



T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZAHTER (*Thymbra spicata* L.) FENOLİK EKSTRAKTININ ŞANLIURFA
SADEYAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ**

BERFİN ZEHRA ERGÜN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Şanlıurfa

2025



T.C.

HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZAHTER (*Thymbra spicata* L.) FENOLİK EKSTRAKTININ ŞANLIURFA
SADEYAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ

BERFİN ZEHRA ERGÜN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Tez Danışmanı: Prof. Dr. ŞERAFETTİN ÇELİK
Tez 2./Eş Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Naciye ÜNVER

Şanlıurfa
2025

TEŐEKKÜR

Yüksek lisans kapsamında hazırlamıő olduğum bu çalışmada bilgilerini benimle paylaőan, beni yönlendiren, her türlü konuda bana yardım ve desteğini esirgemeyen değerli Danışman hocam Prof. Dr. Şerafettin ÇELİK'e teőekkürü borç bilirim.

Laboratuvar çalıőmalarımnda bana öncülük eden, her zaman yanımda olan, güler yüzü ile daima moral veren ve her konuda desteğini esirgemeyen 2./Eş Danışman hocam Dr. Naciye ÜNVER'e,

Gıda Mühendisliği Yüksek Lisans eğitimi süresince bilgi birikimi ve deneyimlerini benimle paylaőan ve laboratuvar çalışmaları sırasında her türlü yardımı esirgemeyen tüm bölüm hocalarıma,

Laboratuvar çalıőmalarımnda ve tez yazım süresince manevi desteğini esirgemeyen Yüksek Gıda Mühendisi Esra DENİZ ve Gıda Mühendisi Esmâ TEKİN'e

Tez sürecinde manevi anlamda desteğini esirgemeyen değerli arkadaşım Buse GÜLER'e, her aşamada benden desteğini esirgemeyen hep yanımda olan niőanlım Muhammed GÜNEŐ'e, ayrıca yaőam ve öğrencilik hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER	v
KISALTMALAR	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
2.1. Sadeyağ.....	5
2.2. Zahter.....	8
2.3. Lipid Oksidasyonu	12
2.4. Benzer Çalışmalar	14
3. GEREÇ ve YÖNTEM	22
3.1. Gereç.....	22
3.2. Yöntem	22
3.2.1. Zahterde yapılan analizler	27
3.2.1.1. Nem tayini	27
3.2.1.2. Renk analizi	27
3.2.1.3. Zahter fenolik ekstraktın elde edilmesi	28
3.2.1.4. Ekstraksiyon verimini hesaplama	28
3.2.1.5. Toplam fenolik madde miktarı	29
3.2.1.6. Antioksidan kapasite tayini	30
3.2.2. Sadeyağda yapılan analizler	32
3.2.2.1. Kurumadde	32
3.2.2.2. Renk analizi	33
3.2.2.3. İndüksiyon süresi ve raf ömrü hesaplaması	33
3.2.2.4. Peroksit değeri	34
3.2.2.5. <i>p</i> -Anisidin analizi.....	34
3.2.2.6. Serbest yağ asitliği analizi.....	35
3.2.3. Kinetik parametrelerin hesaplanması	36
3.2.3.1. Reaksiyon hız sabitlerinin (<i>k</i>), aktivasyon enerjisinin (<i>E_a</i>) ve sıcaklık katsayısının (<i>Q₁₀</i> değeri) hesaplanması	37
3.2.3.2. Termodinamik katsayıların hesaplanması	37

3.2.4. İstatiksel analizler	39
4. BULGULAR.....	40
4.1. Zahter ve Zahter Fenolik Ekstraktının Bazı Özellikleri	40
4.1.1. Renk değerleri.....	40
4.1.2. Toplam fenolik madde.....	41
4.1.3. Antioksidan kapasite	41
4.1.3.1. DPPH radikal indirgeme kapasitesi	42
4.1.3.2. Cu ⁺² iyonu indirgeme	42
4.1.3.3. ABTS ⁺ radikal indirgeme kapasitesi	42
4.1.3.4. Fe ⁺³ iyonu indirgeme metodu	42
4.2. Sadeyağın Bazı Fizikokimyasal Özellikleri.....	43
4.2.1. Kurumadde	43
4.2.2. Renk analiz sonuçları	43
4.2.3. Sadeyağın indüksiyon süresi ve raf ömrünün belirlenmesi	43
4.2.4. Deneme sadeyağ örneklerinde oksidasyon stabilitesi	45
4.2.5. Serbest yağ asitliği	46
4.2.6. Peroksit değeri	48
4.2.7. <i>p</i> -Anisidin	51
4.2.8. Farklı sıcaklıklarda depolanan sadeyağ örneklerinin oksidasyon parametrelerinin kinetik modellenmesi.....	53
4.2.8.1. Serbest yağ asitliği oluşum kinetiğinin modellenmesi.....	53
4.2.8.2. Peroksit oluşum kinetiğinin modellenmesi	56
4.2.8.3. <i>p</i> -Anisidin oluşum kinetiğinin modellenmesi	60
5. TARTIŞMA	64
5.1. Zahter ve Zahter Fenolik Ekstraktının Bazı Özellikleri	64
5.1.1. Renk değerleri.....	64
5.1.2. Toplam fenolik madde.....	64
5.1.3. Antioksidan kapasite	65
5.1.3.1. DPPH radikal indirgeme kapasitesi	65
5.1.3.2. Cu ⁺² iyonu indirgeme	65
5.1.3.3. ABTS ⁺ radikal indirgeme kapasitesi	66
5.1.3.4. Fe ⁺³ iyonu indirgeme metodu	66
5.2. Sadeyağın Bazı Fizikokimyasal Özellikleri.....	67
5.2.1. Kurumadde	67
5.2.2. Renk analiz sonuçları	67

5.2.3. Sadeyağın indüksiyon süresi ve raf ömrünün belirlenmesi	67
5.2.4. Serbest yağ asitliği	68
5.2.5. Peroksit değeri	69
5.2.6. <i>p</i> -Anisidin	69
5.2.7. Farklı sıcaklıklarda depolanan sadeyağ örneklerinin oksidasyon parametrelerinin kinetik modellenmesi.....	70
5.2.7.1. Serbest yağ asitliği oluşum kinetiğinin modellenmesi.....	70
5.2.7.2. Peroksit oluşum kinetiğinin modellenmesi	71
5.2.7.3. <i>p</i> -Anisidin oluşum kinetiğinin modellenmesi.....	71
6. SONUÇLAR	73
7. ÖNERİLER.....	77
KAYNAKLAR	78

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ZAHTER (*Thymbra spicata* L.) FENOLİK EKSTRAKTININ ŞANLIURFA
SADEYAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİ ÜZERİNE ETKİSİ**

BERFİN ZEHRA ERGÜN

HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Tez Danışman: Prof. Dr. ŞERAFETTİN ÇELİK

Tez 2./Eş Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Naciye ÜNVER

Yıl: 2025, Sayfa: 84

Bu çalışma Zahter fenolik ekstraktının (ZFE) Şanlıurfa sadeyağının oksidatif stabilitesine etkisinin araştırılması amacıyla yapılmıştır.

Bu amaç doğrultusunda, derin dondurularak kurutulmuş Zahter bitkisinden ultrason destekli ekstraksiyon yöntemiyle ZFE elde edilmiştir. Daha sonra, sadeyağda BHT ile eşdeğer oksidatif stabilite gösteren ZFE konsantrasyonu tespit etmek için indüksiyon süresi ve tahmini raf ömrü çalışmaları yapılmıştır. Bu değerlendirme sonucunda 75 mg/kg BHT içeren sadeyağ örneğine en yakın ve en uzun raf ömrüne sahip ZFE konsantrasyonunun 75 mg/kg olduğuna karar verilmiştir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında ise kontrol (antioksidan içermeyen örnek) ile ZFE (75 mg/kg), BHT-S (75 mg/kg) ve α T-S (75 mg/kg) içeren sadeyağ örnekleri hazırlanmış ve 60, 70 ve 80 °C’de sırasıyla 120, 90 ve 60 gün süreyle depolanmıştır. Depolama periyodunda, sadeyağ örneklerinde 10 günlük periyotlarla serbest asitlik, peroksit değeri ve p-anisidin analizleri yapılarak oksidatif stabilite çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra, kontrol ve farklı antioksidan içeren sadeyağ örneklerinde hesaplanan oksidasyon parametrelerinin (serbest yağ asitliği, peroksit değeri ve p-anisidin) kinetik modellenmesi (reaksiyon hız sabiti, aktivasyon enerjisi ve Q_{10} değeri) ile termodinamik katsayıları hesaplanmıştır.

Yapılan bu çalışmada, Şanlıurfa sadeyağında 75 mg/kg BHT’ye eşdeğer düzeyde oksidatif stabilite sağlamak amacıyla < 75 mg/kg ZFE kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan, uygun ZFE konsantrasyonunu tespit etmek için optimizasyon çalışmalarının yapılması, ayrıca ZFE ekstraktında antioksidan etki gösteren bileşiklerin saflaştırılması ve sadeyağda oksidatif stabilite çalışmalarında kullanılması önerilmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Sadeyağ, Zahter Fenolik Ektraktı, Oksidatif Stabilite, Tahmini Raf Ömrü, Kinetik Modelleme

ABSTRACT
MASTER THESIS

**EFFECT OF ZAHTER (*Thymbra spicata* L.) PHENOLIC EXTRACT ON
OXIDATIVE STABILITY OF ŞANLIURFA BUTTEROIL**

BERFİN ZEHRA ERGÜN

HARRAN UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Thesis Supervisor: Prof. Dr. ŞERAFETTİN ÇELİK
Thesis 2nd. Supervisor: Assist. Prof. Dr. Naciye ÜNVER

Year: 2025, Page: 84

This study was conducted to investigate the effect of Zahter phenolic extract (ZFE) on the oxidative stability of Şanlıurfa pure butteroil.

For this purpose, ZFE was obtained from the freeze-dried Zahter plant by ultrasound-assisted extraction method. Subsequently, induction time and estimated shelf life studies were conducted to determine the ZFE concentration in butteroil that exhibited equivalent oxidative stability to BHT. As a result of this evaluation, it was decided that the ZFE concentration with the longest shelf life and closest to the butteroil sample containing 75 mg/kg BHT was 75 mg/kg.

In the next stage of the study, control (sample without antioxidant) and butteroil samples containing ZFE (75 mg/kg), BHT-S (75 mg/kg) and α T-S (75 mg/kg) were prepared and stored at 60, 70 and 80 °C for 120, 90 and 60 days, respectively. During the storage period, oxidative stability studies were carried out on butteroil samples by analyzing free acidity, peroxide value and p-anisidine at 10-day intervals. Then, kinetic modeling (reaction rate constant, activation energy and Q_{10} value) and thermodynamic coefficients of the calculated oxidation parameters (free fatty acidity, peroxide value and p-anisidine) in the control and different antioxidant containing butteroil samples were calculated.

In this study, it was concluded that < 75 mg/kg ZFE could be used to provide oxidative stability equivalent to 75 mg/kg BHT in Şanlıurfa butteroil. On the other hand, it is recommended to carry out optimization studies to determine the appropriate ZFE concentration, as well as to purify the compounds that have antioxidant effects in the ZFE extract and use it in oxidative stability studies in butteroil.

KEYWORDS: Butteroil, Zahter Phenolic Extract, Oxidative Stability, Estimated Shelf Life, Kinetic Modeling

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Lipid oksidasyonunun başlangıç basamağı.....	12
Şekil 2.2. Lipid oksidasyonunun gelişme basamağı	12
Şekil 2.3. Lipid oksidasyonunun sonlanma basamağı.....	13
Şekil 3.1. Zahter (<i>Thymbra spicata</i> L.) görselleri.....	22
Şekil 3.2. Farklı metotlarla kurutulmuş zahter örnekleri.....	22
Şekil 3.3. Çalışmanın birinci aşaması: Uygun kurutma yönteminin seçimi.....	23
Şekil 3.4. Çalışmanın ikinci aşaması: Sadeyağa ilave edilecek ZFE konsantrasyonunu belirleme	24
Şekil 3.5. Sadeyağ örneklerine ait görseller	25
Şekil 3.6. Çalışmanın üçüncü aşaması: Kontrol, α T-S, BHT-S ve ZFE-S örneklerinin depolanması ve yapılan analizler	26
Şekil 3.7. Üretimi tamamlanıp cam kavanozlara doldurulan sadeyağ örneklerine ait görsel	26
Şekil 3.8. Zahterde nem tayini ile ilgili görseller.....	27
Şekil 3.9. Zahterden ekstrakt eldesi	28
Şekil 3.10. Zahterde ekstraksiyon verimi analizi görselleri	29
Şekil 3.11. TFM analizi görseli.....	29
Şekil 3.12. DPPH analizine ait görsel	30
Şekil 3.13. CUPRAC analizi görseli.....	31
Şekil 3.14. Kurumadde analizi görseli	33
Şekil 3.15. Rancimat analizi	33
Şekil 3.16. Peroksit analizi	34
Şekil 3.17. <i>p</i> -anisidin analizi.....	35
Şekil 3.18. Serbest asitlik tayini görseli	36
Şekil 4.1. A grubu (60 °C) örneklerine ait serbest yağ asitliği değerleri.....	47
Şekil 4.2. B grubu (70 °C) örneklerine ait serbest yağ asitliği değerleri.....	48
Şekil 4.3. C grubu (80 °C) örneklerine ait serbest yağ asitliği değerleri.....	48
Şekil 4.4. A grubu (60 °C) sadeyağ örneklerine ait peroksit değerleri	50
Şekil 4.5. B grubu (70 °C) sadeyağ örneklerine ait peroksit değerleri.....	50
Şekil 4.6. C grubu (80 °C) sadeyağ örneklerine ait peroksit değerleri.....	51
Şekil 4.7. A grubu (60 °C) sadeyağ örneklerine ait <i>p</i> -anisidin değerleri	52
Şekil 4.8. B grubu (70 °C) sadeyağ örneklerine ait <i>p</i> -anisidin değerleri.....	53
Şekil 4.9. C grubu (80 °C) sadeyağ örneklerine ait <i>p</i> -anisidin değerleri.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Çalışmanın ikinci aşamasına ait sadeyağ üretiminin deneysel tasarımı	25
Çizelge 3.2. Çalışmanın üçüncü aşamasına ait sadeyağ üretiminin deneysel tasarımı ..	25
Çizelge 4.1. Zahter bitkisinde renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları	40
Çizelge 4.2. Farklı ortamlarda kurutulan zahter örneklerinin ortalama renk değerleri ..	40
Çizelge 4.3. Zahter bitkisinde Toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite değerlerine ait varyans analiz sonuçları	41
Çizelge 4.4. Farklı koşullarda kurutulan zahter bitkisinde toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesinin ortalama değerleri	42
Çizelge 4.5. Sadeyağ örneklerinin indüksiyon sürelerine ait varyans analiz sonuçları ..	44
Çizelge 4.6. Örnekler için indüksiyon süreleri.....	44
Çizelge 4.7. Örneklerin indüksiyon sürelerine göre oluşturulan grafik denklemleri ve bu denklemlere göre 25 °C’de hesaplanan tahmini raf ömrü süreleri (gün)	45
Çizelge 4.8. Sadeyağ örneklerinde oksidasyon stabilitesinin tespitine yönelik analizlere ait varyans analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.9. Serbest yağ asitliği oluşum kinetiğine ait veriler.....	54
Çizelge 4.10. Serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı hız sabitleri.....	54
Çizelge 4.11. Serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler.....	55
Çizelge 4.12. Serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı termodinamik katsayılar	56
Çizelge 4.13. Peroksit oluşum kinetiğine ait veriler	57
Çizelge 4.14. Peroksit oluşumuna bağlı hız sabitleri	57
Çizelge 4.15. Peroksit oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler	58
Çizelge 4.16. Peroksit oluşumuna bağlı termodinamik katsayılar	60
Çizelge 4.17. <i>p</i> -anisidin oluşum kinetiğine ait veriler.....	61
Çizelge 4.18. <i>p</i> -anisidin oluşumuna bağlı hız sabitleri.....	61
Çizelge 4.19. <i>p</i> -anisidin oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler.....	62
Çizelge 4.20. <i>p</i> -anisidin oluşumuna bağlı termodinamik katsayılar	63

SİMGELER

%: Yüzde

g: Gram

L: Litre

M: Molar

N: Normal

α : Alfa

μ : Mikro



KISALTMALAR

Abs: Absorbans

ABTS: 2, 2'-Azino-Bis 3 Ethylbenzothiazoline 6 Sulfonic asit

ANOVA: Analysis of Variance (Varyans Analizi)

BHA: Bütillendirilmiş hidroksi anisol

BHT: Bütillendirilmiş hidroksi toluen

CUPRAC: Bakır İndirgeme Antioksidan Kapasitesi

DPPH: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

FRAP: Demir İndigeyici Antioksidan Kapasitesi

GAE: Galik Asit Eşdeğeri

IDF: Uluslararası Sütçülük Federasyonunu (International Dairy Federation)

ppm: Milyonda Bir (mg.L^{-1})

rpm: Dakikadaki devir sayısı

TAK: Toplam Antioksidan Kapasitesi

TEAC: Troloks Eşdeğer Antioksidan Kapasitesi

TFM: Toplam Fenolik Madde

ZFE: Zahter Fenolik ekstraktı

$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece

1.GİRİŞ

İnsanların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için birçok temel gıdaya ihtiyaçları vardır. Bunların başında süt gelmektedir. Temel gıda maddelerinden biri olan süt, insan beslenmesinde büyük bir yer kaplamaktadır. Süt doğrudan tüketilebildiği gibi değişik tat, aroma, yapı ve şekile büründürülerek pek çok ürüne işlenip süt ürünleri şeklinde de tüketilmektedir (Tosun, 2016).

Süt yağı; süt ürünlerinin tat ve aroması, besin değeri ve fiziksel özellikleri üzerinde rol oynayan önemli bir bileşendir. Orta zincirli yağ asitlerini, araşidonik ve linoleik asit gibi esansiyel doymamış yağ asitlerini, yağda çözünen (A, D, E, K) vitaminleri ve özellikle konjuge linoleik asidi bileşiminde bulundurması nedeniyle büyük öneme sahiptir (Aydın, 2018; Tosun, 2016). Süt yağı besleyici özelliklerinden dolayı birçok gıda ürünlerinin yapımında kullanılmaktadır. Tereyağı, yayık tereyağı, kaymak, krema ve sadeyağ gibi ürünler Anadolu’da geleneksel olarak asırlar boyu üretilmektedirler. Söz konusu bu ürünler starter kültür kullanılmadan ve geleneksel yöntemlerle üretildikleri için standart bir üretim metodu bulunmamaktadır (Tosun, 2016).

Türk Gıda Kodeksi Tereyağı Diğer Süt Yağı Esaslı Sürülebilir Ürünler Sadeyağ Tebliğinde (Tebliğ No: 2005/19), “Tereyağı ağırlıkça en az %80, en fazla %90 oranında süt yağı, en fazla %2 oranında yağsız süt kurumaddesi ve en fazla %16 oranında su içeriğine sahip ürün” olarak ifade edilmektedir (Anonim, 2005).

Ülkemizde özellikle Güneydoğu Anadolu bölgesinde yemeklere ve tatlılara ilave edilerek tüketilen sadeyağ, tereyağının eritilmesi sonucu su ve tortunun uzaklaştırılması ile elde edilmektedir. Sadeyağ; 2005/19 nolu tebliğde (Anonim, 2005), “Süt ve/veya süt ürünlerinden elde edilen, su ve yağsız kurumadde unsurlarının tamamına yakın bölümü uzaklaştırılmış, ağırlıkça en az %99 oranında süt yağı içeriğine sahip ürün” olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2005).

Genellikle tereyağına yüksek normda (yaklaşık > 70 °C’de 10 dakika) ısı işlem uygulanması sonucu, su ve katı madde fazlarının uzaklaştırılmasıyla sadeyağ elde edilmektedir (Demir, 2022). Sadeyağının bileşiminde kompleks gliserid yağlar, fosfolipidler, serbest yağ asitleri, steroller ve sterol esterleri, A, D, E ve K vitaminleri, mineraller, hidrokarbonlar, karboniller ve çok az miktarda su bulunmaktadır. Sadeyağda süt yağı oranının fazlalığı ve üretim sürecinin farklılığı kendine has tat ve tekstürün oluşmasını sağlamaktadır (Altun ve ark., 2017).

Tüm yemeklik yağlar gibi, sadeyağda sıcaklık, ışık, su ve mineral maddeler (Fe ve Cu gibi) gibi çeşitli faktörlerden dolayı hidroliz ve oksidasyon reaksiyonları sonucu bozulabilmektedir. Yemeklik yağların bozulmasını geciktirmek amacıyla üretim sonrası yağlara izin verilen oranlarda çeşitli sentetik antioksidanlar (BHA, BHT, gallatlar gibi) ilave edilmektedir. Bu antioksidanların insan sağlığı üzerine olumsuz etkileri nedeni ile günümüzde doğal antioksidanlara yönelim söz konusudur. Bu durum, doğal antioksidanların gıdalara entegre edilmesini hızlandırmış ve yeni çalışmaların yapılmasını sağlamıştır.

Şanlıurfa ilinde üretilen sadeyağ, Coğrafi İşaret Belgesi (2018 yılında) olarak Şanlıurfa Sadeyağı (Urfa yağı) adıyla tescil (Tescil No: 363) edilmiştir. Coğrafi belgede Urfa Sadeyağı ‘Şanlıurfa’da yetişen İvesi koyun sütünden üretilen yağsız kurumaddesinden ve suyundan uzaklaştırılmış, ağırlıkça en az %99 süt yağı içeren ürün’ olarak tanımlanmıştır. Şanlıurfa’da yetişen İvesi ırkı koyun sütünden üretilmesi Urfa sadeyağının ayırt edici özelliklerindedir (Anonim, 2018). Farklı bölgelerde üretilen sadeyağın Şanlıurfa bölgesinde üretilen Urfa Sadeyağından önemli derecede farklılık gösterdiği belirtilmektedir.

Tereyağının sadeyağa dönüştürülmesi sırasında uygulanan ısıl işleme bağlı olarak sadeyağın kalite özellikleri değişiklik göstermektedir. Ortadoğu, Asya ve Avrupa’daki çeşitli ülkelerde tereyağının 110-140 °C’de eritilmesiyle sadeyağ elde edilmektedir (Özkanlı ve Kaya, 2007). Hindistan’a özgü olduğu bilinen ‘Ghee’ genellikle tereyağının 110-120 °C’de eritilmesiyle üretilirken, Güney Hindistan’da 120-140 °C’de üretilmektedir (Ganguli ve Jain, 1973). Şanlıurfa sadeyağında ise eritme sıcaklığı daha düşük yapılmaktadır.

Şanlıurfa bölgesinde *Thymbra spicata* L. (Kara Kekik, Karabaş Kekik, Sivri Kekik) Zahter olarak bilinmektedir. Zahter pek çok alanda kullanıldığı için ekonomik olarak önemli bir bitkidir. *Thymbra spicata* L. yetiştiği yöreye, yetiştirme aşamalarına ve yağ çıkarma işlemine bağlı olarak %60-80 oranında uçucu yağ içermektedir (Bozdemir, 2019; Çallıoğulları, 2016). *Thymbra spicata* L. bitkisini terpenoidler, flavonoidler, karvakrol, isoprenoidler bakımından zengindir ve uçucu yağı çok konsantredir. *Thymbra spicata* L. uçucu yağının %70’ini karvakrol, γ -terpinen, p-simen bileşenleri oluşturmaktadır. Ayrıca, α -pinen, myrcene, α -terpinen, β -terpinen, γ -terpinen, 1,8-sineol,

p-simen, β -karyofillen, α -terpineol ve timol uçucu yağın diğer bileşenleridir (Eroğlu, 2022).

Zahter; antimikrobiyal, antibakteriyel, antioksidan ve sitotoksik özelliklerinden dolayı ambar zararlıları ile mücadele, böcek öldürücü veya kovucu olarak ya da nematod mücadelesinde etkilidir (Kırpık ve ark., 2019; Yılmaz ve ark., 2019).

Thymbra spicata L.'nin kurutulmuş yaprak ve çiçekleri Güneydoğu Anadolu Bölgesinde özellikle Hatay, Kilis ve Gaziantep illerinde bitkisel çay ve baharat, taze sürgünleri ise salata malzemesi olarak kullanılmaktadır. Limon suyu ile salamura yapılarak veya zeytinyağında muhafaza edilerek hazırlanan zahter ise kışın tercih edilmektedir. Genellikle geleneksel olarak üretilen ve halk arasında "kahvaltılık zahter" olarak bilinen ürün, içerisine çeşitli kuruyemiş (melengiç, leblebi, yerfıstığı, kavun-karpuz çekirdeği) ve baharatlar (kişniş, kimyon, anason, rezene, susam, sumak, koruk kurusu vb.) ilave edilerek elde edilir ve zeytinyağı ile birlikte tüketilmektedir. Su buharı distilasyonu ile elde edilen uçucu yağın 'kekik yağı', arta kalan yağ altı suyunun ise 'kekik suyu' olarak kullanıldığı bilinmektedir. *Thymbra spicata* L. et, konserve, salça sosları ve sucuk gibi çeşitli gıdaların üretiminde baharat olarak kullanıldığı bilinmektedir (Eroğlu, 2022).

Gıdalarda oksidasyonu engellemek ve raf ömrünü arttırmak için sıkça kullanılan sentetik antioksidanlar bütillendirilmiş hidroksi toluen (BHT) ve bütillendirilmiş hidroksi anisol (BHA)'dur. Bu antioksidan maddelerin kullanımları gıda kodeksinde sınırlandırılmıştır. Sentetik antioksidanlar yerine, daha sağlıklı ve güvenilir olan bitkisel materyallerin alternatif olarak kullanımı önem arz etmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında kara kekik (*Thymbra spicata* L.) uçucu yağının mısır yağının oksidatif stabilitesi üzerine olumlu etkisinin olduğu ve bu etkinin uçucu yağın bileşimindeki yüksek oranda karvakrol ve timolün varlığından kaynaklandığı belirtilmektedir (Yağcı ve ark., 2012).

Genel itibarıyla sadeyağın depolanmasında antioksidan kullanılmadığı için, hidroliz ve lipit oksidasyonu sonucu ürünün kalitesi ve raf ömründe olumsuzluklar görülmektedir. Literatürde, zahter fenolik ekstraktının sadeyağ ve benzeri ürünlerin oksidatif ve depolama stabilitesinin önlenmesi konusunda herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışma kapsamında, bölgemizde sıklıkla tüketilen sadeyağın depolanmasında doğal bir antioksidan olan zahter fenolik ekstraktının, sadeyağın raf

ömrüne ve sadeyağın bozulma kinetiğine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda, ön çalışmalar sonucunda tespit edilen oranda Şanlıurfa inek sadeyağına zahter fenolik ekstraktı ilave edilmiş ve hızlandırılmış raf ömrü metoduyla farklı sıcaklık (60, 70 ve 80 °C) ve sürelerde (120, 90 ve 60 gün) depolanmış ve Şanlıurfa Sadeyağında peroksit değeri, p-anisidin, serbest yağ asitlik analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda sadeyağın oksidatif stabilitesi çalışılmış ve sadeyağın raf ömrü tespit edilmiştir. Çalışmadan elde edilen veriler, Şanlıurfa Sadeyağının ekonomik değerine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1.Sadeyağ

Yapılan bir çalışmada, kültür olarak *L. lactis subsp. lactis biovar. diacetylactis* ve *Leu. mesenteroides subsp. cremoris* kullanılarak ve kültür kullanılmadan olgunlaştırılan kremalardan üretilen tereyağları ile bu tereyağlarından farklı sıcaklıklarda (60, 90 ve 120 °C) elde edilen sadeyağ örnekleri 4 °C'de 60 gün depolanmış ve depolamanın 1, 30 ve 60. günlerinde örneklere belirli analizler yapılmıştır. Kültürlü ve kültürsüz tereyağı örneklerinde yağsız kurumadde oranı %0.92 ile 1.27 olduğu, sadeyağ örneklerinde ise bu oran %0.15 ile 0.76 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Tereyağı örneklerinin peroksit değerlerinin depolama süresince en düşük ve en yüksek değerler olarak 0.74 - 1.67 meq O₂/kg-yağ arasında değiştiği; sadeyağ numunelerinde peroksit değerlerinin depolamaya bağlı olarak artış gösterdiği ve bu durumun istatistiksel açıdan önemli (p<0.05) düzeyde olduğu; depolama sonunda 120 °C 'de işlenen sadeyağ örneklerinin peroksit değerleri hammadde olan tereyağından daha yüksek bulunduğu; tereyağı örneklerinin tiyobarbitirik asit miktarının depolamanın her döneminde sadeyağların TBA değerlerinden daha yüksek olduğu; sadeyağ üretiminde çiğ kremadan üretilen tereyağının kullanılması ve sadeyağ üretiminde ısı işleminin 90 °C'de yapılması tavsiye edilmiştir (Demir, 2022).

Hakkâri ilinden temin edilen farklı tereyağı örnekleri ve bunlardan elde edilen sadeyağlarla ilgili yapılan bir çalışmada; tereyağ ve sadeyağ örneklerinin yağ içerikleri incelenmiştir (Sevmiş, 2019). Araştırmacı, yağ oranını tereyağı örneklerinde %67.34-87.10, sadeyağ örneklerinde %92.90-99.44; kurumadde oranını %68.50-90.19, sadeyağ örneklerinde ise %97.45-99.78; peroksit değerlerini ise sırasıyla 1.15 - 6.69 meq O₂/kg yağ ve 1.19 - 5.79 meq O₂/kg-yağ aralığında değiştiğini bildirmiştir. Uluslararası standartlarda sadece sadeyağ için peroksit değerinin maximum 0.6 meq O₂/kg-yağ olabileceği bildirilmiştir. Çalışmada incelenen tüm tereyağı ve sadeyağ örneklerinin peroksit değerleri açısından limit değerinin çok üzerinde olduğu; ayrıca tereyağı örneklerine oranla, sadeyağların peroksit değerlerinin daha yüksek olduğu; sadeyağ üretiminde uygulanan yüksek ısı işleminin otooksidasyon üzerindeki etkisinin araştırılması gerektiği belirtilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada Şanlıurfa ve ilçelerinde geleneksel olarak üretilen ve tüketilen 15 adet koyun ve 15 adet inek sütü Şanlıurfa sadeyağlarında (Urfa yağı) fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri araştırılmıştır (Yokuş, 2018). Koyun sütünden elde edilen Şanlıurfa sadeyağlarının kurumadde oranı %98.17-99.94, inek sütünden üretilen Şanlıurfa sadeyağlarının kurumadde oranları %98.03-99.91; sırasıyla sadeyağların serbest asitlik değerleri 0.050-1.451 mg KOH/g yağ ve 0.520-8.208mg KOH/g-yağ; peroksit değerleri 0.122 - 0.338 meq O₂/kg-yağ ve 0.012 - 0.385 meq O₂/kg-yağ arasında olduğu tespit edilmiştir.

