

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



TİMOKİNONUN RAFİNE AYÇİÇEK VE MISIRÖZÜ
YAĞLARININ OKSİDATİF STABİLİTELERİ ÜZERİNE
ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEYMA YILDIZ

BOLU, MAYIS - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Şeyma YILDIZ tarafından hazırlanan “TİMOKİNONUN RAFİNE AYÇİÇEK VE MISIRÖZÜ YAĞLARININ OKSİDATİF STABİLİTELERİ ÜZERİNE ETKİLERİ” adlı tez çalışması Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 27.05.2019 tarihinde savunularak **Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü** Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

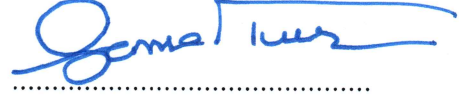
Jüri Üyeleri

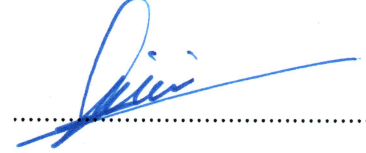
Danışman
Doç. Dr. Semra TURAN
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Prof. Dr. Dilek SIVRI ÖZAY
Hacettepe Üniversitesi

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Şule KESKİN
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

İmza


.....


.....


.....

Prof. Dr. Ömer ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Aileme,

ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Şeyma YILDIZ



ÖZET

TİMOKİNONUN RAFİNE AYÇİÇEK VE MISIRÖZÜ YAĞLARININ OKSİDATİF STABİLİTELERİ ÜZERİNE ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEYMA YILDIZ

BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. SEMRA TURAN)

BOLU, MAYIS - 2019

Bu çalışmada, timokinonun rafine ayçiçek ve mısırözü yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki (10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ppm) timokinon çözeltilerinin 2,2'- difenil -1-pikrilhidrazil (DPPH) radikallerini yakalama gücü, demir iyonlarını indirgeme gücü, 2,2'-azinobis-(3- etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) (ABTS) metodu, β -karoten ağartma metodu ve linoleik asitli sistemde konjuge dien metodu ile antioksidan aktiviteleri belirlenmiş ve BHA, BHT ve α -tokoferolün sahip olduğu değerlerle karşılaştırılmıştır. Tüm antioksidan aktivite tayin metotlarında timokinonun antioksidan aktivitesinin konsantrasyona bağlı olarak arttığı saptanmıştır. Genel olarak timokinonun BHA, BHT ve α -tokoferolden daha düşük antioksidan aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir.

Rafine ayçiçek ve mısırözü yağları aktif karbon ile adsorbsiyon ve ardından uygulanan kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Saflaştırılmış ayçiçek ve mısırözü trigliseritlerinin başlangıç özgül soğurma değerleri (K_{232} , K_{268}), peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, toplam tokoferol miktarı ve indüksiyon periyodu rafine ayçiçek ve mısırözü yağından daha düşük bulunmuştur. Ransimat cihazı ile belirlenen indüksiyon periyotları 1000 ppm konsantrasyonda timokinon içeren ayçiçek ve mısırözü trigliseritlerinde sırası ile 8.85 ve 5.30 saat, 100 ppm BHT katkılı ayçiçek ve mısırözü trigliseritlerinde ise sırası ile 15.61 ve 15.01 saat olarak saptanmıştır.

60 °C'de gerçekleştirilen hızlandırılmış oksidasyon testinde rafine yağlar 21 gün, saflaştırılmış yağlar 7 gün depolanmıştır. Oksidasyon K_{232} ve K_{268} değerleri, peroksit değeri, *p*-anisidin değeri ve toplam tokoferol miktarı ile incelenmiştir. Rafine yağların ve trigliseritlerin oksidasyonunda birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri zamanla artış gösterirken, toplam tokoferol miktarı depolama süresince azalmıştır. Timokinon antioksidan aktivite testlerinde olduğu gibi, oksidasyon testlerinde de konsantrasyona bağlı aktivite sergilemiştir. Hızlandırılmış oksidasyon testinde BHT'nin etkisi rafine yağlarda düşük bulunurken, trigliseritlerde oldukça yüksek olmuştur. Benzer şekilde timokinonun oksidatif stabilite üzerine etkisi rafine yağlara kıyasla saflaştırılmış trigliseritlerde daha belirgin olmuştur. Genel olarak tüm katkılar rafine mısırözü yağında rafine ayçiçek yağındakinden daha etkili olmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Timokinon, Hızlandırılmış Oksidasyon, Antioksidan Aktivite, Oksidatif Stabilite, İndüksiyon Periyodu, Ayçiçek Yağı, Mısırözü Yağı

ABSTRACT

EFFECTS OF THYMOQUINONE ON THE OXIDATIVE STABILITY OF REFINED SUNFLOWER OIL AND CORN OIL

MSC THESIS

ŞEYMA YILDIZ

BOLU ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR SEMRA TURAN)

BOLU, MAY 2019

In this study, the effect of thymoquinone on the oxidative stability of sunflower and corn oil was investigated. 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activity, reducing power, antioxidant activities with 2,2-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) test, β -carotene bleaching test and conjugated diene method in linoleic acid model system were determined at different concentrations (10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ppm) of thymoquinone solutions and compared with those of BHA, BHT and α -tocopherol. Antioxidant activity of thymoquinone increased as the concentration increased in all antioxidant activity methods. In general, thymoquinone had lower antioxidant activity than BHA, BHT and α -tocopherol.

Refined sunflower oil and corn oil were purified by adsorption on activated carbon followed by column chromatography method. The initial specific extinction (K_{232} , K_{268}) values, peroxide values, *p*-anisidine values, total tocopherol contents and induction periods of purified sunflower and corn triglycerides were lower than refined sunflower and corn oils. Induction periods of sunflower oil triglycerides and corn oil triglycerides supplemented with 1000 ppm thymoquinone were 8.85 and 5.30 hours, respectively, while triglycerides supplemented with 100 ppm BHT were 15.61 and 15.01 hours, respectively in Rancimat.

In accelerated oxidation test performed at 60 °C, refined oils were stored for 21 days and purified oils were stored for 7 days. Oxidation was investigated with K_{232} and K_{268} values, peroxide value, *p*-anisidine value and total content of tocopherol. In the oxidation of refined oils and triglycerides, the primary and secondary oxidation products increased over time, while the total amount of tocopherol decreased during the storage period. As in the antioxidant activity tests, thymoquinone showed a concentration-depended activity in oxidation tests. In oven test, the effect of BHT was low in refined oils, whereas in triglycerides it was very high. Similarly, the effect of thymoquinone on oxidative stability was more pronounced in purified triglycerides than refined oils. In general, all additives were more effective in refined corn oil than in refined sunflower oil.

KEYWORDS: Thymoquinone, Accelerated Oxidation Test, Antioxidant Activity Oxidative Stability, Induction Period, Sunflower Oil, Corn Oil

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-----------|
| ÖZET..... | v |
| ABSTRACT | vi |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | ix |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | xi |
| KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ..... | xiii |
| TEŞEKKÜR..... | xiv |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 4 |
| 2.1 Serbest Radikaller ve Antioksidanlar | 4 |
| 2.2 Lipit Oksidasyonu..... | 6 |
| 2.3 Lipid Oksidasyonu Ölçüm Yöntemleri..... | 7 |
| 2.4 Fenolik Bileşiklerin Lipit Oksidasyonunu Önleme Aktiviteleri | 7 |
| 2.5 Timokinonun Kimyasal Yapısı, Antioksidan, Antimikrobiyel ve Tedavi Edici Özellikleri | 11 |
| 2.5.1 Timokinonun Kimyasal Yapısı | 11 |
| 2.5.2 Timokinonun Koruyucu ve Tedavi Edici Özellikleri..... | 12 |
| 2.5.3 Timokinonun Antibakteriyel Etkisi..... | 13 |
| 2.5.4 Timokinonun Antifungal Etkisi | 14 |
| 2.5.5 Timokinonun Antiviral Etkisi | 14 |
| 2.5.6 Timokinonun Antioksidan Aktivitesi | 14 |
| 3. MATERYAL VE METOT..... | 18 |
| 3.1 Materyal | 18 |
| 3.2 Metot..... | 18 |
| 3.2.1 Çalışmada Kullanılan Rafine Yağların Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi | 18 |
| 3.2.2 Farklı Konsantrasyonlarda Timokinon Çözeltilerinin Hazırlanması | 18 |
| 3.2.3 Antioksidan Aktivite Tayin Yöntemleri | 19 |
| 3.2.3.1 DPPH Radikallerini Yakalama Gücü..... | 19 |
| 3.2.3.2 Linoleik Asitli Sistemde Konjuge Dien Metodu ile Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi..... | 20 |
| 3.2.3.3 β -Karoten Ağartma Metodu ile Antioksidan Aktivite Saptanması | 21 |
| 3.2.3.4 ABTS Yöntemi ile Antioksidan Aktivite Saptanması | 22 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.2.3.5 | Demir İyonlarını İndirgeme Gücünün Belirlenmesi | 23 |
| 3.2.4 | Rafine Ayçiçek ve Mısırozü Yağlarından Saf Trigliseritlerin Elde Edilmesi | 23 |
| 3.2.5 | Belirli Konsantrasyonda Timokinon İçeren Ayçiçekve Mısırozü Yağlarının Hazırlanması | 24 |
| 3.2.6 | Belirli Konsantrasyonda Timokinon İçeren Ayçiçek ve Mısırozü Trigliseritlerinin Hazırlanması | 24 |
| 3.2.7 | Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri..... | 25 |
| 3.2.7.1 | Ransimat ile İndüksiyon Periyodunun Belirlenmesi | 25 |
| 3.2.7.2 | Fırın Testi (Schaal Oven Test) | 25 |
| 3.2.8 | Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi..... | 26 |
| 3.2.9 | Diğer Analizler | 26 |
| 3.2.9.1 | Serbest Yağ Asidi Miktarı..... | 26 |
| 3.2.9.2 | Peroksit Değeri | 26 |
| 3.2.9.3 | <i>p</i> -Anisidin Değeri | 27 |
| 3.2.9.4 | Özgül Soğurma Değerleri..... | 27 |
| 3.2.9.5 | Toplam Tokoferol Miktarı | 27 |
| 3.2.10 | İstatistiksel Değerlendirme | 28 |
| 4. | BULGULAR VE TARTIŞMA | 29 |
| 4.1 | Rafine Ayçiçek ve Mısırozü Yağları ile Saflaştırılmış Yağların Başlangıç Özellikleri | 29 |
| 4.2 | Antioksidan Aktivite Tayini..... | 34 |
| 4.2.1 | 2,2'- difenil -1-pikrilhidrazil (DPPH) Radikallerini Yakalama Gücü | 34 |
| 4.2.2 | Linoleik Asitli Sistemde Konjuge Dien Metodu ile Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi | 37 |
| 4.2.3 | β -Karoten Ağartma Metodu ile Antioksidan Aktivite Saptanması..... | 39 |
| 4.2.4 | ABTS Yöntemi ile Antioksidan Aktivite Saptanması..... | 42 |
| 4.2.5 | Demir İyonlarını İndirgeme Gücü..... | 44 |
| 4.3 | Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri | 46 |
| 4.3.1 | Ransimat ile İndüksiyon Periyodunun Belirlenmesi | 46 |
| 4.3.2 | Rafine Yağlar için Fırın testi (Schaal Oven Test)..... | 49 |
| 4.3.2.1 | Spesifik Soğurma Değerleri | 49 |
| 4.3.2.2 | Peroksit Değeri | 57 |
| 4.3.2.3 | <i>p</i> -Anisidin Değeri | 62 |
| 4.3.2.4 | Tokoferol Miktarı | 66 |
| 4.3.3 | Saflaştırılmış Trigliseritler için Fırın testi (Schaal Oven Test).... | 70 |
| 4.3.3.1 | Spesifik Soğurma Değerleri | 70 |
| 4.3.3.2 | Peroksit Değeri | 79 |
| 4.3.3.3 | <i>p</i> -Anisidin Değeri | 83 |
| 5. | SONUÇ VE ÖNERİLER | 88 |
| 6. | KAYNAKLAR | 90 |
| 7. | ÖZGEÇMİŞ..... | 102 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1. Timokinonun kimyasal yapısı | 11 |
| Şekil 3.1 DPPH radikali..... | 19 |
| Şekil 3.2. 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) (ABTS)'nin persülfatla oksidasyonu..... | 22 |
| Şekil 4.1. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün DPPH radikallerini yakalama güçleri (%)..... | 36 |
| Şekil 4.2. Timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün IC ₅₀ değerleri..... | 36 |
| Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün linoleik asitli sistemde konjuge dien metodu ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%)..... | 39 |
| Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün β -karoten ağartma metodu ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%)..... | 41 |
| Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün ABTS yöntemi ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%) | 43 |
| Şekil 4.6. Timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün ABTS yöntemi ile elde edilen IC ₅₀ değerleri | 44 |
| Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün demir iyonlarını indirgeme güçleri | 46 |
| Şekil 4.8. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K ₂₃₂ değerlerindeki değişim | 50 |
| Şekil 4.9. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K ₂₆₈ değerlerindeki değişim | 53 |
| Şekil 4.10. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K ₂₃₂ değerlerindeki değişim | 55 |
| Şekil 4.11. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K ₂₆₈ değerlerindeki değişim | 57 |
| Şekil 4.12. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında peroksit değerlerindeki değişim | 59 |
| Şekil 4.13. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında peroksit değerlerindeki değişim | 61 |
| Şekil 4.14. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında <i>p</i> -anisidin değerlerindeki değişim | 64 |
| Şekil 4.15. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında <i>p</i> -anisidin değerlerindeki değişim | 66 |
| Şekil 4.16. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında toplam tokoferol miktarındaki değişim | 68 |
| Şekil 4.17. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında toplam tokoferol miktarındaki değişim | 70 |
| Şekil 4.18. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K ₂₃₂ değerlerindeki değişim..... | 72 |
| Şekil 4.19. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K ₂₆₈ değerlerindeki değişim | 74 |
| Şekil 4.20. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C'de | |

| | |
|--|----|
| depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim | 76 |
| Şekil 4.21. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{268} değerlerindeki değişim | 78 |
| Şekil 4.22. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerlerindeki değişim..... | 80 |
| Şekil 4.23. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerlerindeki değişim | 82 |
| Şekil 4.24. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında <i>p</i> -anisidin değerlerindeki değişim | 85 |
| Şekil 4.25. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında <i>p</i> -anisidin değerlerindeki değişim | 87 |



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Çizelge 4.1. Rafine ayçiçek yağının ve saflaştırılmış ayçiçek yağının özellikleri | 29 |
| Çizelge 4.2. Rafine mısırözü yağının ve saflaştırılmış mısırözü yağının özellikleri | 30 |
| Çizelge 4.3. Rafine ayçiçek yağı ve mısırözü yağının yağ asidi bileşimi..... | 31 |
| Çizelge 4.4. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün DPPH radikallerini yakalama güçleri (%) | 35 |
| Çizelge 4.5. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün linoleik asitli sistemde konjuge dien metodu ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%)..... | 38 |
| Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün β -karoten ağartma metodu ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%) | 40 |
| Çizelge 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün ABTS yöntemi ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%)..... | 42 |
| Çizelge 4.8. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α - tokoferolün demir iyonlarını indirgeme güçleri..... | 45 |
| Çizelge 4.9. Saflaştırılmış ayçiçek yağı örneklerinin indüksiyon periyotları ... | 47 |
| Çizelge 4.10. Saflaştırılmış mısırözü yağı örneklerinin indüksiyon periyotları | 47 |
| Çizelge 4.11. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{232} değerleri..... | 49 |
| Çizelge 4.12. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{268} değerleri..... | 52 |
| Çizelge 4.13. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{232} değerleri..... | 54 |
| Çizelge 4.14. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{268} değerleri..... | 56 |
| Çizelge 4.15. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında peroksit değerleri | 58 |
| Çizelge 4.16. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında peroksit değerleri | 60 |
| Çizelge 4.17. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında <i>p</i> -anisidin değerleri | 63 |
| Çizelge 4.18. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında <i>p</i> -anisidin değerleri | 65 |
| Çizelge 4.19. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında toplam tokoferol miktarları | 67 |
| Çizelge 4.20. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında toplam tokoferol miktarları | 69 |
| Çizelge 4.21. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{232} değerleri..... | 71 |
| Çizelge 4.22. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{268} değerleri..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.23. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerleri..... | 75 |
| Çizelge 4.24. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{268} değerleri..... | 77 |
| Çizelge 4.25. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerleri | 79 |
| Çizelge 4.26. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerleri | 81 |
| Çizelge 4.27. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında <i>p</i> -anisidin değerleri | 84 |
| Çizelge 4.28. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında <i>p</i> -anisidin değerleri | 86 |



KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

| | |
|------------------------|---|
| A[•] | : Antioksidan Radikali |
| ABTS | : 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) |
| AH | : Antioksidan |
| AOCS | : Amerikan Yağ Kimyacıları Birliği |
| BHA | : Bütillenmiş Hidroksi Anisol |
| BHT | : Bütillenmiş Hidroksi Toluen |
| DSC | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre |
| DPPH | : 2,2'- dipenil -1-pikrilhidrazil |
| DTQ | : Ditimokinon |
| In[•] | : Başlatıcı Serbest Radikal |
| L[•] | : Serbest Lipit Radikali |
| LH | : Lipit Molekülü |
| LOO[•] | : Lipit Peroksil Radikali |
| LOOH | : Lipit Peroksit |
| M. TAG | : Saflaştırılmış Mısırözü Yağı |
| MDA | : Malondialdehit |
| MEQ | : Miliequivalent |
| MIK | : Minimum İnhibisyon Konsantrasyonu |
| MUFA | : Tekli Doymamış Yağ Asitleri |
| PG | : Propil Gallat |
| PUFA | : Çoklu Doymamış Yağ Asitleri |
| R. AY | : Rafine Ayçiçek Yağı |
| R. M | : Rafife Mısırözü Yağı |
| SFA | : Doymuş Yağ Asitleri |
| STAG AY | : Saflaştırılmış Ayçiçek Yağı |
| STAG M | : Saflaştırılmış Mısırözü Yağı |
| TBA | : Tiyobarbitürik Asit |
| TBHQ | : Tersiyer Bütil Hidrokinon |
| THQ | : Timohidrokinon |
| TQ | : Timokinon |

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin her aşamasında bilgi, birikim ve deneyimleri ile destek sağlayan, araştırma ve gözlemleri ile katkıda bulunan, her koşulda güler yüzü ve sohbeti ile yanımda olan tez danışmanım Doç. Dr. Semra TURAN'a,

2018.09.04.1288 nolu Bilimsel Araştırma Projesi ile çalışmamı desteklediği için Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na,

Gıda Mühendisliği Bölümü fiziksel koşullarını kullanım imkânı tanıyan Gıda Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. İbrahim ÇAKIR'a,

Ransimat analizindeki katkılarından dolayı İnönü Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. İhsan KARABULUT'a,

Deneysel çalışmalarında yardımını esirgemeyen Arş. Grv. Derya ATALAY'a ve Şeyma DİLMEN'e,

İlgi ve destekleri ile tüm süreçte yanımda olan sevgili meslektaşlarıma ve arkadaşlarıma,

Tüm eğitim hayatımda olduğu gibi yüksek lisans eğitimimde de teşvik, destek, özveri ve sevgileri ile yanımda olan canım aileme teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

2016 yılı verilerine göre, dünya ham yağ üretimi toplam 203 milyon ton olup, bunun %92.1'i (187.0 milyon ton) yağlı tohumlardan, %7.9'u (16.0 milyon ton) ise hayvansal kaynaklardan sağlanmıştır (Bihter vd., 2017). Amerika Tarım Bakanlığı (U.S.Department of Agriculture) verilerine göre ise 2018/2019 hasat sezonu dünya bitkisel yağ üretiminin toplam 204 milyon ton olması beklenmektedir (www.ufob.de). Tohumlarında yağ içeren çok sayıda bitki olmasına rağmen, bugün sanayide işlenerek tohumlarından yağ elde edilen bitkilerin başında; soya, ayçiçeği, çığit (pamuk), kolza, yerfıstığı, susam, aspir, hintyağı, haşhaş, keten, kenevir, zeytin, mısır, palm ve hindistan cevizi gelmektedir. Bunlar içerisinde; çığit, haşhaş, keten, kenevir ve mısır yağ elde etme amaçlı yetiştirilen bitkilerden olmayıp, yan ürün olarak tohumlarından yağ elde edilmektedir (Bihter vd., 2017). Soya, palm, kolza ve ayçiçeği tohumları dünya çapında bitkisel yağ üretiminin %72'sini oluştururken (Murphy, 1996), 2019 yılında bu oranın %87'ye ulaşması beklenmektedir (www.ufob.de).

Mısırözü ve ayçiçek yağı, özellikle başta elzem yağ asitlerinden linoleik asit (18:2) olmak üzere yüksek oranda çoklu doymamış yağ asitlerini içerirler ve bu nedenle besleyici değerleri yüksektir. Buna karşın yüksek oranda doymamış yağ asitlerini içerdikleri için oksidatif bozulmalara karşı duyarlıdırlar (Baştürk vd., 2018; Mezza vd., 2018). Oksidatif bozulmalar yağ içeren gıdaların besin kalitesini düşürür, tat ve kokusunu değiştirir, tüketilemez hale getiren toksik bileşiklerin oluşmasına neden olur (Min vd., 2002).

Soğuk pres yağlar genellikle rafine yağlardan oksidatif olarak daha kararlıdırlar (Ramadan vd., 2004). Bitkisel yağlar α -, β -, γ - ve δ - tokoferollerini farklı oran ve miktarlarda içermektedirler. Rafinasyon sırasında antioksidan etkili tokoferollerde kayıp olmakta, dolayısı ile yağların oksidasyona karşı direnci azalmaktadır. Bu kaybolan direnci tekrar kazandırabilmek için antioksidan kullanılması gerekmektedir (Kıralan vd., 2005). Günümüzde endüstriyel proseslerde gıda maddelerinin depolanma stabiliteğini artırmak için çoğunlukla bütillenmiş hidroksi anisol (BHA), bütillenmiş hidroksi toluen (BHT) ve propil gallat (PG) gibi sentetik antioksidanlar

kullanılmaktadır. Ancak, antioksidan olarak kullanılan kimyasalların muhtemel toksisiteleri nedeniyle, son yıllarda ilgi doğal antioksidanlar üzerinde yoğunlaşmıştır (Turhan ve Üstün, 2006). Bitkiler (baharatlar, otlar, çaylar, yağlar, tohumlar, hububatlar, kakao kabuğu, tahıllar, meyveler ve sebzeler), hayvansal ürünler (peptitler, amino asitler ve karotenoidler) ve enzimler (glutatiyon peroksidaz, süperoksit dismutaz ve katalaz) en önemli doğal antioksidan kaynakları arasında yer almaktadır. Bunların antioksidan aktiviteleri askorbik asit, tokoferoller, karotenoidler, flavonoidler (kuersetin, kaempferol, mirisetin), kateşinler, fenoller (karnosol, rosmanol, rosamaridifenol) veya fenolik asitler (karnosik asit, rosmarinik asit) gibi bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Yanishlieva vd., 2001).

Literatürde fenolik bileşiklerin yağların oksidatif stabiliteleri üzerine etkisini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır. Zhang vd. (2010), çalışmalarında çeşitli fenolik bileşiklerin ayçiçek yağındaki, İnanç vd. (2014) palm yağındaki, Horuz vd. (2015) mısırözü ve palm yağındaki, Saoudi vd. (2017) soya yağındaki, Chen vd. (1997) domuz yağındaki, Naz vd. (2004) mısırözü yağındaki, Wang vd. (2011) balık yağındaki, Yanishlieva vd. (1999) domuz ve ayçiçek yağındaki, Gursul vd. (2019) ceviz yağındaki, Farag vd. (2003) ayçiçek yağındaki, Özcan vd. (2011) fındık ve haşhaş yağındaki antioksidan özelliklerini araştırmışlardır.

Çörekotu yağı, hem sabit yağında hem de uçucu yağında bulunan fenolik bileşikler nedeniyle oksidatif stabilitesi yüksek bir yağdır. En aktif fenolik bileşeni ise timokinondur. Literatürde çörekotu yağının lipit oksidasyonunu önleyici etkisini içeren birçok çalışma bulunmaktadır. Kiralan vd. (2017) ve Ammari vd. (2012a) çalışmalarında çörekotu yağının ayçiçek yağı üzerindeki etkilerini, Ramadan vd. (2012) ve Ammari vd. (2012b) mısırözü yağı üzerindeki etkilerini, Hamed vd. (2012) keten tohumu yağı üzerindeki etkilerini incelemişler ve oksidatif stabiliteyi artırıcı özelliklerini araştırmışlardır.

Bu çalışmada, flavonoidlerden timokinonun antioksidan aktivitesi ve yağ oksidasyonunu önleme potansiyeli incelenmiştir. Antioksidan aktivite tayin yöntemleri olarak 2,2'- difenil -1-pikrilhidrazil (DPPH) radikallerini yakalama gücü, 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit) (ABTS) yöntemi ile antioksidan aktivite saptanması, demir iyonlarını indirgeme gücü, β -karoten ağartma metodu ve linoleik asitli sistemde konjuge dien metodu ile antioksidan aktivitenin belirlenmesi

yöntemleri kullanılırken, sonuçlar BHA, BHT ve α -tokoferol ile karşılaştırılmıştır. Timokinonun lipit oksidasyonunu önleme potansiyelinin araştırılması amacı ile rafine mısırözü ve ayçiçek yağı ile bu yağlarda bulunan antioksidan maddelerin saflaştırma işlemi ile uzaklaştırılması sonucu elde edilen saf trigliseritleri kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda timokinon içeren rafine ayçiçek ve mısırözü yağları 60 °C'de 21 gün, timokinon içeren saf trigliseritler ise 60 °C'de 7 gün hızlandırılmış oksidasyon testine tabi tutulmuştur. Özgül soğurma (K_{232} ve K_{268}), konjuge dien, peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, toplam tokoferol miktarı ve Ransimat cihazı ile indüksiyon periyodu değerleri belirlenerek oksidasyon izlenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Karbonhidrat, protein ve yağlar yaşayan organizmanın varlığını sürdürebilmesi için en önemli yapı taşları ve enerji kaynaklarıdır. Dengeli beslenmede her birinin rolü büyüktür. Yağlar, insan beslenmesinde gerekli olduğu kadar sağlığımız açısından da büyük önem taşımaktadır. Yağlarda hidrojen atomu oranı fazladır, bu nedenle de yüksek enerji kaynağıdır (9 kcal/g enerji). Proteinlerle birleşip lipoproteinleri oluştururlar, kan lipit düzeylerinde rol oynarlar. İnsan vücudunda A, D, E, K gibi yağda çözünen vitaminlerin taşınmasını sağlar, hücre yapısı için gerekli olan esansiyel yağ asitlerini içerirler. Yenilen gıdalara lezzet vermeleri, deri altında toplanarak soğuğa karşı korunma sağlamaları, önemli organların etrafını sararak onları sarsıntı gibi durumlarda korumaları, midede diğer gıdalardan uzun süre kaldıklarından tokluk hissi sağlamaları da bilinen diğer özellikleri arasındadır (Gündüz vd., 2010; Kaya vd., 2004; Karaca vd., 2007; Mol, 2008; Chowdhury vd., 2007; Küçük vd., 1999).

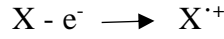
Yağ; bir molekül gliserol ve üç molekül yağ asidinin esterleşmesi ile oluşan trigliseritlerden meydana gelmektedir. Yağ asitleri; hidrokarbon zincirindeki karbon sayısı, karbon atomları arasında çift bağ bulunup bulunmaması, çift bağ varsa yeri ve sayısı gibi özellikler bakımından birbirinden ayrılırlar. Yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini içerdikleri yağ asitleri belirlemektedir (Fidanbaş vd., 2015; Hamm, 1995; Karaca vd., 2007).

Yağların oksidatif stabiliteyi tokoferoller, hidrokarbonlar, steroller, polifenoller, renk bileşenleri, metal iyonları, fosfor ve başlangıç hidroperoksit düzeyi gibi yağda bulunan minör bileşenlerinin varlığına ve yağın yağ asidi kompozisyonuna bağlıdır (Ramadan vd., 2004; Rossi vd., 2007).

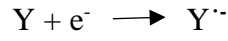
2.1 Serbest Radikaller ve Antioksidanlar

Oksidatif reaksiyonlardan sorumlu olan serbest radikaller, tek bir eşleşmemiş elektron içeren moleküller veya molekül fragmanlarıdır (Slater, 1988). Genellikle kararsız olup çok reaktifler (Cheeseman vd., 1993; Lobo vd., 2010).

Serbest radikaller; radikal olmayan bir molekülün bir elektron kaybetmesi sonucu eşleşmemiş bir elektron ve pozitif bir yük bırakması ile,



veya radikal olmayan bir molekülün tek bir elektron kazanması ile,



veya kovalent bağ taşıyan bir molekülün homolitik yıkımı sonucu bağ çiftindeki her bir atomda elektron bırakması ile oluşurlar (Halliwell vd., 2015).

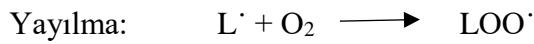
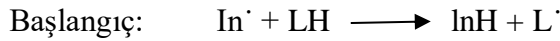


Serbest radikaller, oksijen kaynaklı reaktif oksijen türleri (ROS) ve azot kaynaklı reaktif azot türleri (RNS) olabilirler. Süperoksit ($O_2^{\cdot-}$), hidroksil (OH^{\cdot}), peroksil (ROO^{\cdot}), lipit peroksil (LOO^{\cdot}), hidroperoksil (HO_2^{\cdot}) ve alkoksil (RO^{\cdot}) radikalleri reaktif oksijen türleridirler. Nitrik oksit (NO^{\cdot}) ve azot dioksit (NO_2^{\cdot}) ise reaktif azot türlerini oluşturur. Serbest radikaller reaktif olmayan formlara kolayca dönüşebilir. Hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon (O_3), singlet oksijen (1O_2), hipokloröz asit ($HOCl$), nitrik asit (HNO_2), peroksinitrit ($ONOO^{\cdot}$), dinitrojen trioksit (N_2O_3) ve lipit peroksit ($LOOH$) oksidanlar olarak adlandırılırlar ve patolojik veya fizyolojik şartlarda canlı tarafından üretilerek organizmada kolaylıkla serbest radikal reaksiyonlarına yol açabilirler (Karabulut vd., 2016; Darley vd., 1996).

Antioksidanlar, serbest radikalleri nötrleştirerek oksidatif reaksiyonlarla mücadele etme yeteneğine sahip bileşiklerdir (Sahurkar vd., 2018). Genellikle düşük konsantrasyonlarda oksidasyonu önlerler (Sulekha vd., 2009). Antioksidanların etkinliği, antioksidanın kimyasal yapısı, konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, oksidasyon substratının tipi ve sistemin fiziksel durumu ile prooksidanların ve sinerjistlerin varlığı gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Antioksidanlar, serbest radikallerin ara ürünlerini toplayarak oksidasyonun zincir reaksiyonlarını kıran primer antioksidanlar ve oksidasyonun başlatıcılarını veya hızlandırıcılarını baskılayarak veya primer antioksidanları rejenere ederek oksidasyonu önleyen veya geciktiren sekonder antioksidanlar şeklinde sınıflandırılabilir (Shahidi vd., 2010).

2.2 Lipit Oksidasyonu

Lipitler iki tür oksijenle reaksiyona girebilir. Bunlardan biri atmosferik triplet oksijen ($^3\text{O}_2$), diğeri ise singlet oksijendir ($^1\text{O}_2$). Bu sebeple yağların oksidasyonu, oksijen türlerine bağlı olarak, otoksidasyon ve foto-oksidasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilmektedir. Otoksidasyon, triplet oksijenin ($^3\text{O}_2$) lipit radikalleriyle reaksiyona girmesi ve serbest radikal zincir reaksiyonunu başlatması ile gerçekleşmektedir (Choe vd., 2006).



In $^\cdot$: başlatıcı serbest radikal, LH: lipit molekülü, L $^\cdot$: serbest lipit radikalleri, LOO $^\cdot$: lipit peroksil radikali, LOOH: lipit peroksit

Serbest radikal zincir reaksiyonlarının ‘başlangıç’ aşaması, bu aşamada lipit radikalinin oluşması nedeni ile çok önemlidir. Isı, ışık ve metal iyonları etkisiyle LH'den hidrojen atomunun ayrılması ile lipit radikali (L $^\cdot$) oluşur. ‘Yayıma’ basamağında, lipit radikali oksijen ile reaksiyona girerek, lipit peroksil radikalini (LOO $^\cdot$) oluşturur. Oluşan peroksil radikali, lipit hidroperoksitlerini oluşturmak üzere başka lipit moleküllerine saldırarak, H atomlarını alır ve yeni lipit radikallerini oluşturur. Bu nedenle, tek bir ‘başlangıç’ basamağı altında birçok lipit molekülü, lipit hidroperoksitlerine dönüşebilir. ‘Yayıma’ aşaması, serbest radikallerin imhasıyla sonuçlanan ‘sonlanma’ reaksiyonları ile kırılır. Serbest radikallerin bimoleküler etkileşimleri genellikle radikal olmayan, stabil ürünler verir (Niki, 1987; Porter vd., 1995).

Yağların foto-oksidasyonu ise, ışık, sensitizer ve singlet oksijen ($^1\text{O}_2$) varlığında oluşur (Choe vd., 2006).

Birincil oksidasyon ürünleri olan lipit hidroperoksitleri, oda sıcaklığında ve metallerin yokluğunda nispeten kararlıdır. Ancak metallerin varlığında veya yüksek sıcaklıkta alkoksi radikallerine dönüşürler ve daha sonra aldehitler, ketonlar, asitler,

esterler, alkoller ve kısa zincirli hidrokarbonları oluştururlar. Birincil oksidasyon ürünlerinden ikincil ürünlerin oluşum süresi, yağ çeşidine göre farklılık gösterir. İkincil oksidasyon ürünleri, zeytin ve kolza yağlarında hidroperoksit oluşumundan hemen sonra oluşurken, ayçiçek ve aspir yağlarında, hidroperoksitlerin konsantrasyonu dikkate değer seviyeye ulaştığında oluşurlar (Choe vd., 2006).

2.3 Lipid Oksidasyonu Ölçüm Yöntemleri

Lipit oksidasyon yöntemleri, birincil oksidasyon ürünlerinin ve ikincil oksidasyon ürünlerinin ölçümüne dayanmaktadır. Birincil ürünleri esas alan yöntemler, doymamış yağ asitleri veya oksijen gibi reaktiflerin kaybını veya hidroperoksitler ve konjuge dienler gibi birincil lipit oksidasyon ürünlerinin oluşumunu ölçerler. Peroksit konsantrasyonunun belirlenmesi lipit oksidasyon ölçümlerinde ortak bir yöntemdir. Ancak peroksitlerin ikincil ürünlere nispeten hızlı bir şekilde parçalanması nedeniyle oksidasyon derecesinin saptanmasında peroksit değeri tek başına yeterli olmamaktadır. Birincil oksidasyon ürünlerini esas alan yöntemlerin, düşük sıcaklıkta depolanmış pişmemiş ürünlerdeki düşük oksidasyon seviyelerini ölçmek için uygun olduğu düşünülmektedir. Soğukta depolanan pişmiş etler gibi oksidasyonun hızlandırılmış şekilde gerçekleştiği durumlarda, ikincil oksidasyon ürünlerinin birikimi hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu koşullarda ikincil ürünlerin ölçümü ile lipit oksidasyonu daha iyi değerlendirilebilir (Ross vd., 2006). İkincil değişiklikler için endüstriyel koşullarda ve araştırma uygulamalarında sıklıkla uygulanan üç yöntem: karbonillerin ve hidrokarbonların oluşumunu ve malonaldehit gibi aldehitlerin oluşumunu içeren 2-tiyobarbitürik asit reaktif madde analizi ile ölçülen tiyobarbitürik asit (TBA) testi, anisidin testi ile aldehitlerin ölçümü ve uçucu bileşiklerin kromatografik ölçümüdür (Laguerre vd., 2007).

2.4 Fenolik Bileşiklerin Lipit Oksidasyonunu Önleme Aktiviteleri

Lipitlerin oksidatif bozunmasını geciktirerek gıdaların kalitesini ve besin değerini artıran, antioksidan aktivite dahil olmak üzere birçok biyolojik etkiye sahip olan fenolik bileşikler, bitkilerde yaygın olarak bulunur (Kähkönen vd., 1999). Fenolik

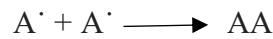
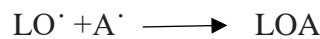
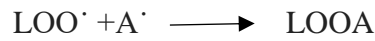
bileşikler benzen halkası içeren organik maddelerdir. Fenol adı ile bilinen hidroksibenzen, bir adet hidroksil grubu içerir ve tüm fenolik bileşikler hidroksibenzenden türemiştir. Fenolik bileşikler, fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki gruba ayrılır. Fenolik asitler ise benzoik asitler ve sinamik asitler olmak üzere iki grupta incelenir (Söylemezoğlu, 2003; Ho vd., 1992).

Fenolik bileşikler aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi hidrojen atomu vererek serbest radikalleri nötralize eden primer antioksidanlar olarak görev yaparlar.



