

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FARKLI DEPOLAMA KOŞULLARINDA SOĞUK PRES
YAĞLARIN OKSİDATİF STABİLİTELERİNİN
DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜRKAN ÇALIK

BOLU, KASIM - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

GÜRKAN ÇALIK tarafından hazırlanan “FARKLI DEPOLAMA KOŞULLARINDA SOĞUK PRES YAĞLARIN OKSİDATİF STABİLİTELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ” adlı tez çalışması Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 10/11/2017 tarihinde ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Doç. Dr. Mustafa KIRALAN
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Semra TURAN
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Hasan Hüseyin KARA
Necmettin Erbakan Üniversitesi

İmza

.....

.....

.....

Mezuniyet tarihi:

...../...../20....

Prof. Dr. Duran KARAKAŞ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Aileme,

ETİK BEYAN

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

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

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



Gürkan ÇALIK

ÖZET

**FARKLI DEPOLAMA KOŞULLARINDA SOĞUK PRES YAĞLARIN
OKSİDATİF STABİLİTELERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÜRKAN ÇALIK
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. MUSTAFA KIRALAN)
BOLU, KASIM - 2017**

Soğuk pres yöntemiyle elde edilmiş keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağlarında başlangıç özellikleri olarak, serbest yağ asitliği, peroksit değeri, özgül soğurma değerleri (K_{232} ve K_{270}) ve yağ asitleri bileşimi tespit edilmiştir. Keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağlarında sırasıyla serbest yağ asitliği %0.89, 1.35 ve 7.15; peroksit değerleri 1.48, 12.21 ve 26.55 meş O_2/kg ; K_{232} değerleri 2.27, 3.43 ve 4.15; K_{270} değerleri ise 0.95, 3.96 ve 1.13 olarak tespit edilmiştir. Keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağları doymamış yağ asitleri açısından zengin olup, bu yağlarda doymamış yağ asitlerinden oleik asit oranı sırasıyla %18.01, 19.5 ve 23.85; linoleik asit oranı ise %15.95, 66.86 ve 56.80'dir. Bu yağ asitlerine ek olarak keten tohumunda %56.55 oranında linolenik asit bulunduğu tespit edilmiştir. Oksidasyonun izlenmesinde peroksit değeri, özgül soğurma değerleri ile uçucu oksidasyon bileşenlerindeki değişimler takip edilmiştir. Termal oksidasyon koşullarında 6. günün sonunda peroksit, K_{232} ve K_{270} değerleri keten tohumu, üzüm ve çörekotu çekirdek yağında sırası ile 29.54, 64.63 ve 50.00 meş O_2/kg ; 6.41, 13.62, ve 10.41; 0.33, 3.74, 1.34 olarak belirlenmiştir. 6. günün sonunda keten tohumu yağında hekzanal, 2,4- heptadienal ve 2,4- heptadienal(E,E) sırası ile 24.28×10^6 , 16.84×10^6 ve 16.09×10^6 AU; üzüm çekirdeği yağında hekzanal ve E-2-heptanal sırası ile 36.79×10^6 ve 67.53×10^6 AU; çörekotunda ise hekzanal ve E-2-heptanal sırası ile 76.20×10^6 ve 24.17×10^6 AU olarak tespit edilmiştir. Işık altında 6 günlük depolama sonunda peroksit, K_{232} ve K_{270} değerleri keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağında sırası ile 87.10, 357.71 ve 329.06 meş O_2/kg ; 7.85, 17.14, ve 11.55; 0.33, 4.55 ve 1.53 olarak belirlenmiştir. Depolama sonunda, keten tohumu yağında 4.40×10^6 AU hekzanal; üzüm çekirdeği yağında hekzanal ve E-2-heptanal sırası ile 27.14×10^6 , 26.34×10^6 AU; çörekotunda ise hekzanal ve E-2-heptanal sırası ile 41.72×10^6 , 32.81×10^6 AU olarak tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Çörekotu Yağı, Keten Tohumu Yağı, Üzüm Çekirdeği Yağı, Oksidasyon, Uçucu Bileşenler,

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE OXIDATIVE STABILITY OF COLD PRESSED OILS UNDER DIFFERENT STORAGE CONDITIONS

MSC THESIS

GÜRKAN ÇALIK

ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. MUSTAFA KIRALAN)

BOLU, NOVEMBER 2017

In the cold pressed flaxseed oil, grape seeds and black cumin oils, free acidity, peroxide value, specific extinction coefficients (K_{232} and K_{270}) and fatty acid composition were determined as the initial analyses. For initial analyses free fatty acid, peroxide value, K_{232} and K_{270} values in the flaxseed oil, grape seeds and black cumin oils were detected to be 0.89%, 1.35% and 7.15%, 1.48, 12.21 and 26.55 meq O_2 /kg, 2.27, 3.43 and 4.15, 0.95, 3.96 and 1.13, respectively. In the flaxseed oil, grape seeds and black cumin oils with abundant unsaturated fatty acids, the ratios of oleic and linoleic acids being from the unsaturated fatty acids were observed to be 18.01%, 19.5%, 23.85% and 15.95%, 66.86% and 56.80%, respectively. In addition to these fatty acids in the flaxseed oil the ratios of linolenic acid were observed to be 56.55%. During the oxidation process the changes of peroxide value, specific extinction coefficients and volatile oxidation compounds were examined. At the end of 6th days of storage under the thermal oxidation conditions, the values of peroxide, K_{232} and K_{270} values for the cold pressed flaxseed oil, grape seeds and black cumin oils were detected as 29.54, 64.63 and 50.00 meq O_2 /kg; 6.41, 13.62 and 10.41; 0.33, 3.74 and 1.34, respectively. At the end of 6th day of storage, for the flaxseed oil, the hexanal, 2,4- heptadienal and 2,4- heptadienal (E,E) values were recorded to be 24.28×10^6 , 16.84×10^6 and 16.09×10^6 AU, for the grape seed oil the hexanal and the E-2-heptanal values were recorded to be 36.79×10^6 and 67.53×10^6 AU, for the black cumin oil the hexanal and the E-2-heptanal values were recorded to be 36.79×10^6 and 67.53×10^6 AU, respectively. At the end of 6th days of storage under light of cold pressed flaxseed oil, grape seeds, black cumin oils, the values of peroxide, K_{232} and K_{270} coefficients were measured to be 87.10, 357.71 and 329.06 meq O_2 /kg; 7.85, 17.14 and 11.55; 0.33, 4.55 and 1.53 respectively. At the end of the storage, the hexanal compounds in the cold pressed flaxseed oil were determined 4.40×10^6 AU, the hexanal and E-2-heptanal compounds in the grape seeds and black cumin oils were determined to be 27.14×10^6 , 26.34×10^6 AU and 41.72×10^6 , 32.81×10^6 AU, respectively.

KEYWORDS: Black Cumin Oil, Flaxseed Oil, Grape Seeds Oil, Oxidation, Volatile Components

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	x
TEŞEKKÜR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1 Otooksidasyon	4
2.2 Fotooksidasyon	5
2.3 Oksidasyon Ürünleri	6
2.4 Ketan tohumu Yağı	8
2.5 Üzüm Çekirdeği Yağı	13
2.6 Çörekotu Yağı	18
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1 Materyal	23
3.2 Yöntem	23
3.2.1 Başlangıç analizleri	23
3.2.1.1 Serbest yağ asitliği	23
3.2.1.2 Peroksit değeri	23
3.2.1.3 Özgül soğurma değerleri	23
3.2.1.4 Yağ asitleri bileşimi	24
3.2.1.5 Uçucu oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi	24
3.2.2 Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri	25
3.2.2.1 Termal oksidasyon	25
3.2.2.2 Fotooksidasyon	26
3.2.3 İstatistiksel analizler	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Başlangıç Analizleri	27
4.2 Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri	35
4.2.1 Termal oksidasyon	35
4.2.2 Fotooksidasyon	49
5. SONUÇLAR	59
6. KAYNAKLAR	61
7. ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Lipit oksidasyon mekanizması	4
Şekil 2.2. Fotooksidasyon mekanizması.....	6
Şekil 2.3. Hidroperoksitlerin parçalanma yolları ve ikincil oksidasyon ürünleri	7
Şekil 2.4. Kıtalarla göre keten tohumu üretimi	8
Şekil 2.5. Kıtalarla göre üzüm üretimi.....	13
Şekil 2.6. Üzüm üretiminin ülkelere göre dağılımı.....	13
Şekil 4.1. Yağ örneklerinin termal oksidasyon süresince peroksit değerlerindeki değişim	35
Şekil 4.2. Yağ örneklerinin termal oksidasyon süresince K_{232} değerlerindeki değişim	36
Şekil 4.3. Yağ örneklerinin termal oksidasyon süresince K_{270} değerlerindeki değişim	37
Şekil 4.4. Yağ örneklerinin fotooksidasyon süresince peroksit değerlerindeki değişim	49
Şekil 4.5. Yağ örneklerinin fotooksidasyon süresince K_{232} değerlerindeki değişim ..	50
Şekil 4.6. Yağ örneklerinin fotooksidasyon süresince K_{270} değerlerindeki değişim ..	51

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Önemli keten tohumu üreticisi ülkelerin ortalama ürün miktarları	9
Çizelge 2.2. Yağ üretimi ortalama verilerinin ülkelere göre dağılımı	9
Çizelge 4.1. Soğuk pres keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağlarına ait yapılan bazı analizler	27
Çizelge 4.2. Keten tohumu yağında termal oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi	40
Çizelge 4.3. Üzüm çekirdeği yağında termal oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi	45
Çizelge 4.4. Çörekotu yağında termal oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi	48
Çizelge 4.5. Keten tohumu yağında ışık altında oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi	53
Çizelge 4.6. Üzüm çekirdeği yağında ışık altında oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi	55
Çizelge 4.7. Çörekotu yağında ışık altında oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi	58

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

AOCS	: Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
AU	: Arbitrary Unit
BHA	: Bütillenmiş Hidroksi Anizol
BHT	: Butillenmiş Hidroksi Toluen
FAOSTAT	: Food And Agriculture Organization of the United Nations
K₂₃₂	: Konjuge dien
K₂₇₀	: Konjuge trien
KOH	: Potasyum Hidroksit
Meş	: Miliekivalen (Milieşdeğer)
PG	: Propil Gallat
R*	: Lipit radikali
RH	: Yağ asidi
ROO*	: Peroksi radikali
ROOH	: Hidroperoksit

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak yaptığım bu çalışmanın her aşamasında bilimsel yönüyle bana yol gösteren, destek ve katkılarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mustafa KIRALAN'a teşekkür eder, sonsuz saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince her konuda desteklerini gördüğüm Araştırma Görevlisi Sezer Sündüz KIRALAN'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Gıda Mühendisliği) teşekkür ederim.



1. GİRİŞ

Oksidasyon, özellikle lipit içeren gıdaların bozulmasında önemli bir faktördür. Doğal veya işlenmiş gıda ürünlerinde (yağ açısından zengin) kalitenin bozulmasında önemli bir bozulma mekanizması lipit oksidasyonudur (Gray, 1978). Oksidatif bozulma ekonomik açıdan ciddi kayıplara neden olacağından dolayı gıda endüstrisi açısından oldukça önemlidir. Lipit oksidasyonu, yağın lezzetini etkilemekte ve ransit (acı) tat olarak ifade edilen lezzet bozukluklarına neden olmaktadır. Bunun yanında renk, tekstür ve beslenme değerlerinde kayıplara neden olabilmekte ve bunun yanı sıra oksidasyon sırasında oluşan bileşenler de toksik etki gösterebilmektedir (Frankel, 1983; Ladikos ve Lougovois, 1990; Maire vd., 2013).

Lipit oksidasyonunda ilk aşamada peroksitler oluşmaktadır. Bu bileşenler oksidasyonun birincil ürünleri olup koku üzerine etkili değildir. Oksidasyona uğramış gıdalarda istenmeyen lezzet oluşumunda peroksitlerin parçalanması sonucu oluşan uçucu bileşenler rol oynamaktadır. Bu oluşan uçucu bileşenler, ikincil oksidasyon ürünleri olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşenler, aldehitler, ketonlar, alkoller, hidrokarbonlar, furanlar ve asitler grubunda yer almaktadır. Bu bileşenlerin lezzet üzerine etkisi gıdalardaki konsantrasyona ve eşik değerlerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu uçucu bileşen gruplarından özellikle aldehitlerin düşük eşik değerlerine sahip olmalarından dolayı istenmeyen lezzet ve aroma oluşumuna katkıları oldukça fazladır (Logan vd., 2015; Ross ve Smith, 2006).

Lipitler, ışık, sıcaklık, enzimler, metalloproteinler ve mikroorganizmalar gibi katalitik sistemlerin varlığında kolaylıkla oksidasyona uğramaktadır ve otooksidasyon, fotooksidasyon, termal veya enzimatik oksidasyon gibi farklı karmaşık reaksiyonlara neden olabilmektedir. Otooksidasyon, oksidasyon prosesleri içerisinde en yaygın olan mekanizmadır. Bu mekanizmada atmosferik oksijen ile lipitler arasında spontan reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu mekanizma yüksek sıcaklıklarda hızlanmaktadır. Fotooksidasyonda bir fotosensitizerin uyarılmasını ve lipit molekülü veya oksijene enerji transferini kapsamaktadır (Shahidi ve Zhong, 2010).

Schaal oven testi diğ er ismi ile fırın testi ilk olarak bisküvi ve kraker endüstrisinde ş orteninglerin stabilitelerini yani raf   m rleri hakkında değerlendirme amacıyla kullanılmıştır. Schaal oven testi, normal şartlar altında 63 C (145 F)'da etüvde gerçekleştirilen bir testtir (O'brien, 2008). Bu test sadece bisküvi ve krakerlere uygulanmamakta ve yağların oksidatif stabilitelerinin değerlendirilmesinde de kullanılmaktadır. Ransiditenin belirlenmesinde ilk denemelerde peroksit değeri veya duyusal analizler kullanılmıştır. Daha sonra oksidasyonun izlenmesinde konjuge dien ve trienler, anisidin değeri, Totox değeri ve toplam uçucu bileşenler de oksidasyonun izlenmesinde kullanılmıştır (Decker vd., 2010; Iqbal ve Bhanger, 2007; Shahidi, 2015).

Fotooksidasyon çalışmalarında ise genellikle yapay ışık altında farklı sıcaklıklar uygulanmak kaydı ile oksidasyondaki değişim izlenmiştir. Özellikle klorofil içeriği yüksek olan yağlarda fotooksidasyon denemeleri daha fazla yapılmaktadır (Abuzaytoun ve Shahidi, 2006; Kanavouras vd., 2004). Bu oksidasyon denemelerinde oksidasyonun izlenmesinde peroksit değeri, konjuge dien ve trien değerleri kullanılmıştır. Bunun yanında uçucu oksidasyon bileşenleri de incelenmiştir.

Keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağları herhangi bir çözücü gerektirmeden mekanik yöntemler kullanılarak soğuk pres yöntemi ile üretilmektedir. Herhangi bir çözücü kalıntısı içermemesi nedeni ile tüketiciler tarafından daha sağlıklı olarak değerlendirilmekte ve ekonomiye katkısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu yağların ortak özelliği özelliği doymamış yağ asitleri açısından zengin olmasıdır. Bu nedenden dolaydır ki bu yağların oksidatif stabilitelerinin araştırılması gerekmektedir.

Yapılan bu çalışma ile soğuk pres yöntemi ile üretilmiş keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağları, sıcaklık ve ışık altında oksidasyona tabi tutularak depolama süresince oksidatif stabilitelerindeki değişim incelenmiştir. Sıcaklık ile oksidasyonda yağ örnekleri 60 C'da etüvde saklanmıştır. ışık altında oksidasyonda ise yapay ışık altında (floresan ışık)  rnekler depolanmıştır. Depolama süresince oksidasyon peroksit değeri ve özgül soğurma değerlerindeki (K_{232} ve K_{270}) değişim

ile izlenmiştir. Bunun yanında çalışmanın ana amacı termal ve fotooksidasyon sırasında oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi olmuştur. Bu uçucu bileşenler, katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi ile ekstrakte edilerek gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) cihazı ile analiz edilmiştir.



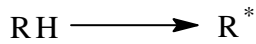
2. KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Otooksidasyon

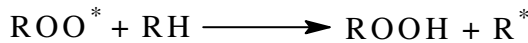
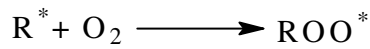
Otooksidasyon, 3 aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar; Başlangıç, gelişme ve sonlanmadır.

Başlangıç aşamasında doymamış yağ asitlerinden (RH) iz metaller, ışık ve sıcaklık gibi başlatıcı faktörler varlığında hidrojen ayrılmakta ve serbest radikal (R*) oluşmaktadır. Oluşan serbest radikal oksijen ile reaksiyona girerek peroksi radikali (ROO*) oluşmaktadır. Gelişme aşamasında peroksi radikalleri doymamış yağ asitleri ile reaksiyona girerek hidroperoksitler (ROOH) oluşturur. Bu hidroperoksitler, birincil oksidasyon ürünleri olarak adlandırılmaktadır. Hidroperoksitlerin parçalanması oldukça karmaşık olmakla birlikte aldehitler, ketonlar, alkoller, hidrokarbonlar, esterler, furanlar ve laktonlar gibi kısa karbonlu bileşenler oluşmaktadır. Bu bileşenler, istenmeyen aroma bileşenleri oluşturmaktadır (Grosch, 1982; Wasowicz vd., 2004).

