

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



**SAFLAŞTIRILMIŞ ÇÖREKOTU (*Nigella sativa*) YAĞININ
OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE TOKOFEROL
İZOMERLERİNİN VE TİMOKİNONUN ETKİSİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞEYMA DİLMEN

BOLU, ARALIK - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Şeyma DİLMEN tarafından hazırlanan “SAFLAŞTIRILMIŞ ÇÖREKOTU (*Nigella sativa*) YAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE TOKOFEROL İZOMERLERİNİN VE TİMOKİNONUN ETKİSİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışması Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 28/12/2018 tarihinde BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Doç.Dr Semra TURAN
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

İmza



Üye
Doç. Dr Hande Selen ERGE
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi



Üye
Doç. Dr Mustafa Kıralan
Balıkesir Üniversitesi



Mezuniyet Tarihi

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 DİLMEN



ÖZET

**SAFLAŞTIRILMIŞ ÇÖREKOTU (*NIGELLA SATIVA*) YAĞININ
OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE TOKOFEROL İZOMERLERİNİN
VE TIMOKİNONUN ETKİSİNİN BELİRLENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ŞEYMA DİLMEN
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR SEMRA TURAN)**

BOLU, ARALIK - 2018

Bu çalışmada minör bileşiklerin (α -, γ - tokoferol ve timokinon) ve bunların ikili ve üçlü karışımlarının saflaştırılmış çörekotu yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu bileşiklerin çeşitli konsantrasyonları saflaştırılmış çörekotu yağına eklenerek 90 °C’de Ransimat cihazında ve 60 °C’de fırında hızlandırılmış oksidasyon testine bırakılmıştır. Minör bileşikleri içeren çörekotu trigliseritlerinin indüksiyon periyotları saflaştırılmış çörekotu yağıninkinden yüksek olmuştur. Yağ örneklerinin K₂₃₂, K₂₇₀, konjuge dien değeri, peroksit, *p*-anisidin değerleri ve polimer trigliserit içeriği 60 °C’de depolama süresince ölçülmüştür. Tekli ve ikili karışımları içeren trigliseritler oksidasyona kontrole kıyasla daha dayanıklı olmuştur. Özellikle minör bileşiklerin üçlü karışımları oksidasyonu geciktirmede ikili karışımlara kıyasla daha etkili olmuştur. 60 °C’de oksidasyon sırasında α -tokoferol hızlı tükenirken, onu γ -tokoferol takip etmiştir. Oksidasyona karşı en dayanıklı minor bileşik timokinon olup, depolama sonunda konsantrasyonunda çok az değişim olmuştur. Saflaştırılmış trigliseritlere timokinon ile birlikte tokoferol izomerlerinin eklenmesi tokoferollerin azalmasını geciktirmiştir.

Tokoferol izomerleri ve timokinon arasındaki sinerjistik etki üzerine tokofrol konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi için saf trigliseritlere 50 ve 100 mg/kg düzeyinde tokoferol izomerleri ve timokinon (1000 mg/kg) eklendikten sonra örnekler 60°C’deki fırında oksidasyon testine bırakılmıştır. Oksidasyon süresince alınan yağ örneklerinin K₂₃₂, K₂₇₀ ve konjuge dien değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, tokoferol izomerlerinin konsantrasyonun artırılması, tek başına veya ikili karışımlar halinde kullanıldığında oksidatif stabilitenin artmasına neden olmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Çörekotu Yağı, Timokinon, Tokoferol İzomerleri, İndüksiyon Periyodu, Oksidatif Stabilitite

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE EFFECT OF TOCOPHEROL ISOMERS AND THYMOQUINONE ON THE OXIDATIVE STABILITY OF PURIFIED BLACK CUMIN (*Nigella sativa*) OIL

MSC THESIS

ŞEYMA DİLMEN

**BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR SEMRA TURAN)

BOLU, DECEMBER 2018

In this study, the effect of minor constituents (α -, γ -tocopherol and thymoquinone) and the binary and ternary mixtures of these constituents on the oxidative stability of purified black cumin oil was evaluated. A purified black cumin oil was spiked with several concentrations of these compounds and, then, subjected to an accelerated oxidation tests in a Rancimat apparatus at 90 °C and in an oven at 60 °C. The induction periods of black cumin triacylglycerols containing minor constituents were higher than that of purified black cumin oil. K_{232} , K_{270} , conjugated diene content, peroxide value, *p*-anisidine value and polymer triglyceride content of oil samples were measured during storage at 60 °C. Triacylglycerols containing individual and binary mixture of γ -tocopherol were more stable against oxidation than control. Especially, ternary mixture of minor constituents were more effective to retard oxidation than the binary mixtures. During storage at 60 °C, α -tocopherol disappeared fastly followed by γ -tocopherol. The more resistant minor compound towards oxidation was thymoquinone and a little decrease was observed at the end of storage. Addition of thymoquinone to purified triacylglycerols with tocopherol isomers was retarded the decrease of tocopherol isomers.

To determine the effect of tocopherol different concentrations on the synergistic effect between the tocopherol isomers and thymoquinone, tocopherol isomers and thymoquinone (1000 mg/kg) were added to the pure triglycerides at 50 and 100 mg/kg, and the samples were subjected to the oxidation test in an oven at 60 °C. K_{232} , K_{270} and conjugated diene values of oil samples taken during oxidation were observed to increase. According to the results, increasing concentration of tocopherol isomers resulted in increased oxidative stability when used alone or in binary mixtures.

KEYWORDS: : Black Cumin Oil, Thymoquinone, Tocopherol Isomers, Induction Period, Oxidative Stability

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xi
TEŞEKKÜR	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1 Çörekotu Tohumu ve Sabit Yağının Bileşimi	3
2.2 Çörekotu Uçucu Yağının Bileşimi	6
2.3 Çörekotu Sabit Yağının ve Uçucu Yağının Antioksidan Özellikleri	7
2.4 Çörekotu Sabit Yağının Oksidatif Stabilitesi	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	11
3.1 Materyal.....	11
3.2 Metot	11
3.2.1 Soğuk Pres Çörekotu Yağının Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	11
3.2.2 Çörekotu Yağından Saf Trigliseritlerin Elde Edilmesi.....	11
3.2.3 Saflaştırılmış Çörekotu Yağına Belirli Konsantrasyonlarda Tokoferol İzomerlerinin Ve/Veya Timokinonun Eklenmesi.....	12
3.2.4 Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri	14
3.2.4.1 Ransimat Cihazı ile İndüksiyon Periyodunun Belirlenmesi	14
3.2.4.2 Fırın Testi (Schaal Oven Test)	14
3.2.5 Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi	15
3.2.6 Tokoferol İzomerlerinin HPLC ile Belirlenmesi	15
3.2.7 Toplam Fenolik Madde ile Timokinon Miktarının HPLC ile Belirlenmesi	16
3.2.8 β -Karoten Miktarının HPLC ile Belirlenmesi	16
3.2.9 Polimer Trigliserit Miktarının Belirlenmesi	17
3.2.10 Diğer Analizler	17
3.2.10.1 Serbest Yağ Asidi Miktarı.....	17
3.2.10.2 Peroksit Değeri.....	18
3.2.10.3 <i>p</i> -anisidin Değeri	18
3.2.10.4 Özgül Soğurma Değerleri	18
3.2.10.5 Konjuge Dien Değeri	19
3.2.11 İstatistiksel Değerlendirme	19

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	20
4.1 Soğuk Pres Çörekotu Yağı ve Saflaştırılmış Çörekotu Yağının Başlangıç Özellikleri	20
4.2 Yağ Asidi Bileşimi	23
4.3 İndüksiyon Periyodu.....	23
4.4 Hızlandırılmış Oksidasyon Testi (Fırın Testi).....	25
4.4.1 Özgül Soğurma Değerleri	25
4.4.2 Peroksit Değeri	34
4.4.3 <i>p</i> -Anisidin Değeri	37
4.4.4 Polimer Triglicerit İçeriği	41
4.4.5 Tokoferol İzomerleri.....	44
4.4.6 Timokinon Miktarı.....	47
4.5 Tokoferol Konsantrasyonunun Timokinon ve Tokoferol İzomerleri Arasındaki Sinerjizm Üzerine Etkisi	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
6. KAYNAKLAR.....	59
7. ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K ₂₃₂ değerleri.....	26
Şekil 4.2	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K ₂₇₀ değerleri.....	29
Şekil 4.3	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının konjuge dien (%) değerleri.....	32
Şekil 4.4	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının peroksit değerleri.....	34
Şekil 4.5	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının <i>p</i> -anisidin değerleri	38
Şekil 4.6	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının polimer trigliserit içerikleri	42
Şekil 4.7	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının α -tokoferol miktarları	44
Şekil 4.8	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının γ -tokoferol miktarları	47
Şekil 4.9	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının timokinon miktarları.....	48
Şekil 4.10	50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K ₂₃₂ değerleri.....	52
Şekil 4.11	50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K ₂₇₀ değerleri.....	54
Şekil 4.12	50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının konjuge dien değerleri	56

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1	Çörekotu yağında bulunduğu miktarda tokoferol izomerleri ve/veya timokinon içeren denemeler ve kodları	13
Çizelge 3.2	Sinerjizm üzerine konsantrasyonun etkisinin incelendiği çalışmada tokoferol izomerleri (50 veya 100 mg/kg) ve timokinon (1000 mg/kg) içeren denemeler ve kodları	13
Çizelge 4.3	Saf trigliserit ve çörekotu yağının yağ asidi bileşimi	23
Çizelge 4.4	Örneklerin indüksiyon periyotları	24
Çizelge 4.5	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K ₂₃₂ değerleri	27
Çizelge 4.6	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K ₂₇₀ değerleri	31
Çizelge 4.7	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının konjuge dien (%) değerleri	33
Çizelge 4.8	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının peroksit değerleri	35
Çizelge 4.9	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının p-anisidin değerleri	40
Çizelge 4.10	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının polimer trigliserit miktarları	43
Çizelge 4.11	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının α-tokoferol miktarları	45
Çizelge 4.12	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının γ-tokoferol miktarları	45
Çizelge 4.13	Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının timokinon miktarları	49
Çizelge 4.14	50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K ₂₃₂ değerleri	51
Çizelge 4.15	50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K ₂₇₀ değerleri	53
Çizelge 4.16	50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının konjuge dien değerleri	55

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

ANOVA	: Varyans Analizi
AOCS	: Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
BHA	: Bütillenmiş Hidroksi Anisol
BHT	: Bütillenmiş Hidroksi Toluen
DPPH	: 2,2'-difenil-1-pikrilhidrazil
GC-MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
MEŞ	: Milieşdeğer
OSI	: Oksidatif Stabilité İndeksi

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, karşılaştığım problemlerde bana destek olup yol gösteren değerli danışmanım Doç.Dr Semra TURAN’a çok teşekkür ederim.

Yağ asidi bileşimi ve oksidatif stabilite analizlerindeki yardımlarından dolayı Prof. Dr İhsan Karabulut’a teşekkür ederim.

Fenolik madde ve tokoferol analizlerindeki yardımlarından dolayı Prof. Dr Gülcan Özkan ve Dr. Ayşe Gül Özaydın’a teşekkür ederim.

Polimer trigliserit analizinde yardımcı olan Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi’ne teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında bana her yönüyle yol gösteren Arş. Grv. Derya Atalay’a ve Arş. Grv. Kübra Eryaşar Örer’e teşekkürü borç bilirim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her konuda desteklerini benden esirgemeyen, hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Bu süreçte yanımda olan meslektaşlarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma Abant İzzet Baysal Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırmalar Projeleri Birimi tarafından **2017.09.04.1131** kodlu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Abant İzzet Baysal Üniversitesi BAP Birimine teşekkür ederiz.

1. GİRİŞ

Çörekotu bitkisi düğünçiçeğigiller (*Ranunculaceae*) familyasına ait olup, İran, Hindistan ve Pakistan'ı da içine alan güneybatı Asya'da yaygın olarak yetiştirilen, ülkemizde de tarımı yapılan, sağlık açısından oldukça yararlı, yıllık otsu bir bitkidir. Tohumları ekmek ve bisküvi gibi fırıncılık ürünlerinde süsleme amaçlı olarak ve bazı geleneksel yemeklerde kullanılmaktadır (Gharby vd., 2015, Kooti vd., 2016). Çörekotu tohumu yağ, protein, karbonhidrat, vitamin ve mineralleri içermektedir. Bu bileşenler içinde yağ içerdiği biyoaktif bileşikler nedeniyle önemli yere sahiptir. Çörekotu tohumlarının yağ miktarı % 30'un üzerindedir (Nergiz ve Ötleş, 1993; Sultan vd., 2009; Cheikh-Rouhou vd., 2007).

Çörekotu tohumunun bileşimi yetiştiği bölgeye göre değişmektedir. Farklı bölgelerde yetiştirilen çörekotu tohumlarından elde edilen yağların bileşimi de birbirinden farklı olmaktadır (Cheikh-Rouhou vd., 2007; Tulukcu, 2011). Lokasyon dışında yağın bileşimi ekstraksiyon yöntemlerine göre de değişim gösterir. Çözücü ekstraksiyonu veya soğuk pres yöntemi ile elde edilen çörekotu yağlarının bileşimleri (yağ asitleri, tokoferoller, steroller, fenolik bileşikler, renk maddeleri gibi çeşitli bileşikler) birbirinden farklıdır (Kıralan vd., 2014, Gharby vd., 2015, Rudzińska vd., 2016). Çörekotu yağı linoleik asit ve oleik asit gibi doymamış yağ asitleri bakımından zengindir (Nergiz ve Ötleş, 1993). Çörekotu yağı doymamış yağ asitleri açısından zengin olmasına karşın oksidatif stabilitesi güçlüdür. α -tokoferol ve diğer tokoferol izomerleri (β -, γ -, δ -) oksidatif stabiliteye önemli katkı sağlamaktadır (Ramadan vd., 2012). Çörekotu sabit yağ dışında uçucu yağ da içermektedir. Çörekotu tohumlarındaki uçucu yağın en önemli bileşeninin timokinon olduğu, bu bileşenin antioksidan aktivitesinin yüksek olduğu yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Bourgou vd., 2010; Burits ve Bucar, 2000). Timokinon yanında uçucu yağda dihidrotimokinon, *p*-simen, karvakrol, α -tujen gibi bileşenler de bulunmaktadır (Sultan vd., 2009). Antioksidan aktivite polifenol içeriği ile doğrudan artmaktadır (Mariod vd., 2009). Çörekotu yağının sabunlaşmayan madde içeriğinin çoğunluğunu fitosteroller oluşturmaktadır. En fazla içerdiği sterol β -sitosterol olup, onu 5-

avenosterol, stigmasterol ve kampesterol takip etmektedir (Matthaus ve Ozcan, 2011).

Fenolik bileşikler ve diğer antioksidan bileşiklerin varlığına bağlı olarak çörekotu yağının oksidatif stabilitesi yüksektir (Soleimanifar vd., 2018). Çeşitli gıdalara çörekotu yağı ilave edilerek bu gıdaların oksidatif stabiliteleri arttırılmıştır. Kiralan vd. (2016) farklı oranlarda çörekotu yağını ayçiçek yağına, Özdemir vd. (2018) mayoneze, Ramadan ve Wahdan (2012) ise mısırözü yağına ekleyerek oksidatif stabiliteyi arttırmışlardır. Çörekotu yağında bulunan antioksidan bileşiklerin uzaklaştırıldığı ve bu bileşiklerin çörekotu yağında bulunduğu oranlarda eklendikten sonra oksidatif stabilite üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Sadece bir çalışmada Ramadan ve Mörsel (2004) çörekotu, kişniş ve nijer ham yağlarının ve antioksidanları uzaklaştırılmış hallerinin oksidatif stabilitelerini araştırmışlardır. Yağların saflaştırılması sırasında yağdan tamamen uzaklaştırılan polar fraksiyonun ham yağın daha yüksek oksidatif stabiliteye sahip olmasını sağladığını bildirmişlerdir.

Bu çalışmada, saflaştırılmış çörekotu yağına eklenen tokoferol izomerleri (α -, γ -) ile timokinonun antioksidan ve sinerjist etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda çörekotu yağında bulunan antioksidan bileşikler uzaklaştırılarak saf trigliseritler elde edilmiş ve tokoferol izomerleri ile timokinonun bu yağdaki antioksidan aktiviteleri ve aralarındaki olası sinerjist etkiler incelenmiştir. Bu amaçla timokinon ve tokoferol izomerleri belirli konsantrasyonlarda saf trigliseritlere eklenerek 60 °C'de 10 veya 15 gün depolanmıştır. Oksidasyon özgül soğurma, konjuge dien, peroksit değeri, *p*-anisidin değerleri ve polimer trigliserit miktarları ile izlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Çörekotu Tohumu ve Sabit Yağının Bileşimi

Çörekotu özellikle Doğu Akdeniz olmak üzere dünyanın çeşitli yerlerinde yetiştirilmektedir. Tohumları bazı ülkelerde baharat olarak kullanılmaktadır. Pasta, turşu ve fırıncılık ürünlerinde ise aroma verici olarak kullanıldığı bilinmektedir (Nergiz ve Ötleş, 1993; Cheikh-Rouhou vd., 2007).

Çörekotu tohumları ve yağı, beslenme ve tıp alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda çörekotu bitkisinin antiinflamatuvar, antibakteriyal, antioksidan, antikanser (Bourgou vd., 2010) ve antifungal (Mahmoudvand vd., 2014) etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Antik çağlardan beri soğuk algınlığı, baş ağrısı, romatizma ve birçok hastalığın tedavisinde hem çörekotu tohumu hem de yağı kullanılmaktadır (Ramadan vd., 2012).

Takruri ve Dameh (1998) çörekotu tohumunun bileşimini araştırmışlardır. Çörekotunun 1 kg kuru madde bazında ham protein (216 g), yağ (406 g), kül (45 g), ham lif (84 g) ve nem (38 g) ihtiva ettiğini bildirmişlerdir. Ayrıca çörekotu tohumunun demir, bakır, çinko, fosfor, kalsiyum, tiamin, niasin, piridoksin ve folik asit içerdiğini belirlemişlerdir.

Cheikh-Rouhou vd. (2007) Tunus ve İran'da yetiştirilen çörekotu tohumlarından çözücü ekstraksiyonuyla elde ettikleri ham yağların fizikokimyasal özelliklerini belirlemişlerdir. Tunus ve İran kökenli çörekotu yağlarının fizikokimyasal özellikleri birbirinden farklı olmuştur. Yağ oranı Tunus çeşidinde % 28.48 iken, İran çeşidinde % 40.35 olmuştur. Tunus çeşidinde protein oranı % 26.7 iken, İran çeşidinde % 22.6 olmuştur. Benzer şekilde kül ve karbonhidrat miktarları Tunus çeşidinde sırasıyla % 4.86 ve % 40 iken, İran çeşidinde % 4.41 ve % 32.7 olmuştur.

Babayan vd. (1978) çörekotu yağının fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemişlerdir. Çörekotu yağının özgül ağırlığı (25 °C'de) 0.9201, refraktif indeksi

(25 °C) 1.4728, sabunlaşma sayısı 189.40 mg KOH/g, iyot değeri 124.63 ve serbest yağ asidi % 0.55 olarak tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda çörekotu yağının linoleik ve oleik asit gibi doymamış yağ asitlerince zengin olduğu saptanmıştır. Nergiz ve Ötleş (1993) Türkiye’de yetişen çörekotu tohumlarından elde edilen yağın % 60.8’ini linoleik asidin, % 21.9’unu oleik asidin ve % 11.4’ünü palmitik asidin içerdiğini bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada Khoddami vd. (2011) farklı ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen çörekotu yağının % 55.40-56.71 aralığında linoleik asit ve % 21.55-21.94 oleik asit içerdiğini saptamışlardır. Tunus kökenli çörekotu tohumlarından soğuk pres ve çözücü ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen yağların da yüksek oranlarda linoleik (% 47.5-49), oleik (% 18.9-20.1) ve palmitik (% 12.1-9.9) asitlerden oluştuğu belirlenmiştir (Atta, 2003). Diğer bir çalışmada Tulukcu (2011) Türkiye, Suriye ve İran kökenli çörekotu tohum yağlarının yağ asitleri oranlarının benzer şekilde linoleik, oleik ve palmitik asit olduğunu bildirmişlerdir. En az linoleik asit içeriği Kütahya Tavşanlı lokasyonundan elde edilen yağda (% 54.32), en fazla linoleik asit içeriği ise İran kökenli çörekotu yağında (% 70.81) tespit edilmiştir.

Irak kökenli çörekotu yağının yağ asidi bileşiminin belirlendiği bir çalışmada çörekotu yağında 26 yağ asidi tespit edilmiştir. Bu yağ asitlerinin önemli bir kısmını linoleik asit (% 42.76), oleik asit (% 16.59), palmitik asit (% 8.51), aykosapentaenoik asit (% 5.98) ve dokosaheksaenoik asit (% 2.97) oluşturmuştur (Kaskoos, 2011). Yağ asidi bileşimin belirlendiği bir diğer çalışmada ise soğuk pres çörek otu yağının yağ asidi bileşimini linoleik (% 55.3), oleik (% 24.1) ve palmitik (% 12.5) asit oluşturmuştur. Yağda bulunan başlıca sterol β -sitosterol olurken, tokoferol içeriğinin % 45’ini α -tokoferol oluşturmuştur (Ramadan vd., 2012).

Farklı ekstraksiyon (hekzan, kloroform: metanol karışımı) metotlarının kullanıldığı bir çalışmada çörekotu yağının yağ asidi bileşimi, trigliserit ve sterol içeriği belirlenmiştir. Linoleik asit en fazla bulunan yağ asidi iken, onu sırasıyla oleik asit ve palmitik asit izlemiştir. 6 farklı trigliserit çeşidi belirlenmiş ve bunlardan C54:3 (ECN=48) ve C54:6 (ECN=42) karbon sayılı olanlar toplam trigliseritin % 74’ünü oluşturmuştur. Sterol içeriğini ise β -sitosterol (1135-1182 μ g/g yağ), Δ 5-avenasterol (925-1025 μ g/g yağ) ve Δ 7-avenasterol (615-809 μ g/g yağ)

oluşturmuştur. Stigmasterol, kampesterol ve lanosterol az miktarlarda tespit edilmiştir (Ramadan ve Mörsel, 2002a).

