konumda olacak şekilde, 9 veya 11 numaralı karbona bağlanır ve lipid hidroperoksitleri oluşur. Yağların birincil bozulma ürünlerinden biri olan hidroperoksit oranı yağların oksidasyonu hakkında fikir verir.



Şekil 1.13. Linoleik asidin oksidasyon basamaklarının gösterimi [60].

1.4.3.2. İkincil Oksidatif Bozulma Ürünleri

Birincil oksidasyon ürünlerinden olan lipid hidroperoksitlerin oda sıcaklığında ve metallerin bulunmadığı ortamda kısmen stabildir. Ancak metallerin bulunması, yüksek sıcaklıkta alkoksi radikallerine parçalanırlar ve sonra aldehitler, ketonlar esterler, alkoller ve kısa zincirli hidrokarbonlar oluşur. İkincil oksidasyon ürünlerinin oluşum basamağı Şekil 1.14’de gösterilmiştir [60]. Birincil oksidasyon ürünleri renksiz ve kokusuzken ikincil oksidasyon ürünleri kokusu olan ürünlerdir [58].



Şekil 1.14. İkincil oksidasyon ürünlerinin oluşum basamakları [60].

1.4.4. Oksidatif Stabilite Belirleme Yöntemleri

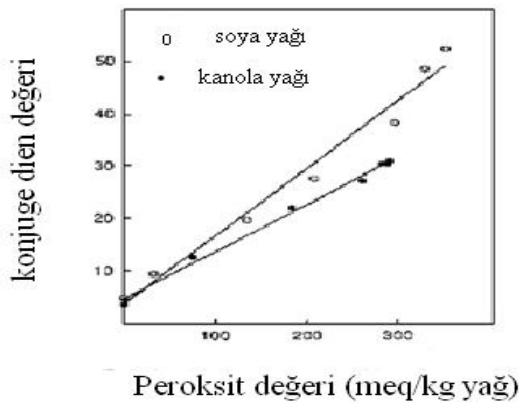
1.4.4.1. Peroksit Değeri

Peroksit değeri, yağlarda oksidatif bozulmanın belirlenmesinde yaygın olarak kimyasal yöntemlerden biridir [58]. Hidroperoksitler lipid oksidasyonunun erken safhasında oluşur. Bu nedenle birincil oksidasyon ürünleridir. Hidroperoksitlerin KI ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan iyodun, tiyosülfatla titre edilmesi temeline dayanır. Bir miktar yağ asetik asit ile kloroform karışımında ya da daha yaygın olarak izo-oktanda çözülür. KI'ün doymuş çözeltisi eklenir. Daha sonra nişasta indikatörlüğünde sodyum tiyosülfatla titre edilir. Peroksit sayısı “milieşdeğer gram oksijen/ kg yağ” aktif

hesaplanır [62]. Peroksit değerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem de ferrik tiyosiyonat yöntemidir. Ferrik tiyosiyonat metodu ile Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'e oksidasyonu temeline dayanır. Oksidasyon sonucu oluşan Fe^{3+} kompleksinin 470 nm'de absoransı llr. Ferrik tiyosiyonat metodu iyodimetrik yönteme göre daha hassastır ve daha az yağ rneği gerektirir [58].

1.4.4.2 Konjuge Dien ve Trienlerin Belirlenmesi

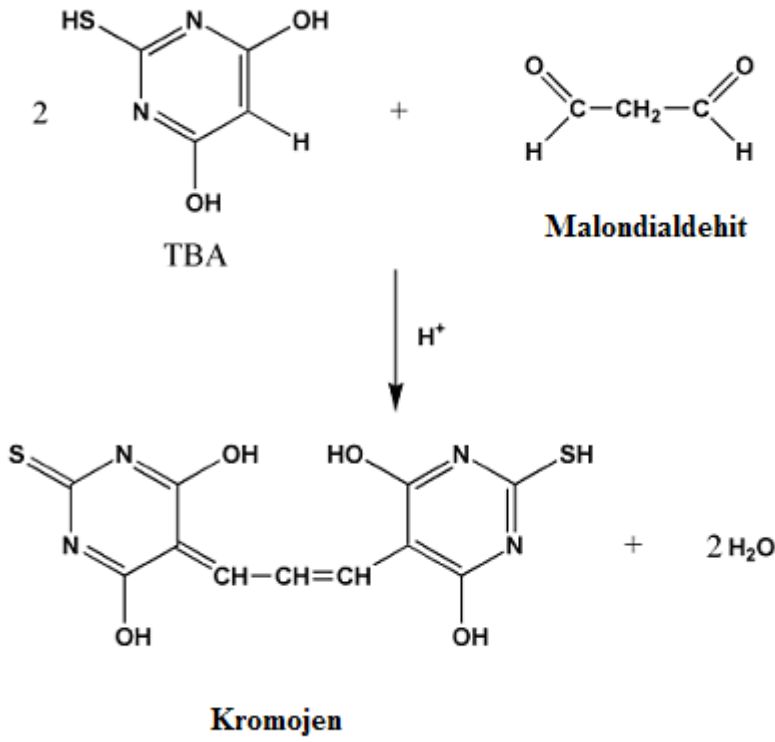
Çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunda oluşan ürünlerin artmasıyla ultraviole bölgedeki absoransları da artar. Lipidler, ift bağ arasında ardışık şekilde tek bağ bulundurabilirler. Bu hale konjuge hal denir. Konjuge halde yapısında 2 çift bağ içerenlere dien, 3 çift bağ içerenler trien yapılar denilmektedir. Çoklu doymamış yağ asitlerince zengin lipidlerin oksidasyon sırasında konjuge form oluşur. Oluşan konjuge dienler 234 nm, benzer şekilde trienler 268 nm de maksimum absorans gösterirler. Konjuge dien metodu yağların stabil indekslerinin belirlenmesinde peroksit değerine ilaveten kullanılabilir. Konjuge dien metodu renk değişimi ve kimyasal reaksiyonlara bağlı olmadığından peroksit metoduna göre daha kolay ve hızlıdır. Ayrıca daha az örnek miktarlarıyla çalışılabilir. Ancak analizlenecek örnekte aynı bölgede absorans veren maddeler tarafından interfere olabilir. şekil 1.15' de peroksit değeri ve konjuge dien arasındaki ilişki verilmiştir. Kanola yağı ve soya yağı peroksit sayıları arasındaki doğrusallık gösterilmiştir [58].



şekil 1.15. Okside olmuş bitkisel yağlarda peroksit değeri ve konjuge dien değeri arasındaki ilişkinin gösterimi [58].

1.4.4.3. TBA değeri

Gıdalarda ve diğer biyolojik sistemlerde oluşan lipid oksidasyonunu belirlemede kullanılan en eski ve en çok kullanılan yöntemlerden biri 2-tiyobarbiturik asit (TBA) testidir. Lipid oksidasyon derecesinin belirlenmesinde TBA değeri mili eşdeğer gram MDA/ kg yağ olarak ifade edilir. Malondialdehit (MDA: $\text{CH}_2(\text{CHO})_2$) çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunda minör bir üründür. TBA ile reaksiyona girerek pembe renkli kompleks oluşturur. Oluşan bu komplekste 530-532 nm de maksimum absorbanı verir. Ayrıca 2-alkenal ve 2,4- alkadienal gibi diğer oksidasyon ürünleri de TBA ile reaksiyona girerler [58, 63].



1.4.4.4. Infrared Spektrometresi ve Ransimat Metodu ile Yapılan Analizler

Fourier transform infrared (FT-IR) spektrofotometresi de yağların oksidatif stabilitelerinin belirlenmesinde çalışma kolaylığı sağladığından ransiditenin ölçülmesinde sıkça kullanılır [55]. Son 15 yılda FT-IR spektrofotometresinde ki gelişmeler sonucunda gıda araştırmalarında kullanılır hale gelmiştir. Özellikle yenilebilen yağlarda yapılan çalışmalarda kullanılan güçlü bir analitik metottur. FT-IR spektrofotometresi, çok az örnek miktarıyla çalışma imkânı sağlayan, hızlı bir tekniktir

[64]. FT-IR-ATR kullanılarak örnek direkt olarak analizlenebilir. 400 ile 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında çalışılır. Oksidasyon sonucu oluşan hidroperoksitler 3444 cm^{-1} dalga boyunda pik verirler [65]. Analizlenecek yağ örnekleri KBr ya da NaCl diskleri arasında sıkıştırılır ya da FT-IR-ATR de örnek direkt olarak konularak ölçüm yapılabilir. Bu yöntem kolay, hızlı, etkili, tekrarlanabilirliği yüksek ve düşük maliyetlidir [66].

Yağların oksidasyona dayanıklılığını belirlemede kullanılan diğer bir yöntem de aktif oksijen metodu (ransimat metodu)'dur. Bu metotta, taşıyıcı tüplere konulan yağlar yüksek, sabit bir sıcaklığa ve hava akımına maruz bırakılarak, yağ içerisine hava üflenmekte ve böylece yağda oluşan oksidasyon ürünlerini sürükleyerek başka bir kaptaki elektrolit sıvıya taşımaktadır. Bu sıvının elektrik iletkenliği sürekli olarak ölçülmekte ve oksidasyon ürünlerinin artışıyla iletkenlik arasındaki lineer ilişkiden yararlanarak oksidasyonun hızlandığı indüksiyon zamanı tespit edilmektedir. Zamana karşı peroksit değerinin çizildiği grafikteki kırılma noktası, indüksiyon zamanı olarak belirlenmekte ve bu sürenin uzunluğuyla oksidatif dayanım arasında doğrusal bir ilişki olduğu kabul edilmektedir. Bu yöntemdeki en önemli dezavantajlar; yüksek miktarlarda örneğe ihtiyaç duyulması, peroksitlerin stabil olmayan ara ürünler olması ve yüksek sıcaklıklarda yağların gösterdiği oksidatif profilin oda sıcaklığı koşulları için her zaman model teşkil etmemesidir [58].

1.4.4.5. İyot Sayısı

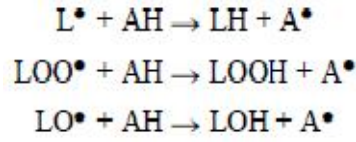
İyot sayısı değeri yağların doymamışlık oranının bir ölçüsüdür. İyot değeri yağlardaki hilelerin belirlenmesi açısından önemli bir parametredir. Ayrıca hidrojenizasyonla yağların sertleştirilmesinde, yağların uygunluğunun belirlenmesinde kullanılır. İyot sayısı “gram iyot/100g yağ” olarak ifade edilir [67, 68].

1.4.5. Yağları Antioksidanlar İçerikleri

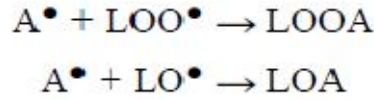
Antioksidan, “düşük konsantrasyonlar da bile oksidasyona neden olan maddelerle yarışarak oksidasyonu önleyen ya da geciktiren madde” olarak tanımlanabilir [49,59]. Antioksidan bakımında zengin gıdalar tüketildiğinde kanser ve kardiovasküler hastalıklara karşı koruma sağlanır. Bu koruma lipidler, proteinler ve nükleik asitlerde oksidatif hasardan sorumlu olan serbest radikalleri bioaktif bileşiklerin süpürme kapasitesi ile açıklanabilir. Diğer yandan triaçilgliserol molekülünde olan çift bağların oksidasyonu sırasında acılaşıma oluşur ki bu da bitkisel yağlarda ekonomik

kayba neden olur. Antioksidan bileşikler, lipid stabilizatörü olarak gıda endüstrisinde, yaşlanma ve kansere neden olan aşırı oksidasyonu baskılayıcı olarak koruma tedavide kullanıldığından önemi giderek artmaktadır [2].

Antioksidanlar genel olarak iki gruba ayrılabilir; birincil ya da radikal zincirleme reaksiyonlarını bozanlar ve ikincil ya da önleyici antioksidanlardır. Birincil antioksidanlar (AH), iz miktarda buldukları zaman bile ya oksidasyonun başlangıç aşamasında lipid radikali ile etkileşerek ya da gelişim aşamasında peroksil veya alkol radikali ile etkileşerek oksidasyonu geciktirir veya inhibe edebilir. İkincil antioksidanlar oksidasyon hızını yavaşlatan bileşiklerdir. Bu işlemi, singlet oksijeni söndürücü veya substrat süpürücü olarak gerçekleştirilebilirler.



Oluşan antioksidan serbest radikali daha sonra gelişim aşamasında peroksi-antioksidanların oluşmasıyla gelişim aşamasındaki zincir reaksiyonlarda araya girebilir.



Antioksidan aktivite mekanizmasını açıklayabilmek için lipid oksidasyonunun iyi bilinmesi gerekir. Lipid oksidasyonu birkaç yolla inhibe edilebilir; antioksidan bileşikler; serbest radikalleri süpürücü olarak, indirgen madde olarak, pro-oksidant metallerle kompleks yapıcı olarak, singlet oksijen oluşumunu söndürücü olarak fonksiyon gösterebilir. Bitkisel yağlardaki antioksidan bileşiklerin faydalarının daha iyi anlaşılabilmesi için yağlardaki bioaktif bileşiklerin araştırılması gerekir [49].

Gıda üreticileri, gıda ürünlerinin bozulmasını önlemek ve ürünlerin besinsel değerlerini korumak amacıyla gıdalar için uygun olan antioksidanları kullanırlar. Hem epidemiyolojik çalışmalar kanıtlamıştır ki fenolik antioksidanlar tahıllarda, meyvelerde ve sebzelerde bulunmaktadır. Gıdaların oluşumu sırasında kendi yapılarında bulunan ya da ekstrakte edilip gıdalara ilave edilen doğal antioksidanlar gıdaların bozulmaya karşı dayanıklılığını arttırabilir. Örneğin yulaf ve amarant yağları tokoferol ve squalene gibi

antioksidanları yüksek seviyede içerir. Bu yağlar belirli bazı yağlara ilave edilerek bu yağların bozulma süreçleri geciktirilebilir [46].

Antioksidanlar reaktif oksijen türlerinin neden olduğu zarara karşı vücudu korumada yardımcı olabilir. Bazı antioksidanlarda endüstriyel olarak sentezlenebilir. Bu antioksidanlarda sentetik antioksidanlar olarak adlandırılır [69]. Bütülenmiş hidroksi anisol (BHA), Bütülenmiş hidroksi toluen (BHT) gibi sentetik antioksidanların kanserojen olduklarının belirlenmesi nedeniyle gıdalarda kullanımı sınırlandırılmıştır. Bazı Avrupa ülkelerinde ve Japonya'da TBHQ (tersiyer butil hidrokinon) gibi bazı gıda antioksidanlarının kullanımına izin verilmemektedir. Belkide bu maddelerin kullanımı ileride diğer ülkelerde de yasaklanacaktır. Bu tür nedenlerden dolayı doğal antioksidanların araştırılması son zamanlarda oldukça yoğunlaşmıştır [49]. Sentetik antioksidanlar gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanımı devam etmekle birlikte, gıda güvenliği açısından bakıldığında doğal antioksidanlar tercih edilmelidir [58].

1.4.6. Yağlarda Bulunan Antioksidanlar

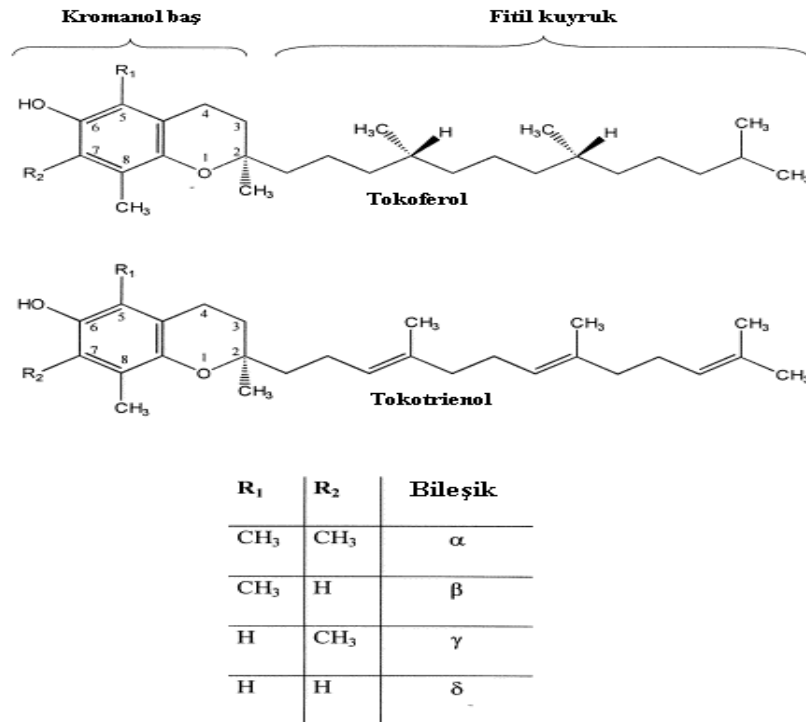
Bitkisel yağlarda bulunan doğal antioksidanlar iki gruba ayrılabilir. Tokoferoller, karotenoidler ve genellikler bütün bitkisel yağlarda bulunan bazı steroller, flavonoidler, fosfolipidler, karotenoidler, triterfenil alkollerdir [70,71]. Diğer antioksidanlarda, yağlarda az miktarda bulunan lignan türevleridir. Lignanlar fenolik asitlerin bağlı olduğu bileşiklerdir. Gıdaların işlenmesi sırasında yağlı tohumlarda bulunan doğal antioksidanlar yağda çözünebilir ve hidrofilik fraksiyonlara ayrılır. Lipofilik antioksidanların çoğu presleme ya da solvent ekstraksiyonuyla yağa geçer [70]. Ham ve rafine edilmiş yağlarda bulunan doğal antioksidanlardan en önemli grup tokoferollerdir. Antioksidanlar arasında *in vivo* da en fazla aktif olan α -tokoferoldür. Buna karşın gıdalarda bulunan antioksidanlar arasında en aktif olanlar γ -tokoferol ve δ -tokoferoldür. Ancak bunlarda oldukça az miktarlarda bulunurlar. Bazı yağlarda bulunan diğer antioksidanlar lignan gruplarıdır. Bunların çoğu yağlı tohumların işlenmesi sırasında çözünmez ancak çok az bir kısmı parçalanır. Yağ teknolojisi açısından önemli olan bazı antioksidanlar şunlardır: susam yağında bulunan sesamoldür. Sesamol, sesamin susam yağının acılaşmasına karşı dirence katkıda bulunur. Orizanol pirinç kabuğu yağında bulunan bir antioksidandır. Orizanol tek başına bulunmaz, fenolik asitlerle çoğunlukla da ferulik asitle ester grupları halinde bulunur. Hidroksitrosol türevlerinden bir grup zeytinyağında bulunur [70]. Yağlı tohumlarda elde edilen doğal antioksidan güvenilirliği, çoğu tüketici tarafından kabul görmesi açısından sentetik

antioksidanlara karşı kullanımı daha avantajlıdır. Sentetik antioksidanlarda kimyasal yapılarının bilinmesi nedeniyle kolay elde edilebilirliği, düşük maliyetli oluşu gibi bazı avantajlara sahiptir [70].

Yağlı tohumlar ve diğer yenilebilir yağ elde edilen bitkiler hem yağ fazında çözünen polaritesi düşük hem de sulu fazda çözünebilen daha polar antioksidanları içerir. Yağlı tohumlar direkt tüketilir ya da oksidasyona karşı stabiliteyi arttırmak için kullanılır [70].

1.4.6.1. Tokoferoller ve Tokotrienoller

Tokoferoller, fotosentetik organizmalar tarafından sentezlenen yağda çözünebilen antioksidanlardır [72]. Tokoferoller, tokotrienoller ve ilgili diğer bileşikler genel olarak “tokoller” olarak adlandırılır. Çift bağ içermeyenler tokoferol, bir çift bağ içerenler tokomonoenoller, üç çift bağ içerenler tokotrienoller olarak adlandırılır. Daha ileri düzeyde sınıflandırma, fenolik halka üzerindeki metil gruplarının dallanma yapısına göre yapılır. Şekil 1.16’da bu tokoferol izomerlerinin kimyasal yapıları görülmektedir. Dört tane doğal tokoferol (α , β , γ , δ) ve tokotrienoller (α T3, β T3, γ T3, δ T3), E grubu vitaminlerinin konfigürasyonlarıdır [73].



Şekil 1.16. Tokoferol ve tokotrienol yapılarının gösterimi [73].

Tokoferoller çok iyi serbest radikal süpürücülerdir. Bitkisel yağlarda bulunan başlıca antioksidanlardır. Tokoferoller lipid peroksidasyonunu inhibe etme yeteneğine sahiptirler. Tokoferoller antioksidan etki gösterirken kromanol halkasındaki bir hidrojenini lipid peroksil radikaline verir ve lipid radikalini stabilize ederken kendisi tokoferoksil radikaline dönüşür. Ancak bu radikal, lipid radikaline göre oldukça kararlı olduğu için toplam radikal aktivitesi azalmaktadır. Tokoferoksil radikali de bir hidrojenini vererek tokoferona, o da tokoferol kinona dönüşür. Tokoferoksil radikali ve tokoferon, biyolojik sistemlerde askorbik asit ve ubikinon tarafından tekrardan tokoferole dönüştürülebilmektedir. Ancak tokoferol kinon kararlı bir son üründür (Şekil 1.17) [74].



Şekil 1.17. Tokoferolün oksidasyon basamakları ve oluşan ürünler

Bitkisel yağlardaki tokoferoller rafinasyon işlemleri sırasında hasar görürler. Yağ örneklerinde bulunan tokoferoller HPLC’de normal faz kullanılarak floresans dedektörlerle tayini yapılabilir. Ayrıca HPLC’de ters faz kolon ve UV dedeksiyonla kullanılarak da HPLC analizi yapılan çalışmalar vardır. Ters-faz kullanılarak yapılan analizlerde kolon daha kısa zamanda dengeye gelir, analiz süresi kısadır ve tekrarlanabilirliği yüksek olduğundan daha avantajlıdır. Ancak hem tokoferol hem de tokotrienollerin β ve γ izomerleri tam olarak birbirinden ayrılmaz. Diğer yandan normal-faz HPLC tüm izomerler için iyi bir ayırım sağlar ancak analiz süresi daha uzundur. Son zamanlarda tokoferollerin izolasyonu ve tanımlanması SFC-FID sistemi kullanılarak yapılmaktadır. Böylece lipid içeren kompleks karışımlardan ayırımı da sağlanmış olur [28]. Bazı yağlarda bulunan tokoferol izomerleri miktarları Çizelge 1.4’de verilmiştir [70].

Çizelge 1.4. Bazı Bitkisel yağlardaki tokoferol izomerleri içerikleri (mg/kg yağ) [70].

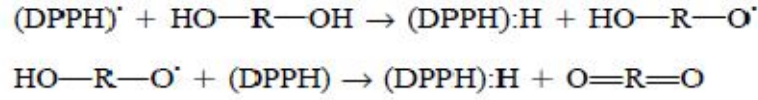
Bitkisel yağ	α -tokoferol	β -tokoferol	γ -tokoferol	δ -tokoferol
Soya yağı	9-352	0-36	89-2307	154-932
Ayçiçek yağı	403-935	<45	0-34	0-7
Kolza yağı	100-386	<140	189-753	0-22
Yerfıstığı yağı	49-373	<41	88-389	50
Susam yağı	0-3	0	521-983	4-21
Aspir tohumu yağı	234-660	0-17	0-12	0
Mısırözü yağı	23-573	<356	268-2468	23-75
Zeytin yağı	90	-	10	-
Ceviz yağı	10-20	-	263-400	46-60
Hindistan cevizi yağı	0-17	<11	0-14	0
Kakao yağı	1-19	<10	18-196	0-17

1.4.7. Antioksidan Aktivite Belirleme Yöntemleri

Oksidasyon sürecini kontrol eden antioksidan aktivitenin ölçülmesinde çeşitli yöntemler kullanılır [51]. Oksidasyon aşamasında substrat, oksidan, başlatıcı madde, ara ürünler ve nihai ürünleri vardır. Bunlardan herhangi birinin ölçülmesiyle antioksidan aktivite belirlenebilir. Yağlardaki antioksidan aktivitenin belirlenmesinde, yağlar belli şartlar altında hızlandırılmış oksidasyona tabi tutularak en az iki yöntemle antioksidan aktivite belirlenir [61]. Antioksidan aktivite belirleme yöntemleri, hidrojen atomu transferine ve elektron transferi yöntemine dayalı olmak üzere ikiye ayrılabilir [51]. Antioksidan kapasite gıda ekstraktlarında sulu-organik solventlerle (metanol, etanol, kloroform, vb.) kullanılarak belirlenir [75].

Antioksidan aktivite, sulu ve lipofilik fazda üretilen serbest radikallerin süpürme yeteneğiyle bağlantılıdır. ABTS (2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) ve DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) yöntemleri genellikle kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler kolay ve hızlı analizlerdir. Ancak bu yöntemlerde elde edilen verilerin arasındaki bağlantı çok dikkatli değerlendirilmelidir. Bu yöntemler oksidasyonun azaltılmasıyla eklenen radikallerdeki renk değişimi ölçülmesi temeline dayanır. Renkteki bu değişim örnekteki antioksidan konsantrasyonu ile ilgilidir. DPPH deneyi bu prensibe göre yapılan bir deneydir. DPPH radikali, koyu mor renklidir. Aşağıdaki eşitlikte de gösterildiği gibi antioksidandan bir hidrojen atomu aldığı anda renksiz bir moleküle dönüşür. Bu radikal kullanılarak antioksidanın serbest radikal süpürme

yeteneği spektrofotometrik olarak ölçülebilir. DPPH yöntemi örnekteki antioksidan konsantrasyonuyla renk değişim derecesi doğru orantılıdır [51,58].



DPPH radikal süpürme gücü, metanol ve etanolde, ABTS radikal süpürme gücü suda yapılmaktadır. Yağlarda antioksidan aktivite belirlenirken bu durum sınırlamalar getirmektedir. Bundan dolayı kullanılan yöntemlerde bazı modifikasyonlar gerektirmektedir [76].

1.5. Metal içerikleri

Yağlarda bulunan metallerin organizmada önemli metabolik görevleri olması nedeniyle tayin edilmeleri önemlidir. Diğer yandan gıdaların besinsel değerlerini içerdikleri major ve minör elementlerle ilgilidir [77,78]. Ayrıca insanlar için toksik etki yapan minerallerin miktarının da belirlenmesi gereklidir [77]. Yağlarda meydana gelen değişikliklerin nedenlerinin araştırılmasında ve bu değişimlerin nasıl kontrol altına alınacağıının belirlenmesinde metal içeriklerinin bilinmesi önemli bir etkidir. Metal içeriklerinin belirlenmesiyle yağların tazeliklerinin korunması, depolama özelliklerinin geliştirilmesi sağlanabilir. Yağların içerdikleri metaller yetiştirildikleri toprağa, gübreleme işlemine, sulamada kullanılan suya bağlı olarak değişiklikler gösterebilir. Ayrıca yağların işlenmesi sırasında da kullanılan ekipmandan metal bulaşmaları olabilir. Bakır ve Nikel metallerinin yemeklik yağlarda oksidatif stabiliteyi azaltıcı etkisi vardır. Bu da yağların raf ömrünün belirlenmesinde önemlidir [79].

Demir, hemoglobinin bir bileşeni olan demir kanda oksijen transferinde önemli görevleri vardır. Ayrıca çeşitli enzimlerin çalışması için de gereklidir. Demir eksikliğinde kansızlık görülür. Çinko, memeli dokularında bulunan 70'den fazla enzimin esansiyel bileşenidir. Bu enzimler protein, nükleik asit, karbonhidrat ve lipid metabolizmalarında gereklidirler. Ayrıca bağışıklık sistemi gelişimde çinko önemlidir [80]. Bunun yanı sıra kalay, kadmiyum gibi metallerinde kalp, karaciğer, böbrek fonksiyonlarına ve bağışıklık sistemine olumsuz etkileri vardır [81]. Bitkisel yağlarda bulunan bazı metallerinin konsantrasyonlarının çok düşük olması nedeniyle analizleri zordur. [82].

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Yapılan bir çalışmada, domates, üzüm, kiraz, erik, vişne çekirdek yağlarının atık olarak kaldığı belirtilmiştir. Domates çekirdeği yağı ekstraksiyon ve presleme yöntemiyle elde edilmiştir. Domates çekirdeğinin yağ oranı % 17-29 oranında bulunmuştur. Domates çekirdeği yağının fiziksel özellikleri ve kimyasal içeriğinin ayçiçeği, soya ve pamuk tohumu yağlarının içeriğine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Bu yağın diğer yağlara alternatif olarak margarin yapımında ve kızartma yağı olarak kullanılabileceği önerilmiştir. Yine aynı şekilde üzüm çekirdeği yağının da bitkisel yağlar için yeni bir kaynak olduğu belirtilmiştir. Çevre koşullarına, olgunluğuna ve yetiştirilme şartlarına bağlı olarak üzüm çekirdeğindeki yağ oranı %10-24 oranında belirlenmiştir. Doymamış yağ asitlerinden oleik ve linoleik yağ asidi oranı toplam % 87, doymuş yağ asidi olarak palmitik ve stearik yağ asidi oranında toplam % 13 olarak tespit etmişlerdir [20].

Erik, kiraz, vişne ve şeftali gibi bazı meyvelerin çekirdekleri önemli miktarda yağ içerir. Bunlardan bazıları teknik amaçlı olarak kozmetik sanayinde kullanılır. Bu çekirdeklerin yağ asidi kompozisyonu ortalama olarak % 51.6-81 oleik asit, % 10.5 - 21 linoleik asit, % 3-11.0 palmitik asit olarak belirlenmiştir [6].

Kenevir (*Cannabis sativa*) tohumu yağının karakterizasyonu için yapılan bir çalışmada, tohumlar mikrodalga fırında kurutulduktan sonra kahve öğütücüsünde öğütülmüş. hekzanla muamele edilip, içinden azot gazı geçirilerek -20 °C de kullanılıncaya kadar saklanmışlardır. Kontrol grubu için ticari olarak satılan soğuk-pres yağları alınmışlardır. AOCS standart metodlara göre p-anisidin ve konjude dienoik asit değerleri hesaplanmıştır. β-karoten ve tokoferol değerleri hesaplanmıştır. β-karoten değeri 2-5.3 mg/100 g olarak belirlemişlerdir [16].

Citrullus lanatus ve *C.colocynth* kavun türlerinde yapılan bir çalışmada 3:1 oranında n-hekzan/2-propanol karıştırılan tohum yağları Soxhlet aparatı ile ekstrakte edilmiştir. Sabunlaşma değerleri 182.1 ve 193.8 mg KOH/g, iyot değerleri 95.8 ve 124.0 olarak belirlenmiştir. Serbest yağ asidi değeri (AV) 1.2-4.0 mg OH/g, peroksit sayısı (PV) 1.1-10.9 meq/kg ve p- anisidin değeri 0.2-9.0 olarak bulunmuştur. GC analizlerinde toplam doymamışlık içeriği % 67.93 - 82.36 ile linoleik asit oranı baskın olarak % 55.21- 66.85 olarak tespit edilmiştir. GC sonuçları yağ asitlerinin sınıflandırılması için yapılan proton NMR sonuçlarına yakın olduğu gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada belirtilen kavun çekirdeği yağlarının fizikokimyasal özellikleri

belirlenmiş ve soya fasulyesi, ayçiçeği, yer fıstığı yağları ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak bu yağların, ticari yağlara alternatif bitkisel yağ olarak ticari gelişiminin yapılabileceğini tespit etmişlerdir [83].

Defne (*Laurus nobilis*) tohumlarının sabit ve uçucu yağları süperkritik karbondioksit ekstraksiyonuyla izole edilmiştir. Ekstraksiyon 40°C de 90 ve 250 bar basınç altında gerçekleştirilmiştir Sabit yağlarda 12:0 (%27.6), 18:1n-9 (%27.1), 18:2n-6 (%21.4) ve 16:0(%17.1) olarak belirlenmiş ve 18.1 (n-9) ile 18:2 (n-6) doymamış yağ asitlerinin ortalama 329 µg/mg yağ olarak tespit edildiği rapor edilmiştir [10].

Karnabahar, şalgam ve turp tohumları ile ilgili yapılan bir çalışmada, yağ asidi içerikleri tespit edilmiş, bu tohumların Oleik, linoleik ve erusik asit içerdikleri belirtilmiştir. Erusik asit seviyesinin karnabaharda diğerlerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yağ karakterizasyonu ve antioksidan özellikleri ile ilgili fazla yayına rastlanmamıştır [13].

İspanya'da yetiştirilen ısırgan türüyle ilgili bir çalışmada, ısırgan tohumu, yaprağı, sapları ve köklerinin yağ asidi bileşenleri GLC ile karoten içeriği ters faz-HPLC ile belirlenmiştir. Kökleri linoleik asit açısından zenginken yaprakları α-linoleik yağ asidi açısından daha zengin olduğu belirlenmiştir. Yapraklarında dokuz karoten türü belirlenmiş olup β-karoten ve izomerlerinin fazla olduğu gözlemlenmiştir [14].

Menengiç (*Pistacia terebinthus L.*) tohumu üzerine yapılan bir çalışmada yağ asidi bileşenleri, tokoferol ve sterol içeriklerini belirlemişlerdir. Bunun için Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanan menengiç tohumları kurutulmuş, petrol eteri ile solvent ekstraksiyonu yapılarak yağ elde etmişlerdir. Yağ asidi bileşenlerini belirlemişler ve en fazla % 43.0 ile % 51.3 oranında oleik asit belirlenmiştir. Tokoferol içerikleri HPLC'de floresans dedektör kullanılarak belirlenmiştir. Tokoferol izomerlerinden fazla α- ve γ-tokoferol 110 ve 150 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bu yağların tokotrienol içerikleri de belirlenmiş ve 79-114 mg/kg oranı ile en fazla γ-tokotrienol izomeri bulunmuştur. Menengiç tohumu yağının sterol içeriklerini belirlemişlerdir. Toplam sterol miktarı 1341.3 ve 1802.5 mg/kg ve β-sitosterol oranı toplam sterol oranının % 80'nini oluşturduğunu belirtmişlerdir [7].

Fadavi ve arkadaşları İran'da farklı iki bölgede yetiştirilen 25 çeşit nar çekirdeği yağının karakterizasyonu için bir çalışma yapmışlardır. Toplanan nar çekirdekleri petrol eteri kullanılarak solvent ekstraksiyonu yapılarak yağ elde edilmiş ve AOAC standart metoduna göre yağ asidi bileşenleri belirlemişlerdir. Yağ asidi içeriği olarak linolenik

asit(C18:3) oranı % 31.8 - 86.6, linoleik asit % 0.7 - 24.4, oleik asit 0.4-17.4, stearik asit % 2.8-16.7 ve palmitik asit % 0.3-9.9 oranında tespit etmişlerdir [84].

Ahududu (*Rubus idaeus L.*) çekirdek yağının karakterizasyonu için yapılan çalışmada, tohumdaki yağ oranı % 10.7 olarak tespit edilmiştir. Yağın fizyokimyasal özellikleri incelenmiştir. Öncelikle ahududu çekirdekleri 2 saat boyunca 25 °C de hava akımıyla kurutulmuş. Tohumlar öğütüldükten sonra hekzan kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Filtre edildikten sonra rotary evaporatörü ile çözücü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen yağda sabunlaşma sayısı 191, dien değeri 0.837, p-anisidin değeri 14.3, peroksit değeri 8.25 meq/kg, karoten içeriği 23 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Tokoferol içeriği de α -tokoferol 71; γ -tokoferol 272; δ -tokoferol 17.4 mg/100 g olarak bulunmuştur. Yağ asidi bileşenleri, C18:2 n-6 (% 54.5), C18:3 n-3(% 29.1), C18:1 n-9 (% 12.0) ve C16:0 (% 2.7) olarak belirlemiştir. Sonuç olarak ahududu çekirdek yağının yan ürün olarak mükemmel bir ürün olabileceği söylenmiştir. Yağ asidi içeriği, yüksek tokoferol içeriği, kalitesi ve oksidatif strese karşı yüksek koruma özelliği, gıdaların raf ömrünü kısmi olarak uzatabilmesi ve diğer fizyokimyasal özellikleri düşünüldüğünde ahududu yağı, gıda, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılabileceği önerilmişlerdir [85].

Lucy Lu ve arkadaşları soğuk-pres yöntemi ile elde edilen kara kimyon, havuç, kızılcık ve kenevir tohum yağlarında, metanol ekstraktı hazırlanarak radikal süpürme aktivitesi için ABTS⁺ ve DPPH⁻ değerleri, toplam fenolik madde belirlenmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Toplam fenolik madde en düşük 0.44 mg GE (gallik asit eşdeğeri)/g, en yüksek 3.53 mg GE/g, ABTS⁺ süpürme kapasitesi 8.9-30.8 μ mol TE/g arasında hesaplanmıştır. Ayrıca tiyobarbitürik asit-reaktif madde üretimi (TBARS) redüksiyonunun ölçülmesiyle insan LDL oksidasyon üzerine inhibitör kapasiteleri ölçülmüştür. İnsan LDL'sinde lipid peroksidasyonu 2.84 ve 3.77 mg/g olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak yapılan bu çalışmada, soğuk-pres yöntemi ile elde edilen bu yağlarda doğal antioksidan seviyelerinin daha yüksek olduğu ve bazı hastalıkların önlenmesinde doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabileceği belirtmişlerdir. Bu yağları doğal antioksidatif katkı maddesi olarak gıdaların kalitesini, stabilitesini arttırmak için kullanılmasını önermişlerdir [33].

Acı beyaz bakla (*Lupinus albus L.*) yağ içeriği susam yağı ile karşılaştırılmıştır. Yağ seviyesi beyaz acı baklada % 10.74 susamda % 55.44 olarak belirlenmiştir. Oleik, linolenik ve araşidik yağ asidi içeriği açısından acı bakla susamdan daha zengin olduğunu rapor edilmiştir. Baklada oleik asit daha baskınken susamda linoleik asit baskın olduğu belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre beyaz bakla tohumu yağ asidi

içeri nedeniyle insan beslenmesi için faydalı olabileceği ve tatlı beyaz bakla tohumu üretiminin geliştirilebileceği önerilmiştir [86].

Anwar ve arkadaşları Yaban kirazı (*Prunus virginiana*) ve alıç (*Crataegus mordenensis*) çekirdeklerinin tokoferol içerikleri, yağ asidi bileşenleri, üzerine çalışma yapılmıştır. Toplanan tohum örnekleri kurutulduktan sonra öğütülmüş, kloroform: metanol karışımı (2:1 v/v) ile solvent ekstraksiyonu yaparak yağ elde etmişlerdir. Elde edilen yağ -18 °C' de saklanmıştır. Yağ asidi bileşenleri AOCS official Method Ce 1-62 ye göre belirlenmiştir. Tokoferol analizleri HPLC de floresans dedektör kullanılarak yapılmıştır. Alıç çekirdeğinde toplam tokoferol içeriği 2,837 mg/kg, yaban kirazı çekirdeğinde 597 mg/kg olarak belirlenmiştir. Analizlenen örneklerde linoleik asit oranı yaban kirazı çekirdeğinde % 27.9 ile alıç çekirdeğinde % 65.5 oranında, oleik asit oranının ise yaban kirazı çekirdeğinde % 61.9, alıç çekirdeğinde %21.35 oranında olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak bu çekirdeklerden elde edilecek yağların fonksiyonel gıda ve bazı gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılabilmesi önerilmiştir [87].

Zeytin, kabak çekirdeği, ayçiçeği, susam, fındık, üzüm çekirdeği, soya ve pirinç kabuğu yağlarında iz elementler ICP-AES ve GFAAS teknikleriyle belirlenmiştir. Bunun için 0,5 g yağ örnekleri 4 mL nitrik asit ve 2 mL hidrojen peroksit ilave edilerek mikrodalga ile parçalanmıştır. Daha sonra standart stok çözeltisi kullanılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Ca, Fe, Mg, Na ve Zn tayini ICP-AES kullanılarak belirlenmiştir. Tüm örneklerdeki Zn içeriği 3-4 µg/g yağ olarak belirlenmiştir. Sadece kabak çekirdeği yağında 13.5 µg/g olarak tespit edilmiştir. Diğer yağlara göre kabak çekirdeği ve fındık yağında Mg (16-20 µg/g) ve Ca (14-17 µg/g) içerikleri daha yüksek bulunmuştur. Yağ örneklerindeki Na miktarı yaklaşık 34 µg/g Fe içeriği de, kabak çekirdeğinde (yüksek oranda 74.0 µg/g), diğerlerinde ise yaklaşık 15 µg/ g olarak tespit edilmiştir Yağ örneklerinde düşük konsantrasyonlarda bulunan Al, Cu, Co, Cr, Ni, Mn, ve Pb elementlerinde GFAAS kullanılarak analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak yağ örneklerindeki iz elementlerin ICP-AES ve GFAAS ile tayinlerinin yağ karakterizasyonunda kolay ve güvenilir olduğu belirlenmiştir. Yağ örneklerinde bulunan metal içeriklerinin farklı konsantrasyonlarda rapor edilmiştir [79].

Keten tohumu (*Linum usitatissimum L.*) ve kenevir (*Cannabis sativa*) yağlarının oksidatif stabilitelerinin belirlenmesi amacıyla yağ asidi bileşenleri, birincil bozulma ürünlerini belirlemek amacıyla peroksit değeri (PV) ve konjuge dienler (CD), ikincil oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi amacıyla da TBARS ve uçucu bileşenleri tespit edilmiştir. Bu çalışmalar kabuğu soyulmuş ve soyulmamış örneklerde incelenerek

karşılaştırılma yapılmıştır. Yağ örnekleri 60 °C lik fırın sıcaklığında hızlandırılmış oksidasyona tabi tutulmuş. 1, 3, 5 ve 7.günlerde örnek alınarak analizlenmiştir. Konjuge dien (CD) nin belirlenmesi IUPAC yöntemine göre yapılmıştır. TBARS analizi AOCS (10) standart yöntemine göre belirlenmiştir. Headspace GC’de FID dedektör kullanılarak uçucu bileşenleri tespit edilmiştir. γ -tokorerol ve δ -tokoferol içerikleri HPLC’de analizlenmiştir. Keten tohumu ve kenevir tohumunda sırasıyla % konjugedien (CD) miktarı 1.65 ile 1.95, TBARS miktarı 6.01 ile 6.14 $\mu\text{mol/g}$, toplam tokoferol içeriği 840 ile 970 mg/g olarak belirlenmiştir [88].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Adı	Markası	Katalog numarası
Aseton	Merck	1.00013
Kloroform	Carlo Erba	412653
İzooktan	Merck	1.04727
KI	Sigma	22.194-5
Nişasta	Riedel	33615
2-Tiobarbiturik asit (2-TBA)	Merck	1.08180
Metanol (HPLC için)	Merck	1.06008
HNO ₃ (% 65’lik)	Merck	1.00443
ICP çoklu standart çözeltisi	Merck	11575149
K ₂ S ₂ O ₈	Merck	105091
CCl ₄	Merck	102222
Na ₂ S ₂ O ₃	Carlo Erba	10102
Tokoferol standart set	Sigma	613432
K ₂ Cr ₂ O ₇	Merck	1.04862
H ₂ SO ₄	Merck	1.00731
Etil asetat	Merck	1.00868
Asetik asit	Merck	1.00056
Hekzan (HPLC için)	Merck	1.04391
İzopropanol (HPLC için)	Merck	100995
NaCl	Merck	1.06400
ABTS	Sigma	9941
DPPH	Sigma	9132
FAMEs standart(37’lik karışım)	Supelco	47885
Trolox	Sigma	238813

3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltilerin hazırlanması

ABTS radikali çözeltilisinin hazırlanması

6,6 mg Potasyum peroksodisülfat ve 30 mg ABTS'nin 7,8 mL sulu çözeltilisinin oda sıcaklığında 16 saat bekletilmesiyle elde edilmiştir. Elde edilen renkli çözelti dondurarak kurutulmuş, bu toz metanol:kloroform (1:1) karışımı içerisinde çözülerek çalışma için gerekli ABTS solüsyonu elde edilmiştir. ABTS çözeltilisinin absorbanansı 765 nm'de $0,700 \pm 0,020$ 'ye ayarlanmıştır.

DPPH radikali çözeltilisinin hazırlanması

DPPH çözeltilisi, bir miktar etil asetatta çözüldükten sonra çözeltinin absorbanansı 520 nm'de $0,700 \pm 0,020$ olacak şekilde seyreltilmiştir.

Trolox standart çözeltilisinin hazırlanması

100 mg Trolox tartılarak, 100 mL etil asetat içinde çözülerek stok çözeltisi hazırlanmıştır.

Metanolik HCl'in hazırlanması

250 mL HCl bir miktar metanolde çözülerek metanol ile 1L'ye tamamlanmıştır.

FeCl₂ çözeltilisinin hazırlanması

20 mM FeCl₂, % 3.5'lik HCl çözeltisi içinde çözülerek hazırlanmıştır.

0,1 N Na₂S₂O₃ çözeltilisinin hazırlanması

25 g Na₂S₂O₃ tartılarak, bir miktar saf suda çözüldükten sonra 1L'ye tamamlanmıştır. İyice karıştırılıp 1 hafta buzdolabında bekletilmiştir. Na₂S₂O₃ normalitesinin ayarlanması için 100°C'de 2 saat kurutulmuş K₂Cr₂O₇'dan 0.15 g tartılarak, 50 ml saf suda çözülmüştür. Üzerine 2g KI ve 8 mL % 37'lik HCl eklenerek, 10 dakika karanlıkta bekletildikten sonra, renk kahverengi, sarımsı yeşile dönünceye kadar Na₂S₂O₃ ile titre edilmiştir. Daha sonra 1 mL nişasta çözeltisi indikatör olarak eklendikten sonra titrasyona devam edilmiş ve renk maviden açık yeşile dönünce titrasyona son verilmiştir.

2-TBA çözeltilisinin hazırlanması

200 mg 2-TBA tartılarak, 100 mL 1-bütanolde çözülerek hazırlanmıştır.

3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aletler

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve marka/modelleri Çizelge 3.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar

Kullanılan cihazın Adı	Marka/Model	Cihazın kullanıldığı yer
UV-Visible Spektrofotometre	Schimadzu 1601	İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü
GC-FID	Shimadzu GC-17A (Japonya)	Butal
HPLC	Shimadzu LC-10 A (Japonya)	Butal
ICP-OES	Perkin Elmer DV2100 (USA)	Butal
FTIR	Perkin Elmer DV2100 (USA)	İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Lab.
Rancimat cihazı	Metrohm 743 Rancimat (Herisau, İsveç)	Şölen A.Ş Laboratuvarı

- Spektrofotometrik ölçümler için UV-VIS (UV-Visible Schimadzu 1601) spektrofotometresi kullanılmıştır.
- Yağ asidi bileşenlerinin belirlenmesi için GC-FID (Gaz kromatografisi- Alev iyonizasyon dedektörü, Shimadzu GC-17A) sistemi kullanılmıştır. Cihazın gösterimi Şekil 3.1’de ve çalışma şartları Çizelge 3.3.’de verilmiştir.



Şekil 3.1 GC-FID sistemi

Çizelge 3.3. GC-FID cihazının özellikleri ve çalışma şartları

Kolon	SP-2560 poly(bicyanopropyl) polysiloxane-polarkapiler kolonu (100m x0.25 mm x 0,2 µm)
Dedektör sıcaklığı	260 °C
Enjektör sıcaklığı	260 °C
Enjeksiyon hacmi	1µL
Split modu	1/50
Sıcaklık programı	120 °C'de 5 dk, 4 °C/dk artışla 240 °C, bu sıcaklıkta 25 dk bekleme
Taşıyıcı gaz	Helyum 43.0 Psi basınçta

- Tokoferol analizi için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılmıştır. HPLC (Shimadzu Prominence), foto diyot array (DAD) dedektör, ters faz intersil kolon kullanılmıştır. Cihazın gösterimi Şekil 3.2'de, çalışma şartları Çizelge 3.4'de verilmiştir.



Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Şekil 3.2 HPLC sistemi

Çizelge 3.4. HPLC cihazının özellikleri ve çalışma şartları

Analiz şartları	
Kolon	Intersil (250x4.6 mm, 5 µm)
Dedektör	Foto diyot array dedektör
Kolon fırın sıcaklığı	30 °C
Hareketli faz	A=% 96 hekzan B=% 4 izopropanol
Enjeksiyon hacmi	20 µL
Akış hızı	1 mL/dk
Dalga boyu	297 nm

- İncelenen yağlardaki bazı metal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla, Eşzamanlı induktif eşleşmiş plazma-optik emisyon Spektrometresi (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 2100 DV) kullanılmıştır. Cihazın gösterimi Şekil 3.3’de, kullanım şartları Çizelge 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.3 ICP-OES cihazı

Çizelge 3.5. ICP-OES sisteminin özellikleri ve çalışma şartları

Dedektör	CCD(charge coupled device) dedektör
ICP - OES Plazma şartları	
Güç	1300 W
Plazma gaz akış hızı	15 L/dk
Yardımcı gaz akış hızı	0.2 L/dk
Nebulizör argon gaz akış hızı	0.80 L/dk
Metaller için emisyon dalga boyları;	Dalga boyu (nm)
Zn	206.0
Fe	238.204
Ca	317.933
Mg	285.213

- Yağların oksidasyonu sonucu oluşan değişimlerin gösterimesi amacıyla FT-IR (fourier dönüşümlü kızıl ötesi, Perkin Elmer Optima 2100 DV) spektrofotometresi kullanılmıştır. Cihazın gösterimi Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. FT-IR spektrofotometresi

- Yağların indüksiyon periodunun ölçülmesi amacıyla Metrohm 743 Rancimat (Herisau, İsveç) cihazı kullanılmıştır. Rancimat cihaz Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Rancimat Cihazı

- Yağların elde edilmesi için Şekil 3.6’da gösterilen laboratuvar tipi pres kullanılmıştır.(2007/42 nolu proje kapsamında alınmıştır.)



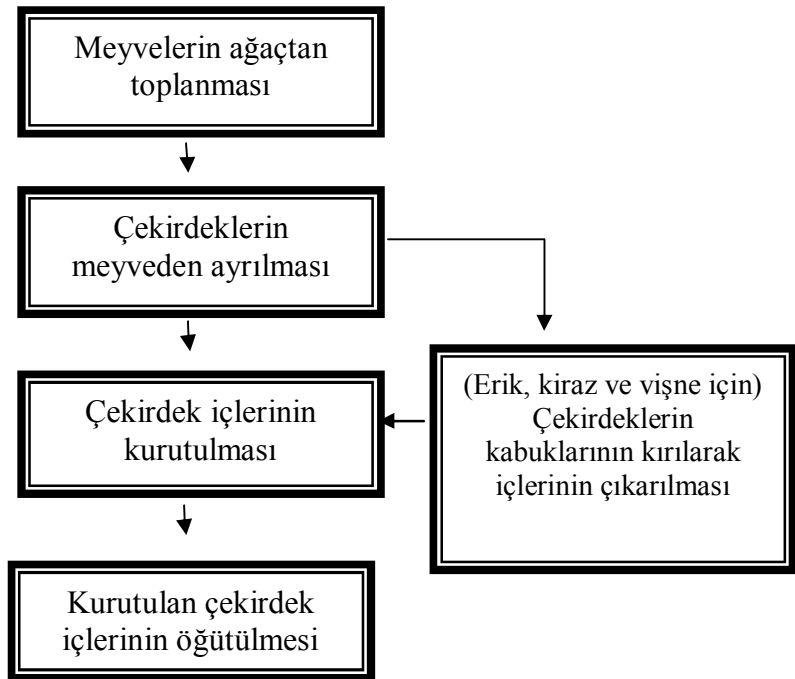
Şekil 3.6. Laboratuvar tipi pres

Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Diğer Yardımcı Aletler

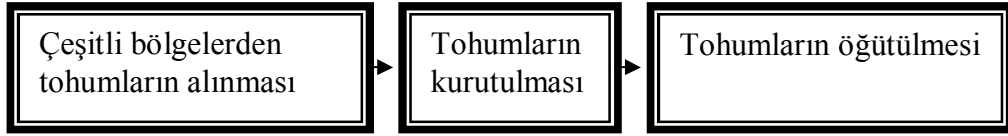
- Mikrodalga fırın (Milistone 1200),
- Liyofilizasyon cihazı (Armfield, England)
- Su banyosu (Clifton),
- Vorteks(karıştırıcı) (Fısons),
- Değirmen (tohum öğütücü) (Krups),
- Soxhelet ekstraksiyon düzeneği (Şimşek Labrotuvar teknik)
- Santrifüj (SED),
- Otomatik pipet seti,

3.4. Materyal

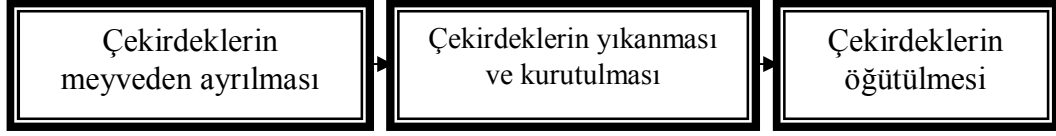
Tez kapsamında kullanılan beyaz dut (*Morus alba*), dal bastı kirazı (*Prunus avium*), al erik (*Prunus cerasifera*), vişne (*Prunus cerasus*) meyveleri Malatya Meyvecilik ve Araştırma Enstitüsünden temin edilmiştir. Kavun (*Cucumis melo*) yerel marketlerden alınmıştır. Isırgan (*Urtica dioica L.*), defne (*Laurus nobilis*), kenevir (*Cannabis sativa*), turp (*Raphanus sativus*) tohumları ise Malatya, İstanbul, Mersin, Muğla bölgelerindeki yerel marketlerden temin edilmiştir. Kullanılan materyallerin örnek hazırlama basamakları Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Erik, kiraz, vişne ve dut için örnek hazırlama basamakları



Şekil 3.8. Defne, menengiç, ısırgan, turp, kenevir için örnek hazırlama basamakları

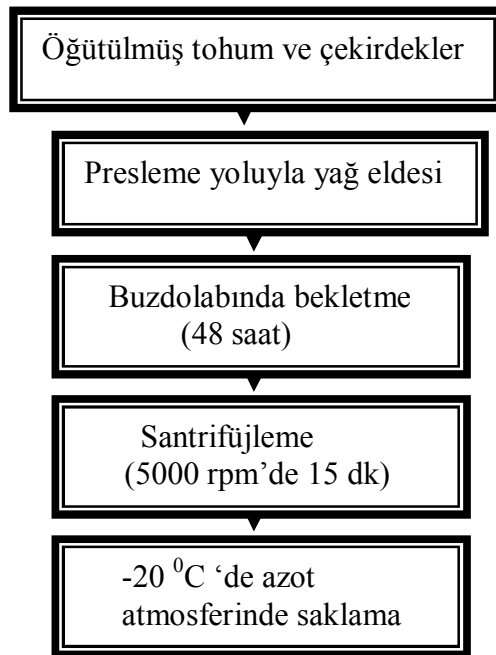


Şekil 3.9. Kavun çekirdeği için örnek hazırlama basamağı

3.5. Metot

3.5.1. Tohumlardan Yağ Ekstraksiyonu

Öğütülen tohumlardan yağ eldesi, laboratuvar tipi yağ presi (Cesalsan, Giresun) kullanılarak yapılmıştır. Öğütülen tohumlar diktirilen bez torbalara konulmuş ve presleme yöntemiyle yağları çıkarılmıştır. Elde edilen yağlar genellikle berrak görünümüydüler. Ancak bulanıklık olan yağlarda, bulanıklığı gidermek için yağlar buzdolabında 2 gün bekletildikten sonra 5000 rpm’de 15 dk santrifüjlenerek (SED), bulanıklıkları giderilmiştir. Elde edilen berrak yağlar hemen kullanılmayacaksa -20 °C Azot atmosferinde saklanmıştır. Yağ ekstraksiyonu için işlem basamakları Şekil 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Örneklerden yağ ekstraksiyonu işlem basamakları

3.6. % Yağ oranlarının belirlenmesi

% yağ oranları AOCS standart metodu ile soxhlet aparatı (Şimşek Laboroteknik) kullanılarak belirlenmiştir [89]. Buna göre değirmende öğütülen yağ örneklerinden 10,0 g tartılarak kartuşlara konulmuştur. Kullanılan balon jojeler 105 °C'lik etüvde 1 saat kurutulmuş ve daraları alınmıştır. 200 mL hekzan ilave edilerek 8 saat ekstraksiyona bırakılmıştır. Ekstraksiyon sonrası elde edilen karışımdan hekzan rotary evaporatörü ile uzaklaştırılmıştır. Daha sonra yağ örnekleri 60 °C'lik etüvde 2 saat bekletilmiş ve oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. İşlem basamakları Şekil 3.11'de gösterilmiştir. % yağ oranları aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Yağ oranı} = \frac{(\text{Son tartım} - \text{ilk tartım})}{\text{örnek miktarı}} \times 100$$



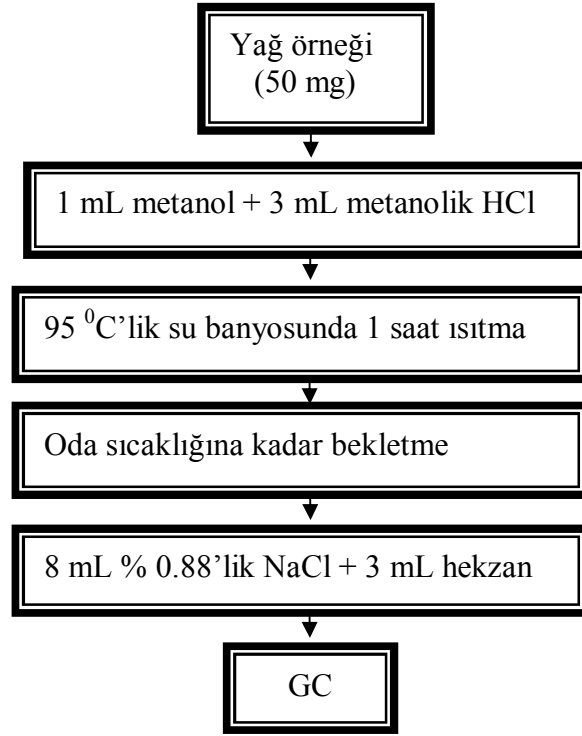
Şekil 3.11. % yağ oranı analizi için işlem basamakları

3.7. Yağ asidi Bileşenlerinin Belirlenmesi

3.7.1. Gaz kromatografisi için örnek hazırlama

Yağ asidi metil esteri eldesi TS EN 5508 ve TS 4504 standart metotları referans alınarak hazırlanmıştır. Yaklaşık 50 mg yağ örnekleri amber renkli viallere tartılıp üzerine 1 mL metanol ve 3 mL metanolik HCl ilave edilip kapağı sıkıca kapatılmıştır.

Tüpler 95 °C'ye ısıtılmış su banyosunda (Clifton) 1 saat bekletilip, oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Tüpler oda sıcaklığına geldiğinde tüpe 8 mL % 0.88'lik NaCl ve 3 mL hekzan eklenerek çalkalanmıştır. Üst faz GC cihazına verilmek üzere bir pastör pipeti ile GC viallerine konulmuştur. İşlem basamakları Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Gaz kromatografisi için örnek hazırlama basamakları

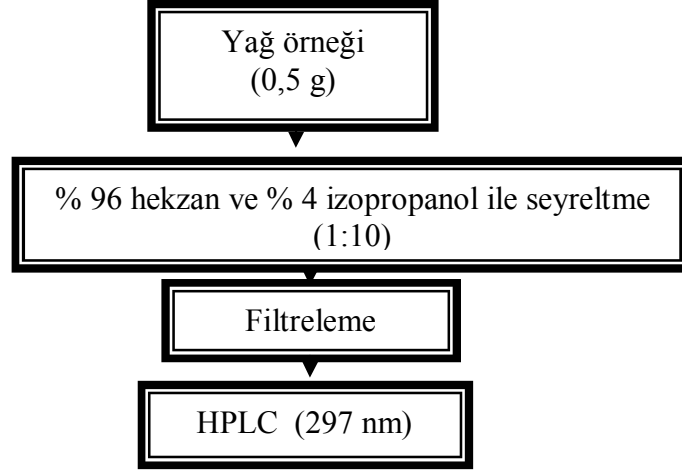
3.7.2. Gaz kromatografisi ile analiz

Tez kapsamında karakterizasyonu yapılan yağların % yağ asidi bileşimi Shimadzu GC-17A Gaz kromatografi sistemi ile belirlenmiştir. Cihazın çalışma şartları Çizelge 3.3'de verildiği gibidir. Yağ asitlerinin çıkış zamanını belirlemek için 37'lik metil esteri (FAMES) standardı kullanılmıştır. Bu standartta C10-C24:1 yağ asitlerini kapsamaktadır. Her bir yağ asidinin % oranı, tanımlanacak yağ asidine ait pik alanının toplam pik alanına bölümünden elde edilmiştir.

3.8. Tokoferol Analizi

α , β , γ ve δ -Tokoferol analizi için Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) tekniği kullanılmıştır [90]. Çalışmada kullanılan HPLC cihazının özellikleri ve çalışma şartları Çizelge 3.4'de verilmiştir. Yağlar yürütücü faz içerisinde 1:10 oranında seyreltikten sonra filtre edilerek (Millex–HV milipore filtre, 0.45 μ m) direkt olarak

kolona enjekte edilmiştir. Örnek injeksiyon miktarı 20 μ L olup analiz 297 nm'de yapılmıştır. Her bir tokoferol izomerinin miktarı dış standartların (α , β , γ ve δ -Tokoferol) alikonma zamanlarıyla ve pik alanlarıyla karşılaştırılarak hesaplanmıştır. İşlem basamakları Şekil 3.13'de verilmiştir.

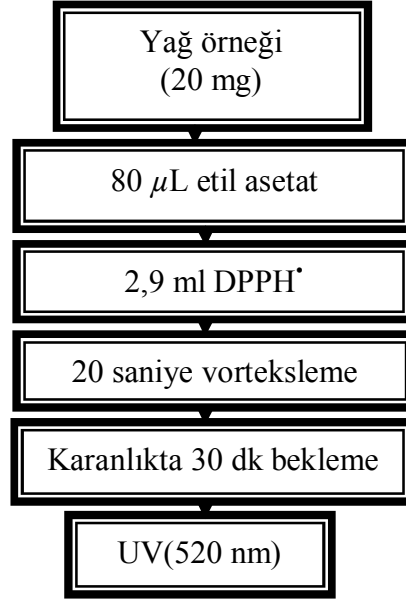


Şekil 3.13. Tokoferol analizi için işlem basamakları

3.9. Antioksidan Aktivite testleri

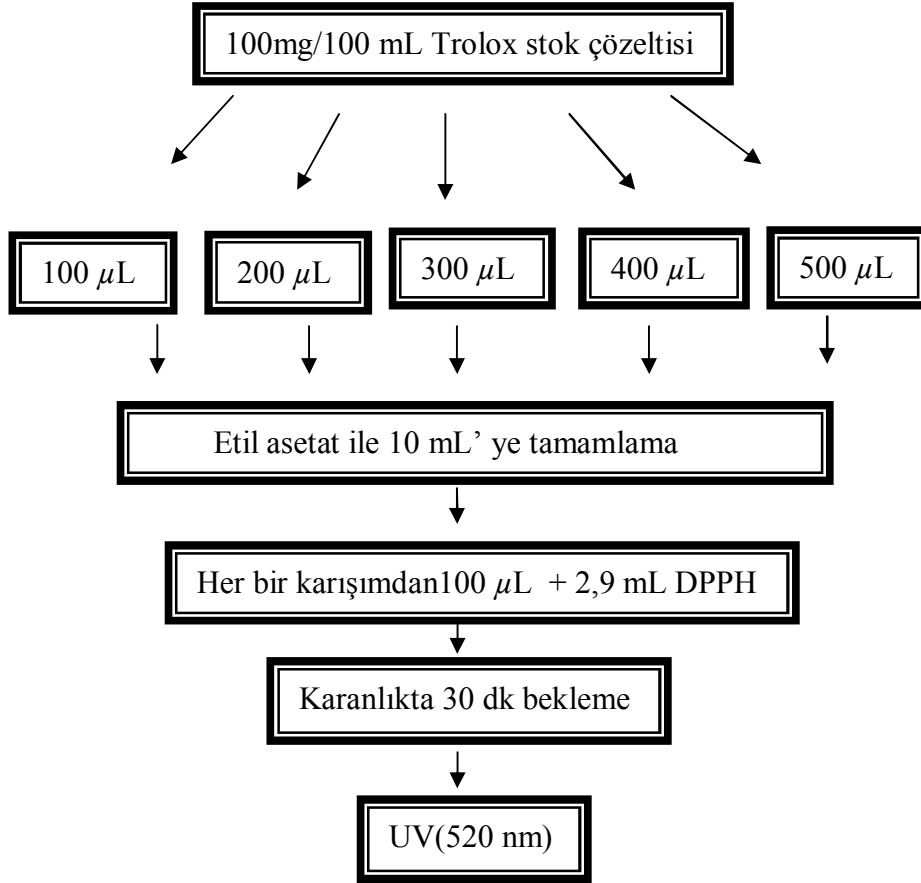
3.9.1. DPPH testi

Bu test, Espin ve arkadaşlarının [91] kullandığı yöntemin modifikasyonu ile gerçekleştirmiştir [90,92]. Deney tüplerine 20 mg yağ tartılarak, üzerine 80 μ L etil asetat ve 2,9 ml DPPH' serbest radikal çözeltisi eklenmiştir. 20 saniye vorteksenerek (Fisons WhırlıMixer), karanlıkta 30 dk bekletildikten sonra örneklerin absorbansı etil asetata karşı kuvars küvetlerde 520 nm'de UV spektrofotometrede (UV-Visible Schimadzu 1601) okunmuştur. İşlem basamakları Şekil 3.14'de verilmiştir.



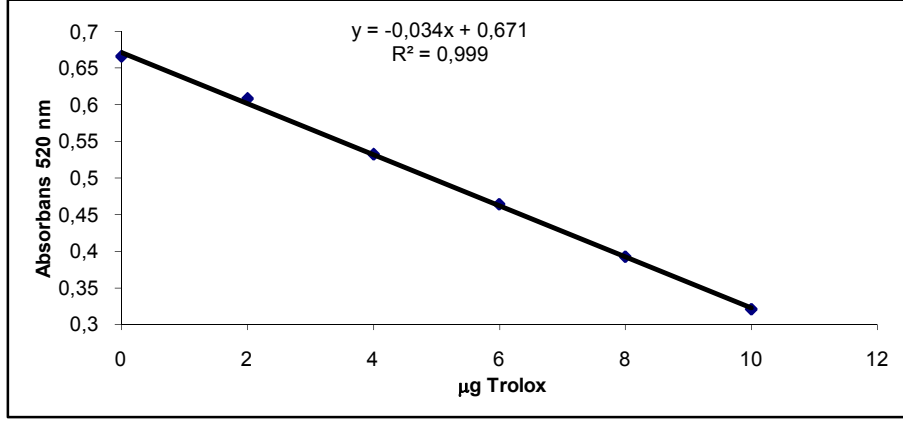
Şekil 3.14. DPPH testi işlem basamakları

Referans bileşik olarak trolox kullanılmış ve yağların antioksidan aktiviteleri trolox cinsinden ifade edilmiştir. Trolox'un stok çözeltisinden 100, 200, 300, 400 ve 500 µL çözeltiler etil asetatla 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltilerden alınan 100'er µL üzerine 2,9 mL DPPH çözeltisi konularak, aynen örneklerde olduğu gibi 30 dk sonunda spektrofotometrede ölçüm alınmıştır. İşlem basamakları Şekil 3.15.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Standart trolox çözeltisi analizi için işlem basamakları

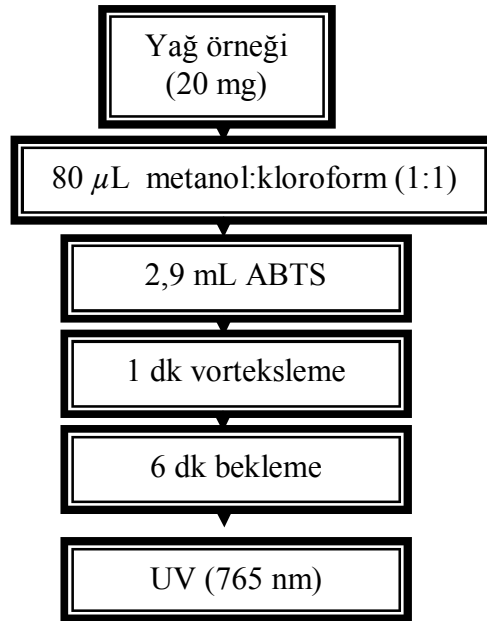
Elde edilen absorbans değerlerine karşı deney karışımlarındaki Trolox miktarı grafiğe geçirildi. Örnek bir Trolox grafiği Şekil 3.16' da gösterilmiştir. Çizilen lineer eğrinin denklemi hesaplandı ve " $y = ax + b$ " şeklindeki denklemde örnekler için elde edilen absorbans, denklemdeki " y " yerine yazılarak buna karşılık gelen Trolox derişimi " x " hesaplanır. Daha sonra gerekli seyreltme faktörleri ile çarpılarak, antioksidan aktivite, gram yağda μg Trolox eşdeğeri olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.16. Örnek bir Trolox grafiği.

3.9.2. ABTS testi

Bu analizde ABTS metodunun modifiye edilmiş yöntemi kullanılmıştır [90,93]. Deney tüplerine yaklaşık 20 mg yağ tartılarak üzerine 80 µL metanol:kloroform karışımı ve 2,9 mL ABTS solüsyonu eklenerek vortekslenmiştir (Fisons). 6 dk sonra karışımların absorbansı metanol:kloroform karışımına karşı 765 nm’de UV spektrofotometrede (UV-Visible Shimadzu 1601) okunmuştur. Antioksidan aktivite Trolox mg cinsinden ifade edilmiş ve işlemler DPPH testindeki gibi yapılmıştır. İşlem basamakları Şekil 3.17’de verilmiştir.

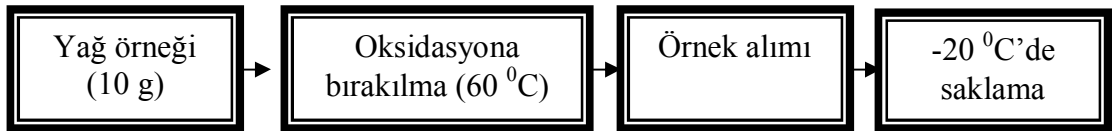


Şekil 3.17. ABTS analizi işlem basamakları

3.10. Oksidatif Stabilite Testleri

3.10.1. Oksidatif Stabilite Testleri için Örnek Hazırlama

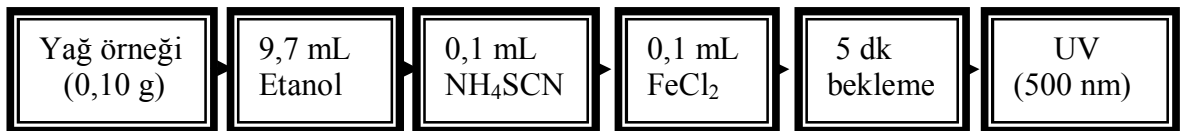
50 cm² yüzey alanına sahip petri kaplarına her bir yağ örneğinden paralel olacak şekilde 10.0 gr tartılmıştır. Petri kaplarının kapaklarının ağzı açık olacak şekilde 60±1⁰C'ye ayarlanmış etüvde (Heraeus, Almanya) oksidasyona bırakılmıştır. Deneyin başlangıcında ve 1, 3, 6, 7, 8, 10. günlerde örnek alımı yapılmıştır. Kiraz, vişne, kenevir, kavun çekirdeği yağları viskozlaştığı için örnek alımı 6. güne kadar yapılmıştır. Benzer şekilde turp tohumu, ısırgan, menengiç, dut yağları içinde sırasıyla 7, 8, 10. güne kadar örnek alımı yapılmıştır. Erik ve defne yağlarında 14, 20, 24. günlerde de örnek alımlarına devam edilerek, örnekler analizleninceye kadar -20⁰C'de saklanmıştır. İşlem basamakları Şekil 3.18'de gösterilmiştir.



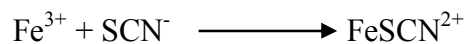
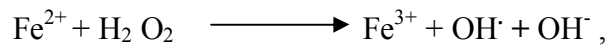
3.18. Oksidatif stabilite testleri için örnek hazırlama işlem basamakları

3.10.2. Peroksit Sayısı

Birincil oksidasyon ürünü olan peroksit seviyeleri ferrik tiyosiyonat metodu ile belirlenmiştir [94]. Bunun için 0,10 g yağ örnekleri tartılıp üzerine 9.7 mL etanol ilave edilerek yağ çözülmüştür. Üzerine 0.1 mL NH₄SCN (% 10'luk), 0.1 mL FeCl₂ çözeltisi eklenerek, oda sıcaklığında 5 dk beklendikten sonra 500 nm'de absorbansları ölçülmüştür. İşlem basamakları Şekil 3.19'da gösterilmiştir. Referans bir yağ örneği (mısır özü yağı) alınarak 100⁰C'lik etüvde (Heraeus, Almanya) oksidasyona bırakılıp deneyin başlangıcında ve 2, 4, 6, 8, 10, 14, 16, 18, 24. saatlerde alınan örneklerin hem ferrik tiyosiyonat [94] hem de standart AOCS [95] metoduna peroksit sayıları belirlenmiştir. Gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.19. Ferrik tiyosiyonat metodu ile peroksit sayısı tayini için işlem basamakları



AOCS standart metoduna göre 1,0 gr yağ 250 mL'lik kapaklı erlenlerde tartılmış ve 10 mL kloroform içinde çözülmüştür. Üzerine 15 mL buzlu asetik asit ve 1 mL doygun KI konularak 1 dk çalkalanıp ve ağzıları kapalı bir şekilde 5 dk karanlıkta bekletilmiştir. Süre sonunda 75 mL distile su ve 1 mL % 1'lik nişasta çözeltisi eklenerek oluşan renk kayboluncaya kadar 0,01 N Na₂S₂O₃ ile titre edilmiştir. İşlem basamakları Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Peroksit sayısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmış ve mili eşdeğer gram oksijen / kg yağ olarak ifade edilmiştir.

$$PV = \frac{(V_0 - V_K) \times N}{m} \times 1000$$

PV : Peroksit değeri (mili eşdeğer gram oksijen/kg yağ)

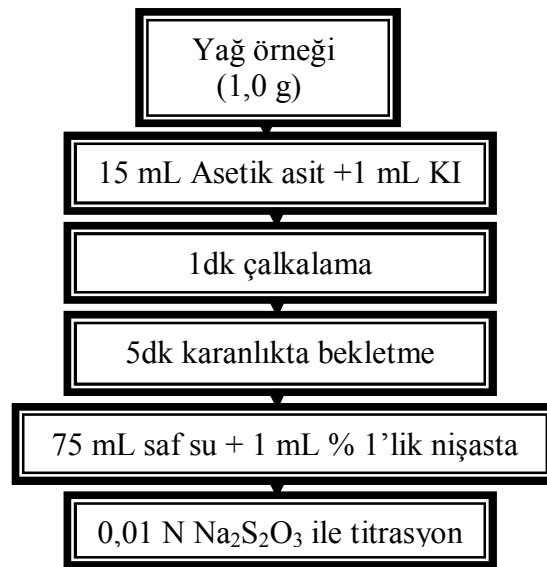
V₀ : Örnek için harcanan tiyosülfat (mL)

V_K : Kör deneme için harcanan tiyosülfat (mL)

N : Sodyum tiyosülfatın normalitesi

M : Tartılan yağ miktarı (gr)

Referans yağ örneği için ferrik tiyosiyonat ve standart yöntemden elde edilen peroksit değerleri grafiğe geçirilerek lineer eğrinin “ $y = ax + b$ ” şeklinde denklemi elde edildi. “y” değeri ferik tiyosiyonat metodundan elde edilen peroksit değeri yerine konularak standart metottan elde edilen peroksit sayısı değeri “x” hesaplanmıştır.



Şekil 3.20. Standart AOCS yöntemi ile peroksit sayısı tayini işlem basamakları

3.10.3. Konjuge Dien Analizi

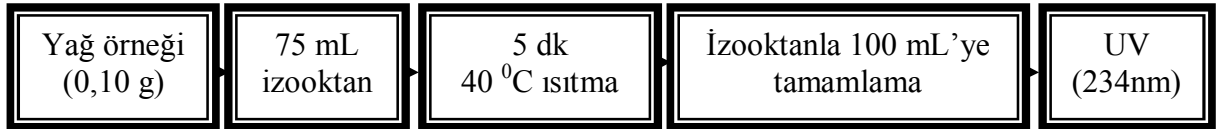
Bu yöntemde oksidasyon sonucunda oluşan birincil bozulma ürünlerinden konjuge dienlerin belirlenmesi de oksidatif stabilite testleri için hazırlanan yağ örnekleri kullanılmıştır. Alınan örneklerde AOCS standart yöntemi referans alınarak yapılmıştır [96]. 100 mg yağ örneği 100 mL'lik balon jodede tartılarak yaklaşık 75 mL izooktan eklenmiştir. Örneğin tamamının çözülmesi için ısıtıcıda (Chiltern) 5 dk ısıtılarak oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenmiştir. Daha sonra izooktanla 100 ml'ye tamamlanarak 234 nm'de izooktana karşı absorpsiyon UV spektrofotometresinde (UV-Visible Shimadzu 1601) ölçülmüştür. İşlem basamakları Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Referans yöntemde belirtildiği üzere absorpsiyon değerleri 0.2 ile 0.8 arasında olması gerekmektedir. Absorpsiyon bu değer aralığından yüksek olan yağ örnekleri için seyreltmeler yapılmıştır. Örnekteki konjuge dien miktarı şu formülle hesaplanmıştır. Seyreltme olan örneklerde sonuç seyreltme faktörü ile çarpılmıştır.

$$\% \text{ Konjuge dienoik asit (CD)} = 0,84 \times \left[\frac{A}{bc} \right]$$

A: 234 nm'de okunan absorpsiyon

b: küvet uzunluğu (1 cm)

c: örneğin konsantrasyonu (g/L)

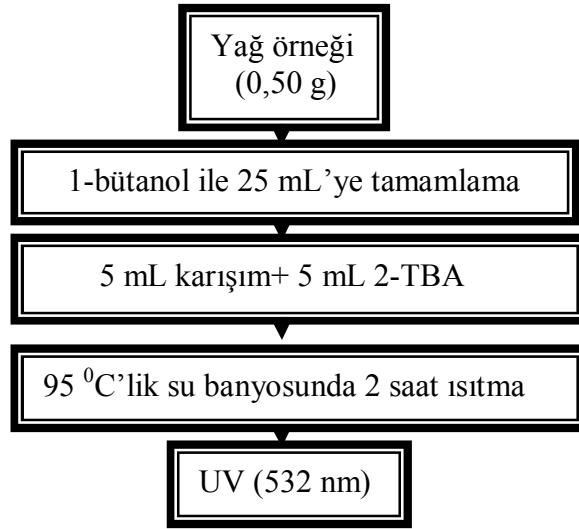


Şekil 3.21. Konjuge dien analizi için işlem basamakları

3.10.4. TBA Testi

Bu analiz standart AOCS metoduna göre yapılmıştır [88]. Standart metoda göre; 25 mL'lik balon jodelere yağ örnekleri (0.50 g) tartılıp, üzerine bir miktar 1-bütanol eklenerek çözülmüştür. Sonra 25 mL'ye 1-bütanolle tamamlanmıştır. Bu karışımdan 5

mL alınarak deney tüpüne konulmuştur. Üzerine taze hazırlanmış 2-TBA çözeltisinden 5 mL konularak, tüpün ağzı sıkıca kapatılıp 95 °C'lik su banyosunda (Clifton) 2 saat ısıtılmıştır. Isıtılan tüplerin oda sıcaklığına kadar soğuması beklenerek sonuçta oluşan renkli kompleksin UV spektrofotometresinde (UV-Visible Shimadzu 1601) 532 nm'de absorbansı ölçülmüştür. İşlem basamakları Şekil 3.22'de gösterilmiştir. MDA miktarı $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ formülünde (Lambert-Beer formülü) MDA-TBA kompleksi için molar absorbans katsayısı: $\epsilon = 1.56 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $b = 1 \text{ cm}$ ve $A =$ okunan absorbans olacak şekilde yerlerine konularak “c” konsantrasyon değeri hesaplanmıştır.



3.22. TBA testi için işlem basamakları

3.10.5. FT-IR Analizleri

Oksidasyona bırakılan yağ örneklerinin FT-IR spektrumları Varian 1000 model cihazla, MiracleTM ATR (attenuated total reflectance) aparatı kullanılarak alınmıştır [66, 97]. Cihaz çalıştırılmadan önce ortamdan 20 dk azot geçirilmiş ve muhtemel nem kalıntıları uzaklaştırılmıştır. Cihazın örnek haznesine otomatik pipetle yaklaşık 50 μL yağ konulmuş ve deneyin başlangıcında ve 20 dk aralıklarla 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında spektrum taraması yapılmıştır. Spektrum alınırken tarama sayısı 18 ve rezolasyon 16 olarak ayarlanmıştır. Alınan spektrumlarda peroksitlere ve ikincil oksidasyon ürünlerine ait olduğu tahmin edilen ve absorbansta düzenli artış olan dalga sayısı değerlerinde zamana karşı absorbans değişimi kaydedilmiştir.

3.10.6. Ransimat Analizi

Ransimat analizleri Şölen Çikolata A.Ş. laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir [98]. Çalışmada Metrohm 743 Ransimat (Herisau, İsviçre) cihazı kullanılmıştır. Cihaz tüplerine yaklaşık 4,0 gram yağ örneklerinden konularak ve hava akış hızı 20 litre/saat olarak ayarlandı. Cihaz 110 °C'ye ayarlanmış ve bu sıcaklığa çıkış hızı 1,5 °C/dk olarak belirlendi. İletkenliğe karşı zaman grafiğindeki ani değişimin olduğu dönüm noktası cihaz tarafından otomatik olarak belirlenmiş ve indüksiyon zamanı olarak kaydedilmiştir.

3.10.7. İyot Sayısının Belirlenmesi

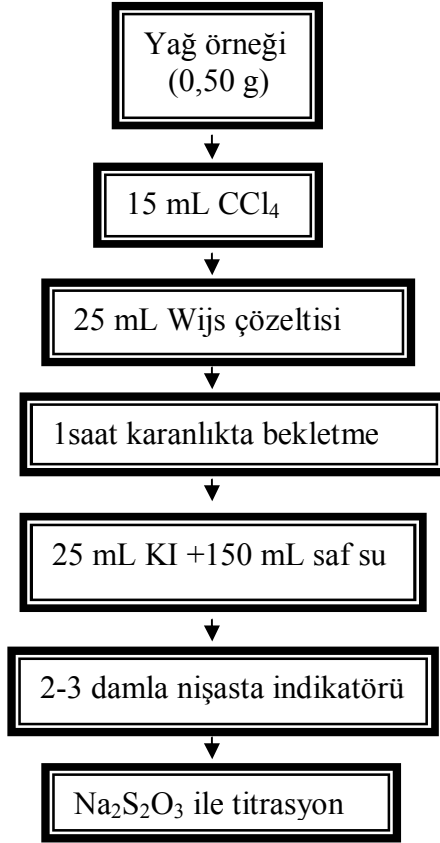
İyot sayısı testi AOCS'nin standart Wijs metoduna göre yapılmıştır [99]. 0,50 g tartılan yağ örneklerine 15 mL karbon tetraklorür çözeltisi ilave edilerek yağın çözünmesi sağlanmıştır. Üzerine 25 mL Wijs çözeltisi eklenerek erlenin ağzı kapatılarak yavaşça çalkalanmış ve karanlık bir yerde 1 saat bekletilmiştir. 1 saat bekletildikten sonra 20 mL potasyum iyodür çözeltisi ve 150 mL saf su eklenmiştir. 2-3 damla nişasta indikatörü eklenerek hızlı bir şekilde sodyum tiyosülfat ile mavi renk kaybolana kadar titre edilmiştir. İşlem basamakları Şekil 3.23'de gösterilmiştir. Kör için yukarıda yapılan işlemler yağ örneği konmadan yapılmıştır. Harcanan 1 mL 0,1 N tiyosülfat 0,01296 g iyoda eşdeğerdir.

$$iyot\ sayısı = \frac{[(V_2 - V_1) \times 0,01269 \times 100]}{m}$$

V_2 = Kör için harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL)

V_1 = Örnek ile yapılan deney için harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL)

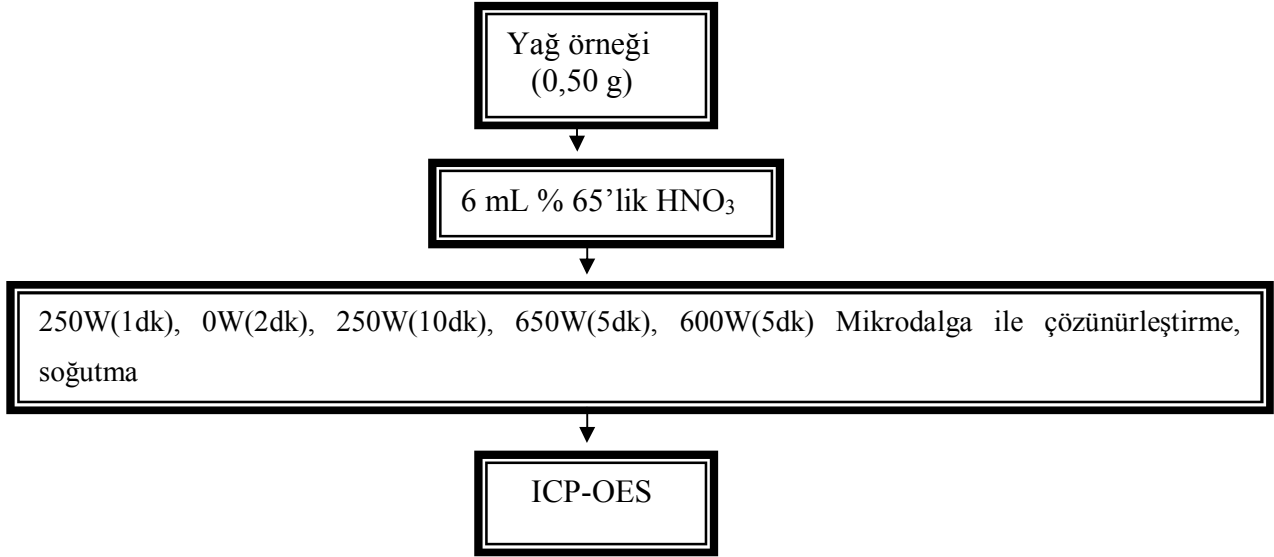
m = alınan örnek miktarı (g)



Şekil 3.23. İyot sayısı tayini işlem basamakları

3.11. Bazı Metal İçeriklerinin Belirlenmesi

Yağ örneklerindeki metal içeriklerinin AOCS 999.1 standart metodu ile yapılmıştır [78]. Bunun için öncelikle 0.50 g yağ örnekleri tartılarak ve 6 mL % 65'lik HNO₃ ilave edilmiştir. Elde edilen karışım mikrodalga fırında (Milistone 1200 MEGA) aşağıda belirtilen program uygulanarak parçalandı. Bütün cam malzemeler kullanılmadan önce % 1'lik nitrik asitle temizlenmiştir. Cihazın çalışma şartları Çizelge 3.5'de belirtildiği gibidir. Yağlarda bulunan bazı metallerin belirlenmesi işlem basamakları Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24. ICP-OES analizi için işlem basamakları

ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2100 DV) ölçümlerinde ICPmulti VI sulu standardı kullanılmıştır. Bu standart içinde mineral içerikleri; Demir 0,934 mg/L, Çinko 0,918 mg/L, Magnezyum 0,094 mg/L ve Kalsiyum 9.33 mg/L dir. Her bir mineral için kalibrasyon grafikleri çizilerek örnek miktarı hesaplanmıştır. Kör olarak % 0.3'lük HNO₃ çözeltisi kullanıldı. Analiz için kullanılan plazma şartları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

3.12. İstatistiksel Analiz

Her bir deney en az 3 tekrarlı olarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar “SPSS 9.0” paket programıyla değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar arasındaki farkların istatistiksel önem düzeyleri “One way ANOVA (Analysis of variances)” testi ve “DUNCAN” post testiyle belirlenmiştir. Örnek bir istatistik tablosu EK 1'de verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. % Yağ oranları

Soxhlet ekstraksiyonu ile belirlenen % yağ oranları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. İncelenen tohum ve çekirdeklerin % yağ oranlarının $30,31 \pm 0,27$ ile $43,12 \pm 0,34$ arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.1. Analizlenen tohum ve çekirdeklerin % yağ oranları ($\% \pm s$) (n=5)

Yağ örneği	% yağ oranı $\pm s$
Erik çekirdeği yağı	$38,02 \pm 0,42$
Kiraz çekirdeği yağı	$32,03 \pm 0,36$
Vişne çekirdeği yağı	$36,08 \pm 0,05$
Dut çekirdeği yağı	$30,31 \pm 0,27$
Kavun çekirdeği yağı	$31,82 \pm 1,71$
Isırgan tohumu yağı	$30,68 \pm 1,78$
Kenevir tohumu yağı	$31,48 \pm 1,19$
Turp tohumu yağı	$42,64 \pm 1,36$
Menengiç tohumu yağı	$43,12 \pm 0,34$
Defne tohumu yağı	$36,82 \pm 0,36$

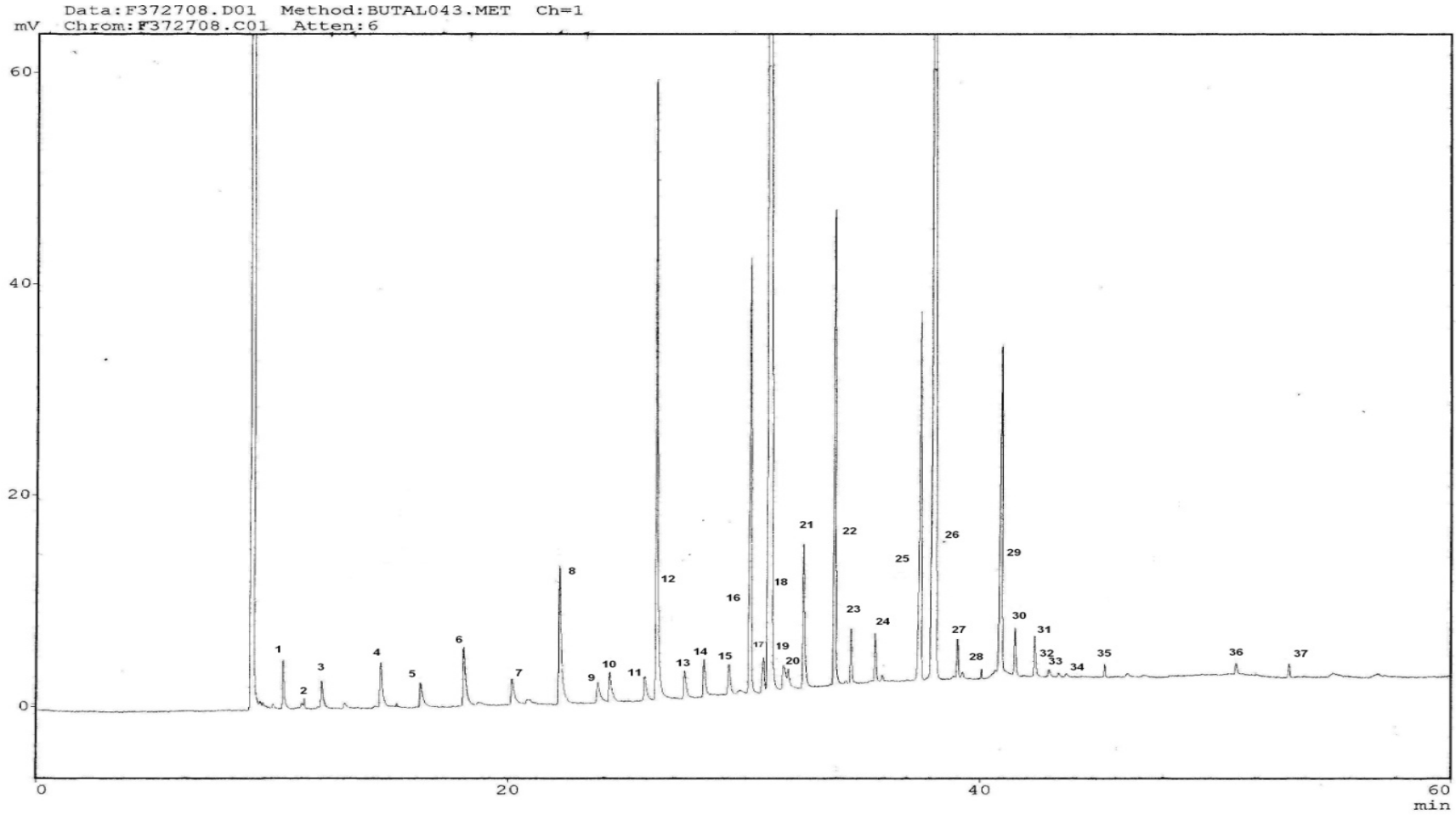
4.2. Yağ asidi Bileşenleri

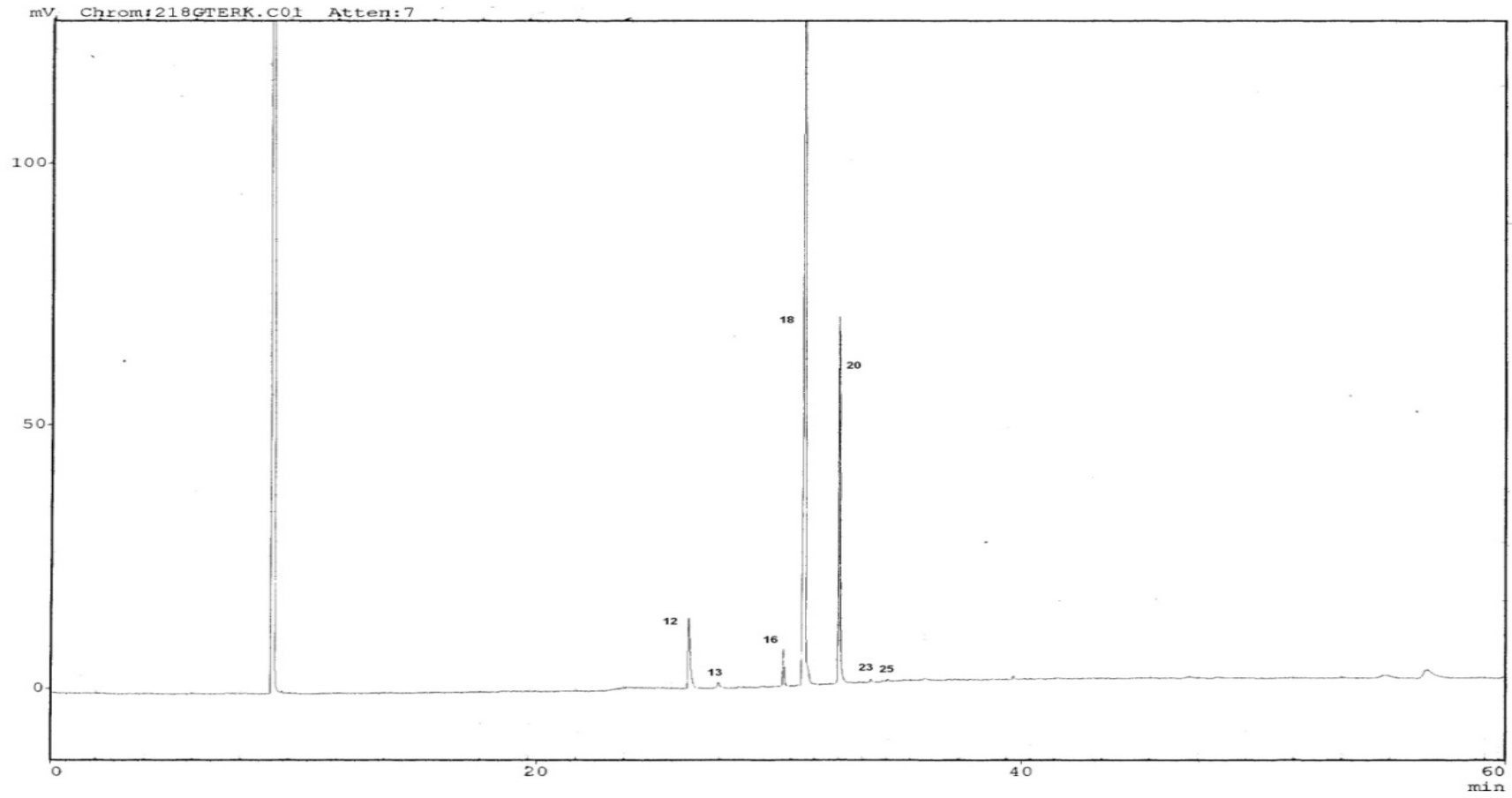
Yağ asidi analizinde dış standart olarak kullanılan 37 yağ asidi metil esteri karışımının GC-FID cihazından alınan kromatogramı Şekil 4.1'de görülmektedir. İncelenen yağlara ait GC-FID kromatogramları Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11'de gösterilmiştir.