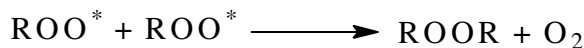
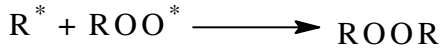
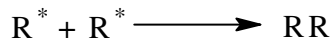
Başlangıç



Gelişme



Sonlanma



} Radikal olmayan ürünler

Şekil 2.1. Lipit oksidasyon mekanizması (Wasowicz vd., 2004)

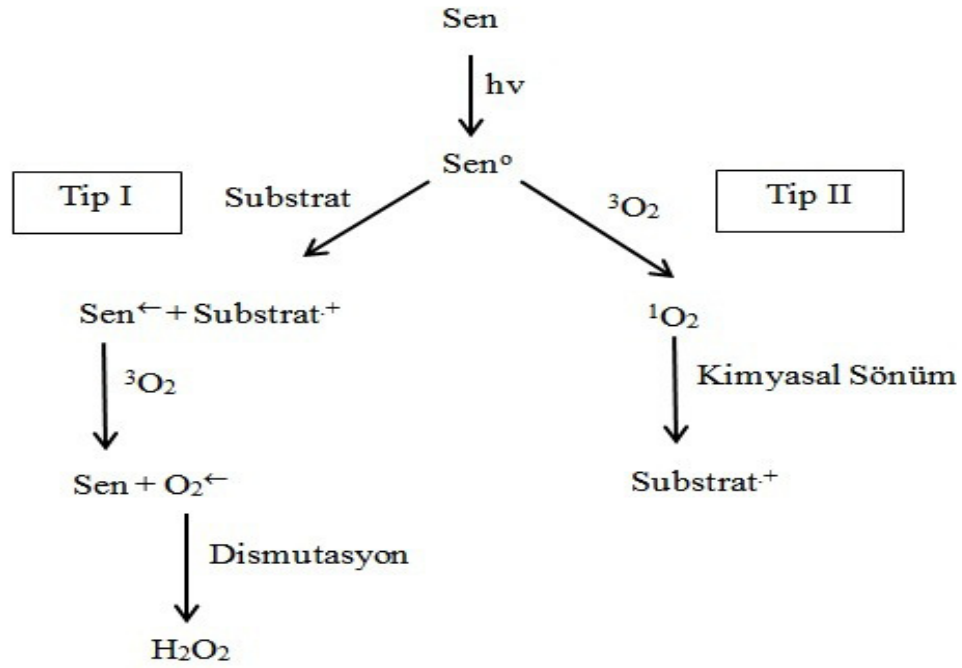
Hidroperoksitler, oksijen ile reaksiyona girerek epoksihidroperoksitler, ketonhidroperoksitler, dihidroperoksitler, siklik peroksitler ve bisiklik endoperoksitler gibi ikincil ürünler oluşturur. Bu ikincil ürünler uçucu parçalanma ürünlerine dönüşürler. Hidroperoksitler ayrıca dimerler ve polimerlere kondense olabilmekte ve bunlar parçalanarak uçucu bileşenler oluşturmaktadır (Frankel, 1984).

Lipit oksidasyonunun en önemli sonuçlarından biri aromanın bozulmasıdır. Aromanın bozulmasında özellikle oksidasyon sonucunda oluşan parçalanma ürünleri etkili olmaktadır. Bu bileşenlerin çok düşük konsantrasyonlarda bulunması (ppb gibi çok düşük düzeyler) bile aromanın bozulmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni bu bileşenlerin eşik değerlerinin oldukça düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Kochhar, 1996).

2.2 Fotooksidasyon

Fotooksidasyon serbest radikallerin oluşturduğu oksidasyona kıyasla daha zararlıdır. Gıdalarda doğal olarak oluşan fotosensitizerler önemlidir. Riboflavin, porfirinler, klorofil türevleri bunlardan önemli olanlarıdır. Fotosensitizerler ışığı absorbe etmekte ve bunun sonucunda uyarılmış bir veya daha fazla yüksek enerjili formlarına dönüşür (Sen^*). Fotooksidasyon I ve II olmak üzere 2 yoldan oluşmaktadır. Tip 1 çeşidinde sistemde yer alan substrattan bir elektron ve bir hidrojen alır. Bu reaksiyon sonunda fotosensitizer radikali (Sen^-) ve substrat radikali olmak üzere iki radikal oluşur. Ortamda oksijen bulunması durumunda reaksiyon ilerlemekte ve oksijene ürünler oluşmaktadır. Fotosensitizer radikalinden moleküler oksijene elektron transferi gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda süperoksit radikali (O_2^-) oluşmakta ve bu radikalın dismutasyonu sonucunda hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşmaktadır. Tip 2 çeşidinde fotosensitizer radikali enerjisini moleküler oksijene (3O_2) transfer ederek tekli oksijene (1O_2) dönüşüm sağlanmaktadır. Tekli oksijen oldukça reaktif bir üründür. Tekli oksijen, çoklu doymamış yağ asitleri ile reaksiyona girerek hidroperoksitlerin oluşumuna neden olmaktadır. Oksijenin bu şekilde redüksiyonuna kimyasal sönüm (Chemical quenching) ismi verilmektedir. Tip 1 ve tip 2 aynı anda oluşabildiği gibi, genellikle düşük substrat konsantrasyonu ve yüksek

oksijen konsantrasyonunda tip 2 mekanizması tip 1'e nazaran daha fazla oluşum gösterebilmektedir (Bartosz, 2013).



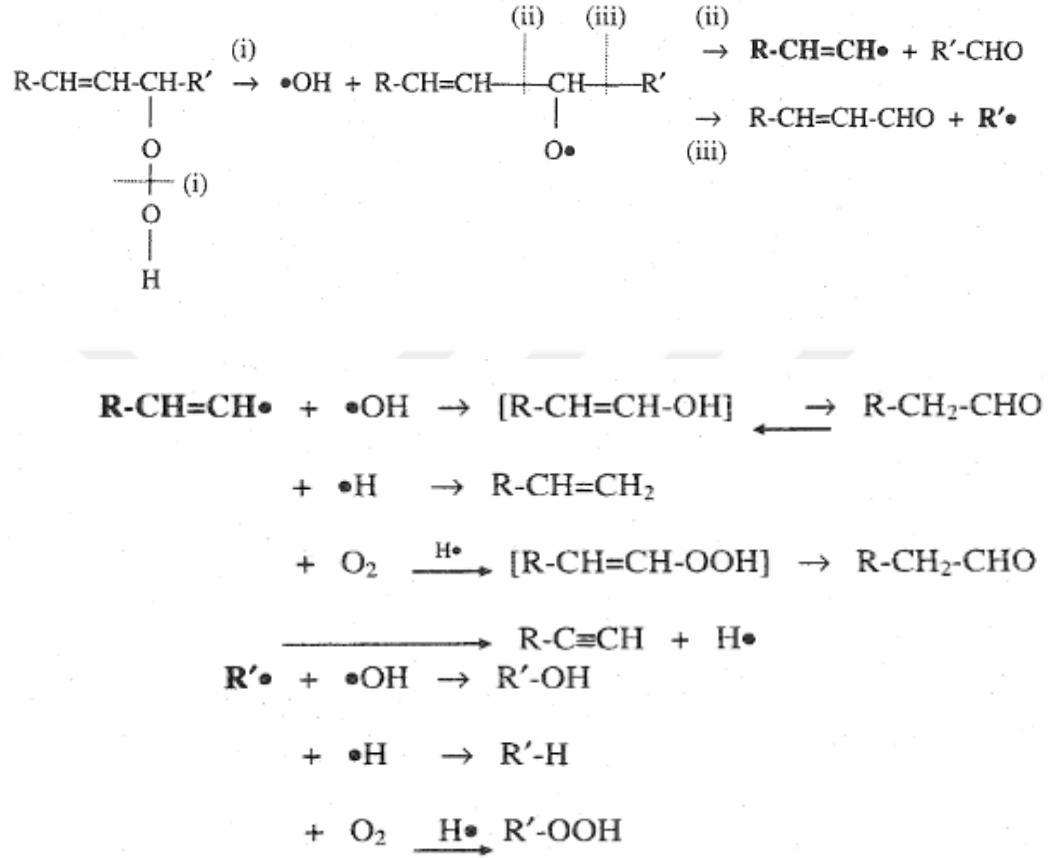
Şekil 2.2. Fotooksidasyon mekanizması (Bartosz, 2013)

2.3 Oksidasyon ürünleri

Monohidroperoksitler, birincil oksidasyon ürünlerindendir. Doymamış yağ asitlerindeki çift bağın pozisyon ve sayısına göre hidroperoksitlerin çeşit ve miktarı değişiklik göstermektedir. Metil oleattan otooksidasyonla 8-, 9-, 10- ve 11-hidroperoksitler oluşurken, fotooksidasyonda ise 9- ve 10-hidroperoksitler oluşmaktadır. Metil linoleattan ise otooksidasyonla 9- ve 13-hidroperoksitler, fotooksidasyonla ise 9-, 10-, 12- ve 13-hidroperoksitler oluşmuştur. Metil linolenattan ise otooksidasyonla hidroperoksitlerin 9-, 12-, 13- ve 16- izomerleri ve fotooksidasyonla ise hidroperoksitlerin 9-, 10-, 12-, 13-, 15-ve 16- izomerleri oluşmuştur. Hidroperoksitler, uçucu ve uçucu olmayan ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunda öncül bileşiklerdir (Logan vd., 2015; Su, 2003).

Hidroperoksitler, ilk etapta O-O bağından homolitik parçalanmaya uğrar ve alkoksi ve hidroksi radikali oluşur (i). C-C bağları arasındaki β -bölünme ile alkoksi

radikalinden iki tip aldehit (olefin ve alkil radikali) oluşmaktadır (ii, iii). İleri derecede reaksiyonlar ile olefin radikalinden aldehitler, alkanlar, alkenler ve alkinler; alkil radikalinden ise alkoller, hidrokarbonlar veya hidroperoksitler oluşabilmektedir (Su, 2003).



Şekil 2.3. Hidroperoksitlerin parçalanma yolları ve ikincil oksidasyon ürünleri (Su, 2003).

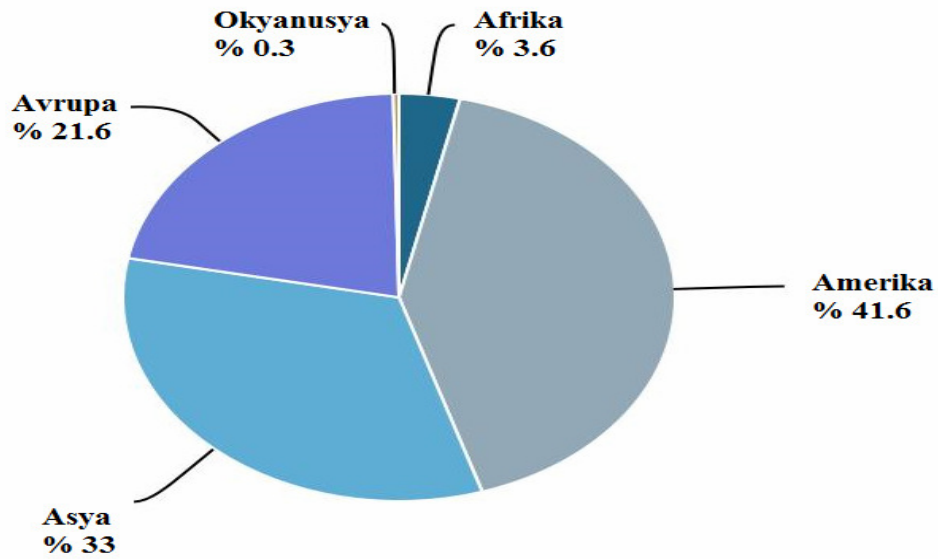
Oleatin otooksidasyonu sonucunda dekanal ve 2-undesenal (8-hidroperoksit), nonanal (9- veya 10-hidroperoksit), oktan (10-hidroperoksit), oktanal ve heptan (11-hidroperoksit) oluşmaktadır. Linoleatin otooksidasyonunda 2,4-dekadienal ve metil oktanoat (9-hidroperoksit), 3-nonenal, 9-oksononanoat, hekzanal, pentan, 1-pentanol ve pentanal (13-hidroperoksit) oluşmaktadır. Linolenatin otooksidasyonunda dekatrienal ve metil oktanoat (9-hidroperoksit); 2,4-heptadienal (12-hidroperoksit); 3-hekzenal ve 2-pentenal (13-hidroperoksit); propanal ve etan (16-hidroperoksit) oluşmaktadır. Oleatin hidroperoksitlerinin fotooksidasyonunda oktan, 1-oktanol, 2-desenal ve metil oktanoat (9- ve 10-hidroperoksitler) oluşmuştur. Linoleatin fotooksidasyonu sonunda ise 2,4-dekadienal, metil oktanoat ve pentan, hekzanal (9-

ve 13-hidroperoksitler), 9-oksononanoat ve metil-10-okso-8-desenoat (10-hidroperoksit), 2-heptenal (12-hidroperoksit) oluşmaktadır. Linolenatın fotooksidasyonunda temel uçucu bileşenlerden biri 2-butenal (15-hidroperoksit) ve metil-10-okso-8-desenoat (10-hidroperoksit) belirlenmiştir (Frankel, 2014; Frankel vd., 1981).

2.4 Keten Tohumu Yağı

Ketenin latince ismi *Linum usitatissimum* L. olup bu dildeki anlamı “oldukça kullanışlı” demektir (Goyal vd., 2014). Keten (*Linum usitatissimum* L.), 13 cins ve 300 türü içeren Linaceae familyasına bağlı bir tür olup, dünyada 100 Türkiye’de ise 38 kadar türü vardır (Seçmen vd., 1995). Ketenin lif ve yağ üretiminde kullanılmak üzere iki farklı formu mevcuttur. Uzun boylu, yüksekten dallanan ve kuvvetli liflere sahip olan formları lif üretimi amacıyla yetiştirilirken kısa boylu kısmen alçaktan dallanan formları ise yağ üretimi amacıyla yetiştirilmektedir (Yıldırım ve Arslan, 2013).

FAOSTAT 2014 yılı verilerine göre en fazla keten üretimi %41.6 ile Amerika kıtasında yapılmakta olup, bunu sırası ile %33 ile Asya kıtası ve %21.6 ile Avrupa kıtası izlemektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Kıtalara göre keten üretimi (2014 yılı verilerine göre derlenmiştir)

2014 yılı FAOSTAT verilerine göre en önemli 5 üretici ile ilgili üretim verileri Çizelge 2.1’de sunulmuştur. Çizelgeye göre en önemli üretici Kanada iken bunu sırası ile Rusya, Çin, Kazakistan ve Amerika izlemektedir.

Çizelge 2.1. Önemli keten üreticisi ülkelerin ortalama ürün miktarları

Ülke	Üretim (ton)
Kanada	872.500
Rusya	393.002
Çin	350.000
Kazakistan	330.500
Amerika	161.750

Yağ üretimi açısından 2013 yılı verileri Çizelge 2.2’de sunulmuştur. Yağ üretimi açısından en önemli üretici ülke 146.000 ton ile Çin iken bunu Belçika, Amerika, Almanya ve Etiyopya izlemektedir.

Çizelge 2.2. Yağ üretimi ortalama verilerinin ülkelere göre dağılımı

Ülke	Üretim (ton)
Çin	146.000
Belçika	108.000
Amerika	94.200
Almanya	45.500
Etiyopya	41.900

Keten, dünyada tarımı yapılan önemli kültür bitkilerinden biridir. Ağırlıklı olarak lif açısından değerlendirilse de yağ olarak kullanım olanakları da gün geçtikçe artmaktadır. Yağ; tohumlarda %35-45 gibi yüksek oranlarda bulunabilmektedirler. Keten tohumu yağı kuruyan yağlar grubundan yer almasından dolayı boya sanayinde “bezir yağı” olarak bilinmekte ve ticari açıdan önemli bir hammadde olarak kullanılabilmektedir. Dünyada keten tohumunun %80’lik kısmı boyacılık ve vernik sanayinde kullanılmaktadır. Keten tohumu yağından bunun yanı sıra sabun yapımı, cam macunu, matbaa mürekkebi yapımı ve tekstil sanayinde boyama ve yağlamada yararlanılmaktadır (Tunçtürk, 2007).

Keten tohumu sağlık açısından incelendiğinde 3 önemli bileşen üzerinde durulmaktadır. Bunlar, oklu doymamış yağ asitlerinden α -linolenik asit, nr ve nmeyen, lignanlardır (Goyal vd., 2014).

Keten tohumu, çoklu doymamış yağ asitlerinden α -linolenik asit (C18:3) açısından zengin bir gıda kaynağı olmakla birlikte lignanlardan özellikle sekoisolarikiresinol diglukosid açısından da zengin bir kaynaktır (İşleroğlu ve Yıldıırım, 2005; Oomah, 2001). α -linolenik asit ve lignanların çeşitli kanser türleri üzerine etkili olduğu belirlenmiştir (Thompson, 1998; Thompson vd., 1996). α -linolenik asit vücutta ω -3 yağ asitlerinden dokosaheksanoik asit ve eikosapentaenoik aside dönüşebilmektedir. ω -3 yağ asitleri (α -linolenik asit, dokosaheksanoik asit ve eikosapentaenoik asit) kalp rahatsızlıkları, hipertansiyon, damar tıkanıklığı, diyabet, kanser, eklem iltihabı, osteoporoz, otoimmün bozukluklar ve nörolojik hastalıklar üzerine etkileri olduğu tespit edilmiştir (Gogus ve Smith, 2010; Simopoulos, 2000). Lignan tüketiminin kalp rahatsızlıkları riskini azalttığı ve bazı diyabet türlerinin gelişimini önlediği belirlenmiştir (Mueller vd., 2010).

Keten tohumu, yağ içeriği açısından zengin olup; içeriği çeşitlere ve lokasyona bağlı olarak farklılık göstermektedir. Etiyopya'da yetiştirilen keten tohumu çeşitlerinde yağ içeriği 291-359 g/kg arasında (Wakjira vd., 2004), Hindistan'da yetiştirilenlerde %29.4- 42.6 aralığında (Sivaraj vd., 2012), Kanada'da yetiştirilenlerde ise %31.4–45.7 aralığında (Diederichsen ve Raney, 2006) değişim göstermiştir. Türkiye'de yapılan çalışmada ise farklı keten tohumu hatlarından yağ içeriğinin %23.28 ile 40.36 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir (Bayrak vd., 2010).

Keten tohumu yağının yağ asitleri bileşiminde en fazla oranda bulunan yağ asidi α -linolenik asittir. Kanada'da yetiştirilen yağlarda ortalama olarak sunulan değerlerde 531.3 g/kg ile α -linolenik asit, bunu sırası oleik asit (228.6 g/kg) ve linoleik asit (152.2 g/kg) izlemiştir (Oomah ve Mazza, 1997). Çin'de yetiştirilen keten tohumu yağında %58.6 ile en fazla oranda linolenik asit belirlenmiş olup bunu sırası ile %17.07 ve %16.08 oranlarıyla oleik ve linoleik asitler izlemiştir (Ren vd., 2015). Türkiye'de keten tohumu hatları üzerine yapılan çalışmada temel yağ asidi

olarak linolenik asit (%48.08-57.58) belirlenirken bunu sırası ile oleik asit (%15.81-27.99) ve linoleik asit (%11.18-16.13) izlemiştir (Bayrak vd., 2010).

Keten tohumu yağı, γ -tokoferol açısından zengin bir yağ olup tokol içeriğinin %95'lik kısmını bu bileşen oluşturmaktadır (75.67 mg/100 g yağ). Bunun yanısıra α -tokoferol (0.59 mg/100 g yağ), α -tokotrienol (0.63 mg/100 g yağ), γ -tokotrienol (0.83 mg/100 g yağ) ve δ -tokoferol (1.68 mg/100 g yağ) bileşimde yer alan diğer tokol bileşenlerindendir (Bozan ve Temelli, 2008).

Keten tohumu yağının tokoferol içeriği zengin olmasına karşın çoklu doymamış yağ asidi miktarının fazla olması nedeni ile oksidasyona karşı duyarlılığı mevcuttur. Oksidasyona bağlı olarak biyolojik aktivite gösteren doymamış yağ asitlerinin miktarında ve vitaminlerde kayıplar meydana gelebilmektedir. Bunun yanında oksidasyon sonucu çeşitli toksik bileşenler oluşabilmektedir (Nykter vd., 2008).

Rafine keten tohumu yağının 20°C ve 60°C'da yapılan depolama çalışmasında sırası ile 6 ay ve 6 gün depolama yapılmıştır. Birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerindeki değişim incelenmiştir. Birincil oksidasyondaki değişim peroksit değeri ve dien değerleri ile araştırılmıştır. Peroksit değeri, 20°C'da depolama sonunda 1.8 meş O₂/kg yağ olan başlangıç değerinden 254.3 meş O₂/kg yağa ulaşmıştır. 60°C'da 6 gün depolama sonunda peroksit değeri 65.2 meş O₂/kg yağ değerine ulaşmıştır. 20 ve 60°C'da depolama sonunda dien değerleri sırası ile 41.8 ve 18.2 AU/g yağa kadar erişmişlerdir. İkincil oksidasyon ürünleri ise p-anisidin ve aldehit düzeyleri araştırılarak değerlendirilmiştir. Keten tohumu yağlarında 20 ve 60°C sıcaklıklarda depolamanın nihayetinde sırası ile başlangıç değerleri 2.2 ve 1.1 AU/g yağ'dan yine sırası ile 23.7 ve 38.3 AU/g yağ değerine kadar artış gözlenmiştir. Aldehitlerden malondialdehit içerikleri belirlenen yağ örneklerinde 20°C'da depolama sonunda 5.6 μ mol/kg yağ değerinden 21.1 μ mol/kg yağ değerine artış gösterirken 60°C'da depolama sonunda başlangıç değeri 7.3 μ mol/kg yağ değerinden 61.5 μ mol/kg yağ değerine kadar artış göstermiştir (Douny vd., 2016).

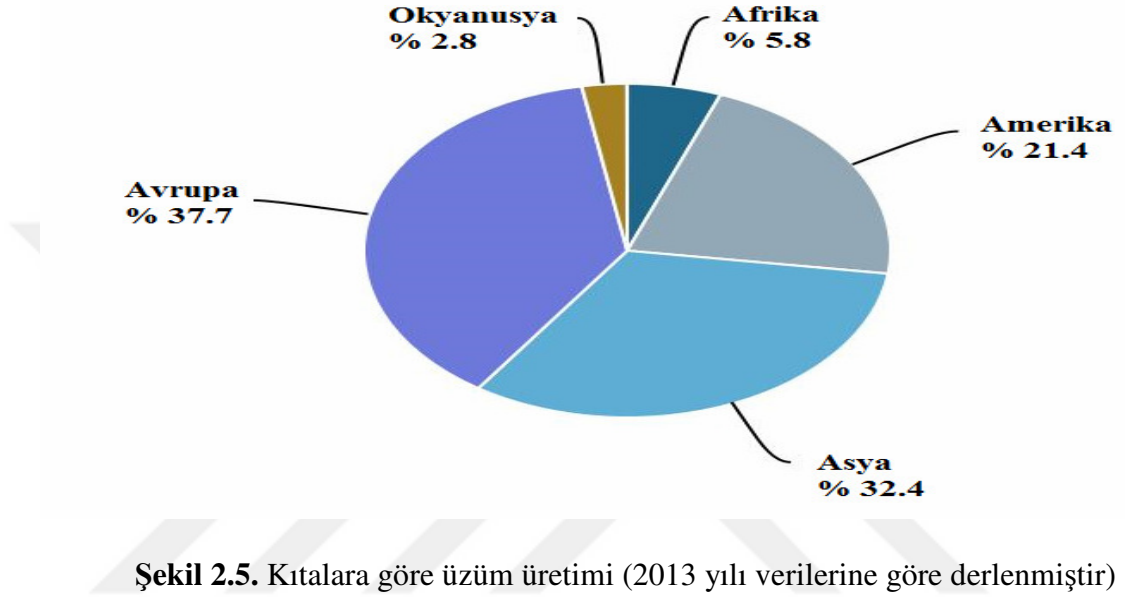
Sıcak ve soğuk pres yöntemleri kullanılarak üretilen keten tohumu yağlarında uçucu bileşenlerin değerlendirilmesinde Tepe Boşluğu-Katı Faz Mikro Ekstraksiyon ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre kullanılmıştır. Ayrıca yağ örneklerinin koku aktivite değerleri de değerlendirilerek aroma açısından önemli bileşenlerin tespiti yapılmıştır. Her iki yöntemle üretilen yağlar uçucu bileşenler açısından incelendiğinde başlıca bileşenlerin alkoller, aldehytler, ketonlar, furanlar ve dimetil sülfidler olduğu görülmüştür. Bu bileşiklerden aromaya katkı açısından önemli bulunanları ise azalan şekilde şöyle sıralanmıştır: dimetilsülfid > hekzanal > propanal > 2-butanol > 1-hekzanol > 3-metil-1-butanol > 3-pentil alkol > 2-metil-propanol > 2-metil-1-butanol (Liu vd., 2015).

Piyasadan temin edilen 6 keten tohumu yağı buzdolabı koşullarında ağız açık olarak 3 aylık depolanmıştır. Başlangıç ve depolama sonunda indüksiyon periyotları, asit değeri, peroksit değeri, anisidin değeri ve özgül soğurma değerleri (K_{232} ve K_{268}) belirlenmiştir. Yağ örneklerinin indüksiyon periyotları başlangıç aşamasında 2.00-4.33 saat aralığında değişim gösterirken depolama sonunda 1.56-3.74 saat aralığında değişim göstermiştir. Asit değeri, peroksit değeri, anisidin değeri depolama ile birlikte kısmi olarak artış göstermiştir. Örneklerin başlangıç değerleri sırası ile 0.75-1.00 mg KOH/g, 0.75-1.00 meş O_2 /kg ve 0.56-1.07 iken 3 aylık depolama sonunda yine sırası ile 0.86-1.30 mg KOH/g, 0.86-1.23 meş O_2 /kg yağ ve 0.78-1.23 değerlerine kadar ulaşmıştır. Bunun yanında, K_{232} ve K_{268} değerleri de depolama sonunda artış göstermiştir. Depolama başlangıcında K_{232} ve K_{268} değerleri sırası ile 1.69-1.86 ve 0.17-0.26 aralığında iken depolama sonunda yine sırası ile 1.96-2.25 ve 0.21-0.33 aralığındaki değerlere ulaşmıştır (Tanska vd., 2016).

Soğuk pres keten tohumu yağlarının 20°C 'da 6 ay depolandığı çalışmada depolama sonunda örneklerin asit değeri 0.17'den 0.19 mg KOH/g değerine kadar artış göstermiştir. Örneklerin peroksit değeri depolama başlangıcında 0.60 meş O_2 /kg değerinden 6 ay depolama sonunda 0.34 meş O_2 /kg değerine kadar düşmüştür. İkincil oksidasyon ürünlerinin incelendiği *p*-anisidin değeri 0.87'den 1.09 değerine yükselmiştir. Örneklerin konjuge dien ve trien değerleri ise sırasıyla başlangıç değeri olan 1.94 ve 0.30 değerlerinden depolama sonunda 2.44 ve 0.43 değerlerine kadar artış göstermiştir (Prescha vd., 2014).

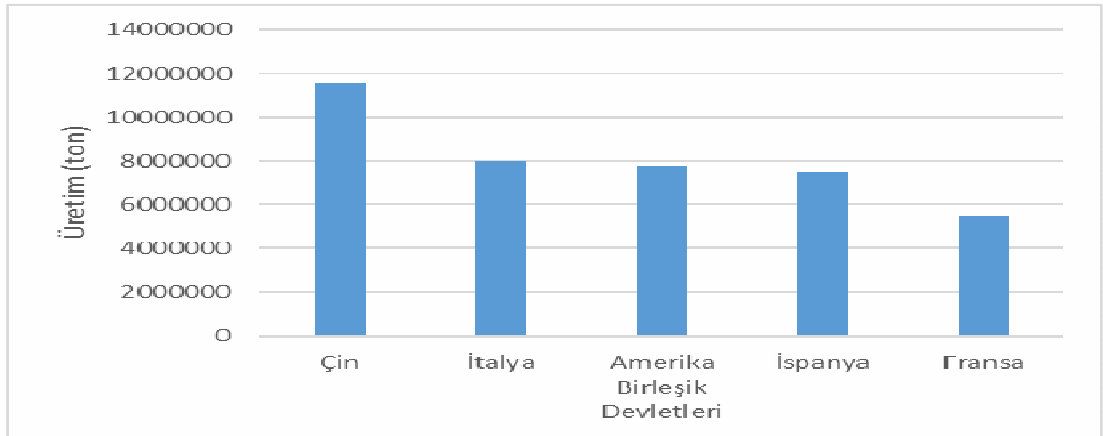
2.5 Üzüm Çekirdeği Yağı

Dünyada Gıda ve Tarım Örgütünün (FAO) 2013 yılı verilerine göre 7.155.186 ha alanda 77 milyon ton üzüm üretilmektedir. Dünyada üzüm üretiminin büyük bir çoğunluğu (%37.7) Avrupa kıtasında yapılmaktadır. Bunu %32.4 ile Asya kıtası ve %21.4 ile Amerika kıtası izlemektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Kıtalaraya göre üzüm üretimi (2013 yılı verilerine göre derlenmiştir)

Dünyada üzüm üretiminde 11.6 milyon ton ile ilk sırayı Çin gelmektedir. Bunu sırası ile 8 milyon ton ile İtalya, 7.7 milyon ton üretim ile Amerika Birleşik Devletleri, 7.4 milyon ton ile İspanya, 5.5 milyon ton üretim ile Fransa izlemektedir (Şekil 2.6). Türkiye ise 4 milyon ton üretim ile 6. sırada yer almaktadır.



Şekil 2.6. Üzüm üretiminin ülkelere göre dağılımı

FAOSTAT verileri 2013 yılına göre derlenmesine karşın TÜİK'in 2015 yılı verilerine göre 4.619.557 dekar alanda toplam 3.650.000 ton üzüm üretimi yapılmıştır. Üretilen üzümlerin 1.891.910 tonluk kısmı sofralık, 1.334.563 tonluk kısmı kurutmalık ve 423.527 tonluk kısmı ise şaraplık olarak değerlendirilmiştir.

Üzüm çekirdekleri, genellikle şarap üretimi ve meyve suyu üretimi sonrasında kalan yan ürünler olarak ortaya çıkmaktadır. Dünyada genellikle şarap üretiminde kullanılan üzümlerden çok fazla miktarda üzüm posaları yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. FAOSTAT'ın 2013 yılı verilerine göre dünyada 3.441.122 ton civarında üzüm posası açığa çıkmaktadır. Bunun büyük çoğunluğu İspanya (1.104.000 ton) ve Fransa (1.101.800 ton) gibi önemli şarap üreticisi ülkelerde yan ürün olarak ortaya çıkmıştır. Türkiye de ise 9.660 ton üzüm posası açığa çıkmıştır.

Şarap atıklarını temel olarak kabuk, çekirdek ve üzüm sapları oluşturmaktadır. Genellikle, kabuk ve sap kısmının kullanımı ekonomik olmamasına karşın çekirdeklerden ucuz bir kaynak olarak ele alınarak işlenmesi ile gıda sanayinde değerlendirilmesi mümkündür (Baydar ve Akkurt, 2001). Üzüm çekirdekleri yağ üretiminde kullanılmakta ve ayrıca yağ üretimi sonrasında kalan unun da sağlık açısından önemli olan doğal antioksidanları içermesi nedeni ile gıda sanayinde kullanılabilme potansiyeli vardır (Lutterodt vd., 2011).

Üzüm çekirdeği yağı üretimi için sadece çekirdekler kullanılmakta olup, kuru madde bazında çekirdeğin yaklaşık %7-20'sini yağ oluşturmaktadır. Bunun yanında kuru çekirdekler yaklaşık %35 lif, %29 fenolik bileşikleride içeren ekstrakte edilebilir bileşikleri, %11 protein, %3 mineral maddeler ve %7 su içermektedir (Matthaus, 2008).

Üzüm çekirdeği yağının Avrupa'da kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. 1930'lu yıllardan bu yana Almanya, Fransa ve İtalya'da üzüm çekirdeği yağı üretilmektedir. Mutfaklarda yemek pişirmede kullanılan bitkisel bir yağ olarak kendine yer bulması nedeni ile popüleritesi artış göstermiştir (Shinagawa vd., 2015).

Üzüm çekirdeği yağı, salata sosunda, “stir-fries” olarak ifade edilen Çin usulü yemeklerin yağda kızartılmasında, ev yapımı mayonezlerde kullanıldığı gibi kozmetik sanayinde de kaşıntı, pul pul dökülme gibi ayak problemlerinde kullanılmaktadır (Gunstone, 2011).

Üzüm çekirdeği yağının yağ asidi bileşiminin büyük çoğunluğu doymamış yağ asitlerinden oluşmaktadır. 18 üzüm çeşidinin yağında yapılan çalışmada yağların doymamışlık düzeyinin %86’nın üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada örneklerin yağ asidi bileşiminde en fazla oranda linoleik asidin (%60.1-70.1) bulunduğu bunu oleik asidin (%17.8-26.5) izlediği belirlenmiştir (Baydar ve Akyurt, 2001).

Biyolojik olarak üzüm çekirdeği yağının önemli olmasının nedeni güçlü antioksidan aktiviteye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Antioksidan aktiviteye katkıda bulunan bileşenler, fitosteroller, tokoferoller, tokotrienoller, flavonoidler, fenolik asitler ve karotenoidlerdir (Matthaus, 2008; Shinagawa vd., 2015).

Antioksidan aktiviteye önemli katkı sunan bileşenlerden biri tokoferol ve tokotrienollerdir. Üzüm çekirdeği yağı bu iki bileşen açısından önemli bir kaynak olarak görülmektedir. Portekiz’de yetişen üzüm çeşitlerinin yağlarında yapılan çalışmada γ -tokotrienol 499-1575 mg/kg, α -tokoferol 85.5-244 mg/kg ve α -tokotrienol 69-319 mg/kg arasında tespit edilmiştir (Fernandes vd., 2013). Tokotrienoller, tokoferollere kıyasla daha güçlü antioksidan aktivite göstermektedir (Matthaus, 2008).

Türkiye’de az bilinen yedi üzüm çeşidinde yapılan çalışmada (Atfi, Mazruna, Black Kerkuş, Zeyti, Verdani, Karfoki ve Kerkuş) bu örneklerin yağlarında en fazla oranda belirlenen sterol bileşeni β -sitosterol olup %64.19-71.62 aralığında tespit edilmiştir. Stigmasterol (%12.05-14.83), β -sitosterol’dan sonra en fazla oranda bulunan sterol bileşeni olarak belirlenmiştir (İlknur vd., 2013). β -sitosterolün kalp rahatsızlıkları, hiperkolesterolemi, immün modüle edici, çeşitli kanser türlerinden korunma, romatizmal artrit, tüberküloz, rahim ağzı kanseri, saç dökülmesi ve iyi

huylu prostat hiperplazisine karşı kullanılmakta olduğu Saeidnia vd. (2014)'un çalışmasında derlenmiştir.

Karotenoitlerden lutein, zeaksantin ve β -karoten miktarları sırası ile 24.17, 17.07 ve 53.85 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ olarak tespit edilmiştir (Assumpo vd., 2014). Diyetle karotenoit alımının bazı hastalıkların oluşma riskini azalttığı ve özellikle bazı kanser türleri üzerinde etkili olduğu çeşitli çalışmalarda ortaya konulmuştur (Johnson, 2002).

Oligomer fenolik maddeler üzüm çekirdeğinde fazla miktarda bulunabilmektedir. Bileşimleri oldukça karmaşık olan bu bileşikler, kateşin, epikateşin ve epikateşin-3-O-gallat gibi bazı monomerik flavanoller ve bunun yanında farklı oligomer prosiyanidinlerden oluşmaktadır. Bu bileşenler oldukça güçlü antioksidan aktivite göstermektedirler. Fakat çekirdeklerin yağa işlenmesi sırasında bu bileşenlerin birçoğu çekirdek posasında kalmaktadır (Matthus, 2008). Yedi zm çeşidinin yağında toplam fenol içeriği 2.19-4.70 mg gallik asit eşdeğeri/100 g aralığında değişim gösterirken, antioksidan testlerinden ORAC (Serbest Radikalleri Emme Yeteneği) testi sonuçları ise 1048-2569 mmol TE (troleks eşdeğeri)/100 g aralığında olduğunu göstermiştir (Demirtas vd., 2013). Flavonoitlerden kateşinin üzüm çekirdeği yağında tespit edildiği çalışmada bu bileşenin miktarı 1.926,15 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ olarak belirlenmiştir (Assumpo vd., 2014).

Merlot ve Italian Riesling eşitlerinin yağları 4 farklı koşulda depolanmıştır: I) Oda koşullarında gün işığında depolama, II) Oda koşullarında karanlıkta depolama, III) 10°C'da işık altında depolama, IV) 10°C'da karanlıkta depolama. Merlot ve Italian Riesling yağlarının başlangıç peroksit değerleri sırası ile 1.48 ve 1.87 meş O_2/kg 'dır. Merlot ve Italian Riesling yağlarının peroksit değeri gün işığında depolamada 7 ay sonunda sırasıyla 31.12 ve 36.54 meş O_2/kg değerine ulaşmıştır. Karanlıkta depolanan üzüm çekirdeği yağlarında ise 7 aylık depolama sonunda 10 meş O_2/kg değerinin altında kalmıştır. 10°C'da depolanan yağ örneklerinde ise 7 ay sonunda peroksit değeri 20 meş O_2/kg değerini geçememiştir (Poiana vd., 2009).

Muskadin, Konkord, Ruby red ve Chardonnay çeşitlerinin yağlarında toplam fenol miktarı 0.16-0.80 mg gallik asit eşdeğeri/g, relatif radikal yakalama kapasitesi 0.07-2.22 mmol troloks eşdeğeri/g ve indüksiyon periyotları (80°C sıcaklık ve 7 L/saat hava akış hızı) 19.7-40.0 saat aralığında tespit edilmiştir (Lutterodt vd., 2011).

Rafine üzüm çekirdeği yağı, 25, 40, 60 ve 80 °C’da sırası ile 60, 30, 12 ve 6 gün karanlıkta depolanması yapılmıştır. Peroksit değeri ve konjuge dienoik asit değeri dikkate alınarak bahsi geçen depolama koşullarında indüksiyon periyotları belirlenmiştir. 25, 40, 60 ve 80 °C’da depolama koşullarında peroksit değerine göre indüksiyon periyotları sırası ile 41.5, 12.0, 1.8 ve 0.4 gün, konjuge dienoik asit değerine göre indüksiyon periyotları sırası ile 49.4, 15.4, 2.1 ve 0.3 gün olarak hesaplanmıştır (Vaidya ve Eun, 2013).

Rafine ve sızma üzüm çekirdeği yağları üzerine yapılan çalışmada indüksiyon periyotları Ransimat cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Burada Ransimat cihazında çalışma sıcaklık ve hava akışı değiştirilmek suretiyle indüksiyon periyotları değerlendirilmiştir. Sızma ve rafine yağda sırası ile en düşük değerler 0.28 ve 0.27 saat ile 160 °C ve 15 L/saat hava akışı koşullarında elde edilirken yine sırası ile en yüksek değerler ise 48.89 ve 16.92 saat ile 80 °C ve 15 L/saat hava akışı koşullarında elde edilmiştir (Assumpção vd., 2014).

Organik ve konveksiyonel olarak üretilen iki üzüm çeşidinin (Vitis labrusca cv. Bordô ve Isabel) yağında toplam fenol içeriği 67.667 (Isabel konveksiyonel üretilen üzüm yağı)- 85.862 mg gallik asit/100 g (Isabel organik üretilen üzüm yağı) aralığında değişim göstermiştir. Karotenoidlerden β -karoten, 153.42 (Bordô organik yağ)-299.30 μ g/100 g (Bordô konveksiyonel yağ) aralığında tespit edilmiştir. Bu bileşeni α -karoten izlemiş olup, 3.21 (Bordô organik yağ)-10.62 μ g/100 g (Bordô konveksiyonel yağ) aralığında değişim göstermiştir. Bunun yanında lutein sadece Bordô yağında belirlenmiş olup konveksiyonel yağda 12.93 μ g/100 g ve organik yağda ise 14.99 μ g/100 g belirlenmiştir. Tokoferollerden γ - ve α -tokoferollerin miktarı belirlenmiş olup sırası ile 0.25-1.19 μ g/100 g ve 1.74-2.03 μ g/100 g aralığında tespit edilmiştir. Örneklerin Ransimat cihazında yapılan oksidatif stabilite indeks değerleri en düşük 0.05-0.07 saat aralığında belirlenmiştir. Bu veriler, 210 °C

sıcaklık ve 15 L/saat hava akış hızında belirlenmiştir. En yüksek değerler Bordô çeşidinin yağında 95 saat olarak tespit edilmiş ve bu değerlerin elde edildiği koşullar 50 °C sıcaklık ve 15 L/saat hava akış hızıdır. Isabel yağında ise en yüksek değerler, konveksiyonel yağ için 70.07 saat, organik yağ için 70.30 saat olarak tespit edilmiştir. Burada elde edilen veriler ise 73 °C sıcaklık ve 10 L/saat hava akış hızı çalışma koşulunda elde edilmiştir. Bordô yağının organik ve konveksiyonel yağları diğer çeşidin yağlarına kıyasla daha güçlü oksidatif stabilite göstermesinin nedeninin içermiş olduğu lutein, α - karoten, β -karoten ve α - tokoferol gibi biyoaktif bileşenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Assumpção vd., 2016).

2.6 Çörekotu Yağı

Çörekotunun baharat ve tedavi edici olarak kullanımı Eski Mısır medeniyetine kadar uzanmaktadır. Birçok yemekte yer alan bu baharat ayrıca tıbbi amaçlar açısından da kullanılmıştır. Soğuk algınlığı, baş ağrısı, diş ağrıları ve enfeksiyonlarda kullanıldığı anlaşılmıştır. Günümüzde çörekotu (*Nigella sativa*) Kuzey Afrika, Asya ve Avrupa'nın güneydoğusunda tarımı yapılmaktadır. En önemli üretici ülkeler, Mısır, Hindistan, Pakistan, İran, Irak ve Türkiye'dir (Schleicher ve Saleh, 2000).

Çörekotu, Mısır, Hindistan, Türkiye ve Orta Doğu ülkelerinde genellikle ekmeklerin üzerine serpilerek yaygın olarak kullanılmaktadır. Kuzey Hindistan yemeklerinden olan “kormas” ve “garam masalas” da keskin aroma vermesi amacıyla çörekotu kuru kavrularak veya yağda kızartılarak kullanılmaktadır. Çörekotu, Pencap ve İran'da sebze yemeklerinin aromasını geliştirilmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Yöresel olarak bu kullanımlar dışında çörekotu, salatalar, süzme peynirler, kuzu, kanatlı et ve turşularda kullanımları da mevcuttur (Raghavan, 2006).

Çörekotunun genel bileşimi olgunlaşma, çeşit, lokasyon ve iklim koşulları gibi birçok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir. %39 yağ, %23 protein, %16 diyet lifi, %15 nişasta, %7 su, %5.4 ham lif ve %4.3 kül çörekotunun genel bileşimini oluşturmaktadır (Shah ve Kasturi, 2003).

Çörekotunun fonksiyonel birçok özelliği yağ bileşeninden kaynaklanmaktadır. Yağ denilince burada 2 yağdan bahsedilmektedir. Çörekotu, hem sabit hem uçucu yağ içermektedir. Sabit yağ elde edildiğinde dahi uçucu bileşenleri içermektedir.

Farklı lokasyon ve yıllarda üretilen çörekotunda %0.19-0.34 aralığında uçucu yağ tespit edilmiştir (Kara vd., 2015). Diyarbakırda iki farklı yıl yetiştirilen çörekotlarında uçucu yağ verimi %0.27-0.35 aralığında belirlenmiştir (Tonçer ve Kızıl, 2004). Van'da yapılan çalışmada ise 2 yıl hasat edilen çörekotlarında %0.48-0.51 oranında uçucu yağ elde edilmiştir (Tunçtürk vd., 2005).

Çörekotu uçucu yağ bileşimini ağırlıklı olarak monoterpen hidrokarbonlar (%84.26) bileşik grubu oluşturmaktadır. Bunu oksijene monoterpenler (%7.54) izlemiş ve çok az oranda seskiterpenler (%1.27) yer almıştır (Bourgou vd., 2010). Çörekotu yağının bileşimi çeşit ve lokasyona göre oldukça değişiklik göstermektedir. Pakistan'da yetiştirilen çörekotu yağında temel bileşenler olarak p-simen (%32.02) ve timokinon (%23.25) yer alırken (Sultan vd., 2009), Tunus'da yetişen çörekotu uçucu yağında ise p-simen (%43.65) ana bileşen olarak belirlenmiştir. γ -terpinen (%15.20), α -tujen (%14.88) ve karvakrol (%5.30) bileşenleri ise diğer temel bileşenler olarak uçucu yağın bileşiminde yer almıştır. Buna karşın timokinon ise %0.12 gibi çok düşük oranda tespit edilmiştir (Bourgou vd., 2010). Antalya, Aydın ve Denizli illerinden alınan ve Mısır'a ait bir çörekotu örneklerinin uçucu yağlarında temel bileşen olarak timokinon tespit edilmiş olup oranı %77.2-86.2 aralığında değişim göstermiştir. o-simen ise diğer önemli bir uçucu bileşen olarak belirlenmiş olup oranı %5.4-11.0 aralığında değişmiştir (Piras vd., 2013).

Çörekotunun lokasyon ve hasat yıllarına göre yağ oranı %26.5-31.4 aralığında belirlenmiştir (Kara vd., 2015). Aynı lokasyondan (Diyarbakır) farklı yıllarda toplanan çörekotu tohumlarında yağ oranı %25.3-34.7 aralığında tespit edilmiştir (Tonçer ve Kızıl, 2004). Kütahya, Denizli ve Konya'dan toplanan çörekotlarında yağ oranı sırası ile %24.4, %29.5 ve %29.7 belirlenmiştir (Üstün vd., 1990).

Çörekotu sabit yağında çoklu doymamış yağ asitleri (%58.50) fazla oranda yer almakta tekli doymuş yağ asitleri ve doymuş yağ asitleri ise sırasıyla %19.49 ve %22.01 oranında belirlenmiştir. Sabit yağın bileşiminde en fazla oranda linoleik asit (%58.09) belirlenmiş olup, bunu sırası ile oleik (%19.21) ve palmitik (%14.77) asit izlemiştir (Bourgou vd., 2010). Türkiye’de üretilen iki farklı çörekotu çeşidinin yağında (*Nigella sativa* ve *Nigella damascana*) doymamış yağ asitlerinin toplamı çeşitler dikkate alındığında *Nigella sativa* çeşidinin yağında %81 ve *Nigella damascana* çeşidinin yağında ise %79 olarak tespit edilmiştir. Linoleik asit temel yağ asidi olarak her iki çeşidin yağında yer almasına karşın *Nigella sativa* çeşidinin yağında %57 ve *Nigella damascana* çeşidinin yağında ise %45 oranında belirlenmiştir. Oleik asit, linoleik asitten sonra yer alan önemli ikinci bileşen olarak tespit edilmiştir. *Nigella sativa* çeşidinin yağında bu bileşen %22.8 iken *Nigella damascana* çeşidinin yağında daha fazla oranda (%32.2) belirlenmiştir (Telci vd., 2014). Türkiye’ye özgü (Antalya, Aydın ve Denizli illerinden temin edilen) ve Mısır’a özgü çörekotu örneklerinden süperkritik karbondioksit ile ekstrakte edilen yağların incelendiği çalışmada; %16 doymuş yağ asitleri (başlıca yağ asidi palmitik asit-%12-13), %23 tekli doymamış yağ asitleri (başlıca yağ asidi oleik asit-%22) ve %58 çoklu doymamış yağ asitlerinden (başlıca yağ asidi linoleik asit-%54-55) oluştuğu belirlenmiştir (Piras vd., 2013).

Çörekotu sabit yağında diğer bir önemli bileşen grubu tokokromanollerdir. Soğuk pres çörekotu yağının tokoferollerinde en fazla miktarda bulunan γ - tokoferol (938.5 $\mu\text{g/g}$) iken tokotrienoller içerisinde γ -tokotrienoldür (376.7 $\mu\text{g/g}$) (Hassanien vd., 2014). Tokotrienoller, tokoferollere kıyasla daha güçlü antioksidan aktivite gösterebilmektedir (Yoshida vd., 2003).

Çörekotu uçucu yağı, antimikrobiyel özelliklere sahiptir. Uçucu yağ, *Penicillium citrinum*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* gibi Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı etki göstermiştir (Ramadan, 2015). Çörekotu uçucu yağının, ampisilin ve cloxacillin gibi bazı standart antibiyotiklerin gösterdiği antibakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Uçucu yağlar ayrıca antiradikal aktivite de göstermektedir. DPPH radikal testi sonuçlarına göre uçucu yağlar, (%82.1–92.1) sentetik antioksidanlar

(BHA (%86.58–94.7), BHT (%84.1–90.4) ve PG (%84.98–93.1)) kadar radikal yakalama aktivitesine sahip olduklarını göstermiştir. (Singh vd., 2005). Uçucu yağların sahip olduğu bu antiradikal aktivitenin, çörekotu uçucu yağının yapısında yer alan timokinon, karvakrol, trans-anetol ve 4-terpineolden kaynaklandığı düşünülmektedir (Burits ve Bucar, 2000).

Uçucu yağlar, oksidasyon stabilitesi düşük yağların oksidasyon stabilitelerini artırması yönünde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Çörekotu uçucu yağı, oksidasyon stabilitesi düşük olan tereyağına %0.05, %0.1 ve %0.2 konsantrasyonlarda ilave edilmiş ve 4°C’da depolanmıştır. Birincil oksidasyon ürünleri peroksit değeri ile ikincil oksidasyon ürünleri ise TBA değerleri ile değerlendirilmiş ve depolama sonucunda çörekotu uçucu yağının %0.2’lik konsantrasyonun sentetik antioksidanlardan olan BHT kadar etki gösterdiği tespit edilmiştir (Çakmakçı vd., 2014). Kanola yağına 6 µL uçucu yağ ve 6 mg sentetik antioksidanlar (BHA, BHT ve PG) ilave edilerek 70°C’da karanlıkta depolanmıştır. Oksidasyonun izlenmesinde, peroksit değeri, TBA ve karbonil değerleri kullanılmıştır. Depolama sonucunda uçucu yağların sentetik antioksidanlara yakın bir etki gösterdiği tespit edilmiştir (Singh vd., 2005).

Çörekotu sabit yağının güçlü oksidasyon stabilitesine sahip olmasından dolayı stabilitesi düşük olan yağlarla karıştırılarak bu yağların stabilitelerini artırmada kullanılmaktadır.

Mısırözü yağına %10 ve %20 oranında çörekotu yağı ilave edildiğinde çoklu doymamış yağ asitlerde azalma tekli doymamış yağ asitlerinde de artış belirlenmiştir. Yağ asitlerindeki bu değişim oksidasyon stabilitesine katkıda bulunmuştur. 60°C’da depolamada mısırözü yağının oksidasyon stabilitesinin çörekotu yağı ilavesi ile arttığı peroksit değeri ve özgül soğurma değerlerinden görülmüştür (Mohamed vd., 2012).

Ayçiçek yağına belirli oranlarda (%10 ve %20) soğuk pres çörekotu yağı ilave edilmiş ve termal koşullarda (60°C) 8 gün süre ile depolanmıştır. Çörekotu yağı ilave edilen örnekler kontrol örneğine (hiçbir ilave yapılmayan ayçiçek yağı) kıyasla

daha düşük peroksit değeri, özgül soğurma değerleri (K_{232} ve K_{270}) ve p-anisidin değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Çörekotu yağı ilavesi sadece oksidasyon stabilitesi üzerine etkili değildir. Bunun yanında ilave edilen çörekotu yağı artışına bağlı olarak linoleik asit düzeyinin azaldığı ve β -tokotrienol içeriğinde artış gözlenmiştir (Mohamed vd., 2013).



3. MATERİYAL VE METOT

3.1 Materyal

Keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağları soğuk pres ile üretim yapan Neva Ltd & Sim Ltd. (İstanbul) firmasından temin edilmiştir. Yağların üretimi sırasında sıcaklık 40°C’u geçmemiş ve ürünlere herhangi bir katkı maddesi ilavesi yapılmamıştır. Analizler yapılana kadar örnekler derin dondurucuda -18°C’da saklanmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Başlangıç analizleri

3.2.1.1 Serbest yağ asitliği

Serbest yağ asitliği, AOCS Ca5a-40 (1989)’a göre yapılmıştır. Sonuçlar, %oleik asit cinsinden verilmiştir.

3.2.1.2 Peroksit değeri

Peroksit değeri, AOCS Cd8-53 (2006)’e göre belirlenmiştir. Sonuçlar, 1 kg yağda bulunan oksijenin milieşdeğer cinsinden hesaplanarak verilmiştir.

3.2.1.3 Özgül soğurma değerleri

Özgül soğurma değerleri analizi, AOCS Ch5-91 (2006)’e göre yapılmıştır. Sonuçlar, K değeri olarak sunulmuştur. Konjuge dien için K₂₃₂ ve konjuge trien için ise K₂₇₀ olarak verilmiştir. Örneklerde absorbans ölçümleri 232 ve 270 nm’de Hitachi U-2800A UV/VIS spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

3.2.1.4 Yağ asitleri bileşimi

Yağ örneklerinin metil esterleri AOCS (1990)'a göre hazırlanmıştır. Yağ asidi metil esterleri, gaz kromatografisine enjekte edilerek yağ asitleri bileşimi %oran olarak belirlenmiştir. Kromatogramdaki piklerin tanımlamalarında standart metil esterleri kullanılmıştır. Gaz kromatografisi cihazının çalışma koşulları aşağıda sunulmuştur:

Shimadzu GC-2010 gaz kromatografi cihazında DB-23 fused silica kapiler kolon (60 m, 0.25-mm iç çap, 0.25 µm film kalınlığı) kullanılmış olup, kolon sıcaklığı 190°C (95 dak), dedektör olarak alev iyonizasyon Dedektörü (FID) ve dedektör sıcaklığı 240°C olarak ayarlanmış taşıyıcı gaz olarak ise Helyum, 0.70 mL/dakika akış hızı, enjeksiyon bloğu sıcaklığı 230°C enjeksiyon miktarı 1 µL split oranı ise 1:80'dır.

3.2.1.5 Uçucu oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi

Uçucu oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde yaklaşık 3 g örnek 20 mL'lik küçük şişelere (headspace vialleri) alınarak ağzı hava sızdırmaz teflon kapakla kapatılmıştır. Şiseler, 40°C'da 10 dakika tutularak örneğin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra katı faz mikroekstraksiyon için uygun fiber (adsorbant olarak 85 µm kalınlığında karboksen/polidimetilsiloksan (CARB-PDMS)) şişeye daldırılmış ve 40 dakika süre ile tepe boşluğundaki uçucu bileşenleri adsorbe etmiştir. Son olarak fiber, gaz kromatografi cihazının enjeksiyon portunda 10 dakika süre ile bekletilerek yakalanan uçucu bileşenleri desorbe ederek GC-MS sistemi kolonuna gönderilmiştir.

Uçucu bileşenlerin belirlenmesinde FID dedektör donanımlı Hewlett Packard 7890 gaz kromatografi cihazı ile kombine HP 5975 MS dedektörü kullanılmıştır. Analizlerde DB-624 (30m uzunluğunda, 0.25mm iç çapında, 1.4 µm film kalınlığında) kapiler kolon kullanılmıştır. Çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

Enjeksiyon bloğu sıcaklığı: 250°C

Dedektör sıcaklığı: 250°C

Taşıyıcı gaz: He
Akış hızı: 1 mL/dakika
MS kaynağının sıcaklığı: 230°C
MS kuadropol sıcaklığı: 150°C
Enjeksiyon modu: Bölünmesiz (Splitless)
Elektron enerjisi: 70 eV
Kütle aralığı: 41-400 atomik kütle ünitesi

Fırın sıcaklık programı, 40°C’da 5 dakika, 40°C’den 110°C’a kadar dakikada 3°C artacak şekilde, 110°C’dan 150°C’a kadar dakikada 4°C artacak şekilde, 150°C’dan 210°C’a kadar dakikada 10°C artacak şekilde ve son olarak 210°C’da 12 dakika olarak belirlenmiştir.

GC/MS analizleri yapılan bileşenlerin kütle spektrumları, standart maddeler, sisteme enjekte edilerek hem alıkonma süreleri hem de kütle spektrumlarından yararlanılarak tanımlama yapılmıştır. Ayrıca Wiley ve NIST kütüphanelerindeki bilgiler ile karşılaştırma yapılarak teşhisler yapılmıştır. En son olarak alifatik hidrokarbon standart maddeleri (C₄-C₂₀) verilerek Kovats indeks (KI) değerleri hesaplanmış ve bu da tanımlamada ayrıca kullanılmıştır.

3.2.2 Hızlandırılmış oksidasyon testleri

3.2.2.1 Termal oksidasyon

Termal oksidasyonda fırın testi (Schaal Oven testi) kullanılmıştır. Yağların her birinden yaklaşık 3 g örnek alınarak şeffaf küçük şişelere (headspace vialleri) konulmuş ve ağızları hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Örnekler, etüvde 60°C’da 6 gün tutulmuştur.

Örneklerin oksidasyonunun izlenmesinde peroksit değeri (Madde 3.2.1.2) ve özgül soğurma değerleri (Madde 3.2.1.3) kullanılmıştır. Depolama süresince ayrıca uçucu oksidasyon ürünleri (Madde 3.2.1.3) de belirlenmiştir.

3.2.2.2 Fotooksidasyon

Fotoooksidasyon denemesi için ışık kabini (Test 742, Türkiye) kullanılmıştır. Yağların her birinden yaklaşık 3 g örnek alınarak 23 x 46 mm boyutundaki şeffaf küçük şişelere (headspace vialleri) konulmuş ve ağızları hava almayacak şekilde kapatılmıştır (Her depolama süresi için ayrı ayrı şişelere örnek alınmıştır). Örnekler ışık kabininde oda koşullarında 3.000 lüks şiddetinde beyaz ışık altında (ışık kaynağı ile örnek şişeleri arasındaki mesafe 25 cm olacak şekilde) 6 gün süre depolanmıştır. Depolama süresince oksidasyon peroksit değeri (Madde 3.2.1.2) ve özgül soğurma değerleri (Madde 3.2.1.3) ile izlenmiştir. Bunun yanında oluşan uçucu oksidasyon ürünleri (Madde 3.2.1.5) de belirlenmiştir.

3.2.3 İstatistiksel analizler

Araştırmada elde edilen sonuçların istatistik değerlendirilmesi SPSS paket programı kullanılarak yapılmıştır. Grup ortalamaları arasındaki farklılığın önemli olup olmadığı Varyans Analiz Tekniği (ANOVA) uygulanarak hesaplanmıştır. ANOVA sonucunda önemli farkların bulunduğu durumlarda hangi grup ortalamaları arasındaki farklılığın önemli olduğu Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi uygulanarak hesaplanmıştır. Ortalamalar arasındaki farklılıklar 0.05 önem seviyesinde test edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Başlangıç Analizleri

Soğuk pres keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağlarında yapılan ilk analizlere ilişkin sonuçlar Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Başlangıç analizleri olarak serbest yağ asitliği, peroksit değeri, özgül soğurma değerleri (K_{232} ve K_{270}) yanında yağ asitleri bileşimi de tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Soğuk pres keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağlarına ait yapılan bazı analizler

	Keten Tohumu Yağı	Üzüm Çekirdeği Yağı	Çörekotu Yağı
Serbest Yağ Asitliği (%)	0.89±0.07*	1.35±0.11	7.15±0.19
Peroksit Değeri (meş O ₂ /Kg)	1.48±0.01	12.21±0.01	26.55±0.25
K_{232}	2.27±0.30	3.43±0.02	4.15±0.20
K_{270}	0.95±0.16	3.96±0.04	1.13±0.10
YAĞ ASİTLERİ ORANLARI (%)			
Laurik Asit (C12:0)	0.04±0.00	0.05±0.00	0.14±0.00
Miristik Asit (C14:0)	0.02±0.00	0.01±0.00	0.03±0.00
Palmitik Asit (C16:0)	5.43±0.00	8.25±0.00	12.46±0.48
Palmitoleik Asit (C16:1)	0.05±0.00	0.09±0.00	0.18±0.01
Margarik Asit (C17:0)	0.06±0.00	0.07±0.00	0.07±0.01
Heptadekanoik Asit (C17:1)	0.04±0.00	0.03±0.00	0.04±0.00
Stearik Asit (C18:0)	3.50±0.00	4.29±0.00	3.27±0.18
Oleik Asit (C18:1)	18.01±0.02	19.58±0.09	23.85±0.04
Linoleik Asit (C18:2)	15.95±0.01	66.86±0.07	56.80±0.56
Linolenik Asit (C18:3)	56.55±0.02	0.28±0.00	0.23±0.00
Araşidik Asit (C20:0)	0.11±0.00	0.14±0.00	0.20±0.00
Cis-11-Eikosenoik Asit (C20:1)	0.10±0.00	0.14±0.00	0.28±0.01
Cis-11,14-Eikosadienoik Asit (C20:2)	0.03±0.00	TE**	2.41±0.03
Behenik Asit (C22:0)	0.04±0.00	0.01±0.00	TE
Lignoserik Asit (C24:0)	0.09±0.00	0.21±0.01	0.09±0.00

*Ortalama±standart sapma (n=2)

**TE: Tespit edilememiştir.

Serbest yağ asitliği keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağlarında sırası ile %0.89, %1.35 ve %7.15 olarak belirlenmiştir. Peroksit değeri; 1.48 (keten tohumu yağı) ile 26.55 meş O₂/kg (çörekotu yağı) değerleri arasındadır. Özgül soğurma değerlerinden K_{232} değeri en düşük 2.27 ile keten tohumu yağında en yüksek ise 4.15 ile çörekotu yağında tespit edilmiştir. Bir diğer özgül soğurma değeri

olan K_{270} değeri ise en düşük 0.95 değer ile keten tohumu yağında en yüksek ise 3.96 değeri ile üzüm çekirdeği yağında tespit edilmiştir.

Tüm yağ örnekleri doymamış yağ asitleri açısından zengin bulunmuştur. Keten tohumu yağında en fazla oranda belirlenen yağ asidi %56.55 ile linolenik asit olup, bunu sırası ile %18.01 ve %15.95 oran ile oleik ve linoleik asit izlemiştir. Doymuş yağ asitlerinden ise palmitik asit en fazla oranda (%5.43) tespit edilmiştir. Üzüm çekirdeği yağında linoleik asit en fazla oranda (%66.86) belirlenirken bunu %19.58 ile oleik asit izlemiştir. Doymuş yağ asitleri açısından en zengin yağ asidi %8.25 oran ile palmitik asit tespit edilmiştir. Çörekotu yağında en fazla oranda belirlenen yağ asidi linoleik asit (%56.80) olup bunu %23.85 ile oleik asit izlemiştir. Palmitik asit, %12.46 ile en fazla oranda belirlenen doymuş yağ asidi olmuştur.

Ivanova vd. (2015) yaptıkları çalışmada, pres yöntemi ile üretilen keten tohumu yağlarını doymamış yağ asitleri açısından zengin bulmuştur. Bu çalışmaya göre keten tohumu yağında en fazla oranda belirlenen yağ asitleri linolenik (%56.2), oleik (%17.8) ve linoleik (%15.6) asittir. Doymuş yağ asitlerinden ise en fazla oranda belirleneni ise %5.70 ile palmitik asittir (Ivanova vd., 2015).

Yeni Zelanda'da satışa sürülen soğuk pres keten tohumu yağlarında ise serbest yağ asitliği %0.25-0.81 aralığında, peroksit değeri 10 meş O_2/kg 'ın altında, özgül soğurma değerlerinden K_{232} 3.00 ve K_{270} ise 0.5'in altında tespit edilmiştir (Choo vd., 2007).

Soğuk presle üretilen keten tohumu yağının bazı kimyasal özelliklerinin belirlendiği çalışmada, serbest yağ asitliği %0.75, peroksit değeri 2.04 meş O_2/kg , özgül soğurma değerleri olan K_{232} değeri 2.08 ve K_{270} değeri ise 0.02 düzeyinde bulunmuştur. Bunun yanında yağ asitleri bileşimi de incelenmiş ve linolenik asit (%56.34) düzeyinin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında belirlenen diğer önemli yağ asitleri linoleik (%16.66), oleik (%15.20), palmitik (%6.08) ve stearik asit (%2.73) şeklinde tespit edilmiştir (Teh ve Birch, 2013).

Polonya ve İtalya’da piyasadan temin edilen soğuk pres keten tohumu yağlarının bazı kimyasal özelliklerinin belirlendiği çalışmada, asit değeri 0.08–0.26 mg KOH/g, peroksit değeri 0.50–0.69 meş O₂/kg, konjuge dien değerleri 1.68–2.23 ve konjuge trien değerleri 0.09–0.61 aralığında tespit edilmiştir (Prescha vd., 2014).

Polonya’da piyasadan satın alınan 4 adet soğuk pres keten tohumu yağı örneğinin incelendiği çalışmada, asit değeri 0.51-3.20 mg KOH/g, peroksit değeri 0.48-1.63 meş O₂/kg aralığında değişim göstermiştir. Aynı çalışmada örneklerin yağ asitleri bileşiminin büyük bir kısmını çoklu doymamış yağ asitlerinden oluştuğu belirlenmiştir. Doymamış yağ asitlerinden en önemlileri linolenik, linoleik ve oleik asit olup, bunların oranı sırası ile %44.86-60.67, %15.68-20.40 ve %15.11-23.17 aralığında tespit edilmiştir. Doymuş yağ asitlerinden en fazla oranda palmitik asit belirlenmiş olup, %5.30-6.25 oranları arasında değişim göstermiştir (Raczyk vd., 2016).

İsviçre’de 21 farklı keten tohumu çeşidinden presle elde edilen yağların incelendiği çalışmada, doymamış yağ asitlerinin fazla oranda olduğu tespit edilmiştir. Doymamış yağ asitlerinden linolenik asit (%47.3-54.6) örneklerde en fazla oranda tespit edilmiştir. Bu yağ asidini oleik ve linoleik asit izlediği ve oranlarının sırası %18.3-24.9 ve %11.5-20.7 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında palmitik ve stearik asit keten tohumu yağlarında belirlenen diğer yağ asitlerinden olup oran aralıkları sırası ile %4.8-6.4 ve %3.1-6.2’dir (Brühl vd., 2008).

Türkiye’de çözücü ile ekstrakte edilen 9 çeşit üzüm çekirdeği yağının incelendiği çalışmada, serbest yağ asitliği %0.74-1.24 aralığında belirlenmiştir. Bunun yanında yağların bileşiminde en fazla oranda linoleik asit (%60.7-68.5) tespit edilmiştir. Diğer bileşimde yer alan önemli yağ asitleri ise oleik (%16.1-23.4), palmitik (%8.0-10.2) ve stearik asit (%4.0-5.4) olarak belirlenmiştir (Özcan vd., 2012).

Ruby red, Muscadine, Concord ve Chardonnay üzüm çekirdeklerinden soğuk pres yöntemi ile üretilen yağların bileşiminin incelendiği çalışmada en fazla oranda linoleik asit belirlenmiş olup oranı %66.0 ve %75.3 arasındadır. Bunu %13.9- 21.9

oran aralığı ile oleik asit izlemektedir. Bunun dışında palmitik asit (%7.05-7.75) ve stearik asit (%2.52-4.72) belirlenen diğer önemli yağ asitleri arasında yer almıştır (Lutterodt vd., 2011).

Ultras ses ve konveksiyonel çözücü ekstraksiyonu kullanılarak üretilen üzüm çekirdeği yağlarının incelendiği çalışmada, peroksit değeri 5.66-5.89 meş O₂/kg, K₂₃₂ ve K₂₆₈ değerleri sırası ile 1.13-1.71 ve 0.15-0.29 aralığında belirlenmiştir. Üzüm çekirdeği yağında en önemli yağ asitleri olarak linoleik asit (%71.58-72.36), oleik asit (%16.40-17.91), palmitik asit (%6.83-7.49) ve stearik asit (%2.80-3.17) bulunmuştur (Da Porto vd., 2013).

Türkiye’de 7 farklı üzüm çekirdeğinde vidalı presle üretilen yağların bileşiminin incelendiği çalışmada, en fazla oranda belirlenen yağ asidi linoleik asittir (%56.38-68.56). Belirlenen diğer yağ asitleri oleik asit (%16.45-29.38), palmitik asit (%8.19-9.44) ve stearik asittir (%3.74-4.98) (Demirtas vd., 2013).

Portekize özgü 10 üzüm çeşidinin çekirdek yağlarının incelendiği çalışmada, en fazla oranda belirlenen yağ asidi çoklu doymamış yağ asitlerinden linoleik asit olup oranı %63.0-73.1 aralığında değişim göstermiştir. Bu yağ asidini %14.8-20.8 oran aralığı ile oleik asit izlemektedir. Doymuş yağ asitlerinde ise en fazla oranda belirlenen yağ asitleri ise palmitik asit (%6.17-8.50) ve stearik asittir (%4.09-5.91) (Fernandes vd., 2013).

Çin’de piyasadan temin edilen üzüm çekirdeği yağında yapılan araştırmada, asitlik değeri yaklaşık 0.6 mg KOH/g, peroksit değeri de yaklaşık 5 meş O₂/kg olarak tespit edilmiştir. Yağ asitleri bileşiminde en fazla linoleik asit yer almakta ve oranı %74.36’dır. Bunu %13.66 ile oleik asit izlemiştir. Palmitik asit ve stearik asit de belirlenen diğer önemli yağ asitleri olup oranları sırası ile %7.23 ve %4.11’dir (Zheng vd., 2014).

Türkiye’de piyasadan temin edilen soğuk pres keten tohumu ve üzüm çekirdeği yağlarında yapılan çalışmada, sırası ile serbest yağ asitliği %0.53, %1.49 ve peroksit değeri 7.5, 1.4 meş O₂/kg olarak belirlenmiştir. Keten tohumu yağında

temel yağ asidi linolenik asit (%56.25) belirlenirken bunu oleik asit (%22.79) ve linoleik asit (%13.51) izlemiştir. Üzüm çekirdeği yağında linoleik asit (%63.56) başlıca yağ asidi iken oleik asit (%20.47) bunu izlemektedir (Gecgel vd., 2015).

Beş farklı üzüm çekirdeğinden çözücü ile ekstrakte edilen yağlarda yapılan çalışmada, linoleik asit başlıca yağ asidi olarak belirlenmiş olup oranı %63.52-76.77 arasında değişmiştir. Oleik asit içeriği de %13.63-22.03 aralığında belirlenmiş önemli doymamış yağ asitlerinden biridir. Palmitik ve stearik asit de üzüm çekirdeği yağlarında önemli doymuş yağ asitleri olarak bileşimde yer almıştır. Bu yağ asitlerinin oran aralıkları sırası ile %6.56-8.55 ve %2.06-4.59 olarak tespit edilmiştir (Wen vd., 2016).

Polonya'da piyasadan satın alınan çeşitli soğuk pres yağlarda yapılan çalışmada yağ asitleri bileşimi tespit edilmiştir. Ketan tohumu yağında %50.6 linolenik, %21.3 oleik ve %18.1 linoleik asit; üzüm çekirdeği yağında %70.8 linoleik, %17.0 oleik ve %6.5 palmitik asit belirlenmiştir (Tuberoso vd., 2007).

Presle üretilen çörekotu yağında yapılan çalışmada, serbest yağ asitliği %11 ve peroksit değeri 13.5 meş O₂/kg belirlenmiştir. Bunun yanında yağ asitleri bileşiminin büyük kısmını doymamış yağ asitleri oluşturmuştur. Doymamış yağ asitlerinden en fazla oranda linoleik asit (%47.5) ve oleik asit (%18.9) belirlenmiştir. Doymuş yağ asitleri içerisinde en önemli olanları palmitik asit (%12.1) ve miristik asit (%11.1) olarak tespit edilmiştir (Bassim Atta, 2003).

Soğuk presle üretilen çörekotu yağlarında yapılan bir diğer çalışmada ise, temel yağ asidini %58.8-61.2 oran aralığı ile linoleik asit oluşturmakta bunu %22.6-24.5 oran aralığı ile oleik asit izlemektedir. Doymuş yağ asitlerinden ise en önemlisi palmitik asit (%13.0-13.3) olarak tespit edilmiştir (Lutterodt vd., 2010).

Tunus ve İran kökenli iki farklı çörekotundan çözücü ile ekstrakte edilen yağlarda yapılan çalışmada, sırası ile serbest yağ asitliği %22.7, 18.6; peroksit değeri 5.65, 4.35 meş O₂/kg; özgül soğurma değerleri olan K₂₃₂ değeri 1.07 ve 0.74; K₂₇₀ değeri ise 0.27 ve 0.18 olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında yapılan yağ asitleri

bileşiminde Tunus ve İran kökenli çörekotu yağlarında sırası ile linoleik asit (%50.31, %49.15), oleik asit (%25.0, %23.7) ve oleik asit (%17.2, %18.4) en fazla oranda belirlenen yağ asitleri olmuştur (Cheikh-Rouhou vd., 2007).

Farklı ekstraksiyon teknikleri kullanılarak elde edilen çörekotu yağlarında yapılan çalışmada serbest yağ asitliği %3.48-9.29, peroksit değeri 5.60-9.78 meş O₂/kg, K₂₃₂ değeri 0.60-0.72 ve K₂₇₀ değeri ise 0.17-0.30 aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Yağ asitleri bileşiminde en fazla oranda yer alan linoleik asit olup oran aralığı %55.40-56.71'dir. Bu yağ asidini oleik asit (%21.55-21.94) ve palmitik asidin (%14.11-15.00) izlemekte olduğu bildirilmiştir (Khoddami vd., 2011).

Soğuk pres çörekotu yağında yapılan diğer bir çalışmada ise linoleik (%55.3) ve oleik asit (%24.1) başlıca belirlenen yağ asitleridir. Bu yağ asitleri dışında bileşimde yer alan diğer önemli yağ asitleri palmitik ve stearik asit olup bu yağ asitlerinin oranı sırası ile %12.5 ve %3.16 oranında tespit edilmiştir (Ramadan vd., 2012).

Soğuk pres çörekotu yağında yağ asitleri bileşiminin incelendiği bir çalışmada yağ asiti bileşiminin büyük bir çoğunluğunu linoleik asitin oluşturduğu (%61.1), bunu %26.5 ile oleik asitin izlediği tespit edilmiştir. Bu doymamış yağ asitleri dışında palmitik asit (%7.00) ve stearik asit (%3.80) doymuş yağ asitleri arasında önemli bulunmuşlardır (Ramadan, 2013).

Fas'da yetişen çörekotlarından soğuk pres yöntemi ile üretilen yağda yapılan çalışmada serbest yağ asitliği %0.9, peroksit değeri 3.4 meş O₂/kg, K₂₃₂ değeri 1.585 ve K₂₇₀ değeri 2.370 olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada yağın yağ asitleri bileşimini ağırlıklı olarak linoleik asit (%58.5) oluşturduğu bunu oleik (%23.8) ve palmitik asit (%13.1) izlediği belirlenmiştir (Gharby vd., 2015).

Keten tohumu yağının serbest yağ asitliği değeri (%0.89), Choo vd. (2007) (%0.25-0.81), Teh ve Birch (2013) (%0.75), Prescha vd. (2014) (asit değeri 0.08–0.26 mg KOH/g), Gecgel vd. (2015)'un (%0.53) bildirdiği değerlerden yüksek

bulunurken, Raczyk vd. (2016) bildirdiği değerlerin (asit değeri 0.51-3.20 mg KOH/g) bazılarına yakın bulunmuştur. Üzüm çekirdeği yağının serbest yağ asitliği değeri (%1.35), Özcan vd. (2012) (%0.74-1.24) ve Zheng vd. (2014) 'un bildirdiği değerden (0.6 mg KOH/g) yüksek bulunurken Gecgel vd. (2015)'un bildirdiği değerden (%1.49) düşük bulunmuştur. Çörekotu yağının serbest yağ asitliği (%7.15), Atta (2003) (%11), Cheikh-Rouhou vd. (2007)'nin belirttiği değerlerden (%22.7 ve %18.6) düşük ve Khoddami vd. (2011)'un bildirdiği bazı değerlerden (%3.48-9.29) ve Gharby vd., (2015)'un bildirdiği değerden (%0.9) yüksek bulunmuştur.

Keten tohumu yağının peroksit değeri (1.48 meş O₂/kg), Choo vd. (2007) (10 meş O₂/kg'ın altında), Teh ve Birch (2013) (2.04 meş O₂/kg) ve Gecgel vd. (2015) (7.5 meş O₂/kg)'un bildirdiği değerlerden yüksek; Prescha vd. (2014) (0.50–0.69 meş O₂/kg), Raczyk vd. (2016) (0.48-1.63 meş O₂/kg)'un bildirdiği bazı değerlerden yüksek bulunmuştur. Üzüm çekirdeği yağının peroksit değeri (12.21 meş O₂/kg), Da Porto vd. (2013) (5.66-5.89 meş O₂/kg), Zheng vd. (2014) (yaklaşık 5 meş O₂/kg) ve Gecge vd. (2015) (1.4 meş O₂/kg)'un bildirdiği değerlere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Çörekotu yağının peroksit değeri (26.55 meş O₂/kg), Atta (2003) (13.5 meş O₂/kg), Cheikh-Rouhou vd. (2007) (5.65, 4.35 meş O₂/kg), Khoddami vd. (2011) (5.60-9.78 meş O₂/kg) ve Gharby vd. (2015) (3.4 meş O₂/kg)'un bildirdiği değerlere kıyasla yüksek bulunmuştur.

Keten tohumu yağının özgül soğurma değerleri (K₂₃₂=2.27 ve K₂₇₀=0.95), Choo vd. (2007) (K₂₃₂ 3.00 ve K₂₇₀ ise 0.5'in altında), Teh ve Birch (2013) (K₂₃₂ değeri 2.08 ve K₂₇₀ değeri ise 0.02) ve Prescha vd. (2014) (konjuge dien değerleri 1.68–2.23 ve konjuge trien değerleri 0.09–0.61) tarafından bildirilen K₂₃₂ değerlere kısmı benzerlik göstermesine karşın K₂₇₀ değerlerine kıyasla daha yüksek belirlenmiştir. Üzüm çekirdeği yağının özgül soğurma değerleri (K₂₃₂=3.43 ve K₂₇₀=3.96), Da Porto vd. (2013) (K₂₃₂ 1.13-1.71 ve K₂₆₈ 0.15-0.29)'un bildirdiği değerden yüksek bulunmuştur. Çörekotu yağının özgül soğurma değerleri (K₂₃₂=4.15 ve K₂₇₀=1.13), Cheikh-Rouhou vd. (2007) (K₂₃₂ değeri 1.07, 0.74, K₂₇₀ 0.27, 0.18), Khoddami vd. (2011) (K₂₃₂ 0.60-0.72 ve K₂₇₀ 0.17-0.30)'un bildirdiği değerlerden yüksek bulunmasına karşın Gharby vd. (2015)'un bildirdiği K₂₃₂ değeri (1.585)'den yüksek ve K₂₇₀ değerinden (2.370) yüksek bulunmuştur.

Keten tohumu yağının yağ asitleri bileşiminde en fazla oranda belirlenen yağ asitleri (linolenik asit, %56.55; oleik asit, %18.01 ve linoleik asit %15.95), Ivanova-Petropulos vd. (2015) (linolenik asit, %56.2; oleik asit, %17.8 ve linoleik asit %15.6), Teh ve Birch (2013) (linolenik asit, %56.34; oleik asit, %15.20 ve linoleik asit %16.66), Raczyk vd. (2016) (linolenik asit, %44.86-60.67; oleik asit, %15.11-23.17 ve linoleik asit %15.68-20.40) ve Brühl vd. (2008) (linolenik asit, %47.3-54.6; oleik asit, %18.3-24.9 ve linoleik asit %11.5-20.7)'un bildirdiği değerlere benzerlik göstermiştir.

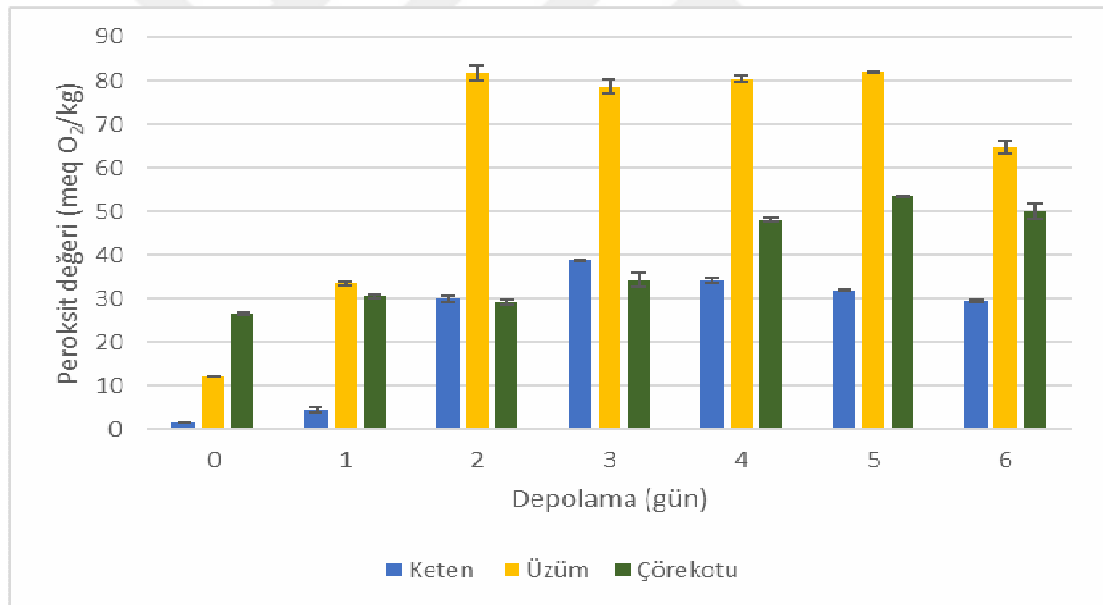
Üzüm çekirdeği yağında temel yağ asitleri linoleik asit (%66.86) ve oleik asit (%19.58) oranları, Özcan vd. (2012) (linoleik asit, %60.7-68.5; oleik asit %16.1-23.4), Lutterodt vd. (2011) (linoleik asit, %66.0-75.3; oleik asit %13.9-21.9), Da Porto vd. (2013) (linoleik asit, %71.58-72.36; oleik asit %16.40-17.91), Demirtaş vd. (2013) (linoleik asit, %56.38-68.56; oleik asit %16.45-29.38); Fernandes vd. (2013) (linoleik asit, %63.0-73.1; oleik asit %14.8-20.8), Zheng vd. (2014) (linoleik asit, %74.36; oleik asit %13.66), Gecgel vd. (2015) (linoleik asit, %63.56; oleik asit %20.47), Wen vd. (2016) (linoleik asit, %63.52-76.77; oleik asit %13.63-22.03) ve Tuberoso vd. (2007) (linoleik asit, %70.8; oleik asit %17.0)'un bildirdiği değerlere benzer bulunmuştur.

Çörekotu yağında en fazla oranda belirlenen yağ asitleri olan linoleik (%56.80) ve oleik asit (%23.85) oranları, Atta (2003) (linoleik asit, %47.5; oleik asit %18.9), Cheikh-Rouhou vd. (2007) (linoleik asit, %49.15, 50.31; oleik asit %23.7, 25.0), Lutterodt vd. (2010) (linoleik asit, %58.8-61.2; oleik asit %22.6-24.5), Khoddami vd. (2011) (linoleik asit, %55.40-56.71; oleik asit %21.55-21.94), Ramadan vd. (2012) (linoleik asit, %55.3; oleik asit %24.1), Ramadan (2013) (linoleik asit, %61.1; oleik asit %26.5) ve Gharby vd. (2015) (linoleik asit, %58.5; oleik asit %23.8)'un bildirdiği oranlara benzer bulunmuştur.

4.2 Hızlandırılmış Oksidasyon Testleri

4.2.1 Termal oksidasyon

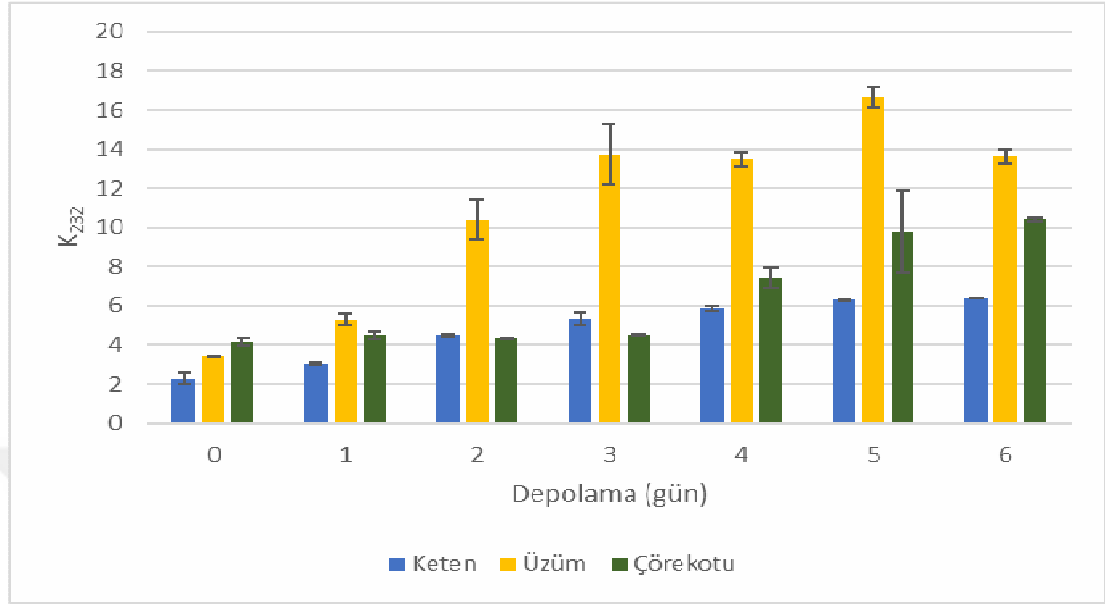
Fırın testi (60°C) koşullarında yağ örneklerinin peroksit değerlerindeki değişim Şekil 4.1’de verilmiştir. Keten tohumu yağında peroksit değeri 2. gün ani bir artış göstermiş ve 29.97 meş O₂/kg değerine ulaşmıştır. Depolamanın geri kalanında bu yüksek peroksit değerleri görülmeye devam etmiştir. Üzüm çekirdeği yağı ise depolamanın 1. gününde ciddi bir artış gözlenmiş (33.48 meş O₂/kg) ve bu artış seyri depolamanın son gününe kadar dalgalı da olsa devam etmiş ve 6. gün ciddi bir düşüş sergilemiştir. Çörekotu yağı depolamanın 4. gününe kadar paralel bir seyir göstermesine karşın, bundan sonra hafif artış göstermiştir. 5. gün en yüksek peroksit değeri (53.53 meş O₂/kg) göstermiştir.



Şekil 4.1. Yağ örneklerinin termal oksidasyon süresince peroksit değerlerindeki değişim

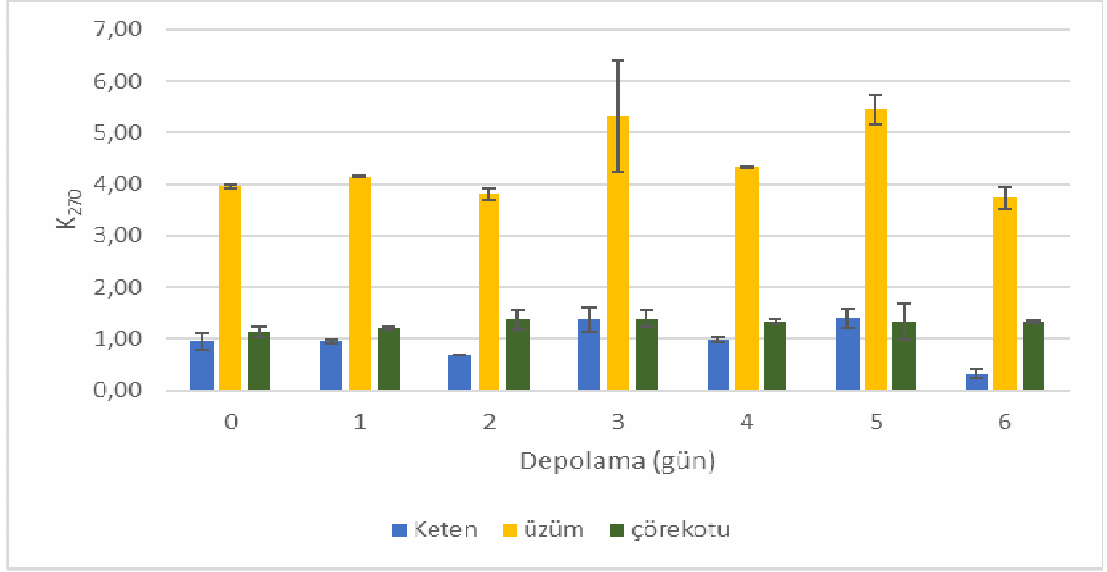
Fırın testi (60°C) koşullarında yağ örneklerinin K₂₃₂ değerlerindeki değişim Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Keten tohumu yağının K₂₃₂ değeri sürekli bir artış sergilemiş ve 6 günlük depolamanın sonunda 6.68 değerine ulaşmıştır. Üzüm çekirdeği yağında depolama süresince K₂₃₂ değerinde genel bir artış gözlenmiş ve 5.

günde en yüksek değer olan 16.63 değerine erişmiştir. Çörekotu yağında 4. güne kadar K_{232} değeri paralel bir seyir göstermiş, bundan sonra ise artışlar gözlenmiştir.



Şekil 4.2. Yağ örneklerinin termal oksidasyon süresince K_{232} değerlerindeki değişim

Termal oksidasyon (60°C) koşullarında depolamada yağ örneklerinin K_{270} değerlerindeki değişim Şekil 4.3’de verilmiştir. Ketan tohumu yağının depolama süresince K_{270} değeri hafif artışlar sergilemiş ama genelde dalgalanmalar gözlenmiştir. En yüksek K_{270} değeri 1.40 ile 5. günde belirlenmiştir. Üzüm çekirdeği yağında K_{270} değerleri genel olarak artışlar göstermiş ve en yüksek K_{270} değeri 5.45 ile 5. günde tespit edilmiştir. Çörekotu yağında depolamanın başlangıcında hafif bir artış belirlenmiş ve bu artış depolama süresince paralel bir seyir sergilemiştir.



Şekil 4.3. Yağ örneklerinin termal oksidasyon süresince K_{270} değerlerindeki değişim

Abuzaytoun ve Shahidi (2006) tarafından yapılan çalışmada soğuk presle üretilen keten tohumu yağında 60°C’da yapılan termal oksidasyon testinde konjuge dien değerinin 1.65’ten 7 günlük depolama sonunda yaklaşık 10 değerine kadar artış gösterdiği belirlenmiştir.

Hamed ve Abo-Elwafa (2012)’nin yaptıkları çalışmada soğuk pres keten tohumu yağı 60°C’da yapılan depolamada 20 güne kadar sabit bir artış göstermiş ve yaklaşık 100 meş O_2/kg değerine ulaşmıştır. 20. günden sonra ani bir artış sergileyerek yaklaşık 300 meş O_2/kg değerine kadar eriştiği saptanmıştır. Dien ve trien değerleri de peroksit değerinin gösterdiği yaklaşıma benzer bir eğilim sergilemiştir. Depolama süresinin sonunda yağların dien ve trien değerleri sırası ile yaklaşık 4 ve 0.6’nın üzerine kadar çıkmıştır.

Üzüm çekirdeği yağında oda koşullarında ve buzdolabı koşullarında karanlıkta depolamanın yapıldığı bir çalışmada 30 hafta sonunda oda koşullarında ve karanlıkta bekletilen örneklerin peroksit değeri 196 meş O_2/kg değerine erişirken en düşük peroksit değeri yaklaşık 50 meş O_2/kg ile buzdolabı koşullarında karanlıkta bekletilen yağ örneklerinde saptanmıştır (Lachman vd., 2014).

Üzüm çekirdeği yağlarında 50°C’da yapılan oksidasyon çalışmasında 90 günlük depolama sonunda peroksit değeri yaklaşık 100 meş O₂/kg değerine ve konjuge dien değeri ise yaklaşık 6.5 değerine kadar artış gösterdiği bildirilmiştir (Jang vd., 2015).

Çözücü ile ekstrakte edilen çörekotu yağında 60°C’da depolamanın yapıldığı çalışmada 21 gün sonunda peroksit değeri 51.0 meş O₂/kg, dien değeri 4’e yakın, trien değeri ise 2’nin biraz üzerinde tespit edildiği bildirilmiştir (Ramadan ve Mörsel, 2004).

Soğuk pres çörekotu yağında 60°C’da yapılan termal oksidasyon çalışmasında oksidasyonun gelişimi dien ve trien değerleri ile izlenmiştir. Yağlarda K₂₃₂ değeri başlangıçta 8.06 değerinden 18 gün sonunda 27.05 değerine ulaştığı, K₂₇₀ değerinin ise 2.67 değerinden 3.53 değerine kadar artış gösterdiği saptanmıştır (Kıralan, 2014).

Kıralan vd. (2016) yaptıkları çalışmada 60°C’da depolanan soğuk pres çörekotu yağında peroksit değeri 17.75 meş O₂/kg değerinden 16 gün sonunda 117.78 meş O₂/kg değerine kadar bir artış göstermiştir. Termal oksidasyon sonunda yağların özgül soğurma değerlerinden K₂₃₂ değeri 4.29’dan 17.71 değerine; K₂₇₀ değeri ise 1.58’den 1.88 değerine kadar artış gösterdiği bildirilmiştir.

Keten tohumu, üzüm ve çörekotu yağının depolanması sonucunda elde edilen veriler ile literatürler arasında doğrudan bir kıyaslama yapmak mümkün değildir. Burada uygulanan sıcaklık koşullarındaki farklılıklar, çalışılan örnek miktarının farklı olması ve yağ çeşitlerindeki çeşitli farklılıklar kıyaslama yapmayı engelleyen başlıca faktörlerdendir. Buna karşın keten tohumu yağında Abuzaytoun ve Shahidi (2006) ve Hamed ve Abo-Elwafa (2012); üzüm çekirdeği yağında Lachman vd. (2014) ve Jang vd. (2015); çörekotu yağında Ramadan ve Mörsel (2004) ve Kıralan vd. (2016)’un bildirdiği benzer artış eğilimleri çalışmada yer alan yağ örneklerinde de görülmüştür.

Termal oksidasyon süresince keten tohumu, üzüm ve çörekotu yağlarında uçucu oksidasyon ürünlerindeki değişim sırası ile Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.



Çizelge 4.2. Keten tohumu yağında termal oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi ($\times 10^6$ AU)

DEPOLAMA (GÜN)									
	KI	Bileşenler	0	1	2	3	4	5	6
1	838	Hekzanal	2.92±0.04c*	3.46±0.02c	5.00±0.02c	10.10±0.84b	26.63±1.55a	22.59±0.88a	24.28±4.15a
2	906	2-hekzenal	TE**	TE	TE	0.75±0.07b	1.43±0.19a	1.45±0.13a	1.58±0.11a
3	974	2,4-hekzadienal	TE	TE	TE	1.05±0.13b	1.56±0.21a	1.58±0.08a	1.67±0.10a
4	1012	E-2-heptenal	TE	TE	TE	2.01±0.30b	5.70±0.81a	5.29±0.62a	5.41±0.95a
5	1062	2,4-heptadienal	TE	TE	1.88±1.44d	6.80±1.28c	13.35±2.08b	12.92±1.55b	16.84±1.85a
6	1076	2,4-heptadienal (E,E)	TE	TE	TE	5.82±1.61b	12.92±2.47a	12.77±2.02a	16.09±3.19a

*Ortalama ± Standart Sapma. Aynı satır içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p < 0.05$).

**TE: Tespit edilememiştir.

Keten tohumu yağının 60°C’da yapılan oksidasyon çalışmasında 6 gün sonunda 6 adet uçucu oksidasyon bileşeni belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Bunlar; hekzanal, 2-hekzenal, 2,4-hekzadienal, E-2-heptenal, 2,4-heptadienal ve (E,E)-2,4-heptadienaldır. Depolamanın sonunda en fazla oluşan uçucu bileşen hekzanal olup, başlangıçta 2.92×10^6 AU alan tararken 6 gün sonunda 24.28×10^6 AU alan taramıştır. Hekzanal oluşumu depolamanın 3. ve 4. gününde ani bir artış sergilemiş daha sonra ise yatay bir eğilim göstermiştir. Depolama süresince hekzanalden sonra en fazla oluşan bileşenler, 2,4-heptadienal ve (E,E)-2,4-heptadienaldır. 2,4-heptadienal, depolamanın 2. gününde tespit edilmiş (1.88×10^6 AU) ve depolamanın sonuna kadar artış sergileyerek nihayetinde 16.84×10^6 AU alana sahip olmuştur. (E,E)-2,4-heptadienal ise depolamanın 3. gününde tespit edilmiş ve depolama süresince izomeri olan 2,4-heptadienalin gösterdiği davranışı sergilemiş ve depolama sonunda 16.09×10^6 AU alana sahip olmuştur. Depolamanın ilerlemesi ile oluşan diğer oksidasyon ürünleri, 2-hekzenal, 2,4-hekzadienal ve E-2-heptenal depolamanın 3. gününde tespit edilebilmiştir. Bu bileşenler, depolamanın 4. gününde ciddi bir artış sergilesede depolamanın ilerleyen dönemlerinde yatay bir eğilim sergilemiştir. Bu bileşenler içerisinde en fazla oluşan oksidasyon ürünü E-2-heptenal olup depolama sonunda 5.41×10^6 AU alana sahip olmuştur.

Üç farklı soğuk pres keten tohumu yağı örneğinde 54 çeşit uçucu bileşen tanımlanmıştır. Alkollerden hekzanol bileşimde yer alan ana bileşen olarak tespit edilmiş ve oranı %6.5–20.3 aralığında değişim gösterdiği bildirilmiştir. E-2-butenal, %1.3-5.00 arasında tespit edilen önemli uçucu bileşenlerdendir. Asetik asit de bileşimde önemli bir yer tutmuş ve %3.6–3.8 aralığında değişim gösterdiği saptanmıştır. Bunun yanı sıra, E-2-heptenal ve E,E-2,4-heptadienal iki örnekte sırası ile %0.6, %1.6 ve %0.0, %4.3 oranında; E-2-hekzenal, %0.7-0.9 ve E,E-2,4-hekzadienal, %0.2-0.7 aralığında belirlendiği bildirilmiştir (Krist vd., 2006).

Çin’de üretilen keten tohumulardan vidalı presle elde edilen yağlarda 60 uçucu bileşen belirlenmiştir. Bu bileşenlerden 20’si aldehit, 7’si keton, 13’ü alkol, 8’i karboksilik asit, 3’ü ester, 4’ü heterosiklik bileşik ve 2 tanesi de diğer bileşikler grubunda yer almıştır. Bu bileşiklerden aldehitler, ketonlar ve alkoller keten tohumu yağının uçucu kısmında yer alan önemli kimyasal gruplardandır. E,E-2,4-pentadienal

(%17.61-32.41), E,E-2,4-heptadienal (%3.08-8.23), E-2-pentenal (%3.71-8.36), E,E-3,5-oktadien-2-one (%4.55-5.25), 1-hekzanol (%5.65-5.86) ve 2-etil furan (%1.62-2.12) en fazla oranda belirlenen bileşenler olarak keten tohumu yağının uçucu bileşiminde yer aldığı ve toplam uçucuların %40-50'lik kısmını oluşturduğu bildirilmiştir. Bunun yanında hekzanal ve E-2-heptenal bir keten tohumu çeşidinin yağında belirlenmiş ve oranları sırası ile %2.45 ve %1.81 olarak tespit edilirken, E-2-hekzenal (%1.75-2.85) ve E, E-2, 4-hekzadienal (%0.50-0.81) tüm örneklerde belirlenmiştir (Wei vd., 2013).

Keten tohumundan pres ve çözücü kullanılarak üretilen yağ örneklerinde uçucu bileşenler aldehitler (%14.14-31.38), ketonlar (%6.06-11.23), alkoller (%5.90-14.08), karboksilik asitler (%3.54-8.21), esterler (%12.98-14.10), alkanlar (%0.11-2.09), heterosiklik bileşikler (%4.30-9.75) ve diğer bileşikler (%3.58-5.72) olarak kimyasal gruplarına göre dağılım gösterdiği bildirilmiştir. Keten tohumu yağında, E,E-2,4-heptadienal (%1.023-6.958), hekzanal (%0.164-5.290), E-2-hekzenal (%1.313-2.328) ve E-2-pentenal (%1.085-2.435) belirlenen önemli uçucu bileşenler arasında yer aldığı almıştır (Wei vd., 2015).

Keten tohumu yağının termal oksidasyonu sırasında oluşan uçucu bileşenlere ait sadece bir literatür bilgisine rastlanmıştır. Bu çalışmada saflaştırılmış ve saflaştırılmamış keten tohumu yağı örnekleri 60 °C'da depolanarak hekzanal, propanal ve toplam uçucu bileşenlerdeki değişim incelenmiştir. Oksidasyon süresince propanal, hekzanalden daha fazla miktarda oluştuğu tespit edilmiştir. Bunun yanında hekzanalinde oksidasyon süresince miktarında artış olduğu belirlenmiştir (Abuzaytoun ve Shahidi, 2006).

Keten tohumu yağında hekzanal, 2-hekzenal, E-2-heptenal, E,E-2,4-heptadienal ve E,E-2,4-hekzadienal bileşenleri, Krist vd. (2006), Wei vd. (2013) ve Wei vd. (2015)'un çalışmalarında tespit edildiği görülmektedir. Sonuçların %olarak sunulmasından dolayı kıyaslama yapılamamıştır.

Keten tohumu yağı ile ilgili bulgular dikkate alındığında depolama süresince hekzanalde ciddi bir artış olduğu ve buna benzer artışın (Abuzaytoun ve Shahidi, 2006)'un çalışmasında da sergilendiği görülmektedir.

Üzüm çekirdeği yağının 60°C'da termal oksidasyonu sırasında 13 adet uçucu oksidasyon ürünü belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Aldehitler, oksidasyon süresince oluşan önemli bileşik grubu olarak belirlenmiştir. Hekzanal, E-2-heptenal ve 2-oktenal, oksidasyon süresince belirlenen aldehitlerdir. Depolamanın sonunda en fazla belirlenen bileşen 67.53×10^6 AU'luk alan ile E-2-heptenaldir. E-2-heptenali, 36.79×10^6 AU'luk alan ile hekzanal izlemiştir. Bahsi geçen bu iki bileşen depolamanın 2. gününde önemli düzeyde artış göstermiş ve depolama süresince bu bileşenler sürekli artış eğilimi sergilemiştir. E-2-oktenal de diğer aldehit grubu bileşenler gibi oksidasyonun ileri safhalarında artış sergilemiş ve en yüksek değerini 9.72×10^6 AU'luk alan ile depolamanın 6. gününde göstermiştir.

Ketonlar, aldehitlerden sonra uçucu oksidasyon ürünleri arasında önemli yer tutmaktadırlar. 2-heptanon, 3-oktanon, 6-metil-5-hepten-2-one ve 2-oktanon üzüm çekirdeği yağlarında belirlenen keton grubu bileşiklerdir. 2-heptanon, depolamanın 4. gününde tespit edilmiş ve depolama sonuna kadar yakın değerler sergilemiştir. 3-oktanon, 6-metil-5-hepten-2-one ve 2-oktanon başlangıçta tespit edilmiş ve depolamanın ilerleyen aşamalarında artış göstermişlerdir.

Alkadienaller, depolama süresince ciddi artış sergileyememişlerdir. 2,4-hekzadienal, 2,4-heptadienal, 2,4-nonadienal, 2,4-dekadienal ve E,E-2,4-dekadienal, termal oksidasyon sırasında oluşan alkadienal bileşikleridir. 2,4-hekzadienal ve 2,4-dekadienal bileşenleri depolamanın son gününde belirlenirken; 2,4-heptadienal, 2,4-nonadienal ve E,E-2,4-dekadienal depolamanın 4. gününde tespit edilebilmiştir.

Bahsi geçen bileşik grupları dışında 1 adet hidrokarbon (2-okten) da tespit edilmiştir. 2-okten, depolamanın 4. gününde belirlenmiş ve depolama süresince yatay bir seyir gerçekleşmiştir.

Üzüm çekirdeği yağlarının termal oksidasyonu sonucunda oluşan uçucu bileşenler konusunda çalışmaya rastlanamamıştır. Literatür taramasında farklı üzüm çekirdeği yağlarının uçucu bileşenleri konusunda yapılan bir çalışmaya rastlanılmıştır.

Dokuz soğuk pres üzüm çekirdeği yağında uçucu bileşenler tepe boşluğu-katı faz mikroekstraksiyon (HS-SPME) tekniği kullanılarak ekstrakte edilmiş ve bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizleri gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hekzanal, üzüm çekirdeği yağının uçucu bileşiminde bazı örneklerde önemli yer tutmuş ve belirlendiği örneklerde oranı %1.4-30.7 aralığında belirlenmiştir. 2-heptanon, E-2-heptenal ve E-2-oktenalin belirlendiği örneklerde sırası ile %0.1-1.8, %0.3-9.2 ve %0.1-2.8 aralığında tespit edilmiştir. Hekzanoik asit tüm örneklerde %0.4-2.6 aralığında tespit edilmiştir (Bail vd., 2008).

Çalışmada belirlenen bazı uçucu bileşenler, (Bail vd., 2008) çalışmasında da belirlenmiştir. Doğrudan bir kıyaslama sonuçların %olarak sunulmasından dolayı yapılamamıştır.

Çizelge 4.3. Üzüm çekirdeği yağında termal oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi ($\times 10^6$ AU)

			DEPOLAMA (GÜN)						
	KI	Bileşenler	0	1	2	3	4	5	6
1	819	2-okten	TE	TE	TE	TE	0.76±0.02	0.78±0.04	0.72±0.07
2	838	Hekzanal	11.98±0.01d*	13.74±0.19cd	19.08±2.14bc	23.99±1.27b	32.25±2.67a	36.69±5.13a	36.79±1.56a
3	935	2-heptanon	TE**	TE	TE	TE	4.14±0.23a	4.42±0.31a	3.63±0.10b
4	974	2,4-hekzadienal	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0.74±0.06
5	1012	E-2-heptenal	2.01±0.54e	3.75±0.54de	12.27±0.50d	25.56±1.84c	35.02±4.62b	39.77±6.50b	67.53±5.41a
6	1029	3-oktanon	3.00±0.03c	3.17±0.27c	4.19±0.54bc	5.81±0.87ab	5.49±1.19ab	5.21±0.41ab	6.65±0.74a
7	1034	6-methyl-5-hepten-2-one	1.48±0.01d	1.72±0.27d	2.97±0.43c	4.20±0.49b	4.02±0.47b	3.86±0.07b	5.17±0.05a
8	1037	2-oktanon	1.27±0.01d	1.75±0.33d	2.95±0.28c	3.69±0.28b	3.38±0.37bc	3.32±0.16bc	4.36±0.32a
9	1076	2,4-heptadienal	TE	TE	TE	TE	0.72±0.12b	0.74±0.06b	1.44±0.20a
10	1118	E-2-oktenal	0.44±0.02c	0.61±0.12c	1.07±0.15c	2.30±0.51bc	3.36±0.02bc	4.32±1.30b	9.72±2.76a
11	1288	2,4-nonadienal	TE	TE	TE	0.25±0.08b	0.32±0.06b	0.35±0.08b	0.78±0.00a
12	1368	2,4-dekadienal	TE	TE	TE	TE	TE	TE	0.76±0.08
13	1394	E,E-2,4-dekadienal	TE	TE	TE	TE	0.39±0.14b	0.48±0.23b	1.60±0.26a

*Ortalama ± Standart Sapma. Aynı satır içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p < 0.05$).

**TE: Tespit edilememiştir.

Çörekotu yağının termal oksidasyon sırasında oluşan uçucu oksidasyon ürünleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çörekotu yağında depolama ile birlikte 5 farklı uçucu bileşenin oluştuğu görülmüştür. Bu bileşenlerden, 4 adedi aldehit olup 1 tanesi de ketondur. Aldehitler; hekzanal, 2-hekzenal, E-2-heptenal ve E-2-oktenaldir. Oksidasyon süresince en fazla oluşan bileşen aldehit grubundan hekzanaldir. Hekzanal depolamanın sonunda 76.20×10^6 AU’luk alan tarayarak en yüksek değerine ulaşmıştır. Hekzanalin akabinde en fazla belirlenen bileşen E-2-heptenal olarak tespit edilmiştir. Bu bileşen, depolamanın 4. gününde tespit edilmiş ve depolama sonunda 24.17×10^6 AU’luk alan tarayarak en yüksek değerine ulaşmıştır. 2-hekzenal, oksidasyon testinin 5. gününde belirlenirken, E-2-oktenal ise 4. günde tespit edilmiştir. Depolamanın devamında bu iki bileşende hafif artışlar belirlenmiştir. Aldehitler dışında bir adet de keton grubu bileşenlerden olan 2-heptanon uçucu oksidasyon ürünü olarak tespit edilmiştir. 2-heptanon, oksidasyonun 5. gününde belirlenmiş ve depolamayı hafif artışla tamamlamıştır.

Soğuk pres çörekotu yağlarının termal oksidasyonu (60°C) sonucunda hekzanal, 2-pentil furan ve cis-2-heptenal miktarında artış gözlemlendiği belirlenirken pentenal, 2-hekzenal, 2,4-heptadienal, E-2-oktenal, nonanal ve 2,4-nonadienal ise oksidasyon ile birlikte oluşan bileşenler olup, sırası ile 217.01, 136.18, 375.51, 842.59, 114.24 ve 74.46×10^4 AU olarak tespit edildiği bildirilmiştir (Kıralan, 2014).

Çörekotu yağının termal oksidasyonu sırasında oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin belirlendiği çalışmada (60°C) hekzanal, E-2-heptenal, E-2-hekzenal, E-2-oktenal ve 1-okten-3-ol önemli oksidasyon bileşenleri olarak ortaya çıkmıştır. Hekzanal ve E-2-heptenal oksidasyon sırasında oluşan en önemli bileşenler olarak saptanmıştır. Çörekotu yağında 16 gün depolama sonunda hekzanal 69.20×10^6 AU ve E-2-heptenal ise 42.65×10^6 AU düzeyine kadar artış gösterdiği bildirilmiştir (Kıralan vd., 2016).

Çörekotu yağının oksidasyonunda Kıralan (2014)’ın bildirdiği çalışmada alkadienaller tespit edilmesine karşın çalışmada kullanılan yağ örneğinde belirlenememiştir. Buna karşın çalışmada tespit edilen uçucu oksidasyon ürünleri, Kıralan (2014) ve Kıralan vd. (2016)’un çalışmalarında da tespit edilmiştir. Hekzanal

ve 2-heptanal, oksidasyon sırasında artış gösteren önemli bileşenler olması nedeni ile çalışma ile ilgili literatürler arasında benzerlik görülmektedir. Bileşenlerin sayısal değerleri, literatür çalışmalarının sayısal değerleri ile benzerlik sergilemiştir.



Çizelge 4.4. Çörekotu yağında termal oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi ($\times 10^6$ AU)

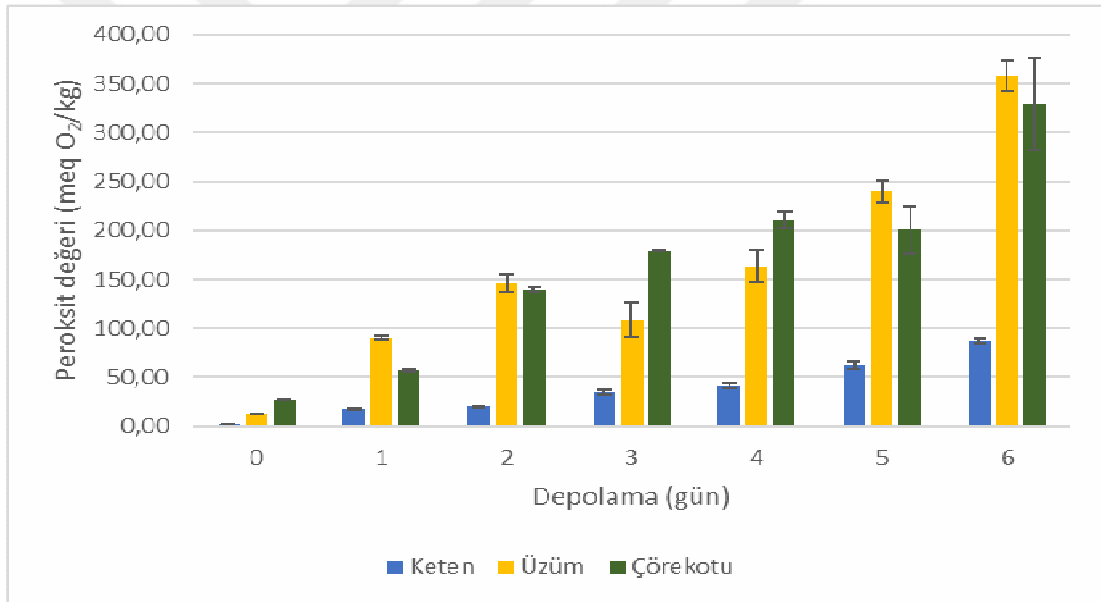
			DEPOLAMA (GÜN)						
	KI	BİLEŞENLER	0	1	2	3	4	5	6
1	838	Hekzenal	10.46±0.04d*	17.19±0.53d	25.48±0.47cd	37.14±2.92c	55.82±0.33b	68.38±2.60ab	76.20±16.89a
2	906	2-hekzenal	TE**	TE	TE	TE	TE	3.46±0.46	4.01±0.91
3	935	2-heptanone	TE	TE	TE	TE	TE	1.13±0.01	1.19±0.13
4	1012	E-2-heptenal	TE	TE	TE	TE	9.21±2.21b	22.88±4.86a	24.17±0.08a
5	1117	E-2-oktenal	TE	TE	TE	TE	0.65±0.33b	1.53±0.48a	1.89±0.09a

^{*}Ortalama ± Standart Sapma. Aynı satır içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p < 0.05$).

^{**}TE: Tespit edilememiştir.

4.2.2 Fotooksidasyon

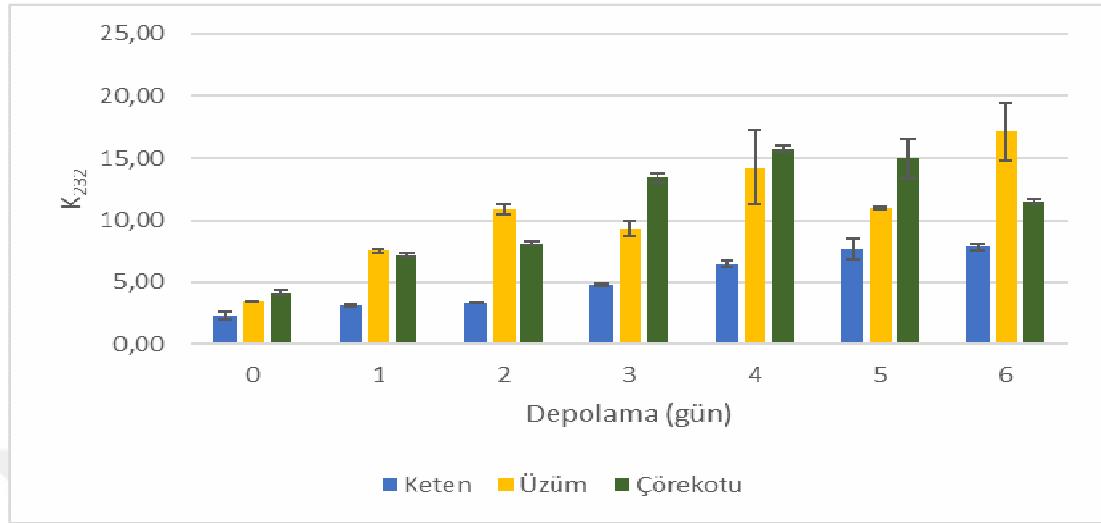
Yapay gün ışığı altında yağ örneklerinin peroksit değerlerindeki değişim Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Tüm yağ örneklerinde 1 günlük depolama sonunda peroksit değerleri ani bir artış sergilemiştir. Keten tohumu yağında depolama süresine bağlı olarak peroksit değerinde kısmi artışlar gözlenmiştir. Depolama sonunda peroksit değeri 87.10 meş O₂/kg değerine kadar ulaşmıştır. Üzüm çekirdeği yağında depolama sırasında peroksit değerleri dalgalanmalar göstermesine karşın genel olarak artış göstermiştir. Depolama sonunda üzüm çekirdeği yağında peroksit değeri 355.71 meş O₂/kg değerine erişmiştir. Depolama süresi ile çörekotu yağında peroksit değerinde artış belirlenmiştir. Çörekotu yağının peroksit değeri 329.06 meş O₂/kg ile en yüksek değere 6 günlük depolama sonunda ulaşmıştır.



Şekil 4.4. Yağ örneklerinin fotooksidasyon süresince peroksit değerlerindeki değişim

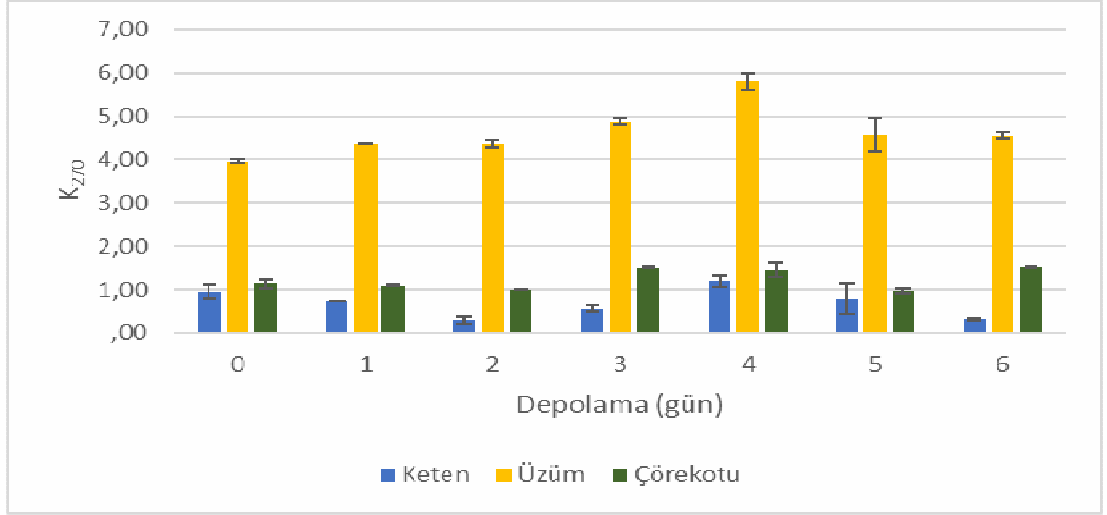
Yapay gün ışığı altında depolanan yağ örneklerinin K₂₃₂ değerindeki değişim Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Keten tohumu yağında depolama süresince K₂₃₂ değerinde artış görülmüştür. Depolama sonunda keten tohumu yağının K₂₃₂ değeri 7.85 değerine eriştiği belirlenmiştir. Üzüm çekirdeği yağında depolama sırasında K₂₃₂ değerinde bazen dalgalı artış olsa da genel bir artış belirlenmiştir. Depolama sonunda en yüksek K₂₃₂ değeri olan 17.14’e ulaşmıştır. Çörekotu yağında K₂₃₂

değerinde 4. güne kadar artış gözlenmiş ve daha sonra az da olsa düşüş tespit edilmiştir.



Şekil 4.5. Yağ örneklerinin fotooksidasyon süresince K_{232} değerlerindeki değişim

Yağ örneklerinin ışık altında depolanması sırasında K_{270} değerindeki değişimler Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Ketan tohumu yağında depolama sırasında K_{270} değerinde dalgalanmalar tespit edilmiştir. En yüksek K_{270} değeri 4. günde 1.20 olarak tespit edilmiştir. Üzüm çekirdeği yağlarında depolama ile birlikte K_{270} değerinde artışlar gözlenmiş ama depolama sırasında genellikle dalgalı bir seyir tespit edilmiştir. Depolamanın 4. gününde K_{270} değeri en yüksek değer olan 5.80’e ulaşmıştır. Çörekotu yağında ise K_{270} değeri hafif dalgalanmalar göstermiştir. En yüksek K_{270} değeri 1.53 ile depolamanın son gününde belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Yağ örneklerinin fotooksidasyon süresince K_{270} değerlerindeki değişim

Floresan ışık altında (27°C) soğuk pres keten tohumu yağında konjuge dien değeri başlangıç değeri olan 1.65’den 24 saat sonunda yaklaşık 4 değerine kadar artış gösterdiği tespit edilmiştir (Abuzaytoun ve Shahidi, 2006).

Üzüm çekirdeği yağlarında oda koşullarında ışık altında depolamada 30 gün depolama sonunda peroksit değeri hızlı bir artış göstermiş ve 71.9 meş O_2/kg değerine ulaştığı bildirilmiştir (Lachman vd., 2014).

Yağ örneklerinin doğrudan karşılaştırılabileceği literatüre rastlanmamıştır. Yapılan literatür araştırmasında (Abuzaytoun ve Shahidi, 2006) keten tohumu yağında konjuge dien için belirlediği değerler çalışmada yer alan keten tohumu yağlarında belirlenen değerlere kısmen de olsa benzerlik göstermektedir. Lachman vd., (2014) tarafından yapılan çalışmada belirlenen peroksit değeri çalışmada yapılan peroksit değerleri ile benzerlik göstermemektedir. Çörekotunun fotooksidasyonu konusunda bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bir kıyaslama yapılamamıştır. Literatür ile çalışma sonuçları arasındaki farklılıklar, yağ örnekleri farklılıklarından ve denemede kullanılan koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Işık altında oksidasyon süresince oluşan uçucu bileşenlerindeki değişim Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.7’de gösterilmiştir.

Keten tohumu yağının ışık altında oksidasyonu sırasında 4 adet uçucu oksidasyon ürünü belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Belirlenen bileşenlerden hekzanal ve E-2-heptenal aldehit grubunda yer almakta iken 2,4-hekzadienal ve 2,4-heptadienal ise alkadienaller grubunda yer almaktadır. Hekzanal bileşeni, oksidasyon süresince kısmi artışlar sergilemiştir. E-2-heptenal ise depolamanın 5. gününde belirlenmiş ve depolamanın sonuna kadar kısmi bir artış göstermiştir. Alkadienaller, 2,4-hekzadienal ve 2,4-heptadienal ise depolamanın 4. gününde belirlenmiş ve depolamanın sonuna kadar az bir artış sergilemişlerdir.



Çizelge 4.5. Keten tohumu yağında ışık altında oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi ($\times 10^6$ AU)

			DEPOLAMA (GÜN)						
KI	BİLEŞENLER	0	1	2	3	4	5	6	
1	838	Hekzanal	2.92±0.04b*	3.75±0.13ab	4.02±0.44ab	3.86±0.01ab	4.39±1.26a	4.76±0.35a	4.40±0.37a
2	974	2,4-hekzadienal	TE**	TE	TE	TE	0.54±0.05	0.59±0.18	0.62±0.01
3	1012	E-2-heptenal	TE	TE	TE	TE	TE	0.62±0.05	0.61±0.01
4	1062	2,4-heptadienal	TE	TE	TE	TE	0.47±0.10b	0.71±0.04a	0.71±0.06a

*Ortalama ± Standart Sapma. Aynı satır içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.05$).

**TE: Tespit edilememiştir.

Üzüm çekirdeği yağının ışık altında oksidasyonu sırasında 8 adet uçucu oksidasyon bileşeni belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Aldehitler, oksidasyon süresince oluşan önemli bileşik grubu olarak belirlenmiştir. Hekzanal, E-2-heptenal ve 2-oktenal, oksidasyon süresince belirlenen aldehitlerdir. Depolamanın sonunda en fazla belirlenen bileşenler hekzanal ve E-2-heptenaldir. Bu iki bileşen depolama süresince artış göstermiştir. Depolama sonunda hekzanal ve E-2-heptenal, sırası ile 27.14 ve 26.34×10^6 AU'luk alan tarayarak en yüksek değerlerine ulaşmıştır. E-2-oktenal ise çok düşük miktarda belirlenmiştir. Depolamanın ilerlemesi ile birlikte dalgalı bir yapı seyreden bu bileşen depolamanın sonunda ciddi artış sergilemiştir ($p < 0.05$).

Aldehitlerden sonra ışık katalizli oksidasyon ile artış gösteren bileşik grubu ketonlar olmuştur. 3-oktanon, 6-metil-5-hepten-2-one ve 2-oktanon üzüm çekirdeği yağının ışık altında oksidasyonu sırasında artış gösteren keton bileşikler olarak belirlenmiştir. Depolama sırasında en fazla oluşan keton bileşikler 3-oktanon olup en yüksek değeri depolamanın 3. gününde göstermiştir. Diğer iki keton bileşiği de oksidasyon süresince artış sergilemiş ve en yüksek değerleri yine depolamanın 3. gününde göstermişlerdir.

Alkadienal olarak 2,4-heptadienal, hidrokarbon olarak da 2-okten ışık katalizli oksidasyon süresince tespit edilen bileşenlerden olmuştur. 2,4-heptadienal, depolamanın 2. gününde tespit edilmiş ve oksidasyonun ilerlemesi ile birlikte artış eğilimi sergilemiştir. 2-okten ise depolamanın 3. gününde belirlenmiş ve depolamanın sonunda doğru artış eğilimi sergilemiştir.

Çizelge 4.6. Üzüm çekirdeği yağında ışıık altında oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değışimi ($\times 10^6$ AU)

DEPOLAMA (GÜN)									
	KI	BİLEŞENLER	0	1	2	3	4	5	6
1	819	2-okten	TE**	TE	TE	3.00±0.05b	2.79±0.13b	4.07±0.66a	4.20±0.01a
2	838	Hekzanal	11.98±0.01d*	11.70±0.87d	13.59±1.80cd	18.47±1.63bcd	21.19±2.28bc	31.24±7.28a	27.14±4.72ab
3	1012	E-2-heptenal	2.01±0.54e	2.91±0.16e	9.67±1.61d	21.03±2.88b	15.84±1.32c	22.91±1.90ab	26.34±0.45a
4	1029	3-oktanon	3.00±0.03d	3.15±0.16d	4.68±0.11c	9.05±1.00a	5.69±0.16bc	6.23±0.47b	6.41±0.10b
5	1034	6-methyl-5-hepten-2-one	1.48±0.01c	1.54±0.21c	2.77±0.73abc	4.41±1.51a	2.26±0.04bc	3.41±0.83ab	3.41±0.33ab
6	1037	2-oktanon	1.27±0.01c	1.42±0.14bc	2.19±0.61abc	3.35±1.15a	1.82±0.05bc	2.75±0.54ab	2.79±0.25ab
7	1076	2,4-heptadienal	TE	TE	0.34±0.06d	0.90±0.12b	0.70±0.06c	1.01±0.06ab	1.08±0.01a
8	1118	E-2-oktenal	0.44±0.02c	TE	0.47±0.11c	0.94±0.26ab	0.71±0.11bc	1.28±0.31a	1.09±0.21ab

*Ortalama ± Standart Sapma. Aynı satır içinde farklı harf taşıyan değerklerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p<0.05$).

**TE: Tespit edilememiştir.

Işık altında oksidasyon sırasında çörekotu yağında 6 adet uçucu oksidasyon ürünü belirlenmiştir (Çizelge 4.7). Aldehitler, oksidasyon sırasında oluşan önemli bileşenler olarak karşımıza çıkmaktadır. Hekzanal, 2-hekzenal, E-2-heptenal ve E-2-oktenal olmak üzere 4 adet aldehit grubundan bileşen tespit edilmiştir. Hekzanal, oksidasyon sırasında kısmi artışlar sergileyerek 6 günlük depolamanın sonunda 41.72×10^6 AU'luk alan taramıştır. Bu bileşeni E-2-heptenal izlemekte olup, depolama sonunda 32.81×10^6 AU'luk alan taraması yapmıştır. 2-hekzenal ise depolamanın sonuna doğru (5. günde) belirlenmiş ve kalan sürede de artış göstermiştir. E-2-oktenal ise depolamanın 4. gününde belirlenmiş ve depolama ile birlikte artış göstermiştir.

Keton grubu bileşenlerden 2-heptanon depolamanın 2. gününde belirlenmiş olup depolama ile birlikte artış sergilemişlerdir. Bir diğer depolama ile birlikte belirlenen ester grubundan bileşen ise etil oktanoatdır. Etil oktanoat, depolamanın 2. gününde belirlenmiş olup depolamanın ilerleyen döneminde artış eğilimi sergilemiştir.

Keten tohumu yağının fotooksidasyonu sonucunda oluşan uçucu bileşenler konusunda sadece bir literatüre ulaşılmıştır. Burada, saflaştırılmış ve saflaştırılmