

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**SUSAM YAĞININ ANTIOKSİDAN
ÖZELLİKTEKİ BAŞLICA BİLEŞENLERİNİN
NİTELİK VE NİCELİKLERİ ÜZERİNE
ARAŞTIRMALAR**

Gülbin BOZKURT

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 614.01.00

Sunuş Tarihi: 17.04.2006

Tez Danışmanı: M. Kemal ÜNAL

Bornova - İZMİR

Gülbin BOZKURT tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “ Susam Yağının Antioksidan Özellikteki Başlıca Bileşenlerinin Nitelik ve Nicelikleri Üzerine Araştırmalar ” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 17.04.2006 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. M.Kemal ÜNAL

.....

Raportör Üye: Prof. Dr. Ali ÜREN

.....

Üye : Doç. Dr. Necla ÇAĞLARIRMAK

.....

V

ÖZET

SUSAM YAĞININ ANTIOKSİDAN ÖZELLİKTEKİ BAŞLICA BİLEŞENLERİNİN NİTELİK VE NİCELİKLERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

BOZKURT, Gülbin

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez yöneticisi: Prof. Dr. M. Kemal ÜNAL

Nisan 2006, 63 sayfa

Bu tez çalışmasında, Türkiye’de yetişen başlıca susam çeşitlerinden elde edilen yağlarda ve tahin imalatında kullanılan susam tohumlarından elde edilen yağlarda antioksidan özellik gösteren sesamol ve tokoferoller nicel olarak belirlenmiş, sesamin ve sesamolin ise nitel olarak belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmada susam tohumlarından soğukta ekstraksiyon yöntemi ile yağ elde edilmiş ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile antioksidan özellikteki bileşenler nitel ve nicel olarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada susam tohumu yağ örneklerinde 426,1 – 1104.3 mg/kg toplam tokoferol, 412.8 – 1076.8 mg/kg gama tokoferol, 5.7 – 52.7 mg/kg delta ve 1.1 – 23.0 mg/kg alfa tokoferol belirlenmiştir. Analizini yaptığımız örneklerdeki toplam tokoferoller içinde % 89.4 - 98.9 oranında gama tokoferol bulunurken alfa tokoferol % 0.1 - 3.2 oranında ve delta tokoferol % 0.5 – 7.4 oranında bulunmuştur.

Sesamin, sesamolin ve sesamol susam lignanları olarak bilinir ve bunlardan sadece sesamol kuvvetli antioksidan özellik gösterir. Susam tohumu yağ örneklerinde 7.4 – 128.4 mg/kg sesamol belirlenmiştir. Sesamin, sesamolin, episesamin ve sesamol’ün susam yağında bulunma oranları HPLC kromatogramlarında bu bileşiklerin toplam alanı yüz kabul edilerek her birinin oranı yüzdesel olarak hesaplanmıştır. Susam yağı çeşitlerinde sesamin % 57.50 ile % 85.78 arasında, sesamolin % 14.04 ile % 42.71 arasında, sesamol % 0.01 ile % 0.19 arasında belirlenmiştir Episesamin’in ise bazı çeşitlerde hiç gözlenmezken bazı çeşitlerde % 0.03 ile % 0.61 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Susam yağı, Antioksidan bileşikler, Lignan, Sesamol, Tokoferol

VII

ABSTRACT

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE STUDIES OF THE MAIN ANTIOXIDATIVE COMPOUNDS IN SESAME OIL

BOZKURT, Gülbin

MSc in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. M. Kemal ÜNAL

April 2006,63 pages

In this thesis, Oils extracted from seeds of different varieties of cultivated in Turkey and from seeds which used for tahina production were analysed for their main antioxidative compounds. Tocopherols and sesamol were quantitatively; sesamin, and sesamolins were qualitatively analyzed.

Sesame seed oils were extracted according to cold extraction method and the antioxidative compounds were analysed with High Performance Liquid Chromatography .

The tocopherol content in sesame seed oil samples were 426,1 – 1104.3 mg/ kg for total tocopherol, 412.8 – 1076.8 mg/kg for gamma tocopherol, 5.7 – 52.7 mg/ kg for delta and 1.1 – 23.0 mg/ kg for alfa tokoferol. Percentages of the tocopherols in sesame oil samples ranged for gamma tokoferol, alfa tocopherol and delta tocopherol as % 89.4 - 98.9, % 0.1 - 3.2 and % 0.5 – 7.4, respectively.

Sesamin, sesamolins and sesamol are known as sesame lignans among which only sesamol shows strong antioxidative effect. In Sesame seed oil samples the amount of sesamol was determined as 7.4 – 128.4 mg/ kg. The percentages of sesamin, episesamin, sesamolins and sesamol in sesame oil were calculated over the ratio of the area of each compound to the area of the total compounds in HPLC chromatograms. In sesame oil samples sesamin, sesamolins and sesamol were found to be in the range of % 57.50 - 85.78 ; % 14.04 - 42.71 and % 0.01 - 0.19, respectively. Although episesamin was not detected in some of the samples, its percentages ranged between % 0.03 - 0.61 in the others.

Keywords: Sesame oil, Antioxidative compounds, Lignan, Sesamol, Tocopherols

TEŞEKKÜR

Uzun ve yorucu tez çalışması sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaştığı ve bana gösterdiği destek ve sabır için tez danışmanım Prof. Dr. M. Kemal Ünal'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Değerli hocalarım Prof. Dr. A.Üren, Prof. Dr. Y.Hışıl'a ve Doç. Dr. Necla Çağlarırnak'a susam tohumlarının temin etmemde bana yardımcı olan Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü ve Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü'ne , Beşe Gıda San. ve Tic. Ltd. Şti'ne, Ünveren Gıda Ürünleri San.ve Tic.Ltd.Şti'ne ve Ünalın Susam Ltd. Sti'ne ,

tez çalışmamı tamamlamamda bana sağladığı imkanlardan dolayı eski müdürüm Veysi Ak'a ve müdürüm Dr. Kamil Sağlam'a,

ayrıca benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Özgül Özdeştan'a, Eray Elçim'e ve Demet Mannaş'a,

hayatım boyunca her alanda olduğu gibi bu çalışma süresince de benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babam, annem ve kardeşime,

sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

XI
İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
TEŞEKKÜR.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XXI
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1. Antioksidan Etki.....	11
2.1.1. Tokoferollerin antioksidan etkisi.....	13
2.1.2. Lignanların antioksidan etkisi.....	16

XII

İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
2.2. Antioksidan Etki Gösteren Bileşikler.....	19
2.2.1. Tokoferoller.....	19
2.2.2. Lignanlar.....	21
3. MATERYAL VE METOD.....	28
3.1. Materyal.....	28
3.2. Metod.....	29
3.2.1. Susam yağının ekstraksiyonu.....	29
3.2.2. Tokoferollerin HPLC ile tayini.....	29
3.2.3. Lignanların HPLC ile tayini.....	30
4. GENEL SONUÇLAR.....	32
4.1. Tokoferoller.....	32
4.2. Lignanlar.....	38

XIII

İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
5. TARTIŞMA.....	45
5.1. Tokoferoller.....	45
5.1.1. Alfa tokoferol.....	45
5.1.2. Gama tokoferol.....	45
5.1.3. Delta tokoferol.....	47
5.1.4. Toplam tokoferol.....	48
5.2. Lignanlar.....	49
5.2.1. Sesamol.....	49
5.2.2. Sesamin, Episesamin, Sesamolin.....	51
5.3. Sonuç.....	52
6. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	54
7. ÖZGEÇMİŞ.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Gama tokoferolün zincir kırma reaksiyonu ve iki antioksidan dimerin oluşumu.....	15
Şekil 2.2	Sesamolinden sesamol oluşumu.....	16
Şekil 2.3	Sesamolinden asit etkisi ile sesamolinol oluşumu	17
Şekil 2.4	RRR tokoferol ve R tokotrienol.....	20
Şekil 2.5	Fenilproponoid ve lignanların kimyasal formülü.....	21
Şekil 2.6	Sesaminin yapısal formülü.....	23
Şekil 2.7	Sesamolinin yapısal formülü.....	24
Şekil 2.8	Sesamolün yapısal formülü.....	24
Şekil 2.9	Sesamol ve dimerlerinin oluşumu.....	25
Şekil 2.10	Sesaminolün yapısal formülü.....	26

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.11	Sesamolinolün yapısal formülü.....	27
Şekil 4.1	Alfa tokoferol standardı.....	32
Şekil 4.2	Gama tokoferol standardı.....	33
Şekil 4.3	Delta tokoferol satandardı.....	33
Şekil 4.4	Beşe kavrulmuş susam yağının HPLC kromatogramı....	34
Şekil 4.5	Kesput 99 susam yağının HPLC kromatogramı.....	34
Şekil 4.6	Örnek kromatogram.....	38
Şekil 4.7	Sesamol standardının HPLC kromatogramı.....	39
Şekil 4.8	Ünalın tahinlik susam yağının HPLC kromatogramı.....	39
Şekil 4.9a	Ünalın tahin susam yağının HPLC kromatogramı.....	40

XVII

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 4.9b	Ünalın tahin susam yağının HPLC kromatogramı.....	40
Şekil 4.10	Beşe tahin susam yağının HPLC kromatogramı.....	41
Şekil 4.11	Ünveren işlenmiş susam yağının HPLC kromatogramı...	41

XIX
ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 Susam tohumu yağ örneklerinin tokoferol içerikleri.....	36
Çizelge 4.2 Susam tohumu yağ örneklerinin tokoferol içeriklerinin yüzdesel dağılımı.....	37
Çizelge 4.3 Susam tohumu yağ örneklerinin sesamol miktarları.....	42
Çizelge 4.4 Susam tohumu yağ örneklerinin lignan içeriklerinin yüzdesel dağılımı.....	44

XXI
SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
%	Yüzde
°C	Derece
μ	Mikron
v/v	Hacim/hacim
p-	Para
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta
C	Karbon

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
mg	Miligram
g	Gram
kg	Kilogram
cm	Santimetre
mm	Milimetre
ppm	Milyonda kısım
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein
SOD	Superoksit dismutaz
MHz	Mega Hertz
CoA	Koenzim A

1.GİRİŞ

Susam (*Sesamum Indicum Linn*) dünyada yaklaşık 4000 yıldır tarımı yapılan en eski yağ bitkilerinden birisidir (Morris, 2002). Günümüzde özellikle Hindistan, Çin, Afganistan, Pakistan, Bangladeş, Endonezya ve Srilanka gibi Asya ülkelerinde üretilmektedir. Dünyada üretilen yağlı tohumlar içerisinde 8. sırada yer alır. Susam Türkiye’de ekimi yapılan yağlı tohumlar içerisinde 5. sırada yer almaktadır. Susam geniş oranda bitkisel yağ’ı için (% 77,6) değerlendirilmekte, diğer kısmı pastacılıkta (% 20,1) ve tohumluk olarak (% 2,3) tüketilmektedir (Tan ve Kaya, 2001). Önemli bir yağlı tohum olmasının yanında içerdiği antioksidan bileşiklerden dolayı ilaç ve kozmetik sanayinde de geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Susam yağı yemeklik bir yağ olmasına karşın kullanımı ekonomik olmadığı için ülkemizde bitkisel yağ olarak kullanımı sınırlı kalmıştır. Susam tohumu ise ülkemizde daha çok tahin ve tahin helvası üretiminde ham maddeyi oluşturur, ayrıca baharat olarak ve pastacılık ürünlerinde de kullanılmaktadır.

Susam çeşitlerinin beyaz, sarı, kahverengi ve siyah olmak üzere 4 farklı rengi vardır (Dashak and Fali, 1993). Çeşitler yüksek oranda yağ, protein ve esansiyel aminoasitleri içerir. Susam tohumu özellikle lisin, metionin ve sistein aminoasitlerince zengindir. Susam tohumu % 40 - 60 oranında yağ içermektedir. Susam yağında en çok bulunan yağ asitleri sırasıyla; % 35,9 - 42,3 oleik asit , % 41,5 - 47,9 linoleik asit, % 7,9 - 10,2 palmitik asit, % 4,8 - 6,1 stearik asit ve düşük oranda (% 0,3 - 0,4) linolenik asit ile araşidik (% 0,3 - 0,6) asitlerdir (Türk Gıda Kodeksi; Bitki Adı İle Anılan Yemeklik Yağ Tebliği).

Susam yağının en önemli karakteristiği oksidatif bozulmaya karşı direnç göstermesidir. Susam yağının yüksek stabilitesi; bileşiminde bulunan sesamol, sesaminol gibi sadece bu yağa özgü kuvvetli antioksidan etki gösteren bileşiklerden ve bunların dışında diğer

yemelik yağlarda da bulunan tokoferoller, bazı hidrokarbonlar ve bazı sterollerin antioksidan etkilerinden kaynaklanmaktadır (Mohamed and Awatif, 1998). Susam lignanları ve tokoferoller susam yağında bulunan en önemli antioksidan bileşiklerdir. Susam yağında bulunan lignanlar tokoferollerle birlikte sinerjik etki göstererek yağın stabilitesini artırırlar.

Tokoferoller ile sentetik ve doğal diğer antioksidanlar olağan sıcaklıklarda, $\Delta^{24,28}$ etilidin steroller ise yüksek sıcaklıklarda uzun süre ısıtmada antipolimerizasyon etki göstererek yağ oksidasyona karşı korurlar. Bu etkiden etilidin yan zinciri ($\Delta^{24,28}$) sorumludur. Susam yağında bu yönde etki gösteren steroller; Δ^5 ve Δ^7 -avenasteroller ve sitrostadienol'dür (Eldin, 1992).

Susam tohumunda bulunan lignanların miktarı; türe ve işlem basamaklarına göre çeşitlilik gösterir. Susamın Pedaliaceae familyasının bir üyesi olan *Sesamum indicum* L. türü dışında 17 yabancı çeşidi vardır (Budowski and Markley, 1951). Yabancı çeşitlerden sadece *S.radiatum*, *S.angustifolium* ve *S.alatum* çeşitleri araştırmacılar tarafından ele alınmıştır. Sesamin; *S.radiatum*'da yüksek oranda, *S.indicum* ve *S.angustifolium*'da önemli miktarda ve *S.alatum*'da düşük miktarlarda bulunur. Sesamolin; *S.indicum* ve *S.angustifolium*'da önemli miktarda bulunurken diğer çeşitlerde az miktarda belirlenmiştir. *S.alatum* 2-episesalatin içeriğiyle, *S.angustifolium* sesangolin içeriğiyle karakterize edilir (Eldin,1994a). Yağda çözünür furofuran lignanlardan sesamin ve sesamolin, *Sesamum indicum* L. çeşitinden elde edilen tohum yağının sabunlaşmayan kısmının ana bileşenleridir. Bu iki bileşik susam tohumu yağının birçok kimyasal ve fizyolojik özellikleri ile bağlantılıdır. Antioksidan faktörlerden sesamol ve sesaminol susam tohumu yağında iz miktarda bulunur ve kavrulmamış susam tohumu yağının rafinasyonu sırasında asitle ağartma işlemiyle sesamolinden oluşurlar. Ayrıca sesamol'un sesamolinden ısıtma/kızartma işlemi gibi ısı işlemlerle oluştuğu rapor edilmiştir. (Eldin,1994b)

Susam 'ın işlenmesinde en önemli işlem basamaklarından biri tohum kavurma işlemidir. Kavurma işlemi ile yağın renginde, bileşiminde ve kalitesinde önemli değişimler meydana gelir. Yen and Shyu (2002), susam yağının oksidasyon stabilitesinin kavurma sıcaklığına bağlı olarak değiştiğini rapor etmişlerdir. Yoshida et al (1995), optimum kavurma koşullarını 180 °C'de 30 dakika olarak rapor etmiştir. 180 - 200 °C'de kavrulmuş susam tohumları kavrulmamış susam tohumu yağlarından çok daha fazla antioksidan aktivite gösterir (Mohamed and Awatif, 1998).

Susam tohumu ve yağı yaşlanmayı geciktirici ve bazı hastalıkları önleyici etkisi nedeniyle birçok ülkede fonksiyonel gıda olarak kullanılmaktadır. Susam tohumu ve yağında bulunan antioksidanlar, gıda ürünlerini stabilize etme etkisi yanında lipit peroksidasyonunun fizyolojik baskılanmasında da etkin rol oynar. Canlı sistemler kullanılarak yapılan çalışmalarda, lipit peroksidasyonunu baskılamada susamda bulunan fenolik lignanların etkisinin tokoferollere eşdeğer ya da daha yüksek bulunmuştur. Deney fareleriyle yapılan çalışmada sesamin doğal bir hipokolestramatik ajan gibi davranmıştır (Kochhar, 2000b). Kolesterol azalması sesaminin eş zamanlı olarak absorpsiyon ve kolesterol sentezini inhibe etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sesaminol glikozitlerinin koruyucu etkisi üzerine yapılan bir çalışmada damar sertliğinin azalmasında LDL'nin oksidatif modifikasyonunu inhibe etmesiyle antioksidan özellik gösterdiği belirtilmiştir (Kochhar, 2000b). Ayrıca susam tohumu veya yağında bulunan lignanlar'ın (sesamol, sesamin veya sesamolin) tokoferollerle birlikte gama tokoferolün biyolojik yararlılığını arttırdığı bildirilmiştir (Ghafoorunissa et al, 2004).

Bu çalışmada susam tohumu yağında bulunan antioksidan özellik gösteren bileşiklerin nitel ve nicel olarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Türkiye'de yetişen başlıca susam çeşitlerinden elde edilen yağlarda antioksidan özellik gösteren sesamol ve tokoferoller nicel olarak belirlenmiş, sesamin ve sesamolin ise yüzde alan olarak belirlenmeye

alışılmıştır. Ayrıca çeşitli ticari firmalardan temin edilen susam tohumu yağlarında antioksidan özellik gösteren bileşikler de nitel ve nicel olarak belirlenmiştir. Bu alışma ile susam tohumu yağında doğal olarak bulunan sesamol ve tokoferollerin miktarları yanında ısıtma işlemi ile miktarında artış meydana gelen sesamol miktarı tahin üretiminde kullanılan susamların yağında incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kikugawa et al. (1983), yaptığı çalışmada susam yağında bulunan sesamolin, sesamol ve sesamol dimer (sesamolün oksidatif bozulmasının muhtemel bir ara ürünü) gibi bileşiklerin analizini zıt faz kolon kullanarak Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisinde gerçekleştirmişlerdir. Sesamol ise kolorimetrik yöntemle belirlenmiştir. Kozmetik amaçlar için kullanılan susam yağında % 0,21 sesamolin ve % 0 sesamol, yemeklik susam yağında % 0,29 sesamolin ve % 0,01 sesamol bulunmuştur. Sesamol dimer ise her iki yağda da belirlenememiştir.

Fukuda et al (1986b), kavrulmuş susam tohumu yağındaki antioksidan bileşikleri Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisinde analizini yapmışlar ve sonuçları kavrulmamış susam tohumu yağı ile kıyaslamışlardır. Çalışmada taze kavrulmuş susam tohumu yağındaki temel aktif bileşik γ -tokoferol olarak belirlenmiş fakat 1-2 saat kızartma sıcaklığında ısıtmadan sonra bu bileşik, kavrulmuş susam tohumu yağında yüksek miktarlarda bulunan sesamolinin hidrolizi sonucu oluşan sesamol olarak tanımlanmıştır. Kavrulmamış susam tohumu yağında sesamol iz miktarda iken kavrulmuşta 4 mg/100g düzeyinde belirlenmiştir. Kavrulmuş susam tohumu yağının kavrulmamış susam tohumu yağına göre daha yüksek oranda sesamol daha düşük oranda sesamolin içerdiği belirlenmiştir (Fukuda et al, 1986b).

Kültüre alınmış farklı *Sesamum indicum* türlerinin tohumları ve ilgili yabani çeşitlerin tohumlarının (özellikle *S.alatum Thonn.*, *S.radiatum Schum & Thonn.* ve *S. Angustifolium*) lignan ve tokoferol içerikleri Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisinde analiz edilmiştir. *S.indicum* çeşitinde total tokoferol miktarı 490 - 680 mg/kg bulunmuştur. Çalışmada sesamin % 0,23'den % 0,72'e sesamolin de % 0,39'dan % 0,66'a kadar değişmiştir. Yabani çeşitlerde lignan dağılımı; *S.alatum çeşitinde*; sesamin % 0,01, sesamolin % 0,02, 2-episesalatin % 1,22 –

1,66 *S.radiatum* çeşitinde; sesamin % 2,40, sesamolin % 0,02 *S.angustifolium* çeşitinde; sesangolin % 3,2, sesamin % 0,32, sesamolin % 0,16 olarak bulunmuştur. Sesamolin rafinasyon ve kızartma sırasında fenolik antioksidan olan sesamol ve sesaminolin oluşumundan sorumlu olduğu için susam yağında yüksek oranda bulunması istenen bir bileşiktir. Yapısal olarak sesamin, sesangolin, ve 2-episesalitinin fenolik fonksiyonu olmadığı için antioksidan etkisi yoktur. Bununla birlikte vücutta bir veya daha fazla fenolik gruplu bileşiklere metablize olursa in vivo koşullarda antioksidan etki gösterebilir (Eldin et al, 1994b).

Yoshida et al. (1994), susam tohumlarının antioksidan bileşiklerinin ve lipit kalitesine mikrodalgada ısıtmanın etkisini araştırmışlardır. Antioksidan bileşikler için belirlenen miktarlar; gama, delta ve alfa tokoferoller sırayla 576, 18, ve 8 mg/kg; sesamin, sesamolin ve sesamol, sırayla 6824, 5642, ve 54 mg/kg olarak bulunmuştur. Mikrodalga uygulama sırasında tokoferoller ile, sesamin ve sesamolinin konsantrasyonu dereceli olarak azalmıştır ve 30 dakika ısıtmadan sonra konsantrasyonu yüksek bileşiklerde % 20 kayıp oluşmuştur. Isıtma işleminden önce gama tokoferol (576 mg/kg) en yüksek miktarda bulunan tokoferoldür. Delta tokoferol (18 mg/kg) ve alfa tokoferol (8 mg/kg) minör bileşiklerken beta tokoferol tespit edilememiştir. Mikrodalga ısıtma ilerlerken tokoferol konsantrasyonu tohumlarda benzer bir şekilde düşmüştür. 12 dakika ısıtmada gama tokoferol kaybı % 3, 20 dakika ısıtmada % 6,5'dir. Mikrodalgaya maruz kalma süresi arttıkça kayıpta artmaktadır. Bununla birlikte 30 dakika ısıtmadan sonra gama tokoferolün % 80'den fazlası orijinal seviyesinde kalmıştır. Buna karşın delta tokoferol 16 dakika ısıtmadan sonra alfa tokoferolde 8 dakika ısıtmadan sonra belirlenememiştir. Mikrodalgada ısıtmadan önce tohumda yüksek konsantrasyonda sesamin (6824 mg/kg), ve sesamolin (5642 mg/kg) çok daha düşük miktarda sesamol (54 mg/kg) bulunduğu belirlenmiştir. Mikrodalgada ısıtma sırasında minör ve major bileşiklerin miktarlarında ayırt edici farklar gözlemlenmiştir. Sesamin ve sesamolin dereceli olarak 12 dakikada % 5, 25 dakikada % 15 azalmıştır. Bununla

birlikte 30 dakika ısıtma sonunda susam tohumunda bulunan her iki bileşik % 80 oranında değişmeden aynı kalmıştır. Buna karşılık sesamol 16 dakika sonra iki kat oranında, 30 dakika sonunda 10 kat artmıştır. Sesamolin'in sesamol'e dönüşümü kızartma veya kavurma gibi gerçek pişirme sıcaklıklarına göre çok daha fazladır. (Yoshida et al, 1994)

Ekimi yapılan çeşitli *Sesamum indicum* Linn türleri (tohum renkleri: siyah, kahverengi ve beyaz) 2450 MHz frekansa 16 ve 30 dakika boyunca mikrodalgada kavrularak yağların oksidatif stabilitesine antioksidanların etkisi araştırılmıştır. 30 dakika sonunda yanık ve acı bir tat oluşmasına rağmen orijinal seviyelerinden tokoferoller ve lignanlar % 80 oranında kalmıştır. Sonuçlar yağların oksidatif stabilitesinin antioksidanlar ve mikrodalgada kavurma sırasında oluşan esmerleşme ürünleri arasındaki sinerjik etkilerden kaynaklanabileceğini göstermiştir. Susam lignanları ve tokoferoller Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisinde analiz edilmiştir. Bütün türlerde major tokoferol homoloğu γ - tokoferoldür ve δ - ve α - tokoferol minör bileşenlerdir. Mikrodalgada kavurmada sesamin ve sesamolin dereceli olarak azalmıştır. Buna karşın sesamol kavrulmamış susam yağında belirlenememiştir.(Yoshida et al., 1995)

Ham susam yağı işlenirken birçok aşamadan geçer. Bu aşamalar sırayla alkali muamelesi, sıcak su ile yıkama, ağartma toprağı ile renk açma ve koku alma işlemleridir. Fukuda et al. (1986a), Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi ile yaptığı analizde her bir basamakta sesamin, episesamin, sesamolin, sesamol, sesamol dimer, sesaminol ve epimerlerinin miktarlarını belirlemiştir. Buna göre ham yağda sesamin 813,3 mg/100g, sesamolin 510,0 mg /100g, sesamol 4,3 mg /100g bulunurken episesamin, sesaminol, episesaminol belirlenememiştir. İşlem basamaklarında sesamin ve sesamolin miktarının her basamakta düştüğü buna karşın ağartma işlemi uygulanan yağda episesamin miktarı 277,6 mg/100g, sesaminol 33,9 mg/100g ve episesaminol 48,0 mg/100g olarak belirlenmiş ve sesamol miktarında ise (46,3 mg/100g) artış tespit

edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan önemli kimyasal değişmelerin ağartma toprağı ile renk açma işlemi sırasında meydana geldiğı açığa çıkarılmıştır. Bu değişmeler sesaminin epimerizasyonu (% 41), sesaminin miktarının azalması, ve sesamol, sesaminol ve bunların epimerleri ile iz miktarda sesamol dimerin oluşumudur. (Fukuda et al., 1986a)

2 farklı renge sahip susam tohumu türlerinden (beyaz ve kahverengi) susam yağının sabunlaşmayan kısmından izole edilen özel bileşenler tanımlanmış ve miktarları tespit edilmiştir. Kahverengi susam türlerinin sabunlaşmayan kısmının bileşimi beyaz türlerine kıyasla oldukça farklıdır. Kahverengi türler beyaz türlerden daha fazla total sterol ve tokoferol fakat daha az miktarda sesamin, sesaminol ve total hidrokarbonları içerir. Bu tohumlar 180 °C'de 30 dakika kavrulmuştur. Kavurma işlemi bazı etkili antioksidan bileşikleri arttırmıştır. Bu antioksidan bileşikleri, nispeten yüksek yüzdelerde sesamol, $\Delta^{24,28}$ etilidin steroller (Δ^5 , Δ^7 -avenasteroller) ,squalene ile tokoferoller ve bazı aktif kahverengi maddeler oluşturur. Bu antioksidatif bileşikler sinerjik aktivite üzerinde etkilidir. Buna ek olarak kavrulmamış (USM) ve kavrulmuş beyaz susam tohumları (RSM) ayçiçeğı yağına 0,02, 0,05 ve 0,1 % oranlarında katılmış ve etkileri 63 °C de bir kontrolle (hiç katılmamış) karşılaştırılmıştır. Sonuçlar hem USM hemde RSM nin artan konsantrasyonlarda artan bir antioksidan aktivitesinin olduğunu göstermiştir. Bu stabiliteden sadece tek bir bileşiğin sorumlu olmadığı ileri sürülmüştür. Tokoferoller, sesamol, squalene ve antipolimerizasyon steroller gibi kavrulmuş susam tohumunun sabunlaşmayan kısımda bulunan minör bileşiklerin kombinasyonu, oksidasyon stabilitesini arttırmada sinerjik bir etkiye sahiptir. (Mohamed and Awatif, 1998)

Mısır ve Sudan orjinli sağlam susam tohumlarındaki ham yağ kalitesine, kavurma (R), buharlaştırma (S), kavurma ve buharlaştırma (RS) ve mikrodalgada ısıtmayı (W) içeren susam tohumunun ön işleme basamaklarının etkisi araştırılmıştır. Susam tohumunun oksidasyon stabilitesi peroksit değerindeki değişme ve p-anisidin değeri (p-AV)

kontrol edilerek tespit edilmiştir. RW ve RS tohumlarından elde edilen yağlar diğer işlenmiş yağlara göre daha yüksek oksidasyon stabilitesi göstermiştir.(Gharbia et al., 2000)

Susam tohumları bir elektrik fırın kullanılarak farklı sıcaklıklarda (180 - 220 °C) kavrulmuş ve doğal antioksidanlar araştırılmıştır. Bütün sıcaklıklarda 25 dakika ısıtmadan sonra gama tokoferol orijinal değerlerinin % 80 nini korumuştur. Kavurma sıcaklığı ne kadar yüksek ve süre ne kadar uzun olursa sesamolin ve sesamindeki azalma o kadar çok olmuştur. Diğer taraftan sesamol kavrulmamış tohum yağında çok düşük seviyede (3,2 mg/kg) tespit edilmiştir; 180 ve 220 °C de 25 dakika kavurma işleminde sırayla 18 - 25 kat artmıştır. Diğer bitkisel yağlarla kıyaslandığında susam yağının yüksek stabilitesi lignanlarla birlikte tokoferollere atfedilir (Yoshida et al., 2001).

Chang et al. (2002), susam kabuğunun antioksidan aktivitesini değerlendirmiş ve susam kabuğunda bulunan sesamin ve sesamol'ü yüksek basınç sıvı kromatografisi kullanarak analiz etmiştir. Susam kabuğunun etanolik ekstraktlarında (EESC) gama tokoferol ve sesamol belirlenmemiştir. Sesamol'ün bulunmaması veya iz miktarlarda bulunmasının kavrulmamış susamın kullanılmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. EESC de hem sesamin hemde sesamolin bulunmasına rağmen yapısal olarak antioksidan potansiyelleri yoktur. Bununla birlikte sesaminol ve sesamol'ün kızartma veya kavurma işlemleri sırasında oluşabileceği belirtilmiştir. 1.0 mg EESC nin (% 91,4) antioksidan aktivitesi 1,0 mg tokoferole (% 90,5) eşit fakat 1,0 mg bütillendirilmiş hidroksianisolden (% 98,6) daha düşük bulunmuştur.

Lignan glikozitlerinin doğal ekstraktlarında γ -tokoferol, sesamol ve sesaminol gibi doğal antioksidanlar tespit edilememiştir. Yağı ayrılmış susam unundan elde edilen lignan glikozitlerinin doğal ekstraktında sesamin 6,30 mg/g ve sesamolin 3,98 mg/g bulunmuştur. Esmer susamın

en çok bulunan lignan glikozitleri; sesaminol triglikozit ve sesminol diglikozit'dir. Her ikisi de DPPH (2,2-difenil-1-piril-hidrazil) serbest radikallerini tutma etkisine ve LDL oksidasyonunun inhibisyonuna karşı antioksidan aktivite göstermemiştir (Shyu and Hwang., 2002).