AH: antioksidan, A[·]: antioksidan radikali

Elde edilen antioksidan radikalleri, düşük reaktiviteye sahiptir ve genellikle yeni radikallerin oluşumunu başlatmazlar. Bu nedenle de zincir reaksiyonunda serbest radikal yayılımını engellerler. Bu şekilde oluşan antioksidan radikalleri diğer antioksidan radikalleri ile reaksiyona girerek oksidasyonun sonlanmasını sağlarlar. Birincil antioksidanlar bu şekilde, radikal olmayan kararlı ürünler oluşturmak için bir radikale hidrojen atomu vererek ve başka bir radikalden bir elektron alarak iki lipit radikalini inaktif hale getirirler (Shahidi vd., 2010).



Zhang vd. (2010), biberiye yapraklarında bulunan ve diterpen yapısında olan karnosik asidi rafine ayçiçek yağına ilave ederek, 60 °C'de 21 gün hızlandırılmış oksidasyon testine bırakmışlardır. Karnosik asit katkılı örneklerin, hızlandırılmış oksidasyon testinde peroksit ve *p*-anisidin değerlerinin kontrolden hatta BHA ve BHT'den daha düşük olduğunu, bu fenolik bileşiğin BHA ve BHT'den daha etkili olduğunu ve ayçiçek yağında lipit oksidasyonuna karşı koruyucu etki gösterdiğini belirtmişlerdir.

Yapılan bir başka çalışmada İnanç vd. (2014), tekrarlanan kızartma işleminde palm yağının oksidatif stabilitesi üzerine karvakrolün etkisini araştırmışlardır. Kızartma yağında kullanılan karvakrolün, kontrol (antioksidan ilavesiz) ve BHT katkılı yağa göre konjuge dien, ve konjuge trien oluşum hızlarını önemli ölçüde yavaşlattığını ve daha düşük *p*-anisidin değerleri ile aldehit oluşumunu azalttığını saptamışlardır. Lipit oksidasyonunu BHT'ye kıyasla daha etkili bir biçimde engellediğini bildirmişlerdir.

Benzer şekilde Horuz vd. (2015), mısırözü yağı ile yapılan 150 ve 180 °C aralığındaki kızartma deneyinde karvakrolün antioksidan etkinliğini doğrulamışlardır. Kızartma işlemi sırasında artan serbest yağ asidi miktarı, peroksit değeri, *p*-anisidin değeri ve toplam polar madde miktarlarını (%) karvakrolün, BHT ve antioksidan içermeyen yağa kıyasla önemli oranda düşürdüğünü bildirmişlerdir. Ayrıca, kızartma yağı olarak kullanılan palm yağı ve mısırözü yağının indüksiyon periyodunu (PetroOXY cihazı ile 700 kPa basınç ve 144-186 °C sıcaklık aralığında) artırmada sinamaldehit ve kurkuminden daha etkili olduğunu, timolün palm yağında antioksidan etkinliğinin fazla olduğunu, karvakrolün ise her iki yağın da indüksiyon periyodunu artırdığını saptamışlardır.

Saoudi vd. (2017), karnosol, rosmarinik asit ve timolün 60 °C'de 20 gün hızlandırılmış oksidasyona bırakılan soya yağının oksidatif stabilitesini artırmada etkili olduklarını bildirmişlerdir.

Chen vd. (1997), hidroksisinnamik asit türevleri olan kafeik asit, kafeik asit fenil ester, ferulik asit, ferulik asit fenil ester, rosmarinik asit ve klorojenik asidin domuz yağına eklendiğinde kafeik asit ~ α - tokoferol > kafeik asit fenil ester > rosmarinik asit > klorojenik asit > BHT > ferulik asit ~ ferulik asit fenil ester sıralaması ile domuz yağının indüksiyon periyotlarını artırdıklarını bildirmişlerdir. Bu fenoliklerin mısırözü yağında antioksidan etkinliklerinin ise düşük olduğu belirtilmiştir.

Naz vd. (2004), rafine mısırözü yağında gerçekleştirdikleri derin yağda patates kızartması işlemini kafeik, ferulik ve vanilik asit varlığında yapmışlardır. Bu fenolik bileşiklerin tüm kızartma sürelerinde peroksit değerlerini, *p*-anisidin değerlerini ve iyot sayılarını azaltarak oksidasyon hızını etkili biçimde düşürdüğünü bildirmişlerdir.

Wang vd. (2011) karnosik asidin, 4 °C ve 30 °C'de 66 gün boyunca depolanan balık yağının oksidatif stabilitesi üzerindeki etkilerini peroksit değeri, konjuge dien değeri, serbest yağ asidi miktarı ve TBA değerlerini belirleyerek değerlendirmişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre karnosik asidin vitamin E'den daha güçlü, ancak tersiyer bütül hidrokinondan (TBHQ) daha zayıf etki gösterdiğini belirlemişlerdir. 0.2 mg/g düzeyinde karnosik asit kullanımının balık yağının raf ömrünü artırmada kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Yanislieva vd. (1999) ise timol ve karvakrolün domuz yağı ve ayçiçek yağı trigliseritlerinin oda sıcaklığındaki otoksidasyonunu önlemede oldukça etkili olduklarını belirlemişlerdir.

Enkapsüle edilmiş ceviz yağında timol ve karvakrolün antioksidan etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada oksidatif stabilite, ransimat ve hızlandırılmış oksidasyon testi ile araştırılmıştır. Timol ve karvakrolün enkapsüle edilmiş ceviz yağı trigliseritlerinin indüksiyon periyotlarının arttığını, hızlandırılmış fırın testinde ise saptanan düşük peroksit değerlerinin, timol ve karvakrolün mikroenkapsüle ceviz yağı trigliseritlerini oksidatif bozulmalara karşı koruduğunu göstermiştir (Gursul vd., 2019).

Quiroga vd. (2015), kavrulmuş ayçiçek yağı tohumlarını oksidasyondan korumak için tohumları timol ve karvakrol ile muamele etmiştir. Bu monoterpenerin, peroksit ve hekzanal gibi oksidatif bozulma bileşiklerinin oluşumunu inhibe ettiği ve istenmeyen tat ve koku oluşumunu engellediği bulunmuş, sentetik antioksidanlara alternatif olarak kullanılabilecekleri belirtilmiştir.

Farag vd. (2003) *Picual* ve *Kronakii* zeytin türlerinden ekstrakte edilen fenolik bileşikleri ayçiçek yağına ekleyerek 100 °C'de gerçekleştirdikleri ransimat testinde, fenoliklerin özellikle 400 ppm konsantrasyonda yüksek antioksidan aktivite sergilediklerini ve ayçiçek yağında oksidasyonun geciktirilmesinde BHT'den daha etkili olduklarını bildirmişlerdir.

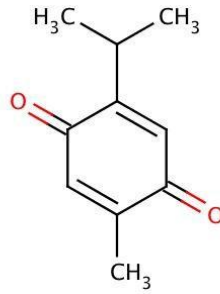
Bellés vd. (2019) kuzu burger etinde, karvakrolün 300 ppm konsantrasyonu dahil olmak üzere artan konsantrasyonlarda lipit oksidasyonunu önlediğini gözlemleyerek, karvakrolün sülfitten daha etkili olduğunu ve sülfitin sağlık

sorunlarına yol açması sebebi ile karvakrolün etlerde antioksidan olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

2.5 Timokinonun Kimyasal Yapısı, Antioksidan, Antimikrobiyel ve Tedavi Edici Özellikleri

2.5.1 Timokinonun Kimyasal Yapısı

Timokinon (2-izopropil-5-metilbenzo-1,4-kinon) benzokinon yapısında ve 164.2 g/mol molekül ağırlığında, doğal yollarla oluşan bir bileşiktir. Çörekotu tohumu (*Nigella sativa* L.) doğal ana kaynağı olarak kabul edilir. Çörekotu tohumunun uçucu yağının ana aktif bileşeni olarak bulunur. Birçok bitki türünde timokinon, dimerik ve indirgenmiş formları olan ditimokinon (DTQ) ve timohidrokinon (THQ) ile birlikte ortaya çıkar. Hidrofobik bir molekül olup, ışığa karşı hassasiyeti yüksektir. Yüksek pH'larda degradasyonu artarken, düşük pH'larda degradasyonu minimum seviyede kalmaktadır (Güzelsoy vd., 2018; Taborsky vd., 2012).



Şekil 2.1. Timokinonun kimyasal yapısı (Güllü vd., 2013).

Timokinon doğada enol, keto veya karışımlarını içeren formlarda bulunur. Keto formu majör fraksiyondur (~% 90) ve bu bileşiğin farmakolojik özelliklerinden sorumludur (Darakhshan vd., 2015). Çörekotunun uçucu yağında %18.4-24.0 oranında bulunan önemli bir bioaktif bileşen olan timokinonun, nörodejeneratif hastalıklar, koroner arter hastalıkları, solunum yetersizlikleri ve üriner sistem yetersizlikleri gibi çeşitli hastalıkların tedavisinde etkili olduğu, terapötik bir ajan olduğu; antioksidan,

iltihap sökücü, anti-kanser, antimikrobiyel, anti-mutajenik ve anti-genotoksik aktivite sergilediği birçok çalışmada ortaya koyulmuştur (Sanati vd., 2018).

2.5.2 Timokinonun Koruyucu ve Tedavi Edici Özellikleri

Timokinon, kanseri önleyici ve kanseri tedavi edici anti tümör etkiye sahiptir. Hayvan modellerinde ve kültür tümörlerinde kanser hücrelerinin büyümesini inhibe ettiği gözlenmiştir (H El-Far, 2015). Timokinon, özellikle seçici antioksidan aktivite göstererek, DNA yapısına müdahale ederek, kanser moleküllerinin sinyallerinin yollarını değiştirerek ve bağışıklık sisteminin gücünü artırma veya azaltma yoluyla immün yanıtını değiştirerek, anti-kanser aktivite sergiler (Khan vd., 2017). Woo vd. (2011) timokinonun meme kanserini önleme ve tedavisi üzerinde etkisi olabileceğini bildirirken, Gali vd. (2008) kalınbağırsak kanserinde, Koka vd. (2010) prostat kanserinde, Jafri vd. (2010) akciğer kanserinde, Banerjee vd. (2009) ise pankreas kanserinde timokinonun tedavi edici özelliklerini araştırmışlardır.

Ullah vd. (2017) artan konsantrasyonda timokinon muamelesinin *Fasciola gigantica* kurtçuğunun aktivitesini azalttığını, hücre zarını bozduğunu, istilacı yeteneklerini de önemli ölçüde baskıladığını belirterek, timokinonun konakçı parazitler olan helmintlerin öldürülmesinde kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Badr vd. (2011) hamilelik ve emzirme dönemlerinde timokinon katkılı yemle beslenmenin, farelerde diyabetik komplikasyonları iyileştirdiğini ve yavruların etkili bir T hücresi (immün sistemini düzenleyen hücre) bağışıklık tepkisi göstererek, sonraki yaşamlarında da koruyucu etkinin devam ettiğini bildirmişlerdir. Bu çalışma ile timokinonun immün sistem üzerindeki olumlu etkisi kanıtlanmıştır.

Tabeshpour vd. (2019), timokinonun, akrilamitin neden olduğu nörotoksisiteyi önemli ölçüde azalttığını belirterek timokinonun sinir sistemi üzerinde de olumlu etkisinin olduğunu göstermişlerdir.

Ulu vd. (2012), timokinonun farelerde kanser tedavisinde kullanılan bir kemoterapi ilacı olan sisplatinden kaynaklanan akut böbrek hasarını engellediğini ve böylece boşaltım sistemini koruyucu etkiye sahip olduğunu ifade etmişlerdir.

Fararh vd. (2005), timokinonun yüksek olan serum glikoz seviyesini düşürdüğünü ve diyabet üzerinde de etkili bir bileşen olduğunu bildirmişlerdir.

Işık vd. (2005), akut solunum sendromu ve akut akciğer hasarı tedavisinde timokinon ve steroid kullanımının solunum sistemi üzerinde olumlu etkisinin bulunduğunu bildirmişlerdir.

Randhawa vd. (2013), timokinonun, kalbi izoproterenol adlı ilacın neden olduğu hasardan koruduğunu belirtmiştir. Diğer yandan, Ojha vd. (2015) da timokinonun oksidatif stresi hafifleterek, endojen antioksidanları artırarak ve yapısal bütünlüğü koruyarak kalp koruyucu etki gösterdiğini, miyokard hasarının başlamasını ve ilerlemesini önlemek için timokinonun tek başına mükemmel bir ajan olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bu şekilde timokinonun dolaşım sistemi üzerindeki olumlu etkileri olduğunu göstermişlerdir.

Meydan vd. (2018) timokinonun, toluen kaynaklı karaciğer hasarı üzerinde bazı antitoksik ve karaciğeri koruyucu etkiler gösterdiğini belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada, Meral vd. (2018) katı tümör modeli ile indüklenen farelerde, timokinon uygulamasının oksidatif stresi azalttığını, doku ölümünü önlediğini, rejenerasyonu arttırdığını ve karaciğer dokusunda koruyucu etki gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Kara vd. (2012) ortodontistler tarafından kullanılan üst çene darlığı tedavisinde timokinonun, yeni kemik oluşumunu hızlandırmada olumlu etkisi olduğunu bildirmişlerdir.

2.5.3 Timokinonun Antibakteriyel Etkisi

Timokinon ve timohidrokinon gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı (Goel vd., 2018; Halawani, 2009) anti bakteriyel aktivite gösterir, Halawani (2009), yapılan çalışmada sırasıyla 3 ve 6 µg/mL timokinonun *S. aureus*'u inhibe etmek ve öldürmek için yeterli olduğunu göstermiştir. Chaieb vd. (2011) timokinonun test edilen bakterilerin çoğuna karşı özellikle de Gram pozitif koklara (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 ve *Staphylococcus epidermidis* CIP 106510) karşı önemli bir bakterisidal aktivite (Minimum inhibisyon konsantrasyonu (MİK) değerleri 8 ila 32

$\mu\text{g/mL}$ arasında değişmiştir) sergilediğini ve biyofilm oluşumunu inhibe ettiğini belirtmişlerdir.

2.5.4 Timokinonun Antifungal Etkisi

Taha vd. (2010), timol, timokinon ve timohidrokinonun 1 mg/mL konsantrasyonda, hastalardan izole edilen dermatofit maya ve küften oluşan otuz patojene karşı %100 inhibisyon gösterdiğini ve timokinonun test edilen tüm dermatofitlere ve mayalara karşı iyi bir antifungal bileşik olduğunu bildirmişlerdir. Halamova vd. (2010), timokinon ve timohidrokinonun altı tür süt mayasına karşı aktivitesini araştırdıkları çalışmada, timokinon ve timohidrokinonun potasyum sorbat veya kalsiyum propiyonat gibi koruyuculardan daha düşük mik değerine ve daha stabil maya karşıtı etkiye sahip olduklarını göstermişlerdir. Al-Thobity vd. (2017), timokinonun *Candida albicans* üzerinde inhibe edici etkisi olduğunu bildirmişlerdir.

2.5.5 Timokinonun Antiviral Etkisi

Umar vd. (2016), H9N2 avian influenza virüsüne sahip hindileri timokinon ve kurkumin katkılı yemlerle beslediklerinde virüs kaynaklı belirtilerde azalma olduğunu ve virüs replikasyonunu engellendiğini bildirmişlerdir.

2.5.6 Timokinonun Antioksidan Aktivitesi

Timokinon güçlü bir süperoksit radikal temizleyicisidir ve süperoksite karşı süpürme gücü süperoksit dismutaz kadar etkilidir (Nagi vd., 2000). Timokinon sadece süperoksit anyon temizleyicisi olarak değil, aynı zamanda genel serbest radikal temizleyicisi olarak da etki etmektedir (Mansour vd., 2002). Timokinonun çeşitli serbest radikalleri süpürme kabiliyeti, güçlü antioksidan potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Badary vd., 2003).

Kıralan vd. (2017), rafine ayçiçeği yağı ile soğuk preslenmiş çörekotu yağı (*Nigella sativa*) karışımlarını (%5, %10 ve %20, w/w) hızlandırılmış oksidasyon

koşullarında depolayarak ‘ayçiçek yağı’ ve ‘çörekotu yağı-ayçiçek yağı’ karışımlarının oksidatif stabilitesini araştırmışlardır. Peroksit değeri, konjuge dien ve konjuge trien değerleri ve uçucu oksidasyon bileşikleri dikkate alındığında ‘çörekotu yağı - ayçiçek yağı’ karışımlarının oksidatif stabilitesinin, ‘ayçiçek yağından’ daha iyi olduğu saptanmış ve yüksek oksidatif stabilitenin çörekotu yağının timokinon ve tokoferol içeriklerinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Kıralan (2014), çörekotu yağının oksidatif stabilitesini ve uçucu oksidasyon ürünlerini 60 °C ve 100 °C sıcaklık değerlerinde incelediği bir çalışmada, birçok uçucu bileşenin termal oksidasyon sırasında hızla kaybolduğunu, timokinonun ise her iki sıcaklık seviyesinde de daha kararlı kaldığını ve daha sonra ise azalış gösterdiğini bildirmiştir. Timokinonun güçlü bir antiradikal aktiviteye sahip olduğunu ve çörekotu yağının oksidasyona karşı gösterdiği güçlü direncin timokinon içeriğinden kaynaklanabileceğini belirtmiştir.

Bourgou vd. (2010), çörekotu esansiyel yağı ve onun monoterpenlerinin antioksidan aktivitelerini, antiinflamatuvar, antikanser ve antibakteriyel aktivitelerini araştırmışlardır. İncelenen bileşenler içinde en yüksek antioksidan aktiviteye timokinonun sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Burits ve Bucar (2000), çörekotundan Soxhlet ekstraksiyonu ile elde ettikleri yağın antioksidan aktivitesinin yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Lipit peroksidasyonunu *N. sativa*'nın temel yağ bileşenlerinden timokinon, karvakarol, 4-terpineol, *t*-anetol ve kuersetinin inhibe ettiğini öne sürmüşlerdir.

Ahmad vd. (2013), timokinonun antioksidan özelliklere sahip olduğunu, özellikle koroner kalp hastalığı gibi serbest radikal ilişkili hastalıklarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Nigella sativa yağı ve timokinonun oksidatif hasarı önleme güçlerinin araştırıldığı çalışmada; sıçan hipokampusunda serebral iskemi-reperfüzyon hasarı sonrasında lipit peroksidasyon seviyesi tiyobarbitürik asit (TBA) ile reaksiyonuna dayanarak malondialdehit (MDA) olarak ölçülmüştür. Timokinon ve *Nigella sativa* yağının MDA düzeyinde anlamlı bir düşüşe yol açarak lipit peroksidasyon süreci üzerinde koruyucu etkileri olabilecekleri belirtilmiştir (Hosseinzadeh vd., 2007).

Ahmad vd. (2016), antioksidan bileşik olarak timokinon içeren metanol ekstraktının hiperlipidemik sıçanlarda üretilen serbest oksijen türlerini temizlediğini belirtmişlerdir.

Beydilli vd. (2015), timokinonun antioksidan özelliği nedeni ile diazinon zehirlenmesinden kaynaklanan oksidatif stresi tedavi etmek için kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Nagi vd. (2000), timokinonun, sıçan kalp homojenatı kullanılarak Fe³⁺/askorbat tarafından indüklenen lipit peroksidasyonu üzerinde inhibe edici bir etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Hamed vd. (2012), keten tohumu yağının oksidatif stabilitesini artırmak amaçlı keten tohumu yağını, soğuk preslenmiş *Nigella sativa* yağı ve susam yağları ile karıştırmışlardır. Elde edilen *Nigella sativa* yağı içeren karışımın stabilitesinin, tüm depolama boyunca susam yağı içeren paçaldan daha yüksek olduğu, bunun da özellikle timokinon kaynaklı antioksidan aktiviteden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Jrah Harzallah vd. (2012), 1,2-dimetilhidrazin- (DMH)'e maruz kalan sıçanlarda, malondialdehit ve konjuge dien seviyelerinde artış olduğunu ve katalaz, glutatyon peroksidaz ve süperoksit dismutaz aktiviteleri gibi enzim aktivitelerinin arttığını gözlemlenmişlerdir. Timokinon ile ön muamelenin ise belirtilen parametreleri normal değerlere geri döndürdüğünü, timokinonun lipit peroksidasyonunu önleyici etkiye ve antioksidan aktiviteye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Yapılan bu çalışmada, timokinonun bitkisel yağların oksidatif stabilitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Literatürde timokinonun lipit oksidasyonunu önleyici etkisi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Fakat bu çalışmaların büyük çoğunluğunun biyoloji, farmakoloji ve tıp alanında olduğu görülmektedir. Gıda kimyası alanındaki Kiralan vd. (2017) ile Hamed vd. (2012) tarafından yapılan çalışmalarda çörekotu yağının oksidatif stabilitesinin yüksek olmasından bileşimindeki timokinonun sorumlu olduğu bildirilmektedir. Bitkisel yağların oksidatif stabilitesini arttırıcı bileşen olarak tek başına timokinonun kullanıldığı çalışma bulunmamaktadır. Çalışmamızda ilk olarak farklı antioksidan aktivite tayin testleri kullanılarak timokinonun antioksidan özelliği BHA, BHT ve α -tokoferol gibi antioksidan özellikleri bilinen standartlarla karşılaştırılarak belirlenmiştir. Bitkisel yağ

olarak ayçiçek ve mısırözü yağının kullanıldığı çalışmada, lipit oksidasyon koşulları ransimat ve hızlandırılmış oksidasyon testleri kullanılarak oluşturulmuştur. Hızlandırılmış oksidasyon testlerinde rafine ayçiçek ve mısırözü yağı 60 °C’de 21 gün, antioksidan özellik gösteren bileşenlerin uzaklaştırılması ile elde edilen ayçiçek ve mısırözü trigliseritleri ise 60 °C’de 7 gün oksidasyona bırakılmıştır. Lipit oksidasyonu özgül soğurma değerleri (K_{232} , K_{268}) peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, toplam tokoferol miktarı ve indüksiyon periyodu belirlenerek incelenmiştir.



3. MATERİYAL VE METOT

3.1 Materyal

Bu çalışmada rafine ayçiçek ve mısırözü yağları yerel marketlerden temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan reaktifler ve çözücüler ise Merck (Darmstadt, Almanya) ve Sigma-Aldrich (St Louis, ABD) firmalarından sağlanmıştır. *p*-anisidin reaktifi, 2,2'-dipiridil (99%) ve demir (III) klorür heksahidrat ise Acros Organics (New Jersey, ABD) firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılmak üzere Sigma-Aldrich firmasından temin edilen timokinonun saflık derecesi $\geq 98\%$ 'dir.

3.2 Metot

3.2.1 Çalışmada Kullanılan Rafine Yağların Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Rafine ayçiçek yağı ve mısırözü yağlarının yağ asidi bileşimi, serbest yağ asidi içeriği, peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, toplam tokoferol miktarı, özgül absorbans değerleri ve ransimat cihazı ile indüksiyon periyotları belirlenmiştir.

3.2.2 Farklı Konsantrasyonlarda Timokinon Çözeltilerinin Hazırlanması

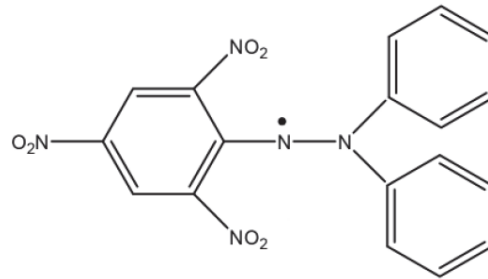
Stok timokinon çözeltisi (1000 ppm) metanolde hazırlanmıştır. Bu stok çözeltilerden yararlanılarak 10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ppm konsantrasyonlarda 10 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.3 Antioksidan Aktivite Tayin Yöntemleri

Farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ppm) hazırlanan timokinonun antioksidan aktiviteleri belirlenerek α - tokoferol, BHA veya BHT gibi antioksidanların sahip olduğu değerlerle karşılaştırılmıştır. Bu amaçla kullanılan antioksidan aktivite tayin yöntemleri, DPPH radikallerini yakalama gücü, ABTS yöntemi, demir iyonlarını indirgeme gücü, β -karoten ağartma metodu ve linoleik asitli sistemde konjuge dien metodu ile antioksidan aktivitenin belirlenmesidir.

3.2.3.1 DPPH Radikallerini Yakalama Gücü

Serbest radikalleri yakalama gücü DPPH yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. 0.039 g/L konsantrasyonda metanolde hazırlanmış DPPH radikalinden (Şekil 3.1) 3.9 mL alınarak üzerine 0.1 mL farklı konsantrasyonlardaki timokinon çözeltilerinden, α - tokoferol, BHA veya BHT çözeltilerinden eklenmiştir. Çalkalandıktan sonra 30 dakika karanlıkta bekletilmiş ve 515 nm’de metanole karşılık absorbans okunmuştur (Brand-Williams vd., 1995). Kontrol denemede aynı işlemler uygulanmıştır, ancak antioksidan çözeltisi yerine 0.1 mL metanol kullanılmıştır.



Şekil 3.1. DPPH radikali (Büyüktuncel, 2013).

Radikal yakalama gücü aşağıdaki formülden yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ DPPH radikallerini yakalama gücü} = ((A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{kontrol}}) \times 100 \quad (3.1)$$

A_{kontrol} , kontrolün absorbansı; $A_{\text{örnek}}$, örneğin absorbansı

Serbest radikalleri yakalama güçleri BHA, BHT ve α -tokoferolün sahip oldukları değerler ile kıyaslanmıştır. DPPH radikalinin %50'sinin indirgenmesi için gerekli olan fenolik madde miktarı (IC₅₀) de hesaplanmıştır.

3.2.3.2 Linoleik Asitli Sistemde Konjuge Dien Metodu ile Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi

0.02 M linoleik asit emülsiyonunun hazırlanması için 1.402 g linoleik asit, 1.402 g Tween 20 tartılarak 0.05 M derişimde pH'sı 7.4 olan potasyum fosfat tamponu ile çözülmüş ve aynı tampon ile 250 mL'ye tamamlanmıştır. Stabil bir emülsiyon eldesi için ultra homojenizatör ile 30.000 rpm hızında 5 dakika çalkalanmıştır. Analiz sırasında bu emülsiyondan bir şişe içine 2.5 mL alınarak, üzerine 0.2 mL belirli konsantrasyondaki timokinon çözeltilerinden eklenmiştir. Üzerine 2.3 mL 0.2 M olan potasyum fosfat tamponundan ilave edildikten sonra tüp karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Aynı işlemler kontrol deneme için de gerçekleştirilmiştir. Şişeler etüvde 37 °C'de karanlıkta kapaksız olarak 22 saat inkübasyona bırakılmıştır. Oksidasyon sonunda numune (300 µL) alınmıştır. Oksidasyon derecelerini saptayabilmek için alınan numunelerden 100 µL alınarak içinde 6 mL %60'lık metanol bulunan tüpe aktarılmıştır. Kuvartz küvet kullanılarak 234 nm'de %60'lık metanole karşılık absorbans okunmuştur.

Yüzde antioksidan aktivite değeri oksidasyon sonrası ve oksidasyon öncesinde saptanan absorbans değerlerindeki değişim göz önünde bulundurularak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Iqbal vd., 2008; Mau vd., 2004).

$$\text{Antioksidan aktivite (\%)} = ((\Delta A_{\text{kontrol}} - \Delta A_{\text{örnek}}) / \Delta A_{\text{kontrol}}) \times 100 \quad (3.2)$$

$\Delta A_{\text{kontrol}}$, kontrolün absorbansındaki değişim; $\Delta A_{\text{örnek}}$, örneğin absorbansındaki değişim

Timokinonun antioksidan aktivitesi BHA, BHT ve α -tokoferolün sahip oldukları değerler ile kıyaslanmıştır.

3.2.3.3 β -Karoten Ağartma Metodu ile Antioksidan Aktivite Saptanması

1 mL β -karoten çözeltisi (kloroformda hazırlanmış 0.06 g/10 mL), 60 mg linoleik asit, 600 mg Tween 40 karışımı azot gazı altında çözücünün tamamı uzaklaştırılıncaya kadar tutulmuştur. Üzerine 150 mL damıtık su eklenerek, emülsiyonun stabil olması için ultrahomojenizatörde 30.000 rpm'de 5 dakika tutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan emülsiyon A'dan 4'er mL tüplere aktarılmıştır. Üzerlerine 0.05 mL farklı konsantrasyonlardaki timokinon çözeltileri eklendikten sonra tüp karıştırıcı ile çalkalanmıştır. Kontrol denemede 4 mL emülsiyon üzerine 0.05 mL metanol eklenmiştir. Spektrofotometre cihazını sıfırlamak için β -karoten içermeyen (20 mg linoleik asit, 200 mg Tween 40 ve 50 mL damıtık su) emülsiyon B'den 4 mL alınarak üzerine 0.05 mL metanol eklenmiştir. t= 0 anında 470 nm'de kontrolün ve ekstrakt eklenmiş numunelerin absorbansı okunmuş ve tekrar tüplere aktarılmıştır. Daha sonra hazırlanan tüpler 50 °C'de su banyosunda 120 dakika inkübasyona bırakılmıştır. 40 dakika aralıklarla su banyosundan alınan numunelerin 470 nm'de absorbansları okunmuştur. Absorbans okuma işlemine 120 dakika boyunca devam etmiştir.

Tüm numuneler ve kontrol için inkübasyonun başlangıcında ve sonunda okunan absorbans değerlerinden yararlanılarak % antioksidan aktiviteleri aşağıdaki formülden yararlanılarak hesaplanmıştır. Timokinonun antioksidan aktiviteleri BHT, BHA ve α - tokoferolün aynı koşullardaki antioksidan aktiviteleri ile kıyaslanmıştır (Kulisic vd., 2004; Cheung vd., 2003). β -karotenin ağartma oranı (R) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$R = \ln (a/b) / t \quad (3.3)$$

ln, doğal logaritma; a, başlangıçtaki absorbans; b, t anındaki absorbans; t = 40, 80, 120 dakika.

Kontrol ve örneğin β -karoten ağartma oranlarından yararlanılarak timokinonun antioksidan aktivitesi hesaplanmıştır.

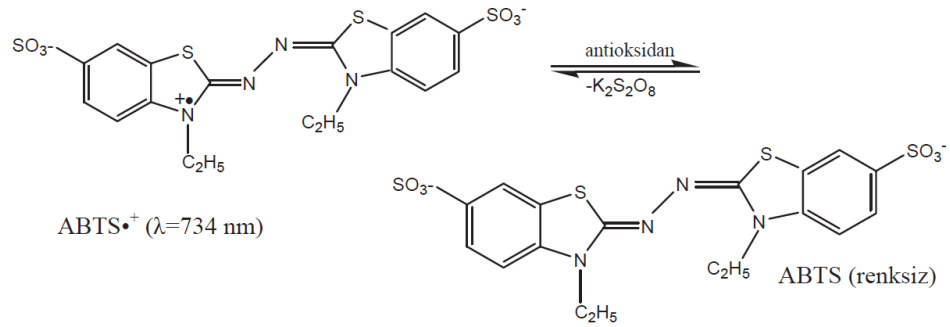
$$\text{Antioksidan aktivite} = ((R_{\text{kontrol}} - R_{\text{örnek}}) / R_{\text{kontrol}}) \times 100 \quad (3.4)$$

R_{kontrol} , kontrolün ağartma oranı; $R_{\text{örnek}}$, örneğin ağartma oranı

3.2.3.4 ABTS Yöntemi ile Antioksidan Aktivite Saptanması

Bu yöntem, ABTS'nin oksidasyonu ile üretilen $ABTS^{\bullet+}$ radikal çözeltisi üzerine, antioksidan içeren bir örneğin eklenmesi sonucu radikalın indirgenmesi temeline dayanmaktadır (Şekil 3.2.). Mavi yeşil renkli $ABTS^{\bullet+}$ radikali, 600-750 nm dalga boyunda kuvvetli bir absorpsiyon vermekte ve spektrometrede kolaylıkla belirlenebilmektedir. $ABTS^{\bullet+}$ radikali antioksidan bir bileşikle reaksiyona girdiğinde, radikal, ABTS'nin renksiz formuna çevrilmektedir (Re vd., 1999).

ABTS Radikal Çözeltisi Hazırlama: 4.90 mM 10 mL potasyum persulfat çözeltisi ile 7 mM'lık ABTS çözeltisi hazırlanarak karıştırılmıştır. Bu çözelti oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda 1 gün boyunca bekletilerek $ABTS^{\bullet+}$ radikalının oluşması sağlanmıştır.



Şekil 3.2. 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) (ABTS)'nin persülfatla oksidasyonu (Büyüktuncel, 2013).

Mikroküvette ABTS radikal çözeltisi alınmadan önce etanol ile 734 nm'de absorbans değeri 0.700 (± 0.02) olacak şekilde seyreltilmiştir. Bu şekilde başlangıç absorbans değeri kaydedilmiştir. Ardından küvet içindeki çözelti üzerine 10 μ L örnek eklenmiş ve 6 dakika boyunca 1'er dakika arayla absorbans değerleri kaydedilmiştir. 6 dakika sonundaki absorbans değeri esas alınarak başlangıç absorbans değerine göre yüzde azalma oranı (inhibisyon oranı) hesaplanmıştır.

3.2.3.5 Demir İyonlarını İndirgeme Gücünün Belirlenmesi

Farklı konsantrasyonlardaki timokinon çözeltisinden 1.5 mL alınarak üzerine 1 mL 2.4 mM sodyum fosfat tamponu (pH 6.6) ve 2.5 mL %1'lik potasyum ferrisiyanit çözeltisi ilave edilmiştir. 50 °C'de 20 dakika bekletildikten sonra 2.5 mL %10'luk trikloroasetik asit ilave edilmiştir. Karışım 4000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilerek 5 mL üst fazdan alınmış ve 5 mL deiyonize su ve 1 mL %0.1'lik demir III klorür ilave edilmiştir. 25 dakika beklettikten sonra, 700 nm'de suya karşı absorbansı belirlenmiştir. Aynı koşullarda şahit denemenin de absorbansı belirlenerek örneğin absorbansından çıkarılmıştır. Absorbansın yüksek olması indirgeme gücünün yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Timokinonun demir iyonlarını indirgeme gücü, BHA, BHT ve α -tokoferolün sahip oldukları değerler ile kıyaslanmıştır (Mau vd., 2004).

3.2.4 Rafine Ayçiçek ve Mısırozü Yağlarından Saf Trigliseritlerin Elde Edilmesi

Rafine ayçiçek ve mısırozü yağlarında bulunan trigliserit dışı bileşenler (tokoferol izomerleri, karotenoidler, fenolik bileşikler, oksidasyon ürünleri) yağın aktif karbon ile muamelesi sonrasında aktive edilmiş alüminyum oksit içeren kolondan geçirilmesi ile uzaklaştırılmıştır.

Saf trigliseritlerin elde edilmesinde Karabulut vd. (2008) tarafından uygulanan yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla 90 g yağ %6 oranında aktif karbon ile karıştırıldıktan sonra vakum altında 100 rpm karıştırma hızında 300 dakika döner buharlaştırıcıda tutulmuştur. Süre sonunda aktif karbon yağ karışımına eşit hacimde n-hekzan eklenmiş ve karışım kaba filtre kağıdından süzölmüştür. Filtre kağıdı 50 mL n-hekzan ile yıkanarak filtre kağıdının emmiş olduğu yağ alınmıştır. Tokoferollerin ayrılmasında kullanılacak olan 150 g nötral alüminyum oksit 100 °C'de 16 saat, 220 °C'de ise 8 saat aktive edildikten sonra 150 mL n-hekzan ile bulamaç haline getirilmiştir. Ardından ucunda cam pamuk ve içinde 20 mL n-hekzan bulunan 3 x 30 cm boyutlarındaki cam kolona spatül ile aktarılmıştır. Kolon dolgu maddesinin iyice yerleşmesi ve hava kabarcıklarının uzaklaşması için kolondan 250 mL çözücü 1 mL/dak hızla geçirilmiştir. Filtre edilen yağ çözücü karışımı kolona aktarılmıştır. Akış hızı değiştirilmeden karışımın tümünün kolondan geçmesi sağlanmıştır. Bu aşamada yağda

bulunan polar karakterdeki bileşikler kolon dolgu maddesi tarafından tutulmuştur. Rafine yağlardaki saf trigliseritlerin tamamının kolondan alınabilmesi için kolon 250 mL n-hekzan ile yıkanmıştır. Kolon ucunda 500 mL'lik bir balonda toplanan karışımdaki çözücü döner buharlaştırıcı kullanılarak vakum altında 40 °C'de uzaklaştırılmıştır.

3.2.5 Belirli Konsantrasyonda Timokinon İçeren Ayçiçekve Mısırozü Yağlarının Hazırlanması

Belirli konsantrasyonda olacak şekilde timokinon çözeltilerinden belirli hacimde ayçiçek veya mısırozü yağlarına eklenmiştir. Ardından vorteks ile karıştırıldıktan sonra ultrasonik su banyosunda 40 °C'de 1 dakika tutulmuştur. Üzerine azot gazı verilerek çözücü uzaklaştırılmış ve daha sonra -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.6 Belirli Konsantrasyonda Timokinon İçeren Ayçiçek ve Mısırozü Trigliseritlerinin Hazırlanması

Belirli konsantrasyonda olacak şekilde timokinon çözeltilerinden ayçiçek veya mısırozü trigliseritlerine eklenmiştir. Ardından vorteks ile karıştırıldıktan sonra ultrasonik su banyosunda 40 °C'de 1 dakika tutulmuştur. Üzerine azot gazı verilerek çözücü uzaklaştırılmış ve daha sonra -18 °C'de muhafaza edilmiştir.

Ransimat analizinde belirli konsantrasyonlarda timokinon içeren 3 g yağ veya saf trigliserit kullanılmıştır. Oksidasyon testinde ise 50 g rafine yağ veya 10 g saf trigliserit kullanılmıştır. Karşılaştırma amaçlı olarak 100 ppm konsantrasyonda BHT içeren yağlar veya trigliseritler hazırlanarak ransimat ve oksidasyon testi yapılmıştır.