İncelenen yağlara ait yağ asidi bileşenleri ve dağılımları Çizelge 4.2a ve 4.2b'de gösterilmiştir. Oleik asit (C18:0) içerikleri bakımından yağlar büyükten küçüğe doğru sırasıyla, % $67,34 \pm 0,67$ erik çekirdeği yağı, % $50,59 \pm 0,82$ menengiç tohumu yağı, %

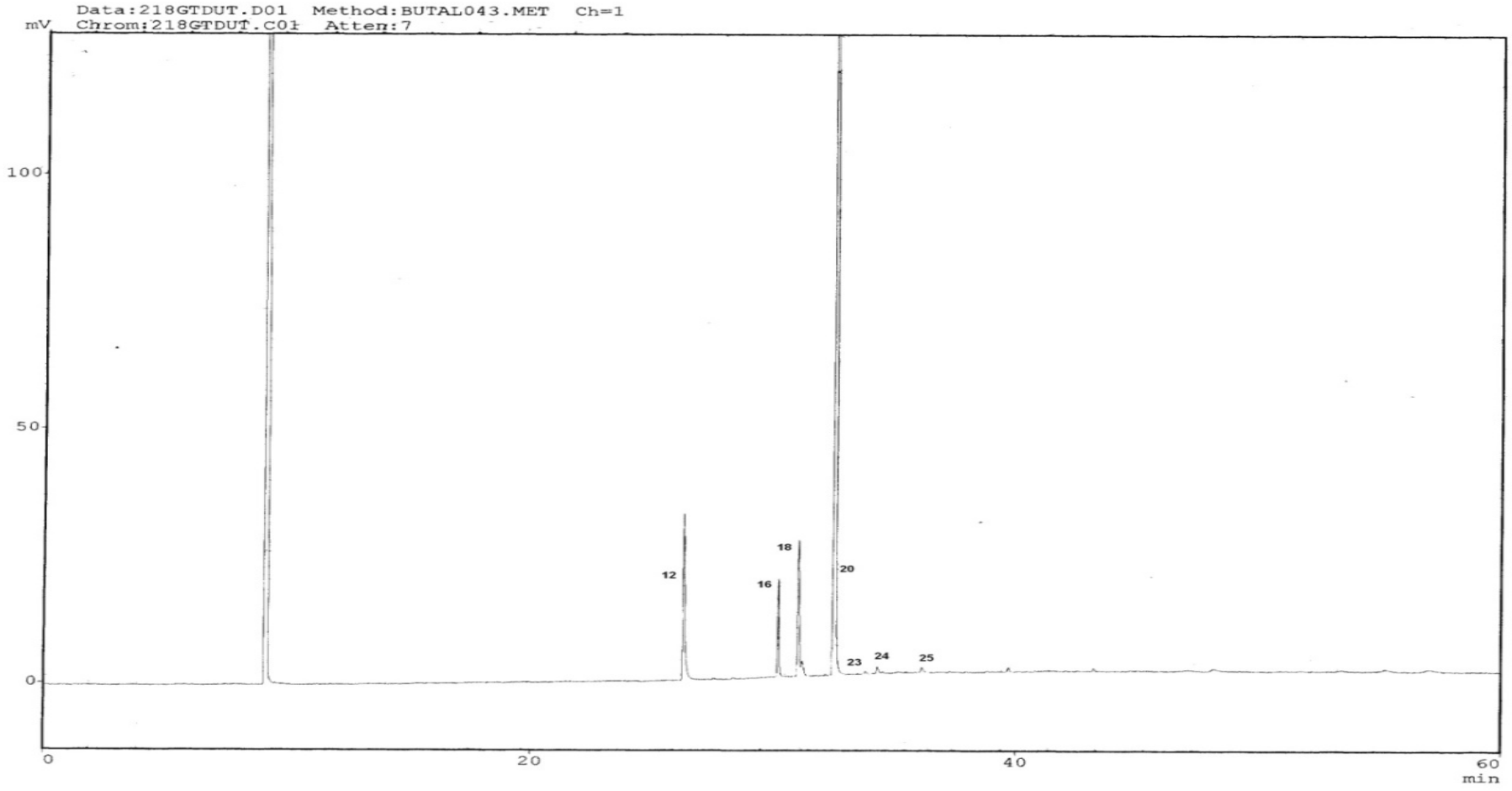
45,82±0,08 vişne çekirdeği yağı, % 42,91±0,10 kiraz çekirdeği yağı, % 19,88±0,02 ısırgan ve % 19,09±1,01 turp tohumu yağı, % 15,63±0,04 ile kavun çekirdeği yağı, % 10,55±0,19 ile kenevir tohumu, % 8,06±0,02 ile dut çekirdeği yağı olarak belirlenmiştir ($p<0,05$). Isırgan ve turp tohumu yağları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$). Linoleik asit içeriği büyükten küçüğe doğru sırasıyla %77,55±0,09 dut çekirdeği yağı, % 66,37±0,106 kavun çekirdeği ve % 66,12±0,071 ısırgan tohumu yağı %55,485±0,12 kenevir tohumu yağı, % 41,84±0,14 vişne çekirdeği yağı, % 40,67±0,41 kiraz çekirdeği yağı, % 23,39±0,50 erik çekirdeği yağı, % 19,885±0,20 menengiç tohumu yağı, % 19,06±0,05 defne yağı ve % 10,09±0,76 oranı ile turp tohumu yağı gelmektedir ($p<0,05$). Kavun çekirdeği ve ısırgan tohumu yağları arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$). Yağ asidi dağılımında linoleik yağ asidi dağılımları için büyükten küçüğe bir sıralama yapacak olursak; dut> ısırgan, kavun>kenevir>vişne>kiraz>erik>menengiç>defne>turp tohumu şeklinde sıralanmaktadır ($p<0,05$). Linolenik yağ asidi dağılımı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; % 21,515±0,14 kenevir tohumu yağı, % 7,025±0,91 turp tohumu yağında en az % 0,16±0,00 vişne ve % 0,455±0,02 dut çekirdeği yağında tespit edilmiştir ($p<0,05$). Erusik asit % 40,83±1,484 oranı ile sadece turp tohumu yağında bulunmaktadır.

Şekil 4.1. Yağ asidi metil esteri (37 tane yağ asidi) karışımının GC-FID kromatogramı [(1) C4:0, (2) C6:0, (3) C8:0, (4)C10:0, (5) C11:0, (6) C12:0, (7) C13:0, (8) C14:0, (9) C14:1, (10) C15:0,(11) C15:1, (12) C16:0,(13) C16:1, (14) C17:0,(15) C17:1, (16) C18:0, (17) C18:1n9t, (18) C118:1n9c, (19) C18:2n6t, (20) C18:2n6c, (21) C20:0, (22) C18:3n6, (23) C20:1, (24) C18:3n3, (25) C21:0, (26) C20:2, (27) C22:0, (28) C2020:3n6, (29) C22:1n9, (30) C20.3n3, (31) C20:4n6, (32) C23:0, (33) C22.2, (34) C24:0, (35) C20:5n3, (36)C24:1, (37)C22.6n3]

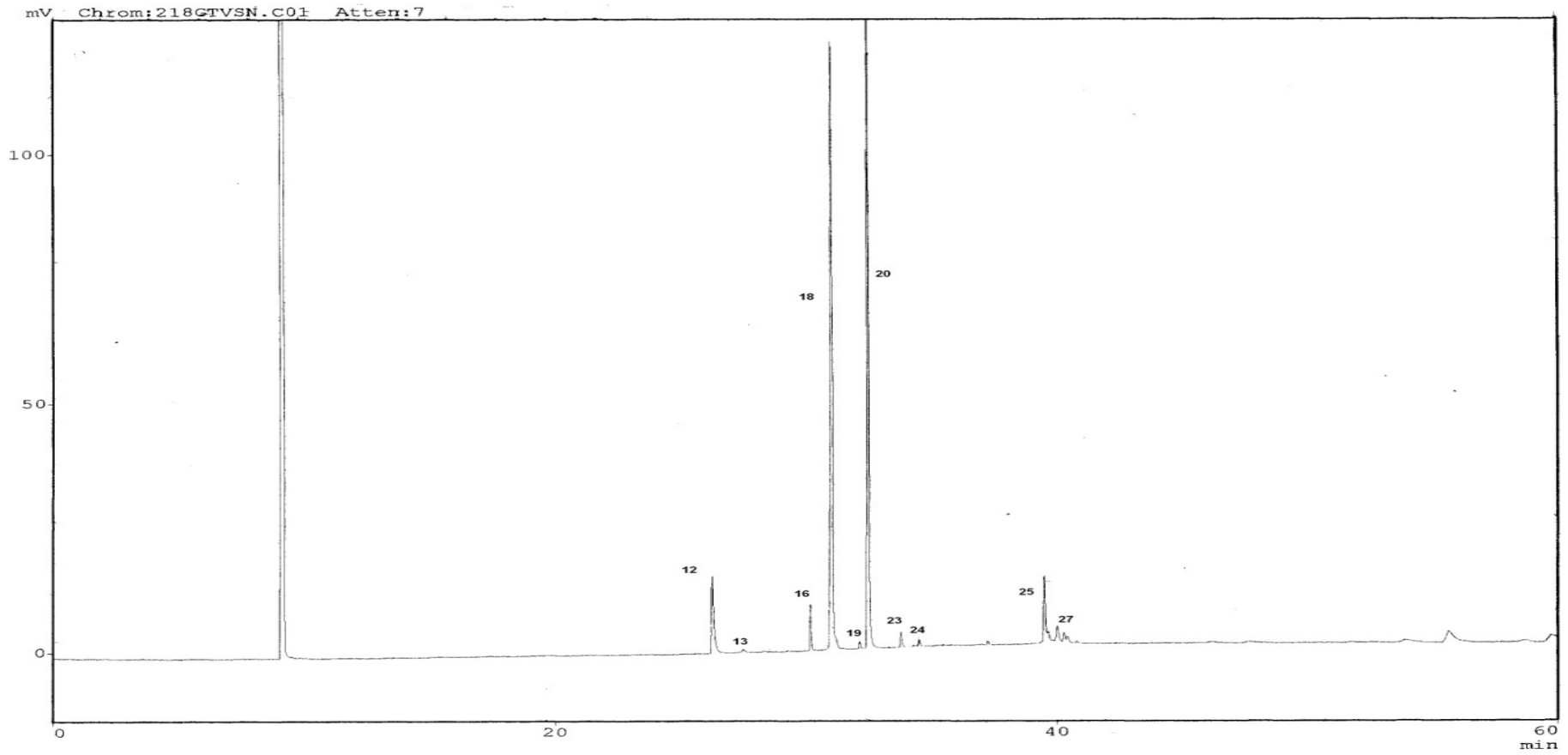




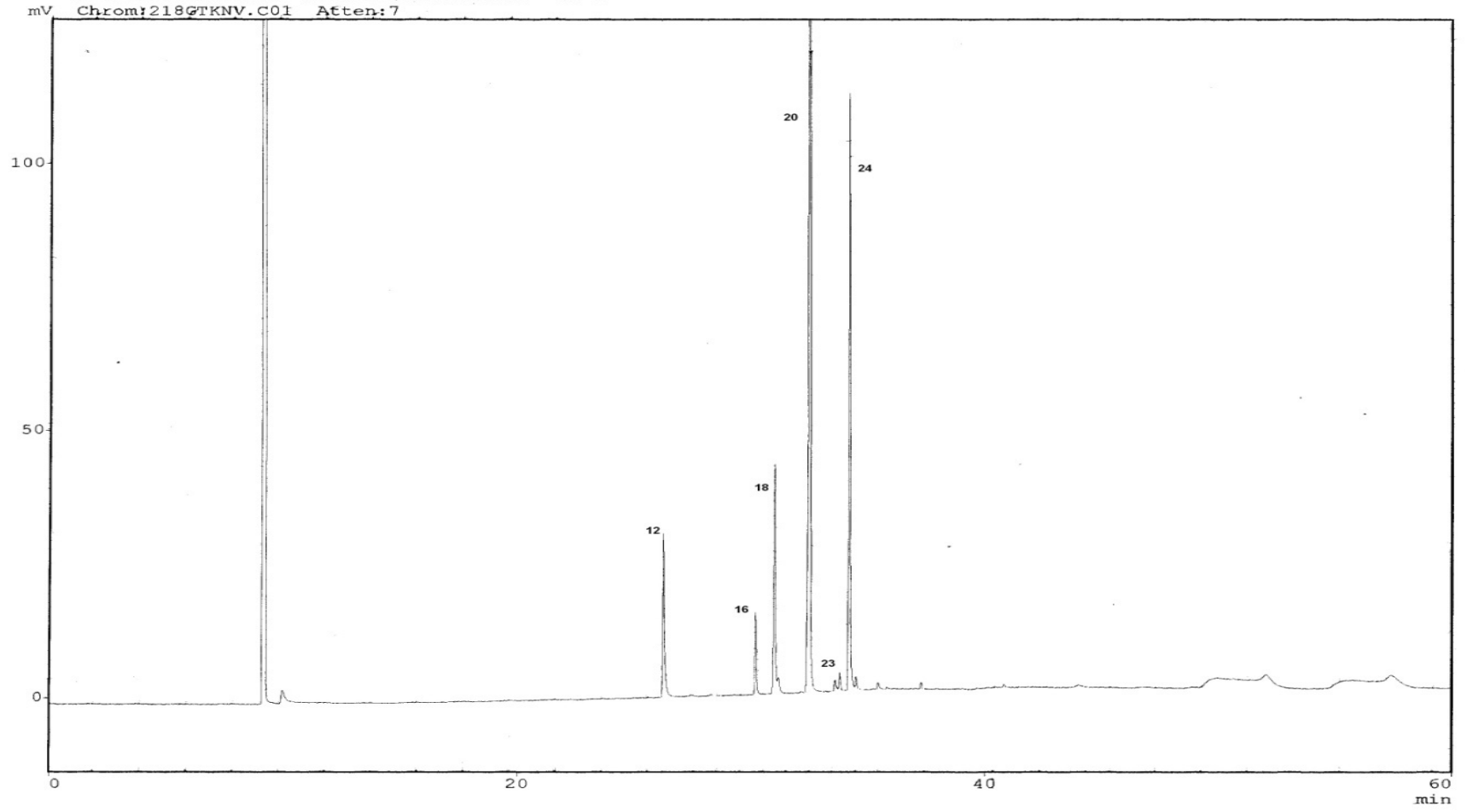
Şekil 4.2. Erik çekirdeği yağna ait GC-FID kromatogramı.



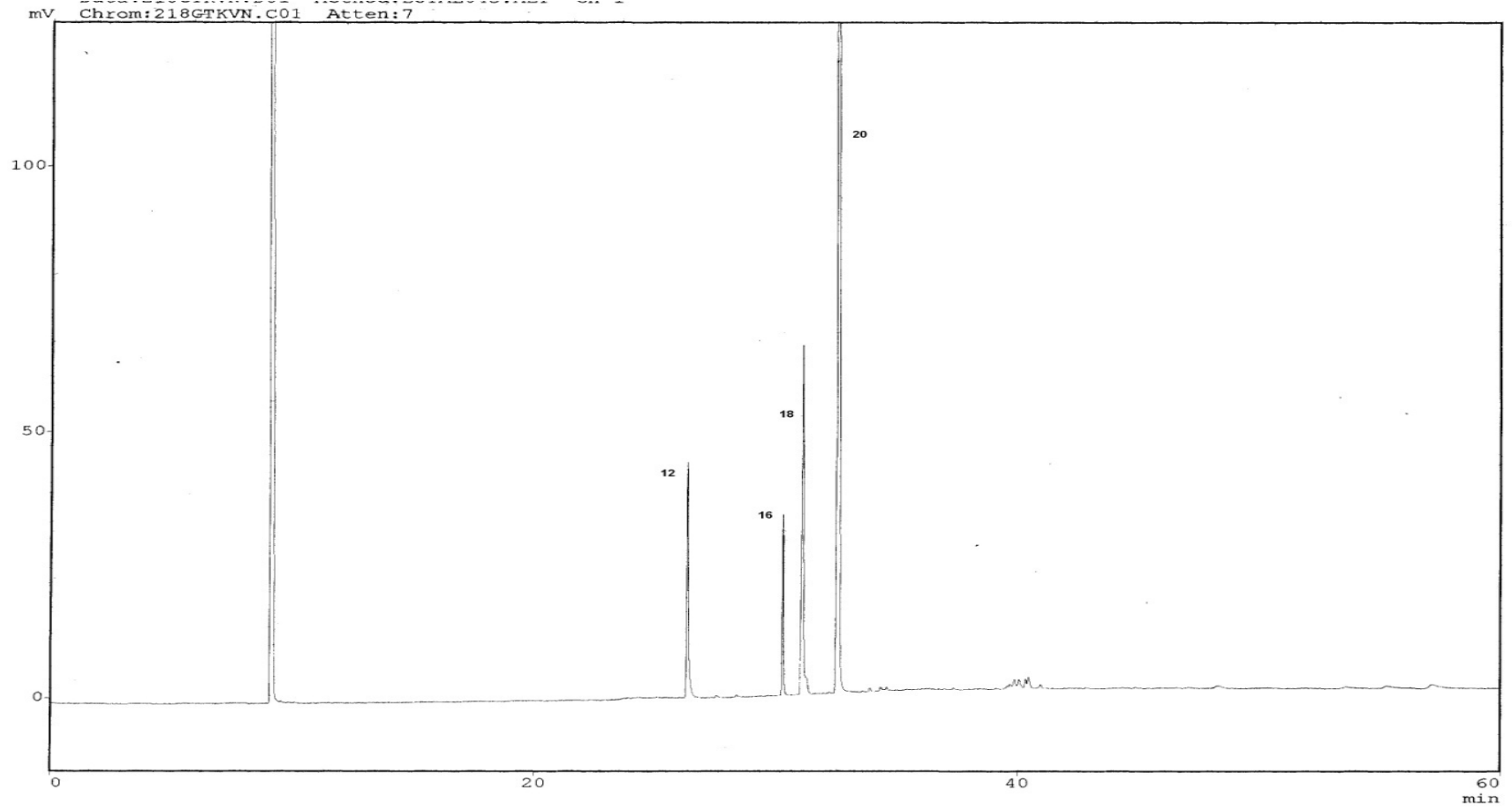
Şekil 4.3. Dut çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı



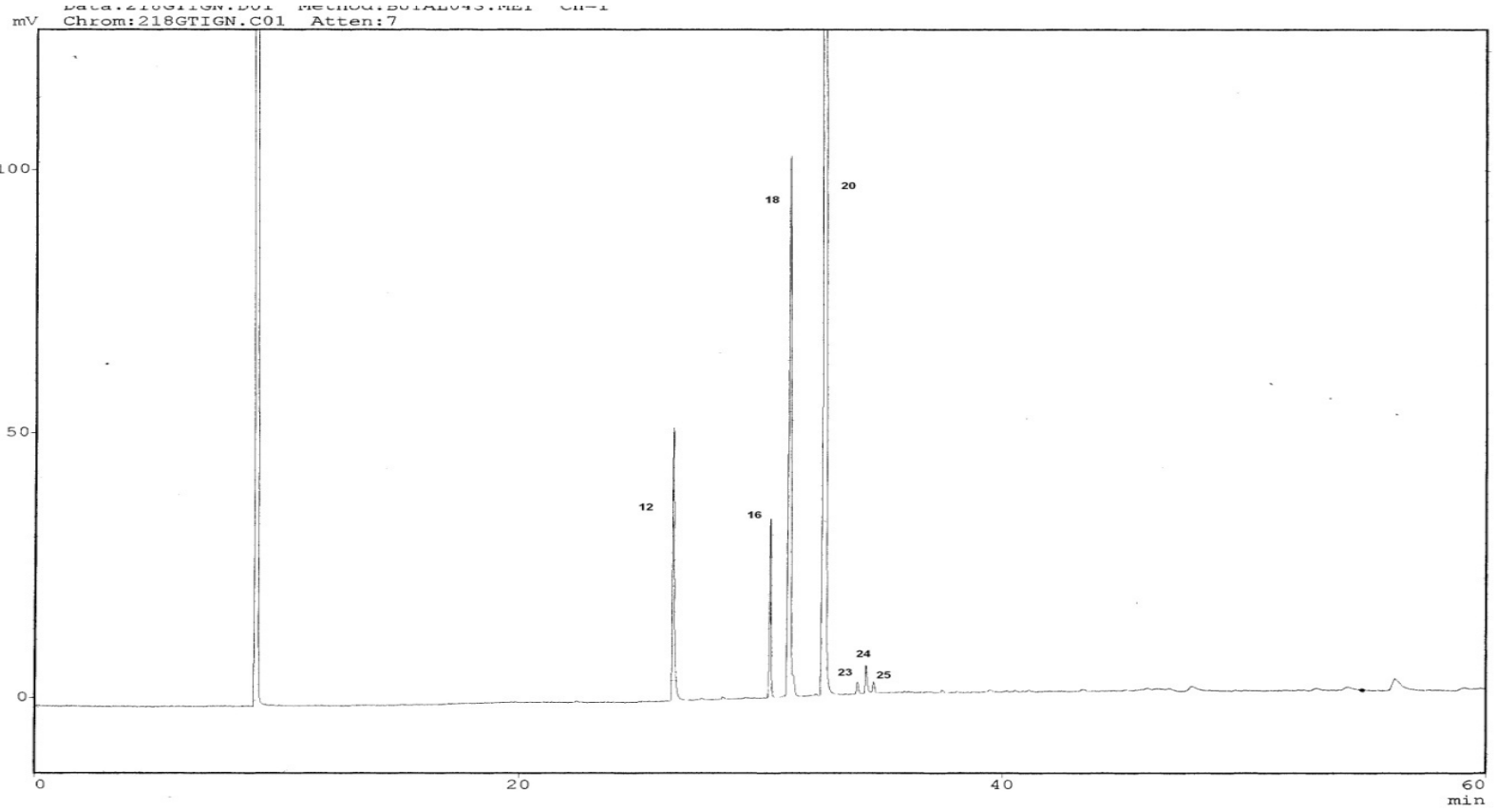
Şekil 4.4. Vişne çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı



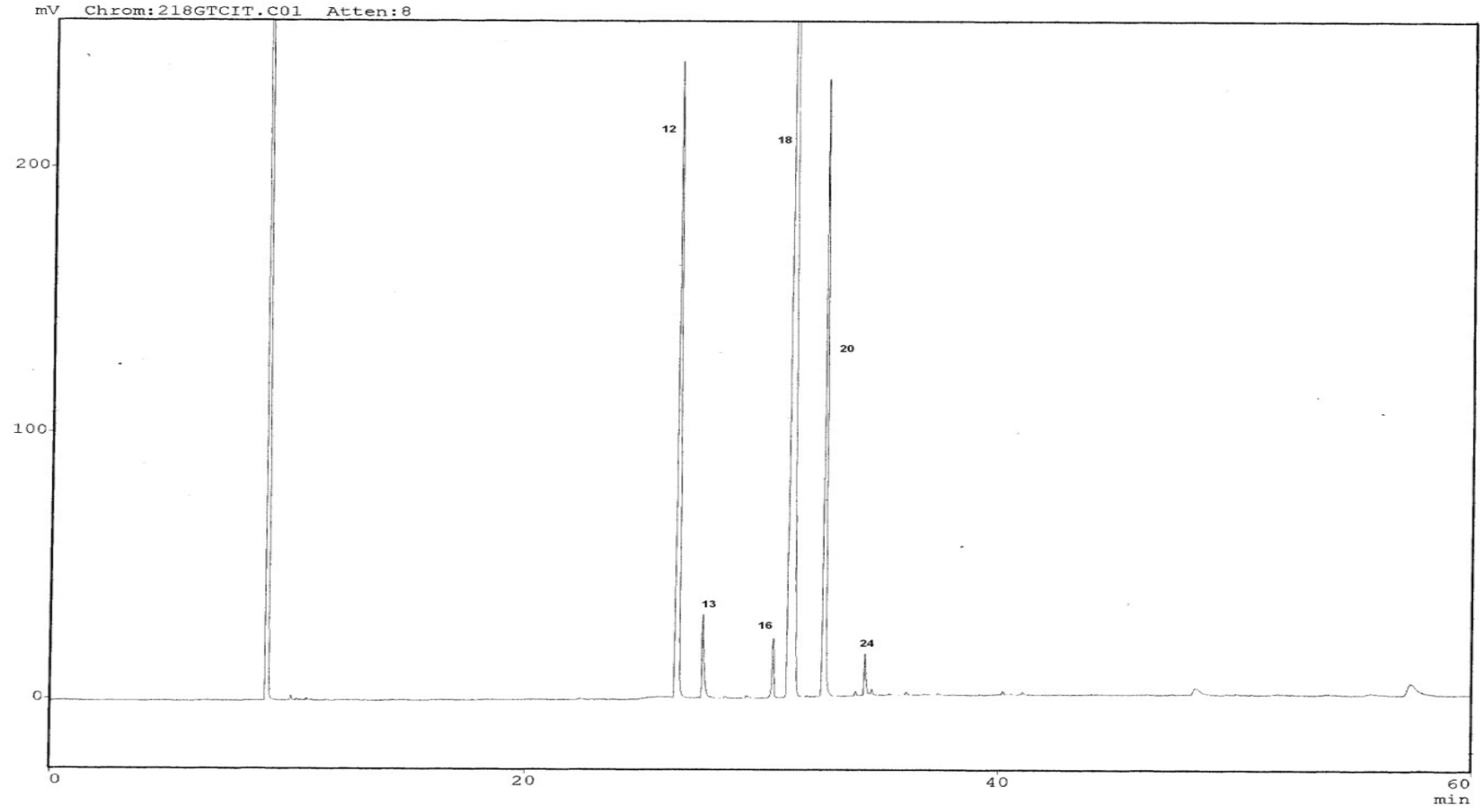
Şekil 4.5. Kenevir tohumu yağına ait GC-FID kromatogramı



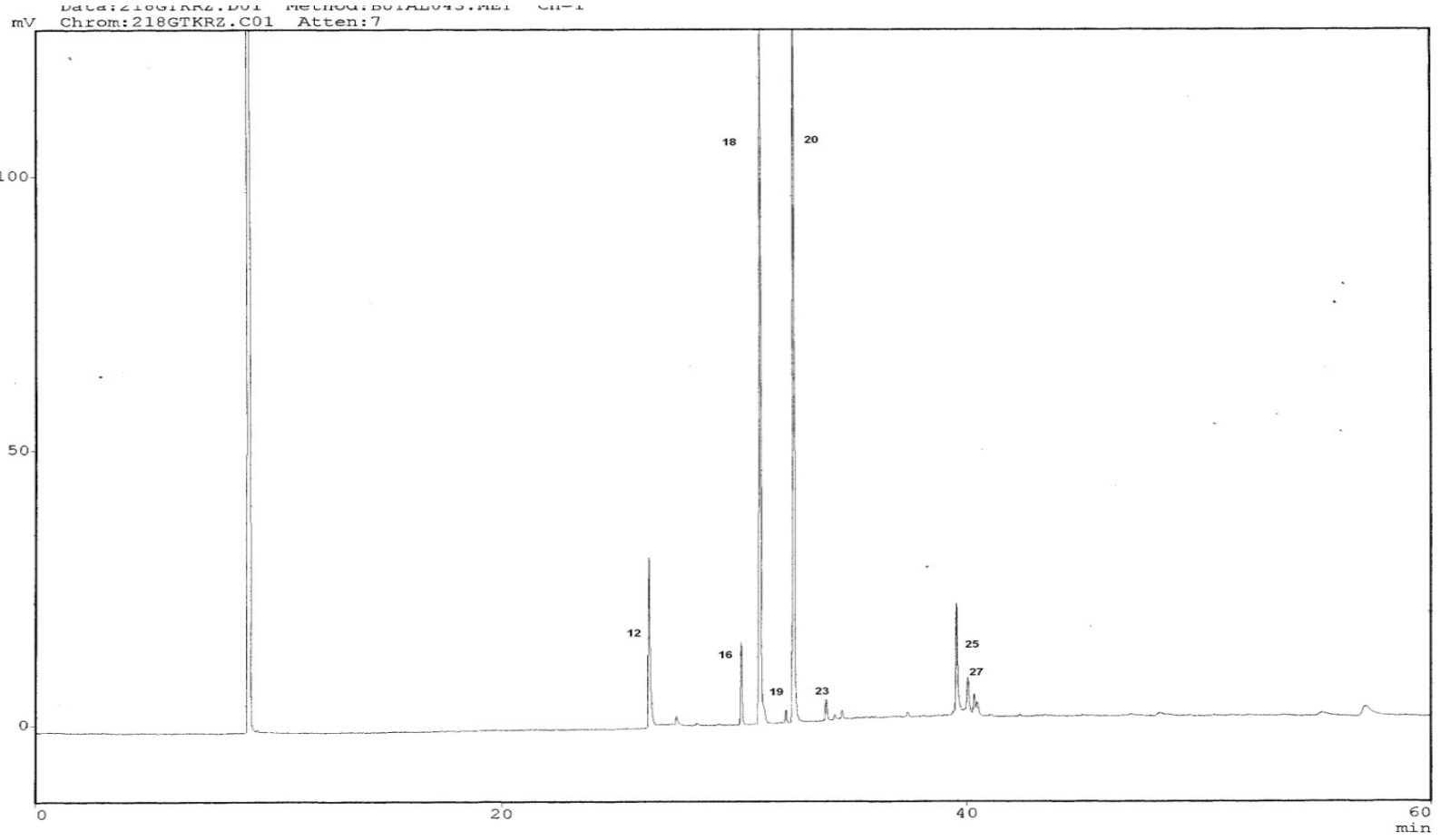
Şekil 4.6. Kavun çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı



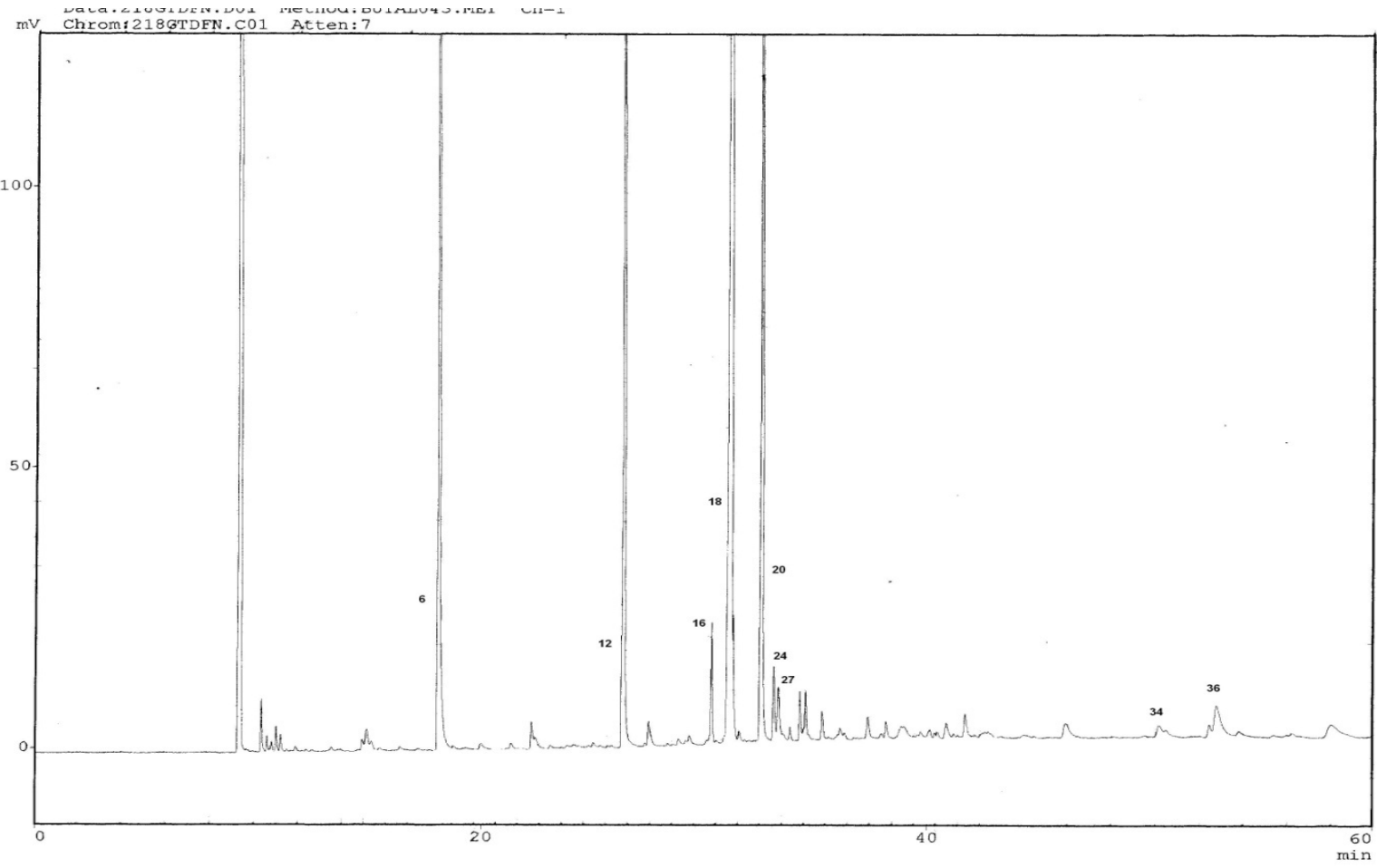
Şekil 4.7. Isırgan tohumu yağına ait GC-FID kromatogramı



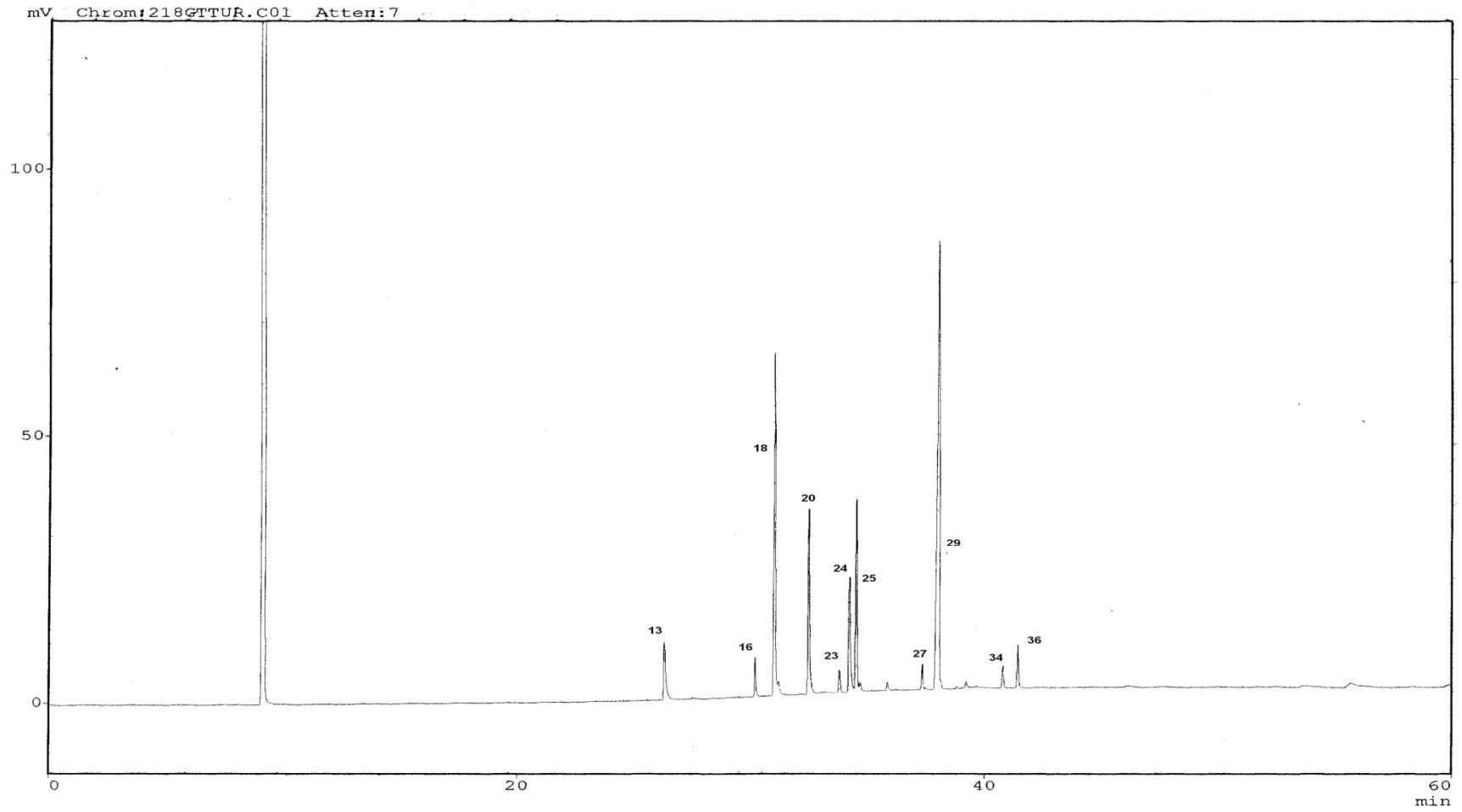
Şekil 4.8. Menengiç yağına ait GC-FID kromatogramı



Şekil 4.9. Kiraz çekirdeği yağına ait GC-FID kromatogramı



Şekil 4.10. Defne yağına ait GC-FID kromatogramı



Şekil 4.11. Turp tohumu yağına ait GC-FID kromatogramı

Yağ asidi Bileşimi	Erik çekirdeği yağı	Kiraz çekirdeği yağı	Vişne çekirdeği yağı	Dut çekirdeği yağı	Kavun çekirdeği yağı
Kaprik asit (C6:0)	-	-	-	-	-
Laurik asit(C12:0)	-	-	-	-	-
Tridekanoik asit(C13:0)	-	-	-	-	-
Miristik asit (C14:0)	-	-	-	-	-
Palmitik asit(C16:0)	6,07±0,01	9,67±0,03	6,94±0,03	9,48±0,09	9,29±0,04
Palmitoleik asit(C16:1)	0,56±0,01	0,55±0,02	0,32±0,02	-	-
Heptadekanoik asit(C17:0)	-	0,15±0,01	-	-	0,1±0,01
<i>Ci-s</i> 10-heptadekanoik asit(C17:1)	-	-	-	-	-
Stearik asit(C18:0)	2,01±0,02	3,52±0,07	2,57±0,03	4,01±0,04	5,6±0,05
Oleik asit(C18:1n9c)	67,34±0,67	42,90±0,10	45,82±0,08	8,05±0,02	15,63±0,04
Linoalidik asit(C18:2n6t)	-	0,52±0,02	0,43±0,00	-	-
Linoleik asit(C18:2n6c)	23,39±0,50	40,67±0,41	41,84±0,14	77,55±0,09	66,12±0,07
Cis-11-Ekosoik asit (C20:0)	0,22±0,01	1,2±0,05	0,97±0,00	0,16±0,01	0,15±0,01
Linolenik asit(C18:3n3)	-	0,29±0,01	0,16±0,00	0,45±0,02	0,19±0,03
γ -linolenik(C18:3n6)	-	-	-	-	-
Henekosoik asit(C21:0)	0,22±0,16	0,47±0,03	0,33±0,16	0,08±0,01	0,17±0,05
Behenik asit(C22:0)	-	0,31±0,02	0,22±0,01	-	-
Erusik asit((C22:1n9)	-	-	-	-	-
Ligroserik asit(C24:0)	-	-	-	-	0,215±0,01
Nervonik asit(C24:1)	-	-	-	-	-

Çizelge 4.2a. Analizlenen yağ örneklerinin % yağ asidi bileşimleri(% ± s) (n=3)

-:tayin sınırı altında

Yağ asidi Bileşimi	Isırgan tohumu yağı	Turp tohumu yağı	Kenevir tohumu yağı	Menengiç tohumu yağı	Defne tohumu yağı
Kaprik asit (C6:0)	-	-	-	-	1,01±0,08
Laurik asit(C12:0)	-	-	-	-	17,31±0,66
Tridekanoik asit(C13:0)	-	-	-	-	0,33±0,06
Miristik asit (C14:0)	0,06±0,01	-	-	-	0,88±0,04
Palmitik asit(C16:0)	7,57±0,04	4,08±0,33	7,06±0,11	23,34±1,03	17,53±0,02
Palmitoleik asit(C16:1)	0,06±0,01	-	-	2,61±0,07	0,72±0,04
Heptadekanoik asit(C17:0)	0,08±0,01	-	0,09±0,01	0,07±0,01	-
<i>Ci-s</i> 10-heptadekanoik asit(C17:1)	-	-	-	0,11±0,01	-
Stearik asit(C18:0)	4,11±0,01	1,805±0,04	2,77±0,09	1,51±0,02	1,80±0,13
Oleik asit(C18:1n9c)	19,88±0,02	19,08±1,01	10,55±0,19	50,58±0,82	36,41±0,38
Linoalidik asit(C18:2n6t)	-	-	-	-	-
Linoleik asit(C18:2n6c)	66,37±0,10	10,09±0,76	55,48±0,12	19,88±0,20	19,06±0,05
Cis-11-Ekosoik asit (C20:0)	0,37±0,01	1,14±0,04	0,66±0,01	0,13±0,01	-
Linolenik asit(C18:3n3)	0,82±0,01	7,02±0,91	21,51±0,14	1,13±0,01	1,99±0,01
γ -linolenik(C18:3n6)	-	-	0,54±0,02	-	-
Henekosoik asit(C21:0)	0,34±0,01	10,31±1,18	0,42±0,14	0,19±0,01	0,74±0,19
Behenik asit(C22:0)	0,11±0,01	1,16±0,31	0,22±0,00	0,05±0,01	0,83±0,25
Erusik asit((C22:1n9)	-	40,83±1,48	-	-	-
Ligroserik asit(C24:0)	-	1,24±0,01	-	-	0,56±0,12
Nervonik asit(C24:1)	-	2,37±0,09	-	-	0,82±0,07

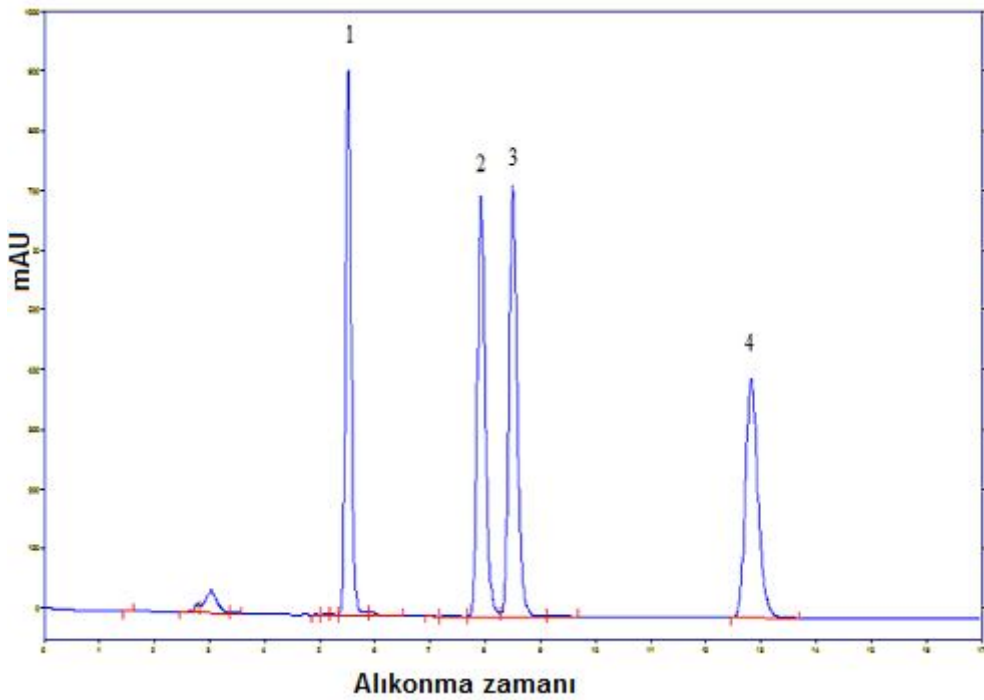
Çizelge 4.2b.Analizlenen yağ örneklerinin % yağ asidi bileşimleri(% ± s) (n=3)

-:tayin sınırı altında

Linoleik asit içeriği büyükten küçüğe doğru sırasıyla %77,55±0,09 dut çekirdeği yağı, % 66,37±0,106 kavun çekirdeği ve % 66,12±0,071 ısırgan tohumu yağı %55,485±0,12 kenevir tohumu yağı, % 41,84±0,14 vişne çekirdeği yağı, % 40,67±0,41 kiraz çekirdeği yağı, % 23,39±0,50 erik çekirdeği yağı, % 19,885±0,20 menengiç tohumu yağı, % 19,06±0,05 defne yağı ve % 10,09±0,76 oranı ile turp tohumu yağı gelmektedir ($p<0,05$). Kavun çekirdeği ve ısırgan tohumu yağları arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$). Kısaca, elde edilen yağların yağ asidi dağılımında Linoleik yağ asidi dağılımları için büyükten küçüğe bir sıralama yapacak olursak; dut>ısırgan≈kavun>kenevir>vişne>kiraz>erik>menengiç>defne>turp sıralanmaktadır ($p<0,05$). Linolenik yağ asidi dağılımı büyükten küçüğe doğru sırasıyla; % 21,515±0,14 kenevir tohumu yağı, % 7,025±0,91 turp tohumu yağında en az % 0,16±0,00 vişne ve % 0,455±0,02 dut çekirdeği yağında tespit edilmiştir ($p<0,05$). Erik çekirdeği yağında Linolenik asit tanımlanmamıştır. Erusik asit % 40,83±1,484 oranı ile sadece turp tohumu yağında bulunmaktadır ($p<0,05$).

4.3. Tokoferol Analizi

Karakterizasyonu yapılan yağ örneklerindeki tokoferol izomerleri standartlarına ait kromatogram Şekil 4.12' de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Tokoferol izomerleri standartlarına ait HPLC kromatogramı (1:α, 2:β, 3:γ, 4:δ tokoferol)

Analizi yapılan yağ örneklerinde belirlenen tokoferol izomerleri miktarları Çizelge 4.3’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.3. Analizlenen yağ örneklerinin tokoferol izomerleri miktarları (mg/kg yağ±s) (n=3)

Yağ örnekleri	Tokoferol izomerleri			
	α -tokoferol	β -tokoferol	γ -tokoferol	δ -tokoferol
Dut çekirdeği yağı	33,02±1,55	47,92±0,23	169,75±0,17	1354,25±17,91
Erik çekirdeği yağı	92,08±2,00	7,13±0,06	614,54±13,61	24,37±0,06
Kavun çekirdeği yağı	67,29±0,17	-	465,25±2,00	8,71±0,76
Vişne çekirdeği yağı	74,70±0,5	-	579,96±5,24	36,54±0,17
Kiraz çekirdeği yağı	110,46±1,01	16,67±0,35	605,04±2,77	22,04±0,53
Kenevir tohumu yağı	25,58±0,58	5,96±0,05	597,91±12,14	39,71±1,47
Menengiç tohumu yağı	102,21±1,01	54,04±0,65	63,54±4,65	13,79±1,94
Turp tohumu yağı	28,66±0,23	12,41±0,72	545,67±15,55	12,41±0,12
Isırgan tohumu yağı	34,96±0,29	-	372,29±1,17	3,80±0,17
Defne tohumu yağı	28,96±3,23	313,96±0,05	45,33±0,94	3,29±0,41

- tayin sınırının altında

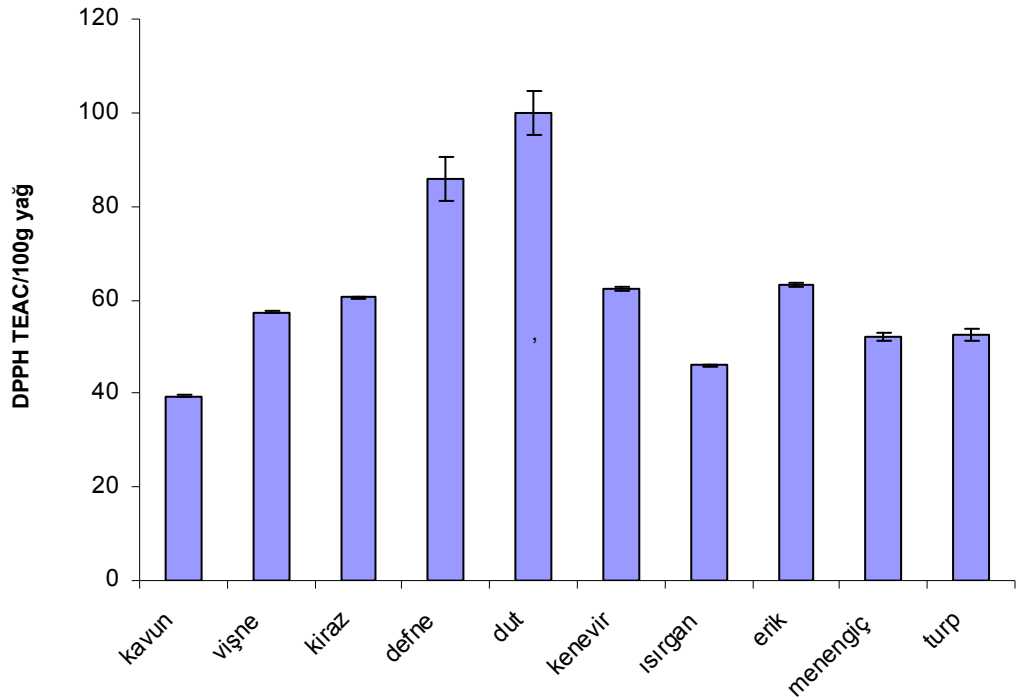
Analizi yapılan yağ örneklerinde yağlarda α -tokoferol içeriği en fazla olan yağlar sırasıyla 110,46±1.01 ve 102,21±1.01 mg/kg yağ oranları ile kiraz çekirdeği ve menengiç tohumu yağlarıdır. İstatistiksel olarak bu yağların α -tokoferol içerikleri bakımından önemli bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$). Daha sonra α -tokoferol içerikleri bakımından yağlar büyükten küçüğe doğru sırasıyla erik, vişne, kavun, ısırgan, dut, defne ve turp tohumu yağları gelmektedir ($p<0,05$). β -tokoferol içeriği en fazla olan yağ 313,96 ± 0,05 mg/kg yağ içeriği ile defne tohumu yağıdır. Daha sonra büyükten küçüğe doğru sırasıyla menengiç, dut, kiraz, turp, erik, kenevir tohumu yağları gelmektedir

($p<0,05$). ısırgan tohumu, kavun ve vişne çekirdeği yağlarında β -tokoferol tanımlanamamıştır. γ -tokoferol içeriği en fazla olan yağlar erik, kiraz çekirdeği ve kenevir tohumu yağlarıdır. Bu yağların γ -tokoferol içerikleri bakımından istatistiksel olarak önemli bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$). γ -tokoferol içerikleri daha sonra büyükten küçüğe doğru sırasıyla vişne, turp, kavun, ısırgan, dut, menengiç ve defne tohumu yağları gelmektedir ($p<0,05$). Yağların δ -tokoferol içerikleri bakımından fazla 1354,25 \pm 17,91 mg/kg yağ olarak dut çekirdeği yağında tespit edilmiştir. Daha sonra büyükten küçüğe doğru sırasıyla kenevir, vişne, erik, kiraz, menengiç, turp, kavun, ısırgan ve defne tohumu yağları gelmektedir ($p<0,05$).

4.4. Antioksidan Aktivite Testleri

4.4.1 DPPH Testi

DPPH radikali süpürme gücü bakımından, analizlenen yağlara ait sonuçlar Şekil 4.13'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda dut çekirdeği yağı 99,83 \pm 4,65 mg Trolox/gram yağ değeri ile en yüksek antioksidan aktivite değeri göstermiştir ($p<0,05$).

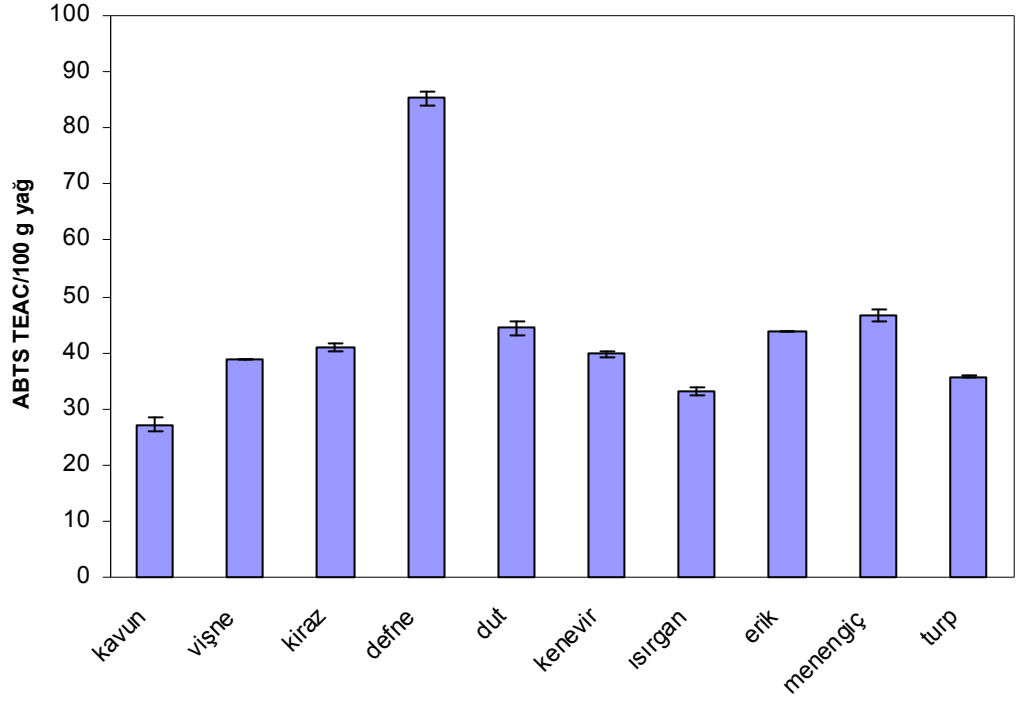


Şekil 4.13. Analizlenen yağ örneklerinin DPPH radikal süpürme güçleri.(TEAC: 100 g yağın miligram trolox eşdeğeri DPPH radikal süpürme gücü.)(n=3)

Daha sonra büyük değerde küçüğe doğru sırasıyla; defne tohumu 85,79±4,81 mg Trolox/100g yağ, erik çekirdeği 63,24±0,40 mg Trolox/100g yağ, kenevir tohumu 62,37±0,32 mg Trolox/100 gr yağ, kiraz çekirdeği 60,52±0,144 mg Trolox/100g yağ, vişne çekirdeği 57,40±0,22 mg Trolox/100g yağ, turp tohumu 52,62±1,16 mg Trolox/100gr yağ, menengiç tohumu 52,13 ±0,75 mg Trolox/100g yağ, ısırgan tohumu 46,01±0,22 mg Trolox/100g yağ, kavun çekirdeği yağı 39,39±0,28 mg Trolox/100g yağ olarak belirlenmiştir ($P<0,05$).

4.4.2. ABTS testi

ABTS radikal süpürme gücüne ait sonuçlar Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek değerden en küçük değere doğru sırasıyla; defne tohumu 85,28±1,16 mg trolox/100g yağ, menengiç tohumu 46,53±1,15 mg trolox /100 g yağ, dut çekirdeği 44,36±1,15 mg trolox/100 g yağ, erik çekirdeği 43,64±0,03 mg trolox/100g yağ, kiraz çekirdeği 40,92±0,88 mg trolox/100 g yağ, kenevir tohumu 39,69±0,46 mg trolox/100 g yağ, vişne çekirdeği 38,69±0,06 mg trolox/100 g yağ, turp tohumu 35,66±0,13 mg trolox/100 g yağ, ısırgan tohumu 33,18±0,69 mg trolox /100g yağ, kavun çekirdeği yağında 27,22±1,23 mg trolox/100g yağ olarak tespit edilmiştir ($p<0,05$). Bazı yağlar DPPH testine benzer aktivite gösterirken bazıları farklı sonuçlar vermiştir. DPPH testinde en yüksek radikal süpürme gücünü dut çekirdek yağı gösterirken ABTS testinde istatistiksel önem sırasına göre üçüncü sırada yer almaktadır. Buna karşın kavun çekirdeği yağı her iki testte de en düşük radikal süpürme gücüne sahiptir ($p<0,05$).

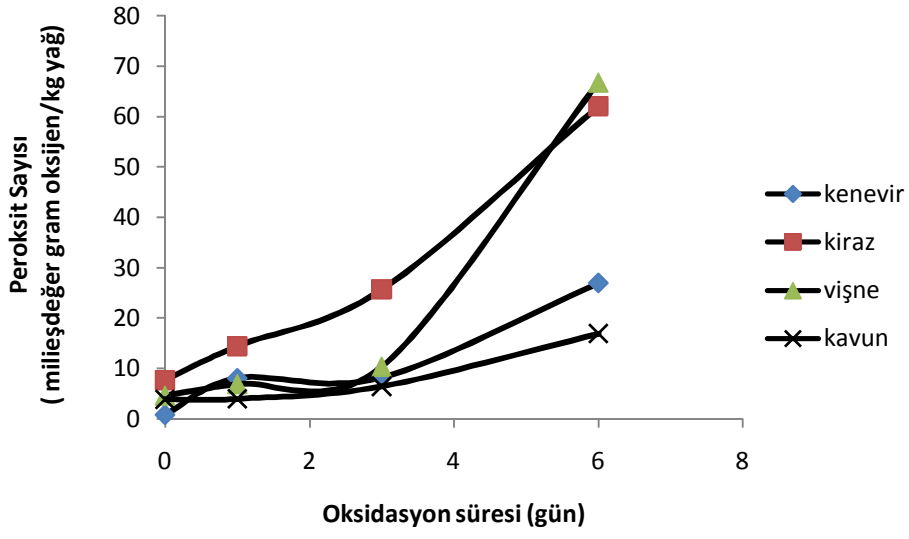


Şekil 4.14. İncelenen yağ örneklerinin ABTS radikal süpürme güçleri.(TEAC: 100 g yağın miligram trolox eşdeğeri ABTS radikal süpürme gücü.) (n=3)

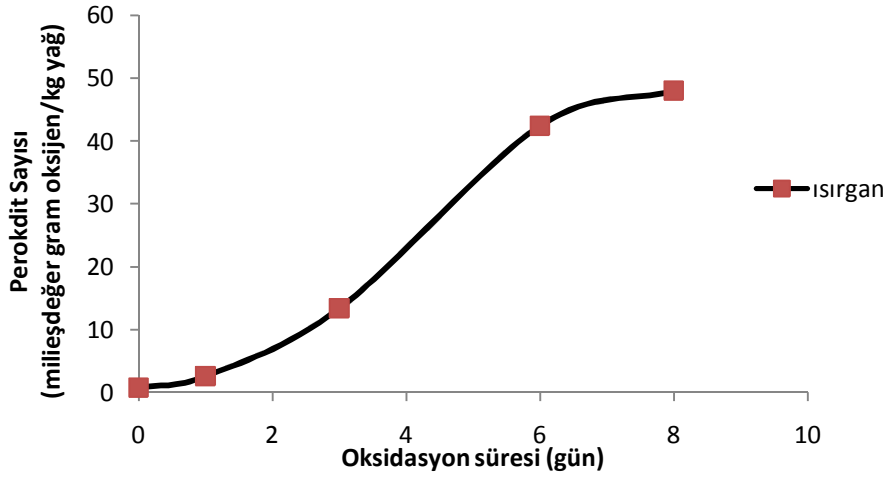
4.5. Oksidadif Stabilité Testleri

4.5.1. Peroksit Değeri

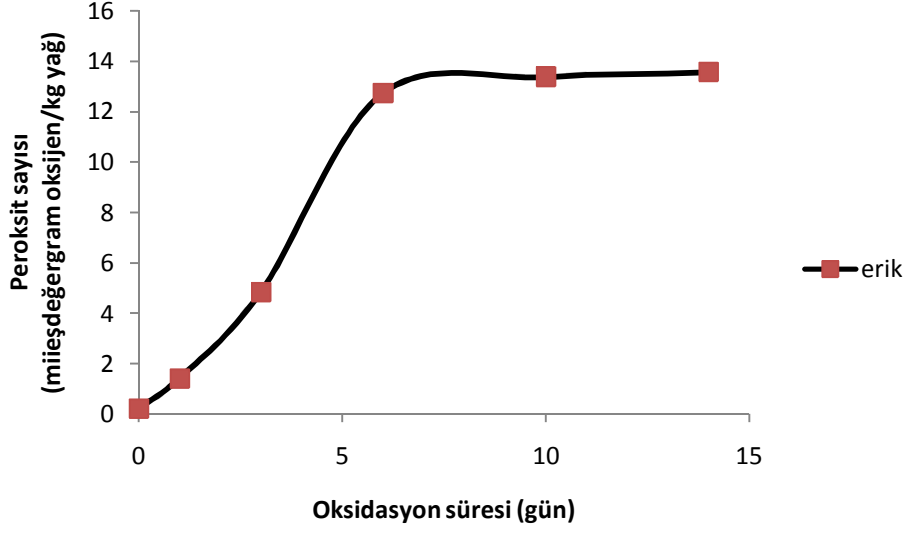
60 °C'lik fırında oksidasyona bırakılan yağ örneklerinin günlere göre peroksit sayılarındaki değışim Şekil 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20'de gösterilmektedir. Kiraz, vişne, kavun çekirdeğı ve kenevir tohumu yağlarının başlangıç ve 6.gün sonunda peroksit sayılarındaki değışim sırasıyla 7±0,36 ile 62±2,47, 4±0,00 ile 67±4.20 ve 1±0,64 ile 27±0.22 mili eşdeğér gram oksijen/kg yağ arasında değışmektedir. Erik çekirdeğı yağının başlangıçta ve 20.gün sonunda peroksit sayısındaki değışim 0,21±0,01 ile 32,55±0,48 mili eşdeğér gram/kg yağ arasındadır. Dut çekirdeğı ve menengiç tohumu yağının başlangıç ve 10.gün sonunda peroksit sayısındaki değışim sırasıyla 3,20±0,11 ile 34,22±0,03, 2,53±0,29 ile 25,69±1,37 mili eşdeğér gram oksijen /kg yağ, ısırgan tohumu yağının başlangıçta ve 8.günde peroksit sayısındaki değışim 0,85±0,16 ile 47,99±4,14 mili eşdeğér gram oksijen/kg yağ, turp tohumu yağının başlangıç ve 14.gün sonunda peroksit sayısındaki değışim 4,46±0,51 ile 28,22±6,01 mili eşdeğér gram/kg yağ ve defne tohumu yağının başlangıç ve 24.gün sonunda peroksit sayısındaki değışim 0,51±0,12 ile 39,58±4,77 mili eşdeğér gram/kg yağ arasındadır.