Tokoferoller ve susam lignanları özellikle gama tokoferol, sesaminol ve 6-episesaminol susam yağı ekstraktlarının antioksidan aktivitesinden sorumludurlar. Fenolik hidroksil grup taşıyan lignanları (sesaminol ve 6-episesaminol gibi) yüksek oranda taşıyan susam yağı ekstraktlarının taşımayanlara göre çok daha yüksek radikal yakalama aktivitesinin olduğu belirtilmiştir. Susam yağının lignan içeriği susam yağı ekstarktında, susam yağı deodorize ekstraktta ve sesaminolce zenginleştirilmiş susam ekstraktında 6-episesaminol, sesamin, sesaminol, sesamol ve sesamolin miktarları araştırılmıştır. Bütün ekstraktlarda sesamin en baskın lignanken sesamol sadece iz miktarda belirlenebilmiştir (<5 mg/kg). Ham yağda sesamol belirlenemezken susam yağı deodorize ekstraktında ve sesaminolce zenginleştirilmiş susam ekstraktında sırayla 6-episesaminol ;14 - 170 g/kg ve sesaminol 7 - 254 g/kg ekstrakt, olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte sesaminol diglikozit ve triglikozitler gibi lignan glikozitler susam yağı ekstraktında tespit edilememiştir. Diğer taraftan sesaminolce zenginleştirilmiş susam yağı ekstarktı daha yüksek miktarda 6-episesaminol ve sesaminol içermektedir. Bunun nedeni de asit katalizörlüğünde sesamolinin dönüşümüdür. Susam yağı ekstraktının ve susam yağı deodorizer destilat ekstraktının yüksek basınç sıvı kromatografisinde belirlenen toplam tokoferol içeriği sırayla 123 mg/kg ve 15842 mg/kg'dır. Bütün ekstraktlarda gama tokoferol en baskın tokoferol izomeridir. Beyaz ve kahverengi susam tohumlarından elde edilen kavrulmamış yağda susam yağı ekstraktına göre daha fazla total tokoferol içeriği belirlenmiştir (sırayla 404 ve 540 mg/kg).(Datcher et al., 2003)

Suja et al. (2004b), susam kekinin lignan içeriğini yüksek basınç sıvı kromatografisinde analiz etmiştir. Susam keki sesamol (22.677ppm)

ve sesamin (12.504 ppm) içerir. Ayrıca Lignan glikozitleri sesaminol diglikozit (6.506 ppm) ve sesaminol triglikozitleri (6.792 ppm) içerir. Susam keki ekstraktlarının soya, ayçiçeği ve safran yağı gibi bitkisel yağların içerdiği doymamışlık oranına sahip olduğu ve tokoferol miktarından bağımsız olarak sentetik antioksidanların yerine kullanılabilmesi bulunmuştur. Susam ekstraktları düşük konsantrasyonlarda sentetik veya yağlarda kullanılan diğer doğal antioksidanlara nazaran antioksidan etki yönünden daha güçlüdür.

2.1. Antioksidan Etki

Serbest radikallerin neden olduğu oksidasyonu önleyen ve serbest radikalleri yakalama ve stabilize etme yeteneğine sahip maddelere antioksidan adı verilir (Eliot,1999).

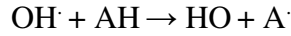
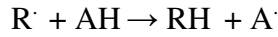
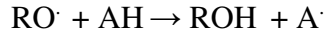
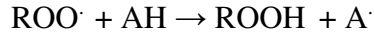
Antioksidan maddeler başlıca altı mekanizma ile çalışırlar. Antioksidanlar; oluşan serbest radikalleri toplayıcı ve giderici etkileri ile bağlayarak veya kararlı hale getirerek; zincir kırıcı etki ile serbest radikal üreten kimyasal reaksiyonları durdurarak; baskılayıcı etki ile reaksiyon hızını azaltarak; onarıcı etki ile lipid, protein ve DNA gibi yapılarda oluşmakta olan biyolojik moleküler hasarı rejenere ederek; hücresel kinaz kayıplarını önleyip oksidasyon reaksiyonlarını durdurarak; organizmadaki SOD gibi antioksidan enzimler ile enzimatik olmayan antioksidanların sentezini artırarak etki gösterirler (Dündar&Aslan,1999).

Antioksidanlar ;

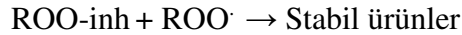
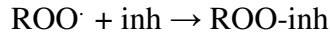
- Otooksidasyonun başlangıç basamağında mevcut radikallerle reaksiyona girer ve serbest radikal oluşumunu engelleyerek otooksidasyon reaksiyonunu geciktirirler.

- Hidrojen verici veya serbest radikal yakalayıcısı gibi davranarak zincir reaksiyonunun ilerlemesine engel olurlar.

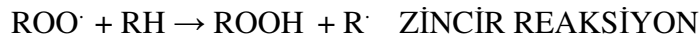
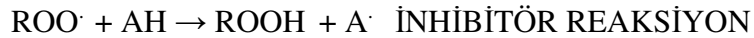
AH; Antioksidan ilk olarak ROO \cdot (peroksi) radikali ile reaksiyona girer.



ROO \cdot Radikali ile inhibitör arasında bir kompleks oluşabilir. Kompleksle diğer bir ROO \cdot Radikali stabil ürünler oluşturur.



Antioksidanların etkinliğini açıklayan bir diğer teoride inhibitör reaksiyonla zincir reaksiyon arasındaki rekabettir.



Yağların oksidasyon stabilitesinde yağ asitlerinin bileşimi ve antioksidan içerikleri önemli rol oynar. Susam yağının antioksidan etkisi tohumun kavrulmuş ya da kavrulmamış olmasına göre değişiklik gösterir. Kavrulmuş tohum yağının antioksidan etkisi kavrulmamış tohum yağına göre çok daha fazladır. Taze kavrulmuş susam tohumu yağındaki esas aktif bileşik γ -tokoferoldür fakat 1-2 saat kızartma sıcaklığında ısıtmadan sonra kavrulmuş susam tohumu yağında yüksek miktarlarda bulunan sesamolünin hidrolizi sonucu oluşan sesamol aktif hale gelir. Ayrıca antioksidan madde olan ve sesamolden kavurma sırasında oluşan iz miktarda sesamol dimeri de antioksidan aktiviteye katkıda bulunur (Fukuda et al., 1986b).

Susam yağının antioksidan aktivitesi susam tohumu çeşidine göre değişiklik gösterir. Yapılan çalışmalarda siyah tohumdan elde edilen susam yağının antioksidan aktivitesinin beyaz çeşitlere nazaran daha güçlü olduğu belirtilmektedir (Hu et al., 2004).

Yağın yüksek oksidatif stabilitesinin, susam tohumunda bulunan lignanlar, tokoferoller, steroller ve kavurma işlemi ile ortaya çıkan kahverengi bileşiklerin sinerjik etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

2.1.1. Tokoferollerin antioksidan etkisi

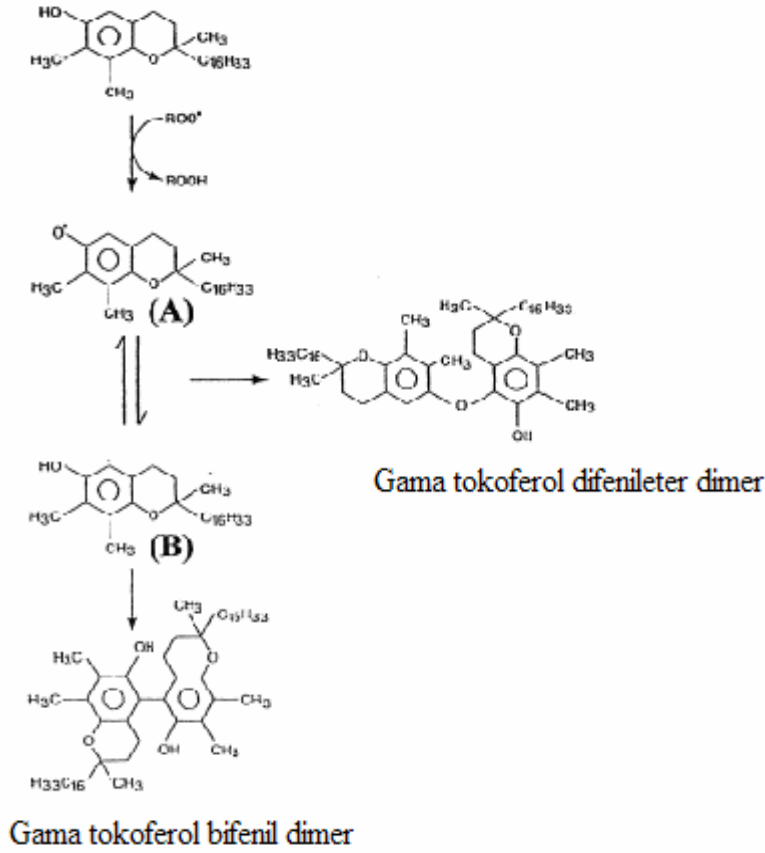
Tokoferollerin antioksidan etkisi; lipit radikallerine fenolik hidroksit gruplarının hidrojenlerini verme yeteneğine atfedilir. Lipit antioksidan olarak tokoferoller peroksit radikali ile reaksiyona girerek zincir reaksiyonunu kırarlar. Tokoferol homologlarının E vitamini aktiviteleri ile antioksidan aktiviteleri ters ilişkilidir. E vitamini aktivitesi alfa, beta, gama, delta şeklinde sıralanırken antioksidan aktivite delta, gama, beta, alfa şeklinde sıralanır (Campbell et al., 2003)

Bu bileşiklerin antioksidan aktiviteleri sıcaklık ve ışıktan etkilenir ve birbirleriyle kıyaslandıklarında verimlilikleri de değişir.

Oda sıcaklığında tokoferoller ve tokotrienoller fenolik gruplarından radikal gruba hidrojen vererek ve serbest radikal zincir kırma reaksiyonunda rol alarak serbest radikalleri stabilize ederler.

Tokoferol bir hidrojenini radikale verdiğinde tokoferil yarı kinon radikali oluşur. Antioksidan özelliğe sahip olmayan bu bileşik yüksek sıcaklıklarda reaksiyonun ileri safhalarında farklı etkiler gösterir. Tokoferil yarı kinon serbest radikalleri arasındaki reaksiyonlar antioksidan özelliğe sahip 2 tokoferil dimerinin oluşumuna neden olur. (Şekil 2.1; B + B; gama tokoferol bifenil dimer, A + B; gama tokoferol eter dimer)

Kızartma işlemi sırasında alfa tokoferol 4 tane oksidasyon ürünü oluşturur. Bunlardan da sadece alfa tokoferol-eten-etan dimer antioksidan özellik gösterir. Hafif atmosferik oksidasyon koşullarında bazı tokoferollerin heterosiklik zincirleri açılır ve α -tokokinon gibi antioksidan aktivite göstermeyen bileşiklerin meydana gelmesine neden olur. Aynı koşullarda γ -tokoferol kısmi olarak 5,6-kinona dönüşür. (T.Altuğ,2001)

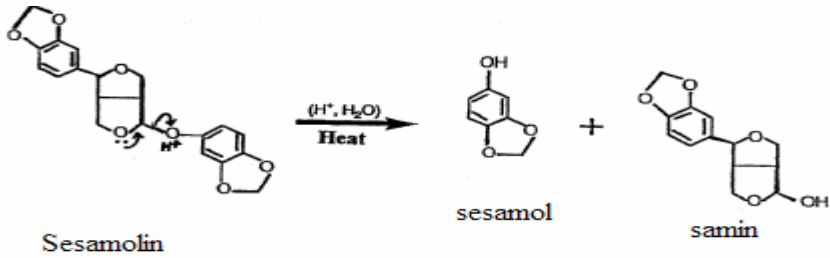


Şekil 2.1: Gama tokoferolün zincir kırma reaksiyonu ve 2 antioksidan dimerin oluşumu (Kochhar,2000a)

Tokoferollerin peroksit radikalini tutma oranı alfa tokoferole göre beta ve gama tokoferol için 2 - 3 kat ve delta tokoferol için 1 - 4 kat olarak bildirilmiştir (Yoshida and Tagaki, 1999). Ayrıca alfa tokoferol yüksek konsantrasyonlarda prooksidan özellik gösterebilir (Yoshida et al., 2001).

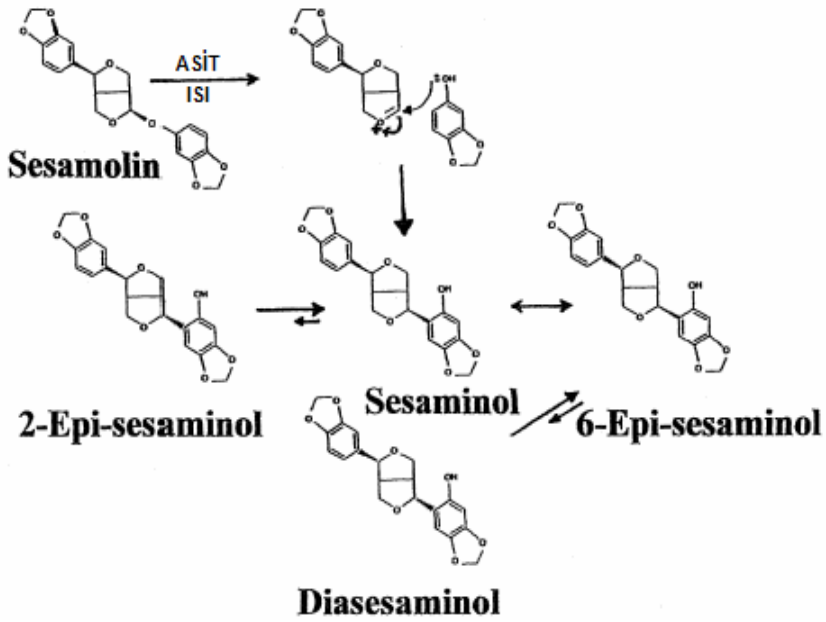
2.1.2. Lignanların antioksidan etkisi

Susam lignanlarının antioksidan etkisi, hidrojen verme yeteneğine ve hidroksil radikallerini tutma etkisine atfedilir. Yapısal olarak sesamin, sesangolin ve 2-episesalatin fenolik grup içermediği için antioksidan etkileri yoktur. Sesamin, vücutta bir veya daha fazla fenolik grup içeren bileşiklerle metabolize olursa in vivo'da antioksidan gibi davranır (Eldin, 1994b). Sesamol içerdiği fenolik hidroksil gruba bağlı olarak oldukça aktif bir antioksidandır. Sesaminol ve sesamol radikal tutucu antioksidan olarak kullanılır. Kızartma işlemi sırasında sesaminol, sesamol, sesaminol ve izomerleri güçlü bir stabiliteye sahiptirler. Gıdaların kızartılması sırasında nem varlığında sesaminol sesamol'e dönüşür. (Şekil 2.2)



Şekil 2.2: Sesaminol'den ısı etkisi ile sesamol oluşumu (Kochhar,2000a)

Isı etkisi ile nem uzaklaştırıldığında bu bileşikler intermoleküler transformasyonla sesaminol ve izomerlerini oluşturmak için C2 karbon bağında birleştirilir. (Şekil 2.3)



Şekil 2.3: Sesamolinden asit etkisi ile sesaminol oluşumu (Kochhar,2000a)

Lignan tip antioksidanlar susam tohumunda hem serbest fenolik bileşikler halinde hemde glikozitlerin aglikon parçaları olarak bulunur (Fukuda et al., 1985).

Fukuda et al. (1986a), Susam lignanlarının antioksidan aktivitelerini Linoleik asit kullanarak Tiyosiyonat metodu ile değerlendirmişlerdir. Çalışmada sesaminol ve episesaminollerin antioksidan aktiviteleri sesamol ve gama-tokoferole eşdeğer bulunmuştur. Aynı araştırmacılar başka bir çalışmada (1986b) susam lignanlarının antioksidan aktivitelerini sıcaklık değişimine bağlı olarak

değerlendirmişlerdir. Mısır özü yağı ile yapılan çalışmada Tiyobarbitürik asit metodu kullanılmış ve depolama sırasında sesamolinden ısıtmanın etkisi ile oluşan sesamolün güçlü antioksidan etki gösterdiğini belirtmişlerdir.

Dachtler et al. (2003), susam lignanlarının antioksidan aktivitelerini acılaşıma testi ve Toroloksa eşdeğer antioksidan kapasite tetsti (TEAC) ile değerlendirmişlerdir. Çalışmada, sesamin ve sesamolin'nin antioksidan aktivite göstermediği buna karşın sesamol ve sesaminol'ün güçlü bir antioksidan aktivite gösterdiği belirtilmiştir.