3.2.7 Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri

3.2.7.1 Ransimat ile İndüksiyon Periyodunun Belirlenmesi

İndüksiyon periyodu yağın oksidasyona karşı direncini gösterir. Bir yağın indüksiyon periyodu ne kadar uzun ise o yağın oksidatif stabilitesi o denli yüksektir.

Ransimat cihazında trigliseritler için 90 °C’de 10 L/saat hava akış hızında analiz yapılmıştır. Örnekler (3 g) ransimat cihazının cam tüplerine tartıldıktan sonra cihaz bağlantıları yapılmış, ısı ve hava varlığında oksidasyon başlatılmıştır. Ransimat cihazında oksidasyon sonucu oluşan uçucu karakterdeki bileşikler içinde elektrotun bulunduğu damıtık suyun (60 mL) iletkenliğini artırmış, iletkenlikteki artış zamana bağlı olarak grafiğe geçirilmiştir. İletkenlikte ani artış gerçekleştiğinde grafiğe çizilen teğetlerin kesim noktası yağın indüksiyon periyodunu vermektedir.

Katkılı olan trigliseritlerin indüksiyon periyodu kontrolün indüksiyon periyoduna oranlanarak “Koruma Faktörü” hesaplanmıştır. Böylece fenolik bileşiklerin oksidasyonu önleyici etkisi kontrole kıyasla saptanmıştır.

3.2.7.2 Fırın Testi (Schaal Oven Test)

Oksidasyonu hızlandırarak yağ örneklerinin raf ömrünü belirlemede kullanılan yöntemlerde biri fırın testi (Schaal oven test)’dir. Bu yöntemde yağ 60 °C sıcaklıkta tutularak belirli zaman periyotlarında alınan örneklerin oksidasyon ürünleri belirlenmektedir.

Oksidasyon testi iki tekrarlı yapılmıştır. Fırın testinde her deneme için 50 g yağ ve 10 g saf trigliserit kullanılmıştır. Yağlar renkli cam şişelere konulmuştur. Şişenin ağzı açık tutulmuştur. Oksidasyon süresince numune alınarak peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, özgül absorban değerleri ve toplam tokoferol miktarları belirlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla BHT (100 ppm) içeren yağ veya saf trigliseritler de oksidasyon testinde kullanılmıştır.

3.2.8 Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi

Ayçiçek yağı ve mısırözü yağının yağ asidi bileşimi AOCS Official Method Ce-2-66 (1993)'e göre, Agilent 7890A gaz kromatografisi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yağ asitlerinin ayrılmasında 100 m uzunluk, 0.25 mm iç çapında ve 0.2 µm film kalınlığında kapiler kolon (J&W Scientific, ABD) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum gazı 30 mL/dak akış hızında kullanılmıştır. Enjeksiyon bloğu 250 °C ve alev iyonlaştırma dedektörü sıcaklığı 260 °C olarak ayarlanmıştır. Kolona 1 µL numune enjeksiyonu yapılmış, split oranı 1:30 olarak uygulanmıştır. Kolon fırın sıcaklığı 5 dak 140 °C'de tutulmuş, ardından 140 °C'den 240 °C'ye 4 °C/dak hızla ısıtılmış ve 240 °C'de 10 dakika bekletilmiştir. Piklerin tanımlanmasında yağ asidi metil ester standart çözeltisi kullanılmıştır. Yağ asitlerinin pik alanlarından yararlanılarak % oranları şeklinde yağ asidi bileşimi verilmiştir.

3.2.9 Diğer Analizler

3.2.9.1 Serbest Yağ Asidi Miktarı

Rafine ayçiçek yağı ve mısırözü yağının ve saf trigliseritlerinin serbest yağ asidi miktarı AOCS (2000) de belirtilen titrimetrik yöntem (Official method Ca 5a-40) modifiye edilerek belirlenmiştir. 1 g yağ 10 mL sıcak etil alkolde (% 95'lik) çözülmüş ve fenolftalein ilave edildikten sonra 0.01 N NaOH ile titre edilmiştir. Serbest yağ asidi içeriği ise % oleik asit cinsinden verilmiştir.

3.2.9.2 Peroksit Değeri

Rafine ayçiçek yağı, mısırözü yağı, saf trigliseritlerinin ve oksidasyon süresince alınan numunelerin peroksit değeri AOCS Official Method Cd 8-53 (2000)'e göre belirlenmiştir. Peroksitlerin kanıtlanmaları, asidik bir çözeltide potasyum iyodürden ayrılan iyotun titrimetrik olarak kanıtlanıp belirlenmesine dayanmaktadır.

3.2.9.3 *p*-Anisidin Değeri

Rafine ayçiçek yağı, mısırözü yağı, saf trigliseritlerinin ve oksidasyon süresince alınan numunelerin *p*-anisidin değeri AOCS Official Method Cd 18-90 (2000)'e göre belirlenmiştir. Bu analiz sırasında oksidasyonun ikincil ürünlerinden olan 2-alkenaller ve 2,4-dienaller gibi aldehitler asidik ortamda *p*-anisidin reaktifi ile reaksiyona girerek 350 nm'deki absorbands değerinin yükselmesine neden olmuştur.

3.2.9.4 Özgöl Soğurma Değerleri

Lipit oksidasyonunda oluşan hidroperoksitler, konjugasyonun oluşmasına yol açmaktadır. Bu oluşum UV spektrumunda kolaylıkla belirlenmektedir. Oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri 232 nm ve 268 nm'de okunmaktadır. Birincil oksidasyon ürünleri artışına bağlı olarak konjuge dien oluşumu artmakta, ikincil oksidasyon ürünleri (özellikle aldehit ve ketonlar) oluşumu ile birlikte de konjuge trien oluşumu artış göstermektedir.

Rafine ayçiçek yağı, mısırözü yağı, saf trigliseritlerinin ve oksidasyon testi sırasında alınan numunelerin özgöl absorbands değerleri AOCS (2000) Ch 5-91'e göre belirlenmiştir. Konjuge dien için K_{232} ve konjuge trien için ise K_{268} değeri hesaplanmıştır. Örneklerde 232 ve 268 nm'deki absorbands ölçümleri Shimadzu UV 1700 spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

3.2.9.5 Toplam Tokoferol Miktarı

Rafine ayçiçek yağı, rafine mısır özü yağı ve oksidasyon süresince alınan örneklerin toplam tokoferol miktarı tayini Emmerie – Engel metodu kullanılarak yapılmıştır. Tokoferoller ve tokotrienollerin, demir +III iyonlarını demir +II'ye indirgemesi, demirin de, dipiridil ile renkli bir kompleks oluşturmak üzere reaksiyona girmesi temeline dayanan yöntemde (Wong vd., 1988), örneklerin absorbands ölçümleri 520 nm'de Shimadzu UV 1700 spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

3.2.10 İstatistiksel Değerlendirme

Oksidasyon testi denemeleri iki tekrarlı olarak uygulanmıştır. Analiz sonuçları ortalama±standart sapma şeklinde verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Minitab 17 Statistical Software (v17.3.1) paket programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirmeye tabi tutulmuştur. Varyans analizi tekniği ile (ANOVA) grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiştir ($p<0.05$). Farklılık testlerinde Tukey testi kullanılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Rafine Ayçiçek ve Mısırozü Yağları ile Saflaştırılmış Yağların Başlangıç Özellikleri

Rafine ayçiçek yağı ve saflaştırılmış ayçiçek yağının başlangıç özellikleri Çizelge 4.1’de, rafine mısırozü yağı ve saflaştırılmış mısırozü yağının başlangıç özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Görüldüğü gibi rafine ayçiçek yağının başlangıç peroksit değeri 4.9 meq O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı %0.1, *p*-anisidin değeri 11.00 ve özgül soğurma değerleri; K₂₃₂ ve K₂₆₈, sırasıyla 3.28 ve 1.20 olarak bulunmuştur. Rafine ayçiçek yağı alüminyum oksit kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Saflaştırma sırasında yağda bulunan polar karakterdeki bileşiklerin önemli bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Uzaklaştırılan bileşikler arasında tokoferol izomerleri, bir miktar karotenoit, serbest yağ asitleri, mono ve digliseritler, peroksitler ve ikincil oksidasyon ürünlerinin ise bir kısmı yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Rafine ayçiçek yağının ve saflaştırılmış ayçiçek yağının özellikleri

| Özellik | Rafine Ayçiçek Yağı | Saflaştırılmış Ayçiçek Yağı |
|--|---------------------|-----------------------------|
| Serbest Yağ Asidi Miktarı (% oleik asit) | 0.10 ± 0.00 | 0.10 ± 0.00 |
| Peroksit Değeri (meq O ₂ /kg) | 4.90 ± 1.40 | 1.60 ± 0.60 |
| K ₂₃₂ Değeri | 3.28 ± 0.22 | 1.43 ± 0.19 |
| K ₂₆₈ Değeri | 1.20 ± 0.09 | 0.54 ± 0.06 |
| <i>p</i> -Anisidin Değeri | 11.00 ± 0.11 | 0.08 ± 0.09 |
| Toplam Tokoferol Miktarı (mg/kg) | 656.50±1.80 | TED* |
| İndüksiyon periyodu (saat, ransimat cihazı, 90 °C, 10 L/saat hava akış hızı) | 22.78 ± 0.00 | 4.66 ± 0.16 |

Ortalama±Standart Sapma TED*: Tespit edilemeyen değer.

Saflaştırılmış ayçiçek yağında peroksit değeri 1.6 meq O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı %0.1, *p*-anisidin değeri 0.08 ve özgül soğurma değerleri K₂₃₂ ve K₂₆₈ sırasıyla 1.43 ve 0.54 değerlerine düşmüştür. Rafine ayçiçek yağında toplam tokoferol miktarı, 656.6 mg/kg iken, saflaştırılmış ayçiçek yağında tokoferol tespit edilememiştir. Ayrıca ayçiçek yağının ransimat cihazı ile 90 °C ve 10 mL/saat hava akış hızında indüksiyon

periyodu 22.78 saat olarak tespit edilirken, saflaştırılmış yağın indüksiyon periyodu 4.66 saat olarak bulunmuştur. Saflaştırma işlemi antioksidanların uzaklaşmasına neden olduğundan indüksiyon periyodu düşmüştür.

Chemat vd. (2004) rafine ayçiçek yağının peroksit değerini 5.38 meq O₂/kg yağ, serbest yağ asidi miktarını %0.039 olarak bulurken; Tan vd. (2002) da ayçiçek yağının serbest yağ asidi miktarını %0.06, peroksit değerini 9.10 meq O₂/kg, *p*-anisidin değerini 10.7 olarak belirlemiştir. Ayrıca DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) cihazı ile 110 °C ve 50 mL/dak oksijen akış hızında indüksiyon periyodunu ayçiçek yağı için 131.88 dakika olduğunu bildirmişlerdir. Gamel vd. (1999) ayçiçek yağının K₂₃₂ değerini 3.72, K₂₇₀ değerini 2.43 olarak belirtmiş; Gliszczynska-Świgło vd. (2004), ayçiçek yağının toplam tokoferol miktarını 625.33 mg/kg olarak bulmuştur.

Rafine mısırözü yağının peroksit değeri 3.9 meq O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı %0.1, *p*-anisidin değeri 8.45 ve özgül soğurma değerleri; K₂₃₂ ve K₂₆₈, sırasıyla 2.68 ve 1.84 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Rafine mısırözü yağı alüminyum oksit kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Saflaştırma sırasında yağda bulunan polar karakterdeki bileşiklerin önemli bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Saflaştırılmış mısırözü yağında peroksit değeri 1.9 meq O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı %0.1, *p*-anisidin değeri 0.17 ve özgül soğurma değerleri K₂₃₂ ve K₂₆₈ sırasıyla 1.84 ve 1.12 değerlerine düşmüştür.

Çizelge 4.2. Rafine mısırözü yağının ve saflaştırılmış mısırözü yağının özellikleri

| Özellik | Rafine Mısırözü Yağı | Saflaştırılmış Mısırözü Yağı |
|--|----------------------|------------------------------|
| Serbest Yağ Asidi Miktarı (% oleik asit) | 0.10 ± 0.00 | 0.10 ± 0.00 |
| Peroksit Değeri (meq O ₂ /kg) | 3.90 ± 0.00 | 1.90 ± 0.00 |
| K ₂₃₂ Değeri | 2.68 ± 0.04 | 1.84 ± 0.06 |
| K ₂₆₈ Değeri | 1.84 ± 0.04 | 1.12 ± 0.00 |
| <i>p</i> -Anisidin Değeri | 8.45 ± 0.27 | 0.17 ± 0.01 |
| Toplam Tokoferol Miktarı (mg/kg) | 842.60±11.6 | TED* |
| İndüksiyon periyodu (saat, Ransimat cihazı, 90 °C, 10 L/saat hava) | 39.48 ± 0.00 | 2.82 ± 0.04 |

Ortalama±Standart Sapma TED*: Tespit edilemeyen değer.

Rafine mısırözü yağının toplam tokoferol miktarı 842.6 mg/kg iken, saflaştırılmış yağda tokoferol tespit edilememiştir. Ransimat cihazı ile 90 °C ve 10 L/saat hava akış hızında mısırözü yağının indüksiyon periyodu 39.78 saat, saflaştırılmış yağın indüksiyon periyodu 2.82 saat olarak bulunmuştur.

Nehdi vd. (2012) mısırözü yağının peroksit değerini 2.82 meq O₂/kg, K₂₃₂ değerini 2.48 ve K₂₇₀ değerini 0.73 olarak belirtmişlerdir. Tan vd. (2002); rafine mısırözü yağının serbest yağ asidi miktarını %0.12, peroksit değerini 3.93 meq O₂/kg, *p*-anisidin değerini 3.79 ve DSC cihazı ile 110 °C ve 50 mL/dak oksijen akış hızında indüksiyon periyodunu 165.55 dakika olduğunu bildirmişlerdir. Gliszczynska-Świgło vd. (2004) mısırözü yağının toplam tokoferol miktarını 815.80 mg/kg olarak belirtmişlerdir.

Rafine ayçiçek yağı ve mısırözü yağının yağ asidi bileşimi Çizelge 4.3'te verilmiştir. Buna göre rafine ayçiçek yağı ve rafine mısırözü yağında bulunan başlıca yağ asitlerinin linoleik asit (sırasıyla %59.4-%55.1), oleik asit (sırasıyla %30.86-%30.72) ve palmitik asit (sırasıyla %6.23-%10.89) olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü gibi ayçiçek ve mısırözü yağlarının % oleik asit ve % linolenik asit oranları birbirine çok yakın olup, % linoleik asit oranı ayçiçek yağında mısırözü yağına kıyasla %5 daha fazla bulunmuştur.

Çizelge 4.3. Rafine ayçiçek yağı ve mısırözü yağının yağ asidi bileşimi

| Yağ asidi | Rafine Ayçiçek yağı (%) | Rafine Mısırözü yağı (%) |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Miristik asit (C14:0) | 0.07±0.00 | TED* |
| Palmitik asit (C16:0) | 6.23±0.00 | 10.89±0.03 |
| Palmitoleik asit (C16:1) | 0.11±0.00 | 0.1±0.00 |
| Stearik asit (C18:0) | 3.25±0.02 | 2.4±0.01 |
| Oleik asit (C18:1) | 30.86±0.04 | 30.72±0.01 |
| Linoleik Asit (C18:2) | 59.4±0.01 | 55.1±0.04 |
| Linolenik asit (C18:3) | 0.08±0.01 | 0.79±0.01 |
| C18:1/C16:0 | 4.95 | 2.82 |
| C18:2/C16:0 | 9.53 | 5.06 |
| PUFA/SFA | 6.23 | 4.21 |
| MUFA/SFA | 3.24 | 2.32 |

Ortalama±Standart Sapma; TED*: tespit edilemeyen değer. PUFA: Çoklu Doymamış Yağ Asitleri, SFA: Doymuş Yağ Asitleri, MUFA: Tekli Doymamış Yağ Asitleri

Gunstone vd. (1945) 20 °C'de peroksit değerindeki artışı esas aldıklarında metil oleat, linoleat ve linolenatın oksidasyon hızlarını 1, 12 ve 25 olarak bulmuşlardır.

Metil linoleatın, metil oleattan çok daha hızlı, metil linolenattan ise nispeten daha az oksidasyona uğradığını göstermişlerdir.

Rafine ayçiçek ve rafine mısırözü yağlarının C18:1/C16:0 oranı sırasıyla 4.95 ve 2.82, C18:2/C16:0 oranı 9.53 ve 5.06 olarak hesaplanmıştır. Çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) ve tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) oranları ayçiçek yağında 59.48 ve 30.97, mısırözü yağında ise 55.89 ve 30.82 olarak belirlenmiştir. Toplam doymuş yağ asidi (SFA) oranları ayçiçek yağında 9.55 ve mısırözü yağında 13.29 olmuştur. Oksidatif stabilitenin değerlendirilmesinde ayçiçek yağında PUFA/SFA oranı 6.23 ve MUFA/SFA oranı 3.24 olarak, mısırözü yağında bu oranlar 4.21 ve 2.32 olarak saptanmıştır. Bu oranlar ve toplam tokoferol miktarları mısırözü yağının oksidatif stabilitesinin ayçiçek yağının stabilitesinden daha yüksek olduğu sonucunu desteklemektedir.

Çalışmada kullanılan ayçiçek ve mısırözü yağının yağ asidi bileşimi literatürde yer alan değerlere yakın olmuştur. Ahn vd. (2008) yaptığı çalışmada; ayçiçek yağının % 0.08 miristik asit, %5.86 palmitik asit, %3.28 stearik asit, %37.94 oleik asit, %51.40 linoleik asit, %0.26 linolenik asit; mısırözü yağının % 0.03 miristik asit, %11.75 palmitik asit, %2.21 stearik asit, %29.98 oleik asit, %54.45 linoleik asit ve %0.38 linolenik asit içerdiğini bildirmişlerdir.

Gliszczynska-Swiglo vd. (2007) elde ettiğimiz bulgulara benzer şekilde rafine ayçiçek yağının toplam tokoferol miktarını 609 mg/kg, rafine mısırözü yağının toplam tokoferol miktarını ise 829 mg/kg olarak tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada, α - tokoferolün ayçiçek yağında (575 mg/kg) baskın olduğu, (β - + γ -) tokoferolün ise mısırözü yağında (592 mg/kg) fazlaca bulunduğu bildirilmiştir. Farklı tokoferol izomerlerinin, yağların oksidasyonunun önlenmesinde farklı antioksidan etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Rafine mısırözü yağının ayçiçek yağına (25.2 mg/kg) kıyasla daha yüksek β - + γ - tokoferol içeriğine sahip olmasının, oksidatif stabilite açısından avantaj sağladığı bildirilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği'ne göre, ayçiçek yağı; yabancı ve/veya ransit tat ve koku içermemeli; yağ asit kompozisyonu (toplam yağ asitleri yüzdesi olarak): miristik asit (C14:0) TED- 1.0, palmitik asit (C16:0) 4.0-7.6, palmitoleik asit (C16:1) TED-0.3, stearik asit (C18:0) 2.1-6.5, oleik asit (C18:1) 14.0-71.8, linoleik asit (C18:2) 18.7-74.0, linolenik asit (C18:3) TED- 0.5 değerlerine

uygun olmalı; uçucu madde 105 °C'de en çok %0.2 (m/m); çözünmeyen safsızlıklar en çok % 0.05 (m/m); sabun miktarı en çok %0.005 (m/m); asit sayısı en çok 0.6 mg KOH/g yağ; peroksit değeri en çok 10 miliekivalen aktif oksijen/kg yağ kalite kriterlerinde olmalıdır. Görüldüğü gibi çalışmada kullanılan ayçiçek yağının yağ asidi bileşimi ile başlangıç peroksit değeri ve serbest yağ asidi miktarı Türk Gıda Kodeksine uygundur.

Aynı tebliğe göre mısırözü yağı da yabancı ve/veya ransit tat ve koku içermemeli; yağ asit kompozisyonu (toplam yağ asitleri yüzdesi olarak), miristik asit (C14:0) TED- 0.3, palmitik asit (C16:0) 8.6-16.5, palmitoleik asit (C16:1) TED-0.5, stearik asit (C18:0) TED-3.3, oleik asit (C18:1) 20.0-42.2, linoleik asit (C18:2) 34.0-65.6, linolenik asit (C18:3) TED- 2.0 değerlerine uygun olmalı; uçucu madde 105 °C'de en çok %0.2 (m/m); çözünmeyen safsızlıklar en çok % 0.05 (m/m); sabun miktarı en çok %0.005 (m/m); asit sayısı en çok 0.6 mg KOH/g yağ; peroksit değeri en çok 10 meq aktif O₂/kg yağ kalite kriterlerinde olmalıdır. Benzer şekilde kullanılan mısırözü yağının yağ asidi bileşimi ile peroksit değeri ve serbest yağ asidi miktarları Türk Gıda Kodeksine uygundur.

Çalışmada farklı konsantrasyonlarda hazırlanan sentetik antioksidanların antioksidan aktiviteleri incelenmiş ve oksidasyon testlerinde 100 ppm konsantrasyonda kullanılmıştır. Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'ne göre, sadece ısı işlem görmüş gıdaların endüstriyel üretiminde kullanılan katı ve sıvı yağlar; katı ve sıvı kızartmalık yağlar (pirina yağı hariç) ve domuz yağı, balık yağı, sığır, kanatlı hayvanlar ve koyun yağında, α-tokoferol kullanım limiti, propil gallat, TBHQ ve BHA kullanım limiti maksimum 200 mg/L ve BHT kullanım limiti ise maksimum 100 mg/L olarak belirlenmiştir.

4.2 Antioksidan Aktivite Tayini

4.2.1 2,2'- difenil -1-pikrilhidrazil (DPPH) Radikallerini Yakalama Gücü

DPPH genellikle antioksidanların ve antioksidan aktiviteye sahip ekstraktların veya çeşitli gıdaların serbest radikal yakalama gücünü belirlemek için kullanılan bir radikaldir. DPPH testinde antioksidan özelliğe sahip bileşenler, DPPH radikalini sarı renkli difenil-pikrilhidrazine indirgemektedir. Metot, hidrojen veren bir antioksidan varlığında, reaksiyonda radikal olmayan DPPH-H formunun oluşumu nedeniyle DPPH'nin azalmasına dayanmaktadır (Ak vd., 2008). DPPH 515 nm'de maksimum absorbans gösteren kararlı bir radikal olup, antioksidan bileşikten bir elektron veya hidrojen almaktadır (Ak vd., 2008; Erkan vd., 2008).



reaksiyonu ile DPPH radikali, bir antioksidan tarafından (AH) kolayca indirgenebilir. Bu reaksiyonun kolaylığı nedeni ile de serbest radikal yakalayıcıların aktivitelerinin belirlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Erkan vd., 2008).

Bu çalışmada farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ppm) hazırlanan timokinon ile α -tokoferol, BHA ve BHT antioksidanlarının DPPH radikallerini yakalama güçleri (%) Çizelge 4.4 ve Şekil 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.4'te verilen sonuçlar (3.1) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

Farklı konsantrasyonlardaki timokinon ile BHT, BHA ve α -tokoferolün DPPH radikallerini yakalama güçleri karşılaştırıldığında; tüm örneklerin DPPH radikal yakalama güçlerinde konsantrasyona bağlı bir artış saptanmıştır. Timokinon konsantrasyonu arttıkça DPPH radikal yakalama gücü doğrusal olarak artış gösterirken, BHA, BHT ve α -tokoferolün radikal yakalama güçleri sırasıyla % 70 (250 ppm), %45 (500 ppm) ve %65 (500 ppm) inhibisyona kadar hızlı, bu inhibisyon değerlerinin üzerinde ise yavaş artış göstermiştir. Genel olarak tüm konsantrasyonlarda BHA en yüksek DPPH radikalini yakalama gücü göstermiştir. 10 ppm konsantrasyon haricinde BHA, BHT ve α -tokoferolün DPPH radikalini yakalama gücü timokinondan fazla bulunmuştur. BHA ve α -tokoferol 1000 ppm

konsantrasyonda %90 üzeri DPPH radikali yakalama gücü göstermiştir. DPPH radikallerini yakalama gücü genel olarak tüm konsantrasyonlarda küçükten büyüğe doğru timokinon < BHT < α -tokoferol < BHA şeklinde saptanmıştır.

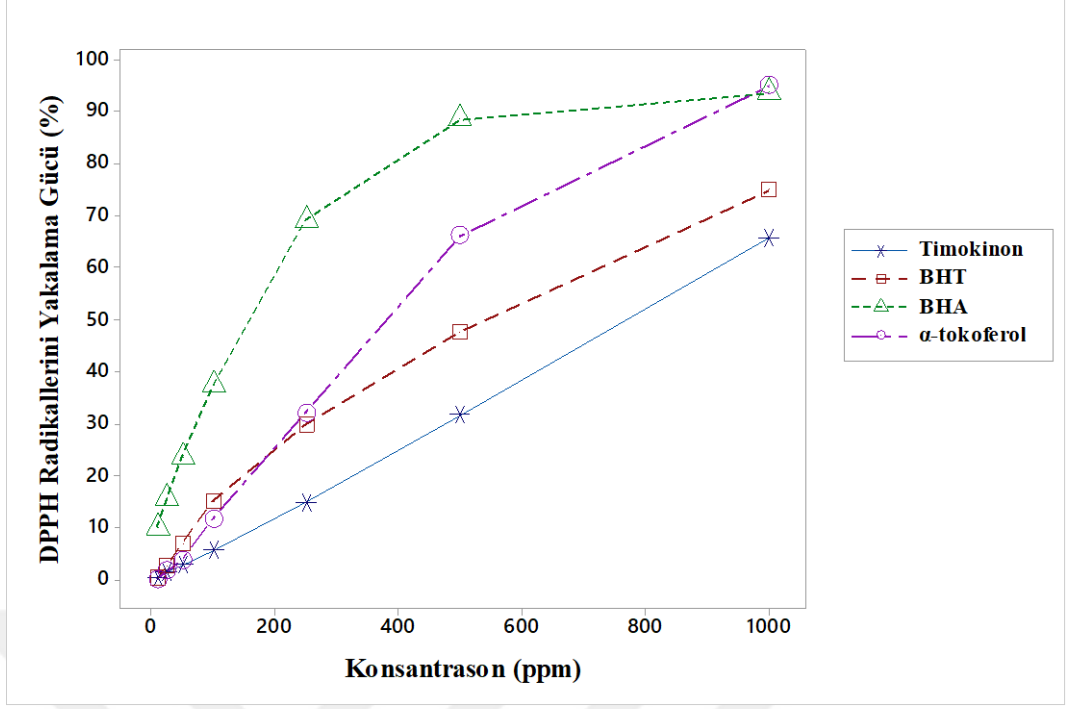
Çizelge 4.4. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün DPPH radikallerini yakalama güçleri (%)

| Konsantrasyon (ppm) | Timokinon | BHT | BHA | α -Tokoferol |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| 10 | 0.33±0.26fB | 0.36±0.18gB | 10.00±0.22gA | 0.12±01fB |
| 25 | 1.54±0.71efC | 2.64±0.22fB | 15.77±0.18fA | 1.65±03efBC |
| 50 | 2.79±0.42eC | 7.01±0.54eB | 23.57±0.47eA | 3.90±07eC |
| 100 | 5.64±0.59dD | 15.20±1.47dB | 37.31±0.80dA | 11.80±07dC |
| 250 | 14.93±0.78cD | 29.92±0.39cC | 69.11±0.67cA | 32.13±07cB |
| 500 | 31.70±0.93bD | 47.61±0.29bC | 88.47±0.72bA | 66.22±19bB |
| 1000 | 65.78±0.10aD | 75.01±0.77aC | 93.62±0.10aB | 94.99±04aA |

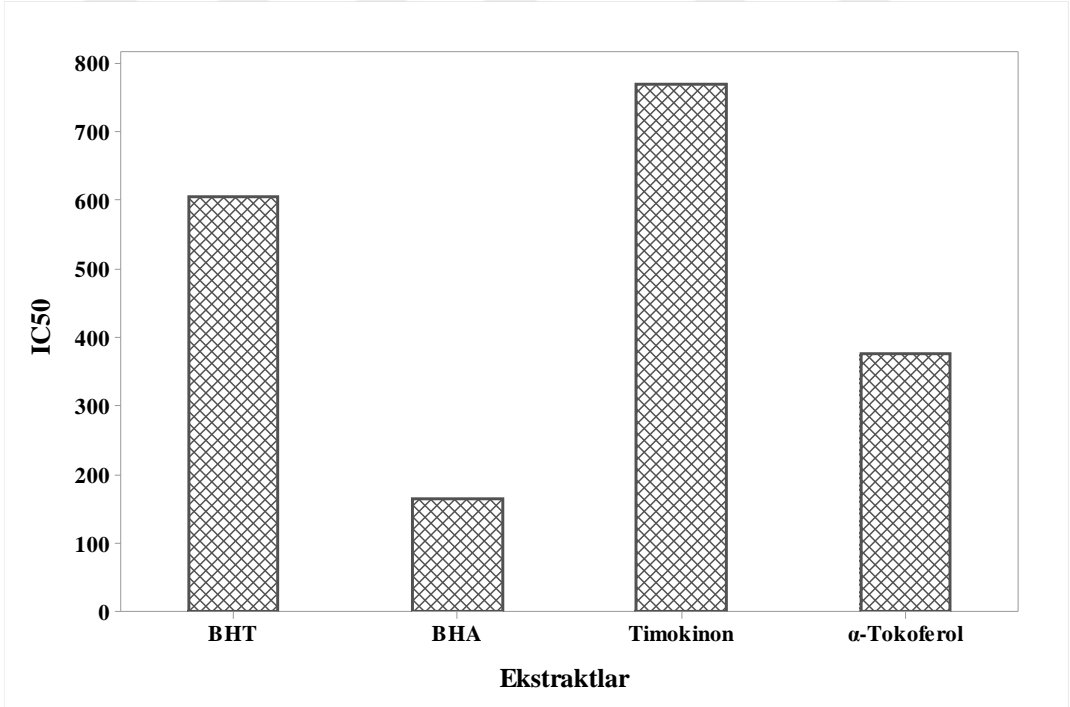
Ortalama \pm standart sapma. Analizler üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. BHT, bütillenmiş hidroksi toluen; BHA, bütillenmiş hidroksianisol

^{a-g}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)



Şekil 4.1. Farklı konsantrasyonlardaki timokinin, BHA, BHT ve α-tokoferolün DPPH radikallerini yakalama güçleri (%).



Şekil 4.2. Timokinin, BHA, BHT ve α-tokoferolün IC₅₀ değerleri.

Şekil 4.2’de timokinonun, BHA, BHT ve α -tokoferolün IC_{50} değerleri verilmiştir. IC_{50} , DPPH konsantrasyonunu yarıya düşüren numune miktarının mg/mL cinsinden ifadesidir. Düşük IC_{50} değeri daha yüksek antioksidan aktiviteyi gösterir. Bu nedenle IC_{50} değerleri karşılaştırıldığında; DPPH radikallerini yakalama güçlerinin aksine $BHA < \alpha\text{-tokoferol} < BHT < \text{timokinon}$ şeklinde bir sıralama saptanmıştır. Loo vd. (2007) benzer şekilde BHA, BHT ve α -tokoferolün IC_{50} değerlerini belirlemişler ve $BHA > \alpha\text{-tokoferol} > BHT$ şeklinde anti-radikal aktivite sergilediklerini bildirmişlerdir.

Badary vd. (2003) timokinonun DPPH radikalini indirgeyebildiğini, IC_{50} değerinin BHT’den büyük, dolayısı ile antioksidan aktivitesinin BHT’den daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca lipit peroksidasyonunu önleyen antioksidanların bazen DPPH radikallerini yeterli düzeyde indirgeyemeyeceğini bildirerek antioksidan kuvvetinin sadece DPPH testi ile belirlenemeyeceğini belirtmişlerdir.

4.2.2 Linoleik Asitli Sistemde Konjuge Dien Metodu ile Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi

Farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ppm) hazırlanan timokinon çözeltileri ile α -tokoferol, BHA ve BHT çözeltilerinin antioksidan aktiviteleri linoleik asit emülsiyonunda konjuge dien metodu ile belirlenmiş ve % antioksidan aktiviteleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Çizelge 4.5’te verilen sonuçlar (3.2) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Linoleik asitin otoksidasyonu 234 nm’de absorbans artışına neden olan hidroperoksitlerin oluşumu ile izlenmektedir.

Timokinonun antioksidan aktivitesi %16.90 ile %90.80 arasında değişim gösterirken, BHT ve BHA tüm konsantrasyonlarda %95 ve üzeri antioksidan aktivite göstermişlerdir. Konsantrasyon artışı timokinon, BHA ve BHT’de % antioksidan aktivite değerlerinde artışa neden olurken, α -tokoferolde 500 ve 1000 ppm konsantrasyonda çok az bir düşüş gözlenmiştir. Timokinon 1000 ppm konsantrasyonda %90 üzeri antioksidan aktivite sergilemiştir. α -tokoferol 500 ve 1000 ppm konsantrasyonda timokinondan ve tüm konsantrasyonlarda BHA ve BHT antioksidanlarından daha düşük % antioksidan aktivite göstermiştir.

Çizelge 4.5. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün linoleik asitli sistemde konjuge dien metodu ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%)

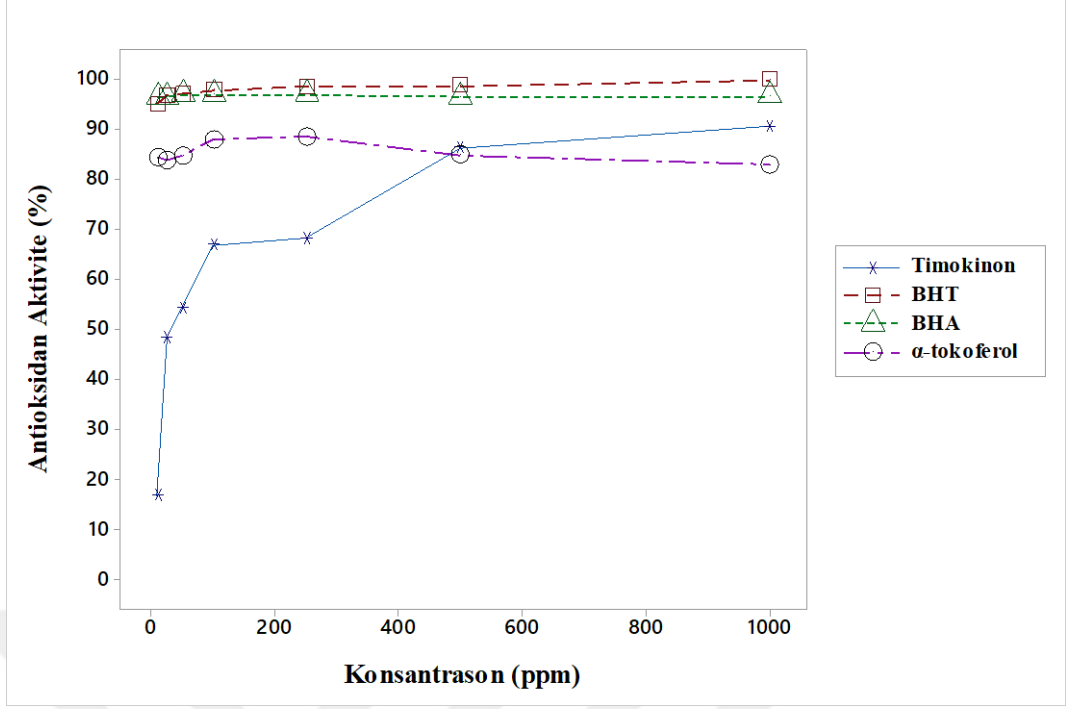
| Konsantrasyon (ppm) | Timokinon | BHT | BHA | α -Tokoferol |
|---------------------|--------------|---------------|--------------|---------------------|
| 10 | 16.90±1.08fC | 95.02±0.57dA | 96.60±1.28aA | 84.60±0.34abB |
| 25 | 48.60±0.56eC | 96.09±0.05cA | 96.70±0.27aA | 84.00±0.30abB |
| 50 | 54.60±0.65dC | 97.20±0.10cA | 97.10±0.14aA | 84.90±2.21abB |
| 100 | 67.00±0.30cC | 98.00±0.10bcA | 97.20±0.18aA | 88.00±1.12aB |
| 250 | 68.40±0.78cC | 98.80±0.21bA | 97.10±0.05aA | 88.70±0.71aB |
| 500 | 86.50±0.61bB | 98.80±0.10bA | 96.70±0.05aA | 85.10±1.68abB |
| 1000 | 90.80±0.17aC | 100.00±0.41aA | 96.70±0.14aB | 83.00±0.64bD |

Ortalama \pm standart sapma. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. BHT, bütillenmiş hidroksi toluen; BHA, bütillenmiş hidroksianisol

^{a-f}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Gülçin (2006) linoleik asit emülsiyonunda 20 $\mu\text{g/mL}$ konsantrasyonundaki BHA, BHT ve α -tokoferolün % antioksidan aktivitelerini BHA > BHT > α -tokoferol olarak bildirmişlerdir. Turan (2014) ise, linoleik asitli sistemde konjuge dien metodu ile belirlenen antioksidan aktivite tayininde BHA, BHT ve α -tokoferolün 2000 ppm konsantrasyonunda, antioksidan aktivitelerini BHT (%91.2) > BHA (%90.5) > α -tokoferol (%85.8) şeklinde bulmuştur. Elde ettiğimiz bulgular literatür ile uyumlu olmuştur.