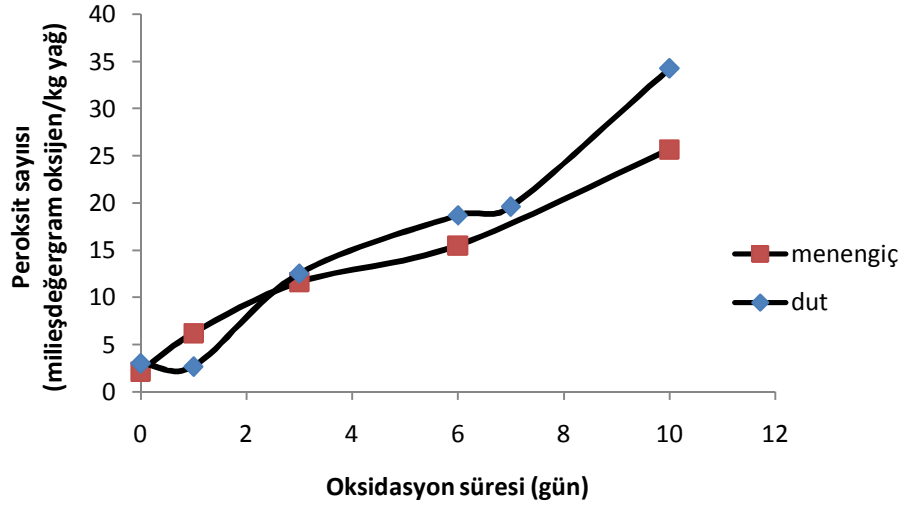
Şekil 4.15. Analizlenen yağ örneklerinin günlere göre peroksit sayısındaki değişimleri (n=3)



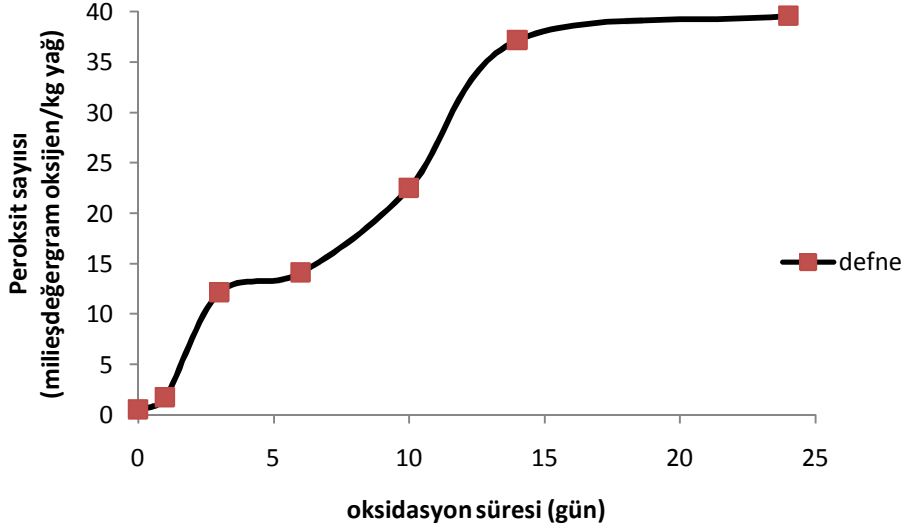
Şekil 4.16. Isırgan tohumu yağının günlere göre peroksit sayısındaki değişimi (n=3)



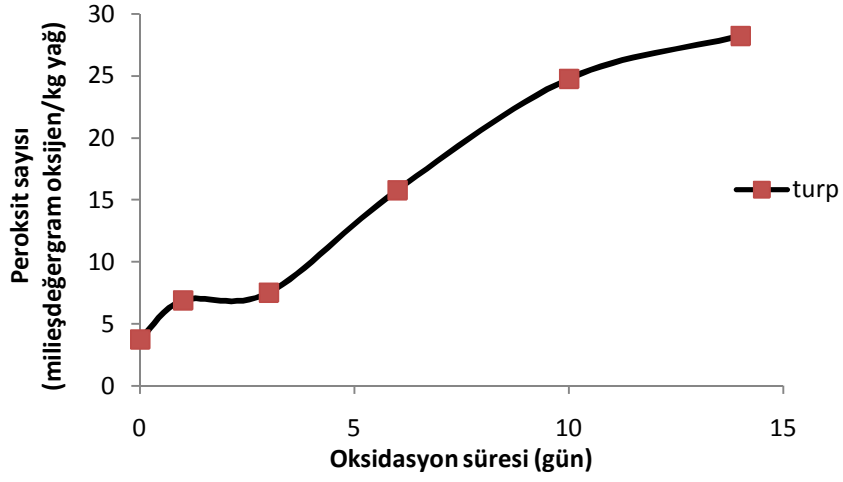
Şekil 4.17. Erik çekirdeği yağının günlere göre peroksit sayısındaki değişimi (n=3)



Şekil 4.18. Dut ve menengiç yağlarını günlere göre peroksit sayısındaki değişimleri (n=3)



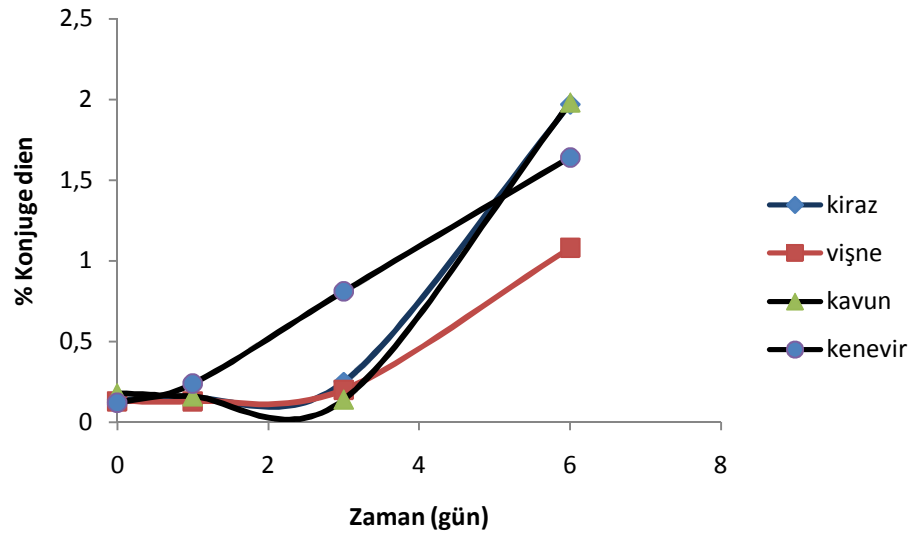
Şekil 4.19. Defne yağının günlere göre peroksit sayısındaki değişimi.(n=3)



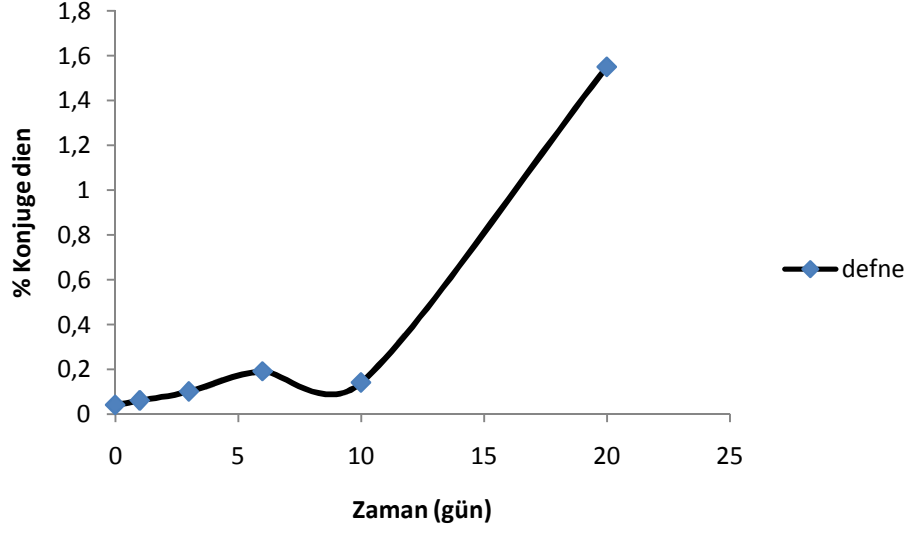
Şekil 4.20. Turp tohumu yağının günlere göre peroksit sayısındaki değişimi.(n=3)

4.5.2. Konjuge dien değeri (CD)

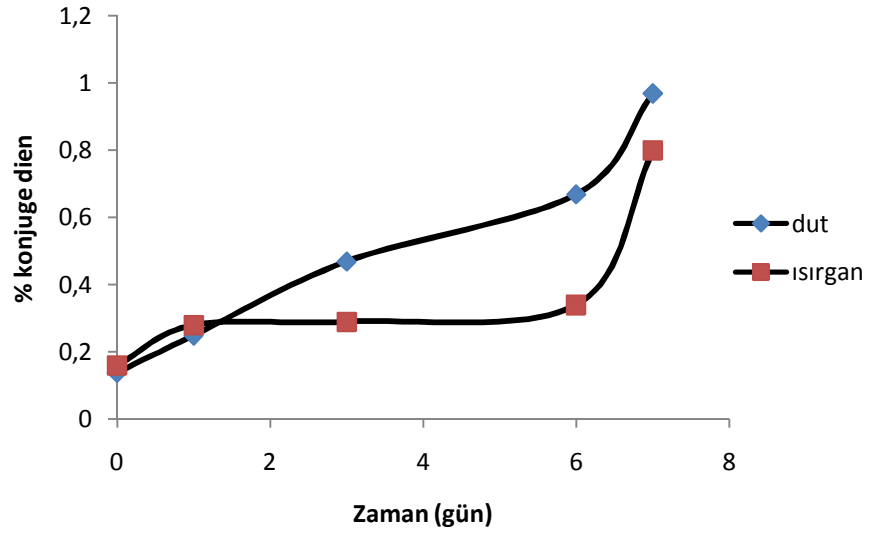
İncelenen yağların günlere göre, % konjuge dien değeri değışimleri Şekil 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26'da gösterilmektedir. Yağların okside olmasıyla konjuge dien miktarları artmaktadır. Okside olan yağ örneklerinde birincil bozulma ürünlerinden olan konjuge dien (CD) miktarları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Yağların belirtilen günlere göre % konjuge dien oranları $0,04 \pm 0,01$ ile $2,153 \pm 0,02$ arasında değışmektedir. Elde edilen sonuçlara göre en çabuk okside olan yağ kenevir tohumu yağıdır. Vişne, kiraz ve kavun çekirdeği yağlarının oksidasyon süreleri birbirine yakındır. Dut, turp, ısırgan kiraz, vişne ve kavuna göre daha geç okside olurken en geç oksidasyona uğrayan yağ defne tohumu yağıdır.



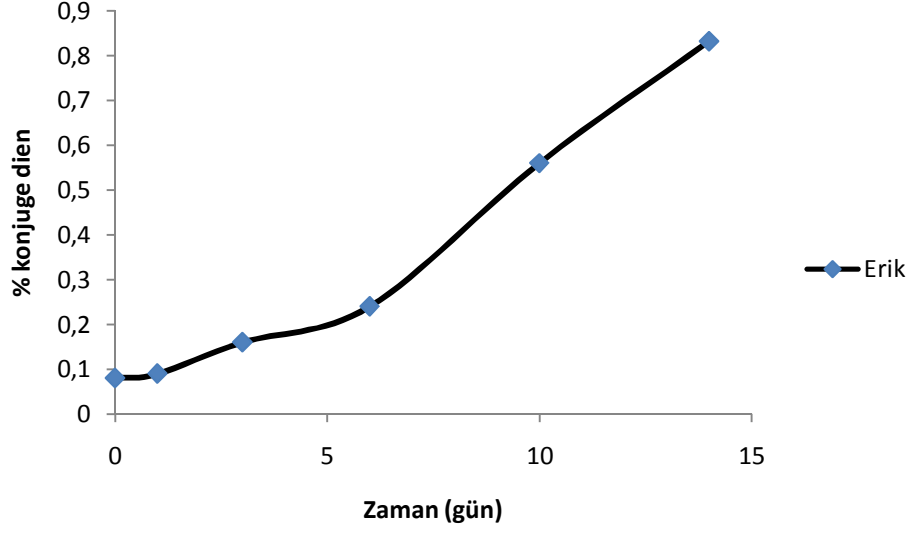
Şekil 4.21. Analizlenen yağ örneklerinin günlere göre % konjuge dien değeri değışimleri (n=3)



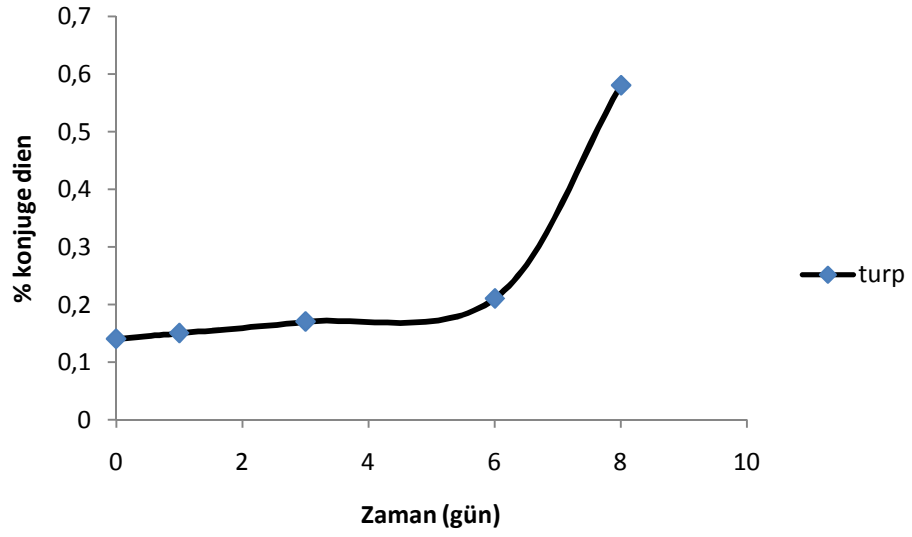
Şekil 4.22. Defne yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimi (n=3)



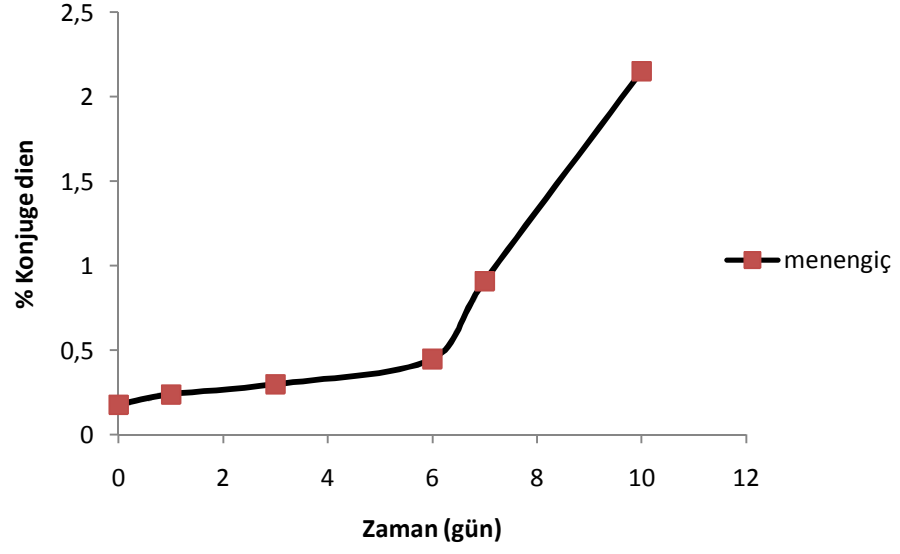
Şekil 4.23. Dut ve ısırgan tohumu yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimleri (n=3)



Şekil 4.24. Erik çekirdeği yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimi.(n=3)



Şekil 4.25. Turp tohumu yağının günlere göre % konjuge dien değeri değişimi.(n=3)



Şekil 4.26. Menengiç yağının günlere göre % konjuge dien değeri değışimi.(n=3)

Çizelge 4.4. Analizlenen yağ örneklerinin günlere göre % konjuge dien oranları (n=3)

Günler	Yağ örnekleri									
	Erik ç.y (%±s)	Kiraz ç.y (%±s)	Vişne ç.y (%±s)	Dut ç.y (%±s)	Kavun ç.y (%±s)	Isırgan t.y (%±s)	Kenevir t.y (%±s)	Turp t.y (%±s)	Menengiç t.y (%±s)	Defne t.y (%±s)
0	0,08±0,02	0,14±0,19	0,13±0,02	0,14±0,01	0,18±0,01	0,16±0,01	0,12±0,01	0,14±0,02	0,18±0,08	0,04±0,01
1	0,09±0,00	0,15±0,21	0,13±0,06	0,25±0,04	0,16±0,02	0,28±0,01	0,24±0,03	0,15±0,00	0,24±0,04	0,06±0,17
3	0,16±0,00	0,25±0,42	0,20±0,06	0,46±0,27	0,11±0,18	0,29±0,20	0,81±0,20	0,17±0,02	0,30±0,02	0,10±0,05
6	0,24±0,04	1,97±0,01	1,08±0,02	0,67±0,16	1,98±0,22	0,34±0,01	1,64±0,64	0,21±0,01	0,45±0,14	0,19±0,02
7	-	-	-	0,97±0,12	-	0,80±0,08	-	-	0,91±0,04	-
8	-	-	-	-	-	-	-	0,58±0,02	-	-
10	0,56±0,01	-	-	-	-	-	-	-	2,15±0,02	0,15±0,01
14	0,83±0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20										-
24										1,55±0,02

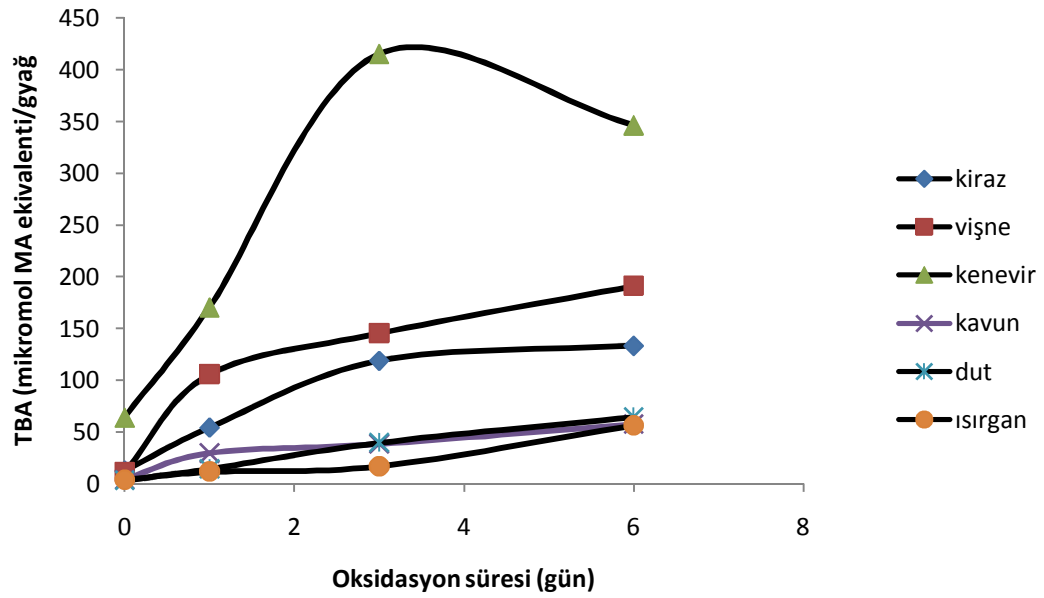
ç.y: çekirdek yağı

t.y: tohum yağı

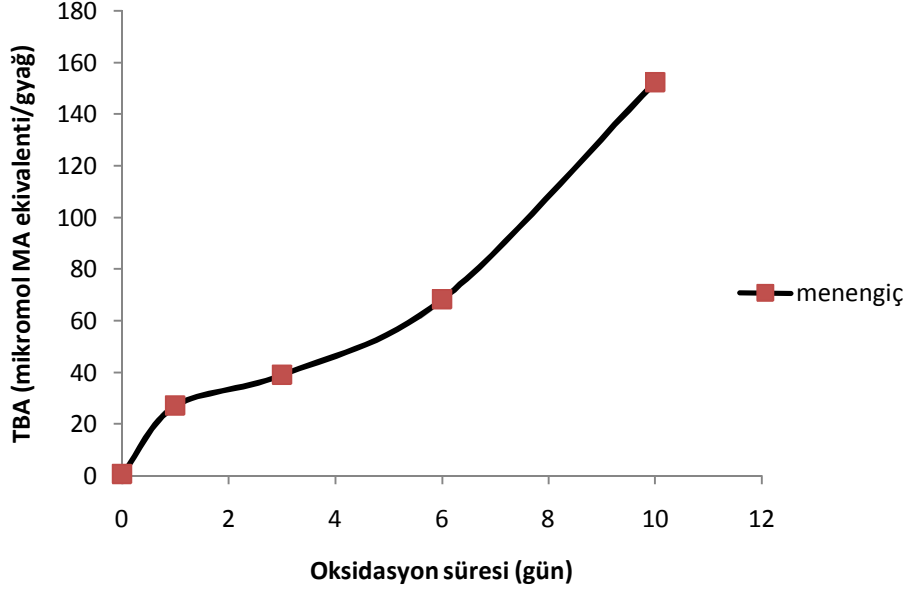
-: örnek alımı yapılmayan günler

4.5.3. TBA testi

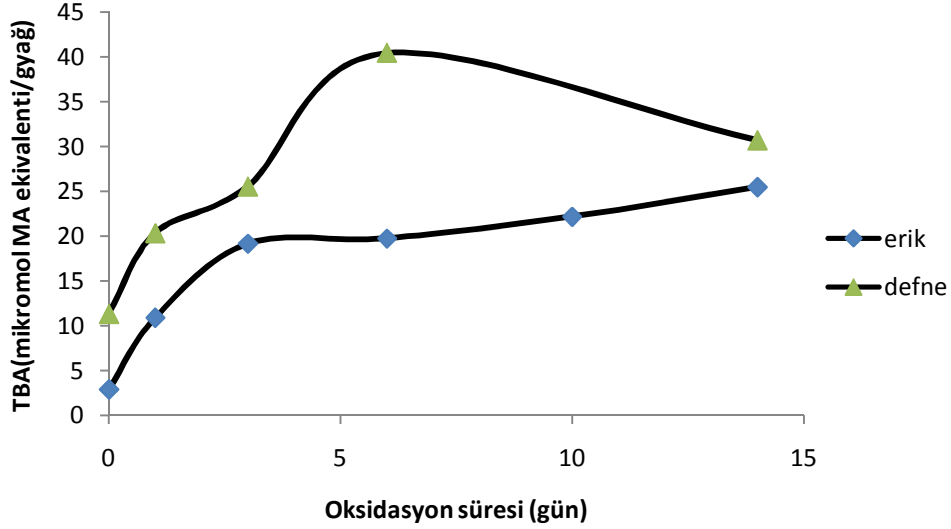
Oksidasyon süresince oluşan ikincil ürünlerin belirlenmesi amacıyla yapılan TBA değeri değişimleri Şekil 4.27, 4.28, 4.29’da gösterilmektedir. TBA grafiği konjuge dien grafiğine benzerlik göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre en çabuk okside olan yağ kenevir tohumu yağı iken en geç okside olan ve ikincil bozulma ürünleri daha sonra oluşan yağlar erik çekirdeği ve defne tohumu yağlarıdır.



Şekil 4.27. Analizlenen yağ örneklerinin günlere göre TBA değeri değişimleri (n=3)



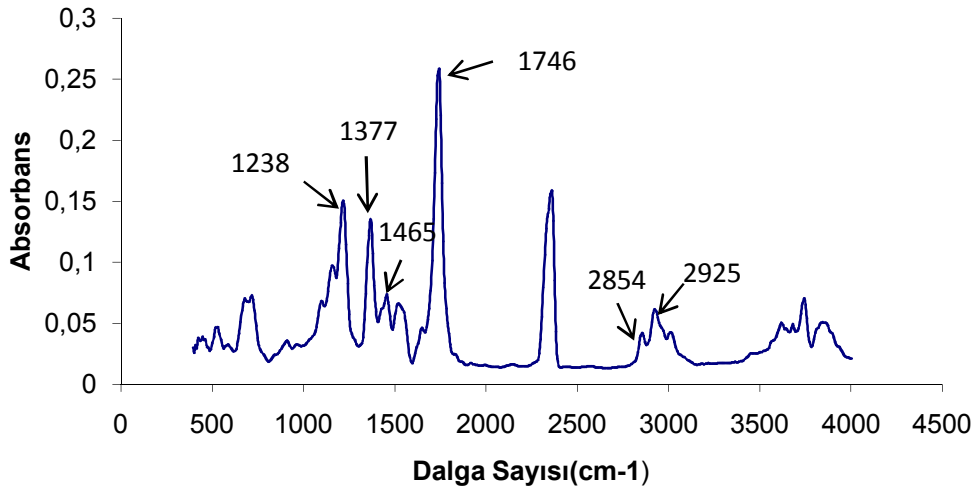
Şekil 4.28. Menengiç yağının günlere göre TBA değeri değişimleri (n=3)



Şekil 4.29. Erik ve defne tohumu yağının günlere göre TBA değeri değişimleri.(n=3)

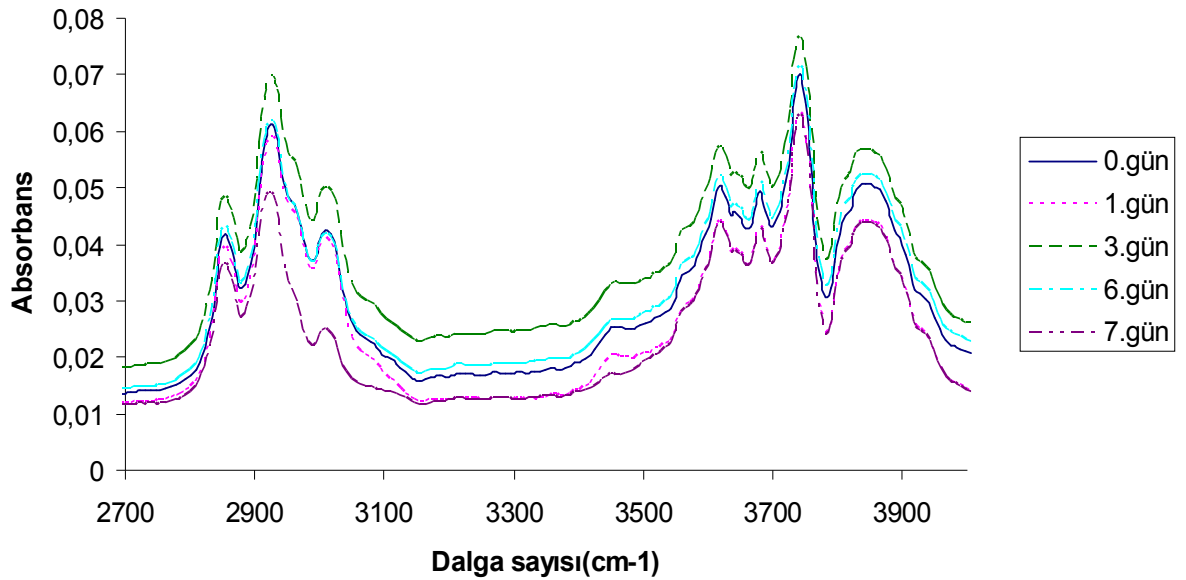
4.5.4. FT-IR Analizi

Oksidasyona bırakılan yağ örneklerinden alınan FT-IR spektrumları sırasıyla verilmektedir. Okside olmamış dut çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu Şekil 4.30'da gösterilmektedir. Diğer yağlara ait FT-IR spektrumları Şekil 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39'da verilmiştir.

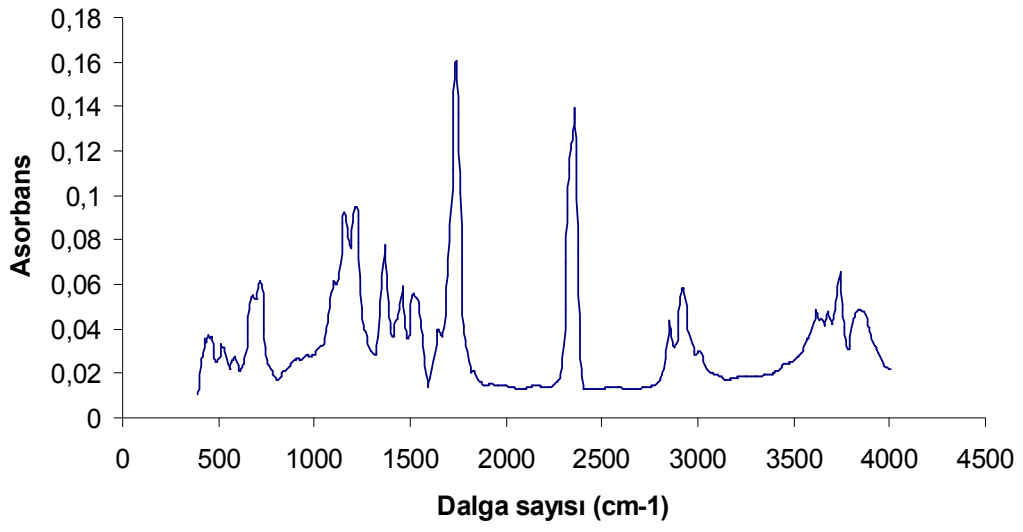


Şekil 4.30. Okside olmamış dut çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu

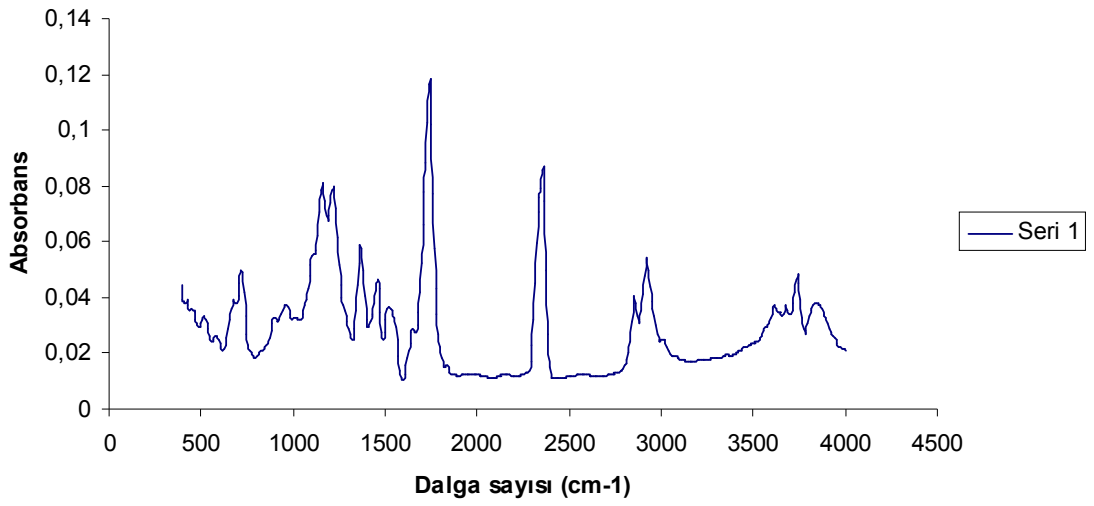
Bu yağın 60 °C'lik fırın sıcaklığında oksidasyona uğratılmış yağ spektrumuna örnek olarak dut çekirdeği yağının Oksidasyona bağlı olarak piklerde ki değişimlerin bir kesit spektrumu Şekil 4.31. gösterilmektedir. Diğer yağ örneklerinde de benzer durumlar görülmüştür. Piklerdeki değişimlerle ilgili örnek bir Çizelge 4. 5' de verilmektedir.



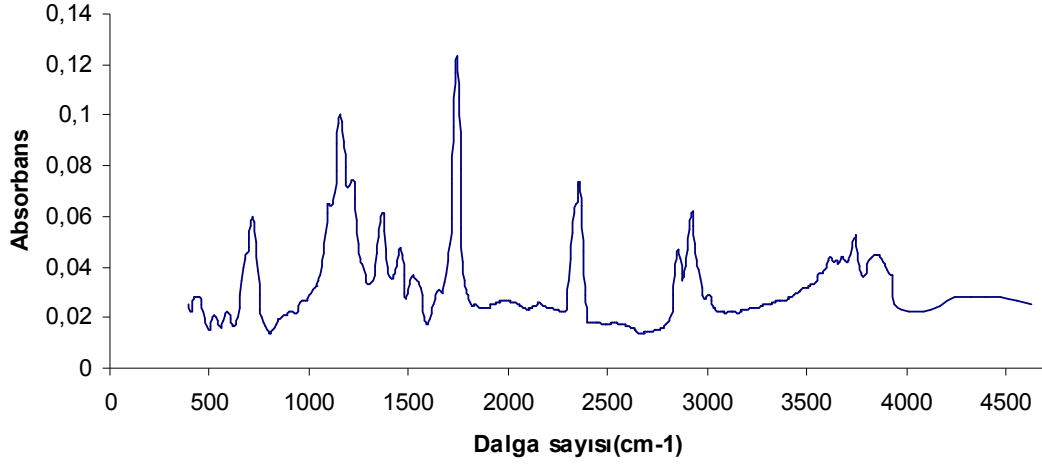
Şekil 4.31. 60 °C' de oksidasyona uğramış dut çekirdeği yağının günlere göre değişimini gösteren FT-IR spektrumundan bir kesit.