Suja et al. (2004a), susam lignanlarının DPPH radikalini tutma kapasitelerini tokoferol ve BHT (Bütillendirilmiş Hidroksi Toluen) ile kıyaslamışlardır. Denemelerde en güçlü antioksidan aktiviteyi sesamol göstermiş ve bunu alfa-tokoferol, sesamol dimer, BHT ve sesamolin takip etmiştir.

Suja et al. (2004b), Susam küspesinin metanolik ekstraktlarının (lignanlarının) ayçiçek yağı, soya yağı ve kolza yağlarında antioksidan aktivitelerini değerlendirmiştir. Çalışmada susam lignanlarının 60 °C'de depolamada farklı konsantrasyonlarda peroksit, dien ve p-anisidin değerlerini düşürdüğü bulunmuştur. Çalışmada ayrıca susam ekstraktlarının düşük konsantrasyonlarda, sentetik (BHT) ve diğer doğal antioksidanlara göre daha etkili olduğu belirtilmektedir.

Fukuda et al. (1986b), 0,5 g/kg sesamol ilavesinin bütün konsantrasyonlarda gama tokoferolün antioksidan aktivitesini arttırdığını rapor etmişlerdir. Kajimoto et al. (1992), sesamolün yağlardaki tokoferolün termal bozunması üzerinde koruyucu etkisinin olduğunu bulmuştur.

2.2. Antioksidan Etki Gösteren Bileşikler

2.2.1. Tokoferoller

Ham susam yağında çoğunlukla 400 - 700 mg/kg gama tokoferol bulunur. Susamda tokoferol homologları başlıca (% 96-98) gama tokoferol, az miktarda alfa ve delta tokoferoldür (% 2-3) (Kochhar, 2000b). Beta tokoferol belirlenememiştir. Biyolojik sistemlerde gama tokoferol'ün E vitamini aktivitesi alfa tokoferole göre daha düşük olmasına rağmen yağlarda güçlü antioksidandır. (Yoshida et al., 1995)

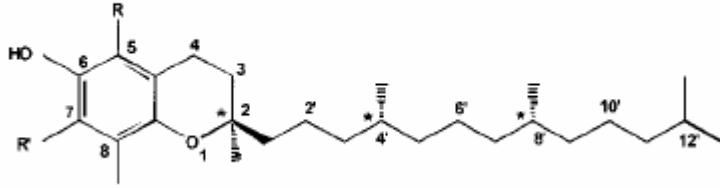
Vitamin E aktivitesi gösteren bileşikler tokol veya tokotrienol çekirdeğine sahiptir. Her iki çekirdekte de 6-hidroksi kroman aromatik halkası bulunur. Şekil 2.4'de de görüldüğü gibi tokoferol ve tokotrienolü birbirinden ayıran 13 karbonlu yan zincirdeki çift bağların varlığıdır. Tokoferoller R konfigürasyonlarında 2' , 4' ve 8' pozisyonlarında doymuş fitil yan zinciri içerirler. Tokoferoller kromanol halkanın 5' ve 7' pozisyonundaki metil gruplarına göre birbirinden ayrılırlar. (Jiang et al., 2001)

Tokoferollerin bütillendirilmiş hidroksitoluen ve bütillendirilmiş hidroksianisol gibi uçucu özelliğinin olmaması, tersiyer bütihidrokinon gibi kötü kokuya neden olmaması ve lesitin gibi yüksek sıcaklıklarda renk değişimine neden olmaması ısıtılmış yağların kullanımında önem kazanmıştır (Yoshida et al., 1999).

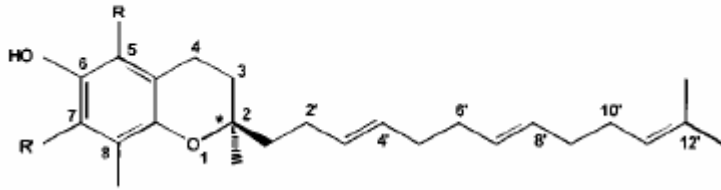
Tokoferollerin kanser ve kalp hastalığı gibi yaşlılığa bağlı olarak ortaya çıkan hastalıkların önlenmesinde önemli bir rolü vardır. Deney hayvanlarıyla yapılan çalışmalarda gama-tokoferol alımının plazma tokoferol seviyesini arttırdığı ve tokoferolün E vitamini aktivitesini etkilediği bulunmuştur. Klinik çalışmalar alfa tokoferol tüketiminin

prostat kanseri ve kalp hastalıklarını koruduğunu göstermiştir. (Cooney et al., 2001)

RRR-Tokoferol



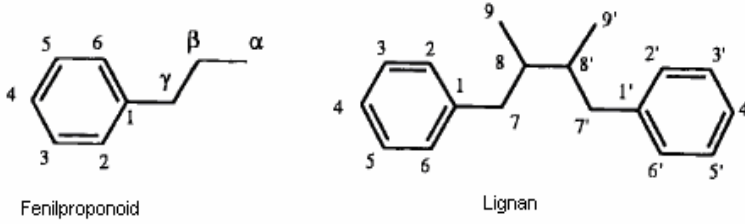
R-Tokotrienol



Şekil 2.4: α - tokoferol: R; CH₃, R'; CH₃: 5,7,8-trimetil tokol, β - tokoferol: R; CH₃, R'; H: 5,8-dimetil tokol, γ - tokoferol: R; H, R'; CH₃: 7,8-dimetil tokol, δ - tokoferol: R; H, R'; H: 8-metil tokol (Jiang et al. 2001)

2.2.2.Lignanlar

Bitkilerde 2 tane fenilproponoid (C6-C3) ünitesi birbirine β - β' bağı ile bağlandığında lignan adını alır ve lignanlar polifenolik bileşiklerdir (Moss 2000). İnsan ve hayvanlarda esterojen benzeri özellik gösterdikleri için fitoestrogenler olarak da tanımlanırlar.



Şekil 2.5; Fenilproponoid ve lignanın kimyasal formülü (Moss, 2000)

1927'de Robinson et al.; Birçok doğal üründe fenil propanoid (C6-C3) ünitesinin bulunduğunu ve bunların şinamik asit türevleri olduğunu ileri sürmüşlerdir. Daha sonra 1936'da Haorth; Fenil propanoid (C6-C3) ünitesinden türeyen ve β - β' bağı ile bağlı bileşiklerin lignan olarak isimlendirilmesini önermiştir (Moss, 2000).

Hearon ve Macgregor (1961);

Lignanları 5 ana sınıf ve alt guplarına ayırmışlardır.

1.1,4-Diarilbütan türevleri

2. 2,3-Dibenzilbutirolakton türevleri

3.Tetrahidrofuran türevleri

4. Tetrahidrofurofuran türevleri

5. 4-Ariltetrahidronaftalin türevleri

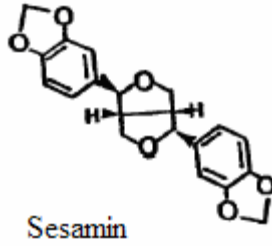
Bitkisel liganlar gıda olarak tüketildiğinde vücutta bakterilerin etkisi ile memeli liganları olarak bilinen enterodiol ve enterolaktonlara dönüşürler. Yapılan çalışmalarda liganların hormonlara bağlı kanser türlerine (göğüs, prostat vb.) karşı koruma yaptığı ve tümör hücrelerinin büyümesini engelledikleri bulunmuştur (Rafaelli et al., 2002).

Antioksidan özellik gösteren liganlar; Secoisolariciresinol ve Secoisolariciresinol diglikozit, Matairesinol, Lariciresinol, İsolariçiresinol, Pinoresinol, Nordihidroguaiaritik asit (NDGA), Conidendrin ve Furofuran (susam liganları; sesamol ve sesaminol) liganlardır (Meagher et al., 1999; Mazur, 2000). Liganlar, özellikle lifçe zengin gıdalarda bulunur. Yağlı tohumlardan keten tohumu ve susam tohumu zengin ligan içeriğine sahiptir. Secoisolariciresinol, secoisolariciresinol diglikozit ve matairesinol keten tohumunda yüksek oranda bulunur (Eliasson et all.2003). Susam liganları başlıca sesamin ve sesaminol olmak üzere sesamol, sesamol dimer, sesaminol, sesaminol, sesaminol glikozitler, pinoresinol glikozitler, sesaminol glikozitler'dir. Susam yağında bulunan ligan tip antioksidanlar yağda çözünür ve suda çözünür olmak üzere 2 türdür (Osawa 1999).

2.2.2.1.Sesamin

Sesamin {2,6-bis-(3,4-metilendioksi fenil-cis-3,7-dioksabisiklo-[3.3.0]oktan)} susam yağının sabunlaşmayan kısmının ana bileşimidir. Sesaminin kaba kimyasal formülü $C_{20}H_{18}O_6$ 'dır. Susam liganlarının başlıca bileşimidir. Fenolik fonksiyonu olmadığı için antioksidan etkisi yoktur. Bununla birlikte vücutta bir veya daha fazla fenolik gruplu

bileşiklere metabolize olursa in vivoda antioksidan görevi görür. (Nakai et al., 2003) Susam lignanlarından özellikle sesaminin fizyolojik olarak lipit metabolizması üzerine $\Delta 5$ -doymamış aktiviteyi inhibe edici, HMG-CoA (Hidroksimetilglutaril CoA) reduktaz aktiviteyi inhibe edici ve damar hücrelerinde CoA kolesterol açıl transferaz (ACAT) aktiviteyi inhibe edici özelliği vardır (Datcher et al., 2003). Ayrıca Sesamin hipertansiyon ve alerji önleyici etki gösterir (Jeng and Hou, 2005).



Şekil 2.6: Sesaminin yapısal formülü (Kochhar 2000b)

2.2.1.2 Sesamolin

Sesamolin {2-(3,4-metilendioksi fenil)-6-(3,4-metilendioksifenoksi)-cis-3,7-dioksabisiklo-[3.3.0]oktan} susam yağının sabunlaşmayan kısmında yüksek oranda bulunur. Tek başına antioksidan aktivitesi yoktur. Sesamolin rafinasyon ve kızartma sırasında 2 fenolik antioksidan olan sesamol ve sesaminol'in oluşumundan sorumlu olduğu için susam yağında yüksek oranda bulunması istenen bir bileşiktir (Eldin, 1994b).

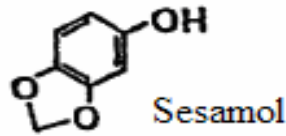


Şekil 2.7: Sesamolün yapısal formülü (Kochhar 2000b)

2.2.2.3.Sesamol

Sesamol (3,4-metilen-dioksi fenol) potansiyel bir fenolik antioksidandır ve ham susam yağında iz miktarda bulunur. Tohumun kavrulması, kızartılması ve hidrojenasyon işlemleri sırasında sesamolinden sesamol oluşur (Yoshida et al.,1999). Sesamol ve sesamol dimerleri içerdikleri fenolik hidroksil gruba bağlı olarak oldukça aktiftir ve susam tohumunun en önemli antioksidan bileşiğidir.

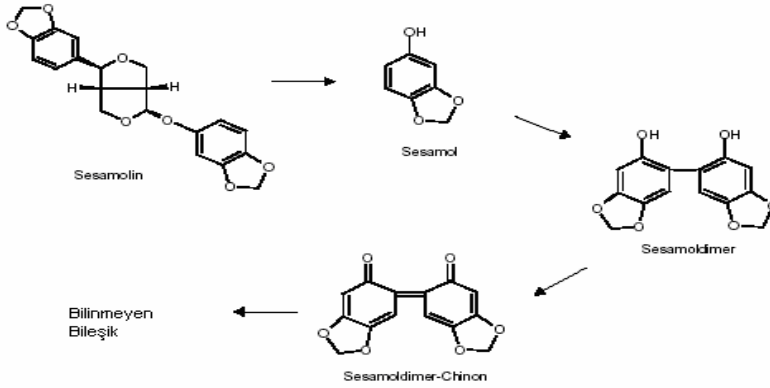
Sesamol'ün toksik olmaması, hem sulu hemde yağlı sistemde çözünebilmesi ile birlikte serbest radikal tutucu etkisi ve yüksek pişirme sıcaklıklarına dayanıklı olması nedeniyle yemeklik yağlar için iyi bir antioksidandır (Joshi et al., 2005).



Şekil 2.8: Sesamol'ün yapısal formülü (Kochhar 2000b)

2.2.2.4. Sesamol dimer

Isı etkisi ile sesamolin yıkıma uğrar ve sesamol serbest hale gelir. Bu sırada sesamol dimerler ve sesamol dimer-kinon oluşur. Sesamol dimer ham yağda sesamolden daha güçlü antioksidan özellik gösterir (Kikugawa et al., 1983). Bu antioksidan aktivite sadece kavrulmuş tohum yağında görülür. Bunların yapıları BHA (Bütillendirilmiş Hidroksi Anisol) içeren aktive edilmiş yağda oluşan BHA'nın dimerik bileşenlerine benzetilmektedir. Susam yağında yapılan denemelerde bu bileşiklerin varlığı ispatlanamamış ve Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi ile yapılan çalışmalarda sesamol dimerler ve sesamol dimer-kinonun ileri reaksiyona girerek bu bileşiklerle bağlantılı fakat tanımlanamayan yeni bir bileşik oluşturabileceği düşünülmektedir. (Kim, 2001)



Şekil 2.9: Sesamolinden ısı etkisi ile sesamol ve dimerlerinin oluşumu (Kikugawa et al., 1983)

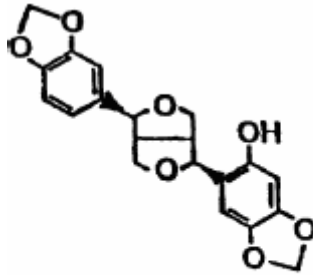
2.2.2.5. Sesaminol

Sesaminol {2-(3,4-metilendioksi-6-hidroksi fenil)-6(3,4-metilendioksi fenil)-cis-3,7-dioksabisiklo[3.3.0]oktan} rafine susam yağında bulunan önemli bir antioksidandır.

Sesaminolün kimyasal formülü $C_{20}H_{18}O_7$ 'dir. Moleküler formülüne bakıldığında sesamolin tip lignan olduğu düşünülse de Proton nükleer manyetik rezonans (H-NMR) spekturumunun sesamin spektrumuna benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Fukuda et al.,1986a; Nagata et al., 1987).

Rafine yağda baskın bir antioksidan olan sesaminol susam tohumunda iz miktarda bulunur. Susam yağının kimyasal rafinasyonu ve ağartma işlemleri sırasında sesamolin sesaminol'e dönüşür. Yağlı sistemlerde sesamolinin sesaminole dönüşümü asit katalizörün etkisi ile olur ve buda C-C bağında parçalanma ve biçim değişikliğini içerir. (Fukuda et al., 1986b)

Sesaminolün 3 epimeri vardır. Bunlar; 6-episesaminol, 2-episesaminol ve diasesaminoldür. Sadece sesaminol ve 6-episesaminol stabildir. Diasesaminol ve 2-episesaminol kararsızdır ve moleküller arası değişime bağlı olarak 6-episesaminol ve sesaminol'e dönüşme eğilimindedir. (Datcher et al., 2003) Sesaminol ve epimerleri antioksidan aktivite gösterir. Sesaminol ve glikozitlerinin yüksek sıcaklıklara dirençli ayrıca kokusuz, renksiz ve tatsız olması nedeniyle gıdalar için iyi bir antioksidandır.

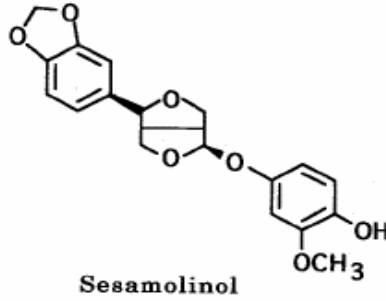


Sesaminol

Şekil 2.10: Sesaminol'ün yapısal formülü (Kochhar 2000b)

2.2.2.6. Sesamolinol

Sesamolinolün kaba kimyasal formülü $C_{20}H_{20}O_7$ 'dir. Sesamolin tipi lignandır ve tetrahidrofufuran ile C6'da bir aril grup, C2'de bir ariloksi grup bulundurur (Osawa et al.,1985). Yağlı sistemde sesamolinol'ün aktivitesi sesamol kadar güçlü değildir.