Şanlıurfa ili Karacadağ bölgesinde küçük süt işletmelerinde üretilen Şanlıurfa sadeyağı ile Tulum yağının (Runı hiz) renk, biyokimyasal ve tekstürel parametrelerinin araştırıldığı bir çalışmada (Çelik ve ark., 2020), Şanlıurfa sadeyağı ve Tulum yağının bazı özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu analizler sonucunda serbest asitlik %LA cinsinden sadeyağda 0.214, tulum yağında 0.296; asit değeri (mg KOH/g) Şanlıurfa sadeyağında 1.323, tulum yağında 1.850; peroksit değeri (meq O₂/kg) sadeyağda 0.746, tulum yağında 1.078; indüksiyon süresi (saat) sadeyağda 5.752, tulum yağında 4.954 olarak tespit edilmiştir. Sadeyağın renk değerleri L^* , a^* b^* sırasıyla 68.116, -2.664, 8.341 olarak bulunmuştur. Tulum yağının renk değerleri L^* , a^* , b^* sırasıyla 65.410, -3.246, 10.955 olarak tespit etmişlerdir. Yapılan analizler değerlendirildiğinde, Şanlıurfa sadeyağına oranla, Tulum yağının ortalama yağ oranı, iyot sayısı, serbest asitlik, asit değeri ve peroksit değerinin yüksek, nem oranı, kolesterol miktarı, su aktivitesi, L^* değeri ve indüksiyon süresinin ise daha düşük bulunmuştur. Çalışma sonucunda Şanlıurfa sadeyağı ve tulum yağının bileşimi ve tekstürel parametrelerinin geniş bir aralıkta değiştiği; bundan dolayı depolama sıcaklığı ve sadeyağ üretim yönteminin optimize edilmesi, ayrıca tulum yağı üretiminde deri tulum kullanımıyla ilgili bilimsel çalışmaların yapılması gerektiği belirtilmiştir.

Atasoy ve Türkoğlu (2010) tarafından yapılan bir çalışmada 20 adet sadeyağ örneğinin toplam serbest yağ asidi miktarının 79.99-89.54 mg 100 g⁻¹ arasında olduğu; yağ asitleri bileşiminin %0.31-0.74 bütirik asit, %9.14-14.50 palmitik asit, %0.32-1.06 kaproik asit, %0.25-0.79 kaprilik asit, %1.32-2.65 kaprik asit, %11.12-14.38 miristik asit, %32.43-38.53 oleik asit, %2.54-3.70 laurik asit, %27.62-36.82 stearik asit ve %0.14-0.54 linoleik asit şeklinde olduğu belirlenmiştir. Yağ örneklerinde yağ asidi

bileşimindeki farklılığın nedeninin hammadde olan yoğurdun farklı pH ve kalitede olması ve geleneksel yöntemlerle üretilmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada, geleneksel olarak inek sütünden üretilen tereyağından 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 ve 120 °C'de 5 dakika ısıl işlem sonucu üretilen sadeyağlarının bileşim, fizikokimyasal, tekstürel, renk ve mikrobiyolojik özellikleri araştırılmıştır (Kamacı, 2021). Araştırmacı, tereyağından elde edilen Şanlıurfa sadeyağ örneklerinde KM oranının %96.90-99.73; serbest asitlik değerinin 0.488-1.154 mg KOH/g; peroksit değerinin 0.2702 - 0.4184 meq O₂/kg yağ; 100 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem sonucu üretilen sadeyağ örneklerinin peroksit değerlerinin sıcaklık artışına paralel olarak arttığı; Şanlıurfa sadeyağı üretiminde en uygun eritme sıcaklığının 60-70 °C arasında olması gerektiği sonucuna varılmıştır

Özdemir (2022) tarafından yapılan çalışmada farklı oranlarda Şanlıurfa koyun ve inek sadeyağını içeren karışım sadeyağlarının renk, tekstür, fizikokimyasal, mikrobiyolojik ve duyu özellikleri değerlendirilmiştir. Şanlıurfa sadeyağ karışımlarının kurumadde değerleri %99.63-%99.95; serbest asitlik değerleri en düşük %100 inek sadeyağında 2.0869 mg KOH/g yağ, en yüksek ise koyun sadeyağında 2.5642 mg KOH/g yağ olduğu; sadeyağ karışımların peroksit sayısı 0.0568-0.2362 meq O₂/kg yağ; sadeyağ karışımlarının *L** değerleri 81.72 ile 82.94; *a** değerleri -3.25 ile 2.68 ve *b** değerleri 12.71 - 27.18; sadeyağlarda yapılan taşıma ve taklitlerde *a**, *b**, *CI** ve sürülebilirlik değerlerine bakılarak yağın bileşiminin değerlendirilebileceği tavsiyesinde bulunulmuştur.

Yapılan bir çalışmada sentetik antioksidan olan BHA'nın taze tereyağının depolama stabilitesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır (Raza ve ark., 2009). Araştırmacılar, 45 °C'de 5 hafta süreyle depolanan tereyağında peroksit değeri, serbest yağ asitleri ve iyot değerlerinin değişimi incelenmiştir. Çalışmada, 200 ppm BHA ilave edilen taze tereyağı, kontrol (serbest yağ asitleri %1.235, peroksit değeri 46.40 meq/kg-yağ) örneklerine oranla, daha düşük serbest asitlik (0.586%) ve peroksit değerinin (7.33 meq/kg-yağ) tespit edildiği ve tereyağının depolama ömrü BHA gibi sentetik antioksidanların ilavesiyle rahatlıkla 5 hafta uzatılabildiği sonucuna varılmıştır

2.2.Zahter

Yapılan bir diğer çalışmada, iki farklı kekik türü olan zahter (*Thymbra spicata* var. *spicata*) ve kekik (*Origanum onites*) bitkilerinin toprak üstü kısımları etanol (%70'lik, h/h, suda) kullanılarak klasik çözücü ekstraksiyon yöntemi ve ultrason destekli ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakt edilmiştir. Ekstraksiyon parametreleri 40 °C, 3 saat olarak uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ultrason destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ekstraktın DPPH, FRAP ve TFM değerleri, klasik çözücü ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ekstraktın değerlerinden daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca *Origanum onites* değerleri *Thymbra spicata* var. *spicata* türünden daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekildedir: 1 g kuru bitki için hesaplanan ultrasonik destekli ekstraksiyonun sonuçları; zahter: TFM 48.60 mg gallik asit eşdeğer (GAE), FRAP 91.65 mg troloks eşdeğer (TE), DPPH değeri 90.02 mg TE, kekik: TFM 60.60 mg GAE, FRAP değeri 160.35 mg TE, DPPH değeri 166.74 mg TE. Klasik çözücü ekstraksiyon sonuçları; zahter: TFM 31.02 mg GAE, FRAP değeri 62.13 mg TE, DPPH değeri 68.08 mg TE; kekik: TFM 49.20 mg GAE, FRAP değeri 109.67 mg TE, DPPH değeri 133.14 mg TE (Yılmaz ve ark., 2019).

Maskan ve ark. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada buhar destilasyonu ile elde edilen kara kekik (zahter) özünün kızartma işleminde kullanılan mısır özü yağı üzerine etkileri incelenmiştir. Patates kızartma işlemi sırasında yağa 400 ppm kara kekik özü ilave edilmiş ve toplam elli adet kızartma yağı örneği elde edilmiştir. Mısır özü kızartma yağında yapılan analizler ile kalite parametrelerini belirlemek için sırasıyla kızartma öncesi ve 50. kızartma sonunda veriler değerlendirilmiştir. Anisidin değeri yapılan kızartma işlemi boyunca kontrol numunesinde 9.08-64.30 aralığında değişkenlik gösterirken, kara kekik ekstrakt katkılı mısır özü yağında 9.08-34.94 aralığında değişkenlik göstermiştir. Kara kekik ekstraktının mısır özü kızartma yağındaki peroksit sayısı üzerine pek fazla etki etmediği; yapılan bütün analizler sonucunda antioksidan olarak kullanılan kara kekik ekstraktının mısır özü yağının kızartma işlemi sırasında bozulma durumunu azalttığı sonucuna varılmıştır.

Eruygur ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada *T. spicata*'nın etanol ekstraktının antioksidan, antimikrobiyal ve sitotoksik etkileri araştırılmıştır. *T.spicata*

L.var. spicata etanol ekstresinin DPPH ve ABTS serbest radikal süpürücü etkisi ile antioksidan aktivitesine, toplam fenolik ve toplam flavonoid miktarına bakılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre; toplam fenolik ve toplam flavonoid miktarı kuru ekstrakt olarak 216.75 (gallik asit eşdeğeri mg/g) ve 78.17 (kuersetine eşdeğer mg/g) olarak elde edilmiştir. DPPH ve ABTS radikal süpürücü etki IC₅₀ değeri sırasıyla 16.91 µg/mL ve 5.2 µg/mL olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar ışığında, *Thymbra spicata L.var. spicata* bitkisinin antioksidan, antimikrobiyal ve sitotoksik aktivite göstermesi, bu bitkinin halk arasındaki yaygın kullanımını bilimsel olarak desteklediği kanısına varılmıştır.

Yapılan başka bir çalışmada, Ransimat metodu kullanılarak kara kekik (*Thymbra spicata*) uçucu yağının mısır yağı oksidatif stabilitesi üzerine etkisi araştırılmıştır (Yağcı ve ark., 2006). Araştırmacılar bu çalışmada farklı sıcaklıklar (90, 100 ve 120 °C) ve her bir sıcaklıkta kekik uçucu yağ ekstraktının dört farklı konsantrasyonunu (1.39, 2.33, 4.29 ve 5.49 mg/mL) içeren yağlar hazırlanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla çalışılan tüm konsantrasyonlarda indüksiyon sürelerinin kısaldığı, eklenen kekik uçucu yağ konsantrasyonunun artmasıyla 90 ve 100 °C'de indüksiyon sürelerinin de arttığı; ancak 120 °C'de konsantrasyon artışının indüksiyon süreleri üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı; sonuç olarak, kara kekik uçucu yağının gıdaların korunmasında antioksidan katkı maddesi olarak kullanılabileceği önerisinde bulunulmuştur.

Yapılan bir diğer çalışmada *Ocimum basilicum* ve *Thymbra spicata*'nın uçucu yağ ve ekstraktlarının antimikrobiyal, antioksidan aktivitelerini ve kimyasal yapıları araştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda *O. basilicum* ve *T. spicata*'nın bileşiminde sırasıyla 100 gramında sırayla; 731.22 ve 969.53 (mg GAE/100g örnek) toplam fenolik, 0.12 ve 0.14 (mg QE/100g örnek) toplam flavonoid, 335.72 ve 646.49 (mg CE/100g örnek) tanen ve 11.884 ve 15.106 (µmol Trolox/100g örnek) bulunduğu; bu veriler ışığında *T. spicata*'nın antioksidan aktivitesinin *O. basilicum*'dan daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Çalışmadan elde edilen veriler doğrultusunda, Lamiaceae familyasının (*Ocimum basilicum* ve *Thymbra spicata*) fenolik içerik bakımından zengin olduğu ve antioksidan, antimikrobiyal özelliklere sahip olması nedeniyle ilaç ve gıda endüstrilerinde yararlı bitkisel kaynak olarak kullanılabileceği yorumu yapılmıştır (Ertürk ve ark., 2017).

Yapılan bir çalışmada gama ışınlarının *Satureja hortensis*, *Thymus vulgaris* ve *Thymbra spicata*'nın ekstraktlarının antioksidan aktivitesi ve fenolik içeriği üzerine etkileri araştırılmıştır (Gümüş ve ark., 2011). Adı geçen bitkiler kobalt ışınlayıcıda 25 °C'de 0, 1.2, 3, 5.1 kGy'ye ışınıldıktan sonra metanol ekstraktı elde edilmiştir. Metanol ekstraktlarının antioksidan aktivitesi fosfomolibden analizi ve DPPH radikal süpürme yöntemlerini kullanarak belirlenmiştir. TFM sonuçları gallik asit/g kuru ekstre mg eşdeğeri olarak ifade edilmiştir. Araştırmacılar, kontrol örnekleri için, *S. hortensis* maximum toplam fenolik içeriğe (107.65±1.2 mg/g) sahipken, *T. vulgaris* minimum toplam fenolik içeriğe (35.30±1.0 mg/g) sahiptir. Gama ışınlaması, *S. hortensis*, *T. vulgaris* ve *T. spicata*'nın toplam fenolik içeriğini önemli ölçüde etkilediği sonucu çıkarılmıştır ($p < 0.05$). Gama ışını *Satureja hortensis* için 5.1 kGy hariç, *Thymus vulgaris* ve *Thymbra spicata* bitkilerinde toplam fenolik içeriğini azalttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca 1.2 ile 5.1 kGy arasında serbest radikal temizleme aktivitesinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Bener (2019) tarafından yapılan çalışmada *Thymbra spicata L.*'den mikrodalga destekli etanol kullanılarak ekstrakt elde edilmiştir. Ekstraksiyon işleminde, farklı sıcaklık (50-100 °C), süre (1-10 dakika), çözücü konsantrasyonu (%0-100, su içinde etanol) ve çözücü-katı oranı (5-20 mL/0.2 g) kullanılmıştır. Elde edilen ekstrakt toplam antioksidan kapasite, toplam fenolik içerik ve radikal süpürücü aktivite de maksimum antioksidan özellik göstermiştir. Analiz sonuçlarında toplam fenolik madde 0.238-1.004 (mmol TR/g-kurutulmuş numune (DS)), toplam antioksidan kapasite 0.104-0.735 mmol TR/g-DS ve radikal süpürücü aktivite değerleri DPPH radikalinin inhibisyonu açısından 0.064-0.396 mmol TR/g-DS arasında değişkenlik göstermiştir. Yapılan çalışma sonucunda gıda ve ilaç endüstrisinde yenilebilir *Thymbra spicata L.* bitkisinden antioksidanları etkili bir şekilde çıkarmak için kullanılabilceği yorumunda bulunulmuştur.

Yapılan bir diğer çalışmada kekik (*Thymbra spicata*) ekstraktı ve suyunun kimyasal bileşimi çalışılmıştır (Uğurtay ve Karaoğul, 2022). Araştırmacılar kekik ekstraktını mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemi ile elde etmişlerdir ve kekik suyu için maserasyon yöntemini kullanmışlardır. Kekik suyu ve ekstraktının DPPH radikaline karşı inhibisyon değerleri sırasıyla %85.28 ve %74.85 olarak bulunmuştur. ABTS radikaline karşı inhibisyon değerleri kekik suyu için %98.85 ve kekik ekstraktı

için %83.90 olarak bulunmuştur. Toplam fenolik madde içeriği kekik suyunda 628.99 mg GAE/kg ve kekik ekstraktında 766.98 mg GAE/kg olarak bulunmuştur. Yapılan analiz sonuçlarına göre kekik ekstraktlarının antioksidan ve fenolik miktarının yüksek olduğu ve fonksiyonel gıda katkısı olarak yüksek düzeyde potansiyel taşıdığı bildirilmiştir.

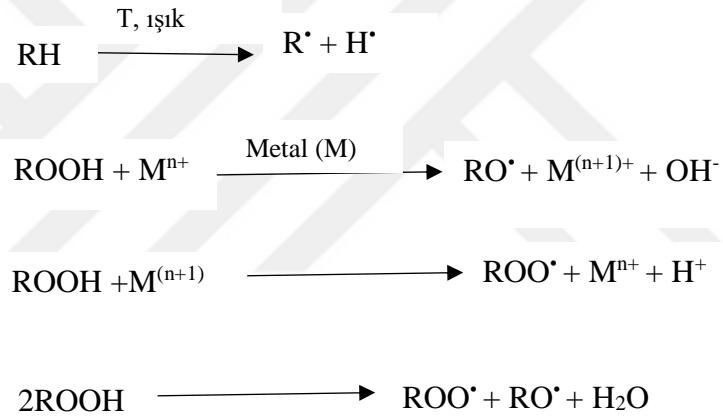
Şengün ve ark. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada Türkiye’de yabancı olarak yetişen *Thymbra spicata* L.'nin uçucu yağı ve ekstraktının kimyasal bileşimi, toplam fenolik madde içeriği, antioksidan kapasite ve antimikrobiyal aktivitelerini araştırılmıştır. *T. spicata* L. ekstraktı ve uçucu yağının kimyasal bileşimleri GC-MS kullanarak belirlenmiştir. *T. spicata* L. ekstraktının toplam fenolik içeriği 1350 µg GAE g⁻¹, *T. spicata* L. uçucu yağının toplam fenolik içeriği 3440 µg GAE g⁻¹ olarak elde edilmiştir. *T. spicata* L. ekstraktının ABTS ve DPPH analizi sonuçları sırasıyla %91.89-50.51, *T. spicata* L.'nin uçucu yağının ABTS ve DPPH analizi sonuçları sırasıyla %98.28-93.61 olarak elde edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda *T. spicata* L.'nin gıda ve ilaç endüstrisinde doğal antioksidan ve antimikrobiyal olarak gıda ürünlerinde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

Yapılan başka bir çalışmada Türkiye’de yetişen Lamiaceae ailesinin beş türünün (*Thymus cilicicus*, *Clinopodium nepeta* L., *Nepeta italica* L., *Thymbra spicata* L. ve *Ziziphora clinopodioides*) uçucu organik bileşikleri (VOC'ler) SPME/GC-FID/MS yöntemi ile tanımlanmış ve antioksidan ve antibakteriyal aktiviteleri çalışılmıştır. Fenolik bileşik analizlerini diyot dizisi algılamalı RP-HPLC kullanarak incelenmiştir. *Thymus cilicicus* türü için TFM (gram numune başına mg GAE), FRAP (gram numune başına µmol/L TE), CUPRAC (gram numune başına µmol/L TE) ve DPPH (gram numune başına µmol/L TE) sonuçları sırasıyla 109, 348, 2716.67 ve 8.43 olarak elde edilmiştir. *Clinopodium nepeta* türü için TFM, FRAP, CUPRAC ve DPPH sonuçları sırasıyla 61, 126, 1098.00 ve 1.82 olarak elde edilmiştir. *Nepeta italica* türü için TFM, FRAP, CUPRAC ve DPPH sonuçları sırasıyla 58, 181, 1492.00 ve 28.18 olarak elde edilmiştir. *Thymbra spicata* türü için TFM, FRAP, CUPRAC ve DPPH sonuçları sırasıyla 110, 193, 3046.00 ve 8.79 olarak elde edilmiştir. *Ziziphora clinopodioides* türü için TFM, FRAP, CUPRAC ve DPPH sonuçları sırasıyla 114, 314, 3170.00 ve 8.53 sonuçları elde edilmiştir. BHT için DPPH değeri 31.74 olarak bulunmuştur. Yapılan analiz sonuçlarına bakılarak; Lamiaceae ailesinin bu beş

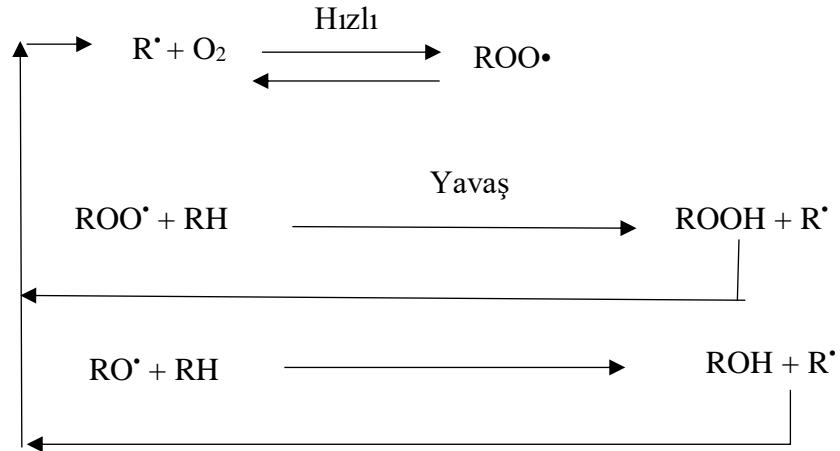
türünün biyolojik özelliklerinin, farklı oranlarda kimyasal bileşik içeren yapılarından dolayı antibakteriyel ve antioksidan aktivite gösterdiği ve tıbbi uygulamalarda kullanımını arttırmak için daha fazla araştırmanın yapılması gerektiği bildirilmiştir (Çelik ve ark., 2021).

2.3.Lipid Oksidasyonu

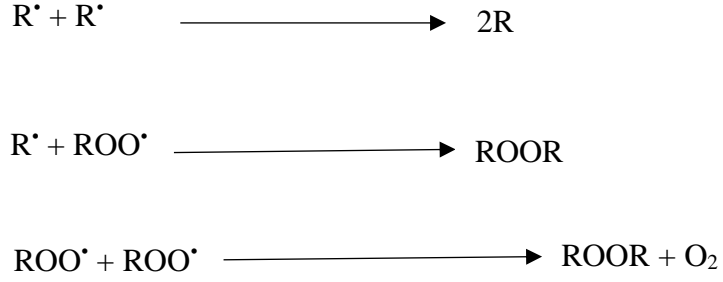
Lipid oksidasyonu yağ içeren gıdalarda çok önemli bir bozulma faktörüdür. Lipid oksidasyonu sonucunda gıdalarda istenmeyen ransit (acı) bir tat, keskin bir koku oluşmakta ve oksidasyon sonucu oluşan bileşikler sağlık açısından zararlı olduğu bilinmektedir (Ünver, 2022). Lipid oksidasyonu; Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3’de görüldüğü gibi başlangıç, gelişme ve sonlanma olmak üzere üç aşamada gerçekleşen karmaşık bir reaksiyon dizisidir.



Şekil 2.1. Lipid oksidasyonunun başlangıç basamağı



Şekil 2.2. Lipid oksidasyonunun gelişme basamağı



Şekil 2.3. Lipid oksidasyonunun sonlanma basamağı

Doymamış yağ asitlerinin birincil oksidasyon ürünleri hidroperoksitlerdir. Hidroperoksitler tatsız-kokusuz bileşiklerdir. Bundan dolayı gıdalarda doğrudan tat-koku değişikliğine neden olmaz. Ürünlerin genel kalitesini etkileyen hidrokarbonlar, asitler, alkoller, aldehitler ve ketonlar gibi uçucu ve uçucu olmayan bileşikler meydana getirirler ancak hidroperoksitler hemen ayrılan reaktif bileşiklerdir. Hidrokarbonlar oksidasyonun ilerleyen aşamalarında parçalanmaları sonucunda asitler, alkoller, aldehitler, ketonlar ve furan gibi ikincil oksidasyon ürünleri ransit tat ve kokunun oluşmasına neden olmaktadır (Let ve ark., 2007; Kayahan, 2008). Lipid oksidasyonu depolama ömrünü belirlemede önemli bir faktör görevi görür (Kahyaoğlu, 2014).

Lipid oksidasyonunu etkileyen faktörler; yağ asidi bileşeni, oksijen, nem, sıcaklık, pH, bakır içeriği, enzim, metal, antioksidan gibi faktörler etkilidir. Bu faktörleri ortadan kaldırılırsa; oksidasyon da ortadan kalkmaktadır. Fakat bu pek mümkün değildir. Dışarıdan herhangi bir madde ilave etmeden otoksidasyonu engellemek çok zordur (Kahyaoğlu, 2014). Genellikle gıdalara antioksidan ilavesi ile raf ömrü uzatılabilmekte ve bozulma oranı düşürülmektedir.

Antioksidanlar doğal ve sentetik (yapay) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yapay antioksidanlar; güvenilirliğini sağlamak adına çeşitli testlerden geçerek gıdalarda kullanımı sınırlı olan, endüstriyel olarak elde edilen bileşiklerdir. Gıdalarda en çok kullanılan sentetik antioksidanlar şunlardır; Bütillenmiş hidroksi anizol (BHA), bütillenmiş hidroksi tolüen (BHT), propil gallat (PG), tersiyer bütillenmiş hidroksikinon (TBHQ) ve etilendiamintetraasetat (EDTA). Sentetik antioksidanlar maliyet olarak daha düşük ve stabilitesi yüksek olmasına rağmen; son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda sağlık açısından potansiyel risk taşıdığı sonucuna varılmıştır

(Gorji ve ark., 2016; Martinez-Tome ve ark., 2001). Bu sebeple alternatif olarak doğal antioksidanların üretimi ve kullanımı son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Doğal antioksidanlar genellikle bitkilerden sentezlenmektedir. Günlük hayatımızda tükettiğimiz aromatik bitkiler antioksidan içerik olarak zengin olduğu; en çok bilinen doğal antioksidan bileşikler kafeik asit, gallik asit, askorbik asit, tokoferoller ve karetenoidlerdir. Bu antioksidanlar çeşitli ekstraksiyon metotları kullanılarak kaynağından izole edilmekte ve saflaştırılarak kullanılabilmektedir (Ünver, 2022).

Yağlı gıdalarda veya yağlarda peroksit seviyesinin izlenmesi yağ oksidasyonunu engellemek veya en az seviyede tutabilmek için önemlidir. Lipitlerdeki peroksitlerin belirlenmesi ve yağ otooksidasyonunu doğal veya hızlandırılmış testler ile belirlemek mümkündür. Bu testler şunlardır: Shall oven testi, oksijen bomba metodu, aktif oksijen metodu (AOM), gaz kromatografi metodu (GC), peroksit değeri (PV), tiyobarbutirik testi, anisidin değeri (AV), konjuge dien ve trien metodu, uçucu bileşenler metodu, infrared spektrometre (IR), kromatografik metotlardır (Şimşek, 2008).

2.4.Benzer Çalışmalar

Yapılan bir çalışmada, Guava (*Psidium guajava*) yapraklarının etil alkol ve su ekstraktları sadeyağa ilave edilmiş ve sadeyağın oksidasyon stabilitesine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, Guava yaprak tozu, alkol ve su ekstraktının toplam antioksidan içeriği sırasıyla 51.56, 63.67 ve 91.21% inhibisyon; ekstrakt ilave edilen sadeyağ örnekleri, 2 ay süreyle °C'de depolanmış ve 10 günlük aralıklarla analizler yapılmıştır. Kontrol ile alkol ve su ekstraktı içeren yağ örneklerinin peroksit değerleri sırasıyla 3.46-51.20, 2.93-48.53 ve 2.66-43.46 birim; etil etil alkol ve su ekstraktlarının sadeyağ örneklerinde peroksit oluşumuna karşı etkili olduğu; bu örneklerde sırasıyla serbest yağ asitliği değerindeki değişim sırasıyla %0.22-0.38, %0.22-0.49 ve %0.22-0.44 oranında oleik asit olarak bulunduğu; radikal temizleme aktivitesindeki (% inhibisyon) değişim değerinin sırasıyla 88.83-24.47 ve 72.34-17.93; Guava yapraklarının alkol ve su ekstraktları, otooksidasyonu inhibe etmek için radikal oluşum reaksiyonunu kırmada oldukça etkili olduğu; dolayısıyla sadeyağda otooksidasyonu geciktirmek amacıyla doğal antioksidan potansiyelinden dolayı Guava yaprağının kullanılabileceği belirtilmiştir (Aditya ve Divya, 2018).

Arslan ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada tarçın (*Cinnamomum zeylanicum*), Adaçayı (*Salvia officinalis* L.), biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.), sumak (*Rhus coriaria* L.), kekik (*Origanum vulgare* L.), karanfil (*Syzygium aromaticum* L.), zencefil (*Zingiber officinale*), kimyon (*Cuminum cyminum* L.) ve kekik (*Thymus vulgaris* L.) ekstraktları %0.2 ve %0.5 konsantrasyonlarında yayık tereyağına eklenmiştir. Tereyağı örnekleri 4 ve 25 °C'de olmak üzere iki farklı sıcaklıkta depolanmıştır. 4 °C'de depolanan örneklerin raf ömrü, 25 °C'de depolanan örneklere kıyasla yaklaşık iki kat daha uzun olduğu sonucuna varılmıştır. Weibull Hazaer dağılımının, duyuusal teknikler kullanılarak yayık tereyağının raf ömrünü tahmin etmek için yeterli bir metot olduğu kanıtlanmıştır. Tarçın, kekik ve zencefil ekstraktlarının yayık tereyağının raf ömrünü BHA ve sorbik asite kıyasla arttırdığı; %0.5 oranında kullanılan ekstraktların yayık tereyağının raf ömrünü arttırmada daha etkili olduğu bildirilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada sadeyağın raf ömrünü uzatmak için 80 °C (hızlandırılmış koşullar altında)'de sentetik antioksidan olan BHA (butillenmiş hidroksil anisol), bahçe teresi (GCO) ve jojoba (JO) uçucu yağlarının etkisi araştırılmıştır. GCO ve JO yağları 100, 200 ve 300 ppm konsantrasyonlarında sadeyağa eklenirken, BHA 200 ppm olarak eklenmiştir. Elde edilen örneklerde çeşitli analizler yapılmıştır. Serbest asitlik değeri (% oleik) GCO için 0.25 ± 0.05 , JO için 0.22 ± 0.08 ; peroksit değeri (% meq. peroksit/kg yağ) GCO için 0.80 ± 0.15 , JO için 0.73 ± 0.20 sonuçları elde edilmiştir. JO, GCO'ya göre daha yüksek sinamik asit, vanilin, benzoik asit ve kaempferol içermektedir. Yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde BHA eklenen sadeyağ örneklerinde daha yüksek antioksidan aktivite görülmüş; GCO ve JO içeren sadeyağlar polifenol içeriklerinden dolayı kontrole kıyasla daha iyi radikal temizleme aktivitesi göstermiş ve sadeyağda istenmeyen değişiklikleri geciktirdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca GCO (300 ppm) ve JO (200-300 ppm) oranlarında kullanılması önerilmiştir (Taha ve ark., 2022).

Yapılan bir çalışmada *Thymbra spicata* uçucu yağı farklı konsantrasyon ($1.39-5.49 \text{ mg mL}^{-1}$) ve sıcaklıklarda (90, 100 ve 120 °C) palm ve mısır yağlarının oksidatif stabilitesi üzerindeki antioksidatif etkisi belirlenmiştir. Bunun için modifiye edilmiş ransimat metodu kullanılmıştır. Karşılaştırma için BHT farklı konsantrasyonlarda ($0.014-2.400 \text{ mg mL}^{-1}$) kullanılmıştır. *Thymbra spicata* uçucu yağının hem palm (1.8)

hem de mısır (2.1) yağlarının indüksiyon süresini uzattığı sonucuna varılmıştır. Ama BHT ilave edilen yağlar, mısır ve palm yağına göre oksidasyon üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür. *Thymbra spicata* uçucu yağının doğal antioksidan olması ve kolay bulunabildiği için yağlarda kullanılabilir yorumu yapılmıştır (Yağcı ve ark., 2012).

Yapılan bir çalışmada 25 °C'de (oda sıcaklığında) depolama esnasında tereyağının bozulmasını önlemek için kimyon ve kekik uçucu yağları (200 ppm) kullanılmıştır (Farag ve ark., 1990). Araştırmacılar kıyaslamak açısından tereyağına BHT'de eklemişlerdir. Kontrol (tereyağı) örneğinde 0.günde peroksit değeri 2.3 iken 18.günde 5.9'a yükselmiştir. BHT ilave edilen yağda peroksit değeri 0.günde 2.0 iken 18.günde 6.0 yükselmiştir. Kimyon uçucu yağı ilave edilen tereyağında peroksit değeri 0.günde 0.0 iken 18.günde 4.9'a yükselmiştir. Kekik uçucu yağı ilave edilen tereyağında peroksit değeri 0.günde 0.0 iken 18.günde 3.0 yükselmiştir. Tereyağında depolama boyunca TBA ve peroksit değerlerinde çok az değişim görülürken, asit değerinde aşamalı kademeli bir artış gözlemlenmiştir. Kimyon ve kekik uçucu yağlarının daha büyük bir antihidrolitik etki göstermiş ve BHT'ye kıyasla daha üstün koruyucu etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Yapılan bir diğer çalışmada inek sütünden elde edilen kremadan tereyağı ve sadeyağ elde edilmiştir. Patates kabuğu, çemen otu ve zencefil köksapı özütlerinin antioksidan aktivitelerinin değerlendirilmesi, lipid oksidasyonu üzerine etkilerini araştırmak için bu çalışma yapılmıştır. Kıyaslayabilmek adına BHA kullanılmıştır. Tereyağı ve sadeyağa 200 ppm BHA, 500-1000 ppm patates kabuğu özütü, çemen özütü ve zencefil köksapı özütü ilave edilmiştir. Elde edilen örnekler 22 ± 2 °C'de 1 yıl depolanmış ve ayda bir defa analizler yapılmıştır. Patates kabuğu ekstresi, çemen otu özütü ve zencefil köksapı ekstrelerinin TFM değerleri sırasıyla 43.09, 49.83 ve 58.36 olarak elde edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde TBA, peroksit ve asit değerlerinde önemli ölçüde azalmaya sebep olduğu, kontrol örneklerine kıyasla indüksiyon süresini arttırdığı ve dolayısıyla bitki ekstraktlarının sadeyağının oksidatif stabilitesini artırdığı bildirilmiştir. En etkili ekstraktın zencefil kökü ekstraktı olduğu ve bunu çemen tohumu ekstraktı ve patates kabuğu özütü takip ettiği; tereyağı ve sadeyağın oksidatif stabilizesi için sentetik antioksidan yerine doğal antioksidanların kullanabileceği önerilmiştir (Mahmoud ve ark., 2021).

Yapılan bir çalışmada sadeyağa geleneksel olmayan bitkiler ilave edilerek antioksidan potansiyeli araştırılmıştır (Patel ve Balakrishnan, 2021). Bu bitkilerin toplam fenolik içeriği mg GAE/g olarak areka fıncığı 46.24, banyan ağacı kökleri 17.61, brahmi 13.21, kateçu 59.41, hindiba 24.08, jivanti 6.51, giloy 4.42, harde 58.79, hibiskus 16.61, jamun tohumu 36.53, çivili zencefil zambağı 1.17, mango tohumu 23.23, nagkesar 23.32, nar kabuğı 50.54, demirhindi tohumu 59.47; radikal temizleme aktivitesi (DPPH) %inhibisyon olarak areka fıncığı 83.79, banyan ağacı kökleri 29.24, brahmi 9.11, kateçu 88.37, hindiba 72.37, jivanti 6.97, giloy 2.49, harde 86.15, hibiskus 14.94, jamun tohumu 76.41, çivili zencefil zambağı 0.58, mango tohumu 69.97, nagkesar 71.41, nar kabuğı 70.43, demirhindi tohumu 89.62 olarak tespit edilmiştir. Yağ taze hazırlandığında (0.günde) tüm örneklerde peroksit oluşumu olmadığı ancak sadeyağ örneklerine hızlandırılmış depolama yapılıncaya peroksit değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Depolamanın 4.gününün sonunda demirhindi tohumu ve harde içeren örnekler peroksit oluşumuna karşı daha yüksek direnç göstermiştir. Kateçu ve mango tohumu içeren örneklerin peroksit değeri daha düşük çıkmıştır. Nagkesar örneğı kontrol örneğı ile büyük oranda benzerlik göstermiştir. Ancak, diğer örneklerin (areka fıncığı, banyan ağacı kökleri, brahmi, hindiba, jivanti, giloy, hibiskus, jamun tohumları, çivili zencefil zambağı ve nar kabuğı) kontrole kıyasla daha yüksek peroksit değeri gösterdiği gözlemlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, harde, kateçu, demirhindi tohumu ve nagkesar ilave edilen sadeyağ örneklerinin diğer doğal antioksidanları içeren örneklere oranla, renk ve lezzet açısından daha iyi ve peroksit değerleri açısından daha düşük sonuçlar gösterdiği ve sadeyağda oksidatif bozulmayı geciktirmede oldukça etkili olduğu ve sadeyağda kullanılabileceğı önerisinde bulunulmuştur.

Yapılan bir diğer çalışmada zincir marketlerde satılan yemeklik yağlardaki sentetik antioksidanların türü ve miktarları ile yağların 110 °C'de oksidatif stabilite indeksi, peroksit değeri, p-anisidin değerleri ile TOTOX (toplam oksidasyon) değerlerine bakılmıştır. TBHQ (tersiyer bütül hidrokinon) sadece yağ endüstrisinde kullanılan bir antioksidandır ve bu çalışmada da bu antioksidanın varlığı ve miktarı incelenmiştir. TBHQ sıvı yağı 0 ile 113 ppm, bitkisel yağı 70 ile 84 ppm ve kızartma yağına 71 ile 140 ppm eklendiğı; elde edilen verilere bakıldığında 110 °C'deki ransimat değeri 6.1-17.5 saat, peroksit 0.1-9.7 meq/kg, p-anisidin 6.9-6.3 olarak

bulunmuştur. Yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde TBHQ ne kadar yüksek oranda çıkarsa 110 °C'deki ransimat değerlerinin de aynı oranda büyük değer gösterdiği sonucuna varılmıştır. Yağların oksidatif durumunda oluşan iyileşmenin aşırı miktarda kullanılan sentetik antioksidan ilavesinden kaynaklandığı sonucuna varılmış ve bu durum Pearson korelasyonu sonuçlarıyla da ispatlanmıştır. Sentetik antioksidanların zararlı etkilerinden dolayı doğal antioksidanların kullanılması önerilmiştir (Naderi ve ark., 2022).

Yapılan bir çalışmada Zahter uçucu yağı (*Thymbra spicata*) ve BHT'nin 180 °C'de derin yağda kızartılan patates dilimlerinin üzerine etkileri incelenmiştir. Oluşan üründe çeşitli analizler (peroksit, p-anisidin, serbest yağ asidi vb.) yapılmıştır. Zahter uçucu yağı ve BHT, 50 kızartma işleminden sonra oleinin serbest yağ asidi içeriğini %0.27'den %0.21'e (oleik asit) düştüğü gözlemlenmiştir. Zahter uçucu yağı ilavesinin yağın peroksit değerine etkisi olmamıştır. Kontrol yağı için p-anisidin değeri kızartma sırasında 15'ten 33'e yükselmiştir. BHT ve Zahter uçucu yağında p-anisidin değeri 28'e düşmüştür. Yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde Zahter esansiyel yağı ve BHT, kızartma esnasında palm yağının oksidatif bozulmasına karşı etkili olduğu ve palm yağının korunmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Maskan ve Horuz, 2017).

Yapılan başka bir çalışmada geleneksel tereyağına nar kabuğu özütü (NKÖ) ilavesi ile antioksidan aktivite, kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri araştırılmıştır. Tereyağı örneklerine %0.05, 0.5 ve 1 oranlarında nar kabuğu özütü, 200 mg/kg α -tokoferol veya BHT ilave edilmiştir. Nar kabuğu özütü ve BHT ilave edilen tereyağı örneklerinde DPPH sonuçları sırasıyla %76.49, %64.34 radikal temizleme aktivitesi göstermiştir. Nar kabuğu özütü toplam fenolik madde içeriği 327.48 mg gallik asit eşdeğeri/g olarak tespit edilmiştir. Serbest yağ asitliği değerleri; BHT içeren tereyağı örneğinde 0.24, kontrol tereyağı örneğinde 0.26, %0.05 NKÖ içeren tereyağı örneğinde 0.27, %0.5 NKÖ içeren tereyağı 0.28, %1 NKÖ içeren tereyağı örneğinde 0.29 ve α -tokoferol içeren tereyağı örneğinde 0.34 olarak elde edilmiştir. Depolamanın sonunda BHT eklenen yağda peroksit değeri 0.25 meq/kg çıkarken, en yüksek peroksit değeri 1.26 meq/kg seviyesinden daha düşük çıkmıştır. Yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde nar kabuğu ekstraktının antioksidan ve antimikrobiyal ajan olarak

kullanılabileceği ve lipid oksidasyonunu engellemek için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Ebrahimian ve ark., 2023).

Ahmed ve ark. (2023) tarafından yapılan çalışmada portakal kabuğu tozunu (PKT) sadeyağa ilave ederek farklı depolama periyotlarında (0, 7, 14 ve 21 gün) ve sıcaklıklarında (4, 25 ve 60 °C) depolanan yağda antioksidan aktivite çalışmışlardır. Çalışmada kontrol örneği olarak antioksidan içermeyen örnek ile BHT ilave edilen örnek kullanılmış, ayrıca portakal kabuğunu içeren 10 adet sadeyağ örneği hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerde serbest yağ asitleri, TBA, peroksit ve DPPH analizlerini yapılmıştır. Yapılan analizler değerlendirildiğinde, portakal kabuğu tozu ilave edilmiş sadeyağ örneklerinde serbest asitlik, peroksit ve TBA değerlerinin kontrol örneklerine kıyasla büyük ölçüde azaldığı; %1.0 ve 1.5 portakal kabuğu tozu ilave edilen sadeyağ örneklerinde anılan bu parametrelerin, BHA ilave edilen sadeyağ örneklerinden daha düşük olduğu; portakal kabuğu tozunun iyi bir antioksidan kaynağı olduğu ve sadeyağda doğal antioksidan olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, goji berry (kurt üzümü)'den yeşil çözücü ekstraksiyon yoluyla ekstrakt elde edilmiştir. Hızlandırılmış depolama sırasında yak yağının (sadeyağ), mikrodalga ısıtma yöntemiyle oksidatif stabilitesini ve yağ asitlerinin değişiklikleri belirlenmiştir. Kurt üzümü ilave edilen yağ GGO, kontrol sadeyağı ise 'FGO' olarak ifade edilmiştir ve her iki sadeyağ da 30 gün boyunca 65 °C'de depolanmış ve 180 °C (15 ve 30 dakika), 200 °C'de 30 dakika mikrodalga ile ısıtılmış ve çeşitli analizler yapılmıştır. Kontrol (FGO) örneğinde depolama başında serbest asitlik değeri 0.14 mg KOH/g ve peroksit değeri ise 1.24 meq O₂/kg olarak bulunmuşken 30 günlük depolamanın sonunda serbest asitlik 1.73 mg KOH/g ve peroksit değeri 19.84 meq O₂/kg'a yükselmiştir. Kurt üzümü (GGO) ilave edilen yak yağında depolama başında peroksit değeri bulunmazken, serbest asitlik değeri 0.1 mg KOH/g olarak bulunmuştur. Ancak 30 günlük depolamanın sonunda serbest asitlik değeri 0.88 mg KOH/g ve peroksit değeri 15.94 meq O₂/kg'a yükselmiştir. Ayrıca her mikrodalga ısıtma sırasında bu değerler önemli ölçüde etkilenmiştir. Yapılan analizler değerlendirildiğinde GGO örneği hızlandırılmış depolama ve mikrodalga ısıtma esnasında daha düşük peroksit, asit ve TBA değeri gösterirken, daha yüksek ABTS ve DPPH miktarı sergilemiş ve bu da FGO (kurt üzümlü yak yağı)'ın oksidatif stabiliteyi arttırdığını göstermiştir. Elde edilen bütün veriler değerlendirildiğinde goji berry'nin

yak sadeyağına doğal bir renklendirici ve antioksidan olarak kullanılabileceği önerilmiştir (Agyare ve ark., 2022).

Maiza ve ark., (2020) tarafından yapılan çalışmada inek yağına karanfil ve biberiye uçucu yağı ilave edilmiş ve yağın oksidatif stabilitesine etkisi araştırılmıştır. 60 °C'de 21 gün depolama yapılmıştır. 0.günde kontrol, karanfil uçucu yağı ve biberiye uçucu yağının peroksit değerleri 0.64 meq O₂/kg olarak gözlemlenmiştir. 5.günde kontrol, karanfil uçucu yağı ve biberiye uçucu yağının peroksit değerleri sırasıyla 2.24, 0.665 ve 1.40 meq O₂/kg olarak bulunmuştur. 21.günde kontrol, karanfil uçucu yağı ve biberiye uçucu yağının peroksit değerleri sırasıyla 8.20, 6.80 ve 6.76 meq O₂/kg olarak bulunmuştur. Yapılan analizler değerlendirildiğinde biberiye ve karanfil ucucu yağının yağın oksidatif stabilitesi üzerine olumlu etkileri olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan bir çalışmada buğday, yulaf, pirinç, mısır kepeği ve susam kabuğu metanol ekstraktları ayçiçek yağına ilave edilmiş ve antioksidan özellikleri kıyaslanmıştır (Uçar, 2017). Oksidasyona karşı dayanıklılığı belirlemek için Ransimat ve 60 °C'de fırın testi uygulanmıştır. Depolama aşamalarında peroksit, p-anisidin, özgül soğurma ve renk değerlerine bakılmıştır. DPPH % inhibisyonu kullanılan örnek ekstraktları BHT'ye göre %84.27 oranında düşük etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Ransimat analizi açısından değerlendirildiğinde hammaddelerin 4.67 saat ile 5.85 saat, BHT'nin 9.05 saat sonuçlarına varılmıştır. p-anisidin değerinin ise 4.50 ile 6.61 arasında değiştiği görülmüştür. 60 °C'de 9 günlük depolama sonucunda ekstrakt ilave edilmiş ayçiçek yağının peroksit değeri ise 18.39 ile 20.18 meq O₂/kg yağ, BHT ilave edilen yağda ise bu değer 10.23 meq O₂/kg yağ olarak tespit edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları değerlendirildiğinde; pirinç, yulaf, buğday, mısır kepeği ve susam kabuğunun metanol ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinin düşük olmasından dolayı doğal antioksidan kaynağı olarak kullanımının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Taweel (2022) tarafından yapılan çalışmada patates kabuğunun etanol ekstraktları ayçiçek yağına ilave edilmiş ve yağda toplam fenolik madde, p-anisidin, peroksit ve ransimat değerlerine bakılmıştır. Patates kabuğu ekstraktının doğal bir antioksidan olarak kullanılma potansiyelini arttırmak için lipofilizasyon işlemi

uygulamış ve bu işlemin yağların toplam fenolik madde miktarını arttırdığı gözlemlenmiştir. Enzimatik lipofilizasyon işlemine tabi tutulan ekstraktın, ayçiçek yağının peroksit (5.0 meq O₂/kg) ve p-anisidin (5.7) değerlerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Enzimatik lipofilizasyon uygulanan örneğin toplam fenolik madde içeriği (0.232 mg GAE/kg) ise kontrol örneğinden (0.018 mg GAE/kg) yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan analiz sonuçlarına bakılarak endüstriyel atık olan patates kabuğundan elde edilen ekstraktların, ayçiçek yağı ve başka bitkisel yağların stabilizasyonunu sağlamak için kullanılabilceği, modifiye edilerek etkinliğinin arttırılabileceği bildirilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada şerbetçiotu uçucu yağının, ayçiçek yağının termal oksidatif stabilitesi üzerine etkisi araştırılmıştır (Çelebi, 2022). Araştırmacı örnekleri şu şekilde sınıflandırmıştır: kontrol ayçiçek yağı (K), ayçiçek yağına 100 ppm BHT (B) ilavesi, 1200 ppm şerbetçiotu yağı ilavesi (S1) ve 2400 ppm şerbetçiotu yağı (S2). Hazırlanan yağ örneklerine 180 °C'de 5 dakika olmak üzere 10 defa ısıl işlem uygulanmış ve çeşitli analizlere tabi tutulmuştur. p-anisidin değeri artış göstermiş ve en yüksek değeri K (82.10), S1(74.96) örnekleri göstermiştir. Bütün örnek gruplarında peroksit değeri azalmıştır (2.84 meq O₂/ kg – 6.20 meq O₂/kg). İndüksiyon süresindeki değişim incelendiğinde termooksidasyona karşı en iyi stabiliteyi 4.28 saat ile B grubu örneği ve 4.22 saat ile S2 grubu örneği göstermiştir. Isıl işlem sayısının artmasıyla bütün örneklerde antioksidan aktivite değeri azalmış ancak ısıl işlem tamamlandığında en yüksek antioksidan aktiviteyi B grubu (%53.44) ve S2 grubu (%48.83) örnekleri göstermiştir. Uygulanan ısıl işlem sonunda 2400 ppm oranında ilave edilen şerbetçiotu yağı asitlik miktarını önemli oranda engellemiştir. Yapılan analizlere göre en iyi termal oksidatif stabiliteyi B grubu ve S2 grubu örnekleri göstermiştir. K grubu yağ örneğinde ısıl işlemin oksidasyon üzerine etkisi net bir şekilde gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakılarak şerbetçi otu yağının; ayçiçek yağı veya bitkisel yağlarda ısıl işlemde kaynaklı oluşan ransiditeye karşı doğal katkı maddesi olarak kullanımı önerilmektedir.

3.GEREÇ ve YÖNTEM

3.1.Gereç

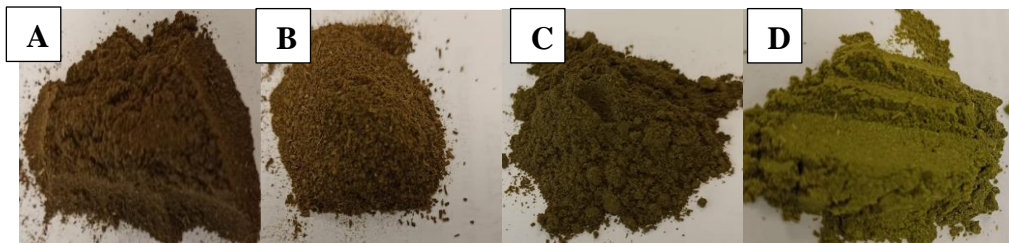
Çalışmada kullanılan Zahter (*Thymbra spicata* L.) Hatay Altınözü Mayadalı köyündeki bir üreticiden (Hatay yöresel ürünler), sadeyağ Şanlıurfa ilindeki Korkmaz Süt Besi Gıda Nakliye San. Tic. Ltd. Şti 'den temin edilmiştir. BHT ve α - tokoferol Sigma Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan asetik asit (glasiyel), metanol, kloroform, isooktan ve etanol Sigma Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

3.2.Yöntem

Zahter (*Thymbra spicata* L.) Şekil 3.1'de belirtildiği gibi yabancı otlardan temizlenip sınıflandırıldıktan sonra çeşme suyu altında yıkanarak temizlenmiştir. Daha sonra Şekil 3.2'de görüldüğü gibi Zahter 4 farklı kurutma yöntemiyle kurutulmuştur. Etüvde kurutma işlemi ile vakum etüvde kurutma 40 °C'de, gölgede kurutma 25 °C'de, dondurarak kurutma işlemi -80 °C'de gerçekleştirilmiştir. Ardından kurutulan örnekler, laboratuvar tipi öğütücü ile öğütülerek 35 mesh gözenek çapına sahip elekten geçirilmiş ve -24 °C'de kullanılacağı güne kadar muhafaza edilmiştir.



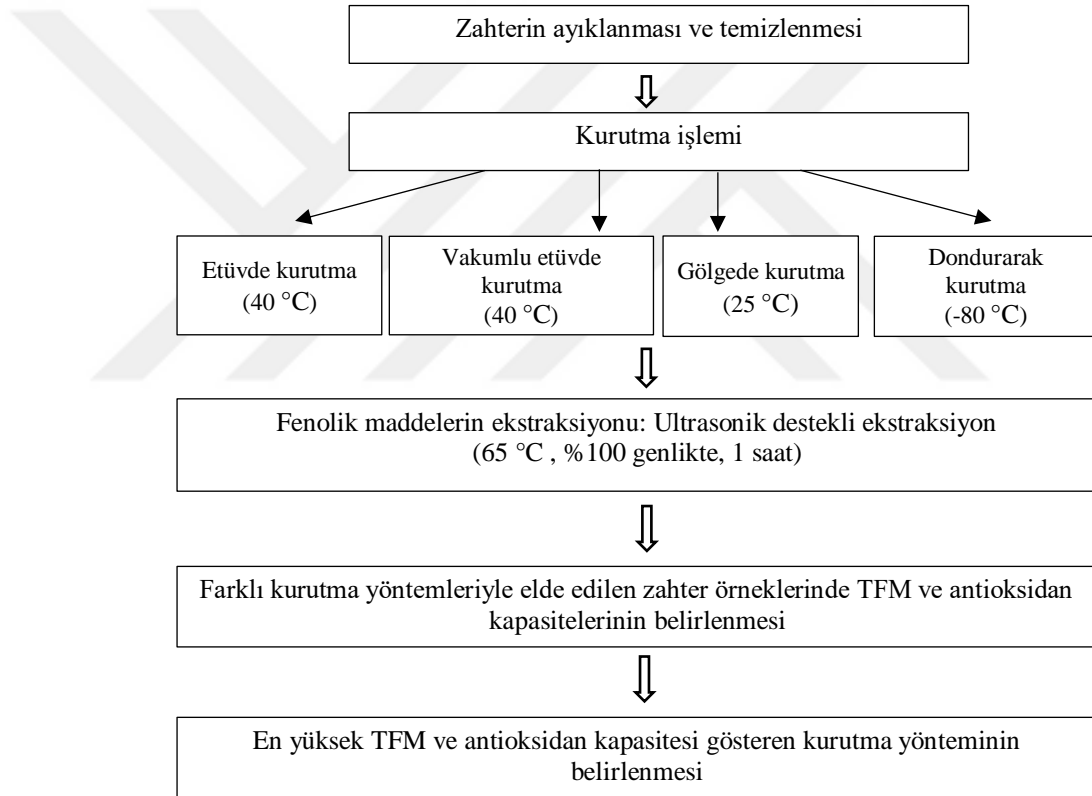
Şekil 3. 1. Zahter (*Thymbra spicata* L.) görselleri



A:Etüvde kurutulmuş zahter bitkisi, B:Vakum etüvde kurutulmuş zahter bitkisi, C: Gölgede kurutulmuş zahter bitkisi, D:Freeze dryer (Dondurularak) kurutulmuş zahter bitkisi

Şekil 3. 2. Farklı metotlarla kurutulmuş zahter örnekleri

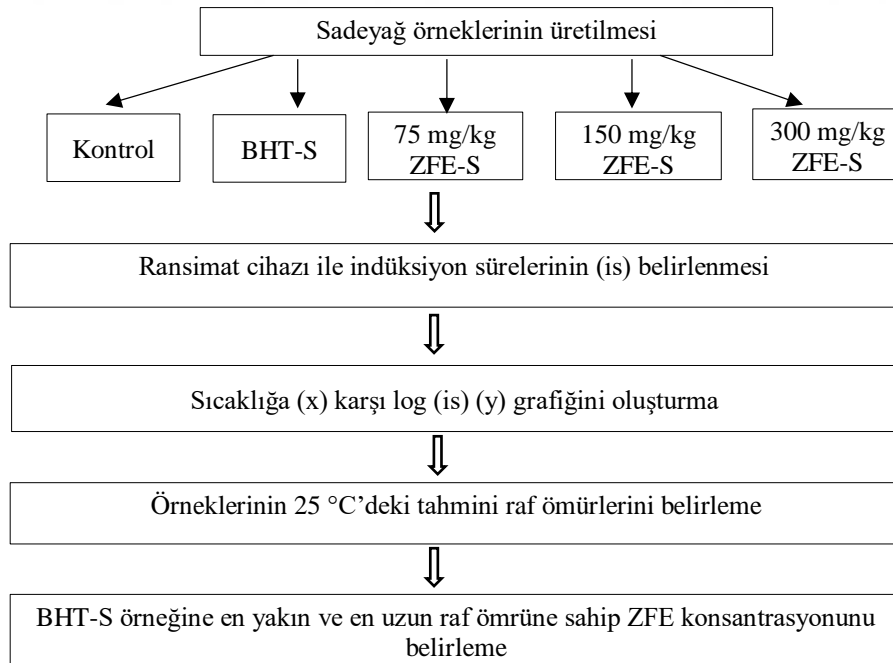
Çalışmanın birinci aşamasında; taze sürgün olarak toplanan zahter; 4 farklı kurutma yöntemiyle (vakum etüv, etüv, dondurarak kurutma ve gölgede) kurutulmuştur. Bu şekilde kurutulan zahter örnekleri %70 etanol çözeltisi kullanılarak ultrason destekli ekstraksiyona (65 °C, %100 genlik, 1 saat) tabi tutulmuştur. Elde edilen zahter fenolik ekstraktlarının antioksidan kapasiteleri ve ekstraksiyon verimleri incelenmiştir. Bu inceleme sonunda dondurarak kurutulan zahterden %70'lik etanol kullanılarak elde edilen fenolik ekstraktta en yüksek antioksidan kapasite ve ekstraksiyon verimi tespit edilmiştir. Bu sebeple çalışmanın devam eden aşamalarında dondurarak kurutulan zahterin %70'lik etanol ekstraktının kullanılmasına karar verilmiştir (Şekil 3.3).



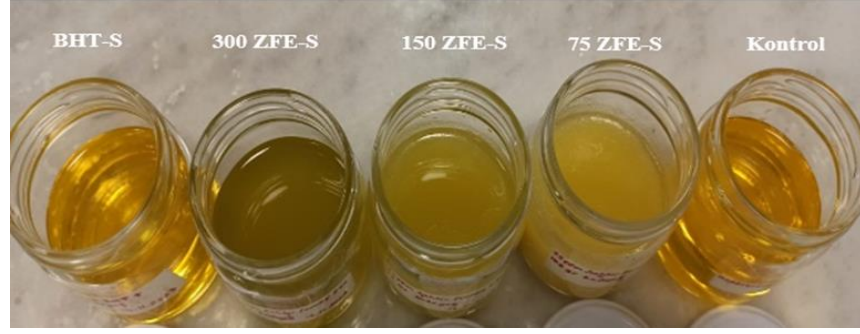
Şekil 3. 3. Çalışmanın birinci aşaması: Uygun kurutma yönteminin seçimi

Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde sadece ısı işlem görmüş gıdaların endüstriyel üretiminde kullanılan; katı ve sıvı kızartmalık yağlarda (prina yağı hariç), BHT'nin en çok 100 mg/kg oranında kullanımına izin verilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında; ilgili literatür çalışmaları ve yönetmelik dikkate

alınarak bu çalışmada BHT'nin 75 mg/kg oranında sadeyağa ilave edilmesine karar verilmiştir. 75 mg/kg oranında BHT, termal ısıtıcı cihaz (Tekon OC14, Bursa, Türkiye) üzerinde 40 °C'de önceden eritilen sadeyağ içerisine ilave edilerek karıştırılarak BHT-S örneği hazırlanmıştır. Ayrıca, antioksidan içermeyen kontrol örneği ile 3 farklı oranda (75, 150 ve 300 mg/kg) dondurularak kurutulmuş zahterden elde edilen ZFE (zahter fenolik ekstraktı) içeren sadeyağ örnekleri üretilmiştir (Çizelge 3.1). ZFE içeren sadeyağ örneklerinin üretiminde ZFE, rotary evaporatör (Hei-VAP Advantage, Heidolph, Almanya) yardımıyla vakum altında 40-50 °C'de 150 rpm'de çözücünün buharlaştırılması ile konsantre edilmiştir. Bu şekilde konsantre edilen ZFE, termal ısıtıcı cihaz (Tekon OC14, Bursa, Türkiye) üzerinde 40 °C'de önceden eritilen sadeyağ içerisine ilave edilerek karıştırılarak hazırlanmıştır. Üretilen örnekler, cam kavanozlara (Şekil 3.5) doldurulduktan sonra 25 °C'de muhafaza edilmiştir. Ardından bu örneklerin 110, 120 ve 130 °C sıcaklıkta ransimat cihazı yardımıyla indüksiyon süreleri belirlenmiştir. Bu indüksiyon sürelerinin logaritması alınarak sıcaklığa karşı grafiğe aktarılmıştır. Elde edilen bu grafiğin denklemi kullanılarak örneklerin oda sıcaklığındaki tahmini raf ömrü süreleri hesaplanmıştır. Ardından BHT-S örneğine en yakın ve en uzun raf ömrüne sahip ZFE konsantrasyonu belirlenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3. 4. Çalışmanın ikinci aşaması: Sadeyağa ilave edilecek ZFE konsantrasyonunu belirleme



Şekil 3.5. Sadeyağ örneklerine ait görseller

Çizelge 3.1. Çalışmanın ikinci aşamasına ait sadeyağ üretiminin deneysel tasarımı

Antioksidan	Konsantrasyon (mg/kg)	Ürün adı
-	-	Kontrol
BHT	75	BHT-S
α -tokoferol	75	α T-S
ZFE	75	75 ZFE-S
	150	150 ZFE-S
	300	300 ZFE-S

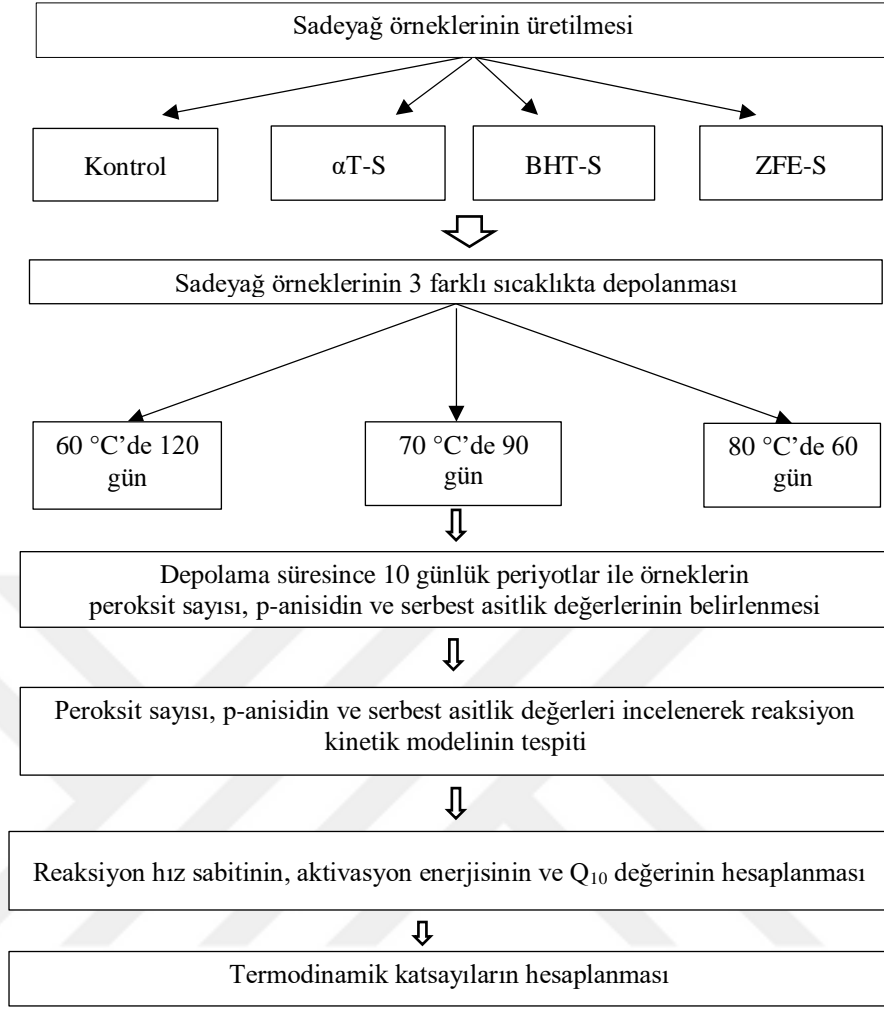
ZFE: Zahter fenolik ekstraktı; BHT: Bütilendirilmiş hidroksi toluen

Çalışmanın üçüncü aşamasında; ikinci aşamasında belirlenen oranda (75 mg/kg) ZFE içeren sadeyağ örneği ile aynı oranda (75 mg/kg) BHT içeren sadeyağ örneği (BHT-S) üretilmiştir. Ayrıca ZFE'nin etkisini doğal bir antioksidan ile kıyaslayabilmek adına aynı oranda (75 mg/kg) α -tokoferol içeren sadeyağ örneği ile antioksidan içermeyen kontrol örneği de üretilmiştir. Bu şekilde üretilen 4 farklı örnek (Kontrol, BHT-S, α T-S ve ZFE-S) cam kavanozlara (Şekil 3.7) doldurulduktan sonra 3 farklı sıcaklığa (60, 70 ve 80 °C) ayarlanan etüvler içerisinde sırasıyla 120, 90 ve 60 gün depolanmıştır (Şekil 3.6 ve Çizelge 3.2). Üretimler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmanın üçüncü aşamasına ait sadeyağ üretiminin deneysel tasarımı

Örnek adı	Konsantrasyon (mg/kg)	Yağ miktarı (g)	Kısaltma
Kontrol	-	750	Kontrol
BHT	75	750	BHT-S
α -tokoferol	75	750	α T-S
ZFE	75	750	ZFE-S

ZFE: Zahter fenolik ekstraktı



Şekil 3. 6. Çalışmanın üçüncü aşaması: Kontrol, α T-S, BHT-S ve ZFE-S örneklerinin depolanması ve yapılan analizler



Şekil 3. 7. Üretimi tamamlanıp cam kavanozlara doldurulan sadeyağ örneklerine ait görsel

3.2.1.Zahterde yapılan analizler

3.2.1.1.Nem tayini

Nem analizi AOAC'in 925.45 nolu yöntemine uygun olarak yapılmıştır. 105 °C'ye ayarlanan etüve yıkanan petri kapları koyulup kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan petri kapları desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir. Sabit tartıma getirilen petri kapları, tartılarak ağırlıkları not edilmiştir. Yaş zahter bitkisinden 5 g sabit tartımı alınan petri kaplarına tartılmıştır. 105 ± 2 °C etüvde 3 saat bekletilmiştir. 3 saatin sonunda petri kapları desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelmesi beklenmiş ve hassas tartımı alınmıştır. Yaklaşık 30 dakika daha etüvde bekletilen petri kapları, tekrardan desikatörde bekletilip sabit tartıma getirilmiştir. İki tartım arasındaki fark %5 (0.05 g'dan) az olana kadar işleme devam edilmiştir (Şekil 3.8). Elde edilen sonuçlar Eşitlik 3.1'de görüldüğü gibi hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \frac{(M_1 + M_2) - M_3}{\text{Örnek Miktarı}} \times 100 \quad (3.1)$$

M₁:Sabit tartıma getirilen petrinin darası (g); M₂: Petriye tartılan örnek miktarı (g); M₃: Son tartım (Kurutma sonrası petri kabı ve kuru örneğin miktarı) (g)



Şekil 3. 8. Zahterde nem tayini ile ilgili görseller

3.2.1.2.Renk analizi

Kurutulup öğütülen zahter örneklerinin renk değerleri laboratuvar tipi masaüstü renk tayin cihazı (Color Quest, Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA 22090, ABD) kullanılarak CIE Lab renk uzayı koordinatlarına göre belirlenmiştir.

Bu koordinat sisteminde renk değerleri; L^* (koyuluk-açıklık), a^* (yeşillik-kırmızılık) ve b^* (mavilik-sarılık) renk parametreleri cinsinden ifade edilmiştir.

3.2.1.3.Zahter fenolik ekstraktın elde edilmesi

0.5 gram kurutulmuş zahter shot şişesinin içine alınmış ve üzerine 12.5 mL %70'lik etil alkol çözeltisi ilave edilmiştir (Şekil 3.9). 65 °C'de %100 genlikte ayarlanmış ultrasonik su banyosunda shot şişeleri 1 saat işleme tabi tutulmuş, ardından 4000 rpm'de 25 °C'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Üzerinden sıvı kısım alınıp, dipte kalan katıya aynı işlemler bir kere daha tekrarlanmıştır. Elde edilen ekstraktlar amber renkli şişeye aktarılıp kullanılabileceği kadar -24 °C'de muhafaza edilmiştir (Ünver ve Çelik, 2022).



Şekil 3.9. Zahterden ekstrakt eldesi

3.2.1.4.Ekstraksiyon verimini hesaplama

Önceden yıkayıp temizlenen cam kavanozlar 130 °C'ye ayarlanan etüvde 40 dakika bekletilmiştir. Desikatöre alınıp soğutulmuş ve ağırlıkları not edilmiştir. Darası alınan kavanozlar tekrardan etüvde 20 dakika daha bekletilip desikatörde soğutularak tartılmış ve ağırlıkları not edilmiştir. İki tartım arasındaki fark %5 (0.05 g)'ten az olana kadar işleme devam edilmiştir. Bu şekilde darası belirlenen kavanozlara Şekil 3.10'da görüldüğü gibi önceden elde edilen fenolik ekstraktlar aktarılıp 105 °C etüvde kurutulmuş, desikatöre alınıp soğutulmuş ve tartımı alınmıştır. Tekrardan etüvde 20 dakika daha bekletilip desikatörde soğutularak tartılmış ve ağırlıkları not edilmiştir. İki tartım arasındaki fark %5 (0.05 g)'ten az olana kadar işleme devam edilmiştir. Bu şekilde aşağıdaki Eşitlik 3.2'ye göre örneklerin ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır (Ünver ve Çelik, 2022).



Şekil 3.10. Zahterde ekstraksiyon verimi analizi görselleri

$$\text{Ekstraksiyon verimi (\%)} = \frac{(M_1 + M_2) - M_3}{\text{Örnek Miktarı}} \times 100 \quad (3.2)$$

M_1 : Sabit tartıma getirilen kavanozun darası (g); M_2 : Ekstraksiyonda kullanılan örnek miktarı (g); M_3 : Son tartım (Kurutma sonrası kavanoz kabı ve kuru ekstraktın miktarı (g))

3.2.1.5. Toplam fenolik madde miktarı

Singleton ve Rossi (1965) tarafından geliştirilen toplam fenolik madde (TFM) analizinde Folin-Ciocalteu yöntemi esas alınmıştır. Uygun konsantrasyonda seyreltilmiş örnek ekstraktından 0.3 mL boş tüpe aktarılmıştır. 1:10 oranında seyreltilen Folin-Ciocalteu çözeltilisinden 1.5 mL ve %7.5'lik Na_2CO_3 çözeltilisinden 1.2 mL eklendikten sonra karışım vortekslenerek 2 saat karanlıkta bekletilmiştir (Şekil 3.11). Kontrol için örnek yerine 0.3 mL ekstraksiyonda kullanılan çözücü ilave edilmiştir. Süre sonunda absorbans 765 nm'de ölçülmüştür. Sonuçlar kurutulmuş numunenin gramı başına mg gallik asit eşdeğeri (mg GAE/g) olarak ifade edilmiştir.



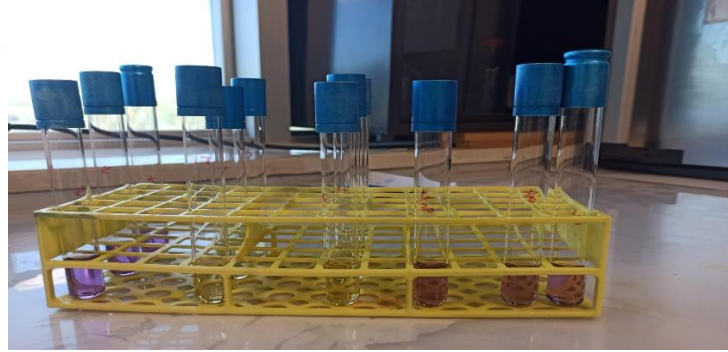
Şekil 3.11. TFM analizi görseli

3.2.1.6. Antioksidan kapasite tayini

DPPH radikali indirgeme metodu: DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) radikali indirgeme analizinde Alruwaih ve Yaylayan (2017) tarafından geliştirilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. 0.1 mL fenolik ekstrakt üzerine 3.9 mL DPPH (0.1 mM) çözeltisi eklenmiş vortekslenmiş ve 40 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 515 nm’de absorbans ölçümü yapılmıştır (Şekil 3.12). Kontrol için örnek yerine 0.1 mL ekstraksiyonda kullanılan çözücü (%70’lik etanol) ilave edilmiş ve örnek için gerçekleştirilen bütün adımlara tabi tutulmuştur. Sonuçlar % inhibisyon değeri olarak Eşitlik 3.3’deki denklem yardımıyla hesaplandıktan sonra kurutulmuş örneğin gramı başına µmol Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (TEAC) (µmol TE/g) olarak verilmiştir.

$$\text{İnhibisyon (\%)} = [(Abs_k - Abs_ö) / Abs_k] * 100 \quad (3.3)$$

Abs_k: Kontrol örneğinin absorbansı; Abs_ö: Fenolik ekstraktın absorbansı



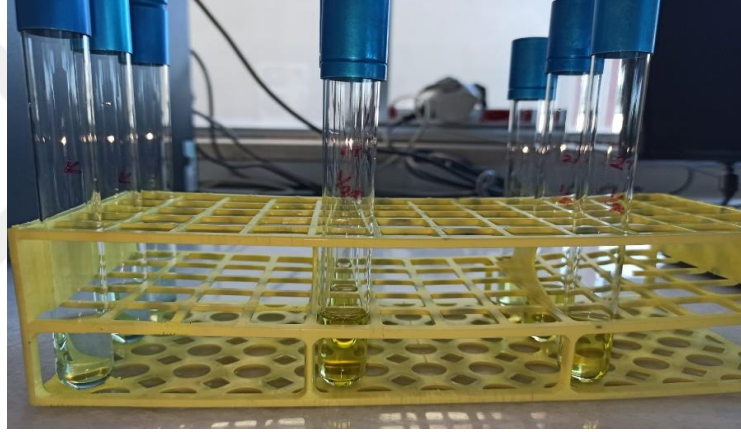
Şekil 3.12. DPPH analizine ait görsel

Cu²⁺ iyonu indirgeme metodu: Apak ve ark. (2008) tarafından geliştirilen CUPRAC yöntemi (Cu²⁺ iyonu indirgeme metodu) modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu amaçla, 1 mL 0.01 M bakır (II) klorür, 1 mL 7.5 mM etanolik neokuproin solüsyonu ve 1 mL 1 M amonyum asetat solüsyonu (pH:7) analiz tüpüne ilave edildikten sonra üzerine uygun konsantrasyonda etanolla seyreltilen örnek ekstraktından 0.2 mL ilave edilerek vorteks ile karıştırılmıştır. Daha sonra 0.8 mL saf su ilave edilmiş ve 30 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 450 nm’de absorbans

ölçümü yapılmıştır (Şekil 3.13). Kontrol için örnek yerine 0.2 mL saf su kullanılmış ve örnek için gerçekleştirilen bütün adımlar uygulanmıştır. Sonuçlar Eşitlik 3.4'deki denklem kullanılarak Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (TEAK) olarak ifade edilmiştir.

$$\text{Antioksidan kapasite } (\mu\text{mol TE/g}) = \frac{\text{Abs}}{\varepsilon} * \frac{V_t}{V_f} * SF * \frac{V_e}{m} \quad (3.4)$$

Abs: 450 nm'de okunan absorbans ; ε : Troloks molar sönme katsayısı (16.700 L/mol.cm); V_t : Toplam hacim (mL); V_f : Analizde kullanılan fenolik ekstraktın hacmi (0.2 mL); SF: Seyreltme faktörü; V_e : Ekstraksiyonda kullanılan çözücü hacmi (mL); m: Ekstraksiyonda kullanılan örnek miktarı (g)



Şekil 3.13. CUPRAC analizi görseli

ABTS⁺ radikali indirgeme metodu: ABTS⁺ (2,2'-azinobis (3- etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit)) radikali indirgeme analizinde Van Den Berg ve ark. (1999) tarafından geliştirilen metot kullanılmıştır. Uygun konsantrasyonda etanolle seyreltilerek hazırlanan örnek ekstraktından 0.15 mL alınarak üzerine 2.85 mL 7 mM ABTS⁺ radikal solisyonu eklenerek 6 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Ardından 734 nm'de absorbans değeri okunmuştur. Kontrol için örnek yerine 0.15 mL ekstrakt çözücüsü kullanılmıştır. ABTS⁺ radikal giderme aktivitesinin yüzdesi Eşitlik 3.5'de yer alan denklem kullanılarak hesaplanmıştır. ABTS⁺ inhibisyonuna (%) karşı Troloks standart eğrisi çizilmiş ve sonuçlar bu standart eğri kullanılarak kurutulmuş

numunenin gramı başına μmol Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi ($\mu\text{mol TE/g}$) (TEAK) olarak ifade edilmiştir.

$$\text{İnhibisyon (\%)} = [(Abs_k - Abs_ö)/Abs_k] * 100 \quad (3.5)$$

Abs_k: Kontrol örneğinin absorbansı; Abs_ö: Fenolik ekstraktın absorbansı

Fe⁺³ iyonu indirgeme metodu: FRAP analizi (Fe^{+3} iyonu indirgeme metodu) için Benzie ve Strain (1996) tarafından geliştirilen yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. 30 Mm asetat (CH_3COONa) çözeltisi, 10 mM TPTZ (2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazin) ve 20 mM demir (III) klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10:1:1: (mL: mL: mL) çözeltileri karıştırılarak FRAP çalışma solüsyonu elde edilmiştir. Uygun konsantrasyonda etanol ile seyreltilen örnek ekstraktından 0.15 mL üzerine 2.85 mL FRAP çalışma çözeltisi eklenerek 37 °C'de 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Kontrol örneği için örnek yerine 0.15 mL ekstraksiyon çözücüsü kullanılmıştır. 30 dakikalık süre sonunda absorbans 593 nm'de ölçülmüş ve sonuçlar % inhibisyon değerleri Eşitlik 3.6'daki denklem yardımıyla hesaplandıktan sonra kurutulmuş numunenin gramı başına μmol Troloks eşdeğer antioksidan kapasitesi (TEAK) ($\mu\text{mol TE/g}$) olarak ifade edilmiştir.

$$\text{İnhibisyon (\%)} = [(Abs_ö - Abs_k)/Abs_ö] * 100 \quad (3.6)$$

Abs_k: Kontrol örneğinin absorbansı; Abs_ö: Fenolik ekstraktın absorbansı

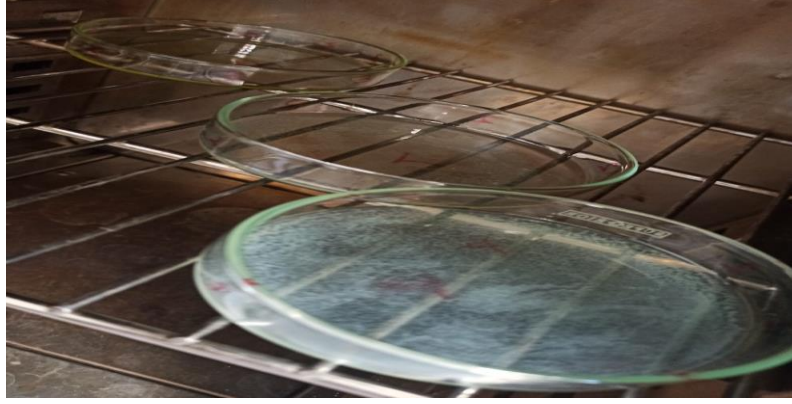
3.2.2.Sadeyağda yapılan analizler

3.2.2.1.Kurumadde

Önceden 105 °C'ye ayarlanmış etüvde petri kapları 15 dakika boyunca bekletilmiştir. Oda ısısına gelene kadar petri kapları desikatörde bekletilmiş ve darası alınmıştır. 2.5-3 gram kadar Şanlıurfa sadeyağı kaplara tartılmıştır. Şekil 3.14'de görüldüğü gibi etüvde 103-105 °C'de 3-4 saat bekletilmiştir. Süre bittikten sonra desikatörde soğutulup son tartım işlemi yapılmıştır. Eşitlik 3.7'de yer alan denklem kullanılarak hesaplanmıştır (AOAC, 1990).

$$\% \text{ Kurumadde} = ((M_1 - M_0)/m) * 100 \quad (3.7)$$

M_1 = Kurutma işleminden sonra tara + örnek ağırlığı; M_0 = Kap darası (g); m = Örnek miktarı (g)



Şekil 3.14. Kurumadde analizi görseli

3.2.2.2. Renk analizi

Bölüm 3.2.1.2’de belirtildiği gibi analiz yapılmıştır.

3.2.2.3. İndüksiyon süresi ve raf ömrü hesaplaması

İndüksiyon süresi, ransimat cihazı (Rancimat 892, Metrohm, Herisau, İsviçre) kullanılarak belirlenmiştir. Yaklaşık 3-3.5 g yağ örneği cihazın örnek tüpüne tartıldıktan sonra 3 farklı sıcaklıkta (110, 120 ve 130 °C) 20 L/saat hava akış hızında cihazın değerlendirme programı (Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland) yardımıyla ölçülmüştür (Şekil 3.15). İndüksiyon süresinin değerlendirilmesinde duyarlılık için varsayılan değer 1 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ ’dir.

Örneklerin 3 farklı sıcaklıkta (110, 120 ve 130 °C) ölçülen indüksiyon süresi değerlerinin doğal logaritması sıcaklığa karşı grafiğe aktarılarak ekstrapolasyon yöntemiyle örneklerin oda sıcaklığındaki (25 °C) tahmini raf ömrü hesaplanmıştır (Farhoosh, 2007).



Şekil 3.15. Rancimat analizi

3.2.2.4.Peroksit değeri

Peroksit değeri analizinde Uluslararası Sütçülük Federasyonunu (International Dairy Federation, IDF) tarafından önerilen metot (IDF, 1991) kullanılmıştır. Bu amaçla yaklaşık olarak 0.1 gram yağ örnekleri cam deney tüpüne aktarılmış ve miktarları not edilmiştir. Yağ numunelerinin üzerine 10 mL kloroform:metanol karışımı (7:1 oranında) ilave edilerek yağ çözünene kadar yaklaşık 20-30 saniye vortekslenmiştir. Bu karışımın üzerine 50 µl amonyum tiyosiyonat çözeltisi (%30 w/v) ilave edildikten sonra vortekslenmiştir. Ardından üzerine 50 µl Fe⁺² çözeltisi (BaCl₂ ve FeSO₄ x 7H₂O karışımı) ilave edilmiştir. Kontrolde örnek dışındaki bütün aşamalar aynı şekilde uygulanmıştır (Şekil 3.16). 5 dakika karanlıkta bekletildikten sonra 500 nm absorbansta ölçümü yapılmıştır. Eşitlik 3.8'deki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$PV = \frac{(Abs_{örn} - Abs_{kör}) * Eğim * 1000}{55.8459 * m} * \frac{1}{2} \text{ (mEq g O}_2 \text{ / kg)} \quad (3.8)$$

Eğim: 0.0254; ½: Düzeltme faktörü; 1000: Paydadaki gramı kg'a çevirmek için; 55.8459: Demir (Fe)'nin molekül ağırlığı (g/mol); m: Örnek miktarı (g)



Şekil 3.16. Peroksit analizi

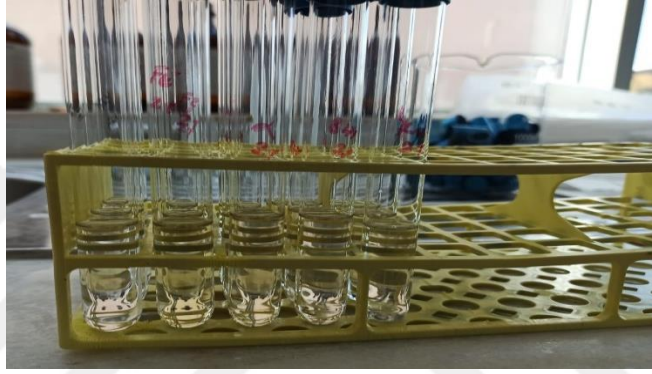
3.2.2.5.p-Anisidin analizi

Tekin (2021)'in kullandığı yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu amaçla yaklaşık 0.5 g yağ örneği tartılarak izooktan ile 25 mL'ye tamamlandıktan sonra vorteks yardımı ile homojen olana kadar karıştırılmıştır. Homojen olan karışımdan

deney tüpüne 5 mL aktarılmıştır. Üzerine 1 mL *p*-anisidin (0.25 g *p*-anisidin kimyasalı 100 mL glasiyel asetik asit ile tamamlanmıştır) ilave edilmiştir. Kontrol örneği için 5 mL izooktan ve 1 mL *p*-anisidin kimyasalı kullanılmıştır (Şekil 3.17). Karışım 10 dakika karanlıkta bekletilmiş ve 350 nm absorbans ile ölçümü yapılmıştır. Eşitlik 3.9'da gösterilen denklem ile hesaplanmaktadır.

$$p\text{-Anisidin değeri (p-AV)} = 25 * \frac{[1.2*(A_2-A_1)]}{m} \quad (3.9)$$

A_2 : Yağ çözeltilisinin absorbansı; A_1 : Yağ çözeltilisinin *p*-anisidin ile reaksiyonu sonrası absorbans değeri; m : Örnek miktarı(g)



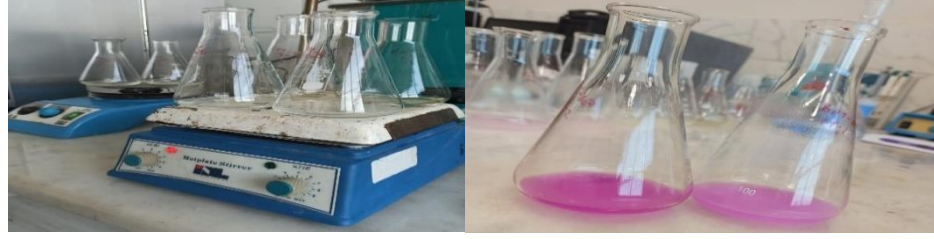
Şekil 3.17. *p*-anisidin analizi

3.2.2.6.Serbest yağ asitliği analizi

AOCS (2017) tarafından geliştirilen metot kullanılmıştır. Eritilen sadeyağdan yaklaşık 5 g tartılmış ve üzerine önceden nötrale edilmiş 50 mL etil alkol:dietileter karışımı (1:1:v/v) ilave edilerek tamamen homojen oluncaya kadar çalkalanmıştır. Daha sonra %1'lik (m/v) fenolftaleinden 2-3 damla ilave edilmiştir. En az 10 saniye kalabilen solgun pembe renk oluşana kadar 0.1 N etanollü KOH çözeltisi ile titre edilmiştir (Şekil 3.18). Titrasyonda harcanan KOH miktarı Eşitlik 3.10'da gösterilen denklemde yerine yazılarak serbest yağ asitliği % oleik asit cinsinden hesaplanmıştır.

$$\text{Serbest Asitlik (\%)} = \frac{V}{m} * 100 * 0.0282 \quad (3.10)$$

V : Harcanan 0.1 N KOH çözeltisi; m : Örnek miktarı; 0.0282: 1 mL 0.1 N KOH çözeltisine karşılık gelen oleik asidin eşdeğer gram sayısı



Şekil 3. 18. Serbest asitlik tayini görseli

3.2.3.Kinetik parametrelerin hesaplanması

Kontrol, BHT-S, α T-S ve ZFE-S örneklerinde 3 farklı sıcaklıkta (60 70 ve 80 °C) 10 günlük arayla tespit edilen peroksit sayısı, *p*-anisidin ve serbest asitlik değerleri, Eşitlik 3.11’de gösterilen genel reaksiyon hız eşitliğine göre incelenmiştir (Solak, 2015).

$$d[C]/dt = \pm k[C]^x \quad (3.11)$$

$-d[C]/dt$: Parçalanma/Oluşma hızı (Parçalanmaya dayalı reaksiyonlarda negatif (-) işaretli, oluşuma bağlı reaksiyonlarda pozitif (+) işaretlidir. ; k: Hız sabiti; [C]: t süre sonundaki konsantrasyon; x: Reaksiyon derecesi

Eşitlik 3.11’de reaksiyon sıfıncı dereceden ($x=0$) ise Eşitlik 3.12 elde edilirken birinci dereceden ($x=1$) ise Eşitlik 3.13 elde edilmektedir.

Sıfıncı derece reaksiyon kinetiğinin hesaplanması

$$C = C_0 \pm kt \quad (3.12)$$

C_0 : Başlangıç anındaki konsantrasyon; C: t süre sonundaki konsantrasyon; k: Sıfıncı derece degradasyon/oluşum reaksiyonunun hız sabiti; t: Depolama süresi (saat);

Birinci derece reaksiyon kinetiğinin hesaplanması

$$\ln C = \ln C_0 \pm kt \quad (3.13)$$

C_0 : Başlangıç anındaki konsantrasyon; C: t süre sonundaki konsantrasyon; k: Birinci derece degradasyon/oluşum reaksiyonunun hız sabiti (saat^{-1}) ; t: Depolama süresi (saat)

3.2.3.1.Reaksiyon hız sabitlerinin (k), aktivasyon enerjisinin (E_a) ve sıcaklık katsayısının (Q₁₀ değeri) hesaplanması

Peroksit sayısı, *p*-anisidin ve serbest asitlik değerlerinin sıcaklıkla ilişkisi Arrhenius eşitliği ile açıklanabilmektedir. Arrhenius eşitliği ampirik bir eşitliktir ve geniş sıcaklık aralıkları için doğru sonuç vermektedir. Depolama süresince sıcaklığın bu parametreler üzerindeki etkisini gösteren aktivasyon enerjisi (E_a) Eşitlik 3.14'den faydalanılarak hesaplanabilmektedir (Labuza, 1984; Seçer, 2019). Bu hesaplamanın yapılabilmesi için depolama sıcaklıkları için ayrı ayrı hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinin doğal logaritmaları (Ln değerleri) alınarak grafiğin y eksenine, sıcaklık değerlerinin resiprokali olan 1/T değerleri ise x eksenine aktarılmış ve elde edilen doğrunun denklemindeki eğim değeri -R değeriyle çarpılarak E_a değeri hesaplanmıştır.

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (3.14)$$

k = hız sabiti; k₀= frekans faktörü; E_a= aktivasyon enerjisi (cal/mol veya kJ/mol); R= gaz sabiti (1.987 cal /mol K veya 8.314 J/ mol K); T=sıcaklık (K)

Sıcaklık katsayısı (Q₁₀)'nın hesaplanması: Q₁₀ değeri reaksiyonda sıcaklığın 10 °C artması halinde reaksiyon hızının kaç kat arttığını belirtmektedir. Sıcaklık katsayısı değerleri Eşitlik 3.15 yardımıyla hesaplanmıştır (Labuza, 1984).

$$Q_{10} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{10 / \left(\frac{T_2}{T_1} \right)} \quad (3.15)$$

k: Reaksiyon hız sabiti; T: Sıcaklık (K)

3.2.3.2.Termodinamik katsayıların hesaplanması

Termodinamik katsayılar aktive kompleks teorisinden türetilen Eşitlik 3.16'dan faydalanılarak hesaplanabilmektedir (Gharby ve ark., 2016). Bu hesaplamanın yapılabilmesi için depolama sıcaklıkları için ayrı ayrı hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa bölümünün doğal logaritmaları (Ln değerleri) ((ln(k/T)) alınarak grafiğin y eksenine, sıcaklık değerlerinin resiprokali olan 1/T

değerleri ise x eksenine aktarılması sonucu elde edilen denklemin fomülündeki katsayılarından yararlanılmıştır.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H}{R} * \frac{1}{T}\right) \quad (3.16)$$

k_b : Boltzmann sabiti ($1.3806586 \times 10^{-23}$ J/K); h : Planck's sabiti ($6.62607556 \times 10^{-34}$ J s); k : Reaksiyon hız sabiti; T : Sıcaklık (K); ΔH : Entalpi; ΔS : Entropi;

Entalpi (ΔH): Bir sistemin entalpisi, sabit basınçta ısı olarak mevcut sistemin enerjisinin bir ölçüsüdür. Bir sistemin entalpisini düşüren işleme ekzotermik ($\Delta H < 0$), artışa yol açan işleme de endotermik ($\Delta H > 0$) denilmektedir. Eşitlik 3.17 yardımıyla hesaplanmıştır (Ouarouer, 2019).

$$\Delta H^{++} = -a * R \quad (3.17)$$

a : y eksenine $\ln(k/T)$ ile x eksenine $1/T$ değerleri aktarılarak çizilen grafiğin eğimi; R = İdeal gaz sabiti (8.314 J/ mol K)

Entropi (ΔS): Termodinamikte entropi bir sistem tarafından sabit bir sıcaklıkta takas edilen ısı miktarının oranını hesaplar. Birimi J/K olarak gösterilmektedir. Entropi istatistiksel olarak bir sistemin mikroskobik düzeyde düzensizlik derecesini ölçmektedir. Sistemin entropisi ne kadar yüksek olursa o sistemin elamanları o kadar düzenli çalışmakta ve birbirleriyle ilişkileri azalmaktadır. Bundan dolayı mekanik etkiler üretme yetenekleri azalmakta ve bu nedenle kullanılmayan-kullanılan enerjinin payı o kadar büyümektedir. Entropi değeri Eşitlik 3.18 yardımıyla hesaplanmıştır (Ouarouer, 2019).

$$\Delta S^{++} = \left(b - \ln \frac{k_b}{h}\right) * (R) \quad (3.18)$$

b : y eksenine $\ln(k/T)$ ile x eksenine $1/T$ değerleri aktarılarak çizilen grafiğin x eksenini kestiği noktadaki değer; k_b : Boltzmann sabiti (1.38065×10^{-23} J/K); R = İdeal gaz sabiti (8.314 J/ mol K)

Gibbs serbest enerji (ΔG): Gibbs serbest enerji formülü termodinamik bir fonksiyondur ve termodinamik yasalarına dayanmaktadır. ΔG değeri Eşitlik 3.19 yardımıyla hesaplanmıştır (Ouarouer, 2019).

$$\Delta G^{++} = \Delta H^{++} - T * \Delta S^{++} \quad (3.19)$$

ΔH : Entalpi; ΔS : Entropi; T: Mutlak sıcaklık (K)

3.2.4. İstatiksel analizler

Bu çalışmada elde edilen verilerin değerlendirilmesi için tek/çift yönlü ANOVA kullanılmıştır. İstatistiksel olarak gruplar arasında önemli düzeyde oluşan farklılık Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanılarak test edilmiştir. İstatistiksel analizlerde MINITAB 17.0 paket programı (Minitab, State College, Pa) kullanılmıştır.

4.BULGULAR

4.1.Zahter ve Zahter Fenolik Ekstraktının Bazı Özellikleri

Çalışma kapsamında, temin edilen zahter 4 farklı şekilde (normal etüv, vakumlu etüv, gölge ve dondurarak kurutma) kurutma işlemine tabi tutulmuş ve kurutulmuş Zahter örneklerinde bazı fiziksel ve kimyasal parametreler incelenmiştir.

4.1.1.Renk değerleri

Farklı yöntemlerle kurutulan zahter örneklerinin Hunter lab renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.1’de ve ortalama değerler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Farklı yöntemlerle kurutulan zahter örneklerinin Hunter lab renk değerleri arasındaki farklılık istatistiksel olarak çok önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Çizelge 4.1. Zahter bitkisinde renk değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması		
		L^*	a^*	b^*
Örnek çeşidi	3	134.634**	19.417**	151.745**
Hata	20	0.593	0.008	0.163
Toplam	23			

** : $p<0.01$ düzeyinde önemli

Çizelge 4.2. Farklı ortamlarda kurutulan zahter örneklerinin ortalama renk değerleri

Örnek adı	L^*	a^*	b^*
Etüvde kurutma	44.72±0.10 ^C	2.33±0.04 ^B	9.47±0.15 ^D
Vakum etüvde kurutma	45.75±0.26 ^C	2.50±0.06 ^A	12.02±0.43 ^C
Gölgede kurutma	47.52±1.50 ^B	1.92±0.17 ^C	17.03±0.67 ^B
Dondurarak kurutma	55.18±0.19 ^A	-1.32±0.03 ^D	20.69±0.08 ^A

Aynı sütünde farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklılık $p<0.01$ düzeyinde önemlidir.

En yüksek L^* değeri (parlaklık) dondurarak kurutulan zahter örneğinde gözlemlenirken, bunu sırasıyla gölgede kurutulan, vakum etüvde kurutulan ve etüvde kurutulan zahter örnekleri izlemiştir. Dondurarak kurutulan zahter örneğinin a^* renk değeri negatif çıkarken, diğer kurutma yöntemleriyle elde edilen örneklerin a^* renk değeri pozitif çıkmıştır. Negatif a^* renk değeri yeşilliği ifade ederken, pozitif a^* renk değeri kırmızılığı ifade etmektedir. Buna göre dondurularak kurutulan zahterin, diğer kurutma yöntemleriyle elde edilen zahter örneklerine göre daha parlak ve daha yeşil

olduğu gözlemlenmiştir. Zahter örnekleri arasında en yüksek b^* değeri, dondurarak kurutulan örnekte, en düşük değer ise normal etüvde kurutulan örnekte tespit edilmiştir. Pozitif b^* değeri sarılığı, negatif b^* değeri maviliği ifade etmektedir. Buna göre dondurularak kurutulan zahterin, diğer kurutma yöntemleriyle elde edilen zahter örneklerine göre daha sarı olduğu söylenebilir.

4.1.2. Toplam fenolik madde

Farklı kurutma yöntemleriyle kurutulan zahter örneklerinin toplam fenolik madde miktarı (TFM) ile antioksidan kapasitesi değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çalışmada farklı kurutma yöntemleriyle kurutulan zahter örneklerinin TFM ve antioksidan kapasiteleri arasındaki farklılık istatistiksel olarak çok önemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Farklı kurutma yöntemleriyle kurutulan zahter örneklerinin TFM değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Buna göre en yüksek TFM değeri dondurularak kurutulan zahter örneğinde tespit edilirken, bunu sırasıyla gölgede kurutulan ve vakum etüvde kurutulan takip ederken, en düşük TFM değeri ise etüvde kurutulan zahter örneğinde tespit edilmiştir ($p<0.01$).

Çizelge 4.3. Zahter bitkisinde Toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması				
		TFM	DPPH	CUPRAC	ABTS	FRAP
Örnek çeşidi	3	786.47**	94704.9**	4139.6**	2502.44**	133878**
Hata	8	0.13	39.5	4.47	2.55	66
Toplam	11					

** : $p<0.01$ düzeyinde önemli

TFM: Toplam Fenolik Madde; DPPH: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil; CUPRAC: Cu^{+2} iyonu indirgeme metodu;

ABTS: 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit); FRAP: Fe^{+3} iyonu indirgeme metodu

4.1.3. Antioksidan kapasite

Farklı koşullarda kurutulan zahter bitkisinde antioksidan aktivitesinin ortalama değerleri Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Farklı koşullarda kurutulmuş zahter bitkisinde toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitesinin ortalama değerleri

Örnek adı	TFM (mgGAE/g)	DPPH (μ mol TE/g)	CUPRAC (μ mol TE/g)	ABTS (μ mol TE/g)	FRAP (μ mol TE/g)
Etüvde kurutma	14.21±0.44 ^D	184.77±3.48 ^D	192.72±4.63 ^D	83.97±2.32 ^D	45.42±1.20 ^D
Vakum etüvde kurutma	16.13±0.12 ^C	466.96±7.25 ^C	287.86±2.81 ^C	98.49±2.58 ^C	51.58±2.08 ^C
Gölgede kurutma	28.63±0.36 ^B	502.16±7.46 ^B	377.96±15.21 ^B	112.27±1.71 ^B	66.00±1.53 ^B
Dondurularak kurutma	49.41±0.42 ^A	598.07±6.12 ^A	680.67±2.13 ^A	168.85±1.71 ^A	109.46±1.45 ^A

Aynı sütunda farklı büyük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (p<0.01).

TFM: Toplam Fenolik Madde; DPPH: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil; CUPRAC: Cu⁺² iyonu indirgeme metodu; ABTS: 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit); FRAP: Fe⁺³ iyonu indirgeme metodu

4.1.3.1.DPPH radikal indirgeme kapasitesi

Çizelge 4.4'deki sonuçlar incelendiğinde en yüksek toplam antioksidan kapasite (TAK) 598.07 μ mol TE/g olarak dondurularak kurutulmuş zahter örneğinde tespit edilirken, bunu sırasıyla gölgede kurutulmuş ve vakum etüvde kurutulmuş takip etmiş, en düşük TAK ise etüvde kurutulmuş zahter örneğinde tespit edilmiştir (p<0.01).

4.1.3.2.Cu⁺² iyonu indirgeme

Farklı kurutma yöntemleriyle kurutulmuş zahter örneklerinin Cu⁺² radikali indirgeme kapasitesi μ mol TE/g cinsinden Çizelge 4.4'de verilmiştir. Buna göre en yüksek toplam antioksidan kapasite (TAK) 680.67 μ mol TE/g olarak dondurularak kurutulmuş zahter örneğinde tespit edilirken bunu sırasıyla gölgede kurutulmuş (377.96 μ mol TE/g) ve vakum etüvde kurutulmuş (287.86 μ mol TE/g) takip etmiş, en düşük TAK etüvde kurutulmuş zahter örneğinde (192.72 μ mol TE/g) tespit edilmiştir (p<0.01).

4.1.3.3.ABTS⁺ radikal indirgeme kapasitesi

Çizelge 4.4'e görüldüğü üzere en yüksek toplam antioksidan kapasite (TAK) 168.85 μ mol TE/g olarak dondurularak kurutulmuş zahter örneğinde tespit edilmiş, bunu sırasıyla gölgede kurutulmuş (112.27 μ mol TE/g) ve vakum etüvde kurutulmuş (98.49 μ mol TE/g) takip etmiş, en düşük TAK ise etüvde kurutulmuş zahter örneğinde (83.97 mg TE/g) tespit edilmiştir (p<0.01).

4.1.3.4.Fe⁺³ iyonu indirgeme metodu

Farklı kurutma yöntemleriyle kurutulmuş zahter örneklerinin Fe⁺³ iyonu indirgeme kapasitesini gösteren Çizelge 4.4'e göre en yüksek toplam antioksidan kapasite (TAK)

109.46 $\mu\text{mol TE/g}$ olarak dondurularak kurutulanan zahter 6rneğinde tespit edilirken bunu sırasıyla g6lgede kurutulanan (66.00 $\mu\text{mol TE/g}$), vakum et6vde kurutulanan (51.58 $\mu\text{mol TE/g}$) takip ederken en d6ş6k TAK et6vde kurutulanan zahter 6rneğinde (45.42 mg TE/g) tespit edilmiştir ($p<0.01$).

4.2.Sadeyağın Bazı Fizikokimyasal 6zellikleri

4.2.1. Kurumadde

Çalışmada kullanılan sadeyağın ortalama kurumadde oranı $\%99.53\pm 0.27$ olarak hesaplanmıştır.

4.2.2. Renk analiz sonuçları

Çalışmada kullanılan şanlıurfa Sadeyağının renk değerlerinden L^* , a^* ve b^* değerleri sırasıyla 29.66, 0.06 ve 8.47 bulunmuştur.

4.2.3.Sadeyağın ind6ksiyon s6resi ve raf 6mr6n6n belirlenmesi

Çalışmanın ikinci aşamasında; 3 farklı konsantrasyonda (75, 150 ve 300 mg/kg) dondurularak kurutulanan zahterden elde edilen ZFE içeren sadeyağ 6rneği ile pozitif kontrol olarak BHT (75 mg/kg) içeren sadeyağ 6rneği ve negatif kontrol olarak antioksidan içermeyen sadeyağ 6rneği 6retilmiştir. Ardından Rancimat cihazı kullanılarak bu 6rneklerin 110, 120 ve 130 $^{\circ}\text{C}$ 'de ind6ksiyon s6releri tespit edilmiş ve ind6ksiyon s6releri kullanılarak sadeyağın raf 6mr6 hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda sentetik bir antioksidan olan BHT içeren sadeyağ 6rneğine en yakın ve en y6ksek raf 6mr6ne sahip ZFE konsantrasyonunun 75 mg/kg olduğu hesaplanmıştır (Çizelge 4.7).

Kontrol, BHT ve 3 farklı konsantrasyonda (75, 150 ve 300 mg/kg) ZFE ilave edilen sadeyağ 6rneklerinin ind6ksiyon s6relerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Depolama sıcaklığı, 6rnek çeşidi ve 6rnek çeşidi x depolama sıcaklığı interaksiyonu açısından ind6ksiyon s6releri arasındaki farklılık istatistiksel olarak çok 6nemli bulunmuştur ($p<0.01$).

Çizelge 4.5. Sadeyağ örneklerinin indüksiyon sürelerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon kaynağı	SD	Düzeltilmiş Kareler Ortalaması
		İndüksiyon süresi
Örnek çeşidi	4	2.60**
Depolama sıcaklığı	2	1198.98**
Örnek çeşidi x Depolama sıcaklığı	8	1.63**
Hata	30	0.46
Toplam	44	

*: p<0.05 düzeyinde önemli; **:p<0.01 düzeyinde önemli

Kontrol ve antioksidan (BHT ve ZFE) ilave edilen sadeyağı örneklerine ait indüksiyon süreleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Yapılan bu çalışmada, 110 °C'de sadeyağ örneklerinin ortalama indüksiyon süresi 23.06 saat, 120 °C'de 11.35 saat ve 130 °C'de 5.51 saat olarak tespit edilmiştir. Ransimat cihazında çalışma sıcaklığı arttıkça örneklerinin ortalama indüksiyon süresinin çok önemli ölçüde azaldığı (p<0.01) tespit edilmiştir. Nitekim sıcaklık arttıkça yağların oksidasyona karşı direncinin azalması sonucu indüksiyon süresinin azalması beklenen bir durumdur. Tüm çalışma sıcaklıklarında en düşük indüksiyon süresi kontrol örneğinde gözlemlenmiştir. Bu durum antioksidan ilavesinin sadeyağın oksidasyona karşı stabilitesini arttırdığını göstermektedir. 110 °C'de en yüksek indüksiyon süresi 300 ZFE-S örneğinde ölçülürken, bunu sırasıyla 150 ZFE-S, BHT-S, 75 ZFE-S ve Kontrol örneği izlemiştir (p<0.05). 120 °C'de en yüksek indüksiyon süresi 150 ZFE-S örneğinde ölçülürken, bunu sırasıyla BHT-S, 75 ZFE-S, 300 ZFE-S ve kontrol örneği izlemiştir. 130 °C'de en yüksek indüksiyon süresi ise 300 ZFE-S örneğinde ölçülürken, bunu sırasıyla BHT-S, 150 ZFE-S, 75 ZFE-S ve Kontrol örnekleri izlemiştir (p<0.01).

Çizelge 4.6. Örneklere ait indüksiyon süreleri

Örnek adı	Sıcaklık (°C)		
	110	120	130
Kontrol	20.74±2.47 ^{Ab}	11.05±0.17 ^{Ba}	5.42±0.12 ^{Cbc}
BHT-S	23.41±0.35 ^{Aab}	11.42±0.09 ^{Ba}	5.55±0.07 ^{Cb}
75 ZFE-S	23.21±0.14 ^{Aab}	11.38±0.07 ^{Ba}	5.29±0.07 ^{Cc}
150 ZFE-S	23.62±0.30 ^{Aab}	11.63±0.05 ^{Ba}	5.47±0.13 ^{Cbc}
300 ZFE-S	24.34±0.28 ^{Aa}	11.27±0.59 ^{Ba}	5.80±0.02 ^{Ca}

Aynı satırda farklı büyük harflerle, aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (p<0.01).

75 ZFE-S: 75 mg/kg zahter fenolik ekstraktı eklenen sadeyağ, 150 ZFE-S: 150 mg/kg zahter fenolik ekstraktı eklenen sadeyağ, 300 ZFE-S: 300 mg/kg zahter fenolik ekstraktı eklenen sadeyağ

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi indüksiyon sürelerinin doğal logaritması (\ln indüksiyon süresi), sıcaklığa (K) karşı grafiği çizilerek elde edilen lineer doğru denkleminde oda sıcaklığı koşullarında tahmini raf ömrü süreleri her bir örnek için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Buna göre en yüksek raf ömrü süresi 75 ZFE-S örneğinde tespit edilirken, bunu sırasıyla 150 ZFE-S, BHT-S, 300 ZFE-S ve Kontrol örneği izlemiştir. Bu sonuçlar sadeceyağa ilave edilen ZFE oranının artmasıyla raf ömrünün kısaldığını göstermektedir. Ayrıca bu değerler, BHT ile eşdeğer düzeyde (75 mg/kg) ZFE ilavesinin sadeceyağın raf ömrü üzerinde daha etkili olduğunu göstermiştir. Bu durum sadeceyağ ve benzeri hayvansal yağlarda ZFE’nin sentetik antioksidanlara alternatif olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Ayrıca en yüksek raf ömrünün 75 ZFE-S örneğinde tespit edilmesi sebebiyle çalışmanın sonraki aşamalarında sadeceyağa en düşük düzeyde (75 mg/kg) ZFE ilave edilerek devam edilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 4.7. Örneklerin indüksiyon sürelerine göre oluşturulan grafik denklemleri ve bu denklemlere göre 25 °C’de hesaplanan tahmini raf ömrü süreleri (gün)

Örnek adı	Denklem	R ²	Tahmini raf ömrü (gün)
Kontrol	$y = -0.0291x + 12.482$	0.99	269.15
BHT-S	$y = -0.0312x + 13.334$	1.00	453.09
75 ZFE-S	$y = -0.0321x + 13.664$	0,99	522.38
150 ZFE-S	$y = -0.0318x + 13.539$	0.99	481.27
300 ZFE-S	$y = -0.0312x + 13.312$	0.99	430.71

75 ZFE-S: 75 mg/kg zahter fenolik ekstraktı eklenen sadeceyağ, 150 ZFE-S: 150 mg/kg zahter fenolik ekstraktı eklenen sadeceyağ, 300 ZFE-S: 300 mg/kg zahter fenolik ekstraktı eklenen sadeceyağ

4.2.4. Deneme sadeceyağ örneklerinde oksidasyon stabilitesi

Yukarıda yapılan değerlendirme sonucunda çalışmanın bu kısmında sadeceyağın oksidasyon stabilitesinin tespit edilmesi için kontrol (antioksidan içermeyen örnek) ile 75 mg/kg ZFE, 75 mg/kg BHT, 75 mg/kg α -tokoferol bireysel olarak sadeceyağa ilave edilmiş, farklı sıcaklık (60, 70 ve 80 °C) ve sürelerde (60, 90 ve 120 gün) depolanmıştır. Depolama süresince 10 günlük periyotlarla serbest yağ asitliği, peroksit değeri ve *p*-anisidin analizleri yapılmıştır.

Sadeyağ örneklerinin oksidasyon stabilitesinin tespitine yönelik yapılan çalışmalara ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.8’de sunulmuştur. Çizelgede de

görüldüğü üzere modelde yer alan tüm parametreler (peroksit değeri, p-anisidin ve serbest yağ asitliği) arasındaki farklılık örnek çeşidi, depolama süresi ve sıcaklık açısından çok önemli ($p<0.01$) bulunmuştur. Ayrıca modelde yer alan tüm parametreler arasındaki farklılık örnek çeşidi x depolama süresi ve örnek çeşidi x sıcaklık interaksyonları açısından da çok önemli ($p<0.01$) bulunmuştur.

Çizelge 4.8. Sadeyağ örneklerinde oksidasyon stabilitesinin tespitine yönelik analizlere ait varyans analiz sonuçları

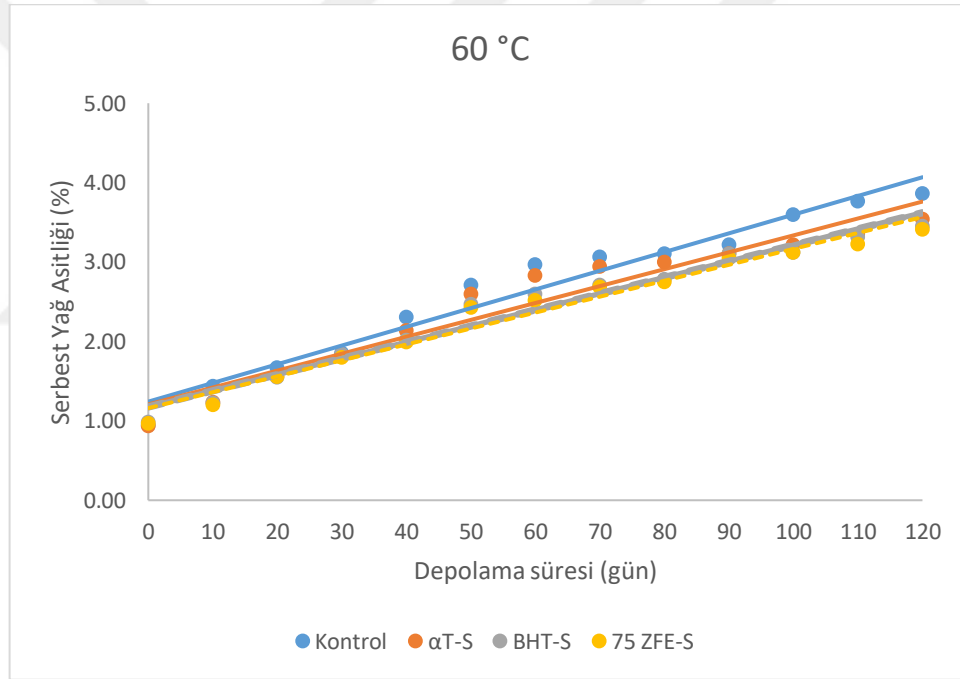
Düzeltilmiş Kareler Ortalaması				
Varyasyon kaynağı	SD	Serbest yağ asitliği (% oleik asit)	Peroksit değeri (mEq O ₂ /kg)	p-anisidin
Örnek çeşidi	3	12.791**	21.385**	42.110**
Depolama süresi	12	66.524**	80.380**	350.329**
Sıcaklık	2	160.300**	91.006**	186.654**
Örnek çeşidi x Depolama süresi	36	0.349**	1.2861**	1.274**
Örnek çeşidi x Sıcaklık	6	1.891**	6.3715**	1.586**
Hata	660	0.137**	0.3486**	0.188**
Toplam	719			

** : $p<0.01$ düzeyinde önemli

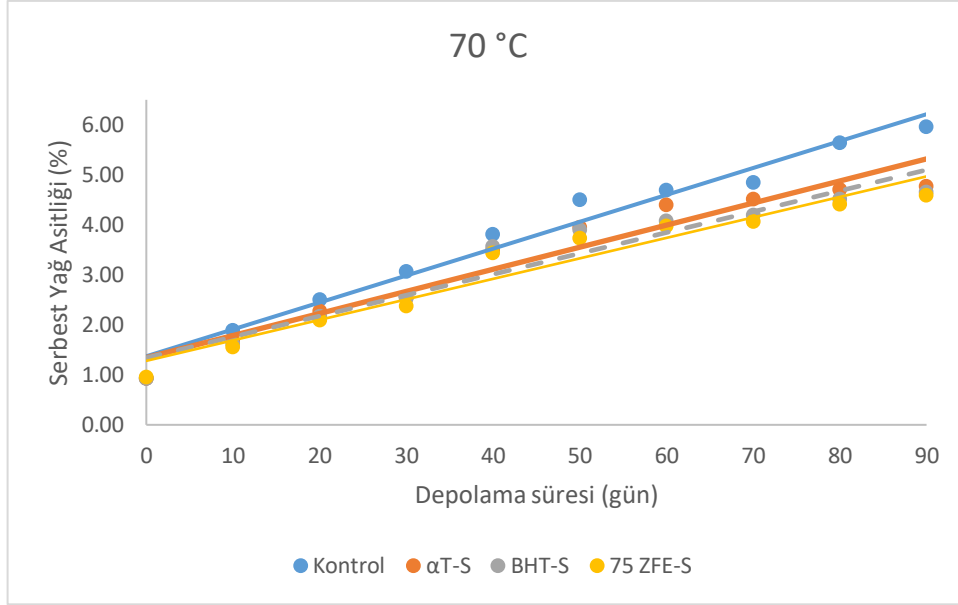
4.2.5. Serbest yağ asitliği

Serbest yağ asitliği, başta trigliseritler olmak üzere, yağlarda ester yapısında bulunan maddelerin kimyasal, enzimatik veya her ikisiyle birden hidrolizleri sonucu serbest hale geçen yağ asitleridir. Lipid hidrolizi sonucu oluşan bütirik, kaproik ve kaprilik asitler gibi serbest yağ asitlerinin oranının artışı yağ içeren gıdalarda istenmeyen tat ve koku oluşumuna (hidrolitik acılaşıma) sebep olmaları açısından önemlidir (Secer, ve ark., 2020). Bu sebeple bu tez çalışmasında Urfa sadeyağında hidrolitik acılışmayı gözlemleyebilmek için depolama boyunca serbest yağ asitliği değerleri incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda depolanan sadeyağ örneklerinin serbest yağ asitliği değerlerine ait grafikler Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de sunulmuştur. Depolama periyodunun başlangıcında A (60 °C’de depolanan sadeyağ örnekleri), B (70 °C’de depolanan sadeyağ örnekleri) ve C (80 °C’de depolanan sadeyağ örnekleri) grubu sadeyağ örneklerinde ortalama serbest yağ asitliği değeri %0.94 oleik asit iken periyodun sonunda çok önemli ölçüde ($p<0.01$) artarak sırasıyla %3.57, %5.00 ve %4.87 oleik asit değerine yükseldiği tespit edilmiştir. Tüm sadeyağ grubu örneklerinde

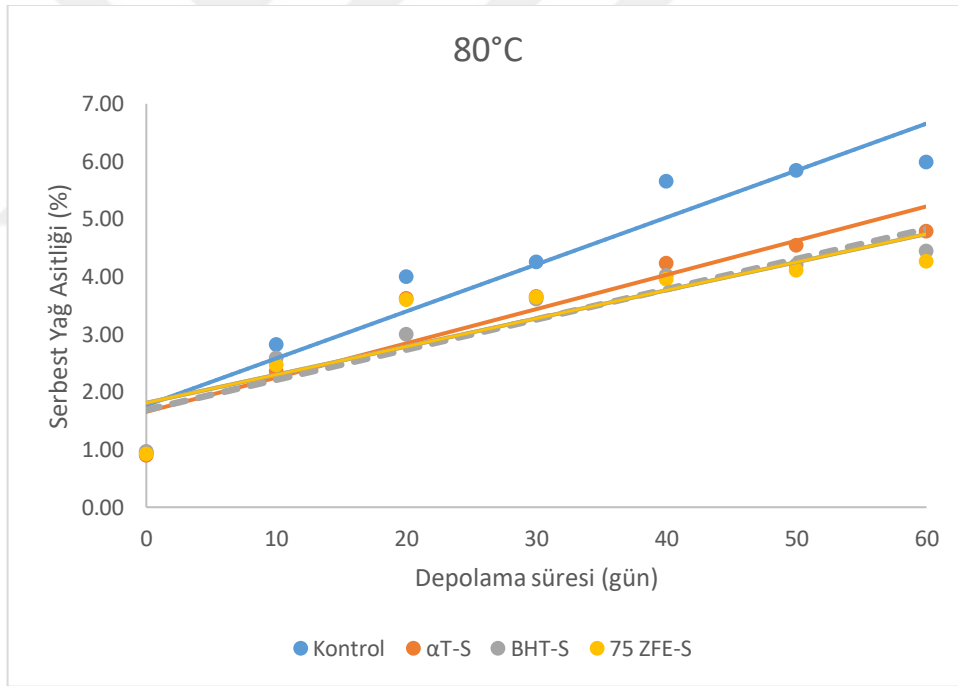
depolama süresinin sonunda en yüksek serbest yağ asitliği değeri kontrol örneğinde tespit edilmiş ve bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri takip etmiştir. A grubu sadeyağ örneklerinden ZFE içeren sadeyağ örneğinin kontrol örneğinden istatistiksel olarak düşük ($p<0.01$), α T-S ve BHT-S içeren sadeyağ örneklerine çok yakın serbest yağ asitliği değerine sahip olduğu için aynı grupta sınıflandırılmıştır. Benzer şekilde B grubu örneklerden ZFE içeren sadeyağ örneğinin kontrol örneğinden istatistiksel olarak çok düşük ($p<0.01$), BHT ve α -tokoferol içeren sadeyağ örneklerine ise çok yakın serbest yağ asitliği değerlerine sahip olmuş ve istatistiksel olarak aynı grupta sınıflandırılmıştır. C grubu sadeyağ örneklerinden ZFE içeren sadeyağ örneğinin kontrol ve α T-S örneklerinden istatistiksel olarak çok düşük ($p<0.01$), BHT-S örneği ile benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1. A grubu (60 °C) örneklerine ait serbest yağ asitliği değerleri



Şekil 4.2. B grubu (70 °C) örneklerine ait serbest yağ asitliği değerleri

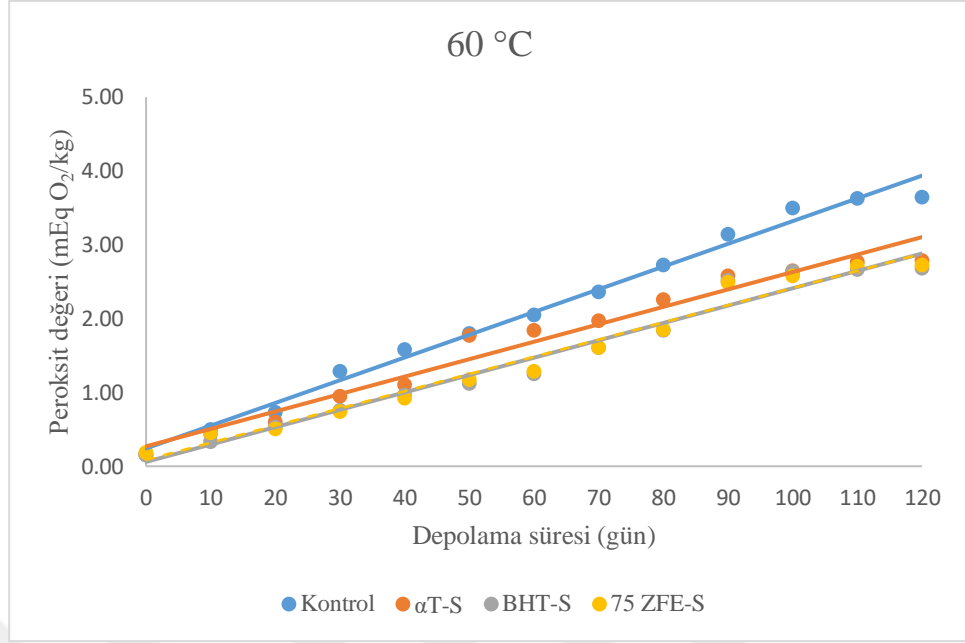


Şekil 4.3. C grubu (80 °C) örneklerine ait serbest yağ asitliği değerleri

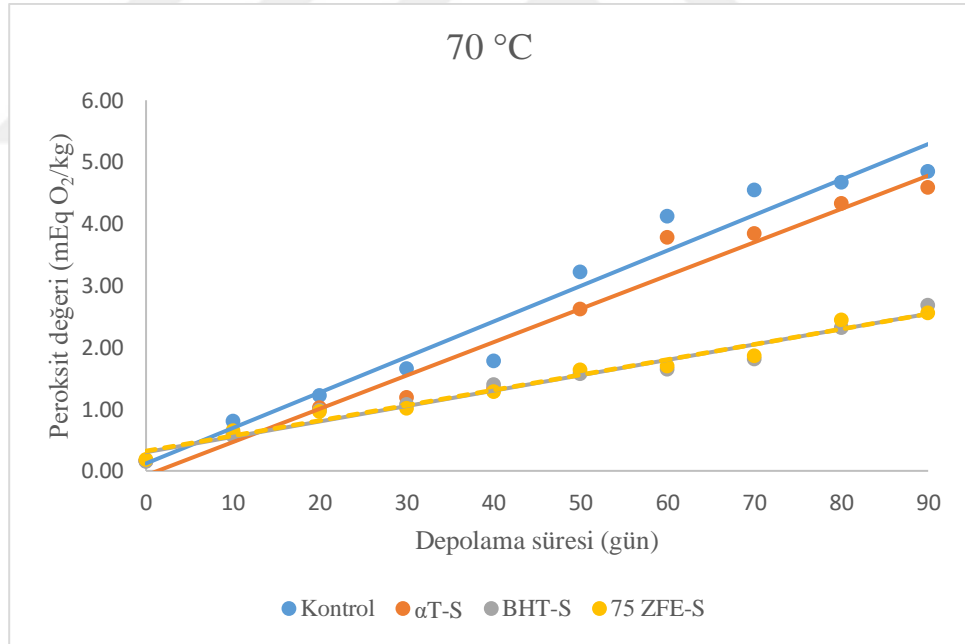
4.2.6. Peroksit değeri

Oksidasyon yağların temel bozulma kaynağıdır. Oksidasyonun ilk basamağında oksijen ile doymamış yağ asitleri tepkimeye girerek aktif oksijen içeren peroksitler (1.parçalanma ürünleri) meydana gelir. Farklı sıcaklıklarda depolanan sadeyağ örneklerinin peroksit değerlerine ait grafikler Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da

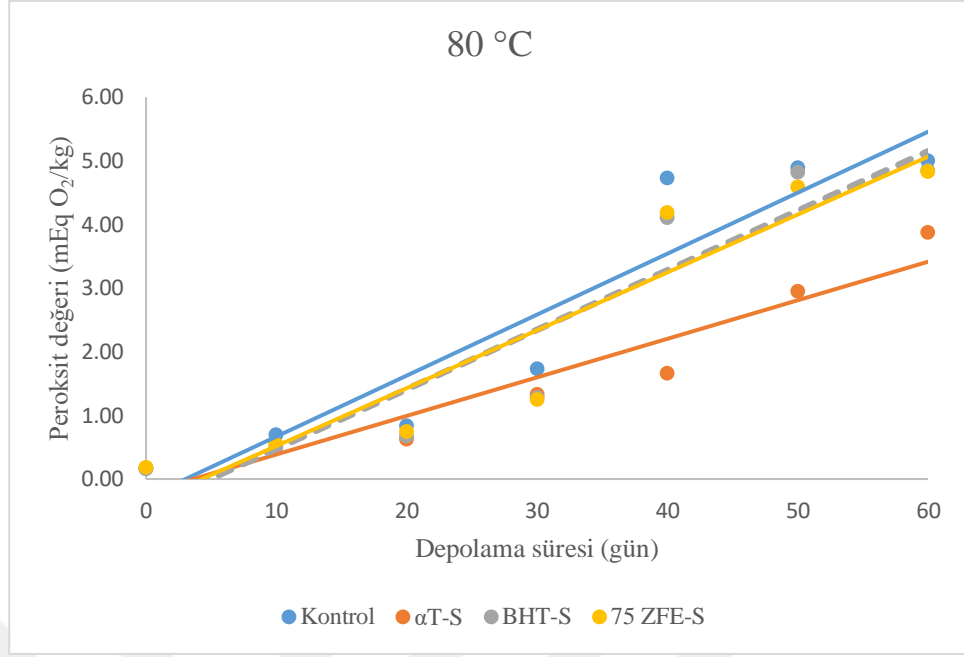
sunulmuştur. Depolama periyodunun 1.gününde A (60 °C'de 120 gün), B (70 °C'de 90 gün) ve C (80 °C'de 60 gün) grubu sadeyağ örneklerinin ortalama peroksit değeri 0.17 mEq O₂/kg iken, depolamanın sonunda çok önemli düzeyde (p<0.01) yükselmiş ve sırasıyla 2.97, 3.67 ve 4.64 mEq O₂/kg değerlerine yükselmiştir. A grubu sadeyağ örneklerinde depolama süresinin sonunda en yüksek peroksit değeri, kontrol örneğinde tespit edilirken bunu sırasıyla αT-S, ZFE-S ve BHT-S örnekleri izlemiştir. B grubu sadeyağ örneklerinde depolama süresinin sonunda en yüksek peroksit değeri kontrol örneğinde tespit edilirken bunu sırasıyla αT-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir. C grubu sadeyağ örneklerinde depolama süresinin sonunda en yüksek peroksit değeri kontrol örneğinde tespit edilmiş ve bunu sırasıyla BHT-S, ZFE-S ve αT-S örnekleri izlemiştir. Kontrol örneğinde depolamanın başından son gününe kadar peroksit değerleri artmış, ayrıca sıcaklık (60, 70 ve 80 °C) artıkça peroksit değerlerinde de artış meydana gelmiştir. Diğer örneklerde (αT-S, ZFE-S ve BHT-S) kontrol örneği ile benzer durum göstermiştir. Tüm sadeyağ gruplarında en yüksek peroksit değerinin kontrol örneğinde saptanması antioksidan içermemesinden dolayı beklenen bir durumdur. Depolamanın sonunda A grubu örneklerinden ZFE içeren sadeyağ örneğinin kontrol örneğinden istatistiksel olarak (p<0.01) çok düşük, BHT ve α-tokoferol içeren sadeyağ örneklerine ise rakamsal olarak çok yakın peroksit değerlerine sahip olsa da istatistiksel olarak farklı grupta sınıflandırılmıştır. Depolamanın sonunda B grubu örneklerinden ZFE içeren sadeyağ örneğinin, kontrol ve αT-S örneklerinden istatistiksel olarak çok düşük (p<0.01) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca B grubunda her ne kadar ZFE-S örneğinin peroksit değeri, BHT-S örneğine rakamsal olarak çok yakın olsa da tüm örneklerden istatistiksel olarak farklı grupta yer aldığı belirlenmiştir. Depolamanın sonunda C grubu örneklerinden ZFE içeren sadeyağ örneğinin, αT-S örneğinden istatistiksel olarak çok daha yüksek (p<0.01) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca depolamanın sonunda C grubu örneklerinden ZFE içeren sadeyağ örneği, her ne kadar rakamsal olarak kontrol örneğine yakın olsa da istatistiksel olarak farklı grupta (p<0.01) sınıflandırılmış, BHT-S örneğine çok yakın değer göstermesi sebebiyle de aynı grupta sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.4. A grubu (60 °C) sadeyağ örneklerine ait peroksit değerleri



Şekil 4.5. B grubu (70 °C) sadeyağ örneklerine ait peroksit değerleri

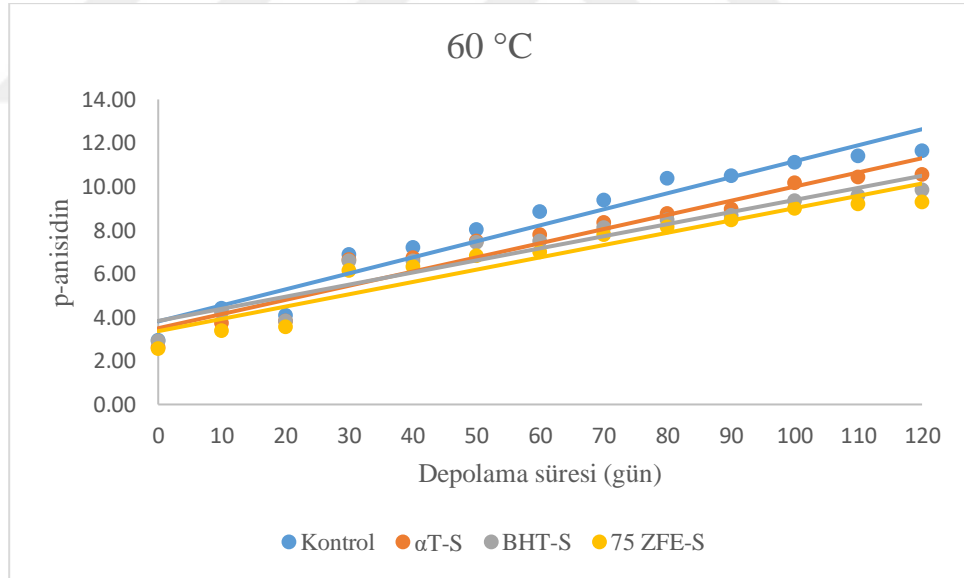


Şekil 4.6. C grubu (80 °C) sadeyağ örneklerine ait peroksit değerleri

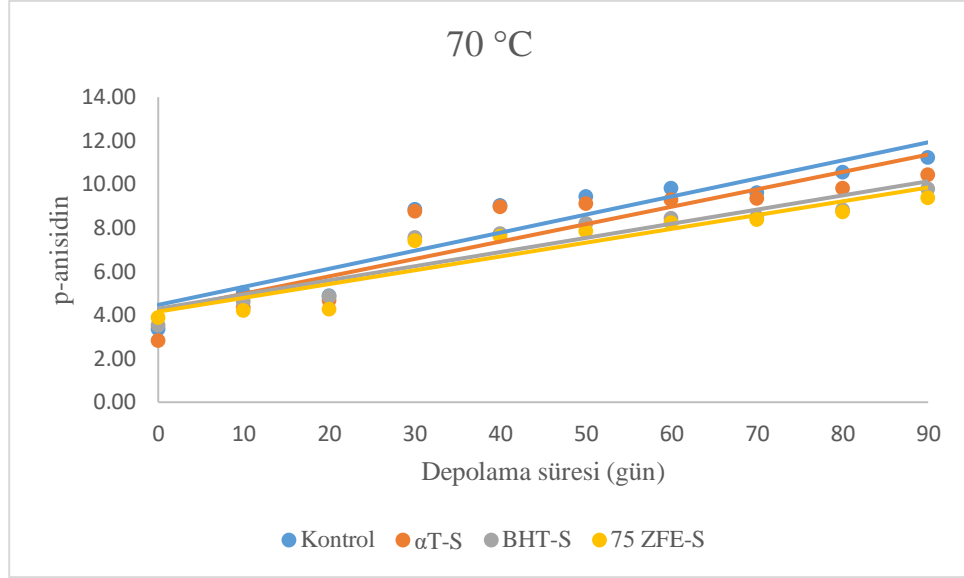
4.2.7.p-Anisidin

p-anisidin değeri, lipid oksidasyonu sonucu peroksitlerin parçalanmasıyla oluşan ikinci parçalanma ürünleri olarak da ifade edilen 2-alkenaller ve 2,4 - dienaller gibi aldehitlerin bir göstergesidir (Kohli ve ark., 2024). Farklı sıcaklıklarda depolanan sadeyağ örneklerinin *p*-anisidin değerlerine ait grafikler Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da sunulmuştur. A, B ve C grubu sadeyağ örneklerinde depolamanın başlangıcında örneklerin ortalama *p*-anisidin değerleri sırasıyla 2.77, 3.41 ve 3.43 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, depolama periyodunun sonunda çok önemli ölçüde ($p < 0.01$) artarak sırasıyla 10.34, 10.23 ve 10.35 değerine yükseldiği tespit edilmiştir. A ve B grubu sadeyağ örneklerinin depolama süresi sonunda en yüksek *p*-anisidin değeri kontrol örneğinde tespit edilmiş, bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir. C grubu sadeyağ örneklerinde ise depolama periyodu sonunda en yüksek *p*-anisidin değeri kontrol örneğinde tespit edilirken bunu sırasıyla 75 ZFE-S, BHT-S ve α T-S örnekleri izlemiştir. Antioksidan içermemesi nedeniyle, farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerde en yüksek *p*-anisidin değerinin kontrol örneğinde belirlenmesi beklenen bir durumdur. A grubu örneklerden kontrol örneğinde depolama periyodunun son gününe kadar artış göstermiş ve diğer üç örneğe göre de daha yüksek

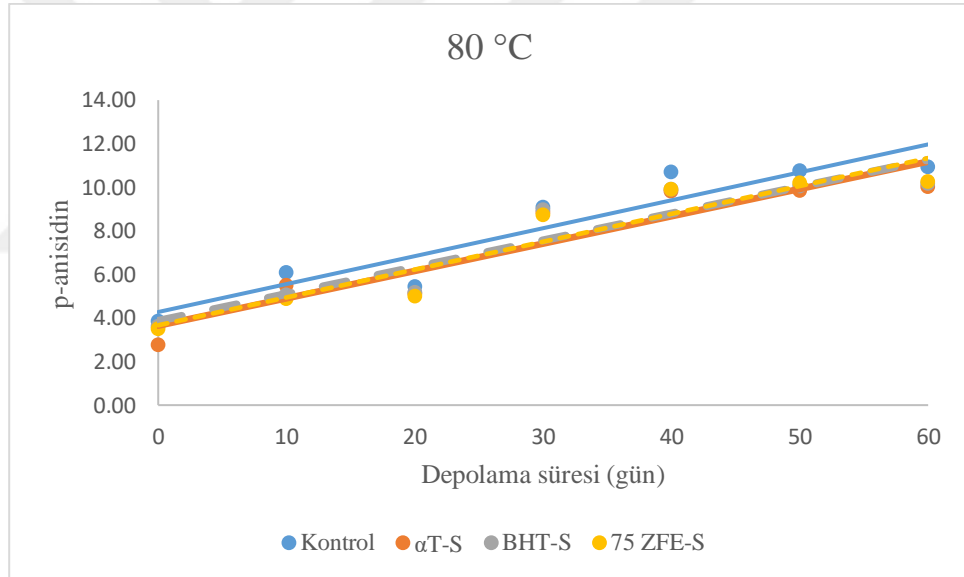
bulunmuştur. A grubu örneklerde depolamanın sonunda her ne kadar rakamsal olarak ZFE-S'nin p -anisidin değeri, BHT-S örneğinin p -anisidin değerine yakın olsa da istatistiksel olarak tüm örnekler farklı grupta sınıflandırılmış ($p < 0.01$). Depolama süresinin sonunda B grubu örneklerden ZFE içeren sadeyağ örneğinin p -anisidin değeri, kontrol ve α T-S örneklerinden istatistiksel olarak çok düşük ($p < 0.01$), BHT-S örneğine çok yakın p -anisidin değerine sahip olduğu için istatistiksel olarak aynı grupta sınıflandırılmıştır. Depolama süresinin sonunda A ve B grubu örneklerin p -anisidin değerleri; Kontrol $>$ α T-S $>$ BHT-S $>$ ZFE-S şeklinde sıralanmaktadır. Depolama süresinin sonunda C grubu örneklerden ZFE-S örneğinin p -anisidin değeri kontrol örneğine göre istatistiksel olarak çok düşük ($p < 0.01$) olduğu tespit edilmiştir. Her ne kadar Şekil 4.9'da depolama süresinin sonunda C grubu örneklerden ZFE-S örneğinin p -anisidin değeri, α T-S ve BHT-S örneklerinin p -anisidin değerine rakamsal olarak yakın görünse de istatistiksel olarak bu değerlerden daha yüksek olduğu ($p < 0.01$) tespit edilmiştir. Kısaca ifade etmek gerekirse depolama periyodunun sonunda C grubu örneklerin p -anisidin değerleri; Kontrol $>$ ZFE-S $>$ BHT-S $>$ α T-S olarak sıralanmaktadır.



Şekil 4.7. A grubu (60 °C) sadeyağ örneklerine ait p -anisidin değerleri



Şekil 4.8. B grubu (70 °C) sadeyağ örneklerine ait *p*-anisidın değerleri



Şekil 4.9. C grubu (80 °C) sadeyağ örneklerine ait *p*-anisidın değerleri

4.2.8.Farklı sıcaklıklarda depolanan sadeyağ örneklerinin oksidasyon parametrelerinin kinetik modellenmesi

4.2.8.1.Serbest yağ asitliği oluşum kinetiğinin modellenmesi

Serbest yağ asitliği oluşum kinetiğine ait oluşturulan sıfırıncı ve birinci dereceden reaksiyon kinetiği modellerinin reaksiyon denklemlerini ve R^2 değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü üzere tüm örneklerin serbest yağ

asitliği oluşum kinetiğine ait regresyon katsayısı değeri (R^2), birinci dereceden reaksiyon kinetiğine kıyasla, sıfıncı dereceden reaksiyon kinetiğinde daha yüksek bulunmuş ve bu sebeple sıfıncı dereceden kinetik modele daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Sıfıncı dereceden kinetik modelde reaksiyon hız sabitinin birimi “konsantrasyon/süre” olduğu için reaksiyon hızı, sabit bir gözlem oranına sahiptir ve reaktanların konsantrasyonuna bağlı değildir. Kısaca sıfıncı dereceden kinetik modelde reaktan konsantrasyonuna bağlı olmaksızın birim zamanda aynı miktarda madde oluşur ya da parçalanır diyebiliriz.

Sıfıncı dereceden kinetik modeli esas alınarak hesaplanan serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı reaksiyon hız sabitlerinin yer aldığı Çizelge 4.10 incelendiğinde tüm örneklerde reaksiyon hız sabiti değerlerinin sıcaklığın artmasıyla birlikte artması, serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı en yüksek hız sabiti 60 °C, 70 °C ve 80 °C’de kontrol örneğinde gözlemlenirken; bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir ($p<0.01$).

Çizelge 4.9. Serbest yağ asitliği oluşum kinetiğine ait veriler

Örnek adı	Sıcaklık (°C)	0. Derece		1. Derece	
		Denklem	R^2	Denklem	R^2
Kontrol	60	$y = 0.0235x + 1.2419$	0.9576	$y = 0.0103x + 0.2876$	0.8791
	70	$y = 0.0538x + 1.3719$	0.9738	$y = 0.0176x + 0.4203$	0.8507
	80	$y = 0.0815x + 1.7680$	0.9059	$y = 0.0262x + 0.5135$	0.7460
α T-S	60	$y = 0.0213x + 1.2072$	0.9467	$y = 0.010x + 0.2371$	0.8627
	70	$y = 0.0442x + 1.3445$	0.9415	$y = 0.0164x + 0.3589$	0.8441
	80	$y = 0.0594x + 1.6555$	0.8713	$y = 0.0232x + 0.4265$	0.7197
BHT-S	60	$y = 0.0204x + 1.1747$	0.9685	$y = 0.0097x + 0.2293$	0.8982
	70	$y = 0.0418x + 1.3408$	0.9350	$y = 0.0160 + 0.3442$	0.8389
	80	$y = 0.0523x + 1.6891$	0.8766	$y = 0.0208x + 0.4619$	0.7182
ZFE-S	60	$y = 0.0201x + 1.1603$	0.9741	$y = 0.0096x + 0.2174$	0.9000
	70	$y = 0.0410x + 1.2799$	0.9451	$y = 0.0160x + 0.3183$	0.8586
	80	$y = 0.0488x + 1.8112$	0.7797	$y = 0.0204x + 0.4763$	0.6471

Çizelge 4.10. Serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı hız sabitleri

Örnek adı	Hız Sabiti (k)		
	Sıcaklık (°C)		
	60	70	80
Kontrol	0.0235 ± 0.00^{Ac}	0.0538 ± 0.00^{Ab}	0.0815 ± 0.00^{Aa}
α T-S	0.0213 ± 0.00^{Bc}	0.0442 ± 0.00^{Bb}	0.0594 ± 0.00^{Ba}
BHT-S	0.0204 ± 0.00^{Bc}	0.0418 ± 0.00^{BCb}	0.0523 ± 0.00^{Ca}
ZFE-S	0.0201 ± 0.00^{Bc}	0.0410 ± 0.00^{Cb}	0.0488 ± 0.00^{Da}

Aynı satırda farklı küçük harflerle, aynı sütunda farklı büyük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0.01$).

Çizelge 4.11’de verilen serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler incelendiğinde; en yüksek E_a değeri kontrol örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir ($p<0.01$). Bu sıralama peroksit ve p -anisidin oluşum kinetiğinden farklıdır. Her ne kadar bu çalışmada antioksidan ilave edilen sadeyağ örneklerinde, 60, 70 ve 80 °C’de kontrole göre daha düşük serbest yağ asitliği değerleri tespit edilse de, serbest yağ asitliğinde kontrol örneğinin en yüksek E_a değerine sahip olması, sadeyağa ilave edilen antioksidanların lipid hidrolizinde reaksiyonu yavaşlatmadığını göstermektedir. 60-70 °C ve 70-80 °C’deki reaksiyon hız sabitleri esas alınarak hesaplanan en yüksek Q_{10} değeri, kontrol örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir ($p<0.01$). Bu durum lipid hidrolizini temsil eden serbest yağ asitlerinin oluşum hızında bir değişiklik yapmak için antioksidan ilave edilen sadeyağ örneklerinde kontrole kıyasla daha düşük bir sıcaklık değişiminin etkili olacağını göstermektedir.

Çizelge 4.11. Serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler

Örnek adı	E_a (kJ/mol K)	Q_{10} değeri (60-70°C)	Q_{10} değeri (70-80°C)	R^2
Kontrol	60.87±0.66 ^a	2.28±0.05 ^a	1.51±0.01 ^a	0.97
αT-S	50.43±1.56 ^b	2.07±0.03 ^b	1.35±0.02 ^b	0.95
BHT-S	46.34±0.69 ^{bc}	2.05±0.02 ^b	1.25±0.03 ^c	0.92
ZFE-S	43.82±1.97 ^c	2.05±0.04 ^b	1.19±0.03 ^c	0.90

Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0.01$).

Entalpi değerinin daha yüksek olmasının yanında entropi değerinin daha düşük olması ilgili reaksiyonda düşük reaksiyon hızını veya ilgili reaksiyona karşı yüksek kararlılığı göstermektedir (Ouarouer, 2019). Serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı termodinamik katsayıları içeren Çizelge 4.12 incelendiğinde en yüksek ΔH değeri kontrol örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir ($p<0.01$). Aktivasyon enerjisine benzer olan bu sıralama, bu çalışmada sadeyağa ilave edilen antioksidanların lipid hidrolizinde görülen serbest yağ asitliği oluşumunu yavaşlatmadığını göstermektedir. Benzer şekilde serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı (mutlak değer olarak) en düşük ΔS değeri kontrol örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir ($p<0.01$). Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) açısından ise en yüksek ΔG değeri kontrol

örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir ($p<0.01$). Bu çalışmada kullanılan antioksidan özellik gösteren bileşiklerin sadece yağ ilavesiyle daha düşük negatif entropi ve daha düşük pozitif Gibbs serbest enerji değişimi göstermesi de entalpi değerlerini destekler niteliktedir.

Çizelge 4.12. Serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı termodinamik katsayılar

Örnek adı	Sıcaklık (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	R^2
Kontrol	60	839.31±9.64 ^a	-102.34±1.96 ^a	873.39±8.98 ^a	0.97
	70			874.42±8.96 ^a	
	80			875.44±8.94 ^a	
α T-S	60	688.4±22.5 ^b	-134.46±4.51 ^b	733.16±21.01 ^b	0.95
	70			734.51±20.97 ^b	
	80			735.85±20.92 ^b	
BHT-S	60	629.17±10.04 ^{bc}	-147.03±1.95 ^{bc}	678.13±9.39 ^{bc}	0.92
	70			679.60±9.37 ^{bc}	
	80			681.07±9.35 ^{bc}	
ZFE-S	60	592.7±28.4 ^c	-154.67±5.57 ^c	644.16±26.59 ^c	0.89
	70			645.70±26.53 ^c	
	80			647.25±26.47 ^c	

Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0.01$).

4.2.8.2. Peroksit oluşum kinetiğinin modellenmesi

Peroksit oluşum kinetiğine ait oluşturulan sıfırıncı ve birinci dereceden modellere ait veriler Çizelge 4.13’de verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü üzere tüm örneklerin peroksit oluşum kinetiğine ait R^2 değeri, birinci dereceden reaksiyon kinetiği modeline kıyasla, sıfırıncı dereceden reaksiyon modelinde daha yüksek bulunmuş ve bu sebeple sıfırıncı derecede kinetik modele daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Sıfırıncı dereceden kinetik modeli esas alınarak hazırlanan peroksit oluşumuna bağlı reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.14’de sunulmuştur. Bu çizelgede de görüldüğü üzere sıfırıncı dereceden kinetik modeli açısından tüm örneklerde sıcaklığın artmasıyla birlikte reaksiyon hız sabiti değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum peroksit oluşum hızının sıcaklık arttıkça arttığının bir göstergesidir. Peroksit oluşumuna bağlı en yüksek hız sabiti 60 ve 70 °C’de kontrol örneğinde gözlemlenirken bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir. 80 °C’de ise en yüksek hız sabiti kontrol örneğinde gözlemlenmiş ve bunu sırasıyla BHT-S, ZFE-S ve α T-S örnekleri izlemiştir.

Çizelge 4.13. Peroksit oluşum kinetiğine ait veriler

Örnek adı	Sıcaklık (°C)	0. Derece		1. Derece	
		Denklem	R ²	Denklem	R ²
Kontrol	60	$y = 0.0308x + 0.2415$	0.9853	$y = 0.0212x - 0.8034$	0.8208
	70	$y = 0.0574x + 0.1203$	0.9327	$y = 0.032x - 0.7913$	0.8171
	80	$y = 0.0958x - 0.2902$	0.9215	$y = 0.0567x - 1.2754$	0.8996
α T-S	60	$y = 0.0236x + 0.2695$	0.9785	$y = 0.0201x - 0.9292$	0.8199
	70	$y = 0.0539x - 0.0725$	0.9198	$y = 0.0327x - 0.9848$	0.8751
	80	$y = 0.0606x - 0.2195$	0.9191	$y = 0.0488x - 1.4027$	0.9561
BHT-S	60	$y = 0.0235x + 0.0592$	0.9940	$y = 0.0215x - 1.1849$	0.8925
	70	$y = 0.0249x + 0.3021$	0.9504	$y = 0.0243x - 0.9579$	0.7768
	80	$y = 0.0935x - 0.459$	0.9006	$y = 0.059x - 1.4965$	0.9344
ZFE-S	60	$y = 0.0233x + 0.0856$	0.9872	$y = 0.0202x - 1.0677$	0.9158
	70	$y = 0.0247x + 0.3211$	0.9625	$y = 0.0228x - 0.8635$	0.8088
	80	$y = 0.0909x - 0.3896$	0.9082	$y = 0.0561x - 1.3687$	0.9318

Çizelge 4.14. Peroksit oluşumuna bağlı hız sabitleri

Örnek adı	Hız Sabiti (k)		
	Sıcaklık (°C)		
	60	70	80
Kontrol	0.0308±0.00 ^{Ac}	0.0574±0.06 ^{Ab}	0.0958±0.00 ^{Aa}
α T-S	0.0236±0.00 ^{Bc}	0.0539±0.00 ^{Bb}	0.0606±0.00 ^{Da}
BHT-S	0.0235±0.00 ^{Bb}	0.0249±0.00 ^{Cb}	0.0935±0.01 ^{Ba}
ZFE-S	0.0233±0.00 ^{Bc}	0.0247±0.00 ^{Cb}	0.0909±0.00 ^{Ca}

Aynı satırda farklı küçük harflerle, aynı sütunda farklı büyük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (p<0.01).

Sıfırıncı dereceden kinetik modeli esas alınarak hazırlanan peroksit oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler ise Çizelge 4.15’de sunulmuştur. Arrhenius eşitliği, sıcaklığın reaksiyon oluşum hızına etkisini göstermekte ve reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmaktadır (Darmawan ve ark., 2023). Bu tez çalışmasında en yüksek E_a değeri BHT-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla ZFE-S, kontrol ve α T-S örnekleri izlemiştir (p<0.01). BHT-S ve ZFE-S’nin kontrole kıyasla daha yüksek E_a değerine sahip olması, sadece ilave edilen BHT ve ZFE’nin lipid oksidasyonunu yavaşlatarak peroksit oluşumunu azalttığını göstermektedir. Öte yandan her ne kadar α -tokoferol eklenen sadece yağın peroksit değeri rakamsal olarak kontrol örneğine kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmesi, α -tokoferolün antioksidan etkisinin reaksiyon kinetiği

açısından zayıf olduğunu göstermektedir. Reaksiyon hız sabitleri kullanılarak hesaplanan Q_{10} değeri, reaksiyon sıcaklığındaki her 10 °C' lik artışın reaksiyon hızını ne oranda etkilediğini gösteren bir parametredir (Darmawan ve ark., 2023). Bu çalışmada 60-70 °C'deki reaksiyon hız sabitleri esas alınarak hesaplanan en yüksek Q_{10} değeri, α T-S örneğinde gözlemlenmiş ve bunu sırasıyla kontrol>BHT-S=ZFE-S örnekleri izlemiştir ($p<0.01$). Öte yandan 70-80 °C'deki reaksiyon hız sabitleri esas alınarak hesaplanan en yüksek Q_{10} değeri ise BHT-S örneğinde gözlemlenirken bunu sırasıyla ZFE-S, kontrol ve α T-S örneği izlemektedir ($p<0.01$). Q_{10} değeri arttıkça reaksiyon hızındaki değişikliği tetiklemek için gerekli olan sıcaklık değişiminin de artması beklenmektedir (Farhoosh ve ark., 2008). Bu durumda 60-70 °C aralığında α T-S örneğinin lipid oksidasyonunun peroksit oluşum hızında bir değişiklik yapmak için kontrole kıyasla daha yüksek bir sıcaklık değişiminin etkili olacağını göstermektedir. Öte yandan 70-80 °C aralığında ise BHT ve ZFE'nin peroksit oluşum hızında bir değişiklik yapmak için kontrole kıyasla daha yüksek bir sıcaklık değişiminin etkili olacağını göstermektedir. Ayrıca peroksit oluşumunun sıcaklığa bağımlılığı, BHT ve ZFE içeren sadeyağ örneklerinde kontrole kıyasla daha az olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.15. Peroksit oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler

Örnek adı	E_a (kJ/mol K)	Q_{10} değeri (60-70°C)	Q_{10} değeri (70-80°C)	R^2
Kontrol	55.54±0.39 ^b	1.86±0.03 ^b	1.67±0.02 ^b	0.99
αT-S	46.41±0.28 ^c	2.28±0.01 ^a	1.12±0.01 ^c	0.85
BHT-S	66.79±0.46 ^a	1.06±0.01 ^c	3.76±0.09 ^a	0.77
ZFE-S	65.99±0.72 ^a	1.06±0.02 ^c	3.68±0.02 ^a	0.77

Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0.01$).

Reaksiyon hız sabitleri ve sıcaklık değerleri kullanılarak çizilen grafikler üzerinden hesaplanan peroksit oluşumuna bağlı termodinamik katsayılar Çizelge 4.16'da verilmiştir. Entalpi değerinin tüm örneklerde pozitif olması, lipid oksidasyonuna bağlı peroksit oluşum reaksiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Depolama sıcaklığının artmasıyla reaksiyon hız sabitinin artması da peroksit oluşum reaksiyonunun endotermik olduğunu desteklemektedir. Bu tez

çalışmasında peroksit oluşumuna bağlı en yüksek ΔH değeri, BHT-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla ZFE-S, kontrol ve αT -S örnekleri izlemiştir ($p < 0.01$). Bu durum da aktivasyon enerjisinde olduğu gibi sadece katılan BHT ve ZFE'nin lipid oksidasyonunu yavaşlatarak peroksit oluşumunu azalttığını göstermektedir. Pozitif entalpi değerlerine karşılık negatif entropi değerlerinin tespit edilmesi, kendiliğinden gelişmeyen bir reaksiyona işaret etmektedir. Nitekim lipid oksidasyonun; otokatalitik olarak (kendiliğinden gerçekleşen) gerçekleşebileceği belirtildiği gibi çoğunlukla sıcaklık, ışık, ağır metaller gibi çeşitli çevresel faktörlerin etkisiyle katalizlenen bir reaksiyon olarak tanımlanması da bu durumu desteklemektedir. Bu tez çalışmasında ise sıcaklığın etkisiyle lipid oksidasyonunun katalizlenerek gerçekleştiği düşünülmekte ve bu sebeple daha çok kendiliğinden gelişmeyen bir reaksiyona işaret etmektedir. Bu tez çalışmasında peroksit oluşumuna bağlı mutlak değer olarak en düşük ΔS değeri BHT-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla ZFE-S, kontrol ve αT -S örnekleri izlemiştir ($p < 0.01$). Bu durum da BHT ve ZFE'nin sadece ilavesiyle lipid oksidasyonuna bağlı peroksit oluşumunda serbest radikallerle yarışa girerek lipid oksidasyon reaksiyonu geciktirdiğini göstermektedir. Aynı zamanda bu durum antioksidan ilavesiyle lipid oksidasyonuna bağlı peroksit oluşumunu daha kompleks hale geldiğini de göstermektedir. Son olarak tüm sadece örneklerinde Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG) pozitif olması, lipid oksidasyonuna bağlı peroksit oluşum reaksiyonunun endergonik yani ileri yönde kendiliğinden ilerlemeyen/gelişmeyen bir reaksiyon olduğunu, diğer bir deyişle ters yönde kendiliğinden gerçekleşerek daha fazla tepkimeye giren madde olduğunu göstermektedir. Başka bir ifadeyle sadece lipid oksidasyonun gerçekleşmesi için bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Bu durum entalpi değerleriyle elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Bu tez çalışmasında sadece örneklerinin yüksek sıcaklıklarda (60, 70 ve 80 °C) depolanmasının, lipid oksidasyonunda peroksit oluşumu için eşik enerjisinin aşılması reaksiyonu hızlandırdığını göstermektedir. Çalışmada peroksit oluşumuna bağlı en yüksek ΔG değeri BHT-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla ZFE-S, kontrol ve αT -S örnekleri izlemiştir ($p < 0.01$).

Çizelge 4.16. Peroksit oluşumuna bağlı termodinamik katsayılar

Örnek adı	Sıcaklık (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	R^2
Kontrol	60	762.21±5.65 ^b	-116.51±1.13 ^b	800.01±5.27 ^b	0.99
	70			802.17±5.26 ^b	
	80			803.34±5.25 ^b	
α T-S	60	630.11±4.01 ^c	-145.32±0.81 ^c	678.50±3.74 ^c	0.84
	70			619.95±3.74 ^c	
	80			681.40±3.73 ^c	
BHT-S	60	924.99±6.68 ^a	-86.83±1.31 ^a	953.90±6.24 ^a	0.75
	70			954.77±6.23 ^a	
	80			955.64±6.21 ^a	
ZFE-S	60	913.51±10.42 ^a	-89.28±2.09 ^a	943.24±9.72 ^a	0.75
	70			944.13±9.70 ^a	
	80			945.03±9.68 ^a	

Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (p<0.01).

4.2.8.3. *p*-Anisidin oluşum kinetiğinin modellenmesi

p-anisidin oluşum kinetiğine ait oluşturulan sıfırcı ve birinci dereceden reaksiyon kinetiği modellerine ait veriler Çizelge 4.17’de verilmiştir. Peroksit oluşum kinetiği modellerin R^2 değerleri incelendiğinde; tüm örneklerde *p*-anisidin değerlerinin sıfırcı dereceden reaksiyon kinetik modeline daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Sıfırcı dereceden kinetik modeli esas alınarak hazırlanan *p*-anisidin oluşumuna bağlı reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4.18’de sunulmuştur. Sıfırcı dereceden reaksiyon kinetik modelinde reaksiyon hız sabiti değerlerinin tüm örneklerde sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum *p*-anisidin oluşum hızının bu çalışmada kullanılan sıcaklık aralığında, sıcaklık artışına bağlı olarak arttığının bir göstergesidir. *p*-anisidin oluşumuna bağlı en yüksek hız sabiti 60 °C’de kontrol örneğinde gözlemlenirken, bunu sırasıyla α T-S, ZFE-S ve BHT-S olarak izlemiştir (p<0.01). 70 °C’de bu sıralama en yüksekten en düşüğe kontrol, α T-S, BHT-S ve ZFE-S şeklinde iken; 80 °C’de bu sıralama kontrol, ZFE-S α T-S ve BHT-S şeklinde sıralanmaktadır (p<0.01).

Çizelge 4.17. *p*-anisidin oluşum kinetiğine ait veriler

Örnek adı	Sıcaklık (°C)	0. Derece		1. Derece	
		Denklem	R ²	Denklem	R ²
Kontrol	60	$y = 0.0735x + 3.8120$	0.9561	$y = 0.0105x + 1.3982$	0.8558
	70	$y = 0.0829x + 4.4663$	0.8494	$y = 0.012x + 1.4981$	0.7847
	80	$y = 0.1282x + 4.2747$	0.8838	$y = 0.0187x + 1.4546$	0.8246
α T-S	60	$y = 0.065x + 3.4990$	0.9279	$y = 0.0104x + 1.3009$	0.8388
	70	$y = 0.0798x + 4.1809$	0.7989	$y = 0.0127x + 1.4013$	0.7415
	80	$y = 0.1255x + 3.6490$	0.8640	$y = 0.0203x + 1.3073$	0.8075
BHT-S	60	$y = 0.0555x + 3.8362$	0.9120	$y = 0.009x + 1.3714$	0.8264
	70	$y = 0.065x + 4.2924$	0.8783	$y = 0.0102x + 1.4691$	0.8243
	80	$y = 0.1231x + 3.8702$	0.8803	$y = 0.0183x + 1.4035$	0.8567
ZFE-S	60	$y = 0.0565x + 3.3631$	0.9270	$y = 0.0099x + 1.2445$	0.8280
	70	$y = 0.0633x + 4.1566$	0.8609	$y = 0.0102x + 1.4422$	0.8150
	80	$y = 0.1279x + 3.6655$	0.8925	$y = 0.0181x + 1.4062$	0.8680

Çizelge 4.18. *p*-anisidin oluşumuna oluşumuna bağlı hız sabitleri

Örnek adı	Hız Sabiti (k)		
	Sıcaklık (°C)		
	60	70	80
Kontrol	0.0735±0.00 ^{Ac}	0.0829±0.00 ^{Ab}	0.1282±0.01 ^{Aa}
α T-S	0.0650±0.00 ^{Bc}	0.0798±0.00 ^{Ab}	0.1255±0.00 ^{Aa}
BHT-S	0.0555±0.00 ^{Cb}	0.0650±0.00 ^{Bb}	0.1231±0.00 ^{Aa}
ZFE-S	0.0565±0.00 ^{Cb}	0.0633±0.00 ^{Bb}	0.1279±0.00 ^{Aa}

Aynı satırda farklı küçük harflerle, aynı sütunda farklı büyük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır (p<0.01).

p-anisidin değeri, lipid oksidasyonunun ikinci basamağında peroksitlerin parçalanmasıyla oluşan karbonilli bileşiklerin (aldehitler, 2-alkenler vs.) düzeyini göstermektedir. Bu tez çalışmasında *p*-anisidin oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler (Çizelge 4.19) incelendiğinde en yüksek E_a değeri ZFE-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla BHT-S, α T-S ve kontrol örnekleri izlemiştir (p<0.01). Bu sıralama sadeyağda ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu azaltmada en etkili antioksidanın ZFE'nin olduğunu ve bunu sırasıyla BHT ve α T-S'nin izlediğini göstermektedir. Bu çalışmada *p*-anisidin değeri için 60-70 °C'deki reaksiyon hız sabitleri esas alınarak hesaplanan en yüksek Q₁₀ değeri, α T-S örneğinde gözlemlenirken bunu sırasıyla BHT-S>kontrol>ZFE-S örnekleri izlemiştir, ancak örnekler arasında görülen bu farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır

($p > 0.01$). Öte yandan 70-80 °C'deki reaksiyon hız sabitleri esas alınarak hesaplanan en yüksek Q_{10} değeri ise ZFE-S örneğinde gözlemlenirken, bunu sırasıyla BHT-S > α T-S ve kontrol örneği izlemektedir ($p < 0.01$). Bu durum 60-70 °C aralığında α T-S ve BHT-S örneklerinin lipid oksidasyonunda görülen ikincil parçalanma ürünlerinin oluşum hızında bir değişiklik yapmak için kontrole kıyasla daha yüksek bir sıcaklık değişiminin etkili olacağını göstermektedir. Öte yandan 70-80 °C aralığında ise ZFE-S, BHT-S ve α T-S örneklerinin lipid oksidasyonunda görülen ikincil parçalanma ürünlerinin oluşum hızında bir değişiklik yapmak için kontrole kıyasla daha yüksek bir sıcaklık değişiminin etkili olacağını göstermektedir. Ayrıca en yüksek sıcaklık değişiminin ZFE-S örneğinde görülmesi, ZFE'nin BHT ve α T'ye göre lipid oksidasyonunda görülen ikincil parçalanma ürünlerinin oluşum hızında daha etkili olduğunu göstermektedir. Bunlara ilaveten bu durum antioksidan ilave edilen sadeyağ örneklerinde lipid oksidasyonunda ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumunun sıcaklığa bağımlılığının kontrole kıyasla daha az olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.19. *p*-anisidin oluşumuna bağlı Arrhenius grafiğine ait veriler

Örnek adı	E_a (kJ/mol K)	Q_{10} değeri (60-70°C)	Q_{10} değeri (70-80°C)	R^2
Kontrol	27.04±0.13 ^b	1.13±0.02 ^a	1.55±0.02 ^b	0.89
αT-S	32.08±0.72 ^{ab}	1.23±0.07 ^a	1.57±0.06 ^b	0.95
BHT-S	38.72±3.60 ^a	1.17±0.12 ^a	1.89±0.05 ^a	0.88
ZFE-S	39.69±2.63 ^a	1.12±0.07 ^a	2.02±0.02 ^a	0.84

Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p < 0.01$).

Reaksiyon hız sabitleri ve sıcaklık değerleri kullanılarak çizilen grafikler üzerinden hesaplanan *p*-anisidin oluşumuna bağlı termodinamik katsayılar Çizelge 4.20'de verilmiştir. Bu çalışmada *p*-anisidin oluşumuna bağlı en yüksek ΔH değeri ZFE-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla BHT-S, α T-S ve kontrol örneği izlemiştir ($p < 0.01$). Bu sıralama aktivasyon enerjisinde olduğu gibi sadeyağa katılan antioksidanların lipid oksidasyonunda görülen ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumunu azalttığını göstermektedir. Bu tez çalışmasında lipid oksidasyonunda görülen ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumuna bağlı (mutlak değer olarak) en düşük ΔS değeri ZFE-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla BHT-S, α T-S ve kontrol

örnekleri izlemiştir ($p<0.01$). Bu sıralama da lipid oksidasyonunda görülen ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumunda sırasıyla ZFE, BHT ve αT 'nin etkili olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu durum sadeyağa antioksidan ilavesiyle lipid oksidasyonunun yavaşlayarak lipid oksidasyonuna bağlı ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumunun daha kompleks hale geldiğini de göstermektedir. Tüm sadeyağ örneklerinde Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG) pozitif olması, lipid oksidasyonuna bağlı ikincil parçalanma ürünlerinin oluşum reaksiyonunun endergonik yani ileri yönde kendiliğinden ilerlemeyen/gelişmeyen bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Bu tez çalışmasında lipid oksidasyonuna bağlı ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumuna bağlı en yüksek ΔG değeri ZFE-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla BHT-S, αT -S ve kontrol örnekleri izlemiştir ($p<0.01$). Bu sıralama da entalpi değerlerini destekler niteliktedir.

Çizelge 4.20. *p*-anisidin oluşumuna bağlı termodinamik katsayılar

Örnek adı	Sıcaklık (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	ΔG (kJ/mol)	R^2
Kontrol	60			414.96±1.75 ^c	0.87
	70	349.90±1.86 ^b	-195.37±0.34 ^b	416.91±1.74 ^c	
	80			418.86±1.74 ^c	
αT -S	60			483.21±9.72 ^b	0.94
	70	422.88±10.37 ^{ab}	-181.17±1.93 ^{ab}	485.02±9.70 ^b	
	80			486.84±9.69 ^b	
BHT-S	60			573.15±48.55 ^a	0.86
	70	518.90±52.10 ^a	-162.88±10.68 ^a	574.78±48.45 ^a	
	80			576.41±48.34 ^a	
ZFE-S	60			586.18±35.38 ^a	0.83
	70	532.90±38.00 ^a	-159.98±7.92 ^a	587.78±35.30 ^a	
	80			589.38±35.22 ^a	

Aynı sütunda farklı küçük harflerle gösterilen değerler istatistiksel olarak birbirinden farklıdır ($p<0.01$).

5.TARTIŞMA

5.1. Zahter ve Zahter Fenolik Ekstraktının Bazı Özellikleri

5.1.1. Renk değerleri

Çalışmamızda elde edilen sonuçlardan farklı olarak gölgede kurutulan Karabaş kekiğinin (*Thymbra spicata* L.) L^* , a^* ve b^* değerleri sırasıyla 39.12,-1.19 ve 11.39; güneşte kurutulan örneğin L^* , a^* ve b^* değerleri sırasıyla 36.10, 2.63, 12.64; etüvde kurutulan kekiğin L^* , a^* ve b^* değerleri ise 34.58, 2.07 ve 9.15 olarak bildirilmiştir (Sarıhan, 2019). Bu değerler ile karşılaştırıldığında çalışmamızda gölgede kurutulan ve etüvde kurutulan zahterin L^* , a^* ve b^* değerleri Karabaş kekiğinden daha yüksek bulunmuştur. Bunun başlıca sebebinin zahter cinsinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

5.1.2. Toplam fenolik madde

Bu tez çalışmasında dondurularak kurutulan zahter fenolik ekstraktının TFM değerine benzer ve en yakın sonuç, Yılmaz ve ark. (2019) tarafından bulunmuştur. Bu araştırmacılar, ultrasonik destekli ekstraksiyon ile elde ettiği Zahter (*Thymbra spicata* var. *spicata*) fenolik ekstraktında TFM'yi 48.60 mg GAE/g, klasik çözücü ekstraksiyon yöntemiyle elde ettiği zahter fenolik ekstraktında ise TFM'yi 31.02 mg GAE/g olarak tespit etmişlerdir. Ertürk ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada ise *Thymbra spicata* ekstraktında TFM'nı 969.53 mg GAE/100g örnek olarak bildirilmiştir. Bener (2019) yaptığı çalışmada zahterden elde ettiği mikrodalga destekli etanol ekstraktında TFM'nı 0.238-1.004 (mmol TR/g-kurutulmuş numune (DS)). Uğurtay ve Karaoğul (2022) tarafından yapılan çalışmada kekik suyunda TFM'nı 628.99 mg GAE/kg ve kekik ekstraktında TFM'nı 766.98 mg GAE/kg olarak bulmuşlardır. Şengün ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada zahter ekstraktının TFM'nı 1350 $\mu\text{g GAE g}^{-1}$ ve zahterin uçucu yağının TFM'nı 3440 $\mu\text{g GAE g}^{-1}$ olarak bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ise *Thymbra spicata* L.'nin daha yüksek TFM'na (110 mg GAE/g) sahip olduğu bildirilmiştir (Çelik ve ark., 2021). Çalışmamızda zahter bitkisinin toplam fenolik madde değerinin diğer çalışmalardan farklı çıkması zahterin yöresine, hasat edilme zamanına, ekstraktın elde edilme şartına bağlı olduğu düşünülmektedir.

5.1.3. Antioksidan kapasite

5.1.3.1. DPPH radikal indirgeme kapasitesi

Çalışmamızda elde edilen sonuçlardan farklı olarak, Yılmaz ve ark. (2019) ultrasonik destekle elde edilen zahter ekstraktında DPPH radikali indirgeme kapasitesini 90.02 mg TE/g kuru bitki, klasik çözücü ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ekstraktta ise bu değeri 68.08 mg TE/g kuru bitki olarak bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada ise DPPH radikal süpürücü etki bakımından *Thymbra spicata* L. var. *spicata* etanol ekstraktının IC₅₀ değerinin 16.91 µg/mL olduğu ifade edilmiştir (Eruygur ve ark., 2017). Bener (2019) yaptığı çalışmada zahter ekstraktında DPPH radikal inhibisyonunu 0.064-0.396 mmol Troloks/g kurumadde olarak bildirilmiştir. Uğurtay ve Karaoğul (2022), kekik suyunda DPPH radikali indirgeme değerini değerini %85.28 bulurken, kekik ekstraktında %74.85 olarak bulmuşlardır. Öte yandan aynı çalışmada DPPH radikal indirgeme kapasitesi kekik suyunda 122.99 mg TEAC/kg, kekik ekstraktında ise 177.48 mg TEAC/kg olarak ifade edilmiştir. Şengün ve ark. (2021), yaptıkları çalışmada *T. spicata* L. ekstraktının DPPH değeri %50.51 bulunurken, *T. spicata* L.'nin uçucu yağının DPPH değeri %93.61 olarak bulunmuştur. Başka bir çalışmada ise DPPH radikalinin %50'sini inhibe eden *Thymbra spicata* ekstraktı konsantrasyonu (IC₅₀) 8.79 µmol TE/g olarak ifade edilmiştir (Çelik ve ark., 2021). Sonuçlara arasındaki bu farklılıkların kurutma şartlarına ve fenolik ekstraktın elde edilme koşullarına bağlı olduğu düşünülmektedir.

5.1.3.2. Cu⁺² iyonu indirgeme

Çalışmamızda elde edilen sonuçlardan farklı olarak Çelik ve ark. (2021), tarafından yapılan çalışmada *Thymbra spicata* ekstraktının CUPRAC değeri 3046.00 µmol TE/g olarak tespit edilmiştir. Öte yandan Bener (2019) mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde ettiği zahter ekstraktında Cu⁺² radikali indirgeme kapasitesini en düşük 0.104 mmol Troloks/g Kurumadde (104 µmol TE/g), en yüksek 0.735 mmol Troloks/g kurumadde (735 µmol TE/g) olarak bildirmiştir. Çalışmamızda dondurarak kurutulan zahter örneğinin Cu⁺² radikali indirgeme kapasitesinin, Bener (2019) yaptığı çalışmada mikrodalga destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde ettiği zahter ekstraktında tespit ettiği en yüksek Cu⁺² radikali indirgeme kapasitesine yakın olduğu görülmektedir. Bu durum ultrason destekli ekstraksiyonun mikrodalga

ekstraksiyon ile yakın verimde çalıştığını göstermektedir. Çelik ve ark. (2021) Cu^{+2} iyonunun %50'sini inhibe eden *Thymbra spicata* fenolik ekstraktı konsantrasyonunun (IC_{50}) 3040 μM Troloks/g olduğunu ifade etmişlerdir. Cu^{+2} indirgeme radikali değerinin ekstrakta bağlı olarak değişiklik gösterdiği düşünülmektedir.

5.1.3.3. ABTS⁺ radikal indirgeme kapasitesi

Uğurtay ve Karaoğul (2022) mikrodalga destekli ekstraksiyonda elde edilen kekik (*Thymbra spicata*) ekstraktında ABTS⁺ radikale karşı inhibisyon değerini %98.85, maserasyon yöntemiyle elde edilen kekik suyunda ABTS⁺ radikale karşı inhibisyon değerini ise %83.90 olarak bildirmişlerdir. Aynı çalışmada araştırmacılar, ABTS⁺ radikali indirgeme kapasitesini troloks eşdeğeri cinsinden (TE) kekik suyunda 31.30 mg TE/kg, kekik ekstraktında ise 97.75 mg TE/kg olarak ifade etmişlerdir. Eruygur ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada ise ABTS⁺ radikalinin %50'sini inhibe eden *Thymbra spicata* fenolik ekstraktı konsantrasyonunun (IC_{50}) 5.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ olduğunu bildirmişlerdir. Şengün ve ark. (2021), *T. spicata* L. ekstraktının ABTS⁺ radikal indirgeme kapasite değerini %91.89 bulurken, *T. spicata* L.'nin uçucu yağının ABTS⁺ radikal indirgeme kapasitesini %98.28 olarak bildirmişlerdir. ABTS⁺ radikal indirgeme kapasitesi değerinin; hammadde yetiştirme koşulları, hasat mevsimi gibi dış etkenler ile ekstraksiyon yöntemi ve çözücü türü gibi etkenlere bağlı olarak değişiklik gösterdiği düşünülmektedir.

5.1.3.4. Fe^{+3} iyonu indirgeme metodu

Çalışmamızda elde edilen sonuçlara benzer şekilde Yılmaz ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada ultrasonik destekle yapılan ekstraksiyon işleminde elde edilen ekstrakta FRAP değeri 91.65 mg TE, klasik çözücü ekstraksiyon yöntemiyle elde ettiği ekstrakta FRAP değerini 62.13 mg TE olarak bulmuşlardır. Çelik ve ark. (2021) zahterde Fe^{+3} iyonunun %50'sini inhibe eden *Thymbra spicata* fenolik ekstraktı konsantrasyonunun (IC_{50}) 193 $\mu\text{mol}/\text{L}$ Troloks/g olduğunu bildirmişlerdir. Ertürk ve ark. (2017) ise *Thymbra spicata* ekstraktının FRAP değerini 15.106 $\mu\text{mol TE}/100$ g olarak bildirmişlerdir. Fe^{+3} indirgeme metodu değerinin; hammadde yetiştirme koşulları, hasat mevsimi gibi dış etkenler ile ekstraksiyon yöntemi ve çözücü türü gibi etkenlere bağlı olarak değişiklik gösterdiği düşünülmektedir.

5.2.Sadeyağın Bazı Fizikokimyasal Özellikleri

5.2.1. Kurumadde

Yapılan bir çalışmada, starter kültür ilave edilerek üretilen ve kültür ilave edilmeden yapılan tereyağı örneklerinde yağsız kurumadde oranını sırasıyla 0.92 ± 0.44 ve 1.27 ± 0.28 ; muadil sadeyağ örneklerinde ise bu oranları 0.15 ± 0.12 ve 0.76 ± 0.04 olarak bildirilmiştir (Demir, 2022). Başka bir çalışmada ise kurumadde oranı tereyağında %68.50-90.19, sadeyağda ise %97.45-99.78 olarak hesaplanmıştır (Sevmiş, 2019). Çalışmamızda elde edilen sonuçlara benzer şekilde Yokuş (2018) yaptığı çalışmada koyun sütünden elde edilen Şanlıurfa sadeyağlarının kurumadde oranı %98.17-99.94 olarak bulurken, inek sütünden üretilen Şanlıurfa sadeyağlarının kurumadde oranları %98.03-99.91 olarak bildirilmiştir. Benzer şekilde Kamacı (2021) yaptığı çalışmada tereyağından elde edilen Şanlıurfa sadeyağında kurumadde oranını %96.90-99.73; Özdemir (2022) Şanlıurfa sadeyağı karışımlarının kurumadde değerlerini %99.63-%99.95 olarak bildirmiştir. Araştırmada kullanılan Şanlıurfa Sadeyağının kurumadde değerinin Sevmiş (2019), Yokuş (2018), Kamacı (2021) ve Özdemir (2019) tarafından bildirilen aralıkta olduğu saptanmıştır.

5.2.2. Renk analiz sonuçları

Çalışmamızda elde edilen sonuçlardan farklı olarak Çelik ve ark. (2020) yaptıkları bir çalışmada sadeyağda L^* değerini 68.116, a^* değerini-2.664 ve b^* değerini ise 8.341 olarak bildirmişlerdir. Özdemir (2022) ise yaptığı çalışmada inek ve koyun sadeyağ karışımlarının L^* değerlerini 81.72 ve 82.94; a^* değerlerini-3.25 ve 2.68 ve b^* değerlerini ise 12.71- 27.18 olarak bildirmiştir. Araştırmada kullanılan Şanlıurfa Sadeyağının renk değerleri literatür ile farklılık göstermektedir. Bu farklılığın nedeninin Şanlıurfa Sadeyağı üretiminde kullanılan İvesi ırkı koyun sütünden, üretim yapılırken oluşan farklılıklardan ve uygulanan ısı işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2.3.Sadeyağın indüksiyon süresi ve raf ömrünün belirlenmesi

Çalışmamızda elde edilen sonuçlara benzer şekilde Çelik ve ark. (2020) Şanlıurfa sadeyağında indüksiyon süresini (saat) 5.75 saat olarak bildirmişlerdir. Yağcı ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada kara kekik (*Thymbra spicata*) uçucu yağını farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarda mısır yağına ilave ederek indüksiyon

süresini inceleyerek 90 ve 100 °C'de indüksiyon sürelerinin arttırdığı sonucunu bildirmişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada *Thymbra spicata* uçucu yağının kontrol yağ örneklerine kıyasla hem palm (1.8) hem de mısır (2.1) yağlarının indüksiyon süresini uzattığı sonucuna varılmıştır (Yağcı ve ark., 2012). Darmawan ve ark. (2023) Borneo'ya özgü ve geleneksel bir tereyağı olan Tengkwang tereyağına askorbik asit, tokoferol ve lignin gibi antioksidanları ekleyerek indüksiyon sürelerini ve buna bağlı hesapladıkları tahmini raf ömürlerini incelemişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmada indüksiyon sürelerini kullanarak hesapladıkları oksidasyon stabilite indeksinin antioksidan ilavesiyle arttığını ve Tengkwang tereyağının bir marketin standart sıcaklığı olan 22 °C'de 416 gün kalabileceğini belirtmişlerdir.

5.2.4.Serbest yağ asitliği

Çalışmamızda elde edilen sonuçlardan farklı olarak Raza ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada kontrol tereyağında serbest yağ asitliğini %1.235 oleik asit bulurken BHA ilave edilen tereyağı örneğinde serbest asitlik %0.586 oleik asit olarak bulunmuştur. Başka bir araştırmada ise geleneksel (30 °C'de 6 aylık depolama) olarak krema ile üretilen tereyağı ve doğrudan (30 °C'de 10 aylık depolama) üretilen ghee örneklerinde serbest yağ asitleri aralıkları sırasıyla %0.6-0.9, 0.34-0.35 ve %0.4-0.6 oleik asit olarak bulunmuştur (Kırzıcı ve Javidipour, 2008). Yapılan bir diğer çalışmada (Kumar ve ark., 2016) Ghee örneklerinde serbest yağ asitliğini ortalama %1.26 ve %1.33 oleik asit olarak bulunmuştur. Aditya ve Divya (2018) Guava yapraklarının etil alkol ve sulu ekstraktlarını Ghee'ye ilave ettikleri çalışmada % oleik asit cinsinden serbest asitlik değerlerini kontrol numunesinde %0.22-0.38, alkollü ekstrakt ilave ettikleri sadeyağda %0.22-0.49 ve sulu ekstrakt ilave ettikleri sadeyağda %0.22-0.44 olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada (Taha ve ark., 2022) bahçe teresi uçucu yağı eklenen sadeyağ örneğinde serbest asitlik değeri (% oleik asit cinsinden) 0.25 olarak tespit edilirken, jojoba uçucu yağı eklenen sadeyağ örneğinde serbest asitlik değeri 0.22 olarak bulunmuştur. Genel olarak depolama sonundaki elde edilen serbest asitlik değerleriyle karşılaştırıldığında ilgili literatür çalışmalarında belirtilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Darmawan ve ark. (2023) Borneo'ya özgü ve geleneksel bir tereyağı olan Tengkwang tereyağına askorbik asit, tokoferol ve lignin gibi antioksidanları ekleyerek 4 farklı sıcaklıkta (-5, 5, 24 ve 60 °C) 35 gün süre ile depolamış ve 7 gün periyotlarda peroksit ve asitlik değerlerini

incelemişleridir. Benzer şekilde bu çalışmada araştırmacılar serbest yağ asitliği değerinin depolamanın başlangıcında %4.16 olduğunu ve -5, 5, 24 ve 60 °C’de depolamanın sonunda sırasıyla %6.25, 7.25, 7.47 ve 8.77’ye yükseldiğini ifade etmişlerdir. Kısaca bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde depolama sıcaklığının artmasıyla serbest yağ asitliği değerinin de arttığını ifade etmişlerdir.

5.2.5.Peroksit değeri

Yapılan bazı çalışmalarda sadeyağ örneklerinde peroksit değeri; 1.19- 5.79 meq O₂/kg (Sevmiş, 2019), 0.122- 0.338 meq O₂/kg (Yokuş, 2018) ve 0.746 meq O₂/kg (Çelik ve ark. 2020) olarak bildirilmiştir. Raza ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada kontrol tereyağında peroksit değerini 46.40 meq O₂/kg bulurken BHA ilave edilen tereyağı örneğinde peroksit değerini 7.33 meq O₂/kg olarak bildirmişlerdir. Özdemir (2022) inek koyun sadeyağ karışımında peroksit değerini 0.0568-0.2362 meq O₂/kg olarak bulmuştur. Kamacı (2021) inek sadeyağında peroksit değerinin 0.2702- 0.4184 meq O₂/kg olarak bulmuştur. Araştırmada kullanılan Şanlıurfa sadeyağının depolamanın başlangıcındaki peroksit değeriyle (0.17 mEq O₂/kg) kıyaslandığında en yakın değer Yokuş (2018) tarafından tespit edilirken, Özdemir (2022), Çelik ve ark. (2020), Kamacı (2021) ve Sevmiş (2019)’in bildirdiği peroksit değerinden daha düşük bulunmuştur. Bu farklılıkların üretimde kullanılan hammaddeden, üretim yönteminden ve depolama şartlarından (sıcaklık, ışık, ambalaj) kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Darmawan ve ark. (2023) Tengkawang tereyağında peroksit değerinin depolamanın başlangıcında 2.15 meq O₂/kg olduğunu ve -5, 5, 24 ve 60 °C’de 35 günlük depolamanın sonunda sırasıyla 3.82, 4.13, 4.5 ve 7.18 meq O₂/kg değerlerine yükseldiğini ifade etmişlerdir. Kısaca bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde depolama sıcaklığının artmasıyla peroksit değerinin de arttığını ifade etmişlerdir.

5.2.6.p-Anisidin

Maskan ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, kızartma işleminde kullanılan mısır yağına kara kekik (zahter) ekstraktı ilave etmişlerdir. Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde, araştırmacılar p-anisidin değerinin kızartma işlemi boyunca kontrol numunesinde 9.08-64.30 değişkenlik gösterdiği, kara kekik ekstraktı katkılı mısır yağında ise bu değer 9.08-34.94 aralığında değişkenlik gösterdiğini

bildirmişlerdir. Maskan ve Horuz (2017), BHT ve zahter uçucu yağının 180 °C’de derin yağda kızartılan patates dilimleri üzerine etkisini incelemiştir. Kontrol yağında *p*-anisidin değerinin kızartma sırasında 15’ten 33’e yükseldiğini gözlemlerken, BHT ve zahter uçucu yağında *p*-anisidin değerinin 28’e düştüğünü gözlemlemiştir. Uçar (2017), yaptığı çalışmada buğday, yulaf, pirinç, mısır kepeği ve susam kabuğu metanol ekstraktları ayçiçek yağına ilave etmiştir ve *p*-anisidin değerinin 4.50-6.61 arasında değiştiğini gözlemlemiştir. Taweel (2022), yaptığı çalışmada patates kabuğu etanol ekstresini ayçiçek yağına ilave etmiştir ve *p*-anisidin değerinin 5.7 olduğunu gözlemlemiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde, portakal kabuğu ekstraktının sadeyağ benzeri bir ürün olan ghee yağının raf ömrünü uzatmak için kullanıldığı bir çalışmada, oda sıcaklığında 21 gün süre ile depolanan örneklerin *p*-anisidin değerlerinin 2.64 ila 6.83 arasında değiştiği, depolama boyunca örneklerin *p*-anisidin değerinin giderek arttığı bildirilmiştir (Kohli ve ark., 2024). Aynı çalışmada araştırmacılar, portakal kabuğu ekstraktı ilave edilen ghee örneklerinin *p*-anisidin değerinin kontrol örneğine göre depolama boyunca daha düşük olduğunu bildirmişlerdir.

5.2.7.Farklı sıcaklıklarda depolanan sadeyağ örneklerinin oksidasyon parametrelerinin kinetik modellenmesi

5.2.7.1.Serbest yağ asitliği oluşum kinetiğinin modellenmesi

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara benzer şekilde, Darmawan ve ark. (2023) geleneksel bir ürün olan Tengkwang tereyağına farklı antioksidanlar ekleyerek oksidasyon kinetik modelini ve raf ömrünü inceledikleri çalışmada, geleneksel tereyağının peroksit değeri ve serbest yağ asitliği oluşum kinetiğinin sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olduğunu bildirmişlerdir. Öte yandan bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlardan farklı olarak, araştırmacılar aynı çalışmada Tengkwang tereyağında serbest yağ asitliği oluşum kinetiğinde entalpi değerini 11.139 kJ/mol olarak ifade etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmanın sonuçları natürel sızma zeytinyağında oksidasyon kinetiğinin araştırıldığı çalışma ile de reaksiyon modeli açısından uyumludur. Çalışmada elde edilen sonuçlardan farklı olarak, konserve sarma yapraklarında lipid hidrolizi ve oksidasyon kinetiğinin incelendiği çalışmada (Secer ve ark., 2020) konserve sarma yapraklarının serbest yağ asitliği

oluşum kinetiğinin birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada araştırmacılar, 25-45 °C'de depolanan konserve sarma yapraklarının serbest yağ asitliği oluşum kinetiğinde entalpi değerini 34.12 kJ/mol, 25-35 °C aralığında Q_{10} değerini 1.33, 35-45 °C aralığında Q_{10} değerini ise 1.82 olarak ifade etmişlerdir.

5.2.7.2. Peroksit oluşum kinetiğinin modellenmesi

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlardan farklı olarak, fındık, zeytin ve pamuk yağlarının oksidasyon kinetiğinin araştırıldığı çalışmada (Kaya ve ark., 2017), peroksit oluşum kinetiğinin 45 °C'de birinci dereceye yakınken sıcaklık arttıkça reaksiyonun sıfıncı dereceden reaksiyon basamağına yaklaştığı bildirilmiştir. Aynı çalışmada araştırmacılar fındık, zeytin ve pamuk yağlarında aktivasyon enerjisi değerlerini sırasıyla 83.02, 80.85 ve 105.90 kJ/mol olarak bildirmişlerdir. Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde, Mertoğlu (2024) yaptığı çalışmada *Myrtus communis* uçucu yağını tereyağına ilave etmiş ve bu tereyağı örneklerinde peroksit oluşum kinetiğinin sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğunu bildirmişlerdir. Aynı çalışmada araştırmacılar, tereyağlarının E_a değerini 32.63-42.05 kJ/mol, Q_{10} değerini ise 1.06-1.16 olarak tespit etmişlerdir. Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde araştırmacılar, antioksidan ilaveli tereyağının E_a ve Q_{10} değerlerinin kontrol grubuna oranla daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlara benzer şekilde 80-180 °C depolama sıcaklığında rafine fındık yağında lipid oksidasyonun incelendiği çalışmada araştırmacılar, peroksit oluşum kinetiğinin sıfıncı derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğunu bildirmişlerdir. Aynı çalışmada araştırmacılar, 80-100 °C'de Q_{10} değerini 0.91, 100-120 °C'de Q_{10} değerini 0.68, 120-140 °C'de Q_{10} değerini 0.80, E_a değerinin ise 29.95 kJ/mol olduğunu bildirmişlerdir (Solak, 2015).

5.2.7.3. *p*-Anisidin oluşum kinetiğinin modellenmesi

Çalışmada elde edilen sonuçlara benzer olarak, konserve sarma yapraklarında lipid hidrolizi ve oksidasyon kinetiğinin incelendiği çalışmada (Secer ve ark., 2020), konserve sarma yapraklarının *p*-anisidin oluşum kinetiğinin sıfıncı dereceden reaksiyon kinetiğine (R_2 : 0.885) uygun olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada 25-45 °C'de depolanan konserve sarma yapraklarının *p*-anisidin oluşum kinetiğinde entalpi

değerini 50.81 kJ/mol, 25-35 °C aralığında Q_{10} değerini 1.44, 35-45 °C aralığında Q_{10} değerini ise 2.54 olarak ifade etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda (80-180 °C) depolanan rafine fındık yağında oksidasyon kinetiğinin incelendiği bir çalışmada, *p*-anisidin oluşum kinetiğinin sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada araştırmacılar, rafine fındık yağında E_a değeri 47.49 kJ/mol, 80-100 °C’de Q_{10} değerinin 2.72, 100-120 °C aralığında Q_{10} değerinin 1.59, 120-140°C aralığında Q_{10} değerinin 1.52, 140-160 °C aralığında Q_{10} değerinin 1.03 ve 160-180 °C aralığında Q_{10} değerinin 0.88 olduğu bildirilmiştir (Solak, 2015).



6.SONUÇLAR

Bu çalışmada öncelikli olarak 4 farklı kurutma yöntemiyle kurutulan zahter örneklerinin TFM ve TAK değerleri incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda en yüksek TFM ve TAK gösteren kurutma yönteminin dondurarak kurutma yöntemi olduğu görülmüş ve bu nedenle çalışmanın sonraki bölümünde dondurularak kurutulan zahterden ultrasonik destekli ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ZFE'nin sadeyağda doğal antioksidan olarak değerlendirilmesine karar verilmiştir.

ZFE'nin sadeyağda antioksidan etkisinin araştırılmasına dayalı bölümünde ise ilk olarak 75, 150 ve 300 mg/kg olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda ZFE ilave edilen sadeyağ örneklerinin indüksiyon süreleri, 75 mg/kg oranında BHT içeren sadeyağ ve kontrol (antioksidan içermeyen) örneklerinin indüksiyon süreleriyle karşılaştırılmıştır. Bu değerlendirmede örneklerin indüksiyon süreleri 110, 120 ve 130 °C'de belirlenmiş ve bu değerler kullanılarak her bir örnek için oda sıcaklığındaki tahmini raf ömrü süreleri belirlenmiştir. Bu değerlendirme en yüksek raf ömrü süresi 75 mg/kg düzeyinde ZFE içeren sadeyağ örneğinde tespit edilmiş ve bunu sırasıyla 150 mg/kg ZFE içeren sadeyağ örneği, 75 mg/kg BHT içeren sadeyağ örneği, 300 mg/kg ZFE içeren sadeyağ örneği ve kontrol örneği takip etmiştir. Bu verilerden yola çıkarak ZFE içeren sadeyağ örneklerinden en yüksek raf ömrüne sahip 75 mg/kg ZFE içeren sadeyağ örneği (ZFE-S) olduğu için kinetik çalışmalarda 75 mg/kg ZFE içeren sadeyağ örneğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çalışmanın sonraki aşamasında kontrol ile ZFE-S, BHT-S, α T-S örnekleri 60,70 ve 80 °C'de sırasıyla 120, 90 ve 60 gün etüvde depolanarak peroksit, *p*-anisidin ve serbest asitlik değerleri araştırılmıştır. Lipid oksidasyonun birincil parçalanma ürünü olan hidroperoksitlerin tespitinde belirleyici rol oynayan peroksit sayısı 60, 70 ve 80 °C'de kontrol örneğinde depolama boyunca en yüksek olduğu görülürken, antioksidan içeren örneklerde istatistiksel olarak daha düşük olduğu belirlenmiştir. Tüm örneklerde ortalama peroksit değerinin depolamanın sonunda çok önemli ölçüde ($p<0.01$) yükseldiği tespit edilmiştir. Bu da lipid oksidasyonunda sıcaklığın etkisini ortaya koymaktadır. Genel olarak tüm sıcaklık derecelerinde de depolanan örneklerden ZFE içeren sadeyağ örneğinin kontrol örneğinden düşük, BHT ve α -

tokoferol içeren sadeyağ örneklerine ise yakın peroksit değerlerine sahip olması, ZFE'nin sadeyağda lipid oksidasyonunu önlemede etkili bir antioksidan olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Lipid oksidasyonun ikincil parçalanma ürünü olan aldehitlerin tespitinde belirleyici rol oynayan *p*-anisidin değerinin de peroksit sayısına benzer şekilde 60, 70 ve 80 °C'de kontrol örneğinde depolama periyodu boyunca en yüksek olduğu, antioksidan içeren örneklerde ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir ($p<0.01$). Tüm örneklerde ortalama *p*-anisidin değerinin depolamanın sonunda çok önemli ölçüde ($p<0.01$) arttığı tespit edilmiştir. Genel olarak tüm depolama sıcaklıklarında depolanan örneklerden *p*-anisidin değeri açısından ZFE içeren sadeyağ örneğinin kontrol örneğinden daha düşük ($p<0.01$), BHT ve α -tokoferol içeren sadeyağ örneklerine ise yakın *p*-anisidin değerlerine sahip olması, ZFE'nin sadeyağda lipid oksidasyonunu önlemede etkili bir antioksidan olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Tüm örneklerde ortalama serbest yağ asitliği değerinin depolamanın sonunda çok önemli ölçüde ($p<0.01$) arttığı tespit edilmiştir. Genel olarak her 3 sıcaklık derecesinde de depolanan örneklerden serbest yağ asitliği değeri açısından ZFE içeren sadeyağ örneğinin kontrol örneğinden istatistiksel olarak düşük ($p<0.01$), BHT ve α -tokoferol içeren sadeyağ örneklerine ise yakın serbest yağ asitliği değerlerine sahip olması, ZFE'nin sadeyağda lipid hidrolizini önlemede etkili bir antioksidan olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Antioksidan kapasite parametreleri (serbest yağ asitliği, peroksit değeri ve *p*-anisidin) kullanılarak hazırlanan reaksiyon kinetik çalışmalarında tüm örneklerin ilgili parametreler açısından sıfıncı dereceden kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir. Genellikle gıdalarda görülen bozulma reaksiyonlarının çoğunun sıfıncı ve birinci dereceden reaksiyon kinetik modellerine uygun olduğu bildirilirken, ikinci dereceden reaksiyon kinetik modeline uygun olanlar nadiren görülmektedir (Darmawan ve ark., 2023). Bu bakımdan bu tez çalışmasında lipid hidrolizi ve oksidasyonuna yönelik yapılan analiz sonuçlarının sıfıncı dereceden reaksiyon kinetiğine uygun olması bu teoriyi destekler niteliktedir.

Serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı en yüksek hız sabiti 60, 70 ve 80 °C'de kontrol örneğinde gözlemlenirken; bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir. Ayrıca tüm örneklerde reaksiyon hız sabiti değerlerinin sıcaklığın artmasıyla birlikte artması, serbest yağ asitliği oluşum hızının sıcaklık arttıkça arttığının bir göstergesidir. Peroksit ve *p*-anisidin oluşum kinetiğinden farklı olarak en yüksek E_a değeri kontrol örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örneklerinin izlemesi, sadeyağa ilave edilen antioksidanların lipid hidrolizinde reaksiyonu yavaşlatamadığını göstermektedir. 60-70 °C ve 70-80 °C'deki reaksiyon hız sabitleri esas alınarak hesaplanan Q_{10} değerleri incelendiğinde ise lipid hidrolizini temsil eden serbest yağ asitliği oluşum hızında bir değişiklik yapmak için antioksidan ilave edilen sadeyağ örneklerinde kontrole kıyasla daha düşük bir sıcaklık değişiminin etkili olacağı sonucuna varılmıştır. Örneklerin serbest yağ asitliği oluşumuna bağlı hesaplanan entalpi değerlerindeki sıralama, aktivasyon enerjisinde görülen sıralama ile aynı iken, entropi değerlerindeki sıralama bunun tam tersidir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) açısından ise en yüksek ΔG değeri kontrol örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir.

Peroksit oluşumuna bağlı en yüksek reaksiyon hız sabiti (Q_{10} değeri) 60 ve 70 °C'de kontrol örneğinde gözlemlenmiş ve bunu sırasıyla α T-S, BHT-S ve ZFE-S örnekleri izlemiştir. 80 °C'de ise en yüksek hız sabiti kontrol örneğinde gözlemlenirken bunu sırasıyla BHT-S, ZFE-S ve α T-S örnekleri izlemiştir. Arrhenius eşitliği kullanılarak belirlenen E_a değeri açısından; BHT-S ve ZFE-S'nin kontrole kıyasla daha yüksek E_a değerine sahip olması sadeyağa katılan BHT ve ZFE'nin lipid oksidasyonunu yavaşlatarak peroksit oluşumunu azalttığını göstermektedir. Reaksiyon hız sabitleri kullanılarak hesaplanan Q_{10} değerleri incelendiğinde 60-70 °C aralığında α T-S örneğinin, 70-80 °C aralığında ise BHT ve ZFE'nin peroksit oluşum hızında bir değişiklik yapmak için kontrole kıyasla daha yüksek bir sıcaklık değişiminin etkili olacağını göstermektedir. Peroksit oluşumuna bağlı en yüksek ΔH değeri BHT-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla ZFE-S, kontrol ve α T-S örnekleri izlemiştir. Ayrıca peroksit oluşumuna bağlı mutlak değer olarak en düşük ΔS değeri BHT-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla ZFE-S, kontrol ve α T-S örnekleri izlemiştir. Artan pozitif entalpi değerlerine karşı daha da negatifleşen entropi değerleri,

aktivasyon enerjisinde olduğu gibi sadeyağa katılan BHT ve ZFE'nin lipid oksidasyonunu yavaşlatarak peroksit oluşumunu azalttığını göstermektedir. Çalışmada peroksit oluşumuna bağlı en yüksek ΔG değeri BHT-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla ZFE-S, kontrol ve αT -S örnekleri izlemiştir.

p-anisidin oluşumuna bağlı en yüksek reaksiyon hız sabiti (Q_{10} değeri) 60, 70 ve 80 °C'de kontrol örneğinde gözlemlenirken; bunu sırasıyla 60 °C'de αT -S, ZFE-S ve BHT-S izlemiştir, 70 °C'de αT -S, BHT-S ve ZFE-S; 80 °C'de ise ZFE-S, αT -S ve BHT-S izlemiştir. Peroksit değerlerine benzer şekilde, *p*-anisidin oluşumunda en yüksek E_a değeri ZFE-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla BHT-S, αT -S ve kontrol örnekleri izlemiştir. Bu sıralama sadeyağda ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu azaltmada en etkili antioksidanın ZFE olduğu ve bunu sırasıyla BHT ve αT -S'nin izlediğini göstermektedir. 70-80 °C için hesaplanan Q_{10} değerleri dikkate alındığında ise en yüksek sıcaklık değişiminin ZFE-S örneğinde görülmesi, ZFE'nin BHT ve αT 'ye göre lipid oksidasyonunda görülen ikincil parçalanma ürünlerinin oluşum hızında daha etkili olduğunu göstermektedir. Bunlara ilaveten bu durum antioksidan ilave edilen sadeyağ örneklerinde lipid oksidasyonunda ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumunun sıcaklığa bağımlılığının kontrole kıyasla daha az olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada *p*-anisidin oluşumuna bağlı en yüksek ΔH değeri ZFE-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla BHT-S, αT -S ve kontrol örneği izlemiştir. Entalpi değerlerinin tam tersine (mutlak değer olarak) en düşük ΔS değeri ZFE-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla BHT-S, αT -S ve kontrol örnekleri izlemiştir. Bu sıralamalar sadeyağa katılan antioksidanların lipid oksidasyonunda görülen ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumunu azalttığını göstermektedir. Bu tez çalışmasında lipid oksidasyonuna bağlı ikincil parçalanma ürünlerinin oluşumuna bağlı en yüksek ΔG değeri ZFE-S örneğinde saptanırken, bunu sırasıyla BHT-S, αT -S ve kontrol örnekleri izlemiştir. Bu sıralama da entalpi değerlerini destekler niteliktedir.

7.ÖNERİLER

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde,

-TFM ve TAK açısından en yüksek verimin elde edilebilmesi için zahterin kurutulmasında çalışmada kullanılan diğer kurutma yöntemlerine (etüvde kurutma, vakum etüvde kurutma ve gölgede kurutma) kıyasla dondurarak kurutma yönteminin kullanılması,

-Sadeyağda lipid oksidasyonunun önlenmesi amacıyla en uygun konsantrasyonun 75 ppm olduğu tespit edilmiş, ancak yapılacak çalışmalarda daha düşük konsantrasyonların etkisinin araştırılması bağlamında optimizasyon çalışmasının yapılması,

-Her ne kadar sadeyağ %99 gibi yüksek bir oranda süt yağından oluşmuş olsa da sadeyağın depolanmasında lipit hidrolizi de önemli bir reaksiyondur. Bu çalışmada ZFE'nin sadeyağda lipit oksidasyonunu önlemede etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Her ne kadar ZFE ve diğer antioksidanları içeren sadeyağ örneklerinde depolama boyunca kontrole göre daha düşük serbest yağ asitliği gözlemlense de reaksiyon kinetiği parametreleri açısından sadeyağa ilave edilen bu antioksidanların lipit hidrolizini yavaşlatmadığı görülmüştür. Bu açıdan daha ileri analiz yöntemleri kullanılarak (FTIR, NMR vb.) ZFE'nin lipit hidrolizinde etkisinin kimyasal açıdan detaylı olarak incelenmesi,

-Zahter fenolik ekstraktı bileşimi ve oksidasyon mekanizmasına etkili bileşik/bileşiklerin tespit edilmesi ve yağın stabilitesine etkisinin araştırılması,

-Son olarak gelecekte yapılacak çalışmalarda ZFE'nin toksikolojik ve mikrobiyolojik etkilerinin araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aditya, N., Divya, M. P. (2018). A study on incorporation of natural antioxidants for the shelf life extension of ghee. *Journal of Engineering Research and Application*, 8(1), 10–16. <https://doi.org/10.9790/9622-0801031016>
- Agyare, A. N., An, C. H. and Liang, Q. (2022). Goji berry (*Lycium barbarum L.*) carotenoids enrichment through ‘green’ extraction method improves oxidative stability and maintains fatty acids of yak ghee with microwave heating and storage. *Foods*, 11(3). <https://doi.org/10.3390/foods11030369>
- Ahmed, S., Habiba, M. U., Hossain, M. D., Hoque, S. A. M. and Rahman, M. M. (2023). Retardation of oxidative rancidity in ghee adding orange peel powder at different storage temperature. *Journal of Food Science and Technology*, 60(1), 243–251. <https://doi.org/10.1007/s13197-022-05609-8>
- Alruwaih, N. A. and Yaylayan, V. A. (2017). Comparative evaluation of bioactive compounds in lyophilized and tray-dried rocket (*eruca sativa*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(5), 1-8. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13205>
- Altun, Kılıç. Serap., Savrunlu, Mehmet. ve Paksoy, Nilgün. (2017). Şanlıurfa ilinde üretilen sadeyağların reichert meissl sayılarının tespiti. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi. *Veteriner Fakültesi Dergisi*, 2(2), 109–115. <https://doi.org/10.24880/maeuofd.344667>
- Anonim. (2005). Tereyağı, Diğer Süt Yağı Esaslı Sürülebilir Ürünler ve Sadeyağ Tebliği Yönetmeliği Yayınlandığı R. Gazete 12.04.2005-25784 Tebliğ No: 2005/19.
- Anonim. (2018). T.C. Türk Patent ve Marka Kurumu. Resmi Coğrafi İşaret ve Geleneksel Ürün Adı Bülteni. 33. <http://www.turkpatent.gov.tr>
- AOAC. (1990). Moisture in sugars: method 925.45, Ch. 44, in official methods of analysis, pp.1010-1011, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia, USA.
- AOCS. American oil chemists society. (1990). Official methods and recommended practices of the american oil chemists’ society. 4th edn, ed firestone D. AOCS, Champaign. IL, USA, Method Cd 19-90.
- AOCS. (2017). Official method Ca 5a-40: Free fatty acids in crude and refined fats and oils, official methods and recommended practices of the american oil chemists society Champaign, IL. USA: AOCS.
- Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M. ve Çelik, S. E. (2008). Mechanism of antioxidant capacity assays and the CUPRAC (CUPRİC ion reducing antioxidant capacity) assay. *Microchimica Acta*, 160(4), 413–419. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0777-0>
- Arslan, Derya., Sert, Durmuş., Ayar, Ahmet. ve Özcan, M. Mehmet. (2009). Shelf life determination of yayık butter fortified with spice extracts. *International Journal of Dairy Technology*, 62(2), 189–194. <https://doi.org/10.1111/j.1471-0307.2009.00467.x>

- Atasoy, Ferit. A., ve Türkoğlu, Hüseyin. (2010). Şanlıurfa'da üretilen ve satışa sunulan sadeyağların (Urfa yağı) serbest yağ asitleri bileşiminin belirlenmesi üzerine bir araştırma. *HRÜ.Z.F. Dergisi*, 14(2), 9–12.
- Aydın, Serap. (2018). Tereyağının bazı özellikleri ve oksidasyon stabilitesi üzerine Taşköprü sarımsağı ve sentetik antioksidan ilavesinin etkileri. Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kastamonu, 56s.
- Bener, Mustafa. (2019). Modeling and optimizing microwave-assisted extraction of antioxidants from *Thymbra spicata L.* and characterization of their phenolic constituents. *Food Science and Biotechnology*, 28(6), 1733–1745. <https://doi.org/10.1007/s10068-019-00687-5>
- Benzie, I. F. F., and Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239, 70–76.
- Bozdemir, Çiğdem. (2019). Türkiye’de yetişen kekik türleri, ekonomik önemi ve kullanım alanları. *Yüzüncü Yıl University Journal of Agricultural Sciences*, 29(3), 583–594. <https://doi.org/10.29133/yyutbd.511777>
- Çallıoğulları, Pelin. (2016). Çay olarak tüketilen bazı bitkilerin sindirim enzimleri üzerinde in vitro inhibitör etkilerinin araştırılması. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne, 65s.
- Çelebi, K. (2022). Ayçiçeği yağının termal oksidatif stabilitesi üzerine şerbetçiotu yağının etkisi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya, 72s.
- Çelik, Gonca., Kılıç, Gözde., Kanbolat, Şeyda., Şener Özlem. Sıla, Karaköse, Mustafa., Yaylı, Nurettin. ve Karaoğlu, Alpay. Şengül. (2021). Biological activity, and volatile and phenolic compounds from five lamiaceae species. *Flavour and Fragrance Journal*, 36(2), 223–232. <https://doi.org/10.1002/ffj.3636>
- Çelik, Ş., Ünver, N., ve Yakar, Y., (2020). Karacadağ bölgesinde üretilen Şanlıurfa sadeyağı ile tulum yağının bazı kalite karakteristikleri. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(5), 1200-1208.
- Darmawan, M. A., Arya Ramadhan, M. Y., Curie, C. A., Muryanto, Sahlan, M., Utami, T. S., ABD-Aziz, S. and Gozan, M. (2023). Shelf life of indigenous tengkawang butter: Storage kinetic and effect of antioxidant to oxidation stability index. *Heliyon*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15643>
- Demir, Tekin. (2022). Kültürlü ve kültürsüz kremadan üretilen tereyağlarından elde edilen sadeyağlarda depolama süresince meydana gelen bazı kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerin karşılaştırılması. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Van, 118s.
- Ebrahimian, M., Mehdizadeh, T., and Aliakbarlu, J. (2023). Chemical and microbiological stability and sensorial properties of traditional iranian butter incorporated with pomegranate peel extract. *International Journal of Dairy Technology*, 76(1), 178–186. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12906>

- Eroğlu, Sedat. (2022). Dünden bugüne zahter. İstanbul Medipol Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 84s.
- Ertürk, Ömer., Tanrıku, İ. Güler., Yavuz, Ceren., Can, Zehra. ve Çakır, E. Hilal. (2017). Chemical compositions, antioxidant and antimicrobial activities of the essential oil and extracts of lamiaceae family (*Ocimum basilicum* and *Thymbra spicata*) from Turkey. *International Journal of Secondary Metabolite*, 4(3), 340–348. <https://doi.org/10.21448/ijsm.373828>
- Eruygur, Nuraniye., Çetin, Süleyman., Ataş, Mehmet. ve Çevik, Özge. (2017). A study on the antioxidant, antimicrobial and cytotoxic activity of *Thymbra spicata* L. var. *spicata* ethanol extract. *Cumhuriyet Medical Journal*, 39(3), 531–538. <https://doi.org/10.7197/223.v39i31705.347450>
- Farag, S. R., All, N. M. and Taha, H. S. (1990). Use of Some essential oils as natural preservatives for butter. *JAOCs*, 68(3), 188–191.
- Farhoosh, R. (2007). Shelf-life prediction of edible fats and oils using rancimat. *Lipid technology*, 19(10): 232-234.
- Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., and Sarabi, M. (2008). Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science And Technology*, 110(6), 587–592. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800004>
- Ganguli, N. C., and Jain, M. K. (1973). Ghee: Its chemistry, processing and technology. *Journal of Dairy Science*, 56(1), 19–25. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(73\)85109-4](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(73)85109-4)
- Gharby, S., Harhar, H., Mamouni, R., Matthäus, B., and Charrouf, Z. (2016). Chemical characterization and kinetic parameter determination under rancimat test conditions of four monovarietal virgin olive oils grown in morocco. *Ocl*, 23(4): A401.
- Gorji, S. G., Smyth, H. E., Sharma, M., and Fitzgerald, M. (2016). Lipid oxidation in mayonnaise and the role of natural antioxidants: a review. *Trends In Food Science & Technology*, 56: 88–102. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.08.002>
- Gümüş, Tuncay., Albayrak, Sevil., Sağdıç, Osman. ve Arıcı, Muhammet. (2011). Effect of gamma irradiation on total phenolic contents and antioxidant activities of *Satureja hortensis*, *Thymus vulgaris*, and *Thymbra spicata* from Turkey. *International Journal of Food Properties*, 14(4), 830–839. <https://doi.org/10.1080/10942910903453397>
- International dairy federation (IDF). (1991). International IDF standards, sec. 74A:1991. *IDF-Square Vergote 41*, Brussels, Belgium.
- Kahyaoğlu, T. Deren. (2014). İnek, koyun ve keçi sütlerinden üretilen tereyağlarında depolama süresince uçucu bileşikler, oksidasyon stabilitesi ve diğer bazı kalite kriterlerinin belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, 191s.

- Kamacı, Sevda. (2021). Tereyağı eritme sıcaklığının Şanlıurfa sadeyağının (Urfa yağı) kalite özelliklerine olan etkisinin araştırılması. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 88s.
- Kayahan, M. ve Tekin, A. (2008). Yağ kimyası. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, Seri 18, Ankara.
- Kaya, S., Bakkalbaşı, E., ve Cavidoğlu, İ., (2017). Fındık, zeytin ve pamuk yağlarında peroksit oluşum kinetiği. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Van, Akademik Gıda, 15(1): 36-42.
- Kırpık, Mehmet. Ali., Aksu, Kılıçle. Pınar. ve Yıldız, Asker. Yağmur. (2019). Defne (*Laurus nobilis L.*) ve zahter (*Thymbra spicata L.*) uçucu yağlarının farklı konsantrasyonlarda *Rhyzopertha dominica (Coleoptera: Bostrichidae)* ve *Oryzaephilus surinamensis (Coleoptera: Silvanidae)* üzerine fumigant etkilerinin araştırılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(3), 1234–1242. <https://doi.org/10.21597/jist.488946>
- Kırazcı, A., ve Javidipour, I. (2008). Some chemical and microbiological properties of ghee produced in Eastern Anatolia, *International Journal of Dairy Technology*, 61(3), 300-306.
- Kohli, D., Sundriyal, J., Kumar, S., Upadhyay, S., and Hussain A. (2024). Investigating the antioxidant capacity of orange peel extract and its application in shelf-life extension of ghee, *Journal of Stored Products Research*, 107, 102349.
- Kumar, A., Goyal, S.K., Munesh. Kumar, V., ve Kumar, L. (2016). Study on physico-chemical analysis of ghee, *South Asian J. Food Technol. Environ*, 2(3-4), 448-451.
- Labuza, P. T. (1984). Application of chemical kinetics to deterioration of foods. *Journal of Chemical Education*, 348–358.
- Let, M. B., Jacobsen, C., and Meyer, A. S. (2007). Ascorbyl palmitate, γ -tocopherol, and EDTA affect lipid oxidation in fish oil enriched salad dressing differently. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(6), 2369–2375. <https://doi.org/10.1021/jf062675c>
- Mahmoud, S. F., Kebary, K. M. K., Hussein, S. A., Badawi, R. M., and Saleh, D. I. (2021). Improving the oxidative stability of anhydrous milk fat by adding natural antioxidant. *Journal of AOAC International*, 104(6), 1661–1666. <https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsab074>
- Maiza, A., Kamgang Nzekoue, F., Ghazouani, T., Afif, M., Caprioli, G., Fiorini, D., Vittori, S., Maggi, F., Buccioni, M., Martì Navia, A., Marucci, G., and Fattouch, S. (2020). Butter oil (Ghee) enrichment with aromatic plants: Chemical characterization and effects on fibroblast migration in an in-vitro wound healing model. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(12), 8909–8919. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.017>
- Martinez-Tome, M., Jimenez, A. M., Ruggieri, S., Frega, N., Strabbioli, R., and Murcia, M. A. (2001). Antioxidant properties of mediterranean spices compared with common food additives. *Journal of Food Protection*, 64(9): 1412–1419.

- Maskan, Medeni., and Horuz, Erhan. (2017). Evaluation of antioxidant properties of Za'atar (*Thymbra spicata*) essential oils as natural antioxidant for stability of palm olein during deep-fat frying process. *Journal of Food Science and Technology*, 54(7), 1794–1801. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2608-6>
- Maskan, Medeni., Nacaroglu, Sibel. ve Gögüş, Fahrettin. (2006). Kara kekik (*Thymbra spicata*) uçucu yağının kızartma işleminde kullanılan mısır özü yağının kalite değerleri üzerine etkisi. *Türkiye 9. Gıda Kongresi*, 365–368.
- Mertoğlu, Ş, T. (2024). Farklı ısıl işlem uygulamaları ve *Myrtus communis* esansiyel yağı ilavesi ile üretilen tereyağlarının bazı kalite parametrelerindeki değişimin kinetik modellenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 187s.
- Naderi, M., Parastouei, K., Jafari, S. M., Fathi, M., Rostami, H. and Samadi, M. (2022). A cross-sectional study to monitor the synthetic antioxidants and oxidative quality of distributed vegetable oils in chain stores. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(11). <https://doi.org/10.1111/jfpp.17109>
- Ouarouer, Y. (2019). Determination of kinetic parameters using rancimat analysis. Bragança and Tunisia Private University (ULT), Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 78s.
- Özdemir, Suat. (2022). Koyun ve inek sadeyağ (Urfa yağı) karışımlarının özelliklerinin belirlenmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 68s.
- Özkanlı, O. K. A. (2007). Storage stability of butter oils produced from sheep's non-pasteurized and pasteurized milk. *Food Chemistry*, 100(3), 1026–1031. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.052>
- Patel, Shriyesh., and Balakrishnan, Smitha. (2021). Evaluation of antioxidant potential of nonconventional plant sources for the enhancement of shelf life of ghee. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(1), 1–10. <https://doi.org/10.1111/jfpp.15000>
- Raza, Ali. Syed., Rashid, Ayoub., William, James., Najaf, Sdia. and Arshad, Muhammad. (2009). Effect of synthetic antioxidant on shelf life of locally manufactured butter known as makhan in Pakistan. *Biharean Biologist*, 3(2), 161–162.
- Sarıhan, B. (2019). Farklı kurutma metotlarının bazı tıbbi ve aromatik bitkilerin kalitesi üzerine etkilerinin belirlenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır, 69s.
- Seçer, M. Osman. (2019). Depolama süresince yaprak sarma konservesinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin reaksiyon kinetiği açısından değerlendirilmesi. Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Uşak, 42s.
- Secer, O. M., Guneser, B. A., ve Guneser, O. (2020). Prediction of shelf-life and kinetics of quality changes in canned stuffed grape leaves. *LWT*, 132: 109850

- Sevmiş, E. (2019). Hakkâri bölgesinden temin edilen tereyağı ve sadeyağların bileşimlerinin karşılaştırılması. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Van, 54s.
- Singleton, v. l., and Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16(3): 144-158.
- Solak, Rukiye. (2015). Rafine fındık yağının termal oksidasyon kinetiğinin incelenmesi. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bolu, 84s.
- Şengün, I. Y., Yücel, E., Öztürk, B., and Kılıç, G. (2021). Chemical compositions, total phenolic contents, antimicrobial and antioxidant activities of the extract and essential oil of *Thymbra spicata* L. growing wild in Turkey. *Journal of Food Measurement And Characterization*, 15(1), 386–393. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00639-2>
- Şimşek, Ayşe. (2008). Kızartma yağlarının kararlılığı ve termal yöntemler ile kalitesinin belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 64s.
- Taha, H. Soad., Abdel-Hamid, Mahmoud., Awad, A. Awad., and Elshaghabee, F. M. (2022). Extending the shelf life of ghee using garden cress and jojoba oils as alternatives of synthetic antioxidants. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65(3), 315–322. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.82989.4084>
- Taweel, Qusai. (2022). Ayçiçek yağının stabilitesinin artırılmasında ham ve lipofilize patates kabuğu ekstraktının kullanımı. Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 42s.
- Tekin, T. (2021). Beyaz, yeşil ve siyah çay özütlerinin ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkisi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 58s.
- Tosun, Fatih. (2016). Ekzopolisakkarit üreten laktik kültürlerin tereyağı, yayık tereyağı ve kaymağın kalite özellikleri üzerine etkisi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 192s.
- Uçar, Fatma. (2017). Buğday, yulaf, pirinç, mısır kepekleri ve susam kabuklarının ham fenolik ekstraktlarının ayçiçek yağında antioksidan aktivitelerinin karşılaştırılması. Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 36s.
- Uğurtay, A. ve Karaoğul, E. (2022). Antioxidant, phenolic and flavonoid properties of thyme (*Thymbra spicata*) juice and extraction. 3. www.ijcnap.com
- Ünver, N., Çelik, Ş. (2022). Optimization of ultrasound-assisted extraction of olive leaf (*var. Halhalı*) extracts. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 50(2): 173-184.
- Ünver, Naciye. (2022). Bazı yağlı tohum kabuklarından elde edilen antioksidanlarca zenginleştirilmiş mikrokristal selülozun karakterizasyonu ve mayonezde kullanım

olanaklarının araştırılması. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Şanlıurfa, 145s.

Van Den Berg, R., Haenen, G. R. M. M., Van Den Berg, H. and Bast, A. (1999). Analytical, nutritional and clinical methods section applicability of an improved Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assay for evaluation of antioxidant capacity measurements of mixtures. *Food Chemistry*, 66, 511–517. www.elsevier.com/locate/foodchem

Yağcı, Erdiñç., Göğüş, Fahrettin., and Maskan, Medeni. (2006). Kara kekik uçucu yağının mısır yağı oksidatif stabilitesi üzerine etkisi. *Türkiye 9. Gıda Kongresi*, 369–372.

Yağcı, S., Yağcı, E., ve Göğüş, F. (2012). Antioxidative effect of *Thymbra spicata* on oxidative stability of palm and corn oils. *International Journal of Food Properties*, 15(3), 656–664. <https://doi.org/10.1080/10942912.2010.494761>

Yılmaz, Çıkla. Deniz., Özdoğan, Osman., Bulut, Gizem. ve Seyhan, Ayaz. Serap. (2019). İki kekik türünün (*Thymbra spicata* var. *spicata* ve *Origanum onites*) antioksidan aktivitelerinin karşılaştırılması. *International Journal of Eastern Anatolia Science Engineering Design*, 1(2), 296–306.

Yokuş, Dilek. (2018). Şanlıurfa’da satışı sunulan farklı tür sütlerden üretilen Şanlıurfa sadeyağlarının (Urfa yağı) kalite karakteristiklerinin belirlenmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 50s.