Çörekotu yağı yapısında tokoferol izomerleri, karotenoit, fenolik bileşenler, yağ asitleri ve steroller ihtiva etmektedir. Sultan vd. (2009) çörekotu yağının karotenoit içeriğini 88.95 mg/kg ve toplam tokoferol miktarını ise 361.71 mg/kg olarak belirlemişlerdir. Nergiz ve Ötleş (1993) çörek otu yağının 40µg/g α -tokoferol, 50 µg/g β -tokoferol ve 250 µg/g γ tokoferol içerdiğini bildirmişlerdir.

Ramadan ve Mörsel (2002b) çörekotu yağının fosfolipit sınıflarını belirlemişlerdir. Bu çalışmaya göre çörekotu yağında bulunan başlıca fosfolipit sınıfları fosfatidilkolin, fosfatidiletanolamin, fosfatidilserin ve fosfatidilinositoldür. Fosfatidilgliserol, lizofosfatidiletanolamin ve lizofosfatidilkolin ise az miktarda tayin edilmiştir.

Cheikh-Rouhou vd. (2007) Tunus ve İran çörekotu yağlarının sterol kompozisyonunu belirlemişlerdir. Her iki yağda da toplam sterolün önemli bir kısmını β -sitosterol oluşturmuş, onu sırasıyla stigmasterol ve kampesterol izlemiştir. Sterol bileşimin incelendiği diğer bir çalışmada Gharby vd. (2015) Fas'a özgü çörekotu tohumlarından soğuk pres yağı ve çözücü ekstraksiyon yöntemiyle ham yağ elde etmişlerdir. Çözücü ekstraksiyonuyla elde edilen yağ % 51.3 β -sitosterol , % 18.0 stigmasterol , % 12.8 kampesterol, soğuk pres yöntemiyle elde edilen yağın ise % 49.4 β -sitosterol, % 17.8 stigmasterol, % 13.1 kampesterol içerdiğini bildirmişlerdir. Matthaus ve Özcan (2011) ise iki farklı çörekotu türünün (*N. damascane* ve *N. sativa*) tokoferol ve sterol içeriklerini belirlemişlerdir. Çörekotu tohumlarının α -tokoferol (1.70- 4.12 mg/100 g), γ -tokoferol (0.97- 4.51 mg/100 g) ve β -tokoferol (4.90-17.91 mg/100 g) gibi tokoferoller içerdiği, başlıca sterolün ise β -sitosterol (% 48.35- 51.92) olduğu saptanmıştır.

2.2 Çörekotu Uçucu Yağının Bileşimi

Çörekotu uçucu yağı destilasyon, ekstraksiyon ve presleme gibi yöntemler kullanılarak elde edilmektedir (Kılıç, 2008). Hajhashemi vd. (2004) İran çörekotu tohumunun buhar distilasyonu ile elde edilen uçucu yağının bileşimini, ağrı kesici ve antiinflamatuvar özelliklerini araştırmışlardır. Uçucu yağda tespit edilen 20 adet bileşenin önemli bir kısmını timokinon (% 13.7) ve *p*-simen (% 37.3)'in oluşturduğunu bildirmişlerdir.

Piras vd. (2013) Türk ve Mısır kökenli çörekotu tohumlarından 40 °C'de 90 ve 300 bar basınç altında süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile uçucu yağ elde etmişlerdir. 90 bar basınç altında elde edilen uçucu yağın önemli kısmının timokinon (% 79-86) ve *o*-simen (% 5-11)'den oluştuğu belirlenmiştir. Nickavar vd. (2003) ise yaptıkları çalışmada İran'a özgü çörekotu uçucu yağında 32 bileşen tespit etmiş, bu yağın önemli kısmını trans-anetol (% 38.3), *p*-simen (% 14.8), limonen (% 4.3) ve karvon (% 4.0)'un oluşturduğunu bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada İran ve Hindistan kökenli çörekotu uçucu yağlarında en önemli bileşenin timokinon (% 0.72-% 21.03) olduğu bildirilmiştir (Ghahramanloo vd., 2017). Sultan vd. (2009) ise benzer şekilde çörekotunun uçucu yağının büyük bir kısmını timokinonun oluşturduğunu, timokinon yanında dihidrotimokinon, *p*-simen, karvakrol, α -tujen, timol, α -pinen, β -pinen ve *t*-anetol gibi fonksiyonel bileşenlerin oluşturduğunu bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Kalidasu vd. (2017) çörekotu uçucu yağında % 28.70 timokinonun ve % 27.8 *p*-simenin bulunduğunu belirtmişlerdir.

Kıralan (2012) timokinon ve *p*-simenin çörekotu tohumundaki uçucu yağın önemli bir kısmını oluşturduğunu, kavurma işlemi sonrası ise bu bileşenlerin konsantrasyonlarında azalma olduğunu saptamıştır. Uçucu yağ bileşenlerinin biyolojik aktivitelerinin incelendiği bir araştırmada timokinonun antioksidan, karvakrol, *p*-simen, β -pinen, γ -terpinen ve longifolenin antiinflamatuvar, longifolenin antikanser ve antibakteriyel özellikte olduğu bildirilmiştir (Bourgou vd., 2010).

2.3 Çörekotu Sabit Yağının ve Uçucu Yağının Antioksidan Özellikleri

Burits ve Bucar (2000) çörekotu uçucu yağının antioksidan aktivitesini 2,2'-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) yöntemi ile belirlemişlerdir. IC₅₀ değeri, % 50 inhibisyona sebep olan konsantrasyon olup, uçucu yağın IC₅₀ değeri 460 µg/mL olmuştur. Uçucu yağda bulunan karvakrolün (IC₅₀=28.8 µg/mL) antioksidan aktivitesi diğer bileşenlere göre daha yüksek olmuştur. Çörekotu uçucu yağının ve sabit yağının antioksidan aktivitelerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada Sultan vd. (2009) çörekotu uçucu yağının DPPH yöntemiyle belirlenen antioksidan aktivitesinin (% 80.25) sabit yağın antioksidan aktivitesinden (% 32.32) daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Çörekotu uçucu yağının ve oleoresinlerin antioksidan aktivitesinin incelendiği diğer bir çalışmada uçucu yağın ve etil asetat oleoresinlerinin sentetik antioksidanlardan daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip oldukları bildirilmiştir (Singh vd., 2014).

Mariod vd. (2009) öğütülmüş ve yağı uzaklaştırılmış çörekotu tohum kekinin metanol ekstraktı ve bu ekstraktın etil asetat, hekzan ve su fraksiyonlarının antioksidan aktivitelerini araştırmışlardır. DPPH testi uygulandığında etil asetat fraksiyonu en yüksek inhibisyon göstermiştir. Antioksidan aktivitenin polifenol içeriği ile orantılı olarak arttığı bildirilmiştir.

Reddy vd. (2018) ise çörekotu tohumlarının petrol eteri, metanol ve sulu ekstraktlarının radikal yakalama güçlerini 3 farklı konsantrasyonda (5, 10, 20 µg/ml) DPPH yöntemi ile test etmişlerdir. Çörekotu tohumunun metanol ekstraktının çalışılan konsantrasyonlarında yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada farklı şehirlerden (Konya, Isparta, Çorum, Burdur, Afyon ve Samsun) alınan çörekotu tohumunun metanol ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri DPPH radikal yakalama gücü ve β-karoten ağartma yöntemi ile incelenmiştir. Konya'dan alınan çörekotu yağının antioksidan aktivitesi DPPH yönteminde % 44.44, β-karoten ağartma testinde % 94.59 olmuştur (Şen vd., 2010).

Atta ve Imaizumi (1998) mısır yağının oksidasyonuna çörekotu ve biberiye tohum ekstraktlarının etkisini belirlemek amacıyla yaptıkları bir çalışmada çörekotunun etanol ekstraktının su ekstraktına kıyasla mısır yağında daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir.

Çörekotu yağının çoklu doymamış yağ asitlerince zengin bitkisel yağlara ilave edildiği çalışmaların birinde, Ramadan (2013) ayçiçeği yağına % 10-20 oranında eklenen çörekotu yağının ayçiçek yağının antiradikal aktivitesini arttırdığını bildirmiştir. Diğer bir çalışmada, çörekotu yağı ile kişniş yağı mısırözü yağına eklendiğinde mısırözü yağının antiradikal aktivitesi artmıştır. 60 °C’de 15 gün depolama boyunca çörekotu yağı içeren karışımların DPPH radikalini indirgeme gücü % 12-22, kişniş yağının ise % 26-36 arasında olmuştur (Ramadan ve Wahdan, 2012).

2.4 Çörekotu Sabit Yağının Oksidatif Stabilitesi

Oksidasyon gıdalarda besin değerinde azalma, renk maddelerinde değişim ve sağlık açısından zararlı toksik bileşenlerin oluşmasına neden olmaktadır. Doğal ve sentetik antioksidanlar oksidasyonun önlenmesi ya da yavaşlatılması için kullanılmaktadır. Ancak sentetik antioksidanların kullanımında sağlık açısından ciddi tereddütlerin olması sebebiyle doğal antioksidanlar olarak baharat, bitki ve yağlı tohumların kullanımı yaygınlaşmıştır (Kıralan vd., 2016; Shahidi ve Zhong, 2010). Oksidatif stabilitesi yüksek olan yağlarla karışım yapılması yaygın bir uygulamadır.

Çörekotu yağı doğal antioksidanlardan tokoferoller ve tokotrienollerini içermektedir. Aynı zamanda serbest radikal oluşumu ve lipit oksidasyonunu önemli ölçüde önleyebilen fenolik bileşikler bakımından da zengindir. Oksidatif stabilitesini artıran en önemli fenolik bileşik timokinondur (Soleimanifar vd., 2018).

Lutterodt vd. (2010), 6 farklı soğuk pres çörekotu yağının oksidatif stabilitesini oksidatif kararlılık testi (OSI) ile incelemişlerdir. 80 °C’de Ransimat cihazı ile yapılan analizde OSI değerlerinin 76.73 saat ile 157.58 saat arasında değiştiğini saptamışlardır. Çörekotu yağı için belirlenen bu değerlerin ticari mısırözü yağı ve soya yağlarının OSI değerlerinden yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Soleimanifar vd. (2018) ise yaptıkları çalışmada çörekotu yağının indüksiyon periyodunu 110 °C’de 16.48 saat olarak belirlemişlerdir.

Üç farklı teknik ile ekstrakte edilen çörekotu yağının fizikokimyasal özelliklerinin ve oksidatif stabilitelerinin belirlendiği bir çalışmada, Kiralan vd. (2014) ekstraksiyon tekniğinin çörekotu yağının bileşimini ve kalitesini etkilediğini, soğuk presleme ile elde edilen yağın çözücü ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağa göre oksidasyona daha duyarlı olduğunu bildirmişlerdir. Çörekotu, kişniş ve nijer tohumlarının ham ve saflaştırılmış yağlarının oksidatif stabilitesinin belirlendiği bir çalışmada ise, yağlar 60 °C’de hızlandırılmış oksidasyon koşullarında 21 gün depolanmıştır. Ham yağların oksidatif stabilitesinin saflaştırılmış yağlara kıyasla daha yüksek olduğu saptanmıştır. Yağların oksidatif stabilitelerinin kişniş>çörekotu>nijer şeklinde olduğu bildirilmiştir (Ramadan ve Mörsel, 2004).

Kiralan vd. (2018) soğuk pres yağların (keten tohumu yağı, üzüm çekirdeği yağı ve çörekotu yağının) 6 günlük fotooksidasyon koşullarında oksidatif stabilitelerini belirlemişlerdir. Depolama sonunda keten tohumu yağındaki peroksit değeri ve konjuge dien değerindeki değişim, diğer yağlara göre daha az olmuştur.

Mariod vd. (2009) yaptıkları çalışmada öğütülmüş çörekotu tohumundan metanol ekstraksiyonu sonrası elde edilen etil asetat, su ve hekzan fraksiyonlarının mısırözü yağının oksidatif stabilitesine etkisini araştırmışlardır. Oksidasyon testi süresince katkılı olan yağların peroksit ve *p*-anisidin değerleri kontrolünkinden düşük bulunmuştur.

Bazı çalışmalarda çörekotu yağı belli oranlarda çeşitli yağlara eklenerek bu yağların oksidatif stabiliteleri artırılmaya çalışılmıştır. Kiralan vd. (2016) ayçiçek yağına farklı oranlarda (% 5, 10 ve 20) çörekotu yağının ilave edilmesinin oksidatif stabiliteyi artırdığını bildirmişlerdir. Ramadan ve Wahdan (2012), mısırözü yağına % 10 ve % 20 oranlarında çörekotu yağı ilave ederek 60 °C’de 15 gün depolamıştır. Mısırözü yağına çörekotu yağı eklenmesi ile yağın oksidatif stabilitesinin arttığını bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada soğuk pres çörekotu yağı farklı oranlarda (% 5, 10 ve 20) mayoneze eklenmiştir. Örnekler 20 °C’de 28 gün depolanmış ve depolama süresince alınan yağların peroksit sayıları ve konjuge dien-trien değerleri belirlenmiştir. Mayoneze eklenen çörekotu yağı miktarı arttıkça peroksit değerinde azalma olmuştur. Benzer şekilde çörekotu yağı eklenen denemelerin konjuge dien ve trien değerleri kontrol gruba göre daha düşük olmuştur. Mayonezin oksidatif

stabilitesini artırmada çörekotu yağının kullanılabileceği bildirilmiştir (Ozdemir vd., 2018).

Yapılan bu çalışmada saflaştırılmış çörekotu yağına eklenen tokoferol izomerleri ile timokinonun antioksidan ve sinerjist etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Literatürde çörekotu yağının oksidatif stabilitesi üzerine yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak saflaştırılmış çörekotu yağı ile yapılan tek bir araştırma mevcuttur. Bu çalışmada da soğuk pres çörekotu yağından kolon kromatografisi uygulanarak antioksidanlar uzaklaştırılmıştır. Çörekotu yağında bulunan oranda tokoferol izomerleri ve timokinon saflaştırılmış çörekotu yağına eklenmiştir. Katkılı yağlar ve soğuk pres çörekotu yağı etüvde 60 °C’de 10 gün oksidasyona bırakılmıştır. Oksidasyon süresince alınan yağların peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, özgül soğurma değerleri ve polimer trigliserit miktarları belirlenmiştir. Katkılı yağların sahip olduğu değerler kontrol (katkı içermeyen) ve soğuk pres çörekotu yağının sahip olduğu değerler ile karşılaştırılmıştır. Timokinon ile tokoferol izomerleri arasındaki sinerjist etki üzerine tokoferol konsantrasyonunun etkisini belirlemek için 60 °C’de 15 gün ikinci bir hızlandırılmış oksidasyon testi daha yapılmış ve oksidasyon süresince alınan yağların özgül soğurma değerleri ve konjuge dien değerleri belirlenmiştir.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu çalışmada soğuk pres yöntemi ile üretilen çörekotu yağı Neva Ltd & Sim Ltd (İstanbul, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Üretim sırasında sıcaklık 40 °C'nin üzerine çıkarılmamış ve herhangi bir katkı ilavesi yapılmamıştır. Çörekotu yağı analizler yapılmaya kadar -18 °C de muhafaza edilmiştir.

3.2 Metot

3.2.1 Soğuk Pres Çörekotu Yağının Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Soğuk pres çörekotu yağının yağ asidi bileşimi, tokoferol izomerleri ve fenolik madde profili, serbest yağ asidi içeriği, konjuge dien değeri, peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, özgül soğurma değerleri (K_{232} ve K_{270}) ve Ransimat cihazı ile indüksiyon periyodu belirlenmiştir.

3.2.2 Çörekotu Yağından Saf Trigliseritlerin Elde Edilmesi

Çörekotu yağında bulunan trigliserit dışı bileşenler (tokoferol izomerleri, karotenoidler, fenolik bileşikler, oksidasyon ürünleri) yağın aktif karbon ile muamelesi sonrasında aktive edilmiş alüminyum oksit ve silika jel bulunan kolondan geçirilmesi ile uzaklaştırılmıştır.

Saf trigliseritlerin elde edilmesinde Karabulut vd. (2008) tarafından uygulanan yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla 70 g çörekotu yağı % 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. 150 g 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 içinde 20 mL n-hekzan bulunan 3 x 30 cm boyutlarındaki filtreli cam kolona spatöl ile aktarılmıştır.

160 °C’de 4 saat aktive edilen 25 g silika jel 60 mL hekzan ile karıştırıldıktan sonra spatöl ile içinde alüminyum oksitin bulunduğu kolona aktarılmıştır. Kolonun üst kısmına ise 2 spatöl susuz sodyum sülfat konmuştur.

Kolon dolgu maddelerinin iyice yerleşmesi ve hava kabarcıklarının uzaklaşması için kolondan 200 mL hekzan 1 mL/dk hızla geçirilmiştir. Filtre edilen yağ çözücü karışımı kolona aktarılmıştır. Akış hızı değiştirilmeden karışımın tümünün kolondan geçmesi sağlanmıştır. Bu aşamada yağda bulunan polar karakterdeki bileşiklerin büyük çoğunluğu kolonun üst kısmında bulunan silika jel tarafından adsorblanmış, silika jelin tutamadığı polar bileşikler ise alüminyum oksit tarafından tutulmuştur. Çörekotu yağındaki saf trigliseritlerin tamamının kolondan alınabilmesi için kolon 300 mL n-hekzan ile yıkanmıştır. 500 mL’lik bir balonda toplanan çözücü yağ karışımındaki çözücü döner buharlaştırıcı kullanılarak vakum altında 40 °C’de uzaklaştırılmıştır.

3.2.3 Saflaştırılmış Çörekotu Yağına Belirli Konsantrasyonlarda Tokoferol İzomerlerinin Ve/Veya Timokinonun Eklenmesi

Çalışmada kullanılan soğuk pres çörekotu yağında 10 mg/kg α -tokoferol, 0.5 mg/kg β -tokoferol, 67 mg/kg γ -tokoferol, ve 0.5 mg/kg δ -tokoferol bulunduğu saptanmıştır. Çörekotu yağının β -tokoferol ve δ -tokoferol içerikleri çok düşük olduğundan, sadece α - ve γ -tokoferol dikkate alınmıştır. Soğuk pres çörekotu yağı 1082 mg/kg düzeyinde timokinon içermektedir. Saflaştırılmış trigliseritlere çörekotu yağında bulunduğu düzeylerde α - ve γ -tokoferol ile timokinon eklenmiştir.

Tokoferol izomer çözeltileri hekzanda ve timokinon çözeltisi ise metanolde hazırlanmıştır. Ransimat analizi için 3 g saflaştırılmış çörekotu yağına hazırlanan bu çözeltilerden hesaplanan hacimlerde mikropipet ile eklenmiştir. İlave edilen

katkıların çözünmesi için 1 dakika kadar ultrasonik su banyosunda oda sıcaklığında tutulmuştur. Ardından katkılı olan yağlar üzerine azot gazı verilerek çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır. Oksidasyon testinde ise 50 g yağa belirtilen katkıları ilave edilmiştir. Katkılı yağlar üzerine azot gazı verildikten sonra Ransimat analizi ve oksidasyon testi yapılmaya kadar -18 °C’de muhafaza edilmiştir.

Saf trigliseritlere tokoferol izomerleri veya timokinon soğuk pres çörekotu yağında bulunduğu konsantrasyonlarda eklenmiştir. Çalışmada hazırlanan tokoferol izomerleri ve timokinon içeren denemeler ve kodları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çörekotu yağında bulunduğu miktarda tokoferol izomerleri ve/veya timokinon içeren denemeler ve kodları

Örnek Adı	Örnek Kodu
Saf Trigliserit (Kontrol)	TAG
Saf Trigliserit+Bütillenmiş Hidroksi Toluen (100 mg/kg)	TAG+BHT
Saf Trigliserit+ Timokinon (1082 mg/kg)	TAG+T
Saf Trigliserit+ α -Tokoferol (10 mg/kg)	TAG+ α -TOK
Saf Trigliserit+ γ -Tokoferol (67 mg/kg)	TAG+ γ -TOK
Saf Trigliserit+ α -Tokoferol (10 mg/kg) + Timokinon (1082 mg/kg)	TAG+ α -TOK+T
Saf Trigliserit+ γ -Tokoferol (67 mg/kg)+Timokinon (1082 mg/kg)	TAG+ γ -TOK+T
Saf Trigliserit + α -Tokoferol (10 mg/kg) + γ -Tokoferol (67 mg/kg) + Timokinon (1082 mg/kg)	TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T
Soğuk Pres Çörekotu Yağı (herhangi bir işlem uygulanmamış)	ÇOY

50 ve/veya 100 mg/kg tokoferol izomerleri ve timokinon (1082 mg/kg) içeren denemeler ve kodları Çizelge 3.2’ de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Sinerjizm üzerine konsantrasyonun etkisinin incelendiği çalışmada tokoferol izomerleri (50 veya 100 mg/kg) ve timokinon (1000 mg/kg) içeren denemeler ve kodları

Örnek Adı	Örnek Kodu
Saf Trigliserit (Kontrol)	KONTROL
Saf Trigliserit + α -Tokoferol (50 mg/kg)	TAG+ α -TOK (50)
Saf Trigliserit + α -Tokoferol (100 mg/kg)	TAG+ α -TOK (100)
Saf Trigliserit+ γ -Tokoferol (50 mg/kg)	TAG+ γ -TOK (50)
Saf Trigliserit+ γ -Tokoferol (100 mg/kg)	TAG+ γ -TOK (100)
Saf Trigliserit+ α -Tokoferol (50 mg/kg)+ Timokinon (1000 mg/kg)	TAG+ α -TOK (50) + T
Saf Trigliserit+ α -Tokoferol (100 mg/kg)+ Timokinon (1000 mg/kg)	TAG+ α -TOK (100) + T
Saf Trigliserit+ γ -Tokoferol (50 mg/kg)+ Timokinon (1000 mg/kg)	TAG+ γ -TOK (50)+T
Saf Trigliserit+ γ -Tokoferol (100 mg/kg)+ Timokinon (1000 mg/kg)	TAG+ γ -TOK (100)+T
Saf Trigliserit+Timokinon (1000 mg/kg)	TAG+T

3.2.4 Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri

3.2.4.1 Ransimat Cihazı ile İndüksiyon Periyodunun Belirlenmesi

Timokinon ve/veya tokoferol izomerlerini içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının indüksiyon periyotları Metrohm 892 Professional Ransimat cihazı (Metrohm, İsviçre) kullanılarak belirlenmiştir. 3 g örnek reaksiyon tüplerine aktarılmış ve 90 °C'ye ısıtılmıştır. Uçucu bileşenlerin tutulduğu ve elektrotların yer aldığı kaplara ise 60 mL deiyonize su konmuştur. Hava akış hızı 10 L/h olarak ayarlanmıştır. Karşılaştırma amaçlı olarak 100 mg/kg konsantrasyonda bütillenmiş hidroksi tolueni (BHT) içeren çörekotu yağı trigliseritlerinin de indüksiyon periyotları belirlenmiştir. Her bir denemenin indüksiyon periyodu kontrolün indüksiyon periyoduna oranlanarak koruma faktörleri belirlenmiştir.