Şekil 2.11: Sesamolinol'ün yapısal formülü (Kochhar, 2000b)

2.2.2.7. Lignan glikozitleri

Lignan glikozitleri sesaminol glikozitler, pinoresinol glikozitler ve sesamolinol glikozitlerdir. Lignan glikozitleri hidrofilik antioksidantlardır. Lignan glikozitleri yağı alınmış susam ununda gözlenirken susam yağında belirlenememiştir. DPPH serbest radikallerini tutma etkisine ve LDL oksidasyonunun inhibisyonuna karşı antioksidan aktivite göstermezler. (Shyu and Hwang, 2002)

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma 2004-2005 yılları arasında Ege Üniversitesi Mühendislik fakültesi Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Gıda Kimyası Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

3.1 Materyal

Çalışmada Türkiye’de yetiştirilen susam çeşitlerinin tohumlarından elde edilen yağlar kullanılmıştır. Susam çeşitleri Türkiye’de üretimi yapılan kurumlardan (Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü ve Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü) ve yerel üreticilerden temin edilmiştir.

Tahin imalatında kullanılan susamlardan elde edilen yağlar tahin üretimi yapan firmalardan temin edilmiştir.

Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsünden Özberk 82, Muganlı 57, Baydar 2001 ve Gölarmara susam çeşitleri, Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsünden Kesput 99, Osmanlı 99, Cumhuriyet 99, Orhangazi 99 ve Tan 99 susam çeşitleri temin edilmiştir. 3 farklı yerel üreticinin Hindistan’dan ithal etmiş olduğu aynı partinin kavrulmamış, işlenmiş (kabuğu ayrılmış ve kavrulmuş), natürel (kabuğu ayrılmamış), simitlik, kavrulmuş susam çeşitleri ve 2 firmadan tahin temin edilmiştir. Ayrıca bir yerel üreticiden Manisa ilinde yetiştirilen işlenmiş susam ile Demirci, Gördes ve Sındırgı susamlarının karışımının kavrulmuş ve kavrulmamış tipleri temin edilmiştir.

Analizlerde Kromatografik saflıkta sarf malzemeleri kullanılmıştır. Bunlar; - Kloroform- Metanol- Hekzan- İzopropil alkol- distile su’ dur.

3. 2. Metod

Susam yağı örnekleri susam tohumlarından soğukta ekstraksiyon yöntemi ile yağı ayrıldıktan sonra kahverengi şişelere konularak analize hazır hale getirilmiştir. Susam yağlarındaki antioksidan özellik gösteren tokoferol ve lignanlar Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisinde (HPLC) nitel ve nicel olarak belirlenmiştir.

Eldin et al. (1994a), ince tabaka kromatografisi, gaz kromatografisi, gaz kromatografisi/kütle spektrometresi ile normal ve zıt faz Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi kullanarak farklı susam türlerinde lignan analizleri yapmışlardır. Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi yöntemi kullanıldığında susam yağları cihaza direk enjekte edildiği için lignanların kantitatif analizlerinde kullanılan basit ve hızlı bir yöntem olduğu belirtilmektedir. (Eldin et al., 1994a)

3.2.1 Susam yağının ekstraksiyonu

Susam tohumlarından soğukta ekstraksiyon yöntemi ile yağ elde edilmiştir. Bu amaçla 100 gr susam tohumu tartılarak 100 ml kloroform-metanol (2:1 v/v) çözeltisi ile blenderda öğütülür ve lipitsiz filtre kağıdından filtre edilir. Karışım üç kez 100 ml kloroform-metanol (2:1 v/v) çözeltisi ile ekstrakte edilir. Ekstraktlardaki çözgen vakum altında evaporatörde uzaklaştırılır. (Yoshida, 2001)

3.2.2. Tokoferollerin HPLC ile tayini

Tokoferollerin analizi, Hewlett Packard 1050 model (HP 1050 series) Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC) kullanılarak Carpenter (1979) yöntemine göre gerçekleştirilmiştir. Yağlar 1/10 oranında %1 izopropil alkol içeren hekzanla seyreltilip filtre edilerek

Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisine enjekte edilmiştir. Alfa, gama ve delta tokoferol miktarları, standart kalibrasyon eğrilerinin pik alanlarına dayanılarak hesaplanmıştır.

Çalışma Koşulları

Kolon: 30 cm x 3,9 mm i.d. μ -porasil kolon

Dedektör: 295 nm UV dedektör

AUFS (hassasiyet): 0,5

Akış hızı: 0,5 ml/ dakika

Çözgen: % 1 izopropil alkol içeren n-hekzan

3.2.3. Lignanların HPLC ile tayini

Lignanların analizi, Hewlett Packard 1050 model Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisinde gerçekleştirilmiştir. Yağlar milipore filtreden geçirilerek direkt Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisine enjekte edilmiştir. (Fukuda et al., 1986a)

Çalışma Koşulları

Kolon: 250 x 7,75 mm Kromasil 100-10 C18 kolon

Dedektör: 290 nm UV dedektör

AUFS (Hassasiyet): 0,3

Akış hızı: 2 ml/ dakika

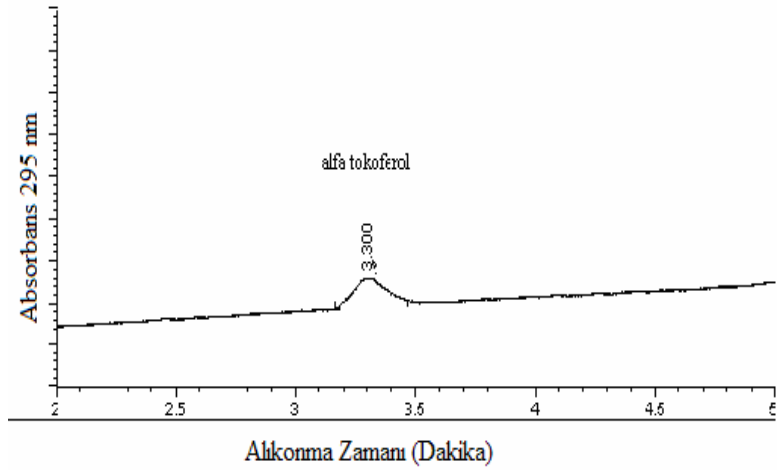
Çözgen: metanol-su (7:3 v/v)

4.GENEL SONUÇLAR

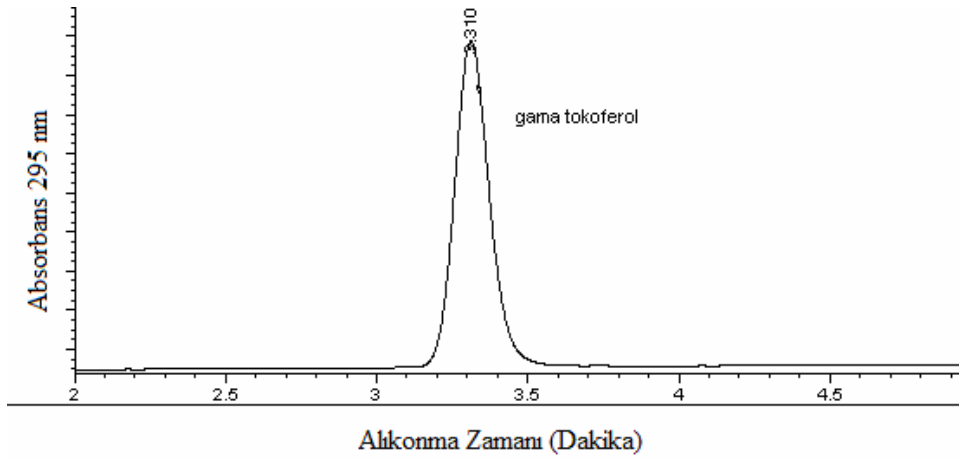
4.1. Tokoferoller

Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi kullanılarak susam yağında bulunan alfa, beta, gama ve delta tokoferoller kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmiştir.

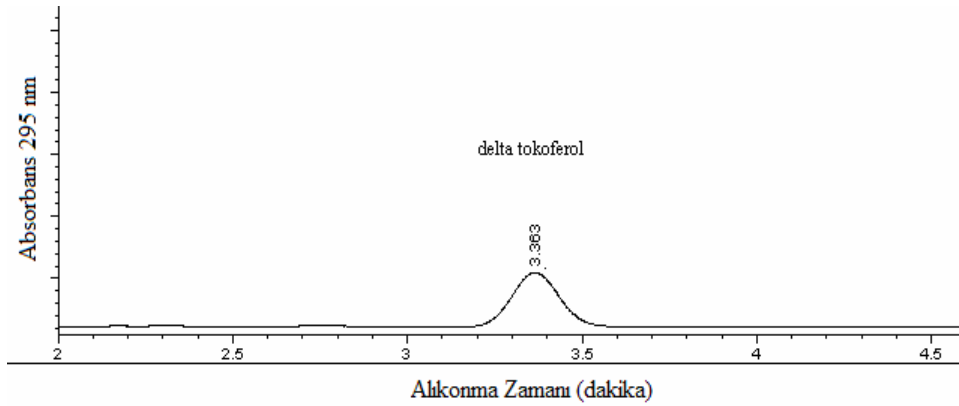
Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3' de sırayla alfa, gama ve delta tokoferollerin standartları verilmiştir.



Şekil 4.1: Alfa tokoferol standardı; 10 µl enjeksiyon

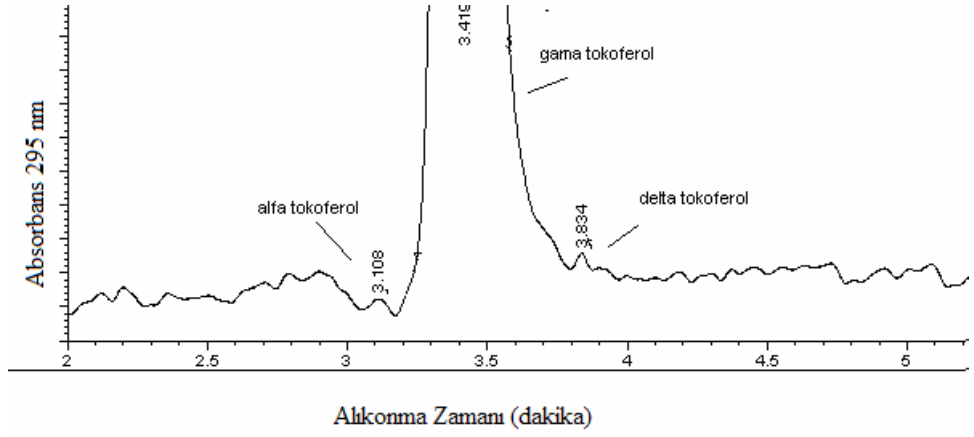


Şekil 4.2: Gama tokoferol standardı: 20 µl enjeksiyon

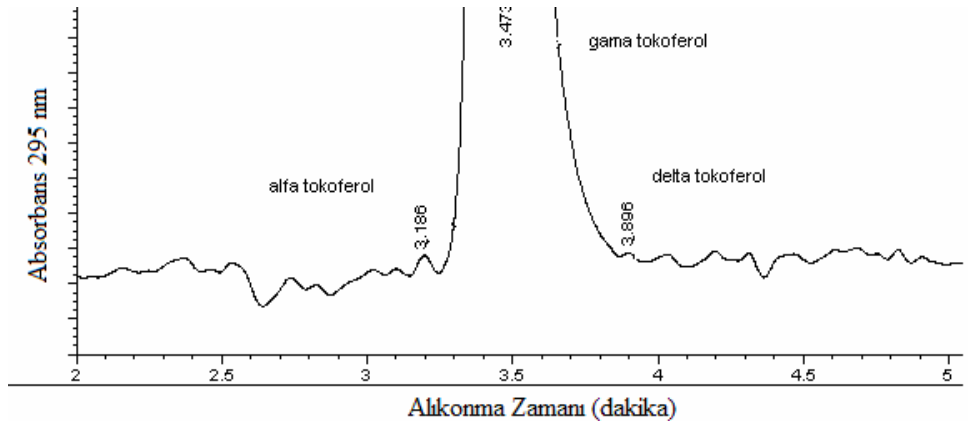


Şekil 4.3 : Delta tokoferol standardı: 20 µl enjeksiyon

Analizi yapılan susam tohumu yağ örneklerinden ikisinin HPLC kromatogramları şekil 4.4 ve 4.5’de verilmiştir. Tokoferollerin HPLC kromatogramlarında çıkış süreleri sırayla alfa tokoferol, gama tokoferol ve delta tokoferoldür.



Şekil 4.4: Beşe kavrulmuş susam tohumu yağının HPLC Kromatogramı



Şekil 4.5: Kesput 99 susam tohumu yağının HPLC kromatogramı

Susam yağında yüksek oranda gama tokoferol, az miktarda delta ve alfa tokoferol tespit edilmiş fakat beta tokoferol belirlenememiştir.

Susam tohumlarından ekstrakte edilen yağların tokoferol içeriği çizelge 4.1’de verilmiştir.

Herhangi bir işleme tabi tutulmamış tescilli (*) susam tohumu yağlarında yapılan çalışmada alfa tokoferol miktarı 3,4 mg/kg ile 8,9 mg/ kg arasında; gama tokoferol 412,8 ile 737,9 mg/ kg arasında; delta tokoferol 8,6 ile 29,7 mg/kg arasında; toplam tokoferol ise 426,1 ile 751,1 mg /kg arasında değişiklik göstermiştir. Ticari firmalardan temin edilen susam tohumlarından elde edilen yağlarda ise alfa tokoferol 1,1 mg/ kg ile 23,0 mg/kg arasında; gama tokoferol 574,3 mg/kg ile 1076,8 mg/kg arasında; delta tokoferol 5,7 mg/kg ile 52,7 mg/kg arasında; toplam tokoferolde 588,4 mg/ kg ile 1104,3 mg/kg arasında değişen değerlerde belirlenmiştir.

Tokoferollerin yüzdesel dağılımı çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde alfa tokoferol % 0,1- 3,2; gama tokoferol % 89,4 – 98,9; delta tokoferol ; % 0,5 - 7,4 arasında değişiklik göstermiştir.

Çizelge 4.1: Analizi yapılan susam yağlarında belirlenen tokoferol miktarları (mg/kg)

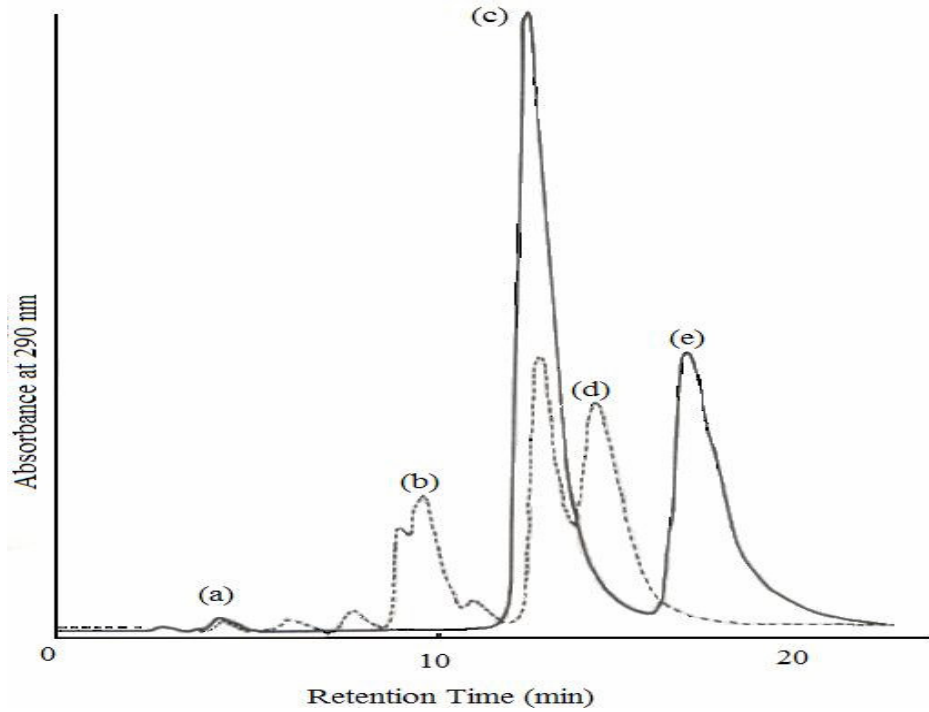
Susam Yağı	Alfa Tokoferol	Gama Tokoferol	Delta Tokoferol	Toplam Tokoferol
Muganlı 57 (*)	4,6	737,9	8,6	751,1
Gölmarmara (*)	7,7	511,4	10,1	529,2
Osmanlı 99 (*)	6,8	539,4	12,3	658,5
Tan 99 (*)	5,7	442,2	20,5	468,4
Cumhuriyet 99 (*)	3,8	412,8	9,5	426,1
Özberk 82 (*)	4,6	705,1	29,7	739,4
Kesput 99 (*)	6,3	713,4	11,0	730,7
Baydar 2001 (*)	8,9	554,9	26,9	590,7
Orhangazi 99 (*)	3,4	509,3	13,9	526,6
Yerel Manisa	5,5	920,6	21,4	947,5
Yerel Kavrulmuş	4,4	574,3	9,7	588,4
Yerel Kavrulmamış	23,0	640,0	52,7	715,7
Ünalan Tahin	4,2	862,6	7,9	874,7
Ünalan Simitlik	1,5	1076,8	26,0	1104,3
Ünalan Tahinlik	1,6	645,3	13,1	660,0
Ünalan Natürel	2,7	866,9	7,3	876,9
Ünveren İşlenmiş	6,5	812,1	10,3	828,9
Ünveren Kavrulmamış	1,2	848,2	22,6	872,0
Ünveren Natürel	6,4	624,1	13,4	643,9
Beşe Tahin	1,1	786,4	12,3	799,8
Beşe Kavrulmuş	4,3	807,5	5,7	817,5
Beşe Kavrulmamış	3,9	870,6	22,5	897,0

Çizelge 4.2: Analizi yapılan susam tohumu yağlarında belirlenen tokoferollerin yüzdesel dağılımı

Susam Yağı	Alfa Tokoferol	Gama Tokoferol	Delta Tokoferol
Muganlı 57 (*)	0,6	98,3	1,1
Gölmarmara (*)	1,5	96,6	1,9
Osmanlı 99 (*)	1,1	96,7	2,2
Tan 99 (*)	1,2	94,5	4,3
Cumhuriyet 99 (*)	0,9	96,9	2,2
Özberk 82 (*)	0,6	95,4	4,0
Kesput 99 (*)	0,9	97,6	1,5
Baydar 2001 (*)	1,6	93,9	4,5
Orhangazi 99(*)	0,6	96,7	2,6
Yerel Manisa	0,6	97,8	2,2
Yerel Kavrulmuş	0,7	97,7	1,6
Yerel Kavrulmamış	3,2	89,4	7,4
Ünalın Tahin	0,5	98,6	0,9
Ünalın Simitlik	0,1	97,5	2,4
Ünalın Tahinlik	0,2	97,8	2,0
Ünalın Natürel	0,3	98,9	0,8
Ünveren İşlenmiş	0,8	98,0	1,2
Ünveren Kavrulmamış	0,1	97,3	2,6
Ünveren Natürel	1,0	96,9	2,1
Beşe Tahin	0,1	98,4	1,5
Beşe Kavrulmuş	0,7	98,8	0,5
Beşe Kavrulmamış	0,4	96,6	2,5

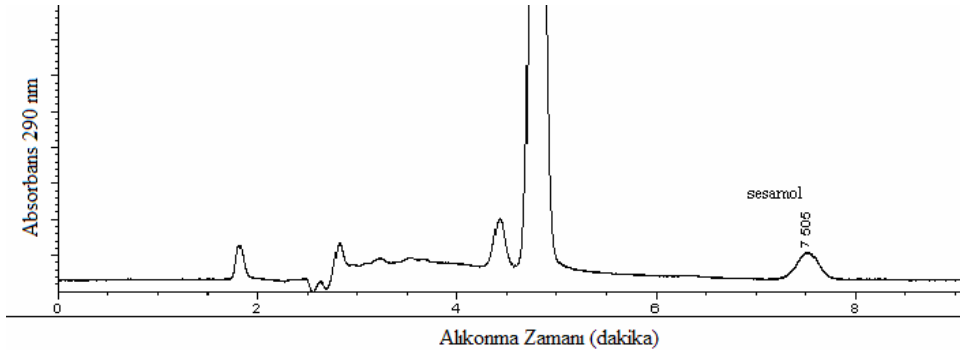
4.2. Lignanlar

Yüksek Basınç Sıvı kromatografisi kullanılarak susam yağında bulunan sesamol kalitatif ve kantitatif olarak tayin edilmiş, örneklerde sesamin, episesamin ve sesamolin varlığının kalitatif tayini Fukuda et al.'in (1986a) rapor ettiği ve şekilde gösterilen kromatogramdan faydalanılarak gerçekleştirilmiştir.



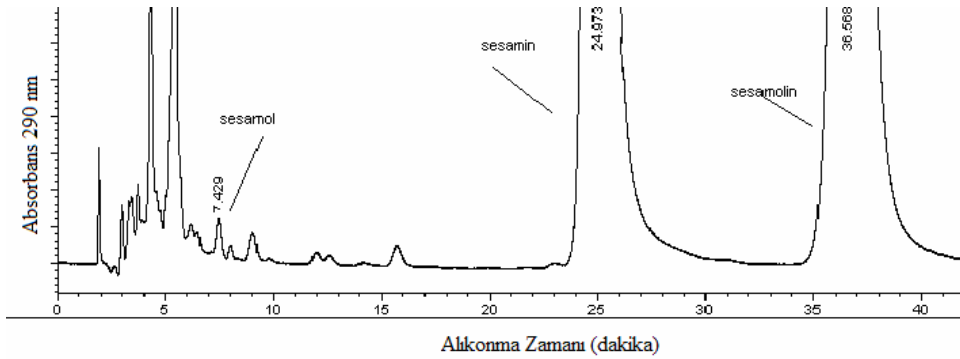
Şekil 4.6: Kavrulmamış susamlardan elde edilen ham ve rafine susam yağının HPLC kromatogramı; Kolon, Devolosil 10-ODS; Çözgen, Metanol:Su (7:3); Akış Hızı 3 ml/dk.; Dedektör, UV 290 nm; -, hamyağ; ..., rafine yağ. a) Sesamol, b) bilinmiyor, c) sesamin, d) episesamin, e) sesamolin (Fukuda et al. 1986a)

Şekil 4.7’de sesamol standardının HPLC kromatogramı verilmiştir.



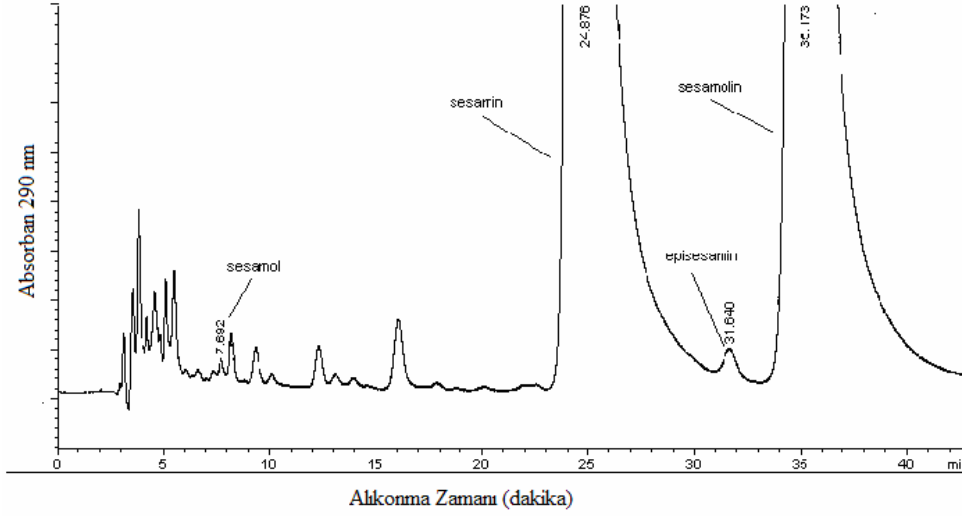
Şekil 4.7: Sesamol Standardının HPLC kromatogramı

Susam tohumu yağı örneklerinin bir kısmına ait HPLC kromatogramları aşağıda gösterilmiştir. Kromatogramlarda yaklaşık 7,5 dakika sonra görünen pik sesamoldür, bunu sırayla sesamin, episesamin ve sesamolin takip eder.

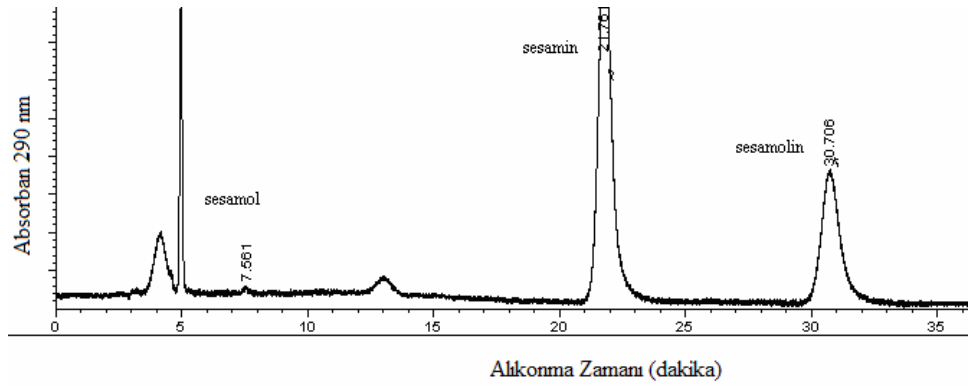


Şekil 4.8 : Ünalın Tahınlık susam yağıının HPLC kromatogramı

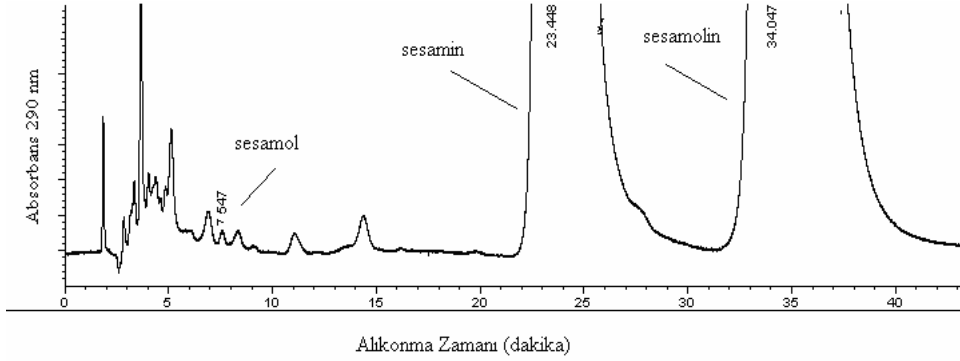
a)



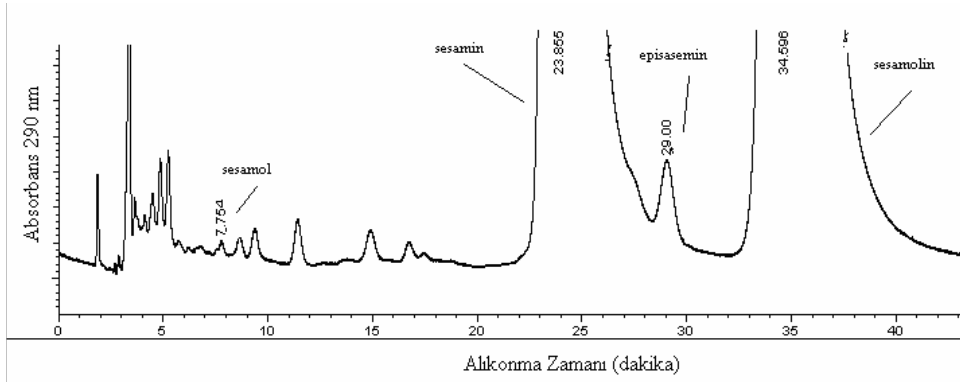
b)



Şekil 4.9a ve b Ünalın Tahin susam yağının HPLC kromatogramı (b şeklinde hassasiyet 2 olarak ayarlanmıştır.)



Şekil 4.10 : Beş Tahin susam yağının HPLC kromatogramı



Şekil 4.11: Üneren Kavrulmamış susam tohumu yağının HPLC kromatogramı

Yapılan çalışmada susam yağında antioksidan özellik gösteren lignan bileşiklerinden sesamol miktarı saptanmıştır. Sesamin, episesamin ve sesamolinin antioksidan özellikleri olmadığı için kantitatif olarak belirlenmemiştir.

Sesamol miktarının belirlenmesinde sesamol standardı esas alınarak hesaplama yapılmış ve bulgular çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Ham susam tohumlarından elde edilen susam yağlarında sesamol miktarı 7,4 ile 38,1 mg/ kg arasında değişiklik gösterirken, işlenmiş ve

kavrulmuş susam tohumu yağlarında bu oran 128,4 mg/kg'a kadar çıkmıştır. En yüksek miktar Ünveren işlenmiş (kabuğu ayrılmış ve kavrulmuş) susam tohumundan elde edilen yağda gözlenirken en düşük miktar Muganlı 57 ve Ünveren naturel susam tohumu yağ çeşitlerinde gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.3: Susam tohumu yağlarında bulunan sesamol miktarları (mg/kg)

Susam Yağı	Sesamol
Muganlı 57 (*)	7,4
Gölmarmara(*)	7,6
Osmanlı 99(*)	21,3
Tan 99(*)	38,1
Cumhuriyet 99 (*)	11,8
Özberk 82(*)	8,8
Kesput 99 (*)	33,9
Baydar 2001 (*)	19,3
Orhangazi 99(*)	16,1
Yerel Manisa	25,2
Yerel Kavrulmuş	54,9
Yerel Kavrulmamış	12,2
Ünalın Tahin	65,8
Ünalın Simitlik	26,3
Ünalın Tahinlik	81,3
Ünalın Natürel	18,3
Ünveren İşlenmiş	128,4
Ünveren Kavrulmamış	17,1
Ünveren Natürel	7,4
Beşe Tahin	35,7
Beşe Kavrulmuş	54,4
Beşe Kavrulmamış	20,1

Susam yağında bulunan sesamin sesamolin ve episesaminin varlığı Fukuda et al. (1986a)'ın rapor ettiği kromatogramdan yararlanarak belirlenmiştir. Bu lignanların toplam alanı yüz kabul edilerek her lignanın yüzde niceliği % alan cinsinden belirlenmiştir. Elde edilen bulgular çizelgede verilmiştir.

Episesamin varlığı çeşitlerde değişiklik göstermekle birlikte, episesamin Ünalın tahinlik, Muganlı 57, Gölarmara, Osmanlı 99, Cumhuriyet 99, Özberk 82, Kesput 99, Baydar 2001, Orhangazi 99, yerel kavrulmamış, beşe kavrulmamış ve beşe kavrulmuş susam tohumu yağ örneklerinde gözlemlenememiştir.