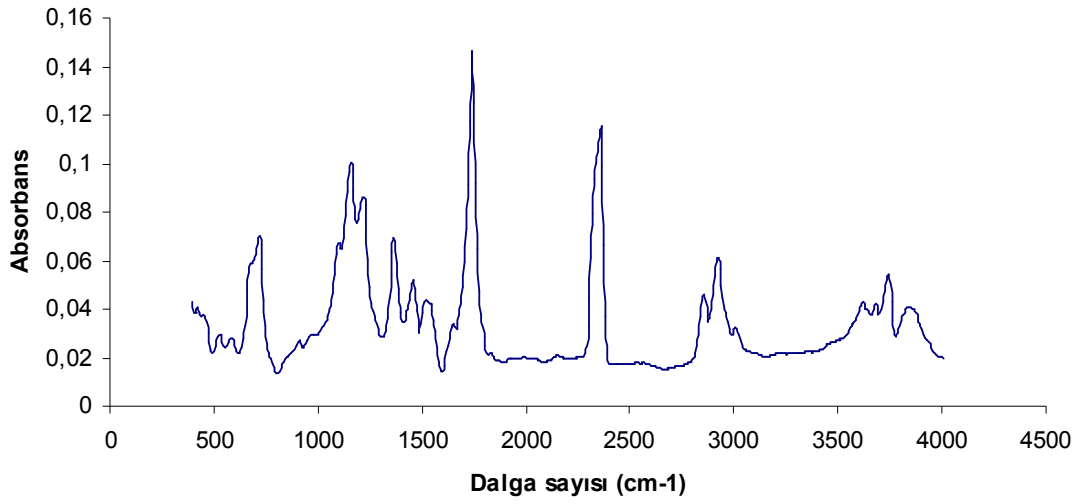
Şekil 4.32. Okside olmamış menengiç yağına ait FT-IR spektrumu



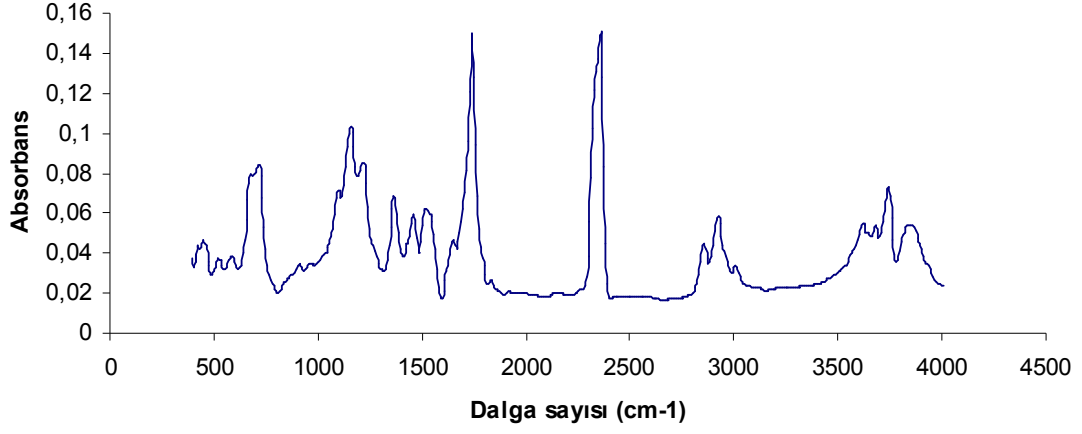
Şekil 4.33. Okside olmamış defne yağına ait FT-IR spektrumu



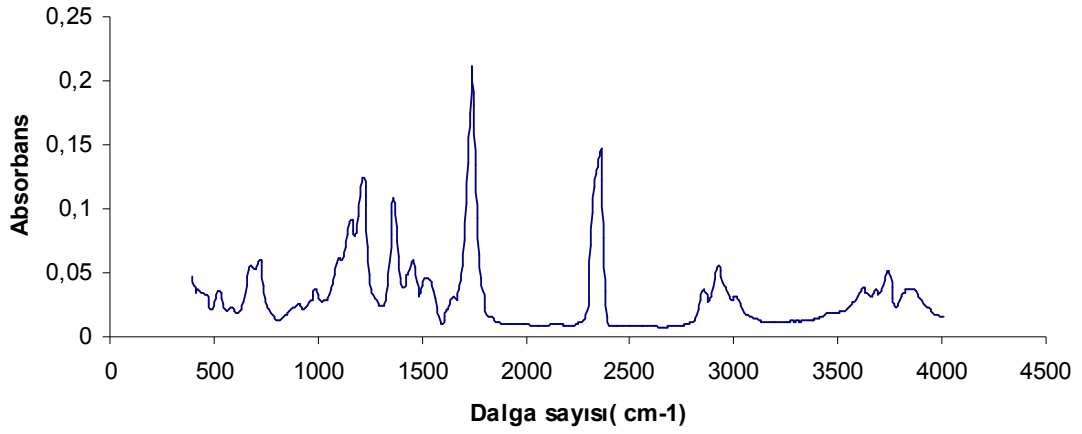
Şekil 4.34. Okside olmamış erik çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu



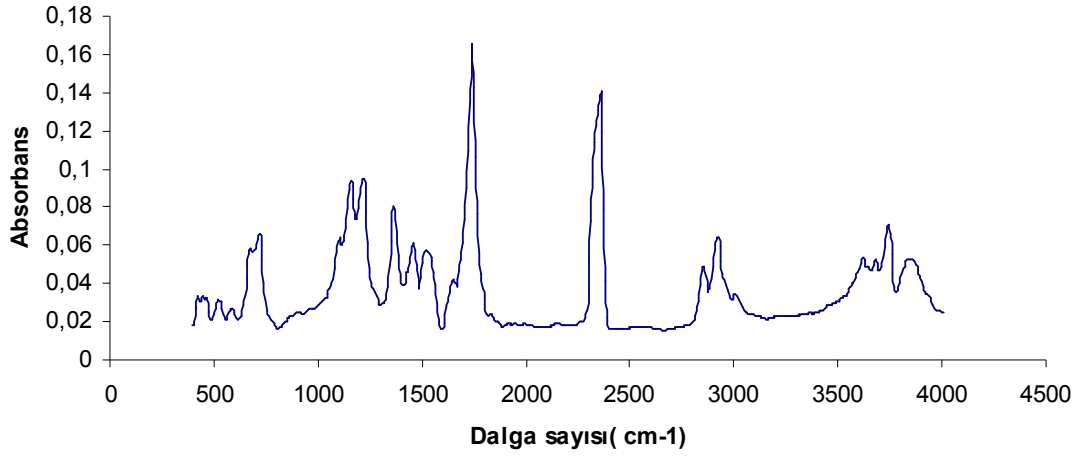
Şekil 4.35. Okside olmamış kavun çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu



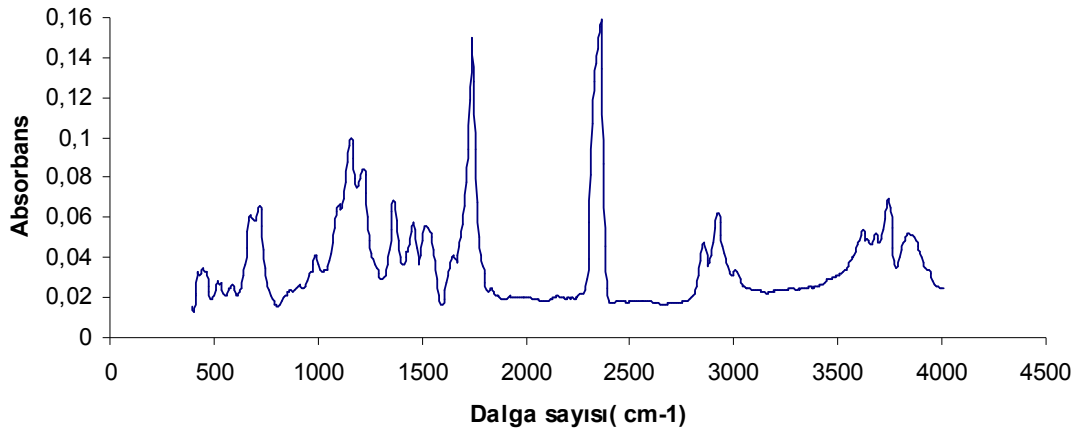
Şekil 4.36. Okside olmamış kenevir yağına ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.37. Okside olmamış kiraz çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu



Şekil 4.38. Okside olmamış turp tohumu yağına ait FT-IR spektrumu



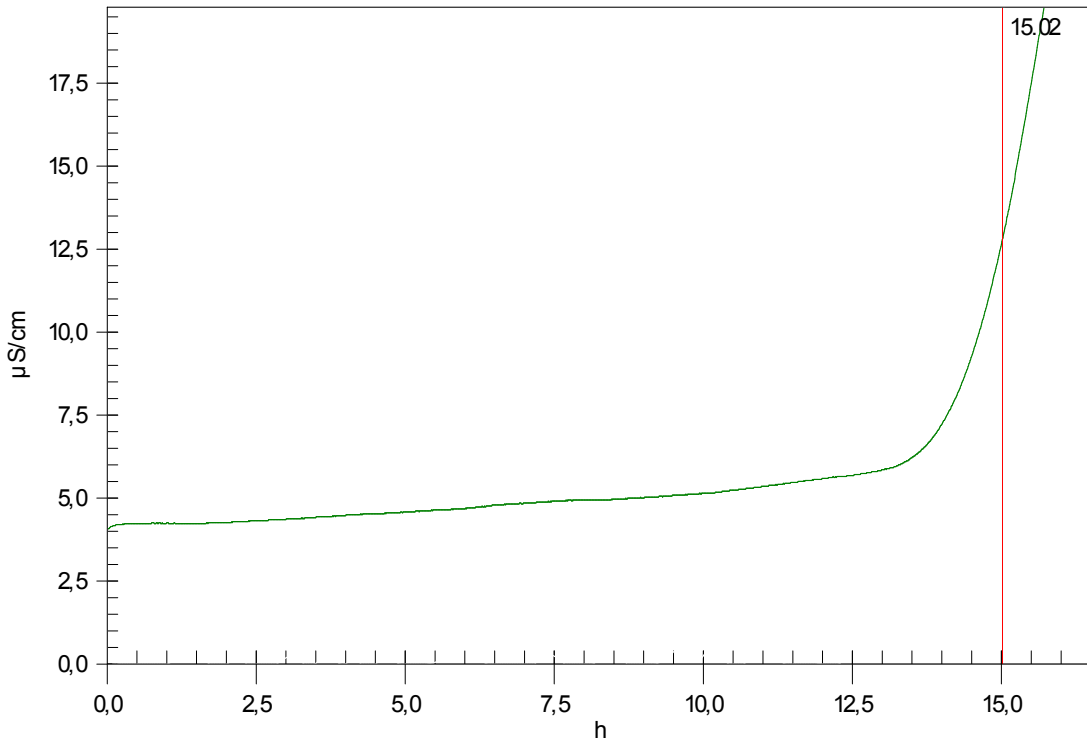
Şekil 4.39. Okside olmamış vişne çekirdeği yağına ait FT-IR spektrumu

Çizelge 4.5. Analizlenen yağ örneklerinin FT-IR spektrumlarındaki piklerin açıklamaları

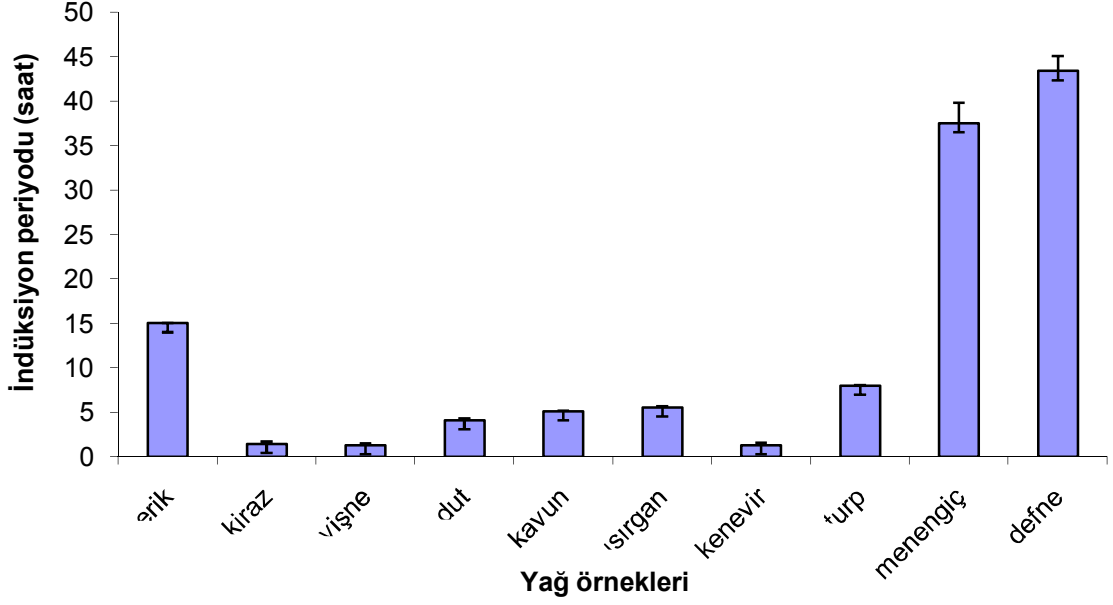
Fonksiyonel grubun bölgesi	Absorbansın sebebi	Referanslar
3468	Gliserid ester karbonil absorpsiyonu	[96]
3006 cm ⁻¹ ,	<i>cis</i> konumundaki (=CH) bağlarındaki C-H gerilmesi	[38,96]
2925 cm ⁻¹ , 2854 cm ⁻¹	Alifatik CH ₂ gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesi	[96]
2962 cm ⁻¹ , 2872 cm ⁻¹	Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesinin omuzu	[64]
1746 cm ⁻¹	Trigliseridin karbonil ester grubu	[38,64,96]
1700 cm ⁻¹	Serbest yağ asitlerinin omuzu	[64,96]
1654 cm ⁻¹	<i>cis</i> konumdaki C=C bağlarının gerilmesi	[64,96]
1465 cm ⁻¹	Alifatik CH ₂ ve CH ₃ gruplarının eğilme titreşimleri	[64,96]
1418 cm ⁻¹	<i>cis</i> -disubstituye olefinlerin CH bağının salınım titreşimi	[64,96]
1397 cm ⁻¹	<i>cis</i> -olefinlerin CH gruplarının yatay eğilim titreşimleri	[64,96]
1377 cm ⁻¹	CH ₂ gruplarının salınım titreşimi	[64,96]
1238 cm ⁻¹ , 1163 cm ⁻¹	C-O ester grubunun gerilim titreşimleri ile doymuş açıl gruplarının ilişkisi	[38]
1119 cm ⁻¹ , 1099 cm ⁻¹	C-O ester grubunun gerilim titreşimleri	[96]
723 cm ⁻¹	Düzlem dışı <i>cis</i> -disubstituye olefinlerin salınım titreşiminin ve CH ₂ bağının salınımlarının üst üste gelmesi.	[64]

4.5.5. Ransimat Analizi

Bu analizde elde edilen sonuçlardan bir grafik örneği (Erik çekirdeği yağı için) Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Şekilde görülen dikey çizgi indüksiyon zamanını göstermektedir. Bütün örneklerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.41'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre indüksiyon periyotları büyükten küçüğe doğru sırasıyla, defne tohumu $43,44 \pm 1,73$ saat, menengiç tohumu $37,55 \pm 2,35$ saat, erik çekirdeği $15,05 \pm 0,03$ saat, turp tohumu $8,02 \pm 0,04$ saat, ısırgan tohumu $5,57 \pm 0,15$ saat, kavun çekirdeği $5,14 \pm 0,09$ saat, dut çekirdeği $4,11 \pm 0,27$ saat, kiraz çekirdeği $1,47 \pm 0,25$ saat, kenevir tohumu $1,32 \pm 0,28$ saat, vişne çekirdeği yağında $1,29 \pm 0,27$ saat olarak belirlenmiştir. Defne tohumu yağı en uzun indüksiyon periyodu ile diğer yağlara göre istatistiksel açılarından önemli fark görülmüştür ($p < 0,05$). Isırgan, kavun, dut çekirdeği yağları ile kiraz, vişne, kenevir tohumu yağları arasında istatistiksel açılarından önemli bir fark gözlenmemiştir ($p > 0,05$).



Şekil 4.40. Erik çekirdeği yağının 110 °C'de aktif oksijen metodu (ransimat metodu) ile hızlandırılmış oksidasyon koşullarında belirlenen indüksiyon periyodu grafiği.



Şekil 4.41. Aktif oksijen metodu (Ransimat metodu) ile hızlandırılmış oksidasyon koşullarında yağ örneklerinin 110 °C’de indüksiyon periyotları. (n=3)

4.5.6. İyot Sayısı

AOCS standart Wijs yöntemine göre yapılan iyot sayısı analizinde yağ örneklerine ait sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir. Doymamışlık derecesine göre yağları sıralama istersek; dut>ısırgan>kavun≈ kenevir>turp>vişne>kiraz≈erik>menengiç>defne tohum yağlarıdır ($p<0,05$). Bu sıralamaya göre $91,01 \pm 2,48$ g iyot/100 g yağ değeri ile doymamışlık en yüksek olan yağ dut çekirdeği yağıdır $64,79 \pm 0,20$ değeri ile de defne tohumu yağı doymuşluk oranı en yüksek olan yağıdır ($p<0,05$).

Çizelge 4.6. Analizlenen yağ örneklerinin iyot sayısı değerleri (g iyot/100g yağ±s) (n=5)

Yağ örneği	İyot sayısı(g iyot/ 100g yağ±s)
Erik çekirdeği yağı	110,30 ±3,80
Kiraz çekirdeği yağı	110,75 ±1,39
Vişne çekirdeği yağı	113,06 ±1,19
Dut çekirdeği yağı	132,83 ±3,60
Kavun çekirdeği yağı	125,16 ±3,06
Isırgan tohumu yağı	127,98 ±2,69
Kenevir tohumu yağı	124,22 ±6,06
Turp tohumu yağı	116,07 ±1,08
Menengiç tohumu yağı	105,30±1,50
Defne tohumu yağı	94,03±0,29

4.6. Metal Analizi

İncelenen yağ örneklerinin ICP-OES 'de belirlenen bazı metal içerikleri Çizelge 4.7'de gösterilmektedir. Yağların Ca içeriği 331,91±22,54 ile 680,25±6,72 mg/kg yağ arasında değişmekte olup incelenen diğer minerallere göre daha yüksek düzeyde olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$). Tüm yağlarda ikinci en yüksek değeri de Mg içeriği olarak tespit edilmiştir ($p<0,05$). Yağların Fe 19,83±0,73 ile 10,12±1,16 mg/kg yağ değerleri arasında, Zn düzeyleri ise 27,95±3,34 ile 1,74±0,04 mg/kg yağ aralığında değişmektedir ($p<0,05$).

Çizelge 4.7. Analizlenen yağ örneklerinin bazı metal içerikleri (mg/kg yağ±s) (n=3)

Yağ örneği	Metal içerikleri (mg/kg yağ±s)			
	Çinko (Zn)	Kalsiyum (Ca)	Magnezyum (Mg)	Demir (Fe)
Erik çekirdeği yağı	11,94±0,86	564,50±10,2	80,73±6,32	12,63±0,80
Kiraz çekirdeği yağı	6,87±1,74	390,73±21,62	59,50±0,36	10,12±1,16
Vişne çekirdeği yağı	3,18±0,10	331,91±22,54	62,53±3,52	11,21±0,62
Dut çekirdeği yağı	27,95±3,34	563,05±73,70	74,04±4,55	15,03±1,01
Kavun çekirdeği yağı	12,01±2,83	350,35±82,87	56,81±14,62	11,47±0,96
Isırgan tohumu yağı	4,63±0,60	407,47±47,66	79,37±9,12	13,06±1,88
Kenevir tohumu yağı	1,74±0,04	338,21±28,50	74,47±6,07	10,94±0,30
Turp tohumu yağı	4,56±0,98	340,84±10,68	57,17±6,26	9,83±0,73
Menengiç tohumu yağı	9,95±3,01	436,33±7,48	69,48±11,52	11,78±0,07
Defne tohumu yağı	22,20±2,69	680,25±6,72	104,68±9,93	16,58±2,86

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, pres yöntemiyle elde edilmiş ısırgan, kenevir, defne, turp, menengiç tohumu, dut, kiraz, vişne, erik, kavun çekirdekleri yağlarının içerikleri araştırılmıştır. Analizi yapılacak bu yağlardan bazıları ile ilgili literatür çalışmaları sınırlıdır. Bu çalışmadaki amaçlar; incelenecek bu yağların karakterizasyonu kapsamında, % yağ oranları, yağ asidi içeriklerini, tokoferol içeriklerini, metal içeriklerini, iyot sayısını, antioksidan aktiviteleri, oksidatif stabiliteleri ve oksidatif bozulma ürünlerini tespit etmektir. Yapılan bu çalışmayla zengin tarımsal ürün çeşitliliğine sahip olan ülkemiz ve yöremizde çoğu atık olarak kalan ya da gıda sanayinde kullanımı pek yaygın olmayan bu yağların değerlendirilerek ekonomiye ve bölgemizin kalkınmasına katkı sağlayacağı, hammaddelerin giderek azaldığı yüzyılımızda bu maddelerin de değerlendirilebileceği umulmaktadır.

% yağ oranları; Yağların karakterizasyonu ile ilgili çalışmamızda % yağ oranları belirlenmiştir. İncelenen örneklerinin % yağ oranı 30.31 ± 0.27 ile 43.12 ± 0.34 arasında değiştiği görülmüştür. Literatürde vişne çekirdeğinin % yağ oranı 38.8, kiraz çekirdeğinin % yağ oranı 43.7, erik çekirdeği % yağ oranı ise 40.6 olarak belirtilmiştir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara göre vişne çekirdeğinin % yağ oranı $36.08 \pm 0,05$, kiraz çekirdeğinin % yağ oranı $32.03 \pm 0,36$, erik çekirdeği % yağ oranı 38.02 ± 0.42 olarak bulunmuştur [6]. Yapılan bazı çalışmalarda kavun çekirdeğinin % yağ oranı 30.83 [11] ile 32.3 [100] arasında olduğu belirtilmiştir. Bizim çalışmamızda kavun çekirdeği % yağ oranı 31.82 ± 1.71 olarak bulunmuştur. Kenevir tohumu ile ilgili bir çalışmada % yağ oranının 25- 35 [16] değiştiği belirlenmiştir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara göre kenevir tohumu % yağ oranı $31,48 \pm 1,19$ olarak bulunmuştur. Aynı şekilde, menengiç tohumu üzerine yapılan bir çalışmada % yağ oranı 38.5 ile 43.1 arasında değiştiği belirlenmiştir [7]. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara göre menengiç tohumu % yağ oranı $43.12 \pm 0,34$ olarak belirlenmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar literatür çalışmalarına uygunluk göstermektedir. Diğer örneklerin % yağ oranı ile ilgili yayına rastlanmamıştır.

Yağ asidi bileşenleri; Yağ karakterizasyonu için esas konulardan biri de yağ asidi bileşenlerinin belirlenmesidir. Bu amaçla tez kapsamında, yağ asitlerinin belirlenmesi için yapılan çalışmada, yağların yapılarına göre yağ asitlerinin farklı dağılım oranlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda yağların

genellikle bitkisel yağlarda [29] olduğu gibi uzun zincirli yağ asitlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Defne ve menengiç tohumu yağlarının diğer yağlara göre daha fazla doymuş yağ asidi (laurik, palmitik asit gibi) içerdiğine sahip olduğu görülmüştür. Oleik yağ asidi (C18:1) bakımından % 67,34±0,67 oranı ile erik çekirdeği yağı en yüksek değere sahip olan yağdır. Bu bakımdan zeytinyağına benzer bir yağ olduğu görülmektedir [27]. Kiraz çekirdeği yağı da, oleik asit oranı bakımından susam yağına benzemektedir [101]. Oleik asitçe zengin yağların da kalp damar hastalıkları yönünden insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri olduğu bilinmektedir [102]. Beslenmemiz açısından gerekli olan yağ asitlerinden linoleik asit [36] bakımından en yüksek değere sahip olan yağ % 77,55 ± 0,09 oranı ile dut çekirdeği yağıdır. Daha sonra büyükten küçüğe doğru sırasıyla % 66,37 ±0,10 oranı ile ısırgan tohumu yağı, % 66,12±0,07 oranı ile kavun çekirdeği yağı, kenevir tohumu yağı % 55,48±0,12 içermektedir. Bu oranlar ile dut, kavun, kenevir yağları literatür çalışmalarında belirtilen soya, zeytin, ayçiçeği [27] ve kayısı yağlarından daha yüksek bir oranda linoleik asit içerdiği belirlenmiştir [88]. Ayrıca dut yağında bulunan linoleik asit içeriğinin, son yıllarda yaygın olarak kullanılan üzüm çekirdeği yağı içeriğinden daha fazla olduğu görülmüştür [39]. Diğer bir elzem yağ asidi olan linolenik asit bakımından en zengin olan yağ % 21,51±0,14 oranı ile kenevir tohumu yağıdır. Daha sonra % 7,02±0,91 oranı ile turp tohumu yağı gelmektedir. Diğer yağlarda ise oran % 2'den daha azdır. Bulunan bu değerlerle kenevir ve turp tohumu yağı soya yağından daha fazla linolenik asit içermektedir [27]. Farklı bölgelerden toplanan menengiç tohumu yağlarının yağ asidi bileşenlerini belirlemek için yapılan bir çalışmada, en fazla % 43.0 ile %51.3 oranı ile oleik asit tespit edilmiştir [7]. Bizim çalışmamızda, menengiç tohumu yağında oleik asit oranı % 50,58±0,82 olarak bulunmuştur. Bu değerler karşılaştırıldığında yaptığımız çalışma literatürle uygunluk göstermektedir. Benzer şekilde ısırgan, kenevir tohumu yağ asidi bileşenleri de literatür çalışmalarına uygundur [14,16]. Turp tohumu yağı erusik asitçe (% 40,83±1,48) zengin bir yağdır. Bu yağ asidine incelenen diğer yağlarda rastlanmamıştır. Bulunan bu sonuç literatür çalışmalarına uygundur [13]. Dut çekirdeği yağı yağ asidi bileşimi ile herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tokoferoller içerikleri; Tokoferoller yağlar için önemli antioksidan bileşiklerdir. Yağların oksidatif stabiliteyi çoğunlukla bu bileşiklere bağlıdır [103]. Antioksidan içeriklerinin belirlenmesi bu bileşiklerin, lipid stabilizatörü olarak gıda endüstrisinde, yaşlanma ve kansere neden olan aşırı oksidasyonu baskılayıcı olarak koruma tedavide kullanıldığından önemi giderek artmaktadır [2]. Bu tez kapsamında da

yağların karakterizasyonu kapsamında tokoferol içerikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, erik çekirdeği yağı α -tokoferol içeriği bakımından zeytinyağına benzemektedir [70]. α -tokoferol içeriği bakımından ise menengiç tohumu yağı en yüksek değere sahiptir. Menengiç tohumu yağı bu sonuç ile ceviz yağından daha fazla beş kat daha fazla α -tokoferol içeriğine sahiptir [70]. $1354,25 \pm 17,91$ mg/kg yağ δ -tokoferol içeriği ile dut çekirdeği yağı diğer yağlara göre istatistiksel açıdan önemli fark göstermiştir. Bu değer ile dut çekirdeği yağı literatürde belirtilen zeytinyağı, ayçiçeği yağı, soya yağından [70] daha fazla δ - tokoferol içeriğine sahiptir. γ -tokoferol içeriği bakımından erik, kiraz çekirdeği ve kenevir tohumu yağları en fazla değere sahip olup istatistiksel açıdan bu yağlar arasında önemli bir fark gözlenmemiştir. Kenevir tohumu ile ilgili yapılan bir çalışmada [16] β -, γ -, δ -tokoferol içeriklerinin bizim çalışmamızda elde edilen sonuçlarla benzerlik gösterdiği, α -tokoferol içeriğinde ise farklılık olduğu görülmüştür.

Antioksidan Aktivite Testleri; Yağlarda antioksidan aktivitenin belirlenmesi amacıyla **DPPH** ve **ABTS** analizleri yapılmıştır. DPPH analizinde dut çekirdeği yağı $99,83 \pm 4,65$ mg Trolox/gram yağ değeri ile en yüksek antioksidan aktivite değeri göstermiştir. Dut çekirdeği yağının yüksek tokoferol içeriği ile bu sonuçlar birbirini desteklemektedir. Daha sonra büyükten küçüğe doğru sırasıyla defne tohumu, erik çekirdeği, kenevir tohumu, kiraz çekirdeği, vişne çekirdeği, turp tohumu, menengiç tohumu, ısırgan tohumu ve kavun çekirdeği yağı gelmektedir. Elde edilen bu sonuçlarla diğer yağların tokoferol içerikleri de birbirini desteklemektedir. Antioksidan aktivitenin belirlenmesinde yapılan diğer bir çalışmada ABTS analizidir. Literatürlerde genellikle yağlarda yapılan ABTS analizlerinde yağ ile sulu faz etkin bir şekilde karıştırılıp reaksiyon gerçekleştikten sonra su fazı santrifüjle ayrılarak absorbansı okunmuş [27] veya başlangıçta su içinde oluşturulmuş ABTS radikal çözeltisi etanolde seyreltilerek yağ çözeltileriyle karıştırılmış ve antiradikal aktivite tayini yapılmıştır [61,62]. Bu yöntemlerin modifiye edilmesiyle yapılan bir çalışmada, kloroform gibi yağı iyi çözen bir çözügen kullanılarak faz ayırımın gerçekleştiği görüldüğü belirtilmiştir [90]. Bizim çalışmamızda da kullanılan yağlar için uygun olan yağlarda direkt antioksidan aktivite tayin yöntemi kullanılmıştır. Bu analizden elde edilen sonuçlara göre antioksidan aktiviteleri büyükten küçüğe doğru sırasıyla defne, menengiç, dut çekirdeği, erik çekirdeği, kiraz çekirdeği, kenevir tohumu, vişne çekirdeği, turp tohumu, ısırgan tohumu ve kavun çekirdeği yağı gelmektedir. Bazı yağlar için sıralamalar değişse de en

yüksek ve en düşük aktivite gösterenler için bulunan sonuçlar DPPH analizi ile uyum içindedir.

Oksidasyon ürünleri; Birincil oksidatif bozulma ürünlerinin belirlenmesi amacıyla yapılan, **peroksit sayısı** tayininde yağların oksidasyon süresi boyunca peroksit sayılarının arttığı gözlenmiştir. Buna göre kiraz, kenevir, vişne, kavun çabuk okside olan yağlar iken dut, ısırgan, turp, menengiç biraz daha geç okside olmaktadır. Erik çekirdeği ve defne tohumu yağları diğerlerine göre oksidasyon bakımından en dayanıklı yağlar olduğu görülmüştür. (Bakınız Şekil 4.17, 4.19)

Birincil bozulma ürünlerinin belirlenmesi amacıyla yapılan diğer bir analiz **konjuge dienlerin (CD)** belirlenmesidir. Bunun için 60 °C'lik fırında oksidasyona bırakılan yağlarda günlere göre örnekler alınarak AOCS standart yöntemine konjuge dien analizi yapılmıştır [96]. İncelenen yağların % konjuge dien oranları % 0,075 ile % 2.153 oranları arasında değişmektedir. Yağların konjuge dien oranlarını günlere göre grafiğe geçirildiğinde, elde edilen sonuçlara göre en çabuk okside olan yağ kenevir tohumu yağıdır. Düşük antioksidan aktivite içeriğiyle elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir. Vişne, kiraz ve kavun çekirdeği yağlarının oksidasyon süreleri birbirine yakındır. Dut, turp, ısırgan kiraz, vişne ve kavuna göre daha geç okside olurken en geç oksidasyona uğrayan yağ defne tohumu yağıdır. Bu durum defne yağının diğer yağlara göre daha fazla doymuş yağ asidi içeriğine sahip olması ile açıklanabilir. Bizim çalışmamıza benzer bir çalışmada çuha çiçeği (*Oenothera biennis L.*) ve hodan (*Borago officinalis L.*) tohum yağları 60 °C lik fırında oksidasyona bırakılarak oksidatif stabilitelerini belirlemek için konjuge dien ve TBA analizi yapılmıştır. Yağlar ve alınan örneklerde konjuge dien değerleri 1.5 ile 8.5 arasında TBA değerlerinin 0.4 ile 2.0 µmol MDA/g yağ arasında değiştiği belirlenmiştir. Oksidasyonun başlangıç aşamasında lipid radikallerinin oluşmasıyla çoklu doymamış yağ asitlerinde konjuge dien formları oluşabileceği açıklanmıştır. Otooksidasyonda lipid hidroperoksitlerinin oranları ve konjusedien oranlarının arttığı belirtilmiştir. Bu çalışmada TBA değerlerindeki artış ile konjuge dien artışlarının benzerlik gösterdiği belirtilmiştir. Lipid hidroperoksitlerinin parçalanması sonucu ikincil oksidasyon ürünlerinin oluştuğu belirtilmiştir [104]. Bizim çalışmamızda da literatürde belirtildiği gibi ikincil bozulma ürünlerinin belirlenmesi amacıyla yapılan TBA analiziyle konjuge dien analizinde benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Yağlarda oksidatif stabilitenin değerlendirilmesinde kullanılan diğer bir yöntemde **ransimat analizidir**. Bu yöntemde iletkenliğe bağlı olarak yağların

indüksiyon periyotlarının belirlenmesinde kullanılır [105]. Çalışmamızda yapılan ransimat analizlerinde indüksiyon periyotları 1,29 ile 44,67 saat arasında değişmektedir. Kiraz, vişne ve kenevir tohumu yağları en düşük indüksiyonuna sahip olan yağlar olup bu yağların indüksiyon periyotlarında istatistiksel olarak önemli fark gözlenmemiştir. Dut, kavun ve ısırgan tohumu yağları ikinci derecede düşük indüksiyon periyoduna sahip olan yağlardır. İstatistiksel olarak bu yağların da indüksiyon periyotları arasında istatistiksel olarak önemli fark gözlenmemiştir. Daha sonra indüksiyon periyotları küçükten büyüğe doğru turp, erik, menengiç ve defne tohumu yağları gelmektedir. Yapılan bir çalışmada rafine zeytin yağı, soya, mısır ve ayçiçeği yağlarının 100 °C' de indüksiyon periyotları ransimat cihazıyla belirlenmiş ve sırasıyla 20.4, 10.9, 12.8, 7.9 saat olarak belirlenmiştir [105]. Benzer şekilde başka bir çalışmada ayçiçeği, soya ve kolza tohumu yağlarının 110 °C'de indüksiyon periyotları sırasıyla 7.1, 10.2 ve 11.4 saat olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla indüksiyon periyotlarının azaldığı tespit edilmiştir [97]. Bizim çalışmamızda elde edilen sonuçlara göre erik, menengiç, defne tohumu yağları ayçiçeği, kolza ve soya yağından daha uzun indüksiyon periyoduna sahiptir. Menengiç ve defne tohumu yağları aynı şekilde rafine zeytinyağının 100 °C'deki indüksiyon periyodundan daha uzun indüksiyon periyoduna sahiptir. Elde edilen bu sonuçlara göre depolama aşamasında erik, menengiç ve defne tohumu yağlarının yukarıda belirtilen yağlara göre daha dayanıklı olduğu söylenebilir.