3.2.4.2 Fırın Testi (Schaal Oven Test)

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

Fırın testinde her deneme için 50 g trigliserit kullanılmıştır. Katkı içermeyen saflaştırılmış trigliseritler kontrol olarak kullanılmıştır. 100 mg/kg düzeyinde BHT içeren saflaştırılmış trigliseritler karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Yağlar renkli 50 mL'lik cam şişelere (iç çap: 1.7 cm, uzunluk: 8.5 cm, yüzey alanı: 2.27 cm²) konulmuştur. Şişeler kapaksız olarak etüve yerleştirilmiş ve 60 °C'de karanlıkta 10 gün bekletilmiştir. Oksidasyon testi iki tekerrürlü olarak yapılmıştır. Oksidasyon süresince her gün numune alınarak yağın peroksit değeri, *p*-anisidin değeri, özgül soğurma değerleri belirlenmiştir. Bu numunelerin timokinon miktarı, polimer trigliserit içeriği ve tokoferol izomerlerindeki değişim de incelenmiştir.

3.2.5 Yağ Asidi Bileşiminin Belirlenmesi

Soğuk pres çörekotu yağının yağ asidi bileşimi Shimadzu GC-2010 plus gaz kromatografisi cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yağ asitlerinin ayrılmasında 60 m uzunluk, 0.25 mm iç çapında ve 0.2 µm film kalınlığında kapiler kolon (TR CN 100) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum gazı 1 mL/dak akış hızında kullanılmıştır. Enjeksiyon bloğu ve alev iyonlaştırma dedektörü sıcaklığı 250 °C olarak ayarlanmıştır. Kolona 1 µL numune enjeksiyonu yapılarak, split oranı 1:50 olarak uygulanmıştır. Kolon fırın sıcaklığı 90 °C'de 5 dak tutulmuş, ardından 90 °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.

3.2.6 Tokoferol İzomerlerinin HPLC ile Belirlenmesi

Çörekotu yağında ve tokoferol içeren saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritlerinde bulunan tokoferol izomerleri AOCS (2003) Ce 8-89 nolu metot modifiye edilerek belirlenmiştir. 50 µL yağ numunesi üzerine 950 µL mobil faz (heptan/tetrahidrofuran, 95:5, v/v) eklendikten sonra, 10 µL hacminde Shimadzu Prominence 2005 HPLC cihazına enjekte edilmiştir. RF -10AXL Fluorescence Dedektör (Ex 295nm- Em 330 nm), SIL-20AC Prominence otomatik örnekleyici, LC- 20AT Prominence pompa ve Luna Silica (250 x 4,6 mm, 5µm partikül çapına sahip) kolon kullanılmıştır. Mobil faz heptan/tetrahidrofuran (95 :5, v/v), kolon sıcaklığı 25 °C, enjeksiyon hacmi 10 µL ve mobil akış hızı ise 1.2 mL/dk'dır.

Mobil fazda çözülen α -, β -, γ -, δ - tokoferol standartları kullanılarak pikler tanımlanmış ve miktar analizi yapılmıştır. Numunelerdeki tokoferol miktarları her bir tokoferol izomerinin kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak mg/kg şeklinde verilmiştir.

3.2.7 Toplam Fenolik Madde ile Timokinon Miktarının HPLC ile Belirlenmesi

Çörekotu yağı ile timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritlerinin timokinon miktarlarının belirlenmesinde 2.5 gr yağ 50 mL'lik santrifüj tüpüne tartılmış ve üzerine 2.5 mL hekzan ilave edilmiştir. Tüp karıştırıcı ile çalkalandıktan sonra, üzerine 2.5 mL metanol eklenmiş ardından tekrar çalkalanmıştır. Tüp içeriği 4000 rpmde 3 dakika santrifüj edilmiştir. Üst faz başka bir tüpe alınmıştır. Ekstraksiyon işlemi 2 defa daha tekrarlanmıştır. Santrifüjlendikten sonra alınan üst fazlar birleştirilmiştir. Metanol döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında 40 °C de uzaklaştırılmıştır. Balon içeriği 1 mL metanol ile yıkanarak HPLC vialine aktarılmıştır. HPLC ile toplam fenolik madde Karacabey ve Mazza (2008) ve timokinon miktarı ise Caponio vd. (2001)'nin uyguladığı metotlar modifiye edilerek belirlenmiştir. Kullanılan cihaz Shimadzu HPLC (Japonya) olup, Shimadzu SPD-M10Avp DAD dedektör ($\lambda_{\text{max}}=278$), Shimadzu SIL-10AD vp otomatik örnekleyici, Shimadzu SCL-10 Avp sistem kontrolörü, Shimadzu LC-10ADvp pompa, Shimadzu DGU-14A gaz eleyici, Shimadzu CTO-10Avp fırın ve Agilent Eclipse XDB-C18 (250 x 4.60 mm, partikül çapı 5 μm , Agilent, USA) kolon kullanılmıştır. Mobil faz olarak % 50 metanol + % 50 deiyonize su (% 3 asetik asitli) (izokratik) kullanılmıştır. Akış hızı 0.8 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 30 °C, enjeksiyon hacmi 20 μL 'dir. Örneklerdeki timokinon miktarları mg/kg yağ olarak verilmiştir.

3.2.8 β -Karoten Miktarının HPLC ile Belirlenmesi

Çörekotu yağının β -karoten miktarı Manzi vd. (1996)'nin uyguladığı yöntem modifiye edilerek belirlenmiştir. Analizde Shimadzu Prominence 2005 HPLC cihazına bağlı Shimadzu SPD-10Avp UV-VIS dedektör ($\lambda=450$ nm), Shimadzu SIL-20AC Prominence otomatik örnekleyici, LC-20AT Prominence sistem kontrolörü, LC-20AT Prominence pompa, DGU-20A5 Prominence gaz eleyici, CTO-10ASvp fırın ve Luna Silica (250 x 4.60 mm, partikül çapı 5 μm) kolon kullanılmıştır. Mobil faz heptan/tetrahidrofuran (95 :5, v/v) olup, akış hızı 0.8 mL/dk olarak ayarlanmıştır.

Kolon sıcaklığı 25 °C, enjeksiyon hacmi 20 µL'dir. β-karoten miktarı mg/kg olarak verilmiştir.

3.2.9 Polimer Trigliserit Miktarının Belirlenmesi

Oksidasyon testinde alınan numunelerinin polimer trigliserit miktarı Gertz (2001) ve AOCS Official Method Cd 22-91 (2000)'ne göre belirlenmiştir. Polimer trigliserit analizi için 0.15 g yağ numunesi 3 mL tetrahidrofuran içinde çözülmüş ve 20 µl HPLC kolonuna enjekte edilmiştir. Analizde 2 adet jel geçirgenlik kromatografisi kolonu (Gel permeation column-GPC) (PL-Gel 100 A°, 2x 300 x 7.6 mm, 5 µm) kullanılmıştır. Analiz süresince kolon fırını 35 °C'de tutulmuştur. Analitik saflıkta tetrahidrofuran taşıyıcı faz olarak kullanılmış ve akış hızı 0.7 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Dedektör olarak ise refraktif indeks dedektör kullanılmıştır.

Monomer trigliseritlerin alıkonma süresinin saptanmasında natürel sızma zeytinyağı kullanılmış, örnek ile benzer şekilde hazırlanmış ve analizi gerçekleştirilmiştir. Serbest yağ asitlerinin tanımlanması için ise heptadekanoik asit kullanılmıştır. Polimer trigliseritlerin (dimerik ve oligomerik) % oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$W = (A_{p100}/A_{tümü}) \times 100$$

A_{p100} , örnekteki di- ve oligomer trigliseritlerin alanlarının toplamı

$A_{tümü}$, tüm açıl gliserollerin pik alanı toplamı

3.2.10 Diğer Analizler

3.2.10.1 Serbest Yağ Asidi Miktarı

Soğuk pres çörekotu yağının 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.

3.2.10.2 Peroksit Değeri

Soğuk pres çörekotu yağının ve oksidasyon süresince alınan numunelerin peroksit değeri AOCS Official Method Cd 8-5 (2000)'e göre belirlenmiştir. Peroksitlerin kanıtlanmaları, asidik bir çözeltide potasyum iyodürden ayrılan iyotun titrimetrik olarak kanıtlanıp belirlenmesine dayanmaktadır.

3.2.10.3 *p*-anisidin Değeri

Soğuk pres çörekotu yağının 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 soğurma değerinin yükselmesine neden olmaktadır.

3.2.10.4 Özgül Soğurma Değerleri

Lipit oksidasyonunda oluşan hidroperoksitler, konjugasyonun oluşmasına yol açmaktadır. Bu oluşum UV spektrumunda kolaylıkla saptanabilmektedir. Oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri 232 nm ve 270 nm'de belirlenmektedir. Birincil oksidasyon ürünlerinin artışına bağlı olarak konjuge dien oluşumu artmakta, ikincil oksidasyon ürünleri (özellikle aldehit ve ketonlar) oluşumu ile birlikte de konjuge trien oluşumu artış göstermektedir.

Soğuk pres çörekotu yağının ve oksidasyon testi sırasında alınan numunelerin özgül soğurma değerleri AOCS (2000) Ch 5-91'e göre belirlenmiştir. Örneklerde 232 ve 270 nm'deki soğurma ölçümleri Shimadzu UV 1700 spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

3.2.10.5 Konjuge Dien Değeri

Soğuk pres çörekotu yağının ve oksidasyondan alınan numunelerin konjuge dien değerleri AOCS (1998d) Ti 1a-64'e göre belirlenmiştir. Örneklerin 232 nm'deki absorbans ölçümleri Shimadzu UV 1700 spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

3.2.11 İstatistiksel Değerlendirme

Oksidasyon testi denemeleri iki tekrarlı olarak uygulanmıştır. Analiz sonuçları $\text{ort} \pm \text{standard sapma}$ şeklinde verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Minitab paket programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirmeye tabi tutulmuştur. Varyans analizi tekniği ile (ANOVA) grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiştir ($p < 0.05$).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Soğuk Pres Çörekotu Yağı ve Saflaştırılmış Çörekotu Yağının Başlangıç Özellikleri

Soğuk pres çörekotu yağı ve saflaştırılmış çörekotu yağının başlangıç özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi çörekotu yağının peroksit değeri 16.3 meş O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı % 6.1, *p*-anisidin değeri 1.78 ve özgül soğurma değerleri; K₂₃₂ ve K₂₇₀, sırasıyla 2.76 ve 0.56 olarak bulunmuştur. Soğuk pres yöntemiyle elde edilen çörekotu yağı alüminyum oksit ve silika jel 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. Saflaştırılmış çörekotu yağında peroksit değeri 5.3 meş O₂/kg, serbest yağ asidi miktarı % 0.08, *p*-anisidin değeri 0.08 ve özgül soğurma değerleri K₂₃₂ ve K₂₇₀ sırasıyla 1.36 ve 0.06 değerlerine düşmüştür.

Kıralan vd. (2014) farklı ekstraksiyon yöntemleri kullanarak elde ettikleri çörekotu yağlarının serbest yağ asidi miktarını % 7.49, peroksit değerini 31.32 meş O₂/kg yağ, K₂₃₂ ve K₂₇₀ değerlerini ise sırasıyla 3.71 ve 0.66 olarak belirlemişlerdir. Özgül soğurma değerleri, peroksit değeri ve serbest asitlik değeri literatür değerlerinden daha düşük bulunmuştur (Kıralan ve Kıralan 2015). Gharby vd. (2015) soğuk pres çörekotu yağının serbest asitliğini % 0.9, iyot sayısını 128 g/100g, K₂₃₂ ve K₂₇₀ özgül soğurma değerlerini 2.370 ve 0.585, peroksit değerini ise 3.4 meş O₂/kg yağ olarak belirlemişlerdir. Çalışmadaki değerler Gharby vd. (2015) ve Kostadinović Veličkovska vd. (2015)’nin bildirdikleri değerlerden daha yüksek olmuştur. *p*-anisidin değeri ise Symoniuk vd. (2018)’nin belirlediği değerden daha yüksek olmuştur. Benzer şekilde Sultan vd. (2009) çörekotu yağının serbest asitliğini % 0.670, peroksit değerini 5.703 meş O₂/kg yağ, iyot sayısını 112.32 g/100 g, sabunlaşma sayısını 172.56 mg KOH/g ve asit sayısını 0.34 mg/KOH g olarak tespit etmişlerdir.

Khoddami vd. (2011) farklı ekstraksiyon metotları kullanarak yaptıkları çalışmada çörekotu yağının peroksit değerini 5.60-9.78 meş O₂/kg, serbest asitliği % 3.48-9.29, K₂₃₂ değerini 0.60-0.72 ve K₂₇₀ değerini 0.17-0.30 olarak bildirmişlerdir. Ramadan ve Mörsel (2002b) farklı ekstraksiyon yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada çörekotu yağının peroksit değerini 0.22-0.36 meş O₂/kg, asit değerini 0.14-0.17, sabunlaşma sayısını 166-223, iyot değerini ise 46.2-48.4 olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 4.1 Soğuk pres çörekotu yağı ile saflaştırılmış çörekotu yağının özellikleri^a

Özellik	Soğuk Pres Çörekotu Yağı	Saflaştırılmış Çörekotu Yağı
Serbest Yağ Asidi Miktarı (% oleik asit)	6.1 ± 0.40	0.08 ± 0.01
Peroksit Değeri (meş O ₂ /kg)	16.3 ± 1.2	5.3 ± 0.7
K ₂₃₂ Değeri	2.76 ± 0.23	1.36 ± 0.18
K ₂₇₀ Değeri	0.56 ± 0.11	0.06 ± 0.02
<i>p</i> -Anisidin Değeri	1.78 ± 0.92	0.08 ± 0.03
Toplam Tokoferol Miktarı (mg/kg, HPLC ile)	78.72 ± 0.10	0.09 ± 0.01
β-karoten Miktarı (mg/kg)	1.12 ± 0.01	0.20 ± 0.00
Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg/kg, HPLC ile)	293.57 ± 14.31	*T.E.
Timokinon Miktarı (mg/kg)	1082.54 ± 0.24	7.19 ± 0.23
İndüksiyon periyodu (saat, Ransimat cihazı, 90 °C, 10 L/saat)	19.73 ± 0.25	2.66 ± 0.51

^aOrtalama±Standart Sapma; *T.E., tespit edilememiştir.

Diğer taraftan çörekotu yağında toplam tokoferol miktarı 78.72 mg/kg iken saflaştırılmış çörekotu yağında 0.09 mg/kg değerine, β-karoten miktarı çörekotu yağında 1.12 mg/kg iken saflaştırılmış çörekotu yağında 0.2 mg/kg değerine düşmüştür. Toplam fenolik miktarı çörekotu yağında 293.57 mg/kg olarak belirlenmiş olup, saflaştırılmış çörekotu yağında tespit edilememiştir. Timokinon miktarı çörekotu yağında 1082.54 mg/kg iken saflaştırma ile 7.19 mg/kg değerine düşmüştür. Çörekotu yağının indüksiyon periyodu 19.73 saat saf trigliseritin indüksiyon periyodu ise 2.66 saat olarak belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan soğuk pres çörekotu yağının fenolik ve tokoferol profili Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre çörekotu yağında en yüksek miktarda bulunan fenolik bileşen timokinon (1082.54 mg/kg) olmuştur. Timokinonu sırasıyla apigenin (16.09 mg/kg) ve benzoik asit (1.79 mg/kg) izlemiştir. Diğer fenolik bileşenler daha düşük miktarlarda bulunmuştur. Tokoferol profiline bakıldığında soğuk pres çörekotu yağında α-tokoferol 10.13 mg/kg, β-tokoferol 0.57

mg/kg, γ - tokoferol 67.45 mg/kg, δ - tokoferol 0.58 mg/kg düzeyinde bulunmuştur. Çörekotu yağında bulunan γ - tokoferol (67.45 mg/kg) majör tokoferol izomeri olmuştur ve bu değer Hassanien vd. (2014) tarafından bildirilen değerden (938.5 μ g/g) daha düşüktür.

Çizelge 4.2 Soğuk pres çörekotu yağının fenolik ve tokoferol profili

Özellik	Değer (mg/kg)
Fenolik profili	
<i>p</i> -hidroksi benzoik asit	0.80 $\pm$ 0.04
Vanilin	0.04 $\pm$ 0.00
Sinapinik asit	1.05 $\pm$ 0.05
Benzoik asit	1.79 $\pm$ 0.08
Kuersetin	1.05 $\pm$ 0.11
Luteolin	1.04 $\pm$ 0.07
Apigenin	16.09 $\pm$ 0.59
Timokinon	1082.54 $\pm$ 0.24
Tokoferol profili	
α - tokoferol	10.13 $\pm$ 0.15
β - tokoferol	0.57 $\pm$ 0.01
γ - tokoferol	67.45 $\pm$ 0.07
δ - tokoferol	0.58 $\pm$ 0.01

Çörekotu yağının tokoferol profilinin incelendiği bir çalışmada farklı çörekotu tohumlarından elde edilen yağların 1.70 ile 4.12 mg/100 g α - tokoferol, 0.42 ile 6.96 mg/100 g β - tokoferol, 0.97 ile 4.53 mg/100 g γ - tokoferol ve 0.28 ile 2.15 mg/100 g δ - tokoferol içerdiği bildirilmiştir (Matthaus ve Özcan, 2011).

Ramadan vd. (2003) ham çörekotu yağında 0.284 g/kg α - tokoferol, 0.040 g/kg β - tokoferol, 0.225 g/kg γ - tokoferol ve 0.048 g/kg δ - tokoferol olduğunu bildirmişlerdir. Diğer bir çalışmada ise soğuk pres çörekotu yağının 0.26 g/kg α - tokoferol, 0.03 g/kg β - tokoferol, 0.24 g/kg γ - tokoferol ve 0.05 g/kg δ - tokoferol içerdiği belirtilmiştir (Ramadan vd., 2012). Bu değerler bizim çalışmada bulduğumuz değerlerden daha yüksektir.

Çalışmada kullanılan çörekotu yağının timokinon düzeyi Kiralan vd. (2014) tarafından belirlenen timokinon düzeyinden (14.40 μ g/g) yüksek, Kiralan vd. (2016)'da bildirilen değerden (460 mg/100 g) ise düşük bulunmuştur. Lutterodt vd. (2010) ise altı farklı soğuk pres çörekotu yağının timokinon düzeylerini 3.48 ile 8.75 mg/g arasında saptamışlardır.

4.2 Yağ Asidi Bileşimi

Saf trigliserit ve çörekotu yağının yağ asidi bileşimi Çizelge 4.3’de verilmiştir. Buna göre soğuk pres çörekotu yağı ve saflaştırılmış trigliseritlerde bulunan başlıca yağ asitlerinin linoleik asit (% 56.16-% 55.07), oleik asit (% 25.9-% 27.1) ve palmitik asit (% 11.60-% 11.48) olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü gibi saflaştırma ile çörekotu yağının yağ asidi bileşiminde çok az değişim olmuştur. O halde saflaştırma işlemi çörekotu yağının yağ asidi bileşimini değiştirmemiştir.

Çizelge 4.3 Saf trigliserit ve çörekotu yağının yağ asidi bileşimi^a

Yağ asidi (%)	Çörekotu yağı	Saflaştırılmış çörekotu yağı
Miristik asit (C14:0)	0.14±0.0	0.12±0.0
Palmitik asit (C16:0)	11.60±0.01	11.48±0.0
Stearik asit (C18:0)	2.99±0.01	3.1±0.0
Oleik asit (C18:1n9c)	25.9±0.02	27.1±0.0
Linoleik asit (C18:2n6c)	56.16±0.02	55.07±0.0
γ-linolenik asit (C18:3n6c)	0.31±0.0	0.21±0.0
Linolenik asit (C18:3n3)	0.64±0.01	0.60±0.0
cis-11,14-aykoadienoik asit (C20:2)	2.26±0.0	2.32±0.0

^aOrtalama ± Standart Sapma.