Şekil 4.3. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün linoleik asitli sistemde konjuge dien metodu ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%).

4.2.3 β -Karoten Ağartma Metodu ile Antioksidan Aktivite Saptanması

β -karoten ağartma metodunda linoleik asit oksidasyona uğratarak, linoleik asitin metilen diallilik gruplarından hidrojen atomunun ayrılması sağlanır ve buna bağlı olarak da peroksil radikalleri üretilir. β -karoten ise bu serbest radikaller tarafından oksitlenir. Antioksidanların varlığında ise oluşan hidroperoksitler nötrlenir ve β -karotenin hidroperoksitler tarafından oksidasyonu minimize edilir. Bu nedenle β -karoten degradasyon oranı, ekstraktların antioksidan aktivitesine bağlıdır (Mariod vd., 2009).

Farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ppm) hazırlanan timokinon ile α -tokoferol, BHA ve BHT çözeltilerinin β -karoten ağartma metodu kullanılarak hesaplanan antioksidan aktiviteleri (%) Çizelge 4.6 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen sonuçlar (3.4) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün β -karoten ağartma metodu ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%)

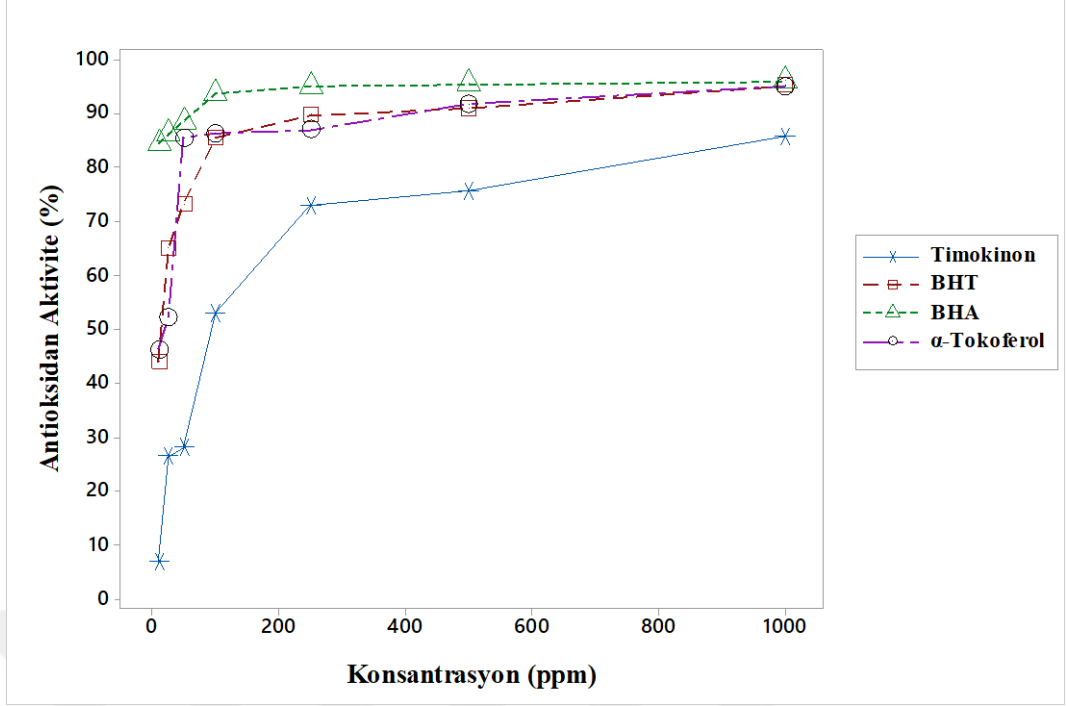
| Konsantrasyon (ppm) | Timokinon | BHT | BHA | α -Tokoferol |
|---------------------|---------------|---------------|----------------|---------------------|
| 10 | 6.83±4.30eC | 43.99±0.41cB | 84.41±2.00cA | 46.27±4.82bB |
| 25 | 26.50±3.00dC | 65.10±4.62bB | 86.21±3.84bcA | 52.26±1.70bB |
| 50 | 28.18±3.40dC | 73.26±4.34bB | 88.47±3.49abcA | 85.46±0.76aAB |
| 100 | 53.12±1.00cB | 85.53±0.65aA | 93.62±0.43abA | 86.36±4.24aA |
| 250 | 72.95±0.30bC | 89.67±2.14aB | 95.09±0.20aA | 86.97±0.23aB |
| 500 | 75.71±4.03abB | 90.95±2.21aA | 95.39±0.22aA | 91.81±1.83aA |
| 1000 | 85.78±2.80aB | 95.12±0.71aAB | 95.95±0.78aA | 94.97±3.93aA |

Ortalama \pm standart sapma. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. BHT, bütillenmiş hidroksi toluen; BHA, bütillenmiş hidroksianisol

^{a-e}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-C}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

β -karoten ağartma metodunda tüm örneklerin antioksidan aktiviteleri konsantrasyona bağlı olarak artış göstermiştir. Timokinonun antioksidan aktivitesi çalışılan konsantrasyonlarda %6.83 ile %85.78 arasında bulunmuştur. 100 ppm konsantrasyondan itibaren ise %50 üzeri antioksidan aktivite göstermiştir. Timokinonda 250 ppm, α -tokoferol ve BHA'da 100 ppm'e kadar antioksidan aktivitede hızlı bir artış, artan konsantrasyonlarda ise daha yavaş artış olmuştur. BHT 500 ve 1000 ppm konsantrasyonlarda, BHA 100, 250, 500 ve 1000 ppm konsantrasyonlarda %90 ve üzeri antioksidan aktivite göstermişlerdir. BHA'nın antioksidan aktivitesi tüm konsantrasyonlarda BHT, α -tokoferol ve timokinondan fazla olmuştur. BHA, BHT ve α -tokoferol 1000 ppm konsantrasyonda ise benzer antioksidan aktivite göstermiştir. β -karoten ağartma metoduna göre antioksidan aktivitede BHA > BHT \approx α -tokoferol > timokinon şeklinde bir sıralama saptanmıştır.



Şekil 4.4. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün β -karoten ağartma metodu ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%).

von Gadow vd. (1997) elde ettiğimiz bulgulara benzer şekilde β -karoten ağartma metoduna göre antioksidan aktiviteyi BHT > BHA > α -tokoferol şeklinde bildirmişlerdir. Siramon vd. (2007), DPPH yöntemi ve β -karoten ağartma yöntemine göre belirlenen antioksidan aktivite sonuçlarının birbirinden farklı olduğunu, çünkü β -karoten ağartma testinde, polar olmayan bileşiklerin nispeten daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu durumun ‘polar paradoks’ hipotezine uyduğunu belirtmişlerdir. Polar paradoks hipotezi, antioksidanların farklı ortamlardaki paradoksal davranışlarını gösterir. Polar antioksidanların dökme yağlar gibi daha az polar ortamda daha etkili olmasını, polar olmayan antioksidanların su içerisinde yağ emülsiyonları gibi nispeten daha polar ortamda daha etkili olmalarını açıklar (Shahidi vd., 2011). Turan (2014) ise, β -karoten ağartma metodu ile 1000 ve 2000 ppm konsantrasyonda BHA, BHT ve α -tokoferolün antioksidan aktivitelerini BHT (%97.6), BHA (%95.9), α -tokoferol (%96.5) olarak saptamıştır.

4.2.4 ABTS Yöntemi ile Antioksidan Aktivite Saptanması

Farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ppm) hazırlanan timokinon ile α -tokoferol, BHA ve BHT çözeltilerinin ABTS yöntemi kullanılarak hesaplanan antioksidan aktiviteleri (%) Çizelge 4.7 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün ABTS yöntemi ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%)

| Konsantrasyon (ppm) | Timokinon | BHT | BHA | α -Tokoferol |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| 10 | 2.10±0.40eA | 0.20±0.21fB | 1.65±0.11gA | 2.58±0.29eA |
| 25 | 2.20±0.28eC | 0.75±0.11fD | 6.34±0.53fA | 3.71±0.07eB |
| 50 | 2.40±0.62deC | 2.75±0.00eC | 12.08±0.32eA | 4.74±0.50eB |
| 100 | 4.51±0.42dD | 5.99±0.11dC | 27.20±0.32dA | 9.29±0.28dB |
| 250 | 10.23±0.35cD | 14.17±0.64cC | 64.17±0.32cA | 19.66±0.12cB |
| 500 | 18.93±1.08bD | 27.99±0.64bC | 91.87±0.42bA | 42.40±2.66bB |
| 1000 | 39.23±0.37aD | 40.07±0.00aC | 93.36±0.53aA | 75.46±0.05aB |

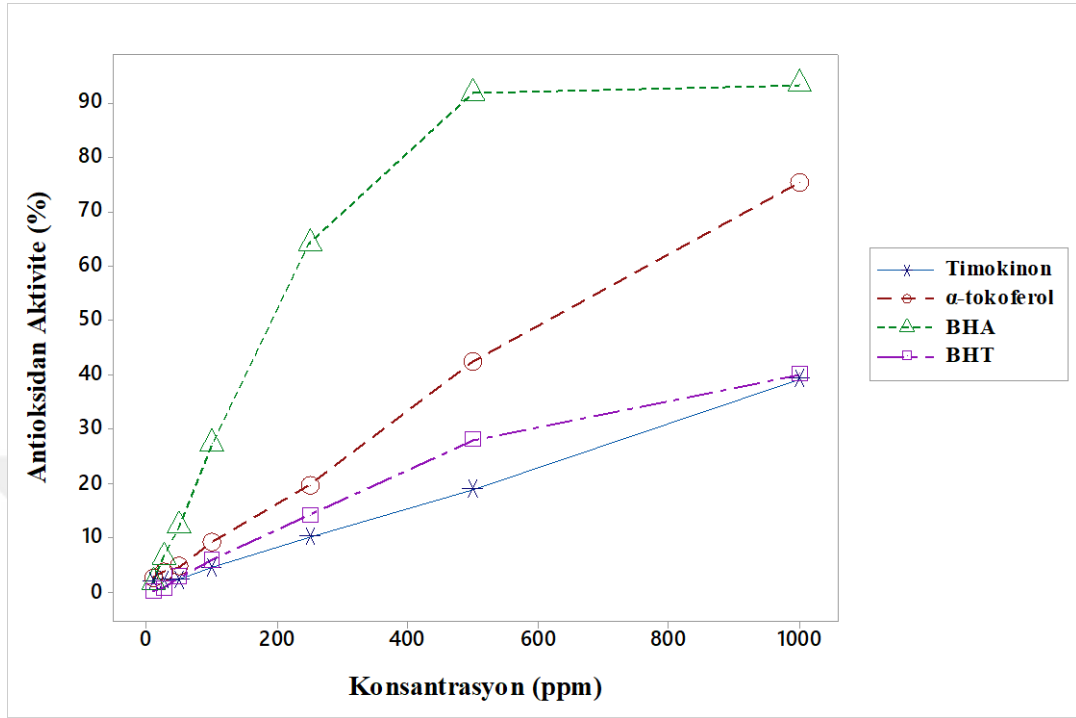
Ortalama \pm standart sapma. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. BHT, bütillenmiş hidroksi toluen; BHA, bütillenmiş hidroksianisol

^{a-g}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

ABTS yönteminde tüm örneklerin antioksidan aktiviteleri konsantrasyona bağlı olarak artmıştır. Timokinonun antioksidan aktivitesi çalışılan konsantrasyonlarda %2.10 ile 39.23 arasında doğrusal olarak artış göstermiştir. 10 ppm konsantrasyon haricindeki tüm konsantrasyonlarda BHA'nın % antioksidan aktivitesi BHT, timokinon ve α -tokoferolden önemli ölçüde yüksek olmuştur. α -tokoferolün antioksidan aktivitesi tüm konsantrasyonlarda BHT ve timokinondan fazla olmuştur. 1000 ppm konsantrasyonda %75.46 antioksidan aktivite gösteren α -tokoferolün antioksidan aktiviteleri diğer konsantrasyonlarda ise %50'nin altında kalmıştır. Timokinon ve BHT'nin % antioksidan aktiviteleri tüm konsantrasyonlarda birbirlerine yakın düzeyde olmuştur ve antioksidan aktivite değerleri %50'nin altında kalmıştır.

ABTS radikallerini yakalama güçleri timokinon < BHT < α -tokoferol < BHA şeklinde saptanmıştır.

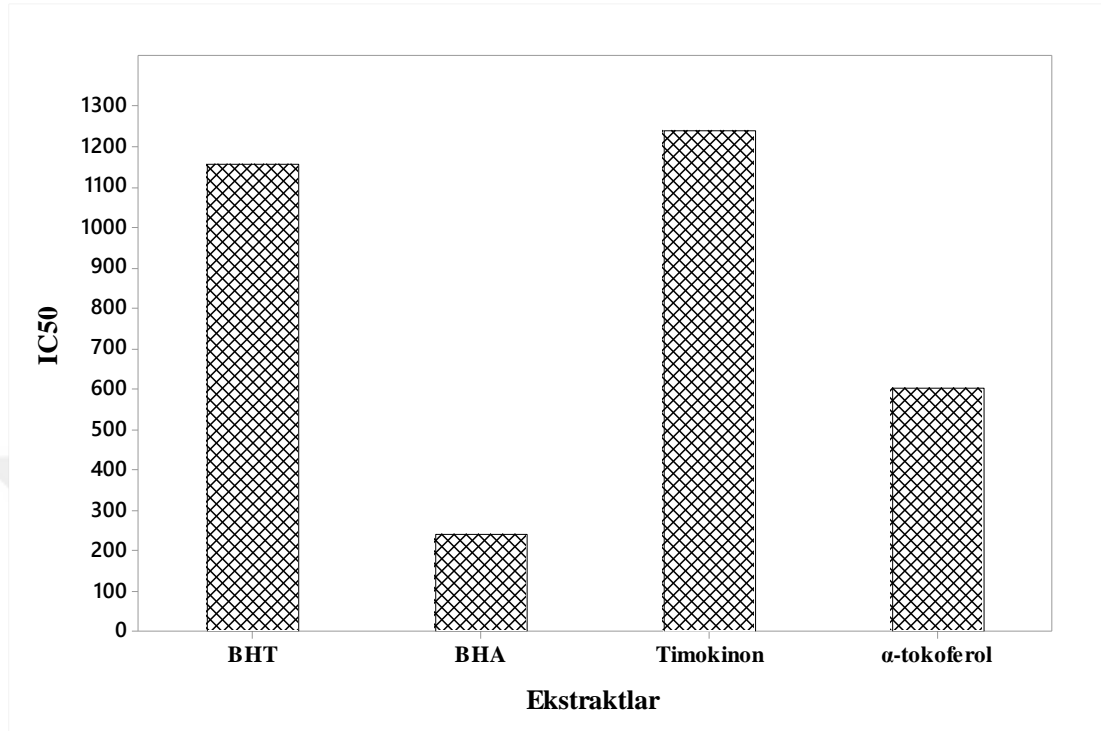


Şekil 4.5. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün ABTS yöntemi ile belirlenen antioksidan aktiviteleri (%).

Şekil 4.6’da timokinonun, BHA, BHT ve α -tokoferolün IC_{50} değerleri verilmiştir. IC_{50} , ABTS konsantrasyonunu yarıya düşüren numune miktarının mg/mL cinsinden ifadesidir. Düşük IC_{50} değeri daha yüksek antioksidan aktiviteyi gösterir. IC_{50} değeri karşılaştırıldığında; BHA < α -tokoferol < BHT < timokinon şeklinde sıralama saptanmıştır. Bu durumda en yüksek radikal yakalama gücü BHA’da en düşük ise timokinonda olmuştur.

Radikal temizleyiciler ya da yakalayıcılar, peroksidasyon zincir reaksiyonunu sonlandırmak ve gıda ürünlerinin stabilitesini arttırmak için peroksit radikalleriyle doğrudan reaksiyona girebilir ve onları radikal olmayan forma dönüştürebilirler. DPPH ve ABTS⁺ radikallerinin kullanımına dayanan yöntemler gıdaların ve bitkisel ekstraktların antioksidan kapasitesinin belirlenmesinde en popüler spektrofotometrik yöntemlerdendir. Her iki radikal bileşiği de antioksidanlarla doğrudan reaksiyona girebilmektedir (Gülçin vd., 2012). Bu çalışmada timokinon ve diğer antioksidanların

aktivitelerini belirlemek için kullanılan DPPH ve ABTS testlerinin benzer sonuçlar verdiği görülmüştür.



Şekil 4.6. Timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün ABTS yöntemi ile elde edilen IC₅₀ değerleri.

Khalife vd. (2007), timokinonun ABTS' radikal yakalama aktivitesinin, antioksidan aktivitesi 1 kabul edilen troloxun 1.65 katı olduğunu bildirmiştir. Köksal vd. (2017), BHA, BHT ve α -tokoferolün DPPH serbest radikal yakalama aktivitelerini BHA > α -tokoferol > BHT şeklinde sıralarken, ABTS radikalini yakalama aktivitelerinin ise BHA > BHT > α -tokoferol şeklinde azaldığını belirtmişlerdir.

4.2.5 Demir İyonlarını İndirgeme Gücü

Demir iyonlarını indirgeme gücü yönteminde, test çözeltisinin sarı rengi, her bileşiğin azaltma gücüne bağlı olarak, çeşitli yeşil ve mavi tonlarına dönüşür. Antioksidanların varlığı, Fe³⁺/ ferrisiyanit kompleksinin Fe⁺² formuna indirgenmesine neden olur. Bu nedenle, Perl Prusya mavisi oluşumunun 700 nm'de ölçülmesi ile Fe⁺² konsantrasyonu izlenebilir (Ferreira vd., 2007).

Farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100, 250, 500 ve 1000 ppm) hazırlanan timokinon çözeltisi ile α -tokoferol, BHA ve BHT çözeltilerinin demir iyonlarını indirgeme güçlerini gösteren absorbans değerleri Çizelge 4.8 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

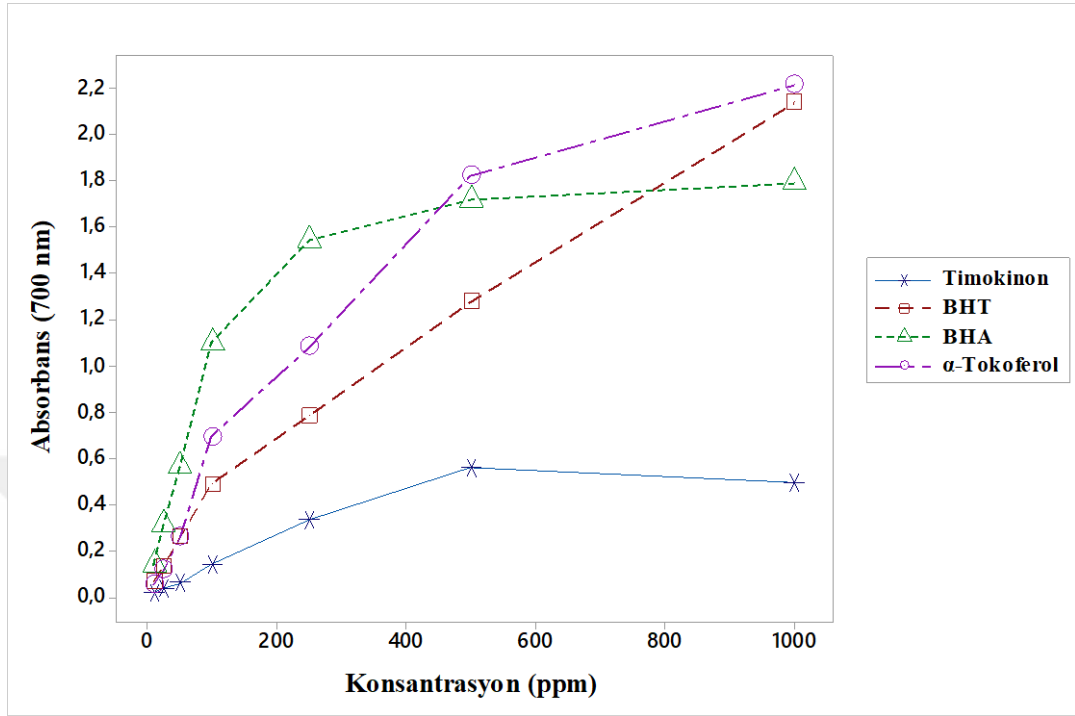
Çizelge 4.8. Farklı konsantrasyonlardaki timokinon, BHA, BHT ve α -tokoferolün demir iyonlarını indirgeme güçleri

| Konsantrasyon (ppm) | Timokinon | BHT | BHA | α -Tokoferol |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------|
| 10 | 0.024±0.00eC | 0.071±0.01fB | 0.142±0.00gA | 0.059±0.00fB |
| 25 | 0.043±0.01eC | 0.139±0.01fB | 0.318±0.00fA | 0.123±0.00fB |
| 50 | 0.063±0.01eC | 0.265±0.02eB | 0.566±0.00eA | 0.264±0.01eB |
| 100 | 0.144±0.00dD | 0.489±0.05dC | 1.099±0.01dA | 0.697±0.02dB |
| 250 | 0.337±0.01cD | 0.785±0.02cC | 1.541±0.01cA | 1.083±0.06cB |
| 500 | 0.561±0.00aC | 1.277±0.05bB | 1.716±0.00bA | 1.822±0.02bA |
| 1000 | 0.498±0.03bD | 2.136±0.02aB | 1.788±0.00aC | 2.210±0.01aA |

Ortalama \pm standart sapma. Analizler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. BHT, bütillenmiş hidroksi toluen; BHA, bütillenmiş hidroksianisol
^{a-g}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).
^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Timokinon 1000 ppm konsantrasyonu haricinde tüm örneklerin absorbansı konsantrasyona bağlı artış göstermiştir. Absorbansın yüksek olması indirgeme gücünün yüksek olduğunu gösterdiğinden, örneklerin demir iyonlarını indirgeme güçleri konsantrasyona bağlı artmıştır. Timokinonun indirgeme gücü, çalışılan farklı konsantrasyonların tümünde BHA, BHT ve α -tokoferolden düşük olmuştur. BHA’nın indirgeme gücü 500 ve 1000 konsantrasyon haricinde timokinon, BHT ve α -tokoferolden önemli ölçüde yüksek olmuştur. 500 ve 1000 ppm konsantrasyonlarda ise α -tokoferol en yüksek aktiviteyi gösteren antioksidan olmuştur. BHT’nin indirgeme gücü ise genel olarak α -tokoferole benzer olmuştur. 1000 ppm konsantrasyonda BHA’dan yüksek aktivite gösteren BHT, diğer konsantrasyonlarda

BHA'dan düşük absorbans değerleri vererek, daha düşük indirgeme gücü sergilemiştir.



Şekil 4.7. Farklı konsantrasyonlardaki timokinin, BHA, BHT ve α-tokoferolün demir iyonlarını indirgeme güçleri.

Elmastas vd. (2007)'nin bildirmiş olduğu BHA, BHT ve α-tokoferolün demir iyonlarını indirgeme güçlerine ait verileri elde ettiğimiz bulgular ile paralellik göstermektedir. Yine benzer şekilde Yen vd. (2008) 0.1 mg/mL konsantrasyonda BHA ve α-tokoferolün 700 nm'de sırası ile 0.96 ve 0.45 absorbans gösterdiklerini belirtmişlerdir.

4.3 Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri

4.3.1 Ransimat ile İndüksiyon Periyodunun Belirlenmesi

İndüksiyon periyodu yağların oksidatif stabilitesi ile doğrudan ilişkilidir. Bir yağın indüksiyon periyodu ne kadar yüksekse yağın oksidatif stabilitesi o denli yüksek olmaktadır. Çizelge 4.9'da saflaştırılmış ayçiçek yağının, Çizelge 4.10'da

saflaştırılmış mısırözü yağının Ransimat cihazı ile 90 °C ve 10 L/saat hava akış hızında belirlenen indüksiyon periyotları verilmiştir.

Çizelge 4.9. Saflaştırılmış ayçiçek yağı örneklerinin indüksiyon periyotları

| Denemeler | İndüksiyon periyodu (saat) | Koruma faktörü |
|-------------------------|----------------------------|----------------|
| STAG AY | 4.66 ± 0.16e | 1.0 |
| STAG AY +BHT (100 ppm) | 15.61 ± 0.29a | 3.4 |
| STAG AY + TQ (250 ppm) | 5.78 ± 0.16d | 1.2 |
| STAG AY + TQ (500 ppm) | 6.79 ± 0.16c | 1.5 |
| STAG AY + TQ (1000 ppm) | 8.85± 0.01b | 1.9 |

Ortalama ± standart sapma. Farklı harflerle gösterilen değerler arası farklılık önemli olmuştur ($p<0.05$). STAG AY, saflaştırılmış ayçiçek yağı; TQ, timokinon

Çizelge 4.10. Saflaştırılmış mısırözü yağı örneklerinin indüksiyon periyotları

| Denemeler | İndüksiyon periyodu (saat) | Koruma faktörü |
|------------------------|----------------------------|----------------|
| STAG M | 2.82 ± 0.04d | 1.0 |
| STAG M +BHT (100 ppm) | 15.01 ± 0.16a | 5.3 |
| STAG M + TQ (250 ppm) | 3.88 ± 0.01c | 1.4 |
| STAG M + TQ (500 ppm) | 4.04 ± 0.31c | 1.4 |
| STAG M + TQ (1000 ppm) | 5.30 ± 0.08b | 1.9 |

Ortalama ± standart sapma. Farklı harflerle gösterilen değerler arası farklılık önemli olmuştur ($p<0.05$). STAG M, saflaştırılmış mısırözü yağı; TQ, timokinon

Rafine ayçiçek yağının indüksiyon periyodu 22.78 saat iken, saf trigliseritin indüksiyon periyodu 4.66 saat olarak belirlenmiştir. Rafine mısırözü yağının indüksiyon periyodu 39.48 saat iken, saf trigliseritin 2.82 saat olarak belirlenmiştir. Saflaştırma işlemi sırasında ayçiçek ve mısırözü yağlarında bulunan antioksidan bileşikler uzaklaştırıldığı için yağların indüksiyon periyodu düşmüştür. Saflaştırılmış ayçiçek ve mısırözü yağına 100 ppm BHT ilave edilmesi indüksiyon periyodunu sırası ile 15.61 ve 15.01 saate yükseltmiştir. Koruma faktörleri sırası ile 3.4 ve 5.3 olarak hesaplanmıştır. Denemeler arasında en yüksek indüksiyon periyodunu da BHT vermiştir. Ayçiçek ve mısırözü yağında timokinonun konsantrasyona bağlı indüksiyon

periyodlarını artırdığı görülmüştür. 1000 ppm konsantrasyonda timokinon katkı ayçiçek yağı trigliseritleri 8.84 saat ile BHT'den sonra en yüksek indüksiyon periyoduna (koruma faktörü=1.9) sahip olmuştur. Saflaştırılmış ayçiçek yağına 500 ppm düzeyinde timokinon ilavesi ile indüksiyon periyodu 6.79 saat olmuştur (koruma faktörü 1.5'tir). 250 ppm timokinon içeren örneğin ise indüksiyon periyodu 5.78 saat ve koruma faktörü 1.2 olmuştur.

Saflaştırılmış mısırözü yağında da timokinon ilavesi konsantrasyona bağlı şekilde indüksiyon periyodunu artırmıştır. 1000 ppm timokinon eklendiğinde indüksiyon periyodu 5.30 saat ve koruma faktörü 1.9 olmuştur. 500 ppm ve 250 ppm düzeyinde timokinon ilave edilen trigliseritlerde sırası ile indüksiyon periyotları 4.04 ve 3.88 saat olarak saptanmıştır.

Duman vd. (2015) bir çalışmada saf ayçiçek yağının 110 °C ayarlanmış hava akış hızı 10 L/saat koşullarında indüksiyon periyodunu 3.03 saat olarak belirlemişlerdir.

Günel ve Turan (2018) rafine ayçiçek yağının 90 °C ve 25 L/saat hava akış hızında rafine ayçiçek yağının indüksiyon periyodunu 24.40 saat, saflaştırılmış ayçiçek yağının indüksiyon periyodunu ise 6.84 saat bularak, bizim çalışmamızdakine benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Turan (2014), ransimat testinde 110 °C ve 20 L/saat hava akış hızında kanola yağına ait indüksiyon periyodunu 8.39 saat olarak, 80 °C ve 20 L/saat hava akış hızında ise kanola yağı trigliseritlerine ait indüksiyon periyodunu ise 4.70 saat olarak bulmuştur. Saf trigliseritin rafine yağa göre daha düşük indüksiyon periyoduna sahip olduğunu, trigliseritlere 200 ppm konsantrasyonda eklenen BHA ve BHT'nin indüksiyon periyodunu önemli ölçüde arttırdığını, trigliseritlere eklenen uçucu kekik yağının indüksiyon periyodunu ise konsantrasyona bağlı arttırdığını bildirmiştir.

Nogala-Kalucka vd. (2005), ransimat testinde, 110 °C ve 20 L/saat hava akış hızında kolza tohumu yağı trigliseritlerinin indüksiyon periyodunu 0.84 saat, 100 ppm BHT, 100 ppm α -, γ - ve δ - tokoferoller ile 500 ppm biberiye ekstraktı eklenmiş yağların indüksiyon periyotlarını ise sırası ile 4.83, 4.50, 6.44, 4.29, 7.61 saat olarak bildirmişlerdir.

4.3.2 Rafine Yağlar için Fırın testi (Schaal Oven Test)

Timokinon içeren rafine ayçiçek ve rafine mısırözü yağları 60 °C’de 21 gün etüvde karanlıkta bekletilmiştir. Başlangıç, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21. günlerde alınan numunelerin özgül soğurma değerleri (K_{232} ve K_{268}), peroksit değerleri, *p*-anisidin değerleri ve toplam tokoferol miktarlarındaki değişim incelenmiştir.

4.3.2.1 Spesifik Soğurma Değerleri

Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim Şekil 4.8 ve Çizelge 4.11’de verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin K_{232} değerleri düzenli bir artış göstermiş ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 4.11. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerleri

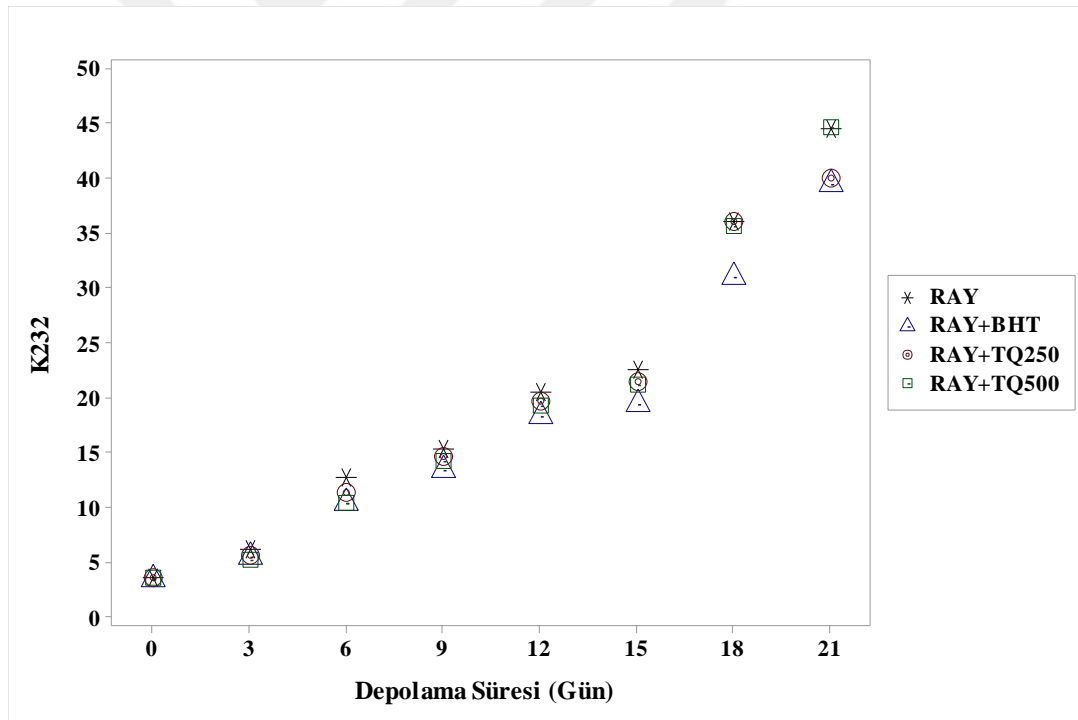
| Depolama süresi (gün) | R.AY | R.AY+ BHT (100 ppm) | R.AY+ TQ (250ppm) | R.AY+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|---------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| Başlangıç | 3.54±0.25gA | 3.47±0.09fA | 3.51±0.09dA | 3.59±0.11fA |
| 3 | 6.11±0.00fgA | 5.39±0.01efB | 5.61±0.03dB | 5.17±0.24fB |
| 6 | 12.68±0.72efA | 10.40±0.42deA | 11.24±0.98cA | 10.33±0.47eA |
| 9 | 15.31±0.10deA | 13.30±0.56cdA | 14.62±0.65cA | 14.21±0.67dA |
| 12 | 20.50±0.60cdA | 18.25±0.87cB | 19.68±0.17bAB | 19.26±0.24cAB |
| 15 | 22.47±1.39cA | 19.40±1.05 cA | 21.36±2.39bA | 21.15±2.52cA |
| 18 | 36.01±0.30bA | 30.89±4.09bA | 35.99±1.16aA | 35.50±0.31bA |
| 21 | 44.37±4.52aA | 39.32±1.76aA | 39.96±0.01aA | 44.49±0.24aA |

Ortalama ± standart sapma. R. AY, rafine ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-g}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-B}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Şekil 4.8 ve Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi rafine ayçiçek yağının başlangıç K_{232} değeri 3.54 olup, 21 günlük depolama sonunda 44.37’ye yükselmiştir. BHT oksidasyonunun 9 ve 18. günler arasında en düşük K_{232} değerlerine sahip olmuş, oksidasyonu önlemede en etkili antioksidan olmuştur. Oksidasyonun 3. ve 6. gününde 500 ppm konsantrasyonunda timokinon içeren yağın, en düşük K_{232} değerine sahip olduğu görülmüştür. Rafine ayçiçek yağına 500 ppm konsantrasyonda timokinon eklenmesi, 250 ppm timokinon eklenmesine kıyasla oksidasyonun 21. günü hariç daha etkili olmuş, 21. günün sonunda K_{232} , 250 ppm timokinon eklenen örnek için 39.96 olarak saptanmıştır. Bu değer 500 ppm içeren yağda 44.49 olarak belirlenmiş olup, kontrolün sahip olduğu değerden 0.12 birim fazla olmuştur. Tüm katkılar 21. güne kadar yağın K_{232} değerinin kontrole kıyasla daha düşük olmasını sağlamışlardır. Oksidasyon süresince 3. gün dışında yağlar arası farklılık önemsiz bulunmuştur ($p<0.05$).



Şekil 4.8. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim.

Günel ve Turan (2018) ayçiçek yağının 60 °C’de 21 gün bekletilmesi sırasında K_{232} değerinin düzenli artış gösterdiğini, ayçiçek yağının başlangıçtaki 3.01 olan K_{232} değerinin depolama süresi sonunda 98.25’e yükseldiğini belirtmişlerdir. Bu değer bizim çalışmada elde edilen değerden yüksek olmuştur. BHT katkılı yağın K_{232}

değerinin ise 3.39'dan 30.90'a yükseldiğini bildirmişlerdir. Bu değer bizim bulduğumuz değere yakın olmuştur.

Kıralan vd. (2017) rafine ayçiçek yağının 60 °C'de 16 gün bekletilmesi sırasında birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumuna bağlı olarak K₂₃₂ değerinde artış olduğunu, 4.50 olan K₂₃₂ değerinin ise 16. günün sonunda 69.22 değerine yükseldiğini bildirmişlerdir. Ayçiçek yağına %5, %10 ve %20 oranlarında çörekotu yağı karıştırdıklarında, konjuge dien oluşumunun karışımdaki çörekotu yağı oranıyla ters orantılı olduğunu gözlemlemişlerdir. γ-tokoferol ve timokinon içeriği yüksek olan %20 çörekotu yağı içeren karışımın oksidatif stabilitesinin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Abdelazim vd. (2013) 72 saat 70 °C'de gerçekleştirdikleri hızlandırılmış oksidasyon testinde, rafine ayçiçek yağının K₂₃₂ değerinin 1.22'den 15.16'ya yükseldiğini, 200 ppm konsantrasyonda BHA, BHT ve TBHQ içeren karışımların K₂₃₂ değerlerinin ise depolama süresince kontrolden düşük olduğunu bildirmişlerdir.

Martinez vd. (2013) ceviz yağını 25 °C'de 180 gün karanlıkta depolayarak gerçekleştirdikleri oksidasyon testinde, ceviz yağının başlangıç K₂₃₂ değerinin 1.18'den 90 gün sonunda 3.12'ye 180 gün sonra ise 7.87'ye çıktığını, 800 ppm biberiye ekstraktı katkılı yağın K₂₃₂ değerinin 90 gün sonunda 1.52, 180 gün sonunda 2.09 olduğunu, 100 ppm TBHQ (180. gün K₂₃₂ değeri 1.32) ve 200 ppm askorbil palmitata (180. gün K₂₃₂ değeri 1.81) yakın bir etki gösterdiğini bildirmişlerdir.