FT-IR spektrofotometresi ile yapılan analiz; Yağların oksidatif stabilitesini belirlemek amacıyla nispeten yeni bir yöntem olan FT-IR spektrofotometresi, molekülde bulunan bazı fonksiyonel grupların, örnek üzerine gönderilen IR bölgesine ait ışınlarla (400-4000 cm^{-1}) titreşim frekansının değişmesi sayesinde kalitatif ve kantitatif analizine olanak sağlayan bir tekniktir [96]. İncelen yağların tümünde 700-736, 1000-1500, 1720-1746, 2600-3030, 3400-3800 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarında oksidasyon sürecinde anlamlı değişiklikler olmuştur. R-O-O-H şeklinde gösterilen hidroperoksitler bozulmamış yağlarda çok az düzeyde bulunurken oksidasyon sırasında çift bağlara oksijen girmesiyle meydana gelmektedir. Hidroperoksitlerin artışıyla, okside olmuş yağlarda görülen bantların okside olamamış yağlarda görülen bantlara göre şiddetinin artarak artış gösterdiği gözlenmiştir (Bakınız Şekil 4.31). Yapılan bir çalışmada, 70°C sabit sıcaklıkta tutulan fırında oksidasyona bırakılan yağlardan belli aralıklarla alınan örneklerin FT-IR spektrumları alınmış ve belli dalga sayılarında meydana gelen transmittans değişimleri takip edilmiştir. Bu çalışmada da 3444 cm^{-1} dalga sayısında pik şiddetinde günlere göre artış gösterdiği belirtilmiştir [106]. Tüm bu

çalışmalar ve bizim çalışmamızdan elde ettiğimiz sonuçlar FT-IR spektrofotometresinin, yağların oksidatif durumunun belirlenmesinde kolay ve doğru sonuçlar veren bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Yağların doymamışlık değerinin bir ölçüsü de **iyot sayısı** tayinidir. Bu amaçla yapılan iyot sayısı tayininde en yüksek iyot sayısı değeri dut çekirdeği yağında belirlenmiştir. Bu durum yüksek oranda linoleik yağ asidi (% 77) içeriğine sahip olmasıyla açıklanabilir. En fazla doymuş yağ asidi içeriğine sahip olan defne ve menengiç tohumu yağlarının iyot sayılarının da diğer yağlara göre daha düşük olduğu görülmüştür. Erik, vişne yağlarında iyot sayısı değerleri sırasıyla 110, 113 g iyot/100 g yağ [107], kavun çekirdeği yağlarında iyot sayısı değerleri 109 g iyot/100 g yağ [melon 3] olarak belirlenmiştir. Bizim çalışmamızda bu yağlar için belirlenen iyot sayıları literatürle uyum içindedir. Bazı yağların iyot sayısı ile ilgili literatür çalışmasına rastlanmamıştır. İyot sayısı ile yağ asidi bileşenlerinden elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir. Buna göre en fazla doymamış yağ asidi içeren yağ (dut çekirdeği yağı) en yüksek iyot sayısına sahipken, en fazla doymuş yağ asidi içeren yağın (defne tohumu yağı) en düşük iyot sayısına sahip olduğu görülmüştür.

Bazı metal içeriklerinin belirlenmesi; Yağların besinsel değerlerinin ve raf ömürlerinin belirlenmesinde metal içeriklerinin bilinmesi önemlidir. Metabolizmada önemli görevleri olan metaller beslenmemiz açısından önemlidir [80]. Tez kapsamında incelenen yağlarda Ca, Mg, Zn ve Fe içerikleri analizlenmiştir. Bu metallerin analizinde aynı anda birçok element analizleme imkânı sağlayan ICP-OES tekniği kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada vişne çekirdeği yağında; Ca 1254 ppm, Fe 78 ppm, çinko 12 ppm, Mg 496 ppm olarak bulunmuştur. Erik çekirdeği yağında Fe 40 ppm, Ca 991 ppm, Mg 148 ppm, Zn 15 ppm olarak tespit edilmiştir [107]. Bizim çalışmamızda vişne çekirdeği yağında; Fe 11.21 ± 0.62 mg/kg yağ, Ca 331.91 ± 22.54 mg/kg yağ, Mg 62.53 ± 3.52 mg/kg yağ, Zn 3.18 ± 0.10 mg/kg yağ, erik çekirdeği yağında; Zn 11.94 ± 0.86 mg/kg yağ, Ca 564.50 ± 10.2 mg/kg yağ, Mg 80.73 ± 6.32 mg/kg yağ, Fe 12.63 ± 0.80 mg/kg yağ olarak bulunmuştur. Bizim çalışmamızda elde edilen çinko, demir içeriklerinde benzerlik görülürken Ca ve Mg oranlarında farklılıklar gözlenmiştir. Literatür çalışmalarında da belirtildiği gibi analizlenen bu mineral içeriklerinde Ca en yüksek değeri göstermiştir. Bazı metal içerikleri için elde edilen farklı sonuçlar tohumun yetiştiği iklim şartları, yetiştirildiği toprak, gübreleme tekniği, farklı ekstraksiyon yöntemi gibi nedenlerden dolayı olabileceği literatür çalışmalarında belirtilmiştir [28]. Diğer yağların metal içerikleri ile ilgili fazla yayına rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgulardan aşağıdaki sonuçlar çıkartılmıştır;

- İncelenen yağların yağ asidi bileşenleri bakımından yaygın olarak kullandığımız zeytin, ayçiçeği, susam yağı içeriklerine bazı yağ asidi bakımından benzedikleri, bazı elzem yağ asidi içerikleri bakımından da onlardan daha yüksek değer gösterdiği belirlenmiştir.
- Tokoferol izomerleri bakımından da incelenen bu yağların bazı tokoferol izomerleri bakımından literatürde belirtilen yağlara benzedikleri bazı yağlardan daha fazla tokoferol içeriğine sahip oldukları belirlenmiştir. Özellikle dut çekirdeği literatürde belirtilen yağlardan daha fazla δ -tokoferol içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Antioksidatif aktivite bakımından defne, erik, menengiç ve dut çekirdeği yağlarının oldukça yüksek aktiviteye sahipken, kiraz, vişne, kenevir ve kavun çekirdeği yağlarının diğer yağlara göre daha düşük aktivite sahip olduğu görülmüştür.
- Yağların oksidatif stabiliteleri karşılaştırıldığında peroksit sayısı, TBA değeri, konjuge dien değeri, ransimat analizlerinden elde edilen sonuçlarda kiraz, vişne, kenevir, kavun çekirdeği yağları çabuk okside olurken, ısırgan turp, dut çekirdeği yağının diğerlerine göre daha geç okside oldukları belirlenmiştir. Ayrıca en uzun sürede okside olan yağların menengiç, erik ve defne tohumu yağları olduğu tespit edilmiştir.
- Yüksek antioksidan aktiviteye sahip olan yağların, oksidatif stabilite testleri sonucuna göre daha geç okside oldukları görülmüştür.
- Yağların incelenen metal içerikleri bakımından Fe ve Zn miktarlarının, Ca ve Mg miktarlarına göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Bu çalışmadan ortaya çıkan sonuçlara göre ileride yapılacak çalışmalar için aşağıda sıralanan öneriler belirtilebilir.

- Hammadde sıkıntısı olan yüzyılımızda bu yağların değerlendirilmesiyle ülke ve ilimiz ekonomisine katkı sağlayacağı düşünüldüğünden bu konudaki araştırmaların fazlalaştırılması önerilebilir.
- Daha önce karakterizasyonu ile ilgili çalışmaya rastlanmayan dut çekirdeği yağı ile ilgili sonuçların bundan sonraki araştırmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.
- Bu tez kapsamında yapılamayan tokotrienol izomerleri ve toplam fenolik madde tayininin araştırılması üzerine çalışmalar yapılabilir.
- Antioksidan aktiviteleri belirlenen bu yağların çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanılmak üzere deney hayvanı çalışmaları yapılarak ilaç yapımında kullanılabilirliği araştırılabilir.
- Katkı maddesi olarak gıda, ilaç ve kozmetik sanayinde ürünlerin raf ömrünün artırılmasında kullanımı araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] D.K.Salunkhe, J.K. Chavan, R.N. Adsule, S.S. Kadam, *World Oilseeds: Chemistry, Technology and Utilization*, Springer, USA 1992, p.1-2.(E-kitap).
- [2] M. F. Ramadan, J.T. Moersel, *Screening of antiradical action of vegetable oils*, **Journal of Food Composition and Analysis** 19 (2006) 838-842.
- [3] R. D. Reichert, *Oilseed medicinals: In natural drugs, dietary supplements and in new functional foods*, **Trends in Food Science & Technology**, 13 (2002), 353-360.
- [4] S. Çalışır, H. Haciseferoğulları, M. Özcan, D. Aslan, *Some nutritional and technological properties of wild plum (Prunus spp.) fruits in Turkey*, **Journal Of Food Engineering**, 66(2005) 233-237.
- [5] R. Özçağırın, A.Ünal, E.Özeker, M. İsfendiyaroğlu, *Sert Çekirdekli meyveler, Ilıman İklim Meyve Türleri*, Ege Üniversitesi yayınları, Bornova, İzmir ,553 (2003) 229.
- [6] M. Zlatanov and I.Janakieva, *Phospholipid composition of some fruit-stone oils of Rosaceae species*, **Fett/Lipid** 100 (1998) 312-315.
- [7] B. Matthaus, M. M. Özcan, *Quantitation of Fatty Acids, Sterols and Tocopherols in Turpentine (Pistacia terebinthus Chia) Growing Wild in Turkey*,**J. Agric.Food Chem.**, 54 (2006) 7667-7671.
- [8] M. Akbulut, Ç. Çekiç, H. Çoklar, *Determination of some chemical properties and mineral contents of different mulberry varieties, II. Ulusal Üzümsü Meyveler sempozyumu*, İstanbul,14-16 Eylül (2006)
- [9] H. Yalçın, M. Akın, M. A. Şanda ve A. Çakır, *Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis of Laurus Nobilis Essential Oil Composition Cyprus*, **Journal of Medicinal Food**, 2007(10) 715-719.
- [10] H. Marzouki, A. Piras, B. Marongiu, A. Rosa and M. A. Dessi, *Extraction and Separation of Volatile And Fixed Oils From Berries of Laurus Nobilis L. by Supercritical CO₂*, **Molecules**, 13 (2008), 1702-1711.
- [11] M. L. S. Melo, N. Narain, P. S.Bora, *Characterisation of some nutritional constituents of melon seeds*, **Food Chemistry**. 68 (2000) 411-414
- [12] I. Blazevik, J. Mastelic, *Glucosinolate degradation products and other bound and free volatiles in the leaves and roots of radish(Raphanus sativus L.)*, **Food Chemistry** 113(2009), 96-102.
- [13] K. L. Ahuja, Harı Singh, R.K.Raheja and K.S.Labana, *The oil content and fatty acid composition of various genotypes of cauliflower, turnip and radish*, **Plants Foods For Human Nutrition** 37 (1987) 33-40.(Chemical Abstract No: 01573-9104)

- [14] J. L. Guil-Guerrero, M.M. Reboloso-Fuentes, M.E. Torija Isasa, *Fatty acids and carotenoids from Stinging Nettle (Urtica dioica L.)*, **Journal of Food Composition and Analysis**, 16 (2003) 111-119.
- [15] İ. Gülçin, Ö. İ. Küfrevioğlu, Münir Oktay, M. E. Büyükokuroğlu, *Antioxidant, antimicrobial, antiulcer and analgesic activities of nettle (Urtica dioica L.)*, **Journal of Ethnopharmacology**, 90 (2004) 205-215.
- [16] D. Oomah, M. Busson, D. V. Godfrey, J. C.G. Drover, *Characteristics of hemp (Cannabis sativa L.) seed oil*, **Food Chemistry**, 76 (2002) 33-43.
- [17] www.tarim.gov.tr
- [18] D. S. Lee, B. S. Noh, S. Y. Bae, Kun Kim, *Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics*, **Analytica Chimica Acta.**, 358 (1998) 163-175.
- [19] T. A. El-Adawy, K. M. Taha, *Characteristics and composition of different seed oils and flours*, **Food Chemistry**, 74 (2001) 47-54.
- [20] M. N. Dadashev, G. V. Stepanov, *Agroindustrial Wastes as Feedstock for production of Oils*, **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, 37 (2001) 301-304.
- [21] R. Aparicio, R. Aparicio-Ruiz, *Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques, A review*, **Journal of Chromatography A**, 881 (2000) 93-104.
- [22] D. Kritchevsky "Fats and Oils in Human Health" in C.C. Akoh and D.B.Min (Ed.) *Food Lipids Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. NewYork, Basel, 2002, p.561.
- [23] R. Carlos Zambiasi, R. Przybylski, M.W. Zambiasi, C.B. Mendonça, *Fatty Acid Composition of Vegetable Oils and Fats*, **B.Ceppa.Curitiba.**, 25 (2007) 11-120.
- [24] E. O. Aluyor, M. Ori-Jesu, *The use of antioksidants in vegetable oils-Areview*, **African Journal Biotechnology**, 7(2008),4836-4842.
- [25] Eganathan , H.M. SR Subramanian, R Latha, C. S. Rao, *Oil analysis in seeds of Salicornia brachiata P.*, **Industrial Crops and Products**, 23 (2006) 177-179.
- [26] M. Stuchlík, S. Žák, *Vegetable Lipids as components of functional foods*, **Biomed. Papers**, 146(2002) 3-10.
- [27] C. I. G. Tuberoso a, A. Kowalczyk, E. Sarritzu, P. Cabras, *Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use*, **Food Chemistry** 103 (2007) 1494-1501.

- [28] A. Cert, W. Moreda, M.C. Perez-Camino, *Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils*, A review **Journal of Chromatograph A**, 881 (2000) 131-148.
- [29] S. F. O’Keefe “Nomenclature and Classification of Lipids” in C.C. Akoh and D.B.Min (Ed.) *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. NewYork, Basel, 2002, p.1-4.
- [30] M. I. Gurr, J. L. Harwood, K. N. Frayn, *Lipid Biochemistry Lipids: definition, isolation, separation and dedection*, Blackwell Scicence Ltd. Malden, USA, 2002 page 1-4.
- [31] R. H. Garrett, C.M. Grisham, *Biochemistry 2. Edition*, Sounders Collage Publishing, 1999, p.238-239.
- [32] [www.scrib.com/Advanced Biology Biochemistry](http://www.scrib.com/AdvancedBiologyBiochemistry)
- [33] L.L. Yu, K. K. Zhou, J. Parryi, *Antioxidant properties of cold-pressed black caraway, carrot, cranberry, and hemp seed oils*, **Food Chemistry**, 91 (2005) 723-729.
- [34] D. Rousseau, A. G. Marangoni, “ Chemical Interesterification of Food Lipids: Theory and Practice” in C.C. Akoh, and D.B. Min (Ed.) *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. NewYork, Basel, 2002, p.311-338.
- [35] S. M. Watkins, J.B. German, “ Unsaturated Fatty Acids” in C.C. Akoh, and D.B. Min (Ed.) *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. NewYork, Basel, 2002, p.589-611.
- [36] F. D. Gunstone, *The Chemistry of Oils And Fats, Source, Composition, Properties and Uses*, Oxford, UK., 2004, p 50-75.
- [37] <http://www.lipid.co.uk/lipids>
- [38] A. A. Christy, P. K. Egeberg, *Quantitative determination of saturated and unsaturated fatty acids in edible oils by infrared spectroscopy and chemometrics*, **Chemometrics and Intelligent Laboratory systems**, 82 (2006) 130-136.
- [39] K. Stránský, M. Zarevúcka, Z. Wimmer, *Gas chromatography analysis of blackcurrant oil in relation to its stability*, **Food Chemistry**, 92 (2005) 569–573.
- [40] T. S. Laakso, R. Hiltunen, *Analysis of fatty acids by gas chromatography and its relevance to search on health and nutrition*, Review **Analytica Chimica Acta**, 465 (2002) 39-42.
- [41] M. I. Gurr, John L.Harwood, K. N.Frayn, *Lipid Biochemistry Lipids: definition, isolation, separation and dedection*, Blackwell Scicence Ltd. Malden, USA, 2002 page 120-167.

- [42] M. T. T. Trani, K. Phillips, L. E. Lemar, J. M. Holden, *New and Existing Oils and fats Used in Products With Reduced Trans –fatty Acids Content*, **J Am Diet Assoc.**106 (2006) 867-880.
- [43] H.G. Damude and A.J. Kinney, *Engineering oilseeds to produce nutritional fatty acids*, **Physiologia Plantarum**, 132 (2008),1-10.
- [44] G. L. Khor and N. M. Esa, “Trans fatty acids intake: epidemiology and health implications” in A.J.Dijkstra, R.J. Hamilton, W. Hamm (Ed.), *Trans Fatty Acids*, Blackwell, Oxford,UK, 2008, p.25-45.
- [45] J. Pokorny, *Trans unsaturated fatty acids in fats and oils*, **Eur. J. Lipid.Technol.**, 102(2000) 630-632.
- [46] M. Wettasinghe, F. Shahidi, *Antioxidant and free radical-scavenging properties of ethanolic extracts of defatted borage(*Borago officinalis l.*) seeds*, **Food Chemistry**, 67(1999) 399-414.
- [47] M. F. Ramadan, J.T. Mörsel, *Oxidative stability of black cumin (*Nigella sativa l.*), coriander (*Coriandrum sativum L.*) and niger (*Guizota abyssinica Cass.*) crude oils upon stripping*, **Eur. J.Lipid Sci.Technol.**106 (2004)35-43.
- [48] B. Dimitrios, *Source of natural phenolic antioxidants*, **Food Science &Technolog**,17(2006) 505-512.
- [49] K. P. Suja, A. Jayalekshmy, C. Arumughan, *Antioxidant activity of sesame cake extract*, **Food Chemistry**,91(2005)213.-219.
- [50] Y. Z. Fang, S. Yang and G. Wu, *Free Radicals, Antioxidants and Nutrition*, **Nutrition**, 18 (2002) 872-879.
- [51] A. Somogyi, K.Rosta, P. Pusztai, Z. Tulassay and G.Nagy, *Antioxidant measurements*, Topical Review, **Physiol. Meas.**,28(2007) 41-55.
- [52] E. A. Decker, “Antioxidant Mechanisms” in C.C. Akoh, and D.B. Min (Ed.) *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. New York, 2002, 527-542.
- [53] C. Su, *Fatty acid composition of oils, their oxidative, flavor and heat stabilities and resultant quality in foods*, Phd Thesis, Iowa State University, Iowa,2003
- [54] W. W. Nawar, “Lipids” in O.R.Fennema (Ed.) *Food Chemistry* , Marcel Dekker Inc., New York,1996, p.225-314.
- [55] D. B. Min and J. M. Boff, *Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods*, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, 1 (2002), 58-72.
- [56] Y. Jiang, *Effect of randomization on oxidative stability of corn oil*, Phd Thesis, Iowa State University, Iowa, 2004.

- [57] E. N. Frankel, Lipid Oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance, **JAACS**, 61(1984) 1908-1917.
- [58] F. Shahidi, U.N. Wanasundara, “ Methods for Measuring Oxidative Rancidity in Fats and Oils” in C.C. Akoh, and D.B. Min (Ed.) *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 2002, p.465-576.
- [59] E. M. Becker, L. R. Nissen, L. H. Skibsted, L. H. Skibsted, *Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects*, Review **Eur. Food Res. Technol.**, 219 (2004) 561-571.
- [60] E. Choe and D.B. Min, *Mechanisms and Factors for Edible oil Oxidation*, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, 5 (2006) 169-186.
- [61] M. Antolovich, P.D. Preznler, E. Patsalides, S. McDonald and K. Robards, *Methods for testing antioxidant activity*, **The Analyst**, 127 (2001), 183-198.
- [62] M.H. Gordon, “Factor affecting lipid oxidation” in R. Steele (Ed.), *Understanding and measuring the shelf-life*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, 2000, p.128-140.
- [63] M. K. Logani, R.E. Davies, *Lipid Oxidation: Biologic Effects and Antioxidants, A review*, **Lipids**, 15(1979) 485-495.
- [64] N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou, E. Tegou, *Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oil*, **Analytica Chimica Acta**. 573-574 (2006) 459-465.
- [65] F. R. van de Voort, A. A. Ismail, J. Sedman and G. Emo, *Monitoring the oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy*, **J. Am. Oil Chem. Soc.** 71 (1994) 243-253.
- [66] M. D. Guillen and N. Cabo, *Infrared Spectroscopy in the Study of Edible Oils and Fats*, **J Sci. Food Agric.**, 75(1997) 1-11.
- [67] F. Shahidi, P. K. J. P. D. Wanasundara, “Extraction and Analysis of Lipids” in C.C. Akoh, and D.B. Min (Ed.) *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 2002, p.132-161.
- [68] I. Zanardi, V. Travagli, A. Gabbrielli, L. Chiasserini, V. Bocci, *Physico-Chemical Characterization of Sesame Oil Derivatives*, **Lipids**, 43 (2003), 877-886.
- [69] J. Pokorny, *Are natural antioxidants better-and-safer-than synthetic antioxidants?*, **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, 109 (2007) 629-642.
- [70] S. Schmidt, J. Pokorny, *Potential Application of Oilseeds as Source of antioxidants for Food Lipids-a Review*, **Czech J. Food Sci.**, 23 (2005) 93-102.

- [71] F.Sahihidi, *Antioxidants in food and food antioxidants*, **Nahrung**, 44 (2000),158-163.
- [72] D. J. M. Gomez-Coronado, E. Ibanez, F. J. Ruperez, C. Barbas, *Tocopherol measurement in edible products of vegetable orijin*, **Journal of Chromatography A**,1054 (2004) 227-233.
- [73] F. J. Ruperez, D. Martin, E. Herrera, C. Barbas, *Chromatographic analysis of α -tocopherol and related compounds in various matrices*, Review, **Journal of Chromatography A**, 935 (2001) 45-69.
- [74] D. B. Min and J. M. Boff, “Lipid Oxidation of Edible Oil” in C.C. Akoh, and D.B. Min (Ed.) *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. NewYork, Basel, 2002, 334-362.
- [75] D. W. Reische, D. A. Lillard and R. R. Eitenmiller, “Antioxidants” in C.C. Akoh, and D.B. Min (Ed.) *Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*, Marcel Dekker, Inc. NewYork, Basel, 2002, 498-525.
- [76] K. Haila, “*Effect of Carotenoids and Carotenoid-Tocopherol Interaction on lipid Oxidation In Vitro*”, PhD Thesis, University of Helsinki, Helsinki,1999.
- [77] J. P. Jimenez, S. Arranz, M. Taberero, M. Elena, D. Rubio, J. Serrano, I. Goni, F. S. Calixto, *Updated methodology to determine antioxidant capacity in plant foods, oils and beverages: Extraction, measurement and expression of result*, **Food Research International**, 41 (2008), 274-285.
- [78] M. J. T. J. Arts, J. S. Dallinga, H. P. Voss, G. R. M. M. Haenen, A. Bast, *A new approach to assess the total antioxidant capacity using the TEAC assay*, **Food Chemistry**, 88 (2004), 567-570.
- [79] I. J. Cindric, M. Zeiner, I. Steffan, *Trace elemental characterization of edible oils by ICP-AES ve GFAAS*, **Microchemical Journal**, 85(2007) 136-139.
- [80] B. McKevith, *Nutritional aspect of oilseeds*, **British Nutrition Foundation**, Review, 30 (2005), 13-26.
- [81] R. Ansari, Tasneem G. Kazi, Mohammad K.Jamali, M.B. Arain, S.T. Sherazi, N.Jalbani and H.I.Afridi, *Improved Extraction method for the Determination Of Iron, Copper and Nickel Varieties of Sunflower Oil by Atomic Absorption Spectroscopy*, **Journal of AOAC International** ,91(2008) 400-407.
- [82] J. W. Spears, *Trace Mineral bioavailability in ruminants*, **J.Nutr**, 133 (2003), 1506-1509.
- [83] M. B. Mabaleha, Y. C. Mitei, S. O. Yeboah, *A Comparative study of Properties of Selected Melon Seed Oils as Potential Candidates for Development into Commercial Edible Vegetable Oils*, **Jounal of the American Oils Chemists’ Society**, 84(2007):31-36.

- [84] A. Fadavi, M. Barzegar, M. H. Azizi, *Determination of fatty acids and total lipid content in oilseed of 25 pomegranates varieties grown in Iran*, **Journal of Food Composition and Analysis**, 19 (2006), 676-680.
- [85] B. D. Oomah, S. Ladet, D. V. Godfrey, J. Liang, B. Girard, *Characteristics of raspberry (*Rubus idaeus* L.) seed oil*, **Food Chemistry**, 69 (2000), 187-193.
- [86] B.Uzun, C.Arslan, M. Karhan, C. Toker, *Fat and fatty acids of white lupin (*Lupinus albus* L.) in comparison to sesame (*Sesamun indicum* L.)*, **Food Chemistry** (2006) 1-5.
- [87] F. Anwar, R. Przbylski, M. Rudzinska, E. Gruczynska, J. Bain, *Fatty Acid, Tocopherol and Sterol Compositions of Canadian Prairie Fruit Seed*, **J.Am oil Chem. Soc**, 85 (2008), 953-959.
- [88] R. Abuzaytoun and F. Shahidi, *Oxidative Stability of Flax and Hemp Oils*, **JAACS**, 83 (2006), 855-861.
- [89] B. Dave Oomah, D.Dumon, A.Cardador-Martinez, D.V. Godfrey, *Characteristics of Echinacea seed oil*, **Food Chemistry**, 96 (2006) 304-312
- [90] G. Durmaz, *Kayısı Çekirdeği Yağının Oksidatif Stabilitesi ve Antioksidant Özelliklerinin Araştırılması*, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008
- [91] J.C. Espin, C. Soler-Rivas, and H.J. Wichers, *Characterization of the Total Free Radical Scavenger Capacity of Vegetable Oils and Oil Fractions Using 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl Radical*, **J. Agric. Food Chem.**, 48 (2000) 648-656.
- [92] G. K. Jayaprakasha, R. P. Singh, K. K. Sakariah, *Antioxidant activity of grape seed (*Vitis vinifera*) extracts on peroxidation models in vitro*, **Food Chemistry**, 73 (2001) 285-290.
- [93] C.Vasko, J. Ruales, A.Kamal-Edin, *Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits Ecuador*, **Food Chemistry**, 111(2008) 816-823.
- [94] AOCS (1998) Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. AOCS Press, Champaign.
- [95] AOCS, Official Methods and Recommended Practices of the American Oils Chemists' Society: AOCS Pres.Method Ti 1a-64.
- [96] M. D. Guillen and Nerea Cabo, *Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions*, **J Sci Food Agric**, 80 (2000), 2028-2036.
- [97] B. Kowalski, K. Ratusz, D. Kowalska, W. Bekas, *Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat measurements*, **Eur. J. Sci. Technol.**, 106 (2004) 165-169.

- [98] AOCS, Official Methods and Recommended Practices of the American Oils Chemists' Society: AOCS Pres.Method Cd 1-25.
- [99] M. Elleuch, S. Besbes, O. Roiseux, C. Blecker, H. Attia, *Quality characteristics of sesame seeds and by-products*, **Food Chemistry**, 103 (2006) 641-650.
- [100] M.L.S de Mello, P.S. Bora and N.Narain, *Fatty and Amino Acids Composition of Melon (*Cucumis melo* var. *Saccharinus*) Seeds*, **Journal of Food Composition and Analysis**, 14 (2001) 69-74.
- [101] P. M. Kris-Etherton, *Monounsaturated Fatty Acids and Risk of Cardiovascular Disease*, **J. Am. Heart Assoc.** 100 (1999) 1253-1258.
- [102] S. Turan, A. Topçu, İ. Karabulut, H. Vural, A. A. Hayaloğlu, *Fatty Acid, Triacylglycerol, Phytosterol, and Tocopherol Variations in Kernel Oil of Malatya Apricots from Turkey*, **J. Agric. Food Chem.** 55:26 (2007) 10787-10794.
- [103] A. Kamal-Eldin, L.A. Appelqvist, *The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols*, **Lipids**, 19 (1996) 671-701.
- [104] S.P.J.N. Senanayake and F. Sahidi, *Chemical and Stability Characteristics of Structured Lipids from Borage (*Borago officinalis* L.) and Evening Primrose (*Oenothera biennis* L.) Oils*, **Food Chemistry and Toxicology**, 67:6 (2002), 2038-2045.
- [105] M. H. Gordon and E. Mursi, *A Comparison of Oil Stability Based on the Metrohm Rancimat with Storage at 20 °C*, **JAOCS**, 71:6 (1994), 649-652.
- [106] M. D. Guillen and Nerea Cabo, *Usefulness of the Frequency Data of the Fourier Transform Infrared Spectra to Evaluate the Degree of Oxidation of Edible Oils*, **J. Agric. Food Chem.**, 47(1999), 709-719.
- [107] B.S. Kamel and Y.kakuda, *Characterization of the Seed oil and meal from Apricot, cherry, nectarine, Peach, Plum*, **JAOCS**, 69:5 (1992), 492-494.

ÖZGEÇMİŞ

ADI VE SOYADI : **Sibel ULUATA**
DOĞUM TARİHİ : 23.04.1973
DOĞUM YERİ : Malatya
ADRESİ : Fırat Mah.Hastane Cad. Saray Apt. No:50/3
44100, MALATYA
E-posta: suluata@inonu.edu.tr

EĞİTİM DURUMU

1990-1994 : **Lisans**, İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü.

1998-2001 : **Yüksek Lisans**, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı “**Karbonik anhidraz enziminin tere (*Lepidium sativium L.*) bitkisinden saflaştırılması ve karakterizasyonu**”

2003- 2010 : **Doktora**, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı “**Bazı Bitkisel Yağların Karakterizasyonu**”

İŞ TECRÜBESİ

1995-.....: Gıda Teknoloji Öğretmenliği, Milli Eğitim Bakanlığı

EK . Örnek bir SPSS tablosu. Dut çekirdeği yağının yağ asidi bileşenleri verilerinde yapılan istatistik görülmektedir.

ANOVA
VAR00002

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	9524,790	6	1587,465	480011,004	,000
Within Groups	2,315E-02	7	3,307E-03		
Total	9524,813	13			

ç

VAR00002
Duncan

	N	Subset for alpha = .05					
VAR00001		1	2	3	4	5	6
7,00	2	8,000E-02					
5,00	2	,1600					
6,00	2		,4550				
2,00	2			4,0150			
3,00	2				8,0550		
1,00	2					9,4800	
4,00	2						77,5500
Sig.		,207	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

ç

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.
a Uses Harmonic Mean Sample Size = 2,000.