Çalışmada kullanılan çörekotu yağının yağ asidi bileşimi literatürde yer alan değerlere yakın olmuştur. Nickavar vd. (2003) çörek otu yağının % 55.6 linoleik asit, % 23.4 oleik asit ve % 12.5 palmitik asit içerdiğini bildirmişlerdir. Khoddami vd. (2011) ise çörekotu yağında bulunan yağ asitlerinin önemli bir kısmını linoleik asit (% 55.40-56.71) ve oleik asitin (% 21.55-21.94) oluşturduğunu bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada Gharby vd. (2015) soğuk pres çörekotu yağının % 58.8 linoleik asit, % 23.8 oleik asit ve % 11.9 palmitik asit içerdiğini belirtmişlerdir.

4.3 İndüksiyon Periyodu

İndüksiyon periyodu yağların oksidatif stabilitesi ile doğrudan ilişkilidir. Bir yağın indüksiyon periyodu ne kadar yüksekse yağın oksidatif stabilitesi o denli yüksek olmaktadır. Çizelge 4.4’de çörekotu yağının, çörekotu yağından elde edilen saflaştırılmış trigliseritlerin ve α-tokoferol, γ-tokoferol ve/veya timokinon içeren

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

Çizelge 4.4 Örneklerin indüksiyon periyotları^a

Denemeler	İndüksiyon periyodu (saat)	Koruma faktörü
TAG	2.66 ± 0.51d	1.0
TAG+BHT	14.23 ± 1.37b	5.3
TAG+T	4.44 ± 0.14cd	1.7
TAG+ α -TOK	5.18 ± 0.04cd	1.9
TAG+ γ -TOK	12.39 ± 0.0b	4.7
TAG+ α -TOK+T	6.44 ± 0.15c	2.4
TAG+ γ -TOK+T	14.92 ± 1.53b	5.6
TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T	15.36 ± 0.23b	5.8
ÇOY	19.73 ± 0.25a	-

^aOrtalama ± standart Sapma.

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

TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı; ÇOY, çörekotu yağı; T, timokinon; α -TOK, α - tokoferol; γ -TOK, γ - tokoferol

Çörekotu yağının indüksiyon periyodu 19.73 saat iken, saf trigliseritin indüksiyon periyodu 2.66 saat olarak belirlenmiştir. Saflaştırma işlemi sırasında çörekotu yağında bulunan antioksidan bileşikler uzaklaştırıldığı için yağın indüksiyon periyodu düşmüştür. Saf trigliseritlere 10 mg/kg konsantrasyonda α - tokoferol ilave edilmesi indüksiyon periyodunu 5.18 saate, 67 mg/kg düzeyde γ - tokoferol ilave edilmesi ise, 12.39 saate yükseltmiştir. Koruma faktörleri bu denemeler için 1.9 ve 4.7 olmuştur. Çörekotu yağına özgü bir fenolik bileşik olan timokinon 1082 mg/kg düzeyinde saf yağa ilave edildiğinde indüksiyon periyodu 4.44 saat olarak bulunmuştur. Koruma faktörü ise 1.7 olmuştur. Timokinon tokoferol izomerleri ile birlikte kullanıldığında yağın indüksiyon periyodunu artırmıştır. Saf trigliseritlere α -tokoferol ve timokinon eklendiğinde indüksiyon periyodu 6.44 saat, γ -tokoferol ve timokinon eklendiğinde ise 14.92 saat olmuştur. γ -tokoferol ve timokinon içeren saf trigliseritlerin koruma faktörü 5.6 olup, α -tokoferol ve timokinon içeren denemeninki 2.4 olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan α - ve γ - tokoferol ile timokinon içeren trigliseritlerin indüksiyon periyodu 15.36 saat olup, bu değer soğuk pres çörekotu yağının indüksiyon periyodundan (19.73 saat) daha düşük olmuştur. Bu durumda çörekotu yağının indüksiyon periyodu üzerine α - ve γ - tokoferol izomerleri dışında etkili olan başka minör bileşenlerin bulunduğu düşünülmektedir. Bu minör bileşikler; diğer serbest ve bağlı fenolik bileşikler, diğer tokoferol izomerleri ve karotenoit bileşikler olabilir.

Kıralan vd. (2014) bir çalışmada soğuk pres çörekotu yağının indüksiyon periyodunu Ransimat cihazında 110 °C’de 3.48 saat olarak belirlemişlerdir. Lutterodt vd. (2010) ise soğuk pres çörekotu yağlarının indüksiyon periyodunun 80 °C’de 74.73 ile 157.58 saat arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Ancak bu çalışmalarda kullanılan sıcaklık derecesi bizim analizde uyguladığımız sıcaklıktan farklı olduğu için belirlenen indüksiyon periyodu değerleri literatürden farklı bulunmuştur.

Saflaştırılmış yağa 100 mg/kg düzeyinde BHT ilave edilmesi sonucunda indüksiyon periyodu 14.23 saat değerine yükselmiştir. Koruma faktörü 1.7 olarak bulunmuştur. Bu değer tek başına tokoferol izomerlerinin veya timokinonun etkisinden daha yüksek olmuştur.

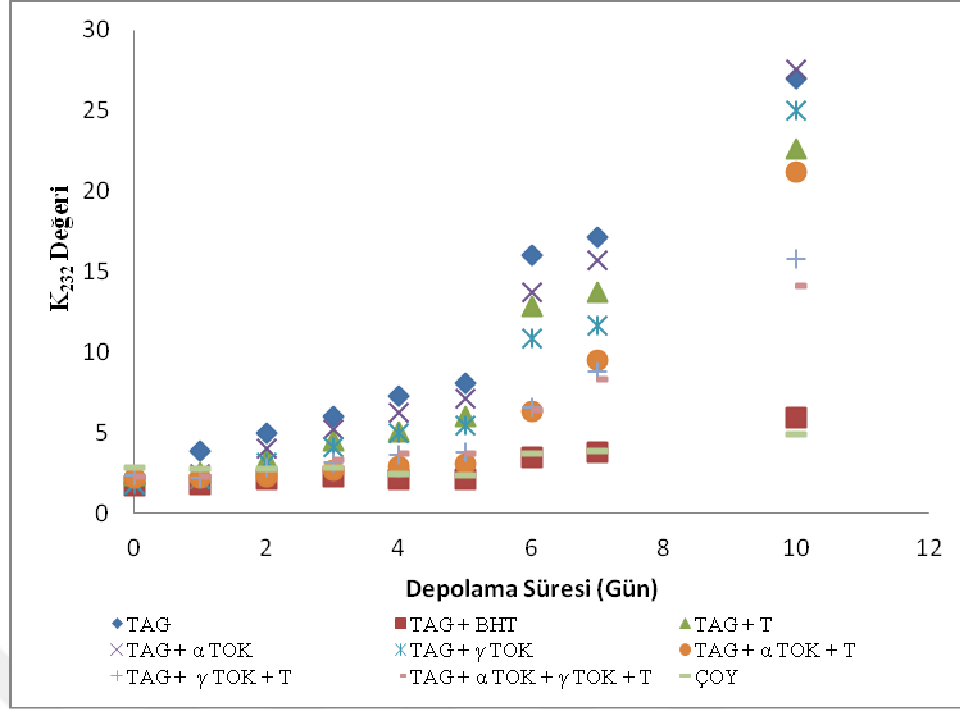
4.4 Hızlandırılmış Oksidasyon Testi (Fırın Testi)

Saflaştırılmış trigliseritler ile α -/ γ -tokoferol ve/veya timokinon içeren trigliseritler 60 °C’de 10 gün etüvde karanlıkta bekletilmiştir. Başlangıç, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 10. günlerde alınan numunelerin özgül soğurma değerleri (K_{232} ve K_{270}), konjuge dien ve peroksit değerleri; başlangıç, 3, 5, 7 ve 10. günlerde alınan numunelerin ise *p*-anisidin değerleri, polimer trigliserit miktarları, tokoferol (α -/ γ -tokoferol) düzeyleri ile timokinon düzeylerindeki değişim incelenmiştir.

4.4.1 Özgül Soğurma Değerleri

Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu trigliseritlerinin 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerlerindeki değişim Şekil 4.1 ve Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Depolama süresince alınan yağ numunelerinin K_{232} değerleri düzenli bir artış göstermiş ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). α -/ γ -tokoferol ve/veya timokinon içeren trigliseritlerin ve çörekotu yağının depolama süresince K_{232} değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).



Şekil 4.1 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K_{232} değerleri.

Şekil 4.1 ve Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi saflaştırılmış trigliseritin K_{232} değeri 1.9’dan 10. gün sonunda 27.0 değerine yükselirken, soğuk pres çörekotu yağında 2.9’dan 4.9 değerine yükselmiştir. Çörekotu yağında bulunan hidroperoksitlerin bir kısmı saflaştırma işlemi sırasında uzaklaştığından saf trigliseritin K_{232} değeri çörekotu yağınınkinden daha düşük olmuştur. Saf trigliseritlere 1082 mg/kg timokinon eklenmesi sonucunda depolama sonunda K_{232} değeri 22.6’ya yükselmiştir. Trigliseritlere tek başına 67 mg/kg konsantrasyonda γ -tokoferol eklenmesi, 10 mg/kg α -tokoferol eklenmesine kıyasla daha etkili olmuş, 10. gün sonunda K_{232} değeri 25.0 olarak saptanmıştır. Bu değer α -tokoferol (10 mg/kg) içeren trigliseritlerde 27.6 olarak belirlenmiş olup, kontrolün sahip olduğu değerden 0.6 birim fazla olmuştur. Ancak α -tokoferol içeren trigliseritlerin oksidasyon süresince sahip olduğu değerler kontrolünkinden düşük ve γ -tokoferol içeren trigliseritlerinkinden yüksek olmuştur.

Çizelge 4.5 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K_{232} değerleri^a

Depolama süresi (gün)	TAG	TAG+BHT	TAG+T	TAG+ α -TOK	TAG+ γ -TOK	TAG+ α -TOK+T	TAG+ γ -TOK+T	TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T	ÇOY
Başlangıç	1.9±0.01cG	1.7±0.03cC	2.4±0.01bG	1.9±0.08cH	1.8±0.13cG	2.2±0.03bD	2.4±0.09bF	2.3±0.05bF	2.9±0.07aCD
1	3.9±0.23aF	1.8±0.05dC	2.5±0.13bcFG	2.5±0.11bcH	2.1±0.03cdG	2.2±0.08cdD	2.2±0.05cdF	2.3±0.03bcdF	2.8±0.08bCD
2	5.0±0.16aE	2.1±0.05fC	3.4±0.10cF	4.0±0.01bG	3.2±0.13cdF	2.3±0.20fD	2.8±0.21deEF	2.8±0.05eEF	2.7±0.06eD
3	6.0±0.10aE	2.3±0.09fC	4.5±0.18cE	5.3±0.07bF	4.1±0.12cE	2.7±0.39efD	3.2±0.16deDE	3.3±0.10dDE	2.9±0.13deCD
4	7.3±0.09aD	2.1±0.04eC	5.1±0.20bcDE	6.3±0.12abE	5.0±0.12bcD	2.9±0.81deD	3.7±0.08cdD	3.7±0.04cdD	2.4±0.15deD
5	8.1±0.18aD	2.1±0.28eC	6.0±0.10bcD	7.1±0.04abD	5.5±0.17cD	3.1±0.11deD	3.8±0.11dD	3.8±0.11dD	2.4±0.17eD
6	16.1±0.59aC	3.5±0.10dB	12.9±0.40bC	13.8±0.61aC	10.9±1.10bC	6.3±0.14cC	6.6±0.07cC	6.4±0.04cC	3.7±0.01dBC
7	17.1±0.51aB	3.8±0.06dB	13.7±1.30bB	15.7±0.10aB	11.7±0.63bB	9.5±0.31cB	8.8±0.35cB	8.3±0.12cB	3.9±0.25dB
10	27.0±0.23aA	5.9±0.28gA	22.6±0.40cA	27.6±0.15aA	25.0±0.32bA	21.2±0.15dA	15.8±0.14eA	14.2±0.08fA	4.9±0.06gA

^aOrtalama $\pm$ standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol; BHT; bütillendirilmiş hidroksi tolue; ÇOY, soğuk pres çörekotu yağı

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

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

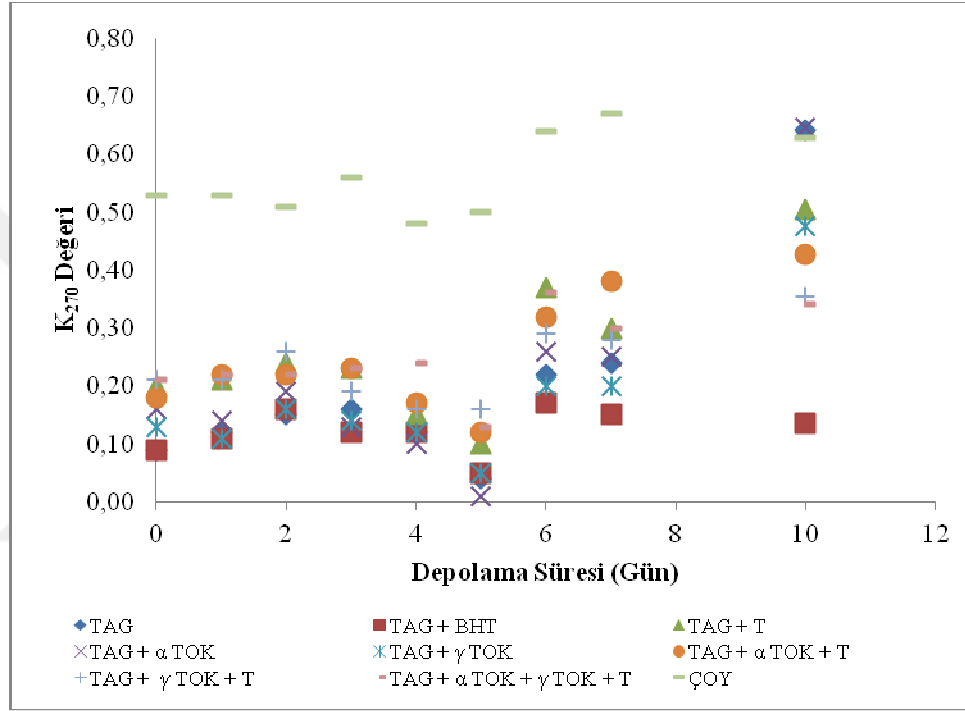
67 mg/kg γ -tokoferol ile 1082 mg/kg timokinon birlikte saf trigliseritlere eklendiğinde tek başına kullanımına kıyasla daha etkili olmuş, depolama süresince daha düşük K_{232} değerleri saptanmıştır. 10. günde γ -tokoferol ve timokinon içeren trigliseritlerin K_{232} değeri 15.8 olmuştur. Benzer şekilde 10 mg/kg α -tokoferol 1082 mg/kg timokinon ile birlikte trigliseritlere eklendiğinde, tek başına kullanımına kıyasla daha etkili olmuş ve daha düşük K_{232} değerleri saptanmıştır. α -tokoferol ve timokinon ikilisi 6. gün sonuna kadar γ -tokoferol ve timokinon ikilisine kıyasla daha düşük K_{232} değerleri sergilerken, 7. ve 10. günlerde daha yüksek (9.5 ve 21.2) K_{232} değerlerine sahip olmuştur.

67 mg/kg γ -tokoferol, 10 mg/kg α -tokoferol ve 1082 mg/kg timokinon saflaştırılmış trigliseritlere eklendiğinde depolama süresince diğer tüm katkı yağlardan daha düşük, soğuk pres çörekotu yağından ise daha yüksek K_{232} değerlerine sahip olmuştur. Timokinon, α - ve γ -tokoferol içeren bu trigliseritlerin 10. gün sonunda K_{232} değeri 14.2 olarak belirlenmiştir. 10. gündeki K_{232} değeri çörekotu yağında 4.9 ve kontrolde (saflaştırılmış trigliseritler) 27.0 olmuştur. Genel olarak tüm katkılar K_{232} değerinde kontrole kıyasla daha düşük değerlerin elde edilmesini sağlamışlardır. Soğuk pres çörekotu yağının diğer denemelerden daha düşük K_{232} değerlerine sahip olması oksidatif stabilitesini artıran tokoferol izomerleri ve timokinon dışında başka minör bileşiklerin olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. 100 mg/kg BHT katkı saflaştırılmış trigliseritlerin K_{232} değeri depolama süresince katkı trigliseritlerin K_{232} değerlerinden oldukça düşük olmuştur. Soğuk pres çörekotu yağının K_{232} değeri ile kıyaslandığından sadece 10. günde daha yüksek K_{232} değeri saptanmıştır.

Kıralan vd. (2014) soğuk pres çörekotu yağının 60 °C’de bekletilmesi sırasında K_{232} değerinin 3.71’den 27. gün sonunda 12.8’e, K_{270} değerinin ise 0.66’dan aynı süre sonunda 1.4’e yükseldiğini bildirmişlerdir. Bir başka çalışmada Kıralan vd. (2016) soğuk pres çörekotu yağının 60 °C’de depolanması sırasında K_{232} değerinin 4.29’dan 16. gün sonunda 17.71’e, K_{270} değerinin ise 1.58’den 1.88’e yükseldiğini belirtmişlerdir.

Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu trigliseritlerinin 60 °C’de depolanması sırasında K_{270} değerlerindeki değişim Şekil 4.2 ve Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Depolama süresince alınan yağ numunelerinin K_{270} değerleri düzenli bir değişim göstermemiştir. Genel olarak 3. güne kadar bir miktar artış, 3. ve 5. günler arasında düşüş ve 5.-10. günler arasında ise bir miktar artış olmuştur. Oksidasyon süresince her bir deneme dikkate alındığında günler arası farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Ancak çörekotu yağının K_{270} değerlerindeki değişim 4. ve 7. günler dışında önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Diğer taraftan 2., 3., 4. ve 5. günlerde çörekotu yağı dışındaki tüm denemelerinin K_{270} değerleri arasındaki fark önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$).



Şekil 4.2 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K_{270} değerleri.

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi saf trigliseritlerin K_{270} değeri 0.09’dan 10. gün sonunda 0.64’e yükselirken, çörekotu yağında 0.53 değerinden 0.63’e yükselmiştir. Çörekotu yağında bulunabilecek ikincil oksidasyon ürünleri alüminyum oksit ve silika jel ile saflaştırma işlemleri sırasında uzaklaştığından saf trigliseritlerin başlangıç K_{270} değeri çörekotu yağınınkinden daha düşük bulunmuştur.

Başlangıç K_{270} değerleri 0.13-0.21 arasında olan timokinon ve/veya tokoferol izomerleri içeren katkılı trigliseritlerin K_{270} değerleri 10. gün sonunda 0.34- 0.65 değerlerine yükselmiştir. 100 mg/kg BHT içeren trigliseritlerin K_{270} değeri 0.09’dan 6. günde 0.17 değerine yükselmiş ve 10. günde ise 0.13 değerine düşmüştür. BHT saf

trigliseritlerin K_{270} değerinin yükselmesini önlemiştir. Çörekotu yağının K_{270} değerlerindeki değişim de BHT içeren trigliseritler ile benzer olmuş ve 10. gün sonunda 0.10 birimlik değişim olmuştur. BHT içeren yağdaki artış ise 0.04 birim olmuştur.