Poiana vd. (2012) konvektif (taşınım) ve mikrodalga ısıtma yoluyla sağladıkları kızartma koşullarında 250 dak. ayçiçek yağını bekleterek gerçekleştirdikleri oksidasyon testinde, BHT ve üzüm çekirdeği ekstraktının konjuge dien ve konjuge trien oluşumunu yavaşlatıklarını, üzüm çekirdeği ekstraktının konjuge dien ve trien oluşumunu doza bağlı olarak inhibe ettiğini, 600-800 ppm konsantrasyonundaki üzüm çekirdeği ekstraktının BHT ile benzer etki gösterdiğini, 1000 ppm konsantrasyonundaki ekstraktın ise konjuge dien oluşumunu kontrole kıyasla konvektif ısıtmada %45, mikrodalga yöntemi ile ısıtmada %30 azalttığını bildirmişlerdir.

Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K₂₆₈ değerlerindeki değişim Şekil 4.9 ve Çizelge 4.12'de verilmiştir. Depolama

süresince alınan yağ numunelerinin K_{268} değerlerinde genel olarak bir miktar artış gözlenmiştir. Oksidasyon süresince her bir deneme için günler arası farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Ancak oksidasyon süresince yağlar arası farklılık önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$).

Rafine ayçiçek yağı başlangıçtaki K_{268} değeri 1.34 olup 21 günlük depolama sonunda 1.90' a yükselmiştir. BHT'nin depolama sonundaki K_{268} değeri 1.85 olmuştur. Timokinon 250 ve 500 ppm konsantrasyonda BHT'den yüksek değerlere sahip olmuştur. Timokinon ayçiçek yağında oksidasyonun ikincil ürünlerini önlemede yeterli olamamıştır.

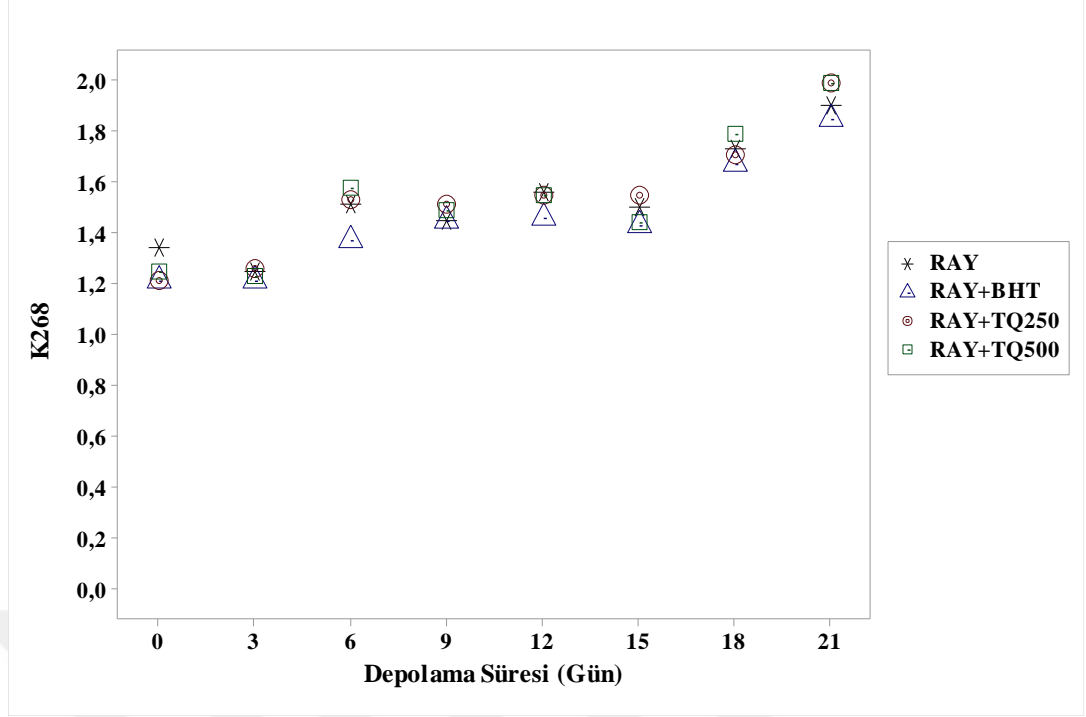
Çizelge 4.12. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{268} değerleri

| Depolama süresi (gün) | R.AY | R.AY+ BHT (100 ppm) | R.AY+ TQ (250ppm) | R.AY+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|---------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| Başlangıç | 1.34±0.22bcA | 1.21±0.05cA | 1.21±0.08dA | 1.25±0.11dA |
| 3 | 1.25±0.05cA | 1.21±0.03cA | 1.26±0.06cdA | 1.23±0.04dA |
| 6 | 1.51±0.02abcA | 1.37±0.10bcA | 1.53±0.01bcA | 1.58±0.02bcA |
| 9 | 1.45±0.04bcA | 1.45±0.05bcA | 1.51±0.10bcA | 1.49±0.04cdA |
| 12 | 1.56±0.16abcA | 1.46±0.12bcA | 1.55±0.10bA | 1.55±0.14bcA |
| 15 | 1.50±0.04abcA | 1.43±0.12bcA | 1.55±0.00bA | 1.44±0.04cdA |
| 18 | 1.73±0.03abA | 1.67±0.11abA | 1.71±0.04bA | 1.79±0.04abA |
| 21 | 1.90±0.06aA | 1.85±0.06aA | 1.99±0.09aA | 1.99±0.02aA |

Ortalama ± standart sapma. R. AY, rafine ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-d}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

Günel ve Turan (2018) ayçiçek yağının 60 °C'de 21 gün bekletilmesi sırasında K_{270} değerinin 3.01'den depolama süresi sonunda 4.49'a, BHT katkılı ayçiçek yağında ise 2.96'dan 7.48'e yükseldiğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.9. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{268} değerlerindeki değişim.

Kıralan vd. (2017) rafine ayçiçek yağının 60 °C'de 16 gün bekletilmesi sırasında K_{270} değerinin depolama süresince düzensiz değişim gösterdiğini, başlangıç 3.49 değerinden aldehit, keton ve diğer oksidasyon ürünlerinin artışına paralel olarak 4.69'a yükseldiğini bildirmişlerdir.

Abdelazim vd. (2013) rafine ayçiçek yağının 70 °C'de depolama sırasında K_{270} değerinin 0.54'den 72 saat sonunda 9.98'e yükseldiğini ve antioksidan katkılı yağlarda kontrolden daha düşük K_{270} değerlerinin saptandığını bildirmişlerdir.

Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim Şekil 4.10 ve Çizelge 4.13'de verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin K_{232} değerleri düzenli bir artış göstermiş ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Numunelerin depolama süresince 6., 18. ve 21. gün haricinde K_{232} değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olduğu saptanmıştır ($p < 0.05$).

Çizelge 4.13. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K₂₃₂ değerleri

| Depolama süresi (gün) | R.M | R.M+ BHT(100 ppm) | R.M+ TQ (250ppm) | R.M+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|---------------|-------------------|------------------|------------------|
| Başlangıç | 2.95±0.13dA | 2.99±0.14dA | 3.21±0.27cA | 3.28±0.23dA |
| 3 | 2.99±0.04dA | 2.79±0.01dB | 2.96±0.06cA | 3.09±0.02dA |
| 6 | 3.58±0.17dA | 3.56±0.24dA | 3.45±0.02cA | 3.57±0.09dA |
| 9 | 5.89±0.26cdA | 4.96±0.46cdA | 3.58±0.07cB | 3.78±0.10dB |
| 12 | 11.27±0.72bcA | 8.25±1.65bcdAB | 4.56±0.00cB | 4.95±0.42dB |
| 15 | 13.38±0.23bA | 10.96±0.62bcB | 7.91±0.07bC | 8.12±0.00cC |
| 18 | 15.56±3.38bA | 13.26±2.15bA | 10.25±2.20bA | 11.01±1.49bA |
| 21 | 28.23±2.85aA | 21.90±3.70aA | 20.50±0.08aA | 19.50±1.16aA |

Ortalama ± standart sapma. R. M, rafine mısırözü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

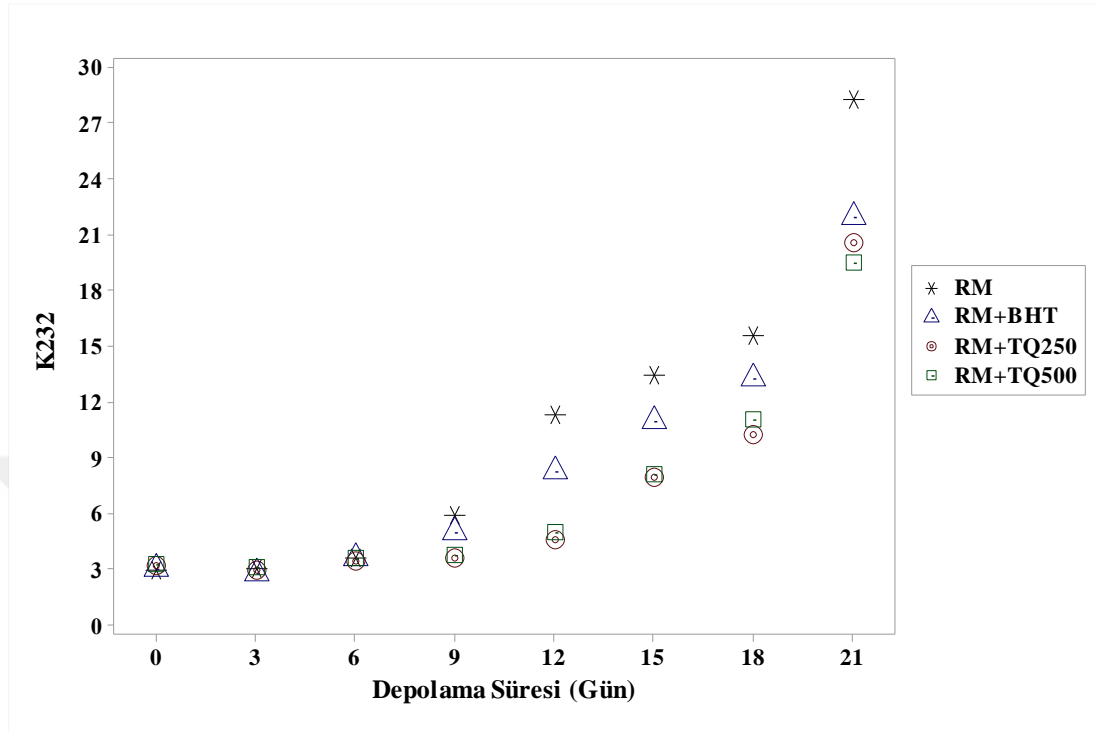
^{a-d}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-C}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Şekil 4.10 ve Çizelge 4.13’de görüldüğü gibi rafine mısırözü yağının başlangıç K₂₃₂ değeri 2.95 olup 21 günlük depolama sonunda 28.23’e yükselmiştir. Çizelge 4.13’deki değerlerin, Çizelge 4.11’de ayçiçek yağına ait K₂₃₂ değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Mısırözü yağında aynı koşullarda oluşan birincil oksidasyon ürünlerinin ayçiçek yağındakinden daha düşük olduğu saptanmıştır.

Konjuge dien oluşumunu önlemede mısırözü yağına ilave edilen 250 ppm ve 500 ppm düzeyindeki timokinon, 9 ve 21. günler arasında BHT’den daha etkili olmuşlardır. 500 ppm timokinon katılan yağın K₂₃₂ değeri 3.28’den 21 gün sonunda 19.50 olarak bulunmuştur. Bu değer 21. günde saptanan en düşük değer olmuştur. 250 ppm timokinon katılan yağın K₂₃₂ değeri 3.21’den 21 gün sonunda 20.50 değerine yükselmiştir. 250 ppm timokinon içeren yağın K₂₃₂ değerleri 21. gün haricinde 500 ppm timokinon içeren yağın değerlerinden daha düşük olmuştur. 100 ppm BHT içeren mısırözü yağının K₂₃₂ değeri 2.99’dan depolama süresi sonunda 21.90’a ulaşmıştır.

Genel olarak tüm katkılar oksidasyon süresince kontrole kıyasla daha düşük K_{232} değerlerinin elde edilmesini sağlamışlardır.



Şekil 4.10. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim.

Ramadan vd. (2012) 60 °C’de 15 gün bekletme süresince mısırözü yağının K_{232} değerinin artış gösterdiğini bildirmiştir. Mısırözü yağına farklı oranlarda çörekotu yağı karıştırılması ile oluşturulan paçalların K_{232} değerlerinin ise rafine mısırözü yağına ait olan değerlerden daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Turan (2014) 60 °C’de 20 gün depolama sırasında kanola yağının konjuge dien içeriğinin arttığını, yağa ilave edilen 200 ppm BHT’nin ise kanola yağının oksidasyonunu yavaşlattığını bildirmiştir.

Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{268} değerlerindeki değişim Şekil 4.11 ve Çizelge 4.14’de verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin K_{268} değerlerinde bir miktar artış saptanmıştır. Bu artışın kontrol dışında, diğer yağlarda önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.14. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K₂₆₈ değerleri

| Depolama süresi (gün) | R.M | R.M+ BHT(100 ppm) | R.M+ TQ (250ppm) | R.M+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|-------------|-------------------|------------------|------------------|
| Başlangıç | 1.82±0.42aA | 2.02±0.11bcA | 2.11±0.12abA | 2.20±0.19abA |
| 3 | 2.01±0.04aA | 1.87±0.00cB | 1.92±0.05bAB | 1.94±0.01bAB |
| 6 | 2.11±0.06aA | 2.16±0.12abcA | 2.11±0.03abA | 2.14±0.05abA |
| 9 | 2.06±0.10aA | 2.01±0.03bcA | 2.05±0.04abA | 2.07±0.01abA |
| 12 | 2.05±0.14aA | 1.98±0.06bcA | 2.08±0.17abA | 2.09±0.01abA |
| 15 | 2.10±0.03aA | 2.21±0.27abcA | 2.07±0.04abA | 2.12±0.04abA |
| 18 | 2.29±0.03aA | 2.49±0.07aA | 2.41±0.10aA | 2.45±0.07aA |
| 21 | 2.30±0.02aA | 2.39±0.03abA | 2.33±0.11aA | 2.38±0.27abA |

Ortalama ± standart sapma. R. M, rafine mısırözü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

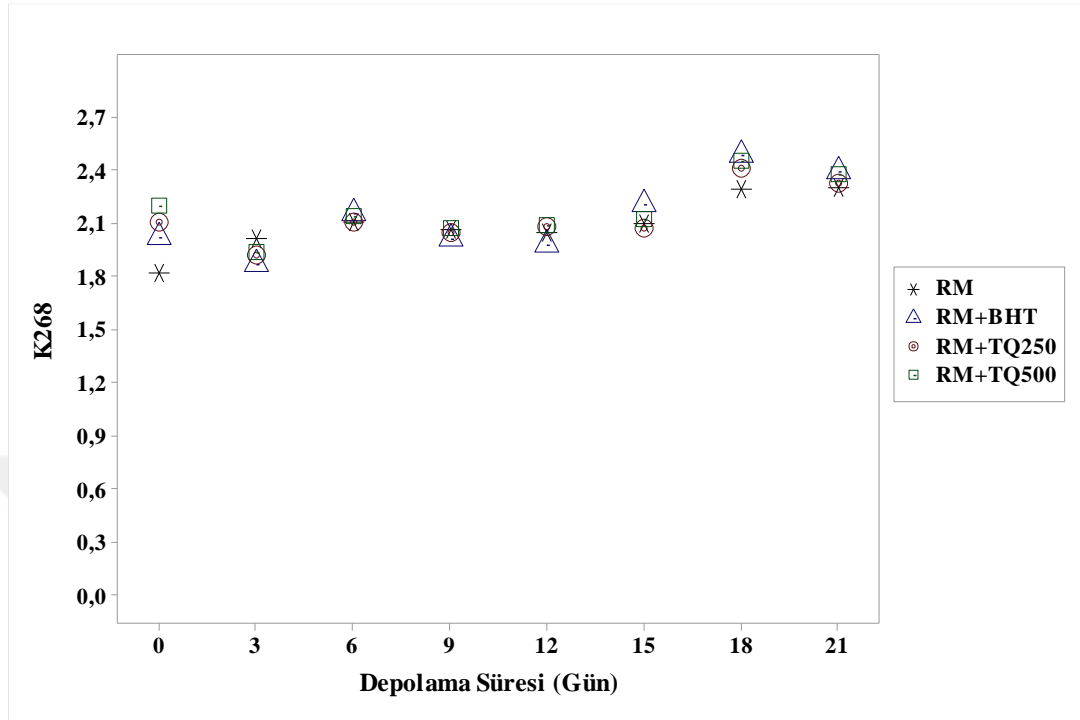
^{a-c}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-B}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Çizelge 4.14’deki K₂₆₈ değerleri incelendiğinde 3. gün dışında yağlar arası farkın önemsiz olduğu görülmektedir ($p>0.05$). Rafine mısırözü yağının 21 gün depolanması sırasında K₂₆₈ değerlerindeki en büyük değişim 0.48 birimlik artış ile kontrolde saptanmıştır. Kontrolün başlangıç değeri 1.82 iken, depolama sonunda 2.30’a yükselmiştir. İkincil oksidasyon ürünlerinin artışına en fazla engelleyen katkı timokinon olmuştur. 500 ppm timokinon ilave edilen yağın oksidasyon süresi sonunda K₂₆₈ değeri 2.38, 250 ppm timokinon içeren yağın ise 2.33 olarak bulunmuş, ilkinde 0.18 birimlik, ikincisinde ise 0.22 birimlik artış gerçekleşmiştir. Rafine mısırözü yağına 100 ppm BHT katıldığında K₂₆₈ değeri 2.02’den 2.39’a yükselmiş ve ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunda timokinondan daha az etkili olmuştur.

Ramadan vd. (2012) 60 °C’de 15 günlük hızlandırılmış oksidasyon testinde mısırözü yağının aldehit, keton gibi ikincil oksidasyon ürünleri oluşması nedeniyle K₂₇₀ değerinin arttığını bildirmiştir. Mısırözü yağı-çörekotu yağı karışımlarının K₂₇₀

değerlerinin ise mısırözü yağının sahip olduğu değerlerden daha düşük olduğunu saptamışlardır.



Şekil 4.11. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K₂₆₈ değerlerindeki değişim.

4.3.2.2 Peroksit Değeri

Şekil 4.12 ve Çizelge 4.15'de timokinon ve BHT içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında peroksit değerindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin peroksit değerleri artış göstermiş ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Rafine ayçiçek yağının, timokinon ve BHT içeren yağların depolama süresince peroksit değerleri arasındaki farkın 15. ve 18. günler haricinde istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.15'de görüldüğü gibi rafine ayçiçek yağının başlangıç peroksit değeri 5.4 meq O₂/kg iken oksidasyon süresi sonunda hızla yükselerek 196.1 meq O₂/kg olmuştur. Ayçiçek yağına ilave edilen 100 ppm düzeyindeki BHT 12. güne kadar en düşük hidroperoksit oluşumunu sağlamıştır. 21. günün sonunda en düşük peroksit değerini 164.9 meq O₂/kg ile 250 ppm konsantrasyonundaki timokinon

göstermiştir. 500 ppm timokinon ilaveli yağın başlangıç peroksit değeri 10.0 meq O₂/kg iken 21. gün sonunda 186.0 meq O₂/kg olmuştur. 500 ppm timokinonun 100 ppm BHT ve 250 ppm timokonondan daha az etkili olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.15. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerleri (meq O₂/kg yağ)

| Depolama süresi (gün) | R.AY | R.AY+ BHT (100 ppm) | R.AY+ TQ (250ppm) | R.AY+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|-------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| Başlangıç | 5.4±0.7hC | 3.0±0.0gD | 6.9±0.1fB | 10.0±0.0fA |
| 3 | 26.0±0.0gA | 22.7±0.0fD | 23.8±0.0fC | 25.1±0.3fB |
| 6 | 56.0±0.7fA | 47.2±0.8eC | 51.3±0.6eB | 51.4±0.8eB |
| 9 | 82.7±0.2eA | 70.5±0.9dB | 80.2±0.4dA | 82.9±3.9dA |
| 12 | 117.4±2.8dA | 102.9±0.5cC | 108.0±0.1cBC | 109.0±0.3cB |
| 15 | 154.3±7.3cA | 157.5±8.6bA | 142.5±4.2bA | 149.0±6.3bA |
| 18 | 171.6±4.6bA | 161.9±7.0abA | 167.9±5.8aA | 165.5±5.6bA |
| 21 | 196.1±2.1aA | 173.8±3.1aB | 164.9±9.8aB | 186.0±8.6aAB |

Ortalama ± standart sapma. R. AY, rafine ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-h}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

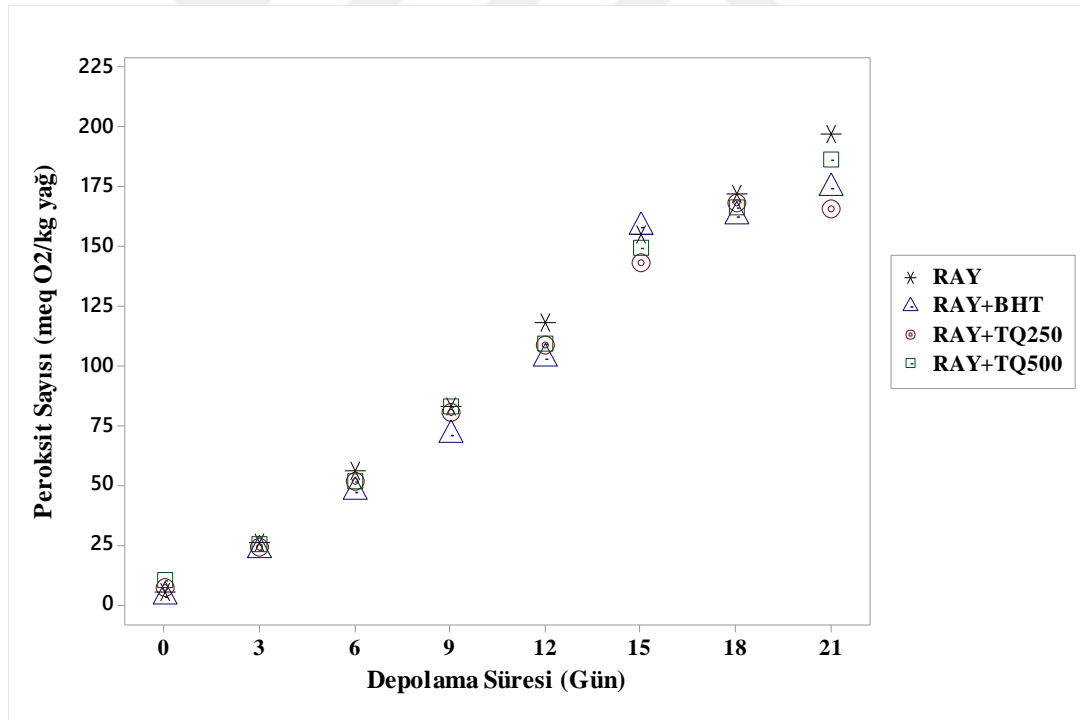
Çalikoğlu vd. (2009) 60 °C’deki 14 günlük hızlandırılmış oksidasyon testinde, rafine ayçiçek yağının peroksit değerinin 4.45 meq O₂/kg’den 14. gün sonunda 211.03 meq O₂/kg’ a yükseldiğini bildirmişlerdir. Bu değer bizim çalışmamızdakinden daha yüksektir.

Zhang vd. (2010) 21 gün 60 °C’de rafine ayçiçek yağı ile gerçekleştirdikleri hızlandırılmış oksidasyon testinde, peroksit değerinin oksidasyon süresince artış gösterdiğini, 21. gün sonunda rafine ayçiçek yağında 272 meq O₂/kg değerine ulaştığını, BHT katkılı yağın peroksit değerinin ise 160 meq O₂/kg olduğunu bildirmişlerdir.

Iqbal vd. (2008) hızlandırılmış oksidasyon testinde ayçiçek yağının peroksit değerinin depolama süresinin 0-20 günleri arasında artış gösterdiğini, 20. gün sonunda maksimum değer olan 170.12 meq O₂/kg yağ değerine ulaştığını, 20-24 günleri arasında ise hidroperoksitlerin parçalandığını ve 24. günün sonunda bizimkinin aksine 156.25 meq O₂/kg yağ peroksit değerinde düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Abdelazim vd. (2013) yaptıkları hızlandırılmış oksidasyon testinde rafine ayçiçek yağının peroksit değerinin depolama süresince artış gösterdiğini, BHA, BHT ve TBHQ antioksidan katkılı örneklerin peroksit oluşumunu kontrole kıyasla yavaşlattığını bildirmişlerdir.

Turan (2014), 20 gün 60 °C’de gerçekleştirdikleri hızlandırılmış oksidasyon testinde kanola yağının peroksit değerinin 9. güne kadar hızlı artış gösterdiğini, 9. günden sonra yavaşlayarak artış gösterdiğini, 200 ppm BHT’nin hidroperoksit oluşumunu önemli ölçüde düşürdüğünü bildirmiştir.



Şekil 4.12. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerlerindeki değişim.

Şekil 4.13 ve Çizelge 4.16’da timokinon ve BHT içeren rafine mısırözü yağının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin peroksit değerleri artış göstermiş ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Rafine mısırözü yağının, BHT ve timokinon içeren yağların depolama süresince peroksit değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.16. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerleri (meq O₂/kg yağ)

| Depolama süresi (gün) | R.M | R.M+ BHT(100 ppm) | R.M+ TQ (250ppm) | R.M + TQ (500ppm) |
|-----------------------|-------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Başlangıç | 3.4±0.7fB | 2.5±0.7fB | 6.4±0.7eA | 8.4±0.6eA |
| 3 | 5.5±0.7fC | 2.0±0.0fD | 7.9±0.1eB | 10.9±0.1eA |
| 6 | 10.4±0.7fA | 7.0±1.4fA | 8.4±0.7eA | 9.9±0.1eA |
| 9 | 28.2±0.7eA | 19.8±0.1eB | 10.9±0.1eD | 15.8±0.2deC |
| 12 | 28.8±0.5dA | 40.4±0.5dB | 19.8±0.1dC | 23.1±2.0dC |
| 15 | 90.5±0.8cA | 70.7±6.1cB | 44.0±1.0cC | 49.7±2.8cC |
| 18 | 122.8±3.2bA | 100.0±5.0bB | 72.3±2.9bC | 75.0±3.4bC |
| 21 | 148.6±5.4aA | 128.7±2.9aB | 103.7±4.5aC | 108.0±3.5aC |

Ortalama ± standart sapma. R. M, rafine mısırözü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-f}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

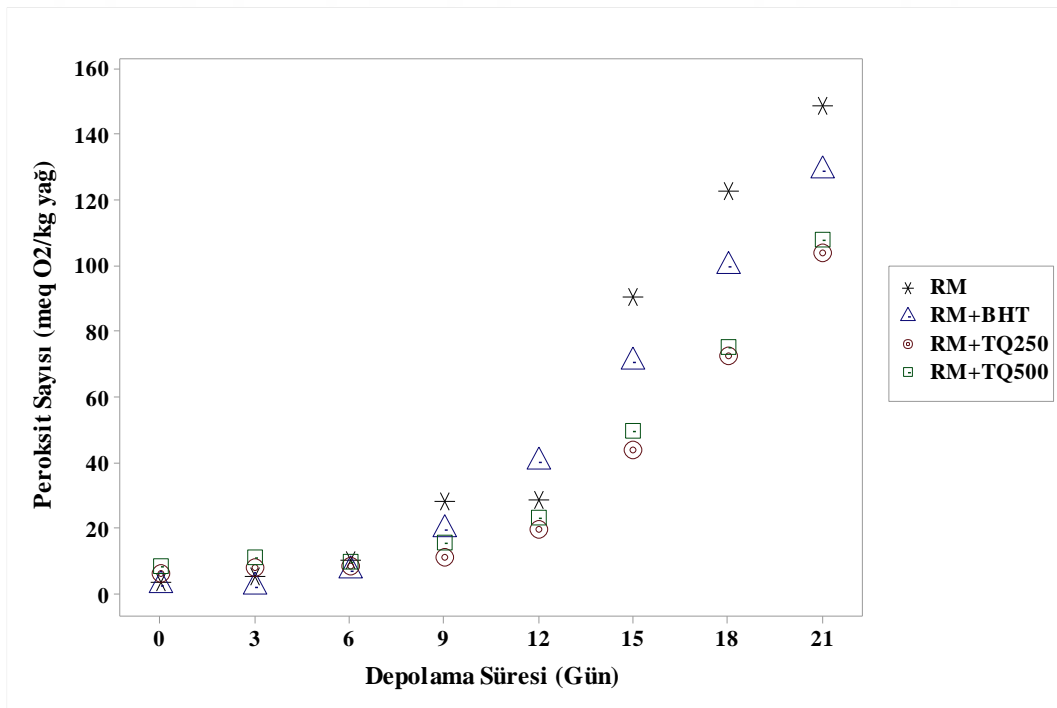
^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Çizelge 4.16’da görüldüğü gibi rafine mısırözü yağının başlangıç peroksit değeri 3.4 meq O₂/kg olup, oksidasyon süresi sonunda 148.6 meq O₂/kg değerine 12. günden sonra hızla yükselmiştir. Rafine mısırözü yağının depolanması süresince, hidroperoksitlerin oluşumunu en fazla timokinon azaltmıştır. 9. günden itibaren, en düşük peroksit değerleri 250 ve 500 ppm timokinon içeren yağlarda saptanmıştır. 250 ppm timokinon katkılı yağın peroksit değeri 6.4 meq O₂/kg’dan 103.7 meq O₂/kg’a yükselirken, 500 ppm timokinon katkılı yağın peroksit değeri 8.4’ten 108.0’e

yükselmiştir. 250 ppm timokinon 500 ppm'den daha etkili olmuştur. 100 ppm BHT içeren yağın başlangıç ve depolama sonu peroksit değerleri ise sırası ile 2.5 ve 128.7 meq O₂/kg olarak belirlenmiştir. Genel olarak 60 °C'de depolama süresince kontrole kıyasla tüm katkılar peroksit değerinin düşmesine neden olmuştur.

Navas vd. (2006), yaptıkları hızlandırılmış oksidasyon testinde rafine mısırozü yağını 7 gün 55 °C'de depolayarak, başlangıçta <1 meq O₂/kg olan peroksit değerinin 4. günde 26 ve 7. günde 62 meq O₂/kg olacak şekilde düzenli artış gösterdiğini bildirmişlerdir.

Mariod vd. (2009), rafine mısırozü yağı, BHA ve timokinonun doğal kaynağı olan *Nigella Sativa* ekstraktlarını içeren örnekleri 70 °C'de 72 saat oksidasyona bırakmışlardır. Tüm örneklerin peroksit değerlerinin kademeli olarak artış gösterdiğini, 72 saat sonunda en yüksek peroksit değerinin (17.2 meq O₂/kg) kontrol grubu olan rafine mısırozü yağına ait olduğunu bildirmişlerdir. 250 ve 500 ppm *Nigella Sativa* ekstraktlarının kontrolden daha düşük peroksit değerlerine sahip olduklarını ve bu nedenle mısırozü yağı oksidasyonunu önlemede kullanılabileceklerini belirtmişlerdir.

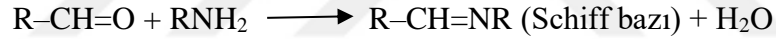


Şekil 4.13. Timokinon içeren rafine mısırozü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında peroksit değerlerindeki değişim.

Peroksit değerlerinin artışı ile örneklerin tokoferol miktarındaki azalış ters orantılı olmuştur. Mısırözü yağının peroksit değerleri (Çizelge 4.16), ayçiçek yağının peroksit değerlerinden (Çizelge 4.15) daha düşük olmuştur. Buna karşılık, mısırözü yağının tokoferol miktarları (Çizelge 4.20) ayçiçek yağının tokoferol miktarından (Çizelge 4.19) daha yüksek olmuştur. Cao vd. (2015)'da yapmış oldukları çalışmada benzer etkiyi ortaya koymuşlardır. 30 günlük oksidasyon sürecinde ayçiçek yağındaki peroksit değerindeki artış mısırözü yağından fazla olmuş ve depolama süreci sonunda kalıntı tokoferol içeriği, peroksit değeri daha düşük olan mısırözü yağında daha fazla olmuştur.

4.3.2.3 *p*-Anisidin Değeri

Primer aminler, aldehit ve ketonlar ile Schiff bazı (-CH=N-) oluştururlar. *p*-anisidin testi, *p*-anisidin amin grubunun, aldehitin karbonil bağı ile Schiff bazı oluşturması ve 350 nm'de absorpsiyonu prensibine dayanmaktadır (Laguerre vd. 2007)



Şekil 4.14 ve Çizelge 4.17'de timokinon içeren rafine ayçiçek yağının 60 °C'de depolanması sırasında *p*-anisidin değerindeki değişim verilmiştir.

Yağ numunelerinin *p*-anisidin değerlerinde oksidasyon süresince gerçekleşen değişim istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Diğer taraftan, 21. gün dışında yağlar arası *p*-anisidin değerleri arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olmadığı saptanmıştır ($p > 0.05$). Depolama süresince alınan yağ numunelerinin *p*-anisidin değerleri 3. güne kadar düşmüş, 6. ve 9. günlerde artış gözlenmiş ve 12. gün tekrar düşmüştür. 12. ve 21. günler arasında ise *p*-anisidin değerlerinde düzenli bir artış olmuştur. Oksidasyon süresince numunelerin *p*-anisidin değerleri kısmen kontrolden yüksek olsa da katkılı yağların 21. gün *p*-anisidin değerleri ile başlangıç ve 21. gün *p*-anisidin değerleri arasındaki farkları kontrolden daha düşük olmuştur.

Çizelge 4.17'de de görüldüğü gibi, rafine ayçiçek yağının başlangıç *p*-anisidin değeri 12.3 iken 21. gün sonunda 9.9 birimlik artış ile 22.2 olmuştur. Kontrole kıyasla, 21 günlük oksidasyon süresi sonunda ikincil oksidasyon ürünlerinden

aldehitlerin en düşük düzeyde oluşumuna neden olan 500 ppm konsantrasyonlardaki timokinon olmuştur. 100 ppm BHT'den de etkili olan 250 ve 500 ppm timokinon içeren yağların depolama süresi sonunda *p*-anisidin değerleri 16.1 ve 15.3 olarak belirlenmiştir. 500 ppm timokinon içeren yağ 250 ppm timokinon içerene kıyasla daha düşük *p*-anisidin değerine sahip olmuştur. 100 ppm BHT katkılı yağın başlangıçtaki *p*-anisidin değeri 10.1 iken depolama süresi sonunda 15.6 olmuştur.

Çizelge 4.17. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında *p*-anisidin değerleri

| Depolama süresi (gün) | R.AY | R.AY+ BHT (100 ppm) | R.AY+ TQ (250ppm) | R.AY+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|-------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| Başlangıç | 12.3±0.1bcA | 10.1±1.7abcA | 12.6±1.2bA | 14.4±1.0aA |
| 3 | 8.8±0.4cdA | 7.6±0.6bcA | 7.9±0.7cA | 9.8±0.4bA |
| 6 | 9.7±0.4cdA | 10.5±0.3abcA | 11.0±0.2bA | 11.1±0.5bA |
| 9 | 10.0±1.0cdA | 11.0±0.3abcA | 11.4±0.6bA | 10.8±0.1bA |
| 12 | 6.6±2.4dA | 6.2±0.3cA | 4.7±0.2dA | 5.3±0.0cA |
| 15 | 11.4±2.0cA | 10.3±0.4abcA | 11.9±0.4bA | 11.5±1.0bA |
| 18 | 16.6±0.7bA | 15.1±5.3abA | 15.7±0.1aA | 16.1±1.3aA |
| 21 | 22.2±0.5aA | 15.6±0.5aB | 16.1±0.4aB | 15.3±0.2aA |

Ortalama ± standart sapma. R. AY, rafine ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

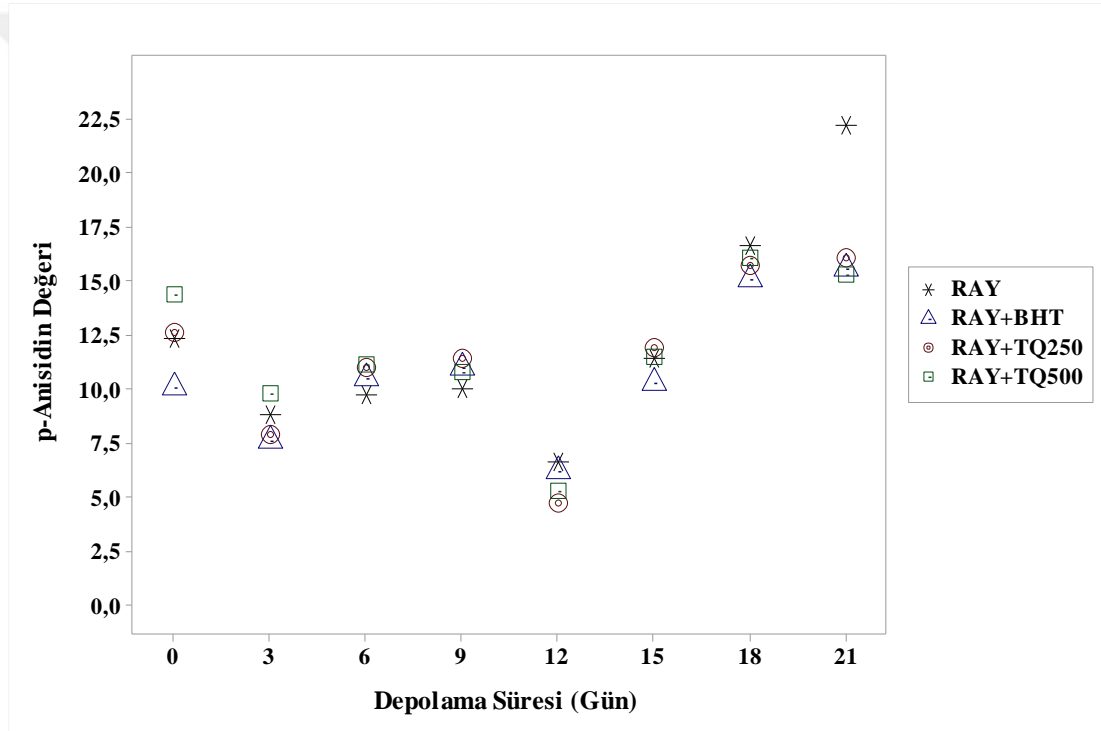
^{a-d}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-B}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Zhang vd. (2010) hızlandırılmış oksidasyon testi sırasında 60 °C'de 21 gün bekletilen rafine ayçiçek yağı ile antioksidan katkılı yağların *p*-anisidin değerlerini incelemişlerdir. İkincil oksidasyon ürünlerinden aldehitlerin en çok kontrol grubu olan rafine ayçiçek yağında tespit edildiğini, BHT ilaveli yağların kontrole kıyasla daha düşük *p*-anisidin değerlerine sahip olduğunu, fenolik bileşik içeren örneklerin ise BHT'den daha etkili olduklarını bildirmişlerdir.