Sesamin, sesamolin, episesamin ve sesamol'un susam yağında bulunma oranları kromatogramlarda belirlenen alanlar kıyaslanarak yüzdesel olarak hesaplanmıştır. Susam tohumu yağ çeşitlerinde bulunan lignanların yüzde bileşimleri çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi susam yağında bulunan başlıca bileşik sesamindir. Susam tohumu yağ çeşitlerinde sesamin oranı (% alan olarak) % 57,50 ile % 85,78 arasında, sesamolin % 14,04 ile % 42,71 arasında, sesamol % 0,01 ile % 0,19 arasında ve episesamin ise bazı çeşitlerde hiç gözlenmezken bazı çeşitlerde % 0,03 ile % 0,61 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Sesamolinin yüzdesel dağılımı incelendiğinde tescilli çeşitlerde nispeten düşük oranda bulunduğu gözlemlenmiştir. Sesamolinin en fazla yerel Manisa çeşidinde, en düşük de Tan 99 çeşidinde bulunduğu belirlenmiştir. Sesaminin ise en fazla Gölarmara çeşidinde en düşük de Yerel Manisa çeşidinde bulunduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.4: Susam tohumu yağında bulunan lignanların yüzde bileşimleri (% alan olarak)

Susam Yağı	Sesamol	Sesamolin	Sesamin	Episesamin
Muganlı 57 (*)	0,01	24,76	75,23	-
Gölmarmara (*)	0,02	14,20	85,78	-
Osmanlı 99 (*)	0,03	19,58	80,39	-
Tan 99 (*)	0,09	14,04	85,35	0,53
Cumhuriyet 99 (*)	0,05	20,55	79,41	-
Özberk 82 (*)	0,02	21,94	78,04	
Kesput 99 (*)	0,04	24,78	75,18	-
Baydar 2001 (*)	0,01	18,06	81,94	-
Orhangazi 99 (*)	0,04	24,67	75,30	-
Yerel Manisa	0,02	42,71	57,04	0,23
Yerel Kavrulmuş	0,04	22,68	77,18	0,10
Yerel Kavrulmamış	0,03	19,62	80,35	-
Ünalın Tahin	0,05	34,80	65,02	0,13
Ünalın Simitlik	0,04	34,42	65,30	0,24
Ünalın Tahinlik	0,19	34,94	64,87	-
Ünalın Natürel	0,02	37,95	61,71	0,32
Ünveren İşlenmiş	0,16	37,52	61,74	0,58
Ünveren Kavrulmamış	0,02	37,73	61,66	0,61
Ünveren Natürel	0,01	42,23	57,50	0,30
Beşe Tahin	0,04	39,10	60,83	0,03
Beşe Kavrulmuş	0,05	38,59	61,36	-
Beşe Kavrulmamış	0,02	39,61	60,37	-

5. TARTIŞMA

5.1. Tokoferoller

Bitkisel yağlarda en önemli ve yaygın olarak bulunan antioksidan bileşikler tokoferollerdir. Susam yağında başlıca γ - tokoferol, δ - tokoferol ve α -tokoferol bulunur. Susam yağında β - tokoferol belirlenememiştir.

5.1.1. Alfa tokoferol

Analizi yapılan susam tohumu yağı örneklerinde alfa tokoferol miktarı 1,1 – 23,0 mg/ kg arasında değişiklik göstermiştir. Örneklerden en az alfa tokoferolü beşe tahin örneğinden elde edilen susam yağı içerirken en fazla alfa tokoferol yerel kavrulmamış çeşidinden elde edilen yağda belirlenmiştir. Yoshida et al. (1994), yaptıkları analizde susam tohumu yağında alfa tokoferol miktarını 8 mg/kg., Cooney et al. (2001) ise alfa tokoferol miktarını 7,4 μ g/g olarak belirlemişlerdir. Yoshida et al. (1995) kavrulmamış kahverengi, siyah ve beyaz susam tohumu yağları ile yaptıkları çalışmada alfa tokoferol miktarını sırayla 6,2, 5,2 ve 3,8 mg/ kg olarak belirlemişler fakat alfa tokoferol kavrulmuş kahverengi ve beyaz susam tohumu yağlarında belirlenememiş, siyah tohum yağında ise 1,2 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Yoshida et al. 1995). Analiz sonucunda elde edilen bulgular literatürde bildirilen değerlerle uyum içindedir.

5.1.2. Gama tokoferol

Susam yağında bulunan tokoferollerden en önemlisi gama tokoferoldür. Analizi yapılan susam yağı örneklerinden tescilli çeşitlerin

(*) 412,8 – 737,9 mg/ kg arasında gama tokoferol içerdiği tespit edilmiştir. Elde edilen sınır değerlerle Yoshida et al.' in (1994) yaptıkları analizde belirlemiş oldukları 576 mg/kg gama tokoferol miktarı ile uyum içindedir. Yoshida et al. (2001), gama tokoferol miktarını susam tohumu yağında 386 mg/kg olarak belirlerken; Cooney et al. (2001) gama tokoferol miktarını 280,9 µg/g olarak bildirmiştir.

Eldin and Appelqvist (1995); Kabuğu ayrılmış ve ayrılmamış tohumlarla yaptığı analizde gama tokoferol miktarını kabuğu ayrılmamış susam tohumundan elde edilen susam yağında 506 mg/kg yağ, kabuğu ayrılmış susam tohumundan elde edilen yağda ise 395 mg/kg yağ olarak belirlemişlerdir.

Analizi yapılan susam yağı örneklerinden özellikle Ünalın tahin, Ünalın simitlik, Ünalın naturel, Ünveren işlenmiş, Ünveren kavrulmamış, Beşe kavrulmuş, Beşe kavrulmamış ve yerel Manisa örnekleri 807,5 – 1076,8 mg/ kg arasında gama tokoferol içermektedir. Susam tohumu yağında 1000 ppm'e kadar gama tokoferol bulunduğu daha önceki çalışmalarda belirtilmektedir (Rechtenbach and Nitz, 2000). Susam yağı örneklerinden gama tokoferol miktarı en az Cumhuriyet 99 yağ örneğinde (412,8 mg/kg) en fazla Ünalın simitlik yağ örneğinde (1076,8 mg/kg) tespit edilmiştir. Konu ile ilgili çalışmalardan elde edilen değerlerle analizini yaptığımız susam yağı örneklerinin bazılarında gama tokoferol miktarının daha yüksek çıkması; tohuma uygulanan ön işlemler, tohumun yetiştirildiği toprak çeşidi, iklim şartları ve tohum çeşitlerinin farklı olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Kavurma işlemi uygulanmış ve uygulanmamış örneklerdeki gama tokoferol miktarları incelendiğinde kavurma işlemi ile gama tokoferol miktarında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Gama tokoferol miktarı susam tohumu yağı örneklerinden yerel kavrulmamış çeşitte 640 mg/kg

dan kavurma işlemi ile 574,3 mg/kg'a; Ünveren kavrulmamış çeşitte 848,2 mg/ kg'dan işlenmiş çeşitte 812,1 mg/kg'a; Beşe kavrulmamış çeşitte 870,6 mg/kg'dan 807,5 mg/kg'a düşmüştür. Kim (2001) yaptığı çalışmada susam tohumuna uygulanan kavurma işleminin 140 °C'de 63,0 mg/100g olan gama tokoferol konsantrasyonunun bozulmaya bağlı olarak artan sıcaklıkla 200 °C'de 38,8 mg/100g' a düştüğünü rapor etmişlerdir. Fukuda et al. (1986b); Kavrulmuş Susam tohumu yağındaki antioksidan bileşiklerin Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisinde analiz etmişler ve gama tokoferol miktarını 33,5 mg/100 g olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca Yoshida et al. (2001) tokoferollerin özellikle gama tokoferolün kavurma işlemi sonucunda % 80 oranında aynı kaldığını rapor etmişlerdir. Yukarıda belirtilen çalışmalar kavurma işlemi ile gama tokoferol miktarında azalma olduğu yönündeki bulgularımızı doğrular niteliktedir.

5.1.3. Delta tokoferol

Analizi yapılan susam tohumu yağı örneklerinde delta tokoferol miktarı 5,7 mg/kg ile 52,7 mg/ kg arasında değişiklik göstermiş ve delta tokoferol miktarı en düşük beşe kavrulmuş susam tohumu yağında; en yüksek yerel kavrulmamış susam tohumu yağında tespit edilmiştir.

Yoshida et al. (1994), yaptıkları analizde delta tokoferol miktarını 18 mg/kg, aynı araştırmacılar (1995) kahverengi, siyah ve beyaz susam tohumu yağları ile yaptıkları çalışmada da delta tokoferol miktarını sırayla 13,6, 12,2 ve 20,5 mg/ kg ayrıca Yoshida et al. (2001) yaptıkları diğer çalışmada delta tokoferol miktarını 15,1 mg/kg belirlemişlerdir. Yoshida and Tagaki (1997), yaptıkları analizde kavrulmamış susam tohumu yağında delta tokoferol miktarını 17,3 mg/kg olarak belirlediklerini bildirmişlerdir. Analizi yapılan susam tohumu yağı örneklerinde delta tokoferol miktarı, 52,7 mg/kg olarak belirlenen yerel kavrulmamış yağ örneği dışında, 5,7 ile 29,7 mg/kg arasındaki değerlerde bulunmuştur. Analizde elde edilen bulgularla literatürde verilen değerler

birbirine yakındır. Yerel kavrulmamış susam yağı örneğindeki yüksek fark tohumun yetiştirildiği toprak çeşidi, iklim şartları ve tohum çeşitlerinin farklılığından kaynaklanabilir. Aynı tohum çeşidinin kavrulmasından sonra elde edilen yağda delta tokoferolün 52,7 mg/kg'dan 9,7 mg/kg'a düştüğü belirlenmiştir. Sonuç olarak kavurma işleminin delta tokoferol miktarında azalmaya neden olduğu anlaşılmaktadır. Nitekim Yoshida and Takagi (1997); ısıtma işleminin sıcaklığı ve süresine bağlı olarak delta tokoferol miktarında kayıpların oluştuğunu rapor etmişlerdir.

5.1.4. Toplam tokoferol

Analizi yapılan susam tohumu yağlarında toplam tokoferol miktarı 426,1 mg/ kg ile 1104,3 mg/kg arasında bulunmuştur. Kochhar (2000b), ham susam yağının toplam tokoferol içeriğini 400 mg/kg - 700 mg/kg arasında olduğunu rapor etmiştir. Eldin and Appelqvist (1994b) analiz metodundaki farklılığa göre susam yağındaki toplam tokoferol içeriğini 490 – 680 mg/kg arasında belirlemiştir. Mohamed and Awatif (1998); kahverengi ve beyaz susam tohumu çeşitleriyle yaptıkları çalışmada, kahverengi çeşitlerin (54 mg/100g yağ) toplam tokoferolü beyazlara (40,4 mg/100g yağ) nazaran daha fazla içerdiğini bulmuşlardır. Tokoferol seviyeleri kavurma işleminden sonra bazı oksidasyon ve polimerizasyon tepkimeleri nedeniyle sırayla 39,0 ve 33,0 mg/100g' a düşmüştür. Çalışmada elde edilen bulgularla literatür verileri arasındaki farkın tohumların çeşidine, yetiştirildiği toprağın cinsine, iklim koşullarına ve tohumun ön işleme tabii tutulup tutulmamasının neden olduğu düşünülmektedir.

Analizini yaptığımız örneklerdeki toplam tokoferoller içinde % 89,4 – 98,9 oranında gama tokoferol bulunurken alfa tokoferol % 0,1 – 3,2 oranında ve delta tokoferol % 0,5 – 7,4 oranında bulunmuştur. Litaratürde ham susam tohumu yağında toplam tokoferollerin % 95 -

99,5 arasındaki kısmını gama tokoferolün (Eldin and Appelqvist, 1995) oluşturduğu ve bunun yanında % 2 - 3 oranında delta tokoferolün (Kochhar, 2000b) bulunduğu bildirilmiştir. Eldin and Appelqvist (1994b) susam tohumu yağında tokoferol yüzdelerini belirlediği çalışmada alfa tokoferol %0,5 - %1,4, gama tokoferol % 97,0 – % 97,6, delta tokoferol % 1,6 - % 2,4 arasında değiştiğini belirtmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlarla bu değerler birbirine oldukça yakındır.

5.2. Lignanlar

5.2.1. Sesamol

Susam tohumu yağında en önemli antioksidan bileşik sesamoldür. Yapılan çalışmada sesamol miktarı ham susam tohumu yağında 7,4 mg/kg ile 38,1 mg/kg arasında değişim göstermiştir. Susam tohumu yağ örneklerinden tescilli (*) çeşitlerde sesamol miktarı en az Muganlı 57’de en fazla Tan 99 çeşidinde tespit edilmiştir. Çalışmada elde edilen bulgular literatür verileri ile uyum içerisindedir. Yoshida and Kajimoto (1994); ham beyaz susam tohumu yağında 54 mg/kg sesamol tespit etmişlerdir. Suja et al. (2004b), susam kekinin metanol ekstraktları ile yaptıkları çalışmada 22,7 ppm sesamol belirlemişlerdir. Fukuda et al. (1986a); Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi ile yaptıkları analizde, ham susam yağının 4,3 mg /100g sesamol içerdiğini belirlemişlerdir. Mohamed and Awatif (1998); kavrulmamış susam yağı örneklerinde iz miktarda (0,2 – 0,4 mg/100g) sesamol içeriği tespit etmiştir. Yapılan çalışmada elde edilen bulgular Mohamed and Awatif (1998)’in çalışmasında bulunduğu sonuçlardan yüksek, Fukuda et al. (1986a) ve Yoshida and Kajimoto (1994)’nun çalışmalarında elde ettiği sesamol niceliklerinden düşük çıkmıştır. Literatürde verilen değerlerle elde edilen bulgular arasındaki bu farklılığın tohumların yetiştirildiği toprak özellikleri, iklim koşulları ve çeşit özelliklerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Kim (2001), susam tohumuna uygulanan kavurma işleminin 140 °C - 200 °C arasındaki sıcaklıklarda yağda bulunan sesamol miktarına etkisini incelemiştir. Sesamol miktarı kavrulmamış tohum yağında sıfır olarak belirlenirken artan sıcaklıkla miktar artmış ve 200 °C'de 19,4 mg/100g seviyesine erişmiştir.

Fukuda et al (1986b); Kavrulmuş Susam tohumu yağındaki antioksidan bileşiklerin Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisinde analizini yaparak araştırmışlar ve sonuçları kavrulmamış susam tohumu yağı ile karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmada kavrulmamış susam tohumundan elde edilen yağda, sesamol 0,4 mg/100 g; Kavrulmuş susam tohumundan elde edilen yağda sesamol 4,3 mg/100 g belirlenmiştir.

Mohamed and Awatif (1998), kavurma işleminden sonra sesamolinin ısı etkisi ile sesamole dönüşmesi nedeniyle sesamol (11,5 – 16,1 mg/100g) miktarında artış olduğunu belirtmişlerdir.

Analizi yapılan susam tohumu yağ örneklerinden; tohumları ön işleme tabii tutulmuş (kavrulmuş) yağ örnekleri ile kavrulmamış susam tohumlarından elde edilen yağ örneklerinin sesamol içerikleri karşılaştırıldığında sesamol miktarı kavurma işlemi uygulanmış örneklerde artış göstermiştir. Susam yağı örneklerinden Ünalın çeşitleri incelendiğinde naturel çeşitte 18,3 mg/kg olan sesamol miktarı, tohuma uygulanan işleme göre simitlik (kavrulmuş) çeşidinde 26,3 mg/kg'a, tahinde (kavrulmuş) 65,8 mg/kg'a, tahinlik çeşidinde 81,3 mg/kg'a kadar artış göstermiştir. Ünveren çeşitlerinde sesamol miktarı sırayla kavrulmamış da 17,1 mg/kg ve işlenmişde (kavrulmuş) 128,4 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Beşe çeşitlerinde kavrulmamış çeşitte 20,1 mg/kg, tahinde 35,7 mg/kg, kavrulmuş çeşitte de 54,5 mg/kg sesamol tespit edilmiştir. Yerel çeşitlerde ise kavrulmamış çeşitte 12,2 mg/kg ve kavrulmuş çeşitte 54,9 mg/kg sesamol tespit edilmiştir. Bulunan bu sonuçlar kavurma işlemiyle sesamol miktarında artışın meydana geldiğini

doğrulamaktadır. Elde edilen bulgular literatürde verilen değerlerle uygunluk göstermektedir.