Çizelge 4.6 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K_{270} değerleri^a

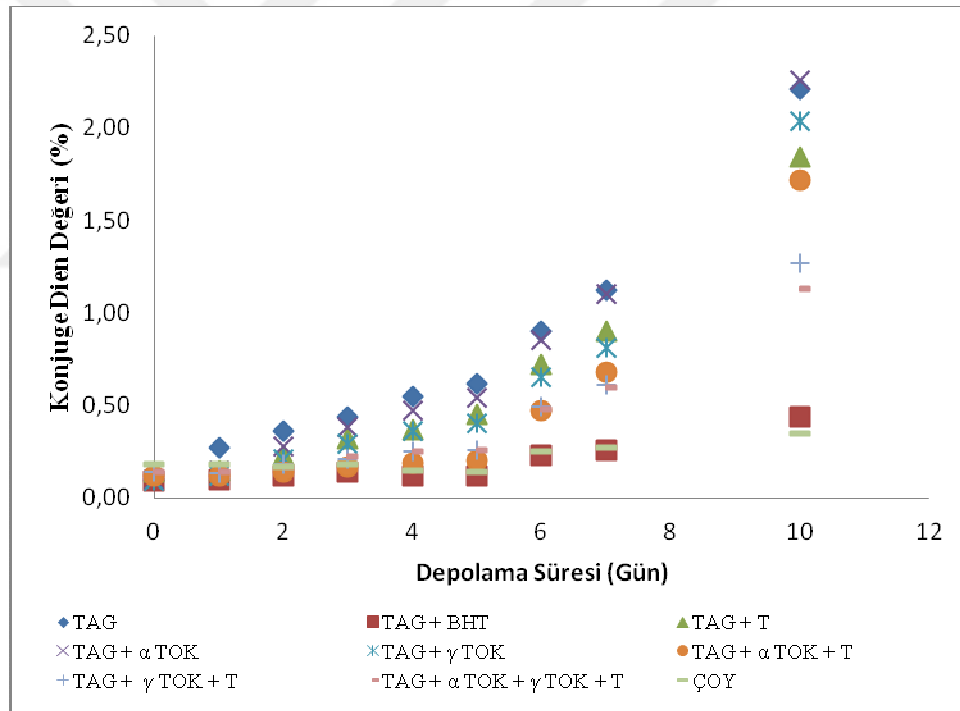
Depolama Süresi (gün)	TAG	TAG+BHT	TAG+T	TAG+ α -TOK	TAG+ γ -TOK	TAG+ α -TOK+T	TAG+ β -TOK+T	TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T	ÇOY
Başlangıç	0.09±0.01dDE	0.09±0.02dAB	0.20±0.03bcCDE	0.16±0.04bcdBC	0.13±0.06cdBC	0.18±0.01bcCD	0.21±0.04bAB	0.21±0.01bcCD	0.53±0.01aAB
1	0.12±0.01dCDE	0.11±0.02dAB	0.21±0.01bcCDE	0.14±0.02cdBCD	0.11±0.01dBC	0.22±0.02bBCD	0.21±0.02bcAB	0.22±0.01bBCD	0.53±0.01aAB
2	0.15±0.02bBCD	0.16±0.06bAB	0.24±0.01bBCD	0.19±0.05bBC	0.16±0.05bBC	0.22±0.03bBCD	0.26±0.07bAB	0.22±0.01bBCD	0.51±0.02aAB
3	0.16±0.07bBCD	0.12±0.03bAB	0.23±0.07bBCDE	0.13±0.03bBCD	0.14±0.05bBC	0.23±0.04bBCD	0.19±0.02bB	0.23±0.05bBCD	0.56±0.09aAB
4	0.12±0.05bCDE	0.12±0.06bAB	0.15±0.02bDE	0.10±0.02bCD	0.12±0.03bBC	0.17±0.05bCD	0.16±0.0bB	0.24±0.04bBCD	0.48±0.03aB
5	0.04±0.01bE	0.05±0.04bB	0.10±0.01bE	0.01±0.0bD	0.05±0.02bC	0.12±0.06bD	0.16±0.05bB	0.13±0.13bD	0.50±0.11aAB
6	0.22±0.01deBC	0.17±0.04eA	0.37±0.04bB	0.26±0.01cdB	0.20±0.03deB	0.32±0.03bcABC	0.29±0.01bcdAB	0.36±0.01bcA	0.64±0.02aAB
7	0.24±0.04cdeB	0.15±0.04eAB	0.30±0.08bcBC	0.25±0.0cdB	0.20±0.02deB	0.38±0.04bAB	0.28±0.03bcdAB	0.30±0.03bcABC	0.67±0.05aA
10	0.64±0.02aA	0.13±0.02dAB	0.51±0.06bA	0.65±0.02aA	0.47±0.01bA	0.43±0.02bcA	0.35±0.02cA	0.34±0.01cAB	0.63±0.01aAB

^aOrtalama $\pm$ standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol; BHT, bütillendirilmiş hidroksi toluen; ÇOY, soğuk pres çörekotu yağı

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

^{A-E}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki farklılık istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.3’de örneklerin 60 °C depolama süresi boyunca konjuge dien değerleri verilmiştir. Saf trigliseritin konjuge dien değeri başlangıçta % 0.10 iken 10 gün depolama sonunda % 2.21 olmuştur. Çörekotu yağında ise başlangıçta konjuge dien değeri % 0.18 iken 10 gün depolamanın sonunda artış göstererek % 0.35 değerine yükselmiştir. Saf trigliserite eklenen α ve γ tokoferol ile 10 gün depolama sonunda konjuge dien değerleri sırasıyla % 2.26 ve % 2.04’e yükselmiştir. Benzer şekilde α -tokoferol ve timokinon eklenen saf trigliseritin konjuge dien değeri % 1.72’ye, γ -tokoferol eklenen denemede ise % 1.27 değerine yükselmiştir. α -tokoferol, γ -tokoferol ve timokinonun birlikte kullanıldığı denemede ise konjuge dien değeri % 1.13 değerine yükselmiştir. Tokoferol izomerleri ve timokinonun birlikte kullanımı, tek başlarına kullanımlarına göre daha etkili olmuştur.



Şekil 4.3 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının konjuge dien (%) değerleri.

Çizelge 4.7 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının konjuge dien (%) değerleri^a

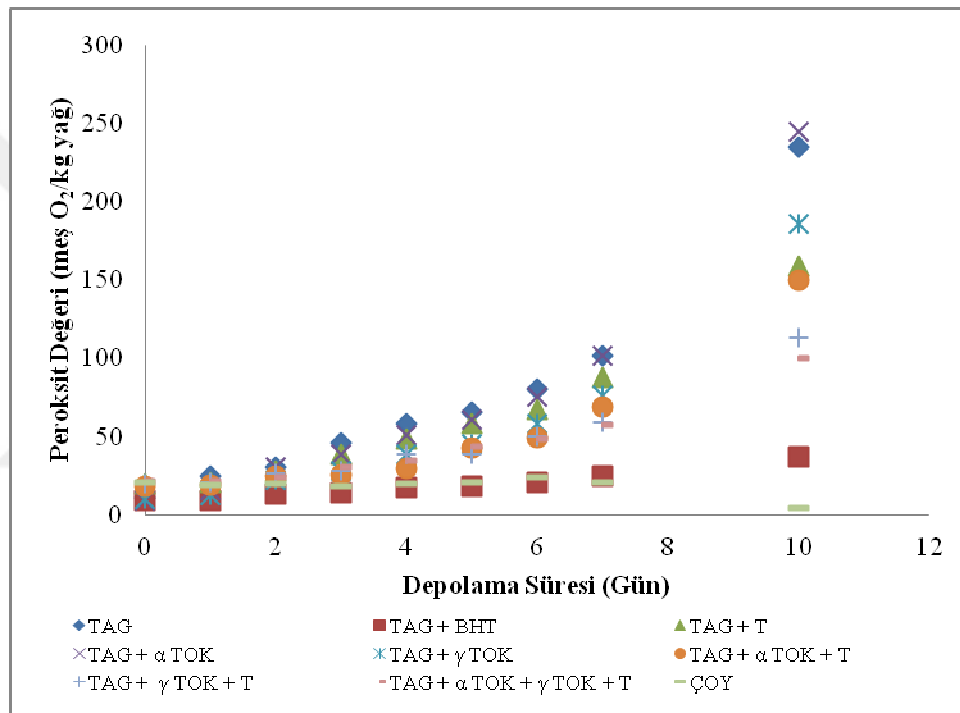
Depolama Süresi (gün)	TAG	TAG+BHT	TAG+T	TAG+ α -TOK	TAG+ γ - TOK	TAG+ α -TOK+T	TAG+ γ -TOK+T	TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T	ÇOY
0	0.10±0.0cG	0.09±0.0cC	0.14±0.0bG	0.10±0.01cH	0.09±0.01cG	0.12±0.0bD	0.14±0.01bF	0.14±0.0bF	0.18±0.01aCD
1	0.27±0.02aF	0.10±0.0dC	0.15±0.01bcFG	0.15±0.01bcH	0.12±0.0cdG	0.12±0.01cdD	0.13±0.0cdF	0.14±0.0bcdF	0.18±0.01bCD
2	0.36±0.01aE	0.12±0.0fC	0.23±0.01cF	0.28±0.0bG	0.21±0.01cdF	0.14±0.02fD	0.18±0.02deEF	0.17±0.0eEF	0.17±0.0eD
3	0.44±0.01aE	0.14±0.01fC	0.32±0.01cE	0.38±0.01bF	0.29±0.01cE	0.17±0.03efD	0.21±0.01deDE	0.22±0.01dDE	0.18±0.01deCD
4	0.55±0.01aD	0.12±0.0eC	0.37±0.02bcDE	0.47±0.01abE	0.36±0.01bcD	0.19±0.07deD	0.25±0.01cdD	0.25±0.0cdD	0.15±0.01deD
5	0.62±0.01aD	0.12±0.02eC	0.45±0.01bcD	0.54±0.0abD	0.40±0.01cD	0.20±0.01deD	0.26±0.01dD	0.26±0.01dD	0.14±0.01eD
6	0.90±0.01aC	0.23±0.01dB	0.72±0.01bC	0.85±0.01aC	0.65±0.01bC	0.47±0.01cC	0.49±0.01cC	0.48±0.0cC	0.25±0.0dBC
7	1.12±0.01aB	0.26±0.0dB	0.90±0.01bB	1.10±0.0aB	0.81±0.02bB	0.68±0.01cB	0.61±0.01cB	0.60±0.02cB	0.27±0.02dB
10	2.21±0.02aA	0.44±0.02gA	1.84±0.03cA	2.26±0.01aA	2.04±0.003bA	1.72±0.01dA	1.27±0.01eA	1.13±0.01fA	0.35±0.0gA

^aOrtalama $\pm$ Standart Sapma. Aynı satır içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir(p<0.05).

^AAynı sütun içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir(p<0.05).

4.4.2 Peroksit Değeri

Şekil 4.4 ve Çizelge 4.8’de tokoferol ve/veya timokinon içeren saf trigliseritlerin 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 ($p<0.05$). α -/ γ -tokoferol ve/veya timokinon içeren trigliseritlerin ve çörekotu yağının depolama süresince peroksit değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).



Şekil 4.4 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının peroksit değerleri.

Çizelge 4.8 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının peroksit değerleri^a

Depolama süresi (gün)	TAG	TAG+BHT	TAG+T	TAG+ α -TOK	TAG+ γ -TOK	TAG+ α -TOK+T	TAG+ γ -TOK+T	TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T	ÇÖY
Başlangıç	11.0±1.7bG	9.1±0.9bF	19.9±0.9aG	9.7±0.0bF	10.4±0.8bG	18.7±0.8aC	20.1±0.6aD	21.6±0.0aF	21.1±2.8aB
1	24.8±0.6aF	9.1±0.9eF	21.0±0.8abG	15.8±1.7cdEF	12.8±0.9deFG	18.8±0.8bcC	20.6±0.2bD	21.8±1.6abF	18.9±0.8bcB
2	30.9±0.2aEF	13.4±1.6eE	28.4±0.6bcFG	30.5±1.8abDEF	22.6±2.6cdEFG	25.0±0.8bcdC	26.6±1.3bcdD	23.8±0.9cdEF	20.0±2.6dB
3	46.3±1.7aE	14.0±0.9dDE	39.1±1.7bEF	39.0±1.5bCDEF	27.9±0.0ceEF	25.4±3.4cC	28.0±0.2cD	30.4±1.8cDE	18.2±1.8dB
4	58.6±1.9aD	17.6±0.8dCD	48.5±3.3abDE	51.0±1.4abCDE	38.4±0.8bcDE	30.0±8.4cdC	38.7±3.4bcCD	34.6±0.5cD	20.0±0.6dB
5	65.4±0.7aD	18.7±0.7bC	58.4±1.3aCD	61.0±0.3aCD	45.4±10.1abCD	42.7±15.7abBC	38.4±12.8abCD	43.9±1.6abC	20.6±0.2bB
6	80.1±0.7aC	20.7±1.8dC	67.2±1.8abC	75.7±2.0aBC	58.2±0.0bcC	49.4±11.0cBC	49.9±3.1cBC	48.7±3.7cC	23.7±0.8dB
7	101.9±4.4aB	25.0±0.8dB	87.7±3.6abB	101.9±1.2aB	76.0±0.5bcB	68.9±13.0bcB	59.2±4.2cB	57.8±1.0cB	20.7±0.1dB
10	234.9±7.1aA	37.2±0.0eA	158.5±9.8bA	244.7±29.2aA	186.0±6.0bA	149.8±4.2bcA	113.0±3.4cdA	100.3±2.1dA	33.2±4.2eA

^aOrtalama $\pm$ standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol; BHT, bütillendirilmiş hidroksi toluen; ÇÖY, soğuk pres çörekotu yağı

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

^{A-G}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki farklılık istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

Saf trigliseritlere 1082 mg/kg timokinonun tek başına veya tokoferollerle ikili veya üçlü karışımlar halinde eklenmesi katkılı yağın peroksit değerinin artmasına neden olmuştur. Timokinon ilavesinin peroksit değeri üzerine etkisi tam olarak bilinmemekle beraber, soğuk pres çörekotu yağının yüksek peroksit değerine sahip olmasının nedenlerinden birinin içerdiği fazla miktardaki timokinon olabileceği düşünülmektedir. Saf trigliseritlere 1082 mg/kg timokinon eklendiğinde peroksit değeri 19.9 meş O₂/kg değerinden depolama sonunda 158.5 meş O₂/kg değerine yükselmiştir. K₂₃₂ değerinde olduğu gibi trigliseritlere tek başına 67 mg/kg konsantrasyonda γ -tokoferol eklenmesi, 10 mg/kg α -tokoferol eklenmesine kıyasla daha etkili olmuş, 10. gün sonunda peroksit değeri 186.0 meş O₂/kg olarak saptanmıştır. Bu değer α -tokoferol (10 mg/kg) içeren trigliseritlerde 244.7 meş O₂/kg olarak belirlenmiş olup, kontrolün sahip olduğu değerden 9.8 birim fazla bulunmuştur. Ancak α -tokoferol içeren trigliseritlerin depolamanın ilk 6 gününde sahip olduğu değerler kontrolünkünden düşük ve γ -tokoferol içeren trigliseritlerinkinden yüksek bulunmuştur.

67 mg/kg γ -tokoferol ile 1082 mg/kg timokinon birlikte saf trigliseritlere eklendiğinde K₂₃₂ değerinde olduğu gibi tek başına kullanımına kıyasla daha etkili olmuş, 5.-10. günler arasında daha düşük peroksit değerleri saptanmıştır. 10. günde γ -tokoferol ve timokinon içeren trigliseritlerin peroksit değeri 113.0 meş O₂/kg olmuştur. Benzer şekilde 10 mg/kg α -tokoferol 1082 mg/kg timokinon ile birlikte trigliseritlere eklendiğinde, tek başına kullanımına kıyasla daha etkili olmuş ve 2.-10. günler arasında daha düşük peroksit değerleri saptanmıştır. α -tokoferol ve timokinon ikilisi 4. gün sonuna kadar γ -tokoferol ve timokinon ikilisine kıyasla daha düşük peroksit değerleri sergilerken, 5., 7. ve 10. günlerde daha yüksek (42.7, 68.9, 149.8 meş O₂/kg yağ) peroksit değerlerine sahip olmuştur.

67 mg/kg γ -tokoferol, 10 mg/kg α -tokoferol ve 1082 mg/kg timokinon saflaştırılmış trigliseritlere eklendiğinde 6.-10. günler arasında diğer tüm katkılı yağlardan daha düşük, soğuk pres çörekotu yağından ise daha yüksek peroksit değerlerine sahip olmuştur. Timokinon, α - ve γ -tokoferol içeren bu trigliseritlerin 10. gün sonunda peroksit değeri 100.3 meş O₂/kg olarak belirlenmiştir. 10. gündeki peroksit değeri çörekotu yağında 33.2 meş O₂/kg ve kontrolde (saflaştırılmış trigliseritlerde) 234.9 meş O₂/kg olmuştur. Genel olarak 60 °C’de depolama

süresince, başlangıç değerleri dışında, kontrole kıyasla tüm katkılar peroksit değerinin düşmesine neden olmuştur. K_{232} değerinde olduğu gibi soğuk pres çörekotu yağının diğer denemelerden ve özellikle α -/ γ - tokoferol ve timokinon içeren trigliseritlerden daha düşük peroksit değerlerine sahip olması oksidatif stabilitesini artıran tokoferol izomerleri ve timokinon dışında başka minör bileşiklerin olabileceğini göstermektedir. Depolama süresince 100 mg/kg BHT içeren trigliseritler soğuk pres çörekotu yağından daha düşük peroksit değerine sahip olmuştur. BHT'nin oksidasyon ürünlerinden hidroperoksit oluşumunu önleyici etkisi birçok çalışmada ortaya konmuştur.

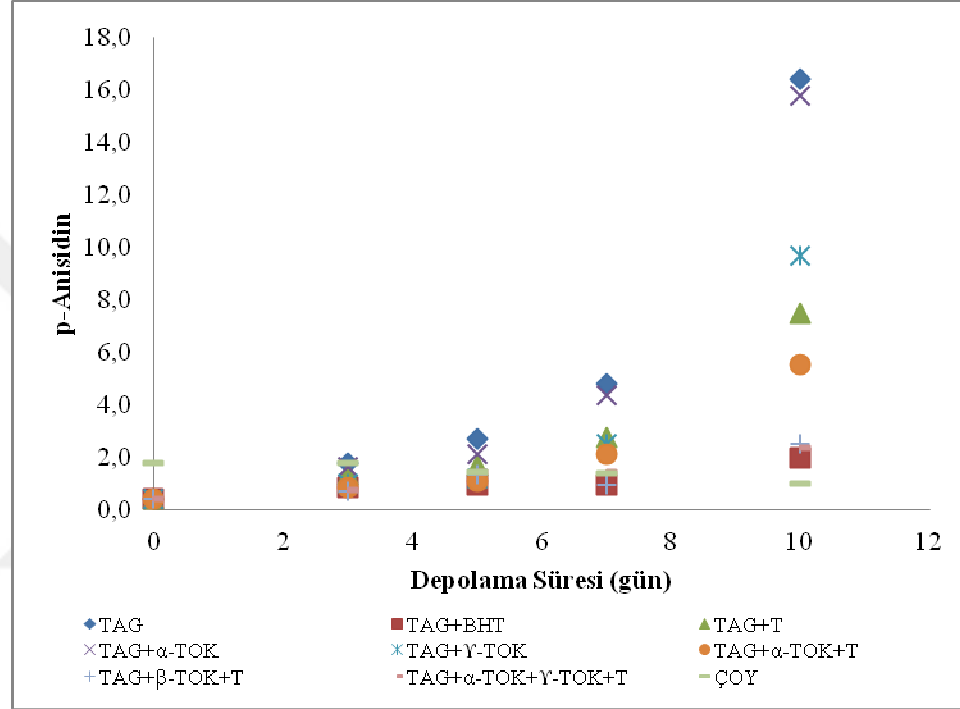
Soğuk pres çörekotu yağının peroksit değeri 17.75 meş O_2 /kg değerinden 60 °C'de 16 günlük depolama sonrasında 117.78 meş O_2 /kg değerine ulaşmıştır (Kıralan vd., 2016). Bir başka çalışmada ise başlangıç peroksit değeri 31.32 meş O_2 /kg olan çörekotu yağı 60 °C'de 27 gün bekletildiğinde, peroksit değeri 85.3 meş O_2 /kg yağa yükselmiştir (Kıralan vd., 2014). Ramadan ve Mörsel (2004) ise çörekotu yağının 60 °C'de 21 gün boyunca depolanması sonucu peroksit değerinin 17.8 meş O_2 /kg değerinden 70.8 meş O_2 /kg yağa ulaştığını bildirmişlerdir.

4.4.3 *p*-Anisidin Değeri

Şekil 4.5 ve Çizelge 4.9'da tokoferol ve/veya timokinon içeren saf trigliseritlerin 60 °C'de depolanması sırasında *p*-anisidin değerindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin *p*-anisidin değerleri düzenli olarak artmış ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). α -/ γ -tokoferol ve/veya timokinon içeren trigliseritlerin ve çörekotu yağının depolama süresince *p*-anisidin değerleri arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi saflaştırılmış trigliseritlerin *p*-anisidin değeri 0.4 olup, hızlı bir artışla 10. gün sonunda 16.4 değerine yükselmiştir. Soğuk pres çörekotu yağının *p*-anisidin değeri ise başlangıçta 1.8 olup, 10. gün sonunda 1.0 değerine ulaşmıştır. Saf trigliseritlere 1082 mg/kg timokinon eklendiğinde depolama sonunda *p*-anisidin değeri 15.8 değerine yükselmiştir. K_{232} ve peroksit değerlerinde olduğu gibi trigliseritlere tek başına 67 mg/kg konsantrasyonda γ -tokoferol

eklenmesi, 10 mg/kg α -tokoferol eklenmesine kıyasla oksidasyonun ikincil ürünlerinden aldehitlerin oluşumunu daha fazla düşürmüş, 10. gün sonunda *p*-anisidin değeri 5.5 olarak saptanmıştır. Bu değer α -tokoferol (10 mg/kg) içeren trigliseritlerde 9.7 olarak belirlenmiş olup, kontrolün sahip olduğu değerden 6.7 birim daha düşük olmuştur. α -tokoferol içeren trigliseritlerin depolama süresince sahip olduğu *p*-anisidin değerleri kontrolünden düşük ve γ -tokoferol içeren trigliseritlerinkinden yüksek olmuştur.



Şekil 4.5 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının *p*-anisidin değerleri.

67 mg/kg γ -tokoferol ile 1082 mg/kg timokinon birlikte saf trigliseritlere eklendiğinde tek başına kullanımına kıyasla *p*-anisidin değerini düşürmede daha etkili olmuş, 3-10. günler arasında daha düşük *p*-anisidin değerleri saptanmıştır. 10. günde γ -tokoferol ve timokinon içeren trigliseritlerin *p*-anisidin değeri 2.5 olmuştur. Benzer şekilde 10 mg/kg α -tokoferol 1082 mg/kg timokinon ile birlikte trigliseritlere eklendiğinde, tek başına kullanımına kıyasla daha etkili olmuş ve 3., 7. ve 10. günlerde daha düşük *p*-anisidin değerleri saptanmıştır. α -tokoferol ve timokinon ikilisi 3., 7., ve 10. günlerde γ -tokoferol ve timokinon ikilisine kıyasla daha yüksek *p*-anisidin değerleri sergilemiştir.

67 mg/kg γ -tokoferol, 10 mg/kg α -tokoferol ve 1082 mg/kg timokinon saflaştırılmış trigliseritlere eklendiğinde, γ -tokoferol + timokinon içeren trigliseritlerle benzer *p*-anisidin değerlerine sahip olmuştur. Soğuk pres çörekotu yağı ise 10. günde bu denemeden daha düşük *p*-anisidin değerine (1.0) sahip olmuştur. Genel olarak 60 °C’de depolama süresince, başlangıç değerleri dışında saflaştırılmış trigliseritlere eklenen tüm katkılar *p*-anisidin değerinin düşmesine neden olmuştur.

K₂₃₂ değeri ve peroksit değerinde olduğu gibi soğuk pres çörekotu yağının diğer denemelerden daha düşük *p*-anisidin değerlerine sahip olması oksidatif stabilitesini artıran tokoferol izomerleri ve timokinon dışında başka minör bileşiklerin olabileceğini ortaya koymaktadır. BHT içeren saf trigliseritin *p*-anisidin değeri 2.0 olup, çörekotu yağınınkinden 1.0 birim yüksek olmuştur.