Abdelazim vd. (2013) da benzer şekilde 70 °C’de gerçekleştirdikleri oksidasyon testinde ayçiçek yağının *p*-anisidin değerinin 0.98’den 72 saat sonunda 14.22 değerine yükseldiğini, BHA, BHT ve TBHQ içeren örneklerin ise depolama süresi sonunda daha düşük *p*-anisidin değerlerine sahip olduklarını bildirmişlerdir.

Turan (2014), yapmış oldukları 60 °C’de 20 gün süren hızlandırılmış oksidasyon testinde, kanola yağına eklenen 200 ppm konsantrasyonundaki BHT’nin aldehit oluşumunu önemli ölçüde azalttığını, kontrol yağa ve kekik, biberiye, adaçayı, defne uçucu yağı katkılı yağlara kıyasla daha düşük *p*-anisidin değerine sahip olduğunu bildirmiştir.



Şekil 4.14. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerlerindeki değişim.

Şekil 4.15 ve Çizelge 4.18’de timokinon içeren rafine mısırözü yağının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin *p*-anisidin değerleri düzensiz olmuştur. Ancak oksidasyon testi sonunda başlangıç değerlerine kıyasla artan değerler elde edilmiştir. Tüm örneklerin 12. ve 15. gün *p*-anisidin değerlerinde düşüş ve ardından hızlı bir yükseliş görülmüştür. Yağların oksidasyon süresince *p*-anisidin değerlerindeki

değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 3., 12., 15. günler haricinde yağlar arası farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 4.18. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerleri

| Depolama süresi (gün) | R.M | R.M+ BHT(100 ppm) | R.M+ TQ (250ppm) | R.M + TQ (500ppm) |
|-----------------------|-------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Başlangıç | 3.8±0.0cAB | 4.6±0.1bcA | 2.2±0.5cAB | 1.6±1.2cB |
| 3 | 5.3±3.7bcA | 4.4±0.8bcA | 3.5±2.9bcA | 3.7±0.4bcA |
| 6 | 5.0±0.1bcAB | 4.6±0.6bcB | 7.7±0.9abA | 7.2±0.8aAB |
| 9 | 6.7±0.1abcB | 6.8±0.4abB | 8.6±0.4aA | 7.2±0.1aB |
| 12 | 4.1±0.6bcA | 3.2±0.0cA | 3.1±1.1bcA | 4.3±0.8bcA |
| 15 | 3.1±0.3cA | 3.2±1.4cA | 4.2±0.3abcA | 3.7±0.4bcA |
| 18 | 9.4±1.0abA | 7.6±0.1aAB | 6.4±0.1abcB | 6.0±0.8abB |
| 21 | 11.1±0.1aA | 8.3±0.3aB | 7.6±0.6abB | 8.3±0.4aB |

Ortalama ± standart sapma. R. M, rafine mısırözü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

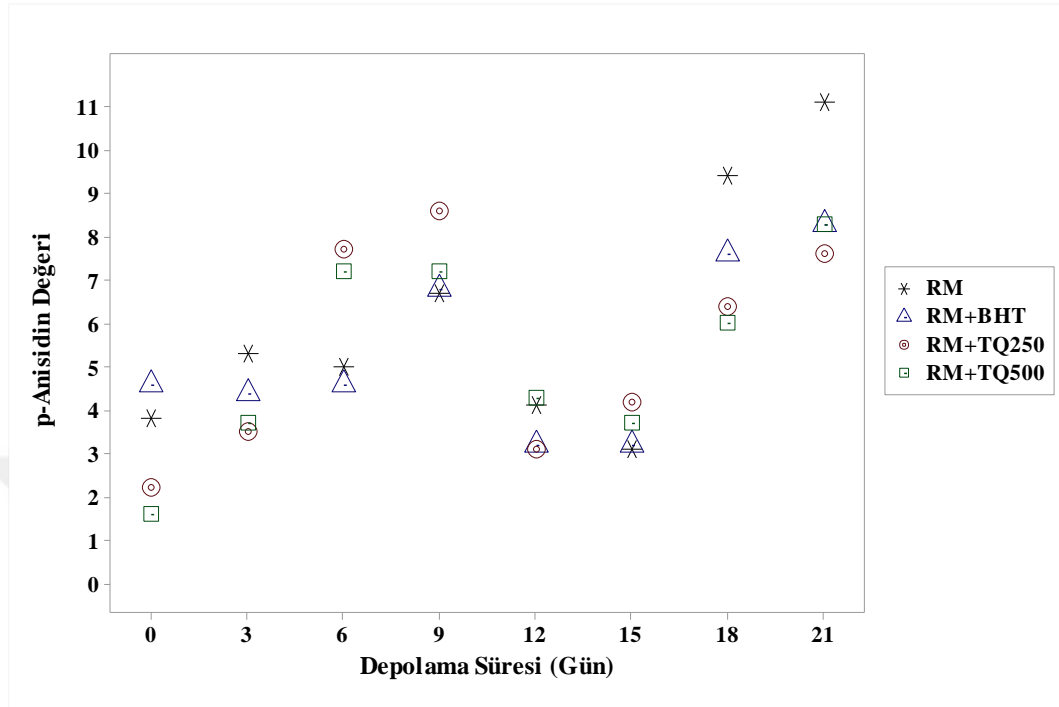
^{a-c}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-B}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Çizelge 4.18’de görüldüğü gibi *p*-anisidin değeri 3.8 olan rafine mısırözü yağının 21. gün sonunda *p*-anisidin değeri 11.1 olmuştur. İkincil oksidasyon ürünlerinden aldehitlerin oluşumunu en çok engelleyen katkı 100 ppm konsantrasyonundaki BHT olmuş, başlangıç değerinden 3.7 birimlik artış göstererek 21. gün sonunda 8.3 *p*-anisidin değerine ulaşmıştır. Depolama süreci sonunda 250 ppm konsantrasyonundaki timokinon 5.4 birimlik artış, 500 ppm timokinon ilaveli örnekte ise 6.7 birimlik artış gözlenmiştir. 18 ve 21. günlerde tüm katkılı örneklerin *p*-anisidin değerleri, kontrole göre daha düşük olmuştur.

Mariod vd. (2009) rafine mısırözü yağının 70 °C’de 72 saat gerçekleşen oksidasyonunda, 250 ve 500 ppm düzeyinde *Nigella Sativa* ekstraktının ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu engelleyerek, *p*-anisidin değerini kontrole kıyasla

düşürdüğünü bildirmişlerdir. Timokinon *Nigella Sativa*'nın ana bileşenleri içerisinde yer almaktadır ve antioksidan aktivite üzerine etkisi bulunmaktadır.



Şekil 4.15. Timokinon içeren rafine mısırozü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerlerindeki değişim.

4.3.2.4 Tokoferol Miktarı

Şekil 4.16 ve Çizelge 4.19’da timokinon içeren rafine ayçiçek yağının 60 °C’de depolanması sırasında tokoferol miktarındaki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin tokoferol miktarlarındaki düşüş istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Başlangıç değerleri haricinde yağlar arasındaki farklılık istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 4.19’da görüldüğü gibi rafine ayçiçek yağının başlangıç tokoferol miktarı 656.5 mg/kg olup 21. gün sonunda 29.6 mg/kg düzeyine düşmüştür. Kontrole kıyasla BHT ve timokinon tokoferol degradasyonunu yavaşlatmışlardır. 100 ppm BHT 15. günden itibaren daha fazla tokoferolün korunmasını sağlarken, 15. günden önce timokinon daha etkili olmuştur. 250 ppm timokinon, 500 ppm timokinon ve 100 ppm BHT’nin depolama süresi sonundaki tokoferol değerleri sırası ile 25.9, 21.3 ve 33.4 mg/kg olmuştur. 250 ppm düzeyindeki timokinon, 9. ve 21. günlerde tokoferol

miktarının 500 ppm konsantrasyondaki timokinona göre daha yüksek olmasını sağlamıştır. Diğer gün değerlerinde 500 ppm timokinonun daha etkili olduğu görülmüştür. 60 °C depolamada, 21. gün haricinde, tüm katkıları tokoferol miktarındaki düşüşü kontrole kıyasla yavaşlatmışlardır. 21. günde ise timokinon katkıları yağların toplam tokoferol değerleri kontrolden düşük olmuştur.

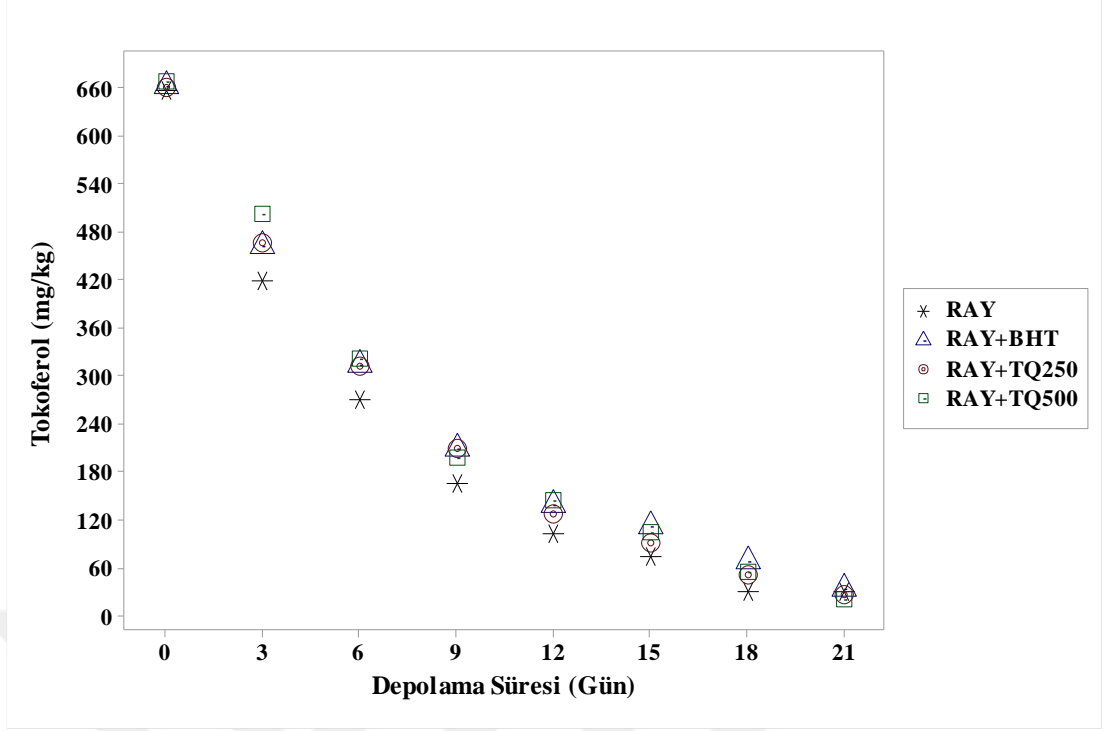
Çizelge 4.19. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında toplam tokoferol miktarları

| Depolama süresi (gün) | R.AY | R.AY+ BHT (100 ppm) | R.AY+ TQ (250ppm) | R.AY+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|--------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| Başlangıç | 656.5±1.8aA | 661.3±9.3aA | 660.0±4.2aA | 666.9±4.7aA |
| 3 | 418.6±15.8bB | 461.3±12.6bA | 466.5±7.8bA | 501.4±1.5bA |
| 6 | 270.7±8.1cB | 314.0±9.0cA | 312.0±9.9cA | 322.0±10.3cA |
| 9 | 164.6±5.9dB | 209.8±0.9dA | 209.0±11.2dA | 197.6±2.4dA |
| 12 | 101.9±2.1eB | 138.0±0.0eA | 127.6±8.8eA | 143.5±8.3eA |
| 15 | 74.0±8.5eB | 111.1±7.5eA | 90.9±5.3eAB | 104.5±5.2fA |
| 18 | 30.3±1.2fB | 68.7±1.5fA | 51.3±16.8fAB | 55.6±8.6gAB |
| 21 | 29.6±1.7fAB | 33.4±3.4gA | 25.9±1.6fAB | 21.3±1.9hB |

Ortalama ± standart sapma. R. AY, rafine ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-h}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-B}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)



Şekil 4.16. Timokinon içeren rafine ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında toplam tokoferol miktarındaki değişim.

Şekil 4.17 ve Çizelge 4.20’de timokinon içeren rafine mısırözü yağının 60 °C’de depolanması sırasında tokoferol miktarındaki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin tokoferol miktarlarındaki değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). 3. gün haricinde numunelerin birbirleri arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 4.20’de görüldüğü üzere rafine mısırözü yağının başlangıç tokoferol miktarı 850.7 mg/kg iken, 21. günün sonunda 76.7’ye düşmüştür. 250 ve 500 ppm konsantrasyonlarındaki timokinon tokoferol degradasyonunu yavaşlatmış, depolama süreci sonunda sırası ile 176.2 ve 189.6 mg/kg düzeyinde tokoferole sahip olmuşlardır. 250 ve 500 ppm timokinon ilavesi 100 ppm BHT ilavesine kıyasla tüm günlerde daha yüksek toplam tokoferol miktarlarının elde edilmesini sağlayarak BHT’den daha etkili olmuşlardır. 100 ppm BHT ilave edilen yağın başlangıç tokoferol değeri 936.2 mg/kg iken, depolama süreci sonunda 131.0 mg/kg olmuştur. Tüm katkıları, 60 °C depolamada tokoferol miktarındaki düşüşü kontrole kıyasla yavaşlatmışlardır.

Çizelge 4.20. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında toplam tokoferol miktarları

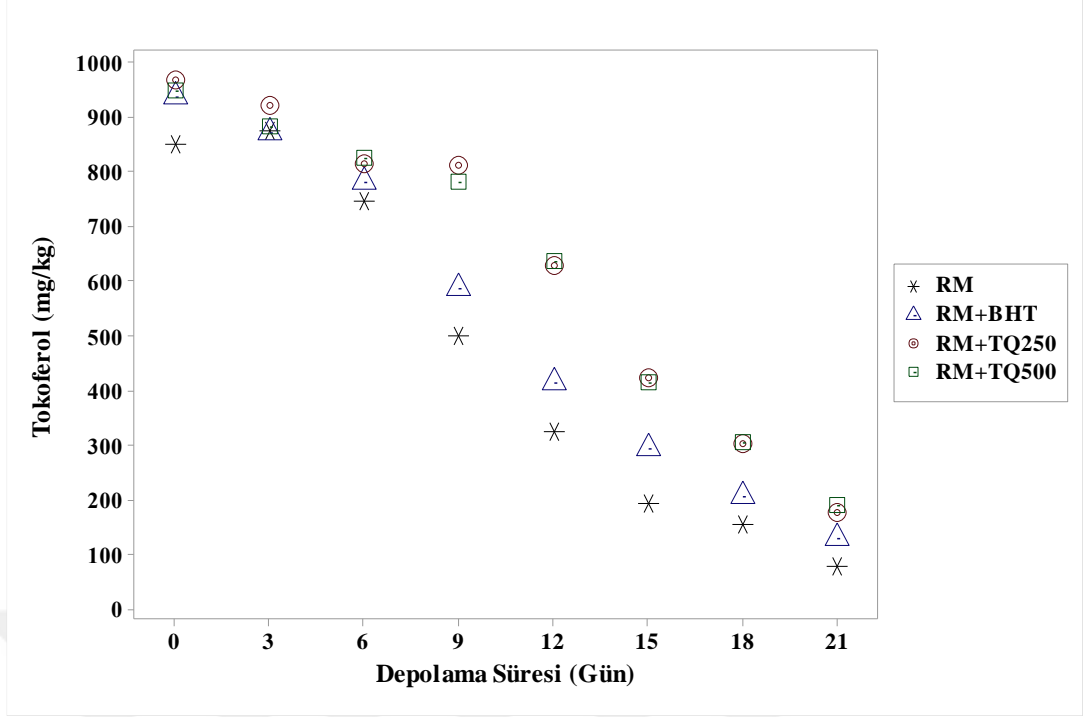
| Depolama süresi (gün) | R.M | R.M+ BHT(100 ppm) | R.M+ TQ (250ppm) | R.M + TQ (500ppm) |
|-----------------------|--------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Başlangıç | 850.7±11.6aB | 936.2±13.6aA | 968.7±0.7aA | 948.3±16.3aA |
| 3 | 874.4±4.7aA | 872.0±12.5bA | 920.0±18.5aA | 882.9±24.3abA |
| 6 | 745.3±1.4bC | 781.4±9.1cBC | 813.1±14.0bAB | 824.5±6.1bcA |
| 9 | 499.8±1.5cC | 587.2±22.2dB | 810.2±12.8bA | 781.0±25.6cA |
| 12 | 323.3±11.3dC | 413.5±10.0eB | 628.1±3.0cA | 636.8±21.3dA |
| 15 | 193.1±2.5eC | 293.4±20.6fB | 422.0±8.0dA | 415.3±19.2eA |
| 18 | 153.4±17.3fB | 207.9±11.8gB | 303.0±23.7eA | 303.8±20.1fA |
| 21 | 76.7±9.4gC | 131.0±1.2hB | 176.2±0.8fA | 189.6±6.2gA |

Ortalama ± standart sapma. R. M, rafine mısırözü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-h}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-C}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Malheiro vd. (2013) soya yağının toplam tokoferol miktarının mikrodalga ısıtma ile azaldığını, toplam tokoferol miktarının süre ve sıcaklıkla ters ilişkili olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca zeytin yaprak özütleri ve beyaz çay ekstresi eklenen yağlarda bu azalmanın daha az olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 4.17. Timokinon içeren rafine mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında toplam tokoferol miktarındaki değişim.

4.3.3 Saflaştırılmış Trigliseritler için Fırın testi (Schaal Oven Test)

Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek ve mısırözü yağları 60 °C’de 7 gün etüvde karanlıkta bekletilmiştir. Başlangıç, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. günlerde alınan numunelerin özgül soğurma değerleri (K_{232} ve K_{268}), peroksit değerleri ve *p*-anisidin değerlerindeki değişim incelenmiştir.

4.3.3.1 Spesifik Soğurma Değerleri

Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim Şekil 4.18 ve Çizelge 4.21’de verilmiştir. Depolama süresince alınan trigliserit numunelerinin K_{232} değerleri düzenli bir artış göstermiş ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p < 0.05$). Numunelerin depolama süresince K_{232} değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olduğu saptanmıştır ($p < 0.05$).

Çizelge 4.21. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K₂₃₂ değerleri

| Depolama süresi (gün) | Stag AY | Stag AY+ BHT (100 ppm) | Stag AY+ TQ (250 ppm) | Stag AY+ TQ (500 ppm) |
|-----------------------|--------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Başlangıç | 2.06±0.03gB | 2.10±0.07eB | 2.72±0.08eA | 2.61±0.09fA |
| 1 | 7.61±0.39gA | 2.49±0.17deC | 6.08±0.33deB | 5.06±0.17efB |
| 2 | 17.17±1.28fA | 2.45±0.11deC | 11.05±2.15dB | 9.13±0.58eB |
| 3 | 32.60±2.71eA | 3.54±0.05bcC | 18.91±1.40cB | 16.20±0.12dB |
| 4 | 43.02±2.83dA | 3.09±0.06cdC | 21.26±2.96cB | 18.52±0.20dB |
| 5 | 62.15±0.93cA | 3.20±0.20deC | 28.23±0.37bB | 23.34±2.25cB |
| 6 | 75.44±2.83bA | 3.81±0.21abC | 32.42±1.57bB | 28.09±1.58bB |
| 7 | 98.23±1.14aA | 4.38±0.33aD | 43.45±2.28aB | 35.73±1.61aC |

Ortalama ± standart sapma. Stag AY, Saflaştırılmış ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

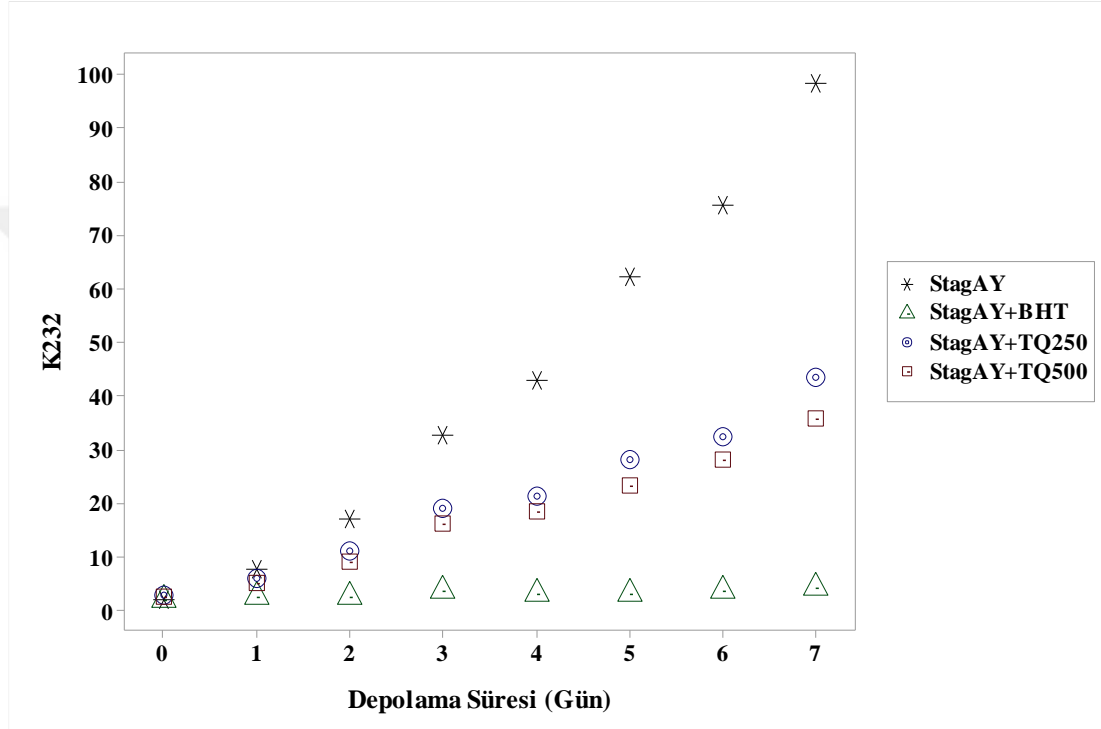
^{a-g}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Çizelge 4.21’de görüldüğü gibi saflaştırılmış ayçiçek yağlarının başlangıç K₂₃₂ değerleri Çizelge 4.11’de gösterilen rafine ayçiçek yağlarının başlangıç değerlerinden daha düşük çıkmıştır. Rafine ayçiçek yağında bulunan hidroperoksitlerin bir kısmı saflaştırma işlemi sırasında uzaklaştığından saf trigliseritin K₂₃₂ değeri rafine yağınkinden daha düşük olmuştur. Ayçiçek yağına ait saf trigliseritlerin başlangıç K₂₃₂ değeri 2.06 ve 7 gün sonundaki değeri ise 98.23 olmuştur. Birincil oksidasyon ürünleri oluşumunun en çok görüldüğü kontrol iken, trigliseritlere 100 ppm BHT ilave edilmesi oksidasyon süresince hidroperoksit oluşumunu engellemiş ve 2.1 başlangıç K₂₃₂ değerinden sadece 4.38’e yükseltmiştir. Timokinon katkılı örneklerin depolama süresince K₂₃₂ değerleri incelendiğinde, timokinonun depolama süresince birincil oksidasyon ürünleri oluşumunu önlemede etkili olduğu görülmüştür. 250 ppm timokinon ihtiva eden trigliseritin K₂₃₂ değeri 2.72’den 43.45’e yükselirken, 500 ppm timokinon ihtiva eden örneğinki 2.61’den 35.73’e yükselmiştir. Daha önce belirtildiği gibi rafine ayçiçek yağları ile yapılan testte 500 ppm konsantrasyona sahip timokinon

21. gün hariç oksidasyonun önlenmesinde daha etkili bulunmuştur. Saf trigliseritlerde de depolama süresince 500 ppm timokinon, 250 ppm timokinona kıyasla daha etkili olmuştur.

Tüm katkılar kontrole kıyasla daha az konjuge dien oluşumunu sağlamışlardır. 100 ppm BHT katkılı saflaştırılmış trigliseritlerin K_{232} değeri depolama süresince timokinon içeren trigliseritlerin K_{232} değerlerinden oldukça düşük olmuştur.



Şekil 4.18. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim.

Günel ve Turan (2018) ayçiçek yağı trigliseritlerini 60 °C'de 21 gün bekletilmesi sırasında, K_{232} değerinin 2.45'den depolama sonunda 102.27'ye yükseldiğini bildirmişlerdir. Bizim sonuçlara benzer şekilde rafine ayçiçek yağlarından daha düşük başlangıç değeri ve depolama sonunda daha yüksek K_{232} değeri saptamışlardır. K_{270} değerlerinin benzer şekilde düzensiz dağılım gösterdiğini, fakat 1.82 başlangıç değerinin 10.34'e çıkması ile daha yüksek değerlerle sonlandığını belirtmişlerdir.

Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{268} değerlerindeki değişim Şekil 4.19 ve Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K₂₆₈ değerleri

| Depolama süresi (gün) | Stag AY | Stag AY+ BHT (100 ppm) | Stag AY+ TQ (250 ppm) | Stag AY+ TQ (500 ppm) |
|-----------------------|--------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Başlangıç | 0.74±0.03deA | 0.80±0.03bcA | 0.84±0.04aA | 0.86±0.05abA |
| 1 | 0.71±0.01deA | 0.87±0.10bA | 0.84±0.05aA | 0.86±0.04abA |
| 2 | 0.54±0.10eA | 0.71±0.08bcA | 0.57±0.05aA | 0.65±0.03bA |
| 3 | 0.95±0.05cdA | 1.13±0.03aA | 1.02±0.07aA | 1.06±0.04aA |
| 4 | 0.74±0.00deA | 0.70±0.06bcA | 0.89±0.36aA | 1.05±0.08aA |
| 5 | 1.05±0.13cA | 0.65±0.02cB | 0.57±0.08aB | 0.66±0.05bB |
| 6 | 1.90±0.04bA | 0.78±0.01bcB | 0.73±0.02aB | 0.70±0.01bB |
| 7 | 3.28±0.07aA | 0.82±0.00bcB | 0.97±0.02aB | 0.86±0.10abB |

Ortalama ± standart sapma. Stag AY, Saflaştırılmış ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-c}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

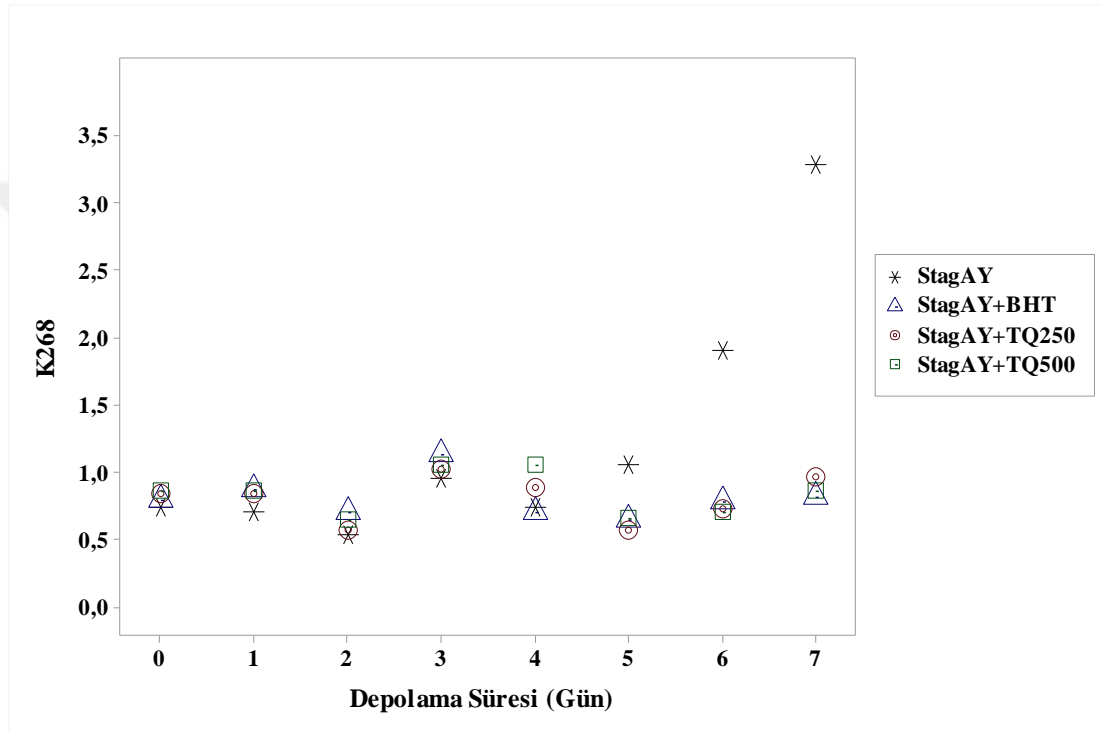
^{A-B}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Depolama süresince alınan saf trigliseritlerin K₂₆₈ değerleri kontrolde artış gösterirken katkılı trigliseritlerde düzenli bir değişim göstermemiştir. 5. ve 7. günler arasında artış olmuştur. 5., 6. ve 7. günlerde katkılı ayçiçek trigliseritlerinin birbirleri arasındaki fark istatistiksel açıdan önemli olurken ($p<0.05$), diğer günlerde fark önemsiz olmuştur ($p>0.05$). Oksidasyon süresince günler arası farklılık ise tüm katkılı yağlarda ve kontrolde istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 4.22’de görüldüğü gibi katkısız saf trigliseritlerin K₂₆₈ değeri 0.74’ten 7. gün sonunda 3.28’e yükselirken, Çizelge 4.12’de rafine ayçiçek yağında 1.34 değerinden 1.90’a yükselmiştir. Ayçiçek yağında bulunabilecek ikincil oksidasyon ürünleri alüminyum oksit ile saflaştırma işlemleri sırasında uzaklaştığından saf trigliseritlerin başlangıç K₂₆₈ değeri ayçiçek yağınınkinden daha düşük olmuştur.

Tüm katkılar 7. gün sonunda K₂₆₈ değerinde kontrole kıyasla daha düşük değerlerin elde edilmesini sağlamışlardır. K₂₃₂ sonuçlarına benzer şekilde 500 ppm

düzeyinde timokinon ilavesi 250 ppm'e kıyasla daha etkili sonuç vermiştir. 0.86 başlangıç değerinden 3. günde 1.06 değerine yükselmiş ve 7. gün sonunda 0.86 değerine düşmüştür. 250 ppm timokinon ilavesi oksidasyon süresince 0.13 birimlik artışa yol açmıştır. Kontrol ile karşılaştırıldığında, konjuge trien oluşumunu önemli ölçüde önlemiştir. 100 ppm BHT ilavesinde ise 3. günde K_{268} değerleri 1.13 değerine yükselmiş ve 7. gün sonunda 0.82'ye düşmüştür. 7. gün K_{268} değerleri incelendiğinde BHT katkılı trigliseritin K_{268} değerinin en düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.19. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{268} değerlerindeki değişim.

Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim Şekil 4.20 ve Çizelge 4.23'de verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin K_{232} değerleri 100 ppm BHT katkılı trigliseritler hariç artış göstermiştir. BHT katkılı trigliseritlerde ise 4. günden sonra artış gözlenmiştir. Kontrol ve katkılı trigliseritlerin depolanması süresince K_{232} değerlerindeki değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Aynı depolama süresinde trigliseritlerin K_{232} değerleri arasında da istatistiksel olarak önemli fark olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.23. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerleri

| Depolama süresi (gün) | Stag M | Stag M+ BHT (100 ppm) | Stag M+ TQ (250 ppm) | Stag M + TQ (500 ppm) |
|-----------------------|--------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Başlangıç | 2.05±0.17eA | 2.01±0.14bA | 2.36±0.60fA | 2.43±0.04gA |
| 1 | 4.91±0.17eA | 2.27±0.13abC | 4.48±0.07efA | 3.95±0.11fgB |
| 2 | 8.52±0.42eA | 2.04±0.08bC | 6.22±0.03eB | 5.71±0.16fB |
| 3 | 19.10±1.68dA | 2.83±0.45abC | 13.14±0.02dB | 12.37±0.07eB |
| 4 | 27.30±3.01dA | 2.45±0.10abC | 15.17±1.01dB | 14.42±0.55dB |
| 5 | 47.26±2.65cA | 2.74±0.15abC | 21.83±2.44cB | 18.58±0.84cB |
| 6 | 61.86±3.87bA | 3.02±0.05abC | 27.32±0.20bB | 24.32±0.33bB |
| 7 | 84.54±2.55aA | 3.21±0.55aC | 36.12±0.33aB | 33.46±0.80aB |

Ortalama ± standart sapma. Stag M, Saflaştırılmış mısırözü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-g}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

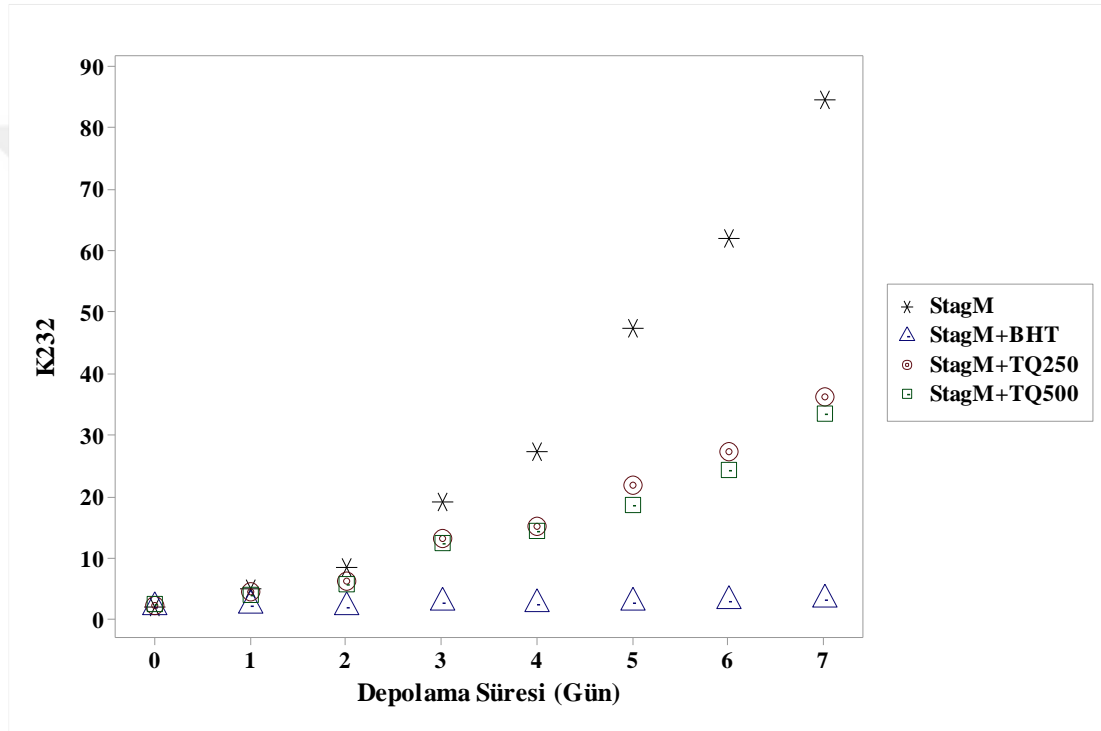
^{A-C}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Çizelge 4.23’de görüldüğü gibi saflaştırılmış mısırözü yağlarının başlangıç K_{232} değerleri Çizelge 4.13’de gösterilen rafine mısırözü yağlarının başlangıç değerlerinden daha düşük olmuştur. Rafine mısırözü yağında bulunan hidroperoksitlerin bir kısmı saflaştırma işlemi sırasında uzaklaştığından saf trigliseritin K_{232} değeri rafine yağıninkinden daha düşük olmuştur.

Rafine mısırözü yağına ait K_{232} değerlerinin, rafine ayçiçek yağına ait değerlerden daha düşük olmasına benzer şekilde, saflaştırılmış mısırözü yağının K_{232} değerleri saflaştırılmış ayçiçek yağının K_{232} değerlerinden daha düşük bulunmuştur.

Mısırözü yağına ait saf trigliseritlerin K_{232} değeri 2.05’den 7 gün sonunda 84.54 değerine yükselmiştir. Birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunun en çok görüldüğü kontrol iken, trigliseritlere 100 ppm BHT ilave edilmesi oksidasyon süresince hidroperoksit oluşumunu engellemiş ve 2.01 başlangıç K_{232} değerinden sadece 3.21’ e yükseltmiştir. Saf mısırözü trigliseritlerinin oksidasyonunu önlemede

timokinon da etkili olmuştur. 250 ppm timokinon ihtiva eden trigliseritin K_{232} değeri 2.36'dan 36.12'ye yükselirken, 500 ppm timokinon ihtiva eden örneğinki 2.43'ten 33.46'ya yükselmiştir. Daha önce belirtildiği gibi rafine mısırözü yağları ile yapılan oksidasyon testinde 500 ppm konsantrasyona sahip timokinon 21. gün K_{232} değeri ile oksidasyonun önlenmesinde 250 ppm timokinondan daha etkili olduğunu göstermiştir. 500 ppm timokinon konsantrasyonu ayçiçek ve mısırözü yağı trigliseritlerinin birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu önlemede benzer etkiyi göstererek 250 ppm'e göre daha etkili olmuştur.



Şekil 4.20. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim.

Baştürk vd. (2018), 6 haftada 60 °C'de saflaştırılmış mısırözü yağı ile gerçekleştirdikleri oksidasyon testinde konjuge dien oluşumunun depolama süresince arttığını, 1000 ppm kekik ekstraktı, 1000 ppm sumak ekstraktı, 1000 ppm nane ekstraktı, 1000 ppm keten tohumu ve 1000 ppm ısırgan ekstraktlarının ise konjuge dien oluşumunu yavaşlattığını bildirmişlerdir.

Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında K_{268} değerlerindeki değişim Şekil 4.21 ve Çizelge 4.24'te verilmiştir. Depolama süresince alınan saf trigliseritlerin K_{268} değerleri düzenli bir değişim

göstermemiştir. Oksidasyon süresince her bir deneme dikkate alındığında günler arası farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Numunelerin depolama sürecinde 2., 4., 5., 6. ve 7. günlerde K_{268} değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olduğu saptanmıştır ($p<0.05$). Başlangıç, 1. ve 3. günlerde ise numunelerin birbirleri arasındaki fark önemsiz olmuştur ($p>0.05$).

Çizelge 4.24. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırozü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{268} değerleri

| Depolama süresi (gün) | Stag M | Stag M+ BHT (100 ppm) | Stag M+ TQ (250 ppm) | Stag M + TQ (500 ppm) |
|-----------------------|-------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Başlangıç | 1.26±0.10bA | 1.25±0.07abA | 1.31±0.01aA | 1.34±0.01aA |
| 1 | 1.27±0.09bA | 1.33±0.08abA | 1.36±0.06aA | 1.36±0.03aA |
| 2 | 0.91±0.01bB | 1.10±0.05abA | 1.01±0.04bAB | 1.00±0.00bcAB |
| 3 | 1.22±0.24bA | 1.47±0.18aA | 1.41±0.03aA | 1.46±0.00aA |
| 4 | 0.76±0.06bB | 1.17±0.05abA | 0.88±0.09bB | 0.97±0.01bcAB |
| 5 | 1.01±0.07bB | 1.33±0.11abA | 0.96±0.00bB | 0.92±0.10cB |
| 6 | 1.22±0.16bA | 0.98±0.08bAB | 0.65±0.02cB | 0.70±0.02dB |
| 7 | 2.80±0.37aA | 1.22±0.11abB | 1.02±0.04bB | 1.08±0.04bB |

Ortalama ± standart sapma. Stag M, Saflaştırılmış mısırozü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

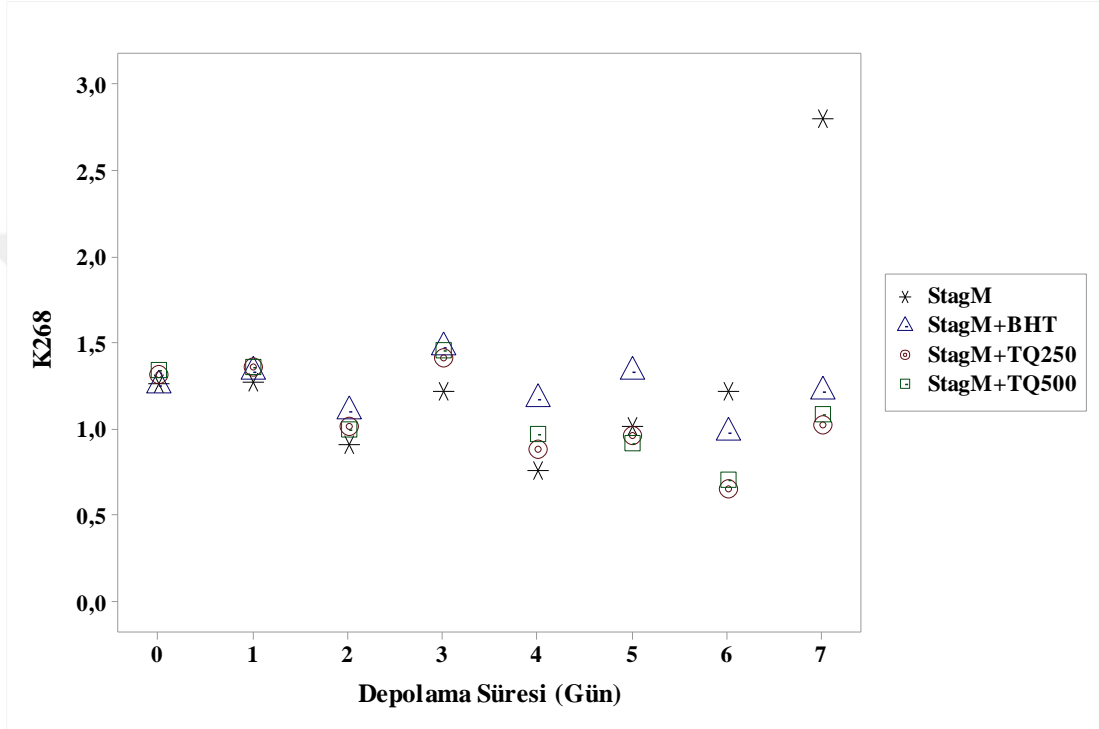
^{a-c}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-B}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

Çizelge 4.24’te görüldüğü gibi katkısız saf trigliseritlerin K_{268} değeri 1.26’dan 7. gün sonunda 2.80’e yükselirken, Çizelge 4.14’te rafine mısırozü yağında 1.82 değerinden 2.30’a yükselmiştir. Mısırozü yağında bulunabilecek ikincil oksidasyon ürünleri alüminyum oksit ile saflaştırma işlemleri sırasında uzaklaştığından saf trigliseritlerin başlangıç K_{268} değeri mısırozü yağınınkinden daha düşük olmuştur.

Tüm katkılar 7. gün sonunda K_{268} değerinde kontrole kıyasla daha düşük değerlerin elde edilmesini sağlamışlardır. Depolama sonundaki K_{268} değerleri karşılaştırıldığında en düşük değer 250 ppm konsantrasyonunda timokinon katkı

mısırözü trigliseritlerine ait olduğu görülmüştür. K_{268} değeri 1.31 başlangıç değerinden 3. günde 1.41 değerine yükselmiş ve 7. gün sonunda 1.02 değerine düşmüştür. 100 ppm BHT içeren trigliseritlerin K_{268} değeri ise 3. günde 1.47 değerine yükselmiş, 7. gün sonunda 1.22'ye düşmüş, 250 ve 500 ppm timokinondan daha az etkili bulunmuştur. 500 ppm timokinon içeren trigliseritlerin başlangıç K_{268} değeri 1.34 iken depolama sonunda 1.08 olmuştur.



Şekil 4.21. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında K_{268} değerlerindeki değişim.

Turan (2014) kanola yağı ve kanola yağı trigliseritleri ile 60 °C’de 20 gün yaptıkları hızlandırılmış oksidasyon testinde, doğal antioksidan içermemesinden ötürü trigliseritlerin oksidasyonunun, rafine yağa göre çok hızlı gerçekleştiğini, depolama sırasında, hidroperoksitlerin ve konjuge dienlerin oluşumu nedeniyle, örneklerin K_{232} değerlerinin arttığını bildirmiştir. Antioksidan içermeyen trigliseritler ile biberiye, adaçayı ve defne uçucu yağı katkılı trigliseritlerin K_{232} değerlerinin 15. günden sonra hidroperoksitlerin parçalanması nedeniyle azaldığını, yüksek antioksidan potansiyeline sahip BHA ve BHT içeren trigliseritlerin K_{232} değerlerinin ise diğer katkılı trigliseritlerin değerlerinden daha düşük olduğunu bildirmiştir. K_{270} değerlerinin depolama süresince arttığını, BHA ve BHT katkılı trigliseritlerin K_{270}

değerlerinin, kontrol ve doğal antioksidan katkılı trigliseritlerin sahip olduğu değerlerden daha düşük olduğu belirtilmiştir.

4.3.3.2 Peroksit Değeri

Şekil 4.22 ve Çizelge 4.25’de timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan trigliserit numunelerinin peroksit değerleri artış göstermiş ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Başlangıç günü haricinde depolamanın diğer günlerinde saflaştırılmış ayçiçek yağlarının peroksit değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

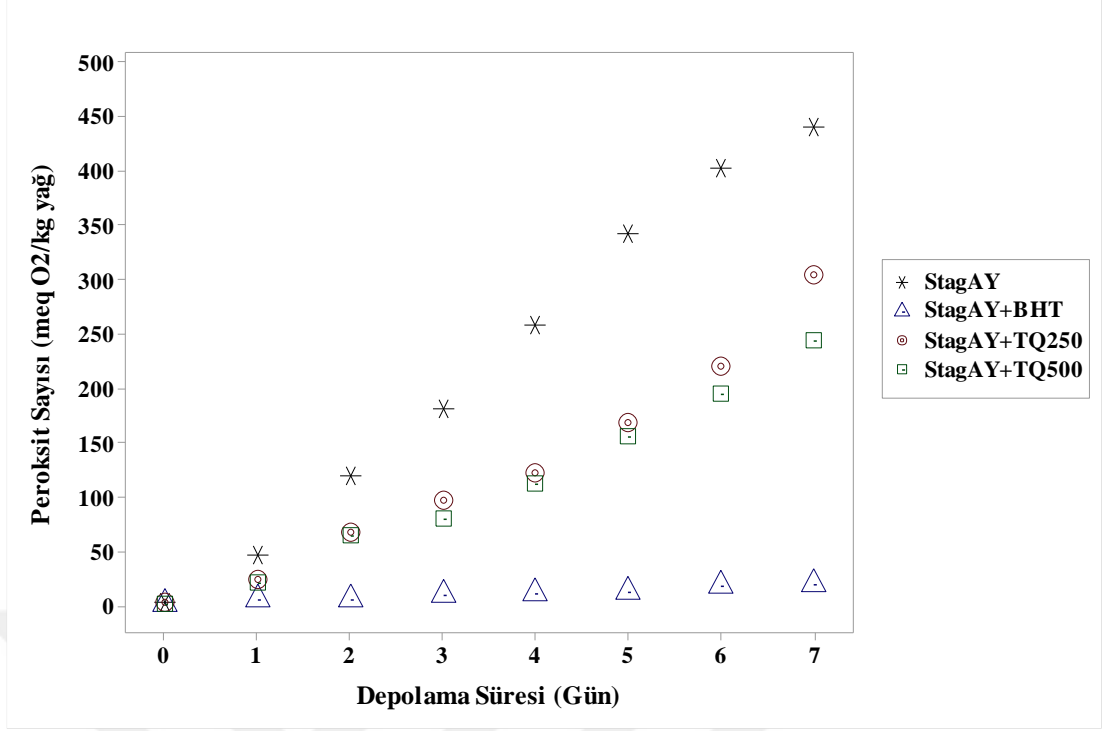
Çizelge 4.25. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerleri (meq O₂/kg yağ)

| Depolama süresi (gün) | Stag AY | Stag AY+ BHT (100 ppm) | Stag AY+ TQ (250ppm) | Stag AY+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|-------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Başlangıç | 2.7±0.8hA | 1.6±0.7eA | 2.7±0.7hA | 2.1±0.0gA |
| 1 | 47.0±0.4gA | 6.0±3.5deC | 24.9±1.0gB | 21.5±2.2fB |
| 2 | 119.8±3.8fA | 6.1±0.0deC | 67.9±0.9fB | 64.5±4.4eB |
| 3 | 181.3±1.1eA | 10.5±1.1cdD | 97.2±5.8eB | 80.0±3.6eC |
| 4 | 257.8±4.3dA | 11.9±0.0cdD | 122.3±1.0dB | 111.6±2.1dC |
| 5 | 341.0±2.3cA | 13.1±0.8bcD | 168.7±4.2cB | 155.9±1.8cC |
| 6 | 400.9±4.3bA | 18.0±0.2abD | 220.1±6.6bB | 194.1±8.5bC |
| 7 | 439.5±6.9aA | 19.9±2.0aD | 304.0±1.3aB | 243.0±3.3aC |

Ortalama ± standart sapma. Stag AY, Saflaştırılmış ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-h}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)



Şekil 4.22. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerlerindeki değişim.

Çizelge 4.15’de görüldüğü gibi rafine ayçiçek yağının başlangıçtaki peroksit değeri (5.4 meq O₂/kg yağ), Çizelge 4.25’de verilen ayçiçek yağı saftrigliserit başlangıç değerinden (2.7 meq O₂/kg yağ) büyüktür. Saflaştırma işlemi sırasında hidroperoksitlerin bir kısmı uzaklaştığından, saf trigliseritin peroksit değeri daha düşük olmuştur. Saf trigliseritler düşük başlangıç değerlerinden hızlı bir yükseliş ile oksidasyon süresi sonunda rafine ayçiçek yağlarından daha yüksek peroksit değerlerine ulaşmıştır. K₂₃₂ değerinde olduğu gibi rafine ayçiçek yağlarının oksidasyon sonunda saf trigliseritlerden daha düşük peroksit değerlerine sahip olması oksidatif stabilitesini artıran tokoferol izomerleri gibi bileşenlerin varlığından kaynaklanmaktadır.

BHT katkılı trigliseritlerin 18.3 birimlik yavaş bir artış ile peroksit değeri 19.9 meq O₂/kg değerine yükselmiştir. Fenolik bileşiklerden daha etkili olan BHT’nin oksidasyon ürünlerinden hidroperoksit oluşumunu önleyici etkisi birçok çalışmada ortaya konmuştur (Baştürk vd., 2018; Rudzińska vd., 2004; Turan, 2014; Zhang vd., 2010). 500 ppm düzeyinde timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağının depolama sonunda peroksit değeri 243.3 meq O₂/kg’a yükselirken, 250 ppm timokinon içeren trigliseritlerin peroksit değeri 304.1 meq O₂/kg olarak bulunmuştur. Bu durumda 500

ppm timokinon 250 ppm timokinondan daha etkili olmuştur. 60 °C’de depolama sırasında, kontrole kıyasla tüm katkılar peroksit değerinin düşmesine neden olmuştur.

Şekil 4.23 ve Çizelge 4.26’da timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan trigliserit numunelerinin peroksit değerleri BHT haricinde artış göstermiştir. BHT katkılı örneğin peroksit değerleri 5. günde düşüş göstermiş ve sonra tekrar artış sağlamıştır. Tüm numunelerin peroksit değerlerinde günden güne gerçekleşen değişim istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Saflaştırılmış trigliseritlerin peroksit değerleri arasındaki fark başlangıçta ve 2. günde istatistiksel olarak önemsiz olurken ($p>0.05$), diğer günlerde trigliseritlerin peroksit değerleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

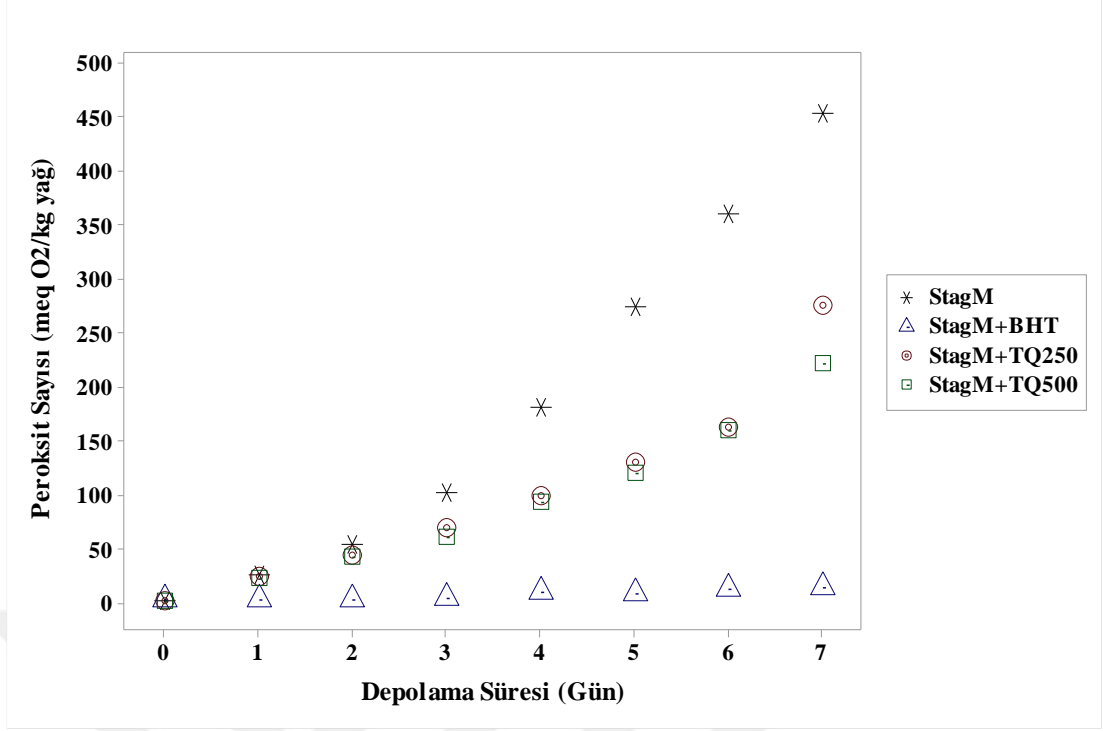
Çizelge 4.26. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerleri (meq O₂/kg yağ)

| Depolama süresi (gün) | Stag M | Stag M+ BHT (100 ppm) | Stag M+ TQ (250ppm) | Stag M + TQ (500ppm) |
|-----------------------|-------------|-----------------------|---------------------|----------------------|
| Başlangıç | 2.1±0.1fA | 2.6±0.7cA | 2.1±0.1hA | 2.1±0.0hA |
| 1 | 25.2±1.4fA | 2.7±0.9cB | 24.1±1.0gA | 22.5±1.3gA |
| 2 | 54.1±1.2fA | 3.5±0.1cA | 44.0±1.7fA | 42.3±1.5fA |
| 3 | 101.8±4.7eA | 4.5±0.4cC | 68.9±1.7eB | 61.6±3.0eB |
| 4 | 181.2±7.2dA | 9.9±0.8bC | 99.6±3.2dB | 93.4±3.9dB |
| 5 | 274.1±4.9cA | 9.0±0.9bC | 130.6±4.7cB | 120.8±5.9cB |
| 6 | 359.3±9.5bA | 12.7±0.6aC | 162.8±7.3bB | 159.1±6.9bB |
| 7 | 452.0±6.1aA | 14.3±0.0aD | 274.5±4.8aB | 222.3±8.4aC |

Ortalama ± standart sapma. Stag M, Saflaştırılmış mısırözü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-h}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-D}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)



Şekil 4.23. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında peroksit değerlerindeki değişim.

Çizelge 4.16’da görüldüğü gibi rafine mısırözü yağının başlangıçtaki peroksit değeri (3.4 meq O₂/kg yağ), Çizelge 4.26’da verilen saflaştırılmış mısırözü trigliseritlerinin başlangıç değerinden (2.1 meq O₂/kg yağ) büyüktür. Ayçiçek yağı sonuçlarına benzer şekilde saflaştırma işlemi sırasında hidroperoksitlerin bir kısmı uzaklaştığından, saf trigliseritin peroksit değeri daha düşük olmaktadır. Saf trigliseritler düşük başlangıç değerlerinden hızlı bir yükseliş ile oksidasyon sonunda rafine mısırözü yağlarından daha yüksek peroksit değerlerine ulaşmıştır. K₂₃₂ değerinde olduğu gibi rafine mısırözü yağlarının oksidasyon sonunda saf trigliseritlerden daha düşük peroksit değerlerine sahip olması oksidatif stabilitesini artıran tokoferol izomerleri gibi bileşenlerin varlığından kaynaklanmaktadır.

BHT katkılı trigliseritlerin peroksit değeri 11.7 birimlik yavaş bir artış ile 14.3 meq O₂/kg değerine yükselmiştir. Fenolik bileşiklerden daha etkili olan BHT’nin oksidasyon ürünlerinden hidroperoksit oluşumunu önleyici etkisinin fazla olduğu görülmüştür. 500 ppm düzeyinde timokinon ilavesi başlangıç peroksit değerini 2.1 meq O₂/kg’dan depolama sonunda 222.3 meq O₂/kg’a yükseltmiştir ve 7. gün peroksit değeri 274.5 meq O₂/kg olan 250 ppm düzeyindeki konsantrasyondan daha etkili

olmuştur. 60 °C’de depolama süresince, başlangıç değerleri dışında, kontrole kıyasla tüm katkılar peroksit değerinin düşmesine neden olmuştur.

Lampi vd. (1999), kolza yağı trigliseritlerinin 40 °C de 16 gün karanlıkta bekletilmesi ile gerçekleştirilen oksidasyonunda, trigliseritlere ilave edilen α - ve γ - tokoferollerinin konsantrasyona bağlı şekilde hidroperoksit oluşumunu önlediklerini bildirmişlerdir. Antioksidan içermeyen kontrolün depolama süresince peroksit değerlerinin düzenli artış gösterdiğini ve katkılı trigliseritlerden daha yüksek peroksit değerine sahip olduklarını ifade etmişlerdir.

Rudzińska vd. (2004) 60 °C’de 9 gün oksidasyona bırakılan ayçiçek yağı trigliseritlerinin peroksit değerlerini 0, 3, 6 ve 9. günlerde ölçmüşlerdir. 6. güne kadar düzenli artış gösteren hidroperoksitlerin, 9. günde düşüş gösterdiğini, BHT katkılı trigliseritlere ait peroksit değerlerinin, katkısız trigliseritler ile biberiye, yeşil çay ve tokoferol katkılı trigliseritlerin peroksit değerlerine kıyasla düşük olduğunu bildirmişlerdir.

4.3.3.3 *p*-Anisidin Değeri

Şekil 4.24 ve Çizelge 4.27’de timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan trigliserit numunelerinin, 100 ppm BHT katkılı trigliserit haricinde, *p*-anisidin değerleri düzenli olarak artmış ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). BHT katkılı saf trigliseritte çok az artış olmuştur. Saflaştırılmış ayçiçek yağlarının başlangıç günü haricinde depolama süresince *p*-anisidin değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.27’de görüldüğü ayçiçek yağına ait saf trigliseritlerin *p*-anisidin değeri 0.7 olup, hızlı bir artışla 7. gün sonunda 63.3 değerine yükselmiştir. Çizelge 4.17’de verilen rafine ayçiçek yağına ait *p*-anisidin değeri ise 12.3’den 22.2’ye yükselmiştir. K_{232} değeri ve peroksit değerinde olduğu gibi rafine ayçiçek yağının saf trigliseritlere göre daha düşük *p*-anisidin değerlerine sahip olması oksidatif stabilitesini artıran tokoferol izomerleri gibi bileşiklerin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Tüm saflaştırılmış ayçiçek yağı trigliseritlerinin başlangıç

değerleri, rafine ayçiçek yağı başlangıç değerlerinden düşük olmuştur. Bu durum saflaştırma işlemi sırasında ikincil oksidasyon ürünlerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.27. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerleri

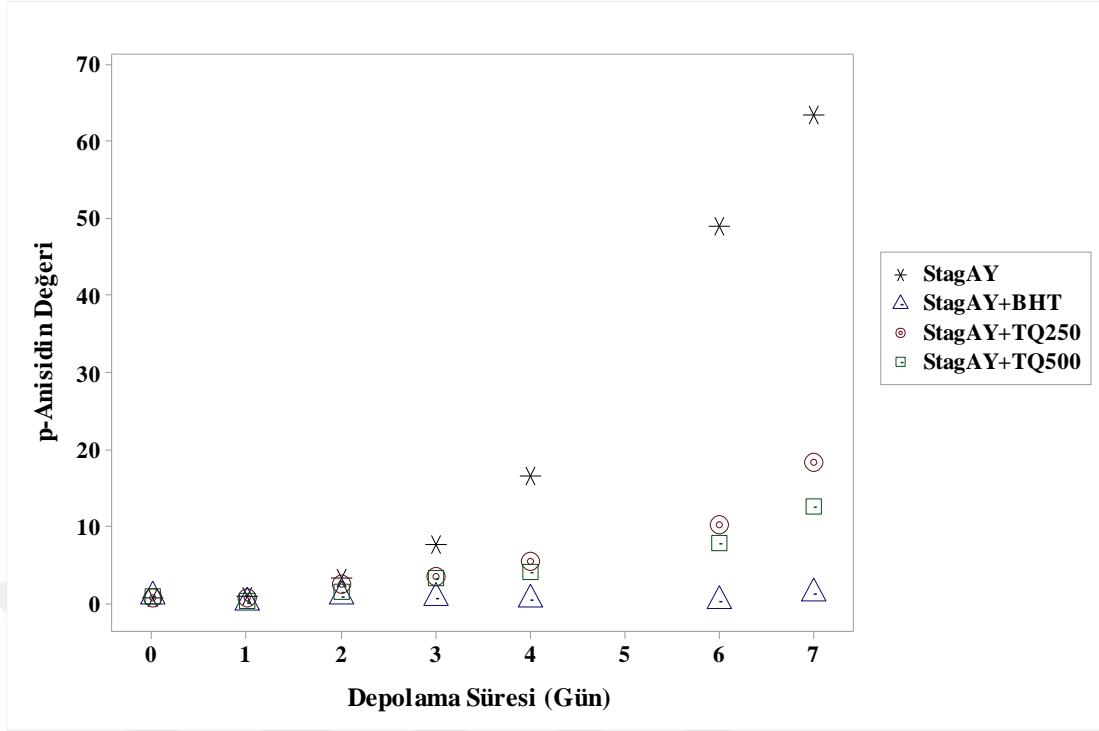
| Depolama süresi (gün) | Stag AY | Stag AY+ BHT (100 ppm) | Stag AY+ TQ (250ppm) | Stag AY+ TQ (500ppm) |
|-----------------------|------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Başlangıç | 0.7±0.1eA | 0.8±0.0aA | 0.6±0.2eA | 0.9±0.0deA |
| 1 | 0.8±0.1eA | 0.1±0.1aB | 0.6±0.2eAB | 0.2±0.3eAB |
| 2 | 3.2±0.2deA | 0.9±1.0aB | 2.4±0.2dAB | 1.4±0.3deAB |
| 3 | 7.6±0.9dA | 0.7±0.2aC | 3.5±0.2dB | 3.2±0.3cdB |
| 4 | 16.5±2.9cA | 0.4±0.4aB | 5.4±0.3cB | 4.1±0.4cB |
| 6 | 49.0±0.4bA | 0.2±0.1aC | 10.2±0.7bB | 7.8±1.3bB |
| 7 | 63.3±3.1aA | 1.2±0.3aC | 18.2±0.8aB | 12.6±0.7aB |

Ortalama ± standart sapma. Stag AY, Saflaştırılmış ayçiçek yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

^{a-e}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-C}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Saf trigliseritlere 100 ppm düzeyinde BHT ilavesi yapılan örneğin *p*-anisidin değerini 0.8’den oksidasyon süresi sonunda 1.2’ye yükseltmiştir. BHT oksidasyonun ikincil ürünlerinden olan 2-alkenaller ve 2,4-dienaller gibi aldehitlerin oluşumunu önemli ölçüde engellemiştir. Timokinonun her iki konsantrasyonu (250 ve 500 ppm) BHT’den daha düşük etkiye sahip olmuştur. 250 ppm konsantrasyonundaki timokinon trigliseritlerin *p*-anisidin değerini 0.6’dan 18.2’ye yükseltirken, 500 ppm düzeyindeki timokinon K_{232} değeri ve peroksit değerine benzer şekilde 250 ppm konsantrasyonundaki timokinondan daha fazla etki göstererek *p*-anisidin değerini 0.9’dan 12.6’ya yükseltmiştir. 60 °C’de depolama süresince, başlangıç değerleri dışında saflaştırılmış trigliseritlere eklenen tüm katkılar *p*-anisidin değerinin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.24. Timokinon içeren saflaştırılmış ayçiçek yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerlerindeki değişim.

Şekil 4.25 ve Çizelge 4.28’de timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan trigliserit numunelerinin, 100 ppm BHT katkılı trigliserit haricinde, *p*-anisidin değerleri düzenli olarak artmış ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). BHT katkılı saf trigliseritlerin *p*-anisidin değerinde belirgin bir değişim olmamıştır. Saflaştırılmış trigliseritlerin başlangıç ve 1. gün haricinde depolama süresince *p*-anisidin değerleri arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.28’de görüldüğü saflaştırılmış mısırözü yağının *p*-anisidin değeri 0.1 olup, hızlı bir artışla 7. gün sonunda 58.8 değerine yükselmiştir. Çizelge 4.18’de verilen rafine mısırözü yağına ait *p*-anisidin değeri ise 3.8’den 11.1’e yükselmiştir. K_{232} değeri ve peroksit değerinde olduğu gibi rafine mısırözü yağının saf trigliseritlere göre daha düşük *p*-anisidin değerlerine sahip olması oksidatif stabilitesini artıran tokoferol izomerleri gibi bileşiklerin olmasından kaynaklanmaktadır. Saflaştırılmış mısırözü yağının başlangıç *p*-anisidin değeri, rafine mısırözü yağının başlangıç

değerinden düşük olmuştur. Bu durum saflaştırma işlemi sırasında ikincil oksidasyon ürünlerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.28. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C’de depolanması sırasında *p*-anisidin değerleri

| Depolama süresi (gün) | Stag M | Stag M+ BHT(100 ppm) | Stag M+ TQ (250ppm) | Stag M + TQ (500ppm) |
|-----------------------|------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| Başlangıç | 0.1±0.2eA | 0.1±0.2aA | 0.2±0.0eA | 0.2±0.2eA |
| 1 | 1.0±0.3eA | 0.4±0.4aA | 0.2±0.2eA | 0.3±0.3eA |
| 2 | 2.2±0.0deA | 0.1±0.2aC | 1.0±0.1eB | 0.9±0.3deBC |
| 3 | 5.8±0.6dA | 0.2±0.2aC | 3.0±0.1dB | 2.7±0.4cdB |
| 4 | 10.6±2.3cA | 0.2±0.1aB | 4.7±0.7cB | 3.9±0.4cB |
| 6 | 34.0±1.3bA | 0.2±0.1aC | 9.2±0.6bB | 8.6±0.7bB |
| 7 | 58.8±0.1aA | 0.3±0.1aC | 15.2±0.7aB | 13.9±0.8aB |

Ortalama ± standart sapma. Stag M, Saflaştırılmış mısırözü yağı; TQ, timokinon; BHT, bütillenmiş hidroksi toluen

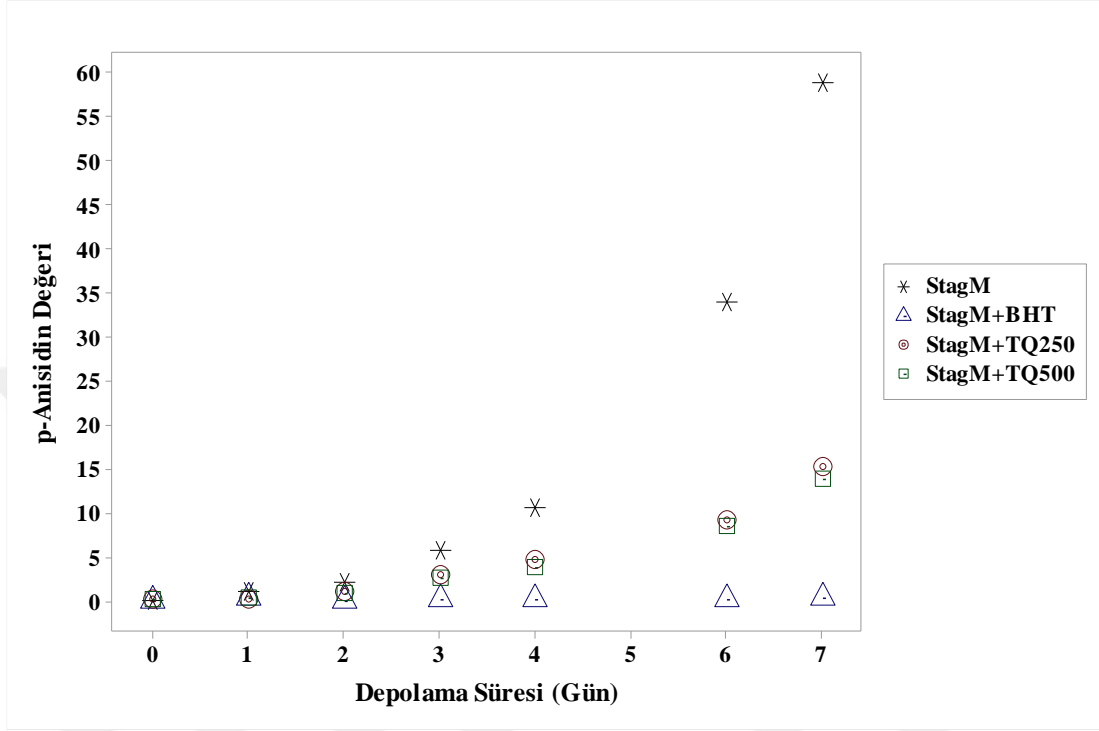
^{a-e}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

^{A-C}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Saflaştırılmış mısırözü yağına 100 ppm BHT ilave edilmesi ile *p*-anisidin değeri 0.1’den 0.3’e yükselmiştir. 100 ppm konsantrasyonundaki BHT ikincil oksidasyon ürünlerinden aldehitlerin oluşumunu önemli ölçüde engellemiş ve en düşük *p*-anisidin değerlerine sahip olmuştur. 250 ppm timokinon katkılı örneğin *p*-anisidin değeri 0.2’den 15.2’ye yükselirken, 500 ppm timokinon katkılı örneğin *p*-anisidin değeri 0.2’den 13.9’a yükselmiştir. 500 ppm düzeyinde timokinon ilavesi K_{232} değeri ve peroksit değerinde olduğu gibi 250 ppm timokinon ilavesinden daha etkili olmuştur. 60 °C’de depolama süresince, başlangıç değerleri dışında saflaştırılmış trigliseritlere eklenen tüm katkılar *p*-anisidin değerinin düşmesine neden olmuştur.

Lampi vd. (1999), 16 gün 40 °C’de karanlıkta oksidasyona bırakılan kolza trigliseritlerinin *p*-anisidin değerinin depolama süresi boyunca düzenli artış

gösterdiğini, 16. gün sonunda *p*-anisidin değerinin 22.0'a ulaştığını, trigliseritlere ilave edilen α - ve γ -tokoferollerinin ikincil oksidasyon ürünleri oluşumunu önemli ölçüde önlediklerini bildirmişlerdir.



Şekil 4.25. Timokinon içeren saflaştırılmış mısırözü yağlarının 60 °C'de depolanması sırasında *p*-anisidin değerlerindeki değişim.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada timokinonun rafine ayçiçek ve mısırözü yağlarının oksidatif stabilitesi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

Antioksidan aktivite tayin yöntemlerinde timokinon konsantrasyona bağlı aktivite göstermiştir. Serbest radikal temizleme etkisi bulunan timokinon DPPH ve ABTS antioksidan tayin yöntemlerinde BHT'ye yakın antioksidan aktivite göstermiştir. Linoleik asitli sistemdeki aktivitesi ise yüksek konsantrasyonlarda α -tokoferolden daha fazla olmuştur. β -karoten ağartma metodunda göstermiş olduğu antioksidan aktivite iyi olmasına karşın etkisi BHA, BHT ve α -tokoferolden daha düşük olmuştur. Benzer durum demir iyonlarını indirgeme gücünde de gözlenmiştir.

Rafine ayçiçek yağının başlangıç peroksit değeri 4.9 meq O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı %0.1, *p*-anisidin değeri 11.00 ve özgül soğurma değerleri; K₂₃₂ ve K₂₆₈, sırasıyla 3.28 ve 1.20, toplam tokoferol miktarı, 656.6 mg/kg, Ransimat cihazı ile 90 °C ve 10 L/saat hava akış hızında indüksiyon periyodu 22.78 saat olarak bulunmuştur.

Saflaştırılmış ayçiçek yağında peroksit değeri 1.6 meq O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı %0.1, *p*-anisidin değeri 0.08 ve özgül soğurma değerleri K₂₃₂ ve K₂₆₈ sırasıyla 1.43 ve 0.54, indüksiyon periyodu 4.66 saat olarak bulunurken tokoferol tespit edilememiştir.

Rafine mısırözü yağının peroksit değeri 3.9 meq O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı %0.1, *p*-anisidin değeri 8.45 ve özgül soğurma değerleri; K₂₃₂ ve K₂₆₈, sırasıyla 2.68 ve 1.84, toplam tokoferol miktarı 842.6 mg/kg, Ransimat cihazı ile 90 °C ve 10 L/saat hava akış hızında indüksiyon periyodu 39.78 saat olarak bulunmuştur.

Saflaştırılmış mısırözü yağında peroksit değeri 1.9 meq O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı %0.1, *p*-anisidin değeri 0.17 ve özgül soğurma değerleri K₂₃₂ ve K₂₆₈ sırasıyla 1.84 ve 1.12, indüksiyon periyodu 2.82 saat olarak bulunurken, tokoferol tespit edilememiştir.

Saflaştırma işlemi ile birlikte tokoferol izomerleri, bir miktar karotenoit, serbest yağ asitleri, mono ve digliseritler, peroksitler ve ikincil oksidasyon ürünlerinin de bir kısmı uzaklaştırıldığı için trigliseritlere ait tüm parametreler rafine yağlara kıyasla daha düşük olmuştur.

Rafine ayçiçek yağı ve rafine mısırözü yağında bulunan başlıca yağ asitlerinin linoleik asit (sırasıyla %59.4-%55.1), oleik asit (sırasıyla %30.86-%30.72) ve palmitik asit (sırasıyla %6.23-%10.89) olduğu belirlenmiştir.

60 °C'de 21 gün hızlandırılmış oksidasyon testine bırakılan rafine yağların özgül soğurma değerleri, peroksit ve *p*-anisidin değerleri zamanla artış gösterirken, toplam tokoferol miktarı depolama süresince azalmıştır. Tüm katkılı yağların özgül soğurma, *p*-anisidin ve peroksit değerleri kontrolden düşük olurken, toplam tokoferol miktarları kontrolden yüksek olmuştur. Rafine yağlar için yapılan hızlandırılmış oksidasyon testinde BHT'nin etkisi düşük olurken, saflaştırılmış yağlarda oksidasyonu önlemede oldukça etkili olmuştur. Rafine ayçiçek yağında timokinon konsantrasyona bağlı antioksidan etki göstermiştir.

Saf trigliseritler 60 °C'de 7 gün süren hızlandırılmış oksidasyon testine bırakılmışlardır. Saflaştırma işlemi ile yağlardaki antioksidan bileşikler uzaklaştırıldığı için saf trigliseritlerin fırın testinde, tüm başlangıç değerleri rafine yağlarınkinden düşük bulunmuştur ve yine antioksidan bileşiklerin bulunmamasından ötürü daha hızlı okside olarak rafine yağlardan daha yüksek özgül soğurma, *p*-anisidin ve peroksit değerlerine sahip olmuşlardır. Trigliseritlerin oksidasyonunda birincil ve ikincil oksidasyon bileşiklerinin oluşumunu önemli ölçüde engelleyen BHT olmuştur. Timokinon konsantrasyona bağlı etki göstermiştir ve antioksidan içermeyen saf trigliseritlere (kontrol) kıyasla oksidasyonu önemli ölçüde önlemiştir.

Oksidasyon testlerinde timokinon rafine yağlara ve saflaştırılmış trigliseritlere 250 ve 500 ppm konsantrasyonlarda eklenmiştir. Oksidasyon testi sonuçlarına göre rafine yağlarda özellikle ayçiçek yağında timokinon çalışılan konsantrasyonlarda oksidasyonu önleyememişlerdir. 1000 ppm konsantrasyonda daha etkili olabileceği düşünülmektedir. Çünkü antioksidan aktivite testlerine göre 500 ve 1000 ppm konsantrasyonlarda diğer konsantrasyonlara kıyasla daha yüksek antioksidan aktiviteler saptanmıştır. Timokinon saflaştırılmış trigliseritlerde rafine yağlara kıyasla daha etkili olmuştur. Rafine yağlarda mevcut tokoferol izomerleri ile birlikte kullanımları pro-oksidan etkili olmuştur. Ancak belirli miktarda farklı tokoferol izomerleri timokinon ile birlikte saflaştırılmış yağlara ilave edilerek prooksidan aktivite veya olası sinerjistik etkiler incelenebilir.

6. KAYNAKLAR

- AOCS. (2000). Official and Recommended Methods of the American Oil Chemist's Society, American Oil Chemist's Society Press, Champaign, IL.
- Abdelazim AA, Mahmoud A, Ramadan-Hassanien MF (2013) "Oxidative Stability of Vegetable Oils as Affected by Sesame Extracts During Accelerated Oxidative Storage", *Journal of Food Science and Technology*, 50(5), 868-878.
- Ahmad S, Beg ZH (2013) "Hypolipidemic and Antioxidant Activities of Thymoquinone and Limonene in Atherogenic Suspension Fed Rats", *Food Chemistry*, 138(2-3), 1116-1124.
- Ahmad S, Beg ZH (2016) "Evaluation of Therapeutic Effect of Omega-6 Linoleic Acid and Thymoquinone Enriched Extracts from *Nigella Sativa* Oil in The Mitigation of Lipidemic Oxidative Stress in Rats", *Nutrition*, 32(6), 649-655.
- Ahn JH, Kim YP, Seo EM, Choi YK, Kim HS (2008) "Antioxidant Effect of Natural Plant Extracts on The Microencapsulated High Oleic Sunflower Oil", *Journal of Food Engineering*, 84(2), 327-334.
- Ak T, Gülçin İ (2008) "Antioxidant and Radical Scavenging Properties of Curcumin", *Chemico-Biological Interactions*, 174(1), 27-37.
- Al-Thobity A, Al-Khalifa K, Gad M, Al-Hariri M, Ali A, Alnassar T (2017) "In Vitro Evaluation of The Inhibitory Activity of Thymoquinone in Combatting *Candida Albicans* in Denture Stomatitis Prevention", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(7), 743.
- Ammari F, Cordella CB, Boughanmi N, Rutledge DN (2012a) "The Increase in Oxidative Stability of Sunflower Oil Enriched with *Nigella Sativa L.* Seed Extracts", *Journal of Food Measurement & Characterization*, 6(1-4), 12-20.
- Ammari F, Cordella CB, Boughanmi N, Rutledge DN (2012b) "Independent Components Analysis Applied to 3D-Front-Face Fluorescence Spectra of Edible Oils to Study the Antioxidant Effect of *Nigella Sativa L.* Extract on the Thermal Stability of Heated Oils", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 113, 32-42.
- Badary OA, Taha RA, Gamal El-Din AM, Abdel-Wahab MH (2003) "Thymoquinone is a Potent Superoxide Anion Scavenger", *Drug and Chemical Toxicology*, 26(2), 87-98.
- Badr G, Alwasel S, Ebaid H, Mohany M, Alhazza I (2011) "Perinatal Supplementation with Thymoquinone Improves Diabetic Complications and T Cell Immune Responses in Rat Offspring", *Cellular Immunology*, 267(2), 133-140.

- Banerjee S, Kaseb AO, Wang Z, Kong D, Mohammad M, Padhye S, Mohammad RM (2009) "Antitumor Activity of Gemcitabine and Oxaliplatin is Augmented by Thymoquinone in Pancreatic Cancer", *Cancer Research*, 69(13), 5575-5583.
- Baştürk A, Ceylan MM, Çavuş M, Boran G, Javidipour I (2018) "Effects of some Herbal Extracts on Oxidative Stability of Corn Oil Under Accelerated Oxidation Conditions in Comparison with Some Commonly Used Antioxidants", *LWT-Food Science and Technology*, 89, 358-364.
- Bellés M, Alonso V, Roncalés P, Beltrán JA (2019) "Sulfite-Free Lamb Burger Meat: Antimicrobial and Antioxidant Properties of Green Tea and Carvacrol", *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 99(1), 464-472.
- Beydilli H, Yilmaz N, Cetin ES, Topal Y, Topal H, Sozen H, Cigerci IH (2015) "The Effects of Thymoquinone on Nitric Oxide and Superoxide Dismutase Levels in a Rat Model of Diazinon-Induced Brain Damage", *Studies on Ethno-Medicine*, 9(2), 191-195.
- Bourgou S, Pichette A, Marzouk B, Legault J (2010) "Bioactivities of Black Cumin Essential Oil and its Main Terpenes from Tunisia", *South African Journal of Botany*, 76, 210-216.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, and Berset C (1995) "Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity", *LWT-Food Science and Technology*, 28, 25-30.
- Burits M, Bucar F (2000) "Antioxidant Activity of *Nigella Sativa* Essential Oil", *Phytotherapy Research*, 14(5), 323-328.
- Büyüktuncel E (2013) "Toplam Fenolik İçerik ve Antioksidan Kapasite Tayininde Kullanılan Başlıca Spektrofotometrik Yöntemler", *Marmara Pharmaceutical Journal*, 17:93-103.
- Cao J, Li H, Xia X, Zou XG, Li J, Zhu XM, Deng ZY (2015) "Effect of Fatty Acid and Tocopherol on Oxidative Stability of Vegetable Oils with Limited Air", *International Journal of Food Properties*, 18(4), 808-820.
- Chaieb K, Kouidhi B, Jrah H, Mahdouani K, Bakhrouf A (2011) "Antibacterial Activity of Thymoquinone, an Active Principle of *Nigella sativa* and its Potency to Prevent Bacterial Biofilm Formation", *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 11(1), 29.
- Cheeseman KH, Slater TF (1993) "An Introduction to Free Radical Biochemistry", *British Medical Bulletin*, 49(3), 481-493.
- Chemat F, Grondin I, Costes P, Moutoussamy L, Sing ASC, Smadja J (2004) "High Power Ultrasound Effects in Lipid Oxidation of Refined Sunflower Oil", *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(5), 281-285.

- Chen JH, Ho CT (1997) "Antioxidant Activities of Caffeic Acid and its Related Hydroxycinnamic Acid Compounds", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(7), 2374-2378.
- Cheung LM, Cheung PCK, Ooi VEC (2003) "Antioxidant Activity and Total Phenolics of Edible Mushroom Extracts", *Food Chemistry*, 81, 249-255.
- Choe E, Min DB (2006) "Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5(4), 169-186.
- Chowdhury K, Banu LA, Khan S, Latif A (2007) "Studies on the Fatty Acid Composition of Edible Oil", *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 42(3), 311-316.
- Çalikoğlu E, Kiralan M, Bayrak A (2009) "Effect of Direct Applications of Sage (*Salvia Officinalis* L.) Leaves on Oxidative Stability of Sunflower Oil During Accelerated Storage", *Journal of Food Quality*, 32(5), 566-576.
- Darakhshan S, Pour AB, Colagar AH, Sisakhtnezhad S (2015) "Thymoquinone and its Therapeutic Potentials", *Pharmacological Research*, 95, 138-158.
- Darley-Usmar V, Halliwell B (1996) "Blood Radicals: Reactive Nitrogen Species, Reactive Oxygen Species, Transition Metal Ions, and the Vascular System", *Pharmaceutical Research*, 13(5), 649-662.
- Duman E, Baydır AT, Duman S (2015) "Ayçiçek Yağının Oksidasyon Kararlılığına Retinol Palmitat'ın Etkisinin Ransimat Metodu ile Tespiti", *Kocatepe Veterinary Journal*, 8(1), 33-38.
- Elmastas M, Isildak O, Turkekul I, Temur N (2007) "Determination of Antioxidant Activity and Antioxidant Compounds in Wild Edible Mushrooms", *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(3-4), 337-345.
- Erkan N, Ayranci G, Ayranci E (2008) "Antioxidant Activities of Rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) Extract, Blackseed (*Nigella Sativa* L.) Essential Oil, Carnosic Acid, Rosmarinic Acid and Sesamol", *Food Chemistry*, 110(1), 76-82.
- Farag RS, El-Baroty GS, Basuny AM (2003) "The Influence of Phenolic Extracts Obtained from the Olive Plant (Cvs. Picual And Kronakii), on the Stability of Sunflower Oil", *International Journal of Food Science & Technology*, 38(1), 81-87.
- Fararh KM, Shimizu Y, Shiina T, Nikami H, Ghanem MM, Takewaki T (2005) "Thymoquinone Reduces Hepatic Glucose Production in Diabetic Hamsters", *Research in Veterinary Science*, 79(3), 219-223.
- Ferreira IC, Baptista P, Vilas-Boas M, Barros L (2007) "Free-Radical Scavenging Capacity and Reducing Power of Wild Edible Mushrooms from Northeast

- Portugal: Individual Cap and Stipe Activity”, *Food Chemistry*, 100(4), 1511-1516.
- Fidanbaş ZUC, Bilgin Ş, Ertan ÖO (2015) “Bazı Deniz Balıklarının Aminoasit-Yağ Asiti İçerikleri ve Beslenme Açısından Önemi”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 11(2), 45-59.
- Gali-Muhtasib H, Ocker M, Kuester D, Krueger S, El-Hajj Z, Diestel A Roessner A (2008) “Thymoquinone Reduces Mouse Colon Tumor Cell Invasion and Inhibits Tumor Growth in Murine Colon Cancer Models”, *Journal of Cellular and Molecular Medicine*, 12(1), 330-342.
- Gamel TH, Kiritsakis A (1999) “Effect of Methanol Extracts of Rosemary and Olive Vegetable Water on the Stability of Olive Oil and Sunflower Oil”, *Grasas y Aceites*, 50(5), 345-350.
- Gliszczynska-Świgło A, Sikorska E (2004) “Simple Reversed-Phase Liquid Chromatography Method for Determination of Tocopherols in Edible Plant Oils”, *Journal of Chromatography A*, 1048(2), 195-198.
- Gliszczynska-Swiglo A, Sikorska E, Khmelinskii I, Sikorski M (2007) “Tocopherol Content in Edible Plant Oils”, *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 57(4), 157-161.
- Goel S, Mishra P (2018) “Thymoquinone Inhibits Biofilm Formation and Has Selective Antibacterial Activity Due to ROS Generation”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 102(4), 1955-1967.
- Gunstone FD, Hilditch TP (1945) 220. “The Union of Gaseous Oxygen with Methyl Oleate, Linoleate, and Linolenate”, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 836-841.
- Gursul S, Karabulut I, Durmaz G (2019) “Antioxidant Efficacy of Thymol and Carvacrol in Microencapsulated Walnut oil Triacylglycerols”, *Food chemistry*, 278, 805-810.
- Gülçin İ, Elmastaş M, Aboul-Enein HY (2012) “Antioxidant Activity of Clove Oil—a Powerful Antioxidant Source”, *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 489-499.
- Gülçin İ (2006) “Antioxidant Activity of Caffeic Acid (3, 4-Dihydroxycinnamic Acid)”, *Toxicology*, 217(2-3), 213-220.
- Güllü EB, Gülcan Avcı (2013) “Timokinon: *Nigella Sativa*’nın Biyoaktif Komponenti”, *Kocatepe Veteriner Dergisi*, 6(1), 51-61.
- Günel D, Turan S (2018) “Effects of Olive Wastewater and Pomace Extracts, Lecithin, and Ascorbyl Palmitate on the Oxidative Stability of Refined Sunflower Oil”, *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(9), e13705.

- Gündüz O, Esengün K (2010) “Ailelerin Bitkisel Yağ Tüketimleri Üzerine Bir Araştırma”, Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi, 2010(2), 67-72.
- Güzelsoy P, Aydın S, Başaran N (2018) “Çörekotunun (*Nigella Sativa L.*) Aktif Bileşeni Timokinonun İnsan Sağlığı Üzerine Olası Etkileri”, Journal of Literature Pharmacy Sciences, 7(2), 118-135.
- Halamova K, Kokoska L, Flesar J, Sklenickova O, Svobodova B, Marsik P (2010) “In Vitro Antifungal Effect of Black Cumin Seed Quinones Against Dairy Spoilage Yeasts at Different Acidity Levels”, Journal of Food Protection, 73(12), 2291-2295.
- Halawani E (2009) “Antibacterial Activity of Thymoquinone and Thymohydroquinone of *Nigella Sativa L.* and Their Interaction with Some Antibiotics”, Advances in Biological Research, 3(5-6), 148-152.
- Halliwell B, Gutteridge JM (2015) “Free Radicals in Biology and Medicine”, Oxford University Press, USA.
- Hamed SF, Abo-Elwafa GA (2012) “Enhancement of Oxidation Stability of Flax Seed Oil by Blending with Stable Vegetable Oils”, Journal of Applied Sciences Research, 8(10), 5039-5048.
- Hamm W (1995) “Trends in Edible Oil Fractionatio”, Trends in Food Science & Technology, 6(4), 121-126.
- H El-Far A (2015) “Thymoquinone Anticancer Discovery: Possible Mechanisms”, Current Drug Discovery Technologies, 12(2), 80-89.
- Ho CT (1992) “Phenolic Compounds in Food”, Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health I. Analysis, Occurrence and Chemistry. Eds. Ho, C., Lee, CY. and Huang, M, 1-7.
- Horuz Tİ, Maskan M (2015) “Effect of The Phytochemicals Curcumin, Cinnamaldehyde, Thymol and Carvacrol on the Oxidative Stability of Corn and Palm Oils at Frying Temperatures”, Journal of Food Science and Technology, 52(12), 8041-8049.
- Hosseinzadeh H, Parvardeh S, Asl MN, Sadeghnia HR, Ziaee T (2007) “Effect of Thymoquinone and *Nigella Sativa* Seeds Oil on Lipid Peroxidation Level During Global Cerebral Ischemia-Reperfusion Injury in Rat Hippocampus”, Phytomedicine, 14(9), 621-627.
- Iqbal S, Haleem S, Akhtar M, Zia-ul-Haq M, Akbar J (2008) “Efficiency of Pomegranate Peel Extracts in Stabilization of Sunflower Oil Under Accelerated Conditions”, Food Research International, 41, 194-200.
- Inanc T, Maskan M (2014) “Effect of Carvacrol on the Oxidative Stability of Palm Oil During Frying”, Grasas Y Aceites, 65(4), 042.

- Isik AF, Kati I, Bayram I, Ozbek H (2005) "A New Agent for Treatment of Acute Respiratory Distress Syndrome: Thymoquinone. An Experimental Study in a Rat Model", *European Journal of Cardio-Thoracic Surgery*, 28(2), 301-305.
- Jafri SH, Glass J, Shi R, Zhang S, Prince M, Kleiner-Hancock H (2010) "Thymoquinone and Cisplatin as a Therapeutic Combination in Lung Cancer: In Vitro and in Vivo", *Journal of Experimental & Clinical Cancer Research*, 29(1), 87.
- Jrah Harzallah H, Grayaa R, Kharoubi W, Maaloul A, Hammami M, Mahjoub T (2012) "Thymoquinone, The *Nigella Sativa* Bioactive Compound, Prevents Circulatory Oxidative Stress Caused by 1, 2-Dimethylhydrazine in Erythrocyte During Colon Postinitiation Carcinogenesis", *Oxidative Medicine And Cellular Longevity*, 2012.
- Kähkönen MP, Hopia AI, Vuorela HJ, Rauha JP, Pihlaja K, Kujala TS, Heinonen M (1999) "Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10), 3954-3962.
- Kara MI, Erciyas K, Altan AB, Ozkut M, Ay S, Inan S (2012) "Thymoquinone Accelerates New Bone Formation in the Rapid Maxillary Expansion Procedure", *Archives of Oral Biology*, 57(4), 357-363.
- Karabulut H, Gülay MŞ (2016) "Serbest Radikaller", *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1), 50-59.
- Karabulut I, Topcu A, Akmil-Basar C, Onal Y, Lampi AM (2008) "Obtaining Butter Oil Triacylglycerols Free from β -carotene and α -tocopherol via Activated Carbon Adsorption and Alumina-Column Chromatography Treatments", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(3): 213-219.
- Karaca E, Aytaç S (2007) "Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler", *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(1), 123-131.
- Kaya Y, Duyar HA, Erdem ME (2004) "Balık Yağ Asitlerinin İnsan Sağlığı için Önemi", *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 21(3-4), 365-370.
- Khalife KH, Lupidi G (2007) "Nonenzymatic Reduction of Thymoquinone in Physiological Conditions", *Free Radical Research*, 41(2), 153-161.
- Khan MA, Tania M, Fu S, Fu J (2017) "Thymoquinone, as an Anticancer Molecule: from Basic Research to Clinical Investigation", *Oncotarget*, 8(31), 51907.
- Kıralan M, Bayrak A (2005) "Bitkisel Yağların Stabilizasyonunda Doğal Antioksidanların Rolü", *Gıda/The Journal of Food*, 30, 247-254.
- Kıralan M (2014) "Changes in Volatile Compounds of Black Cumin (*Nigella Sativa L.*) Seed Oil During Thermal Oxidation", *International Journal of Food Properties*, 17, 1482-1489.

- Kıralan M, Özdemir N, Özkan G, Bayrak A, Ramadan MF (2017) “Blends of Cold Pressed Black Cumin Oil and Sunflower Oil with Improved Stability: A Study Based on Changes in the Levels of Volatiles, Tocopherols and Thymoquinone During Accelerated Oxidation Conditions”, *Journal of Food Biochemistry*, 41, e12272, 1-10.
- Koka PS, Mondal D, Schultz M, Abdel-Mageed AB, Agrawal KC (2010) “Studies on Molecular Mechanisms of Growth Inhibitory Effects of Thymoquinone Against Prostate Cancer Cells: Role of Reactive Oxygen Species”, *Experimental Biology and Medicine*, 235(6), 751-760.
- Köksal E, Bursal E, Gülçin İ, Korkmaz M, Çağlayan C, Gören AC, Alwasel SH (2017) “Antioxidant Activity and Polyphenol Content of Turkish Thyme (*Thymus Vulgaris*) Monitored by Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometry”, *International Journal of Food Properties*, 20(3), 514-525.
- Kulisic T, Radonic A, Katalinic V, Milos M (2004) “Use of Different Methods for Testing Antioxidative Activity of Oregano Essential Oil”, *Food Chemistry*, 85, 633-640.
- Küçük M, Gürbüz B (1999) “Bazı Çemen (*Trigonella foenum-graecum*) Hatlarında Yağ ve Yağ Asitleri Bileşenlerinin Araştırılması”, *Gıda/The Journal of Food*, 24(2), 99-101.
- Laguerre M, Lecomte J, Villeneuve P (2007) “Evaluation of the Ability of Antioxidants to Counteract Lipid Oxidation: Existing Methods, New Trends and Challenges”, *Progress In Lipid Research*, 46(5), 244-282.
- Lampi AM, Kataja L, Kamal-Eldin A, Vieno P (1999) “Antioxidant Activities of α - and γ -Tocopherols in the Oxidation of Rapeseed Oil Triacylglycerols”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(6), 749-755.
- Lobo V, Patil A, Phatak A, Chandra N (2010) “Free Radicals, Antioxidants and Functional Foods: Impact on Human Health”, *Pharmacognosy Reviews*, 4(8), 118.
- Loo AY, Jain K, Darah I (2007) “Antioxidant and Radical Scavenging Activities of The Pyroligneous Acid from a Mangrove Plant, *Rhizophora Apiculata*”, *Food Chemistry*, 104(1), 300-307.
- Malheiro R, Rodrigues N, Manzke G, Bento A, Pereira JA, Casal S (2013) “The Use of Olive Leaves and Tea Extracts as Effective Antioxidants Against the Oxidation of Soybean Oil under Microwave Heating”, *Industrial Crops and Products*, 44, 37-43.
- Mansour MA, Nagi MN, El-Khatib AS, Al-Bekairi AM (2002) “Effects of Thymoquinone on Antioxidant Enzyme Activities, Lipid Peroxidation and Dt-Diaphorase in Different Tissues of Mice: A Possible Mechanism of Action”, *Cell Biochemistry and Function*, 20(2), 143-151.

- Mariod AA, Ibrahim RM, Ismail M, Ismail N (2009) “Antioxidant Activity and Phenolic Content of Phenolic Rich Fractions Obtained from Black Cumin (*Nigella Sativa*) Seedcake”, *Food Chemistry*, 116(1), 306-312.
- Martínez ML, Penci MC, Ixtaina V, Ribotta PD, Maestri D (2013) “Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Walnut Oil under Different Storage Conditions”, *LWT-Food Science and Technology*, 51(1), 44-50.
- Mau JL, Chang CN, Huang SJ, Chen CC (2004) “Antioxidant Properties of Methanolic Extracts from *Grifola Frondosa*, *Morchella Esculenta* and *Termitomyces Albuminosus Myceli*”, *Food Chemistry* 87, 111-118.
- Meral I, Pala M, Akbas F, Ustunova S, Yildiz C, Demirel MH (2018) “Effects of Thymoquinone on Liver Mirnas and Oxidative Stress in Ehrlich Acid Mouse Solid Tumor Model”, *Biotechnic & Histochemistry*, 93(4), 301-308.
- Meydan S, Esrefoglu M, Selek S, Akbas Tosunoglu E, Ozturk O, Kurbetli N, Meral I (2018) “Protective Effects of Caffeic Acid Phenethyl Ester and Thymoquinone on Toluene Induced Liver Toxicity”, *Biotechnic & Histochemistry*, 1-6.
- Mezza GN, Borgarello AV, Grosso NR, Fernandez H, Pramparo MC, Gayol MF (2018) “Antioxidant Activity of Rosemary Essential Oil Fractions Obtained by Molecular Distillation and Their Effect on Oxidative Stability of Sunflower Oil”, *Food Chemistry*, 242, 9-15.
- Min DB, Boff JM (2002) “Lipid Oxidation of Edible Oil”, *Food Science and Technology-New York-Marcel Dekker-*, 335-364.
- Mol S (2008) “Balık Yağı Tüketimi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri”, *Journal of Fisheries Sciences. com*, 2(4), 601-607.
- Murphy DJ (1996) “Engineering Oil Production in Rapeseed and Other Oil Crops”, *Trends in Biotechnology*, 14(6), 206-213.
- Nagi MN, Mansour MA (2000) “Protective Effect of Thymoquinone Against Doxorubicin-Induced Cardiotoxicity in Rats: A Possible Mechanism of Protection”, *Pharmacological Research*, 41(3), 283-289.
- Navas PB, Carrasquero-Durán A, Flores I (2006) “Effect of Black Tea, Garlic and Onion on Corn Oil Stability and Fatty Acid Composition under Accelerated Oxidation”, *International Journal of Food Science & Technology*, 41(3), 243-247.
- Naz S, Sheikh H, Siddiqi R, Sayeed SA (2004) “Oxidative Stability of Olive, Corn and Soybean Oil under Different Conditions”, *Food Chemistry*, 88(2), 253-259.
- Nehdi IA, Sbihi H, Tan CP, Zarrouk H, Khalil MI, Al-Resayes SI (2012) “Characteristics, Composition and Thermal Stability of Acacia Senegal (*L.*) Willd. Seed Oil”, *Industrial Crops and Products*, 36(1), 54-58.

- Niki E (1987) “Antioxidants in Relation to Lipid Peroxidation”, *Chemistry and Physics of Lipids*, 44(2-4), 227-253.
- Nogala-Kalucka M, Korczak J, Dratwia M, Lampart-Szczapa E, Siger A, Buchowski M (2005) “Changes in Antioxidant Activity and Free Radical Scavenging Potential of Rosemary Extract and Tocopherols in Isolated Rapeseed Oil Triacylglycerols during Accelerated Tests”, *Food Chemistry*, 93(2), 227-235.
- Ojha S, Azimullah S, Mohanraj R, Sharma C, Yasin J, Arya DS, Adem A (2015) “Thymoquinone Protects Against Myocardial Ischemic Injury by Mitigating Oxidative Stress and Inflammation”, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2015.
- Onat B, Arıoğlu H, Güllüoğlu L, C Kurt, Bakal H (2017) “Dünya ve Türkiye’de Yağlı Tohum ve Ham Yağ Üretimine Bir Bakış”, *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 20, 149-153.
- Özcan M, Arslan D (2011) “Antioxidant Effect of Essential Oils of Rosemary, Clove and Cinnamon on Hazelnut and Poppy Oils”, *Food Chemistry*, 129(1), 171-174.
- Poiana MA (2012) “Enhancing Oxidative Stability of Sunflower Oil during Convective and Microwave Heating Using Grape Seed Extract”, *International Journal of Molecular Sciences*, 13(7), 9240-9259.
- Porter NA, Caldwell SE, Mills KA (1995) “Mechanisms of Free Radical Oxidation of Unsaturated Lipids”, *Lipids*, 30(4), 277-290.
- Quiroga PR, Asensio CM, Nepote V (2015) “Antioxidant Effects Of The Monoterpenes Carvacrol, Thymol and Sabinene Hydrate on Chemical and Sensory Stability of Roasted Sunflower Seeds”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(3), 471-479.
- Ramadan MF, Mörsel JT (2004) “Oxidative Stability of Black Cumin (*Nigella Sativa* L.), Coriander (*Coriandrum Sativum* L.) and Niger (*Guizotia Abyssinica* Cass.) Crude Seed Oils Upon Stripping”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(1), 35-43.
- Ramadan MF, Wahdan KMM (2012) “Blending of Corn Oil with Black Cumin (*Nigella Sativa*) and Coriander (*Coriandrum Sativum*) Seed Oils: Impact on Functionality, Stability and Radical Scavenging Activity”, *Food Chemistry*, 132(2), 873-879.
- Randhawa MA, Alghamdi MS, Maulik SK (2013) “The Effect of Thymoquinone, An Active Component of *Nigella Sativa*, on Isoproterenol Induced Myocardial Injury”, *Pak J Pharm Sci*, 26(6), 1215-9.

- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice Evans C (1999) "Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay", *Free Radical Biology & Medicine*, 26, 1231-1237
- Ross CF, Smith DM (2006) "Use of Volatiles as Indicators of Lipid Oxidation in Muscle Foods", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5(1), 18-25.
- Rossi M, Alamprese C, Ratti S (2007) "Tocopherols and Tocotrienols as Free Radical-Scavengers in Refined Vegetable Oils and Their Stability During Deep-Fat Frying", *Food Chemistry*, 102(3), 812-817.
- Rudzińska M, Korczak J, Gramza A, Wąsowicz E, Dutta PC (2004) "Inhibition of Stigmasterol Oxidation by Antioxidants in Purified Sunflower Oil", *Journal of AOAC International*, 87(2), 499-504.
- Sahurkar MR, Karadbhajne SV (2018) "Antioxidants: Extraction and Application in Food Industry", *International Journal of Food Science and Nutrition*, 3(6), 272-281.
- Sanati AR, Farkhondeh T, Samarghandian S (2018) "Antidotal Effects of Thymoquinone Against Neurotoxic Agents", *Interdisciplinary Toxicology*, 11(2), 122-128.
- Saoudi S, Chammem N, Sifaoui I, Jiménez IA, Lorenzo-Morales J, Piñero JE, L Bazzocchi I (2017) "Combined Effect of Carnosol, Rosmarinic Acid and Thymol on the Oxidative Stability of Soybean Oil Using a Simplex Centroid Mixture Design", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(10), 3300-3311.
- Shahidi F, Zhong Y (2010) "Lipid Oxidation and Improving the Oxidative Stability", *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4067-4079.
- Shahidi F, Zhong Y (2011) "Revisiting the Polar Paradox Theory: A Critical Overview", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3499-3504.
- Siramon P, Ohtani Y (2007) "Antioxidative and Antiradical Activities of Eucalyptus Camaldulensis Leaf Oils from Thailand", *Journal of Wood Science*, 53(6), 498-504.
- Slater TF (1988) "Free Radical Mechanisms in Tissue Injury", In *Cell Function and Disease* (209-218). Springer, Boston, MA.
- Söylemezoğlu G (2003) "Üzümde Fenolik Bileşikler", *Gıda/The Journal of Food*, 28(3).
- Sulekha M, Satish Y, Sunita Y, Nema RK (2009) "Antioxidants: A Review", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 1(1), 102-104.
- Taborsky J, Kunt M, Kloucek P, Lachman J, Zeleny V, Kokoska L (2012) "Identification of Potential Sources of Thymoquinone and Related Compounds in

Asteraceae, Cupressaceae, Lamiaceae, and Ranunculaceae Families”, Central European Journal of Chemistry, 10, 1899-1906.

Tabeshpour J, Mehri S, Abnous K, Hosseinzadeh H (2019) “Neuroprotective Effects of Thymoquinone in Acrylamide-Induced Peripheral Nervous System Toxicity Through MAP Kinase and Apoptosis Pathways in Rat”, *Neurochemical research*, 1-12.

Taha M, Azeiz AZ, Saudi W (2010) “Antifungal Effect of Thymol, Thymoquinone and Thymohydroquinone Against Yeasts, Dermatophytes and Non-Dermatophyte Molds Isolated from Skin and Nails Fungal Infections”, *Egyptian Journal of Biochemistry & Molecular Biology*, 28(2), 109-126.

Tan CP, Man YC, Selamat J, Yusoff MSA (2002) “Comparative Studies of Oxidative Stability of Edible Oils by Differential Scanning Calorimetry and Oxidative Stability Index Methods”, *Food Chemistry*, 76(3), 385-389.

T.C. Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yağlar Tebliği (28262), 12.04.2012

T.C Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği (28693), 30.06.2013

Turan S (2014) “Efficiency of Various Plant Essential Oils in Stabilization of Canola Oil and of its Purified Triacylglycerols”, *Journal of Essential Oil Research*, 26(3), 166-176.

Turhan S, Üstün NŞ (2006) “Doğal Antioksidanlar ve Gıdalarda Kullanımı”, *Türkiye 9. Gıda Kongresi*, 24-26.

Ullah R, Rehman A, Zafeer MF, Rehman L, Khan YA, Khan MH, Abidi SMA (2017) “Anthelmintic Potential of Thymoquinone and Curcumin on *Fasciola Gigantica*”, *PLoS one*, 12(2), e0171267.

Ulu R, Dogukan A, Tuzcu M, Gencoglu H, Ulas M, İlhan N, Sahin K (2012) “Regulation of Renal Organic Anion and Cation Transporters by Thymoquinone in Cisplatin Induced Kidney Injury”, *Food and Chemical Toxicology*, 50(5), 1675-1679.

Umar S, Shah MAA, Munir MT, Yaqoob M, Fiaz M, Anjum S, Iqbal M (2016) “Synergistic Effects of Thymoquinone and Curcumin on Immune Response and Anti-Viral Activity Against Avian Influenza Virus (H9N2) In Turkeys”, *Poultry Science*, 95(7), 1513-1520.

Union Zur Förderung Von Oel – Und Proteinpflanzen EV, Global Vegetable Oil Production Set to Reach New Peak, <https://www.ufop.de/english/news/chart-week/>, 24.04.2019.

von Gadow A, Joubert E, Hansmann CF (1997) “Comparison of the Antioxidant Activity of Aspalathin with that of Other Plant Phenols of Rooibos Tea

- (Aspalathus Linearis), α -tocopherol, BHT, and BHA”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(3), 632-638.
- Wang H, Liu F, Yang L, Zu Y, Wang H, Qu S, Zhang Y (2011) “Oxidative Stability of Fish Oil Supplemented with Carnosic Acid Compared with Synthetic Antioxidants During Long-Term Storage”, *Food Chemistry*, 128(1), 93-99.
- Wong ML, Timms RE, Goh EM (1988) “Colorimetric Determination of Total Tocopherols in Palm Oil, Olein and Stearin”, *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 65(2), 258.
- Woo CC, Loo SY, Gee V, Yap CW, Sethi G, Kumar AP, Benny TKH (2011) “Anticancer Activity of Thymoquinone in Breast Cancer Cells: Possible Involvement of PPAR- γ Pathway”, *Biochemical Pharmacology*, 82(5), 464-475.
- Yanishlieva NV, Marinova EM, Gordon MH, Raneva VG (1999) “Antioxidant Activity and Mechanism of Action of Thymol and Carvacrol in Two Lipid Systems”, *Food Chemistry*, 64(1), 59-66.
- Yanishlieva NV, Marinova EM (2001) “Stabilisation of Edible Oils with Natural Antioxidants”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(11), 752-767.
- Yen MT, Yang JH, Mau JL (2008) “Antioxidant Properties of Chitosan from Crab Shells”, *Carbohydrate Polymers*, 74(4), 840-844.
- Zhang Y, Yang L, Zu Y, Chen X, Wang F, Liu F (2010) “Oxidative Stability of Sunflower Oil Supplemented with Carnosic Acid Compared with Synthetic Antioxidants During Accelerated Storage”, *Food Chemistry*, 118(3), 656-662.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyma YILDIZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Düzce / 20.09.1987

Lisans Üniversite : Hacettepe Üniversitesi Gıda
Mühendisliği Bölümü

Elektronik posta : seymayldz_18@yahoo.com

İletişim Adresi : Koçyazı Mah. Özata Sok. No:9 Merkez/
DÜZCE

Yayın Listesi : Turan, S., Yıldız, S., Dilmen, S., Kiralan,
M., Antioxidant and Radical Scavenging
Capacities of Some Phenolic Compounds,
RP Food Congress, International Conference
on Raw Materials to Processed Foods, 11-13
April 2018, Abstract Book, p: 183.

Dilmen, Ş., Yıldız, Ş., Turan, S., Timokinon,
Timol, Kuersetin, Karvakrol, Kateşin, Rutin
ve α -tokoferolün ABTS yöntemi ile
belirlenen antioksidan aktiviteleri,
YABİTED IV. Bitkisel Yağ Kongresi,
17- 19 Nisan 2019, s.56.

Projeler : Çeşitli Fenolik Bileşiklerin Ayçiçek ve
Mısırzü Yağlarının Etkilerinin
Belirlenmesi, A.İ.B.Ü. Bilimsel
Araştırmalar Birimi, Proje No:
2018.09.04.1288, *Araştırmacı*, 2018-2019.