Ünveren işlenmiş susam tohumu yağında sesamol içeriğinin 128,4 mg/kg'a kadar çıkması bu susam tohumunun yüksek derecede uzun süre ısıtılmasından (kavrulmasından) kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. H.Yoshida et al (2001) yaptıkları çalışmada potansiyel bir fenolik antioksidan olarak sesamol'un kavrulmamış tohum yağında çok düşük seviyede olduğunu (3,2 mg/kg); 180 ve 220 °C' de 25 dakika kavurma işleminde sırayla 18 - 25 kat arttığını tespit etmişlerdir. Sonuç olarak susam yağında bulunan sesamol miktarının kavurma sıcaklığı ve süresiyle doğrudan ilişkili olduğu belirtilmektedir. (Yoshida et al., 1997)

5.2.2 Sesamin, sesamolin ve episesamin

Sesamin susam yağının sabunlaşmayan kısmının başlıca bileşenidir ve potansiyel bir antioksidan olmadığı gibi herhangi bir antioksidan maddenin oluşmasına da neden olmaz (Yoshida et al, 1995). Diğer taraftan sesamolin, 2 fenolik antioksidanın; sesamol ve sesaminol oluşumuna neden olduğu için susam yağında varlığı önemlidir. (Fukuda et al., 1986b.) Sesamin, sesamolin ve episesamin susam tohumu yağında herhangi bir antioksidan özellik göstermediği için yapılan analiz, bu bileşiklerin nitel olarak belirlenmesi ile sınırlı kalmıştır.

Sesamin, sesamolin, episesamin ve sesamol'un susam yağında bulunma oranları HPLC kromatogramlarında bu bileşiklerin toplam alanı yüz kabul edilerek her birinin oranı yüzdesel olarak hesaplanmıştır. Susam yağı çeşitlerinde sesamin % 57,5 ile % 85,78 arasında, sesamolin % 14,04 ile % 42,71 arasında, sesamol % 0,01 ile % 0,19 arasında belirlenmiştir. Episesamin'in ise bazı çeşitlerde hiç gözlenmezken bazı çeşitlerde % 0,03 ile % 0,61 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Sesamin oransal olarak en fazla Gölarmara çeşidinde, en az yerel Manisa çeşidinde; Sesamolin en fazla yerel Manisa çeşidinde en az Tan 99 çeşidinde belirlenmiştir. Episesamin niteliği tüm çeşitlerde değişiklik göstermiştir. Episesamin; Ünalın tahinlik, Mugalı 57, Gölarmara, Osmanlı 99, Cumhuriyet 99, Özberk 82, Kesput 99, Baydar 2001, Orhangazi 99, yerel kavrulmamış, beşe kavrulmamış ve beşe kavrulmuş susam tohumu yağ örneklerinde belirlenememiştir.

Eldin and Appelqvist (1994b), susam yağının lignan içeriğini farklı yöntemlerden yararlanarak analiz etmişler ve sesaminin yağda % 0,23 - 0,72 oranında; sesamolinin de % 0,39 – 0,66 oranında bulunduğunu belirtmişlerdir.

Yoshida and Kajimoto (1994); ham beyaz susam tohumu yağında 6.824 mg/kg sesamin, 5.642 mg/kg sesamolin tespit etmişlerdir. Suja et al. (2004b); susam kekinin metanol ekstraktları ile yaptıkları çalışmada 105,893 ppm sesamin ve 12,504 ppm sesamolin tespit etmişlerdir.

5.3. Sonuç

Yapılan tez çalışmasında susam tohumu yağında bulunan antioksidan bileşiklerin nitel ve nicel olarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda susam yağında antioksidan özellik gösteren alfa, gama ve delta tokoferolle birlikte sesamol nitel ve nicel olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada 426,1– 1104,3 mg/ kg toplam tokoferol, 412,8 – 1076,8 mg/kg gama tokoferol, 5,7 – 52,7 mg/ kg delta ve 1,1 – 23,0 mg/ kg alfa tokoferol belirlenmiştir. Analizi yapılan susam yağı örneklerinden elde edilen bulgular literatürde verilen değerlere uygunluk göstermekle birlikte bazı çeşitlerde gama, delta ve toplam tokoferol miktarı yüksek bulunmuştur. Elde edilen bulgularla literatür verileri arasındaki farkın tohumların çeşidine, yetiştirildiği toprağın

cinsine, iklim koşullarına ve tohumun ön işleme tabii tutulup tutulmamasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

Analizini yaptığımız susam tohumu yağı örneklerinde 7,4 – 128,4 mg/ kg sesamol belirlenmiştir. Susam yağı çeşitlerinde sesamol miktarı uygulanan ön işleme, işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak artmıştır. Sonuç olarak çalışmada elde edilen bulguların literatür değerleriyle uyum içinde olduğu belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

Altuğ, T. 2001, Gıda Katkı Maddeleri. Meta Basım . İzmir. 286 s.

Budowski, P. and Markley, K.S., 1950, The Chemical and Physiological Properties of Sesame Oil, Chemical Reviews, 48 (1); 125 - 151

Campbell, S., Stone, W., Whaley, S., Krishnan, K., 2003, Development of Gamma (γ)-Tocopherol as a colorectal Cancer Chemopreventive Agent, Critical Reviews in Oncology / Hematology, 47, 249 - 259

Carpenter, A.P., 1979, Determination of Tocopherols in Vegetable Oils, of American Oil Chemists' Society, 59: 668-671

Chang, L.-W., Yen, W.-J., Huang, S. C., Duh, P.-D., 2002, Antioxidant Activity of Sesame Coat, Food Chemistry, 78, 347-354

Cooney, R.V., Custer, L.J., Okinaka, L., Franke, A.A., 2001, Effects of dietary Sesame Seeds on Plasma Tocopherol Levels, Nutrition and Cancer, 39 (1): 66-71

Dachtler, M., V.Put, F.H.M., V.Stijn, F., Beindorff, C.M. and Fritsche, J., 2003, On-line LC-NMR-MS characterization of their antioxidant activity, European Journal of Lipid Science and Technology, 105: 488-496

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Dashak, D.A. and Fali, C.N., 1993, Chemical Composition of Four Varieties of Nigerian benniseed (*Sesamum indicum*), *Food Chemistry*, 47: 253 - 255

Dünder, Y., Aslan, R., 1999, Bir Antioksidan Olarak Vitamin E, *Genel Tıp Dergisi*, 9 (3); 109-116

Eliasson, C., Eldin, A.K., Andersson, P.A., 2003, High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Secoisolariciresinol diglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction, *Journal of Chromatography*, 1012, 151 - 159

Eldin, K.A., Appelqvist, L.A. and Yousif, G., 1992, Seed Lipids of *Sesamum indicum* and Related Wild Species in Sudan. The Sterols, *Journal of Science Food and Agriculture*, 59: 327-334

Eldin, K.A., Appelqvist, L.A. and Yousif, G., 1994, Lignan Analysis in Seed Oils from Four *Sesamum* Species: Comparison of Different Chromatographic Methods, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 71(2): 141-147

Eldin, K.A., Appelqvist, L.A., 1994, Variations in the Composition of Sterols, Tocopherols and Lignans in Seed Oils from Four *Sesamum*, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 71(2): 149-156

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Eldin, K.A., Appelqvist,L.A., 1995, The Effects of Extraction Methods on Sesame Oil Stability, Journal of American Oil Chemists' Society, 72 (8): 967 - 969

Eliot, J.G., 1999, Application of antioxidant vitamins in foods and beverages,Food Technology, 53 (2):46-48, Koca, N. Ve Karadeniz, F., 2003, Serbest Radikal Oluşum Mekanizmaları ve Vücuttaki Antioksidan Savunma Sistemleri, Gıda Mühendisliği Dergisi, 7(16): 32-37

Fukuda,Y., Nagata,M., Osawa,T. And Namiki,M., 1986, Contribution of Lignan analogues to Antioxidative Activity of Refined Unroasted Sesame Seed Oil , Journal of American Oil Chemists' Society, 63 (8), 1027 - 1031

Fukuda,Y., Nagata,M., Osawa,T. And Namiki,M., 1986, Chemical Aspects of the Antioxidative Activity of Roasted Sesame Seed Oil, and the Effect of Using the oil for Frying, Agricultural of Biological Chemistry, 50 (4), 857-862

Fukuda,Y., Osawa,T. And Namiki,M. and Ozaki, T., 1985, Studies on Antioxidative Substances in Sesame Seed , Agricultural of Biological Chemistry, 49 (2), 301 – 306

Ghafoorunissa, Hemalatha, S. and Rao M.V.V., 2004, Sesame lignans enhance antioxidant activity of vitamin E in lipid peroxidation systems, Molecular and Cellular Biochemistry, 262: 195 – 202

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Gharbia, H.A.A., Shehata, A.A.Y., Shahidi, F.,** 2004, Effect of Processing on Oxidative Stability and Lipid Classes of Sesame Oil, *Food Research International*, 33, 331 – 340
- Hearon, W.M. and Macgregor, W.S.,** 1955, The Naturally Accuring Lignans, *Chemical Reviews*, 55 (5); 957 - 1068
- Hu, Q., Xu, J., Chen, S. and Yang, F.,** 2004, Antioxidant activity of Extracts of Black Sesame Seed (*Sesamum indicum* L.) by Supercritical Carbon Dioxide Extraction, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 52, 943 – 947
- Jeng, K.C.G. and Hou, R.C.W.,** 2005, Sesamin and Sesamolin : Nature's Therapeutic Lignans, *Current Enzyme Inhibition*, 1: 11 - 20
- Jiang, Q., Christen, S., Shigenaga, M.K. and Ames, B.N.,** 2001, γ -Tovopherol, the major form of vitamin E in the US diet, deserves more attention, *American Journal of Clinical Nutrition*, 74: 714 - 722
- Joshi,R., Kumar, M.S., Satyamoorthy, K., Unnikrisnan, M.K. and Mukherjee, T.,** 2005, Free Radical Reactions And Antioxidative Activities Of Sesamol: Pulse Radiolytic And Biochemicak Studies, *Journal Of Agricultural Food Chemistry*, 53, 2696 – 2703

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Kajimoto, G., Kanomi, Y., Kawakami, H. and Hamatani, M., 1992,** Effects of antioxidants on the thermal oxidation of oils and decomposition of tocopherol in vegetable oils, *Journal of Japan Society Nutritional Food Science*, 45(3), 291 – 295, Mohamed, H.M.A. and Awatif, I.I., 1998, The Use of Sesame Oil Unsaponifiable Matter as a Natural Antioxidant, *Food Chemistry*, 62(3):269-276
- Kikugawa, K., Arai, M. and Kurechi, T., 1983,** Participation of Sesamol in Stability of Sesame Oil, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 60(8): 1528-1533
- Kim, J.S., 2001,** Einfluss der Temperatur beim Rösten von Sesam und Antioxidative Eigenschaften des Öls, *Technischen Universität, Berlin*, 151 s
- Kochhar, S.P., 2000,** Stabilisation Of Frying Oils With Natural Antioxidative Components, *Europien Journal of Lipid Science and Technology*, 102, 552-559
- Kochhar, S.P., 2000,** Sesame Oil- A Powerful antioxidant, *Lipid Technology Newsletter*, April, 35-39
- Mazur, W., 2000,** Phytoestrogens: Occurrence in foods, and metabolism of lignans in man and pigs, *Helsinki*, 141 p

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Meagher, L.P., Beecher, G.R., Flanagan, V.P., Li, B.W.,** 1999, Isolation and Characterization of the lignans, Isolariciresinol and Pinoresinol, in Flaxseed Meal, *Journal of agricultural Food Chemistry*, 47, 3173 - 3180
- Mohamed, H.M.A. and Awatif, I.I.,** 1998, The Use of Sesame Oil Unsatifiable Matter as a Natural Antioxidant, *Food Chemistry*, 62(3):269-276
- Morris, J. B.,** 2002, Food, Industrial, Nutraceutical, and Pharmaceutical Uses of Sesame Genetic Resources, *Trends in new crops and new uses*,
- Moss, G.P.,** 2000, Nomenclature of lignans and neolignans, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 72(8):1493-1523
- Nagata, M., Osawa, T., Namiki, M., Fukuda, Y. and Ozaki,T.,** 1987, Stereochemical Structures of Antioxidative Bisepoxy lignans, sesaminol and Its Isomers, transformed from Sesamol, *Agricultural Biological Chemistry*, 51 (5): 1285-1289
- Nakai, M., Harada, M., Nakahara, K., Akimoto, K., Shibata, H., Miki, W. and Kiso, Y.,** 2003, Novel Antioxidative Metabolites in Rat Liver with Ingested Sesamin, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51, 1666 - 1670

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Osawa, T., Nagata, M., Namiki, M. and Fukuda, Y.,** 1985, Sesamolol, a Novel Antioxidant Isolated from Sesame Seeds, *Agricultural Biological Chemistry*, 49 (11): 3351-3352
- Osawa, T.,** 1999, Protective Role of Dietary Polyphenols in Oxidative Stres, *Mechanisms of Ageing and Devalopment*, 111:133-139
- Rafaelli, B., Hoikalla, A., Leppälä, E. and Wählä, K.,** 2002, Enterolignans (Review), *Journal of Chromatography B*, 777:29-43
- Rechtenbach, K. And Nitz, S.,** 2000, Extraction of gamma-tocopherol and Lignan Compounds of *Sesamum Indicum L.* With Accelerated solvent Extraction (ASE), [www.rechtenbach.de-Scientific Publications](http://www.rechtenbach.de-ScientificPublications), 3:1-2
- Schieberle, P.,** 1996, Odour-Active Compounds in Moderately Roasted Sesame, *Food Chemistry*, 55(2): 145-152
- Shyu,Y.-S. and Hwang, L.S.,** 2002, Antioxidative Activity of the Extract of Lignan Glycosides from unroasted burma Black Sesame Meal, *Food Research International*, 35: 357-365
- Suja, K.P., Abraham J.T., Thamizh, S.N., Jayalekshmy, A., Arumughan, C.,** 2004, Free Radical Scavenging Behavior of Antioxidant Compounds of Sesame (*Sesamum indicum L.*) in DPPH System, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 52, 912 - 915

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Suja, K.P., Abraham J.T., Thamizh, S.N., Jayalekshmy, A., Arumughan, C.,** 2004, Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection, *Food Chemistry*, 84, 393 - 400
- Tan, A.Ş. ve Kaya, G.,** 2001 ,Susam, Sanayi Bitkileri Alt Komisyon Raporu, Ankara, 447s
- Türk Gıda Kodeksi,**2001. Bitki adı ile anılan yemeklik yağ tebliği13.10.2001-24552
- Yoshida, H., Abe, S., Hirakawa, Y. and Takagi, S.,** 2001, Roasting effects on fatty acid distributions of triacylglycerols and phospholipids in sesame (*Sesamum indicum*) seeds , *Journal of Science Food and Agriculture*, 81:620-626
- Yoshida, H., Shigezaki, J., Takagi, S., Kajimoto, G.,** 1995, Variations in the Composition of various Acyl Lipids, Tocopherols and Lignans in Sesame Seed Oils Roasted in a Microwave Oven, *Journal of Science Food and Agriculture*, 68: 407 - 415
- Yoshida, H. and Takagi, S.,** 1999, Antioksidative Effects of Sesamol and Tocopherols at Various Concentrations in Oils During Microwave Heating, *Journal of Science Food and Agriculture*, 79:220 - 226
- Yoshida, H. and Takagi, S.,** 1997, Effects of Seed Roasting Temperature and time on the quality Characteristics of Sesame, *Journal of Science Food and Agriculture*, 75, 19 - 26

6. KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Yoshida, H. and Kajimoto G., 1994, Microwave Heating Affects Composition and Oxidative Stability of Sesame (*Sesamum indicum*) Oil, *Journal of Food Science*, 59(3): 613-616

ÖZGEÇMİŞ

İzmir’de 1980 yılında dünyaya gelen ve Türkiye Cumhuriyeti vatandaşı olan Gülbin BOZKURT, 1998 yılında Bornova Anadolu Lisesinden, 2002 yılında Celal Bayar Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Aynı yıl Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Gıda Kimyası Bilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır. İyi seviyede Almanca ve İngilizce bilmektedir. 2004 yılında Tarım ve Köyişleri Bakanlığı İstanbul il Tarım Müdürlüğünde Gıda Mühendisi olarak göreve başlamıştır. Halen Kartal İlçe Tarım Müdürlüğünde görev yapmaktadır.