Çizelge 4.9 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının *p*-anisidin değerleri^a

Depolama Süresi (gün)	TAG	TAG+BHT	TAG+T	TAG+ α -TOK	TAG+ γ -TOK	TAG+ α -TOK+T	TAG+ γ -TOK+T	TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T	ÇOY
Başlangıç	0.4±0.0bD	0.4±0.0bC	0.4±0.0bD	0.4±0.0bC	0.4±0.0bC	0.4±0.0bD	0.4±0.0bC	0.4±0.0bC	1.8 ±0.9aA
3	1.8±0.0aC	0.9±0.1cB	1.7±0.2abcCD	1.0±0.1abBC	0.9±0.1bcC	0.9±0.3cCD	0.7±0.1cBC	0.8±0.1cC	1.8±0.4abA
5	2.7±0.2aC	1.0±0.0eB	2.1±0.0cBC	1.2±0bBC	1.1±0.2deC	1.1±0.2deC	1.4±0.1cdB	1.5±0.0cdB	1.5±0.1cdA
7	4.8±0.2aB	0.9±0.1eB	4.4±0.0bB	2.5±0.6aB	2.1±0.1bcB	2.1±0.1bcdB	1.0±0.1eBC	1.4±0.1cdeB	1.4±0.5deA
10	16.4±0.6aA	2.0±0.1eA	15.8±0.6bcA	9.7±2.1aA	5.5±0.5bA	5.5±0.1cdA	2.5±0.4deA	2.4±0.3eA	1.0±0.0eA

^aOrtalama $\pm$ standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol; BHT, bütillendirilmiş hidroksi tolueen; ÇOY, soğuk pres çörekotu yağı

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

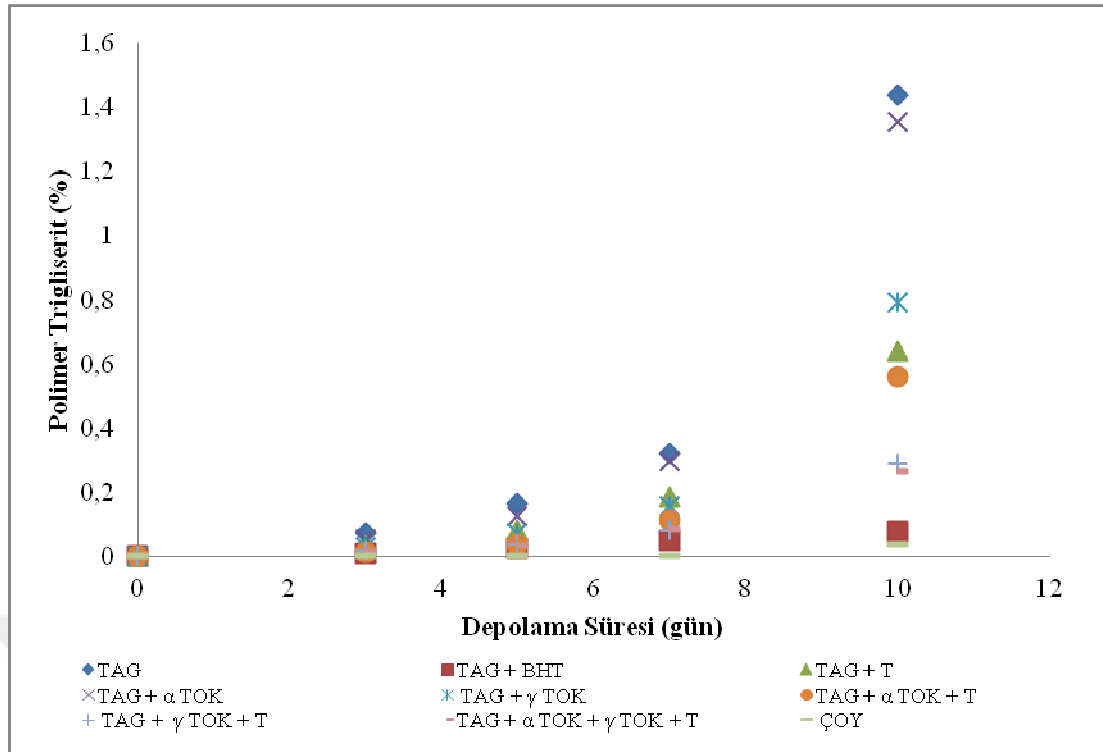
^{A-D}Aynı sütunda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki farklılık istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

4.4.4 Polimer Triglicerit İçeriği

Şekil 4.6 ve Çizelge 4.10'da tokoferol ve/veya timokinon içeren saf trigliseritlerin 60 °C'de depolanması sırasında polimer trigliserit miktarındaki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin polimer trigliserit miktarları düzenli bir artış göstermiş ve bu artış istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$). α -/ γ -tokoferol ve/veya timokinon içeren trigliseritlerin ve çörekotu yağının başlangıç değerleri dışında depolama süresince polimer trigliserit miktarları arasındaki farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($p<0.05$).

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi saflaştırılmış trigliseritlerde polimer trigliserit tespit edilememişken, 60 °C'de bekletme sırasında artış göstermiş ve 10. gün sonunda % 1.44 değerine yükselmiştir. Soğuk pres çörekotu yağının polimer trigliserit miktarı depolama sonunda % 0.04 değerine yükselmiştir. Saf trigliseritlere 1082 mg/kg timokinon eklendiğinde depolama sonunda polimer trigliserit miktarı % 0.64 değerine yükselmiştir. K₂₃₂, peroksit ve *p*-anisidin değerlerinde olduğu gibi trigliseritlere tek başına 67 mg/kg konsantrasyonda γ -tokoferol eklenmesi, 10 mg/kg α -tokoferol eklenmesine kıyasla polimer trigliseritlerin oluşumunu daha fazla düşürmüştür, 10. gün sonunda polimer trigliserit miktarı % 0.79 olarak saptanmıştır. Bu değer α -tokoferol (10 mg/kg) içeren trigliseritlerde % 1.36 olarak belirlenmiş olup, kontrolün sahip olduğu değerden 0.08 birim daha düşük olmuştur. α -tokoferol içeren trigliseritlerin depolama süresince sahip olduğu polimer trigliserit miktarları kontrolünkinden düşük ve γ -tokoferol içeren trigliseritlerinkinden yüksek olmuştur.

67 mg/kg γ -tokoferol ile 1082 mg/kg timokinon birlikte saf trigliseritlere eklendiğinde tek başına kullanımına kıyasla polimer trigliserit miktarını düşürmede daha etkili olmuş, 3.-10. günler arasında daha düşük polimer trigliserit miktarları saptanmıştır. 10. günde γ -tokoferol ve timokinon içeren trigliseritlerin polimer trigliserit miktarı % 0.29 olmuştur. Benzer şekilde 10 mg/kg α -tokoferol 1082 mg/kg timokinon ile birlikte trigliseritlere eklendiğinde, tek başına kullanımına kıyasla daha etkili olmuş ve 3.-10. günlerde daha düşük polimer trigliserite sahip olmuştur. γ -tokoferol ve timokinon katkılı trigliseritler α -tokoferol ve timokinon içeren trigliseritlerden daha düşük polimer trigliserit değerlerine sahip olmuşlardır.



Şekil 4.6 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının polimer trigliserit içerikleri.

67 mg/kg γ -tokoferol, 10 mg/kg α -tokoferol ve 1082 mg/kg timokinon üçlüsü saflaştırılmış trigliseritlere katıldığında γ -tokoferol + timokinon içeren trigliseritlerden daha düşük polimer trigliseritlere sahip oldukları saptanmıştır. Soğuk pres çörekotu yağı ise 10. günde bu denemeden de daha düşük polimer trigliserit miktarına sahip olmuştur. Genel olarak 60 °C’de depolama süresince, başlangıç değerleri dışında saflaştırılmış trigliseritlere eklenen tüm katkıları polimer trigliserit miktarının düşmesine neden olmuştur. K_{232} değeri, peroksit ve *p*-anisidin değerlerinde olduğu gibi soğuk pres çörekotu yağının diğer denemelerden daha düşük polimer trigliserit miktarlarına sahip olması oksidatif stabilitesini artıran tokoferol izomerleri ve timokinon dışında başka minör bileşiklerin olabileceği düşüncesini kuvvetlendirmektedir. BHT içeren saf trigliseritin polimer trigliserit miktarı depolama sonunda % 0.08 olup, çörekotu yağınınkinden çok az yüksek olmuştur.

Çizelge 4.10 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının polimer trigliserit miktarları^a

Depolama süresi (gün)	TAG	TAG+BHT	TAG+T	TAG+ α -TOK	TAG+ γ -TOK	TAG+ α -TOK+T	TAG+ γ -TOK+T	TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T	ÇOY
0	0.0±0.0aD	0.0±0.0aB	0.0±0.0aC	0.0±0.0aB	0.0±0.0aC	0.0±0.0aC	0.0±0.0aC	0.0±0.0aB	0.0±0.0aB
3	0.07±0.01aCD	0.01±0.0efB	0.03±0.0cC	0.05±0.01bB	0.03±0.0cdC	0.01±0.0deC	0.02±0.0deC	0.01±0.0defB	0.0±0.0fB
5	0.16±0.01aC	0.02±0.0deAB	0.08±0.01cBC	0.13±0.0bB	0.07±0.01cBC	0.04±0.01dC	0.04±0.0dC	0.04±0.0dB	0.0±0.0eB
7	0.32±0.01aB	0.05±0.0efAB	0.19±0.0bB	0.30±0.03aB	0.16±0.0bcB	0.11±0.02cdB	0.08±0.0deB	0.08±0.01deB	0.0±0.0fB
10	1.44±0.06aA	0.08±0.03dA	0.64±0.08bcA	1.36±0.31aA	0.79±0.05bA	0.56±0.03bcA	0.29±0.02cdA	0.26±0.05cdA	0.04±0.01dA

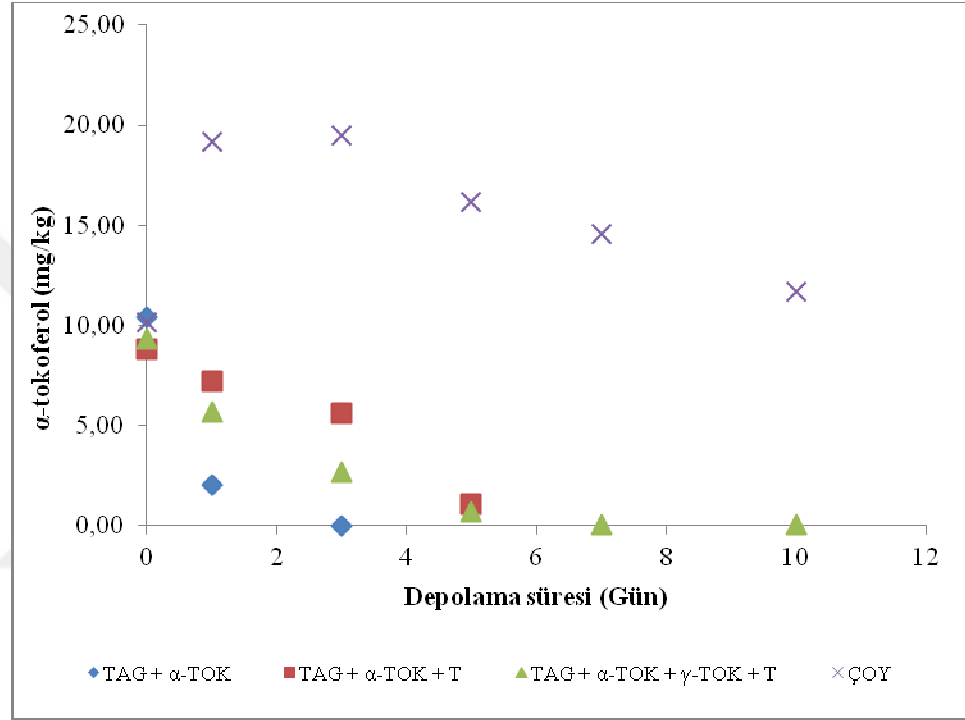
^aOrtalama $\pm$ standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol; BHT, bütillendirilmiş hidroksi tolentoluen; ÇOY, soğuk pres çörekotu yağı

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

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

4.4.5 Tokoferol İzomerleri

Şekil 4.7 ve Çizelge 4.11’de tokoferol ve/veya timokinon içeren saf trigliseritlerin 60 °C’de depolanması sırasında α - tokoferol içeriğindeki değişim verilmiştir. Depolama süresince alınan yağ numunelerinin α -tokoferol miktarlarındaki düşüş istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).



Şekil 4.7 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının α - tokoferol miktarları.

Çizelge 4.11 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının α -tokoferol miktarları

Deneme	Başlangıç	1	3	5	7	10
TAG+ α -TOK	10.41±0.13a	2.07±0.11b	0.02±0.00c			
TAG+ α -TOK + T	8.81±0.19a	7.22±0.98a	5.61±1.99ab	1.08±1.52b		
TAG+ α -TOK+ γ -TOK +T	9.32±0.16a	5.70±1.23b	2.67±0.79bc	0.70±0.05c	0.03±0.00c	0.05±0.00c
ÇOY	10.13±0.15d	19.20±0.41a	19.46±0.55a	16.14±0.69ab	14.59±1.41bc	11.69±0.82cd

^aOrtalama $\pm$ standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol; BHT, bütillendirilmiş hidroksi tolüen; ÇOY, soğuk pres çörekotu yağı

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

Çizelge 4.12 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının γ -tokoferol miktarları

Deneme	Başlangıç	1	3	5	7	10
TAG+ γ -TOK	55.54±6.05aA	56.75±5.71aB	43.99±2.79abC	34.91±5.08bC	0.07±0.00cC	0.04±0.00cC
TAG+ γ -TOK+T	66.75±1.89aA	47.44±9.58bB	53.19±1.47abBC	49.36±0.11bBC	0.16±0.03cC	0.45±0.01cC
TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T	55.36±6.31aA	57.80±5.09aB	62.57±5.08aB	53.68±5.18aB	35.43±0.74bB	12.15±0.92cB
ÇOY	67.45±0.07cA	127.45±3.54aA	132.68±0.13aA	124.30±2.75aA	136.32±7.39aA	109.54±1.76bA

^aOrtalama $\pm$ standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol; BHT, bütillendirilmiş hidroksi tolüen; ÇOY, soğuk pres çörekotu yağı

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

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

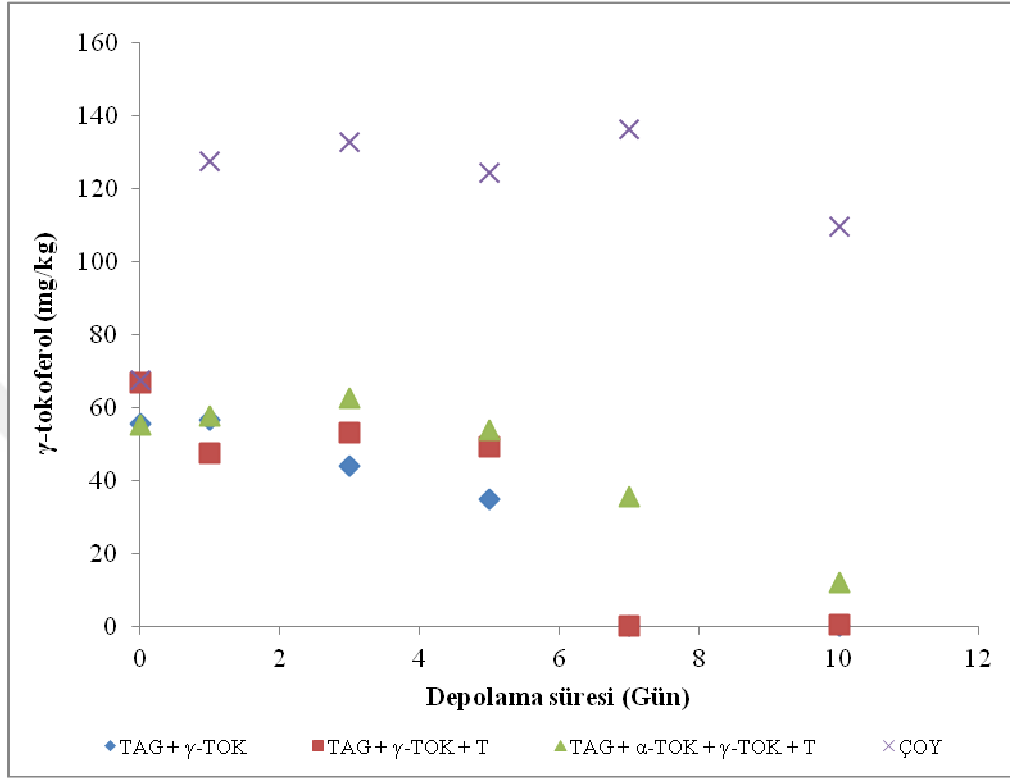
Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi saflaştırılmış trigliseritlere 10 mg/kg α -tokoferol ilave edildiğinde depolamanın 3. gününden sonra α -tokoferol tespit edilemezken, 10 mg/kg α -tokoferol 1082 mg/kg timokinon ile birlikte kullanıldığında daha uzun süre dayanmış ve ancak 5. günden sonra tespit edilememiştir. 10 mg/kg α -tokoferol, 1082 mg/kg timokinon ve 67 mg/kg γ -tokoferol birlikte çörekotu yağı trigliseritlerine eklendiğinde, 10. günde dahi bir miktar (0.05 mg/kg) α -tokoferol saptanmıştır. Çörekotu yağında ise oksidasyonun başlangıcında α -tokoferol içeriğinde bir miktar artış gözlenmiş ve ilerleyen günlerde ise çok az düşme gerçekleşmiştir. Çörekotu yağında bulunan bağlı ve serbest haldeki timokinonun ve antioksidan karakterdeki diğer bileşiklerin α -tokoferolün rejenere olmasını ve oksidasyon süresince korunmasını sağladığı düşünülmektedir. Denemelerin α -tokoferol degradasyon/parçalanma hızları karşılaştırıldığında büyükten küçüğe doğru TAG+ α -TOK > TAG+ α -TOK+T > TAG+ α -TOK+ γ -TOK+T içeren trigliserit şeklinde olmuştur. Timokinon α -tokoferolün degradasyon/parçalanma hızını yavaşlatmıştır. α - ve γ -tokoferol timokinon ile birlikte kullanıldığında daha etkili olmuş ve α -tokoferolü oksidasyona karşı korumuştur.

Tokoferollerin 60°C’de depolanmasında antioksidan aktivitesi araştırıldığında, γ -tokoferolün daha stabil olduğu ve α -tokoferolden daha yavaş tükendiği görülmüştür. Bu sonuç literatürle uyum içindedir (Lampi vd., 1999; King vd., 2011).

Kıralan vd. (2016) ayçiçeği yağına farklı oranlarda çörekotu yağı ekleyerek bu yağları 60 °C’de 16 gün depolamışlardır. Depolama sırasında yağ karışımlarında α -tokoferol degradasyonunun daha yavaş olduğunu bildirmişlerdir.

Diğer taraftan Çizelge 4.12’de görüldüğü gibi saflaştırılmış trigliseritlere 67 mg/kg γ -tokoferol ilave edildiğinde, depolamanın 5. gününde γ -tokoferol miktarı 34.91 mg/kg değerine, 10. gününde ise 0.04 mg/kg değerine düşmüştür. Saflaştırılmış trigliseritlere γ -tokoferol ile birlikte 1082 mg/kg timokinon ilave edildiğinde 5. günde 49.36 mg/kg, depolamanın sonunda ise 0.45 mg/kg γ -tokoferol tespit edilmiştir. γ -tokoferol, α -tokoferol ve timokinon birlikte kullanıldığında ise γ -tokoferol degradasyonu daha da yavaşlamış ve 10 gün 12.15 mg/kg γ -tokoferol belirlenmiştir. Çörekotu yağında oksidasyon ilk günlerinde γ -tokoferol miktarında artış olmuştur. Bunun sebebinin çörekotu yağında bulunan antioksidan özellikteki

minör bileşiklerin γ -tokoferolün rejenerasyonunu sağlaması ve oksidasyon tepkimelerinde tükenmesini önlemesi olduğu düşünülmektedir. α -tokoferoldeki değişime benzer şekilde çörekotu yağında γ -tokoferolün degradasyonunun diğer tüm denemelerden daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.8).

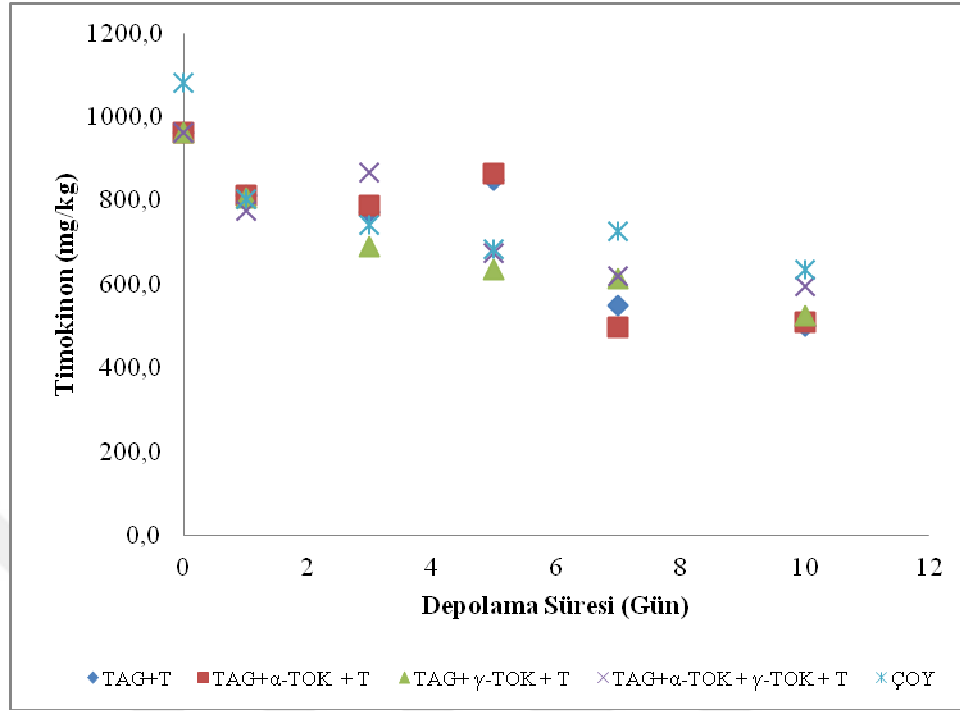


Şekil 4.8 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının γ - tokoferol miktarları.

4.4.6 Timokinon Miktarı

Çizelge 4.13’de görüldüğü gibi denemelerin timokinon düzeylerinde azalış ve artışlar şeklinde düzensiz değişimler olmuştur. Ancak depolama başlangıcı ve sonu karşılaştırıldığında en az değişim çörekotu yağında olmuştur. Çörekotu yağının başlangıçtaki timokinon miktarı 1082.5 mg/kg düzeyinden depolama sonunda 635.0 mg/kg değerine düşmüştür. Saflaştırılmış trigliseritlere timokinon α -tokoferol ile birlikte katıldığında 10. gün sonunda 508.6 mg/kg, γ -tokoferol ile birlikte katıldığında ise 523.7 mg/kg timokinon saptanmıştır. Timokinon düzeyi α -, γ -tokoferol ve timokinon içeren denemede ise 10. günde timokinon miktarı 595.0 mg/kg olarak belirlenmiş olup, bu değer çörekotu yağı dışındaki diğer denemelerden yüksek olmuştur. Tokoferol izomerleri ile timokinon birlikte kullanıldıklarında

depolama sonundaki değerler dikkate alındığında daha yüksek timokinon düzeyleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.9 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının timokinon miktarları.

Kıralan vd. (2016) bir çalışmada 60 °C’de 16 gün bekletilen çörekotu yağının timokinon düzeyindeki düşüşün 4. güne kadar oldukça yavaş olduğunu depolamanın sonuna doğru ise daha hızlı düştüğünü bildirmişlerdir.

Timokinon ve tokoferol analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde tokoferol içeren trigliseritlere timokinon katılmasının tokoferol degradasyonunu yavaşlattığı görülmektedir.

Çizelge 4.13 Tokoferol ve/veya timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının timokinon miktarları^a

Deneme	Başlangıç	1	3	5	7	10
TAG+T	960.5 ± 2.4aA	812.9 ± 73.0aB	773.0 ± 13.7aB	848.2 ± 25.5aAB	549.9 ± 23.5aC	501.4 ± 37.3bC
TAG+ α -TOK + T	960.5 ± 2.4bA	812.2 ± 17.6aB	787.3 ± 13.6aB	864.5 ± 11.8aAB	496.1 ± 45.2aC	508.6 ± 31.0bC
TAG+ γ -TOK + T	960.5 ± 2.4bA	805.3 ± 48.5aB	690.2 ± 33.9aBC	633.2 ± 39.6aCD	612.7 ± 46.3aCD	523.7 ± 16.8abD
TAG+ α -TOK+ γ -TOK +T	960.5 ± 2.4bA	775.7 ± 36.3aAB	868.3 ± 130.6aAB	675.5 ± 93.7aAB	619.4 ± 76.5aB	595.0 ± 44.3abB
ÇÖY	1082.5 ± 0.2bA	802.9 ± 60.3aAB	740.4 ± 89.4aAB	684.0 ± 156.9aAB	726.1 ± 197.4aAB	635.0 ± 14.9aB

^aOrtalama ± standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol; BHT, bütillendirilmiş hidroksi toluen; ÇÖY, soğuk pres çörekotu yağı

^{a-b}Aynı satırda farklı harflerle gösterilen değerler arasındaki farklılık istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$).

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

4.5 Tokoferol Konsantrasyonunun Timokinon ve Tokoferol İzomerleri Arasındaki Sinerjizm Üzerine Etkisi

Çörekotu yağında bulunan tokoferol izomerleri ve timokinon arasındaki olası sinerjist etkinin belirlenmesi amacıyla saflaştırılmış çörekotu yağına tokoferol izomerleri ve/veya timokinon 50 ve 100 mg/kg düzeyinde ilave edilmiştir. 60 °C’de 15 gün boyunca oksidasyona bırakılan örneklerin özgül soğurma değerleri ve konjuge dien değerleri belirlenmiştir.

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.10’da 50 ve 100 mg/kg timokinon, α -tokoferol ve γ -tokoferol eklenen saf trigliseritlerin K_{232} değerleri verilmiştir.

Saf trigliseritin K_{232} değeri düzenli bir artış göstermiştir. Başlangıçta 1.38 iken, 15 gün depolama sonunda 33.01 değerine ulaşmıştır. Tek başına 1000 mg/kg eklenen timokinon ise K_{232} değerini depolama sonunda 30.51’e yükseltmiştir. 50 mg/kg α -tokoferol veya γ -tokoferol ile kullanıldığında bu değer 15.günün sonunda sırasıyla 29.08 ve 28.45’e ulaşmıştır. γ -tokoferol, α -tokoferole kıyasla K_{232} değeri üzerinde daha düşük olmuştur. Diğer taraftan 100 mg/kg α -tokoferol veya γ -tokoferolün ilavesiyle K_{232} değeri sırasıyla 28.33 ve 26.72’ye yükselmiştir. α -tokoferol ve γ -tokoferolün konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak K_{232} değerleri, 50 mg/kg ilavelerine göre daha etkili olmuştur. 50 mg/kg α -tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun saf trigliserite birlikte eklenmesiyle K_{232} değeri 1.67’den 27.49’a, 50 mg/kg γ -tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte ilavesiyle ise 1.7’den 28.63 değerine yükselmiştir. Saf trigliserite 100 mg/kg eklenen tokoferol izomerleri (α,γ) ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte eklenmesi ile K_{232} değerinde artış kontrole ve diğer katkılara kıyasla daha az olmuştur. 100 mg/kg α -tokoferol ve 1000 mg/kg timokinon birlikte ilave edildiğinde 15 gün depolama sonunda K_{232} değeri 22.6’ya ulaşırken, 100 mg/kg γ -tokoferol ve 1000 mg/kg timokinon birlikte eklendiğinde ise 24.37 değerine ulaşmıştır.

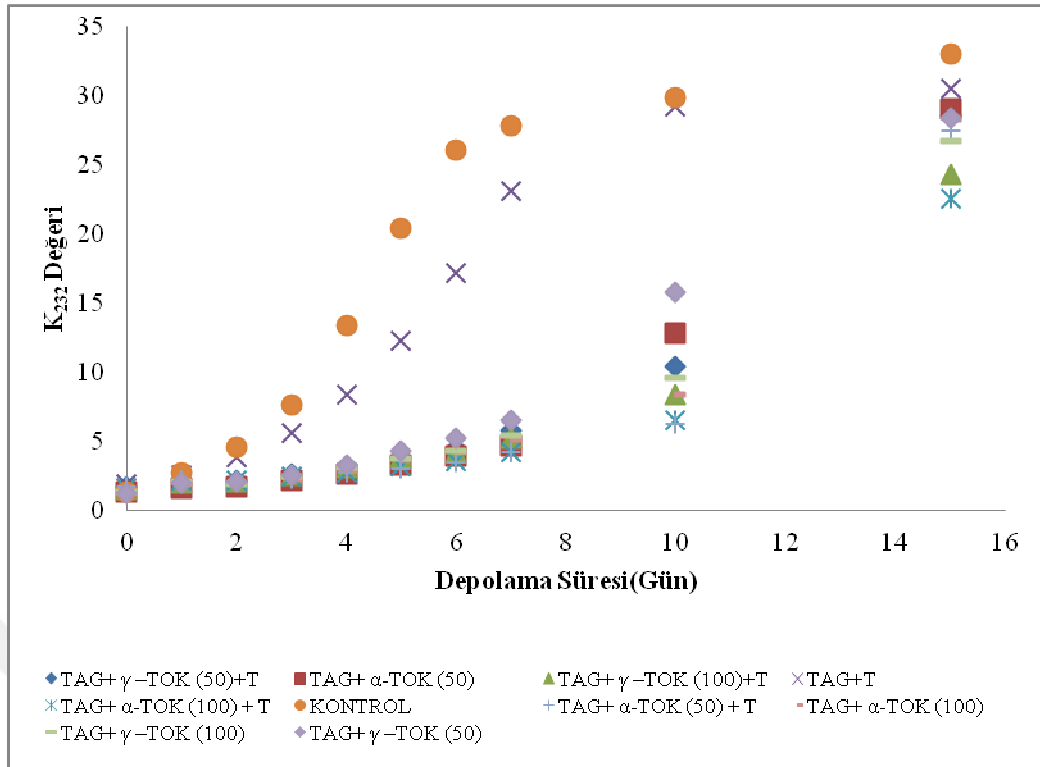
Çizelge 4.14 50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K₂₃₂ değerleri^a

Depolama Süresi (gün)	KONTROL	TAG+T	TAG+ α -TOK (50)	TAG+ γ -TOK (50)	TAG+ α -TOK (100)	TAG+ γ -TOK (100)	TAG+ α -TOK (50) + T	TAG+ γ -TOK (50)+T	TAG+ α -TOK (100) + T	TAG+ γ -TOK (100)+T
0	1.38±0.10cdI	1.88±0.04aJ	1.33±0.09cH	1.23±0.04dI	1.32±0.01cdI	1.34±0.05cdGH	1.67±0.10abF	1.7±0.0abH	1.58±0.03bcH	1.54±0.10bcH
1	2.71±0.11aI	2.59±0.02abI	1.66±0.07cGH	2.0±0.19bcH	1.87±0.14cH	2.07±0.45abcGH	2.15±0.02abcEF	1.99±0.05abcGH	2.13±0.09abcG	2.0±0.12bcG
2	4.61±0.03aH	3.82±0.06bH	1.72±0.01fGH	2.05±0.03cdeH	1.86±0.08efH	1.88±0.0defGH	2.04±0.01cdeEF	2.2±0.09cGH	2.15±0.09cG	2.1±0.08cdFG
3	7.65±0.09aG	5.63±0.02bG	2.13±0.03eFG	2.57±0.13cG	2.26±0.02deG	2.41±0.10cdFG	2.25±0.0deEF	2.61±0.04cFG	2.43±0.02cdFG	2.53±0.00cF
4	13.39±0.05aF	8.4±0.10bF	2.6±0.13eF	3.26±0.12cF	2.88±0.08cdeF	3.11±0.03cdEF	2.72±0.23deDE	3.14±0.10cdEF	2.73±0.04deF	3.1±0.11cdE
5	20.48±0.14aE	12.27±0.09bE	3.25±0.01efE	4.35±0.09cE	3.62±0.19deE	3.76±0.05dDE	3.0±0.15fD	3.8±0.03dDE	3.21±0.03fE	3.86±0.05dD
6	26.1±0.06aD	17.21±0.16bD	3.89±0.02efD	5.26±0.16cD	4.22±0.06deD	4.35±0.0deD	3.43±0.22fCD	4.46±0.08dD	3.6±0.03fD	4.19±0.16deD
7	27.83±0.60aC	23.14±0.04bC	4.71±0.08efC	6.5±0.03cC	5.18±0.03deC	5.43±0.10deC	4.17±0.37fC	5.79±0.04cdC	4.26±0.08fC	5.2±0.11deC
10	29.94±1.15aB	29.2±0.36aB	12.86±0.01cB	15.81±0.05bB	8.43±0.11eB	9.61±0.03deB	6.24±0.10fB	10.41±0.55dB	6.52±0.24fB	8.4±0.13eB
15	33.01±0.14aA	30.51±0.07bA	29.08±0.41cA	28.45±0.07cdA	28.33±0.10cdA	26.72±0.55eA	27.49±0.28deA	28.63±0.17cA	22.6±0.02gA	24.37±0.03fA

^aOrtalama ± standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol

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

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



Şekil 4.10 50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K₂₃₂ değerleri.

Çizelge 4.15 ve Şekil 4.11’de görüldüğü gibi saf trigliseritin K₂₇₀ değeri başlangıçta 0.16’dan 15 gün depolama sonunda 12.5’e ulaşmıştır. Saf trigliserite 1000 mg/kg timokinon ilavesiyle bu değer depolama sonunda 3.51’e ulaşmıştır. 50 mg/kg α-tokoferol eklenen saf trigliseritin K₂₇₀ değeri 1.88’e, 50 mg/kg γ-tokoferol eklenen saf trigliseritin ise 5.17’ye yükselmiştir. K₂₃₂ sonuçlarına benzer şekilde tek başına γ-tokoferol ilavesi, α-tokoferol ilavesine göre daha etkili olmuştur. Diğer taraftan 100 mg/kg α-tokoferol eklenmesiyle 0.15’den 3.73’e, 100 mg/kg γ-tokoferol eklenmesiyle 0.17’den 3.42’ye ulaşmıştır. 50 mg/kg α-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte eklenmesiyle 15 gün depolama sonunda K₂₇₀ değeri 3.22’ye, 50 mg/kg γ-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte eklenmesiyle ise 1.06’ya ulaşmıştır. Öte yandan 100 mg/kg α-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun ilavesiyle bu değer depolama sonunda 2.91’e ulaşırken, 100 mg/kg γ-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte ilavesiyle 0.61’e ulaşmıştır. 100 mg/kg γ-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte ilavesiyle K₂₇₀ değeri 0.4 birim artarak, kontrol ve diğer örneklere kıyasla K₂₇₀ değerinde daha az artışa sebep olmuştur.

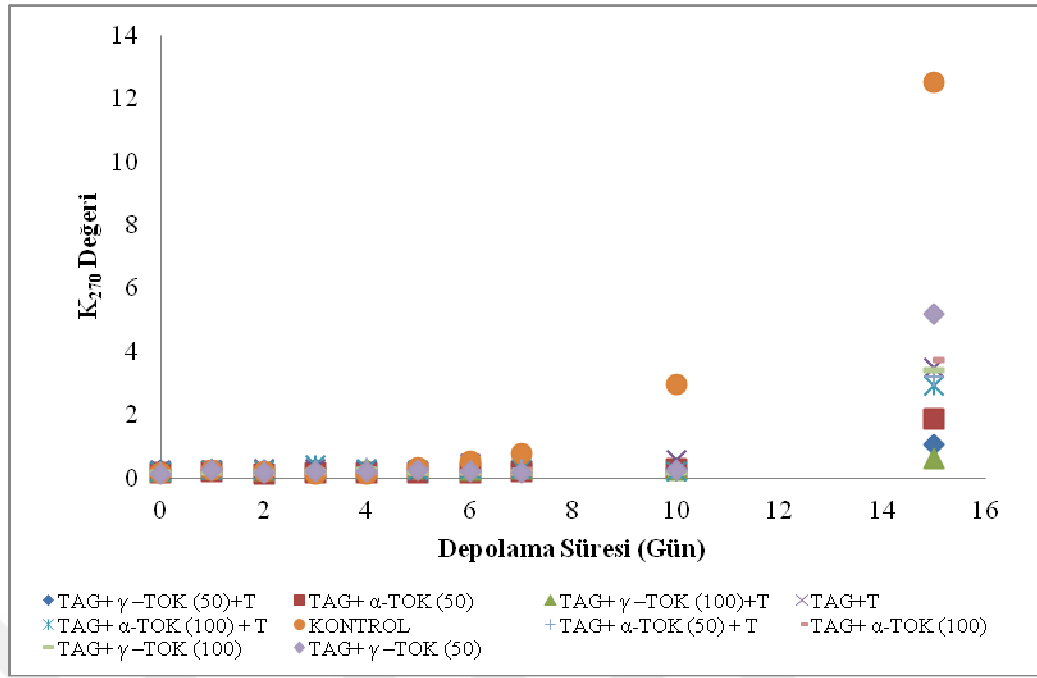
Çizelge 4.15 50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K₂₇₀ değerleri^a

Depolama Süresi (gün)	KONTROL	TAG+T	TAG+ α -TOK (50)	TAG+ γ -TOK (50)	TAG+ α -TOK (100)	TAG+ γ -TOK (100)	TAG+ α -TOK (50) + T	TAG+ γ -TOK (50)+T	TAG+ α -TOK (100) + T	TAG+ γ -TOK (100)+T
0	0.16±0.02abD	0.25±0.03aCD	0.17±0.05abB	0.13±0.0bB	0.15±0.01bB	0.17±0.01abB	0.23±0.02abB	0.26±0.05aB	0.21±0.0abC	0.21±0.01abB
1	0.25±0.0abD	0.27±0.01abCD	0.21±0.05abB	0.24±0.01abB	0.2±0.05abB	0.18±0.0bB	0.31±0.06aB	0.27±0.01abB	0.27±0.0abBC	0.31±0.04abB
2	0.21±0.03abD	0.28±0.03aCD	0.15±0.01bB	0.17±0.04abB	0.16±0.02abB	0.18±0.06abB	0.24±0.02abB	0.25±0.03abB	0.27±0.04abC	0.25±0.02abB
3	0.14±0.0bD	0.28±0.04abCD	0.19±0.04bB	0.2±0.09bB	0.16±0.01bB	0.21±0.07bB	0.24±0.01abB	0.28±0.03abB	0.4±0.03aB	0.29±0.02abB
4	0.14±0.06aD	0.24±0.03aD	0.19±0.05aB	0.23±0.04aB	0.18±0.06aB	0.24±0.06aB	0.33±0.13aB	0.27±0.05aB	0.29±0.02aBC	0.29±0.07aB
5	0.34±0.03aD	0.21±0.01abD	0.17±0.03bB	0.25±0.06abB	0.2±0.06abB	0.16±0.01bB	0.25±0.03abB	0.25±0.03abB	0.27±0.03abC	0.29±0.05abB
6	0.55±0.01aCD	0.47±0.09aBC	0.19±0.02bB	0.2±0.02bB	0.18±0.01bB	0.16±0.0bB	0.25±0.0bB	0.25±0.01bB	0.29±0.03bBC	0.25±0.01bB
7	0.79±0.02aC	0.4±0.0bBCD	0.23±0.09bB	0.18±0.0bB	0.24±0.03bB	0.18±0.01bB	0.29±0.03bB	0.4±0.12bB	0.29±0.04bBC	0.31±0.09bB
10	2.96±0.13aB	0.56±0.12bB	0.3±0.02cB	0.24±0.0cB	0.2±0.02cB	0.18±0.04cB	0.24±0.02cB	0.31±0.05cB	0.23±0.01cC	0.27±0.02cB
15	12.5±0.3aA	3.51±0.04cdA	1.88±0.02eA	5.17±0.14bA	3.73±0.02cA	3.42±0.41cdA	3.22±0.12cdA	1.06±0.01fA	2.91±0.06dA	0.61±0.0fA

^aOrtalama $\pm$ standart sapma. TAG, saflaştırılmış çörekotu yağı trigliseritleri; T, timokinon; α -TOK, α -tokoferol; γ -TOK, γ -tokoferol

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

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



Şekil 4.11 50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının K₂₇₀ değerleri.

Çizelge 4.16 ve Şekil 4.12’de 50 ve 100 mg/kg timokinon, α-tokoferol ve γ-tokoferol eklenen saf trigliseritlerin konjuge dien değerleri verilmiştir.

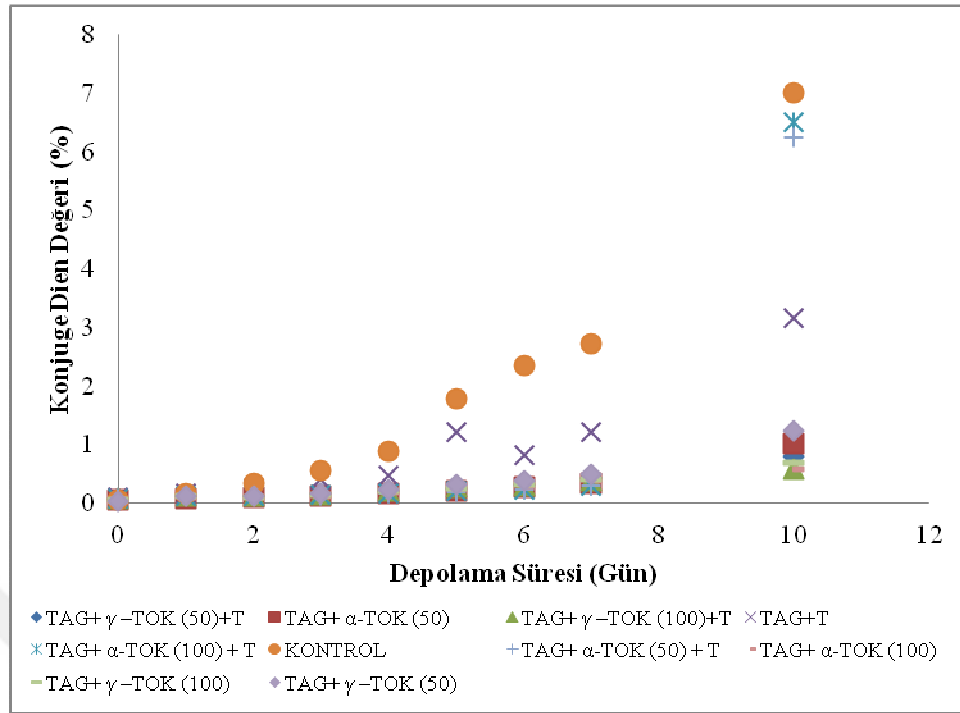
Saf trigliseritin konjuge dien değeri başlangıçta % 0.06 iken, 15.günün sonunda düzensiz artış göstererek % 6.48 olmuştur. 1000 mg/kg timokinonun saf trigliserite eklenmesiyle bu değer % 0.1’den % 5.64’e yükselmiştir. Saf trigliserite 50 mg/kg α-tokoferol eklenmesiyle bu değer depolama sonunda % 5.2’ye, 50 mg/kg γ-tokoferol eklenmesiyle de % 5.96’ya ulaşmıştır. Diğer taraftan 100 mg/kg α-tokoferol eklenmesiyle düzenli bir artış göstererek % 4.88’e, 100 mg/kg γ-tokoferol eklenmesiyle ise % 3.08 değerine ulaşmıştır. 50 mg/kg α-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte ilave edilmesiyle konjuge dien değeri % 0.08’den % 3.5’e, 50 mg/kg γ-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte ilavesiyle % 0.08’den % 3.68’e yükselmiştir. Benzer şekilde 100 mg/kg α-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte ilavesiyle 15.günün sonunda konjuge dien değeri % 2.1’e, 100 mg/kg γ-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte eklenmesiyle de % 1.88’e yükselmiştir. 100 mg/kg γ-tokoferol ve 1000 mg/kg timokinonun birlikte ilave edildiği saf trigliseritin konjuge dien değeri, kontrol ve diğer örnekler göz önünde bulundurulduğunda konjuge dien değerinin azaltılmasında daha etkili olmuştur.

Çizelge 4.16 50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının konjuge dien değerleri^a

Depolama Süresi (gün)	KONTROL	TAG+T	TAG+ α -TOK (50)	TAG+ γ -TOK (50)	TAG+ α -TOK (100)	TAG+ γ -TOK (100)	TAG+ α -TOK (50) + T	TAG+ γ -TOK (50)+T	TAG+ α -TOK (100) + T	TAG+ γ -TOK (100)+T
0	0.06±0.01cdE	0.1±0.0aG	0.05±0.01cdE	0.04±0.0dE	0.05±0.0cdH	0.05±0.0cdG	0.08±0.01abE	0.08±0.0abH	0.07±0.0bcH	0.07±0.01bcH
1	0.17±0.01aE	0.16±0.0abFG	0.08±0.01cDE	0.11±0.02bcDE	0.1±0.01cG	0.11±0.04abcF	0.12±0.0abcDE	0.11±0.0abcGH	0.12±0.01abcG	0.11±0.01bcGH
2	0.33±0.0aDE	0.26±0.0bEFG	0.09±0.0dDE	0.11±0.0cdDE	0.1±0.01cdG	0.1±0.0cdFG	0.11±0.0bBC	0.13±0.0.1cGH	0.12±0.01cG	0.12±0.01cdFG
3	0.56±0.02aDE	0.41±0.0bEF	0.12±0.0eDE	0.16±0.01cDE	0.13±0.0deG	0.14±0.01cdF	0.13±0.0deDE	0.16±0.0cFG	0.15±0.0cdFG	0.15±0.0cdF
4	0.88±0.25aD	0.48±0.12bE	0.16±0.01bCDE	0.22±0.01bCDE	0.18±0.01bF	0.2±0.0bE	0.17±0.02bCDE	0.2±0.01bEF	0.17±0.0bEF	0.2±0.01bE
5	1.78±0.0aC	1.21±0.04bD	0.21±0.0deCDE	0.31±0.01cCDE	0.25±0.02cdeE	0.26±0.0cdD	0.19±0.01eCDE	0.26±0.0cdDE	0.21±0.0deDE	0.27±0.0cdD
6	2.35±0.02aBC	0.81±0.09bC	0.27±0.0cdCD	0.38±0.01cCD	0.3±0.01cdD	0.31±0.0cdD	0.23±0.02dCDE	0.32±0.01cdD	0.24±0.0dD	0.29±0.01cdD
7	2.72±0.11aB	1.21±0.02bC	0.34±0.01dC	0.49±0.0cC	0.38±0.0cdC	0.4±0.01cdC	0.29±0.03dBCD	0.43±0.0cdC	0.3±0.01dC	0.38±0.01cdC
10	7.02±0.48aA	3.16±0.13bB	1.02±0.01cdB	1.24±0.0cB	0.58±0.0dB	0.69±0.0cdB	6.24±0.01dB	0.79±0.04cdB	6.52±0.02dB	0.58±0.01dB
15	6.48±0.15aA	5.64±0.11bA	5.2±0.16cA	5.96±0.22bA	4.88±0.03cA	3.08±0.0eA	3.51±0.09deA	3.68±0.03dA	2.1±0.03fA	1.88±0.02fA

^aOrtalama ± Standart Sapma. Aynı satır içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir(p<0.05).

^AAynı sütun içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel açıdan önemlidir(p<0.05).



Şekil 4.12 50 ve 100 mg/kg tokoferol ve/veya 1000 mg/kg timokinon içeren saflaştırılmış çörekotu yağlarının konjuge dien değerleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada saflaştırılmış çörekotu yağına eklenen tokoferol izomerleri (α , γ) ile timokinonun antioksidan ve sinerjist etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Soğuk pres çörekotu yağının peroksit değeri 16.3 (meş O₂/kg yağ), serbest yağ asidi % 6.1, K₂₃₂ değeri 2.76, K₂₇₀ değeri 0.56, toplam fenolik madde miktarı 78.5 (mg/kg), toplam tokoferol miktarı 394.5 (mg/kg) ve *p*-anisidin değeri 4.1 olarak belirlenmiştir.

Saflaştırılmış çörekotu yağının peroksit değeri 5.3 (meş O₂/kg yağ) serbest yağ asidi 0.08 (% oleik asit), K₂₃₂ değeri 1.36, K₂₇₀ değeri 0.06', toplam fenolik madde miktarı 2.51 (mg/kg), toplam tokoferol miktarı 14.6 (mg/kg) ve *p*-anisidin değeri 0.07 olarak tespit edilmiştir.

Yağ asidi bileşimi belirlenen saf trigliserit ve çörekotu yağında bulunan başlıca yağ asitleri sırasıyla linoleik asit (% 55.07-% 56.16), oleik asit (% 27.1-% 25.9) ve palmitik asit (% 11.47-% 11.54) olarak belirlenmiştir.

Saf trigliseritin indüksiyon periyodu 2.66 saat, soğuk presçörekotu yağının indüksiyon periyodu ise 19.73 saat olarak belirlenmiştir. Saflaştırma işlemi ile birlikte antioksidanlar çörekotu yağından uzaklaştırıldığı için indüksiyon periyodunun düştüğü düşünülmektedir.

Çörekotu yağında bulunduğu oranlarda tokoferol izomerleri ve timokinon içeren örneklerin 60 °C sıcaklıkta 10 gün depolama sonunda K₂₃₂, K₂₇₀, konjuge dien değeri, peroksit değeri ve *p*-anisidin değerlerinde artış gözlenmiştir. Tokoferol izomerleri ve/veya timokinon içeren örneklerin diğer katkılı örneklerle göre K₂₃₂, K₂₇₀, konjuge dien değeri, peroksit değeri ve *p*-anisidin değerlerinde daha az artış meydana getirmiştir. Saflaştırılmış çörekotu yağında γ -tokoferol kullanımı α -tokoferole göre daha etkili olmuştur. Timokinonun α -tokoferol ve γ -tokoferolün degredasyonunu düşürdüğü belirlenmiştir. Çörekotu yağı en yüksek oksidatif stabiliteye sahip olmuştur. Bunun nedeninin çörekotu yağında bulunan bağlı veya

serbest diğ er fenolik bile  enler, tokotrienoller, karotenoidler ve steroller olduğu d    n lmektedir.

Depolama s uresince alınan yağ numunelerinin polimer trigliserit miktarları düzenli bir artış göstermiştir. Genel olarak depolanması sonucunda başlangıç değerleri dışında safla tırılmı  trigliseritlere eklenen tüm katkılar polimer trigliserit miktarının d  mesine neden olmuştur.

Saf trigliseritlere 50 ve 100 mg/kg düzeyinde tokoferol izomerleri ve 1000 mg/kg timokinon içeren örneklerin 60  C' de 15 gün depolanması sonunda K_{232} , K_{270} ve konjuge dien değeri değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Tokoferol izomerleri ve timokinonun birlikte kullanılması, tek ba larına kullanımlarına göre daha etkili olmuştur. Aynı zamanda saf trigliseritlerde γ -tokoferol, α -tokoferole göre daha etkili olmuştur.

Çörekotu yağının oksidatif stabilitesi üzerine minör bileşiklerin tümünün etkisinin belirlenmesi için tokoferol izomerleri ve timokinon dışında oksidatif stabilite üzerine olumlu etkisi olabilecek diğ er bileşiklerin de bu yağda bulunduğu oranlarda ve çeşitli kombinasyonlarda eklenmesi ve hızlandırılmış oksidasyon testlerinin uygulanması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- AOCS. 2000. Official and Recommended Methods of the American Oil Chemist's Society, American Oil Chemist's Society Press, Champaign, IL.
- Atta MB and Imaizumi K(1998) "Antioxidant activity of *Nigella* (*Nigella sativa* L.) seeds extracts", J Jpn Oil Chem Soc, 47: 5, 475-480.
- Atta MB (2003) "Some Characteristics of *Nigella* (*Nigella sativa* L.) Seed Cultivated in Egypt and its lipid profile" Food Chemistry, 83: 63-68.
- Babayan VK, Koottungal D, Halaby GA (1978) "Proximate Analysis, Fatty Acid and Amino Acid Composition of *Nigella Sativa* L. Seeds", Journal of Food Science, 43: 1314-1319.
- 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.
- Burits M and Bucar F (2000) "Antioxidant Activity of *Nigella sativa* Essential Oil", Phytother Res, 14: 323-328.
- Caponio F, Gomes T, Pasqualone A (2001) "Phenolic Compounds in Virgin Olive Oils: Influence of the Degree of Olive Ripeness on Organoleptic Characteristics and Shelf-Life", Eur Food Res Technol, 212: 29-333.
- Cheikh-Rouhou S, Besbes S, Hentati B, Blecker C, Deroanne C, Attia H (2007) "*Nigella sativa* L: Chemical Composition and Physicochemical Characteristics of Lipid Fraction", Food Chemistry, 101: 673-681.
- Cheikh-Rouhou S, Besbes S, Lognay G, Blecker C, Deroanne C, Attia H (2008) "Sterol Composition of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) and Aleppo Pine (*Pinus halepensis* Mill.) Seed Oils", Journal of Food Composition and Analysis, 21: 162-168.
- Gertz C (2001) "Determination of Polymerized Triglycerides Content in Deep - Frying Fats and Oils", European Journal of Lipid Science and Technology, 103(2): 114-116.
- Ghahramanloo KH, Widodo RT, Noordin MI, Kamalidehghan B, Javar HA, Majidzadeh R (2017) "Comparative Analysis of Essential Oil Composition of Iranian and Indian *Nigella sativa* L. Extracted Using Supercritical Fluid Extraction and Solvent Extraction", Drug Design, Development and Therapy, 11.

- Gharby S, Harhar H, Guilaume D, Roudani A, Boulboroud S, Ibrahimi M, Ahmad M, Sultana S, Hadda TB, Moussaoui IC, Charrouf Z (2015) "Chemical Investigation of *Nigella Sativa* L. Seed Oil Produced in Morocco", Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 14: 172-177.
- Hajhashemi V, Ghannadi A, Jafarabadi H (2004) "Black Cumin Seed Essential Oil, as a Potent Analgesic and Antiinflammatory Drug", Phytother. Res, 18: 195–199.
- Hassanien MM, Abdel - Razek AG, Rudzińska M, Siger A, Ratusz K, Przybylski R (2014) "Phytochemical Contents and Oxidative Stability of Oils From Non - Traditional Sources", European Journal of Lipid Science and Technology, 116(11): 1563-1571.
- Kalidasu G, Kumari SS, Reddy GS, Kumari AL, Sivasankar A (2017) "Secondary Volatiles and Metabolites From *Nigella Sativa* L. Seeds", Indian Journal of Natural Products and Resources, 8(2): 151-158.
- 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.
- Karacabey E and Mazza G (2008) "Optimization of Solid– Liquid Extraction of Resveratrol and Other Phenolic Compounds from Milled Grape Canes (*Vitis vinifera*)", Journal of agricultural and food chemistry, 56(15): 6318-6325.
- Kaskoos RA (2011) "Fatty Acid Composition of Black Cumin Oil From Iraq", Research Journal of Medicinal Plant, 5(1): 85-89.
- Khoddami A, Ghazali H M, Yassoralipour A, Ramakrishnan Y, Ganjloo A (2011) "Physicochemical Characteristics of *Nigella* Seed (*Nigella sativa* L.) Oil as Affected by Different Extraction Methods", J Am Oil Chem Soc, 88: 533–540.
- Kılıç A (2008) "Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri", BartınOrman Fakültesi Dergisi, 10(13).
- King RE, Min DB, Min, SC (2011) "Study of α -, γ -, and δ -Tocopherols in the Oxidative Stability of Lard", Food Science and Biotechnology, 20(3):817-822.
- Kıralan M (2012) "Volatile Compounds of Black Cumin Seeds (*Nigella sativa* L.) from Microwave-Heating and Conventional Roasting", Journal of Food Science, 77: 481-484.
- 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.

- Kiralan M, Özkan G, Bayrak A, Ramadan MF (2014) “Physicochemical Properties and Stability of Black Cumin Seed Oil As Affected By Different Extraction Methods”, *Industrial Crops and Products*, 57: 52-58.
- Kiralan M and Kiralan SS (2015) “Changes in Volatile Compounds of Black Cumin Oil and Hazelnut Oil by Microwave Heating Process”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 92(10): 1445-1450.
- Kiralan M, Ulaş M, Özaydın A, Özdemir N, Özkan G, Bayrak A, Ramadan MF (2016) “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*, 1745–4514.
- Kiralan M, Çalik G, Kiralan S, Ramadan MF (2018) “Monitoring Stability and Volatile Oxidation Compounds of Coldpressed Flax Seed, Grape Seed and Black Cumin Seed Oils Upon Photo-Oxidation”, *Food Measure*, 12: 616–621.
- Kooti W, Hasanzadeh-Noohi Z, Sharafi-Ahvazi N, Asadi-Samani M, Ashtary-Larky D (2016) “Phytochemistry, Pharmacology, and Therapeutic Uses of Black Seed (*Nigella sativa*)”, *Chinese Journal of Natural Medicines*, 14(10): 732-745.
- Kostadinović Veličkovska S, Brühl L, Mitrev S, Mirhosseini H, Matthäus B (2015) “Quality Evaluation of Cold - Pressed Edible Oils from Macedonia”, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(12): 2023-2035.
- 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.
- Lutterodt H, Luther M, Slavin M, Yin J, Parry J, Gao J, Yu LL (2010) “Fatty Acid Profile, Thymoquinone Content, Oxidative Stability And Antioxidant Properties Of Cold-Pressed Black Cumin Seed Oils”, *LWT - Food Science and Technology*, 43: 1409-1413.
- Mahmoudvand H, Sepahvand A, Jahanbakhsh S, Ezatpour B, Ayatollahi Mousavi SA (2014) “Evaluation Of Antifungal Activities Of The Essential Oil And Various Extracts of *Nigella Sativa* And Its Main Component, Thymoquinone Against Pathogenic dermatophyte Strains”, *Journal of Medical Mycology*, 24: 155-161.
- Manzi R, Panfili G, Pizzoferrato L (1996) “Normal and Reversed-Phase HPLC for More Complete Evaluation of Tocopherols, Retinols, Carotenes and Sterols in Dairy Products”, *Chromatographia*, 43.
- 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: 306–312.

- Matthaus B, Özcan MM (2011) "Fatty Acids, Tocopherol and Sterol Contents of Some *Nigella* Species Seed Oil", Czech J Food Sci, 29: 145-150.
- Nergiz C, Ötles S, (1993) "Chemical composition of *Nigella sativa* L. Seeds", Food Chemistry, 48: 259-261.
- Nickavar B, Mojab F, Javidnia K, Roodgar Amoli MA (2003) "Chemical Composition of The Fixed and Volatile Oils of *Nigella sativa* L. from Iran", Zeitschrift für Naturforschung C A Journal of Biosciences, 58: 629-631.
- Ozdemir N, Kantekin-Erdogan MN, Tat T, Tekin A (2018). "Effect of Black Cumin Oil on the Oxidative Stability and Sensory Characteristics of Mayonnaise", J Food Sci Technol, doi: 10.1007/s13197-018-3075-4.
- Piras A, Marongiu B, Porcedda S, Rosa A, Dessi MA, Falconieri D, Ozcelik B, Koca U (2013) "Chemical Composition And in vitro Bioactivity of the Volatile and Fixed Oils of *Nigella sativa* L. Extracted by Supercritical Carbon Dioxide", Industrial Crops and Products, 46: 317– 323.
- Ramadan MF, Mörsel JT (2002a) "Neutral Lipid Classes of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) Seed Oils", Eur Food Res Technol, 214: 202–206.
- Ramadan MF, Mörsel JT (2002b) "Characterization of Phospholipid Composition of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) Seed Oil", Nahrung/Food 46(4): 240 – 244.
- Ramadan MF, Kroh LW, Mörsel JT (2003) "Radical Scavenging Activity of Black Cumin (*Nigella sativa* L.), Coriander (*Coriandrum sativum* L.), and Niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) Crude Seed Oils and Oil Fractions", J. Agric. Food Chem, 51:6961-6969.
- 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" Eur. J. Lipid Sci. Technol, 106: 35– 43.
- Ramadan MF (2007) "Nutritional Value, Functional Properties and Nutraceutical Applications of Black Cumin(*Nigella sativa* L.): an overview", International Journal of Food Science and Technology, 42: 1208-1218.
- 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: 873–879.
- Ramadan MF, Asker MMS, Tadros M (2012) "Antiradical and Antimicrobial Properties of Cold-Pressed Black Cumin and Cumin Oils", Eur Food Res Technol, 234: 833–844.

- Ramadan MF (2013) "Healthy Blends of High Linoleic Sunflower Oil With Selected Cold Pressed Oils: Functionality, Stability and Antioxidative Characteristics", *Industrial Crops and Products*, 43: 65– 72.
- Reddy SH, Al-Kalbani AS, Al-Rawahi AS (2018) "Studies on Phytochemical Screening - Gc-Ms Characterization, Antimicrobial and Antioxidant Assay of Black Cumin Seeds (*Nigella Sativa*) And *Senna Alexandria* (*Cassia Angustifolia*) Solvent Extracts", *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 9(2): 490-497.
- Rudzińska M, Hassanein MM, Abdel-Razek AG, Ratusz K, Siger A (2016) "Blends of Rapeseed Oil with Black Cumin and Rice Bran Oils for Increasing the Oxidative Stability", *Journal of Food Science and Technology*, 53(2): 1055-1062.
- Shahidi F, Zhong Y (2010) "Lipid Oxidation and Improving the Oxidative Stability", *Chem. Soc. Rev.* 39: 4067–4079.
- Singh S, Das SS, Singh G, Schuff C, Lampasona MP, Catalan CAN (2014) "Composition, in Vitro Antioxidant and Antimicrobial Activities of Essential Oil and Oleoresins Obtained from Black Cumin Seeds (*Nigella sativa* L.)", *BioMed Research International*.
- Soleimanifar M, Niazmand R, Jafari SM (2018) "Evaluation of Oxidative Stability, Fatty Acid Profile, and Antioxidant Properties of Black Cumin Seed Oil and Extract", *Journal of Food Measurement and Characterization*.
- Sultan MT, Butt MS, Anjum FM, Jamil A, Akhtar S, Nasir M (2009) "Nutritional Profile of Indigenous Cultivar of Black Cumin Seeds and Antioxidant Potential of Its Fixed and Essential Oil", *Pakistan Journal of Botanic*, 4: 1321-1330.
- Symoniuk E, Ratusz K, Ostrowska-Ligęza E, Krygier K (2018) "Impact of Selected Chemical Characteristics of Cold-Pressed Oils on their Oxidative Stability Determined Using the Rancimat and Pressure Differential Scanning Calorimetry Method", *Food Analytical Methods*, 11(4): 1095-1104.
- Şen N, Kar Y, Tekeli Y (2010) Antioxidant Activities of Black Cumin (*Nigella Sativa* L.) Seeds Cultivating in Different Regions of Turkey", *Journal of Food Biochemistry*, 34:105–119.
- Takruri HRH, Dameh MAF (1998) "Study of the Nutritional Value of Black Cumin Seeds (*Nigella sativa* L.)", *Sci Food Agric*, 76: 404-410.
- Tulukcu E, (2011) "A Comparative Study on Fatty Acid Composition of Black Cumin Obtained From Different Regions of Turkey, Iran and Syria", *African Journal of Agricultural Research*, 6 (4): 892-895.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyma DİLMEN

Doğum Yeri ve Tarihi : Kayseri / 1994

Lisans Üniversite : Çankırı Karatekin Üniversitesi

Elektronik posta :seymadilmen903@gmail.com

İletişim Adresi :Kayışdağı Mahallesi Ceylan Sokak No:7 D:3
Ataşehir /İstanbul

Yayın Listesi :Turan, S., Yildiz, 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., Turan, S., Kiralan, M.,
Timokinonun α -tokoferol ve γ -tokoferol ile
Sinerjistik Antioksidan Etkisi, Uluslararası
Katılımlı 6. Gıda Güvenliği Kongresi, 3-4
Mayıs 2018, İstanbul, Bildiri Özeti Kitabı,
Poster referans no: 33

:Turan, S., Dilmen, Ş., Kiralan, M., Ozkan, G.,
Ozaydın, A. G., Alüminyum Oksit, Silika Jel ve
Aktif Kömürün Çörekotu Yağının
Saflaştırılmasındaki Etkinliği, Uluslararası
katılımlı 6. Gıda Güvenliği Kongresi, 3-4 Mayıs
2018, İstanbul, Bildiri Özeti Kitabı, Poster
referans no:196

Projeler :Çörekotu (Nigella sativa) Yağının Oksidatif
Stabilitesi Üzerine Minör Bileşenlerinin Etkisi,
A.İ.B.Ü. Bilimsel Araştırmalar Birimi, Proje
No: 2017.09.04.1131, *Araştırmacı*, 2017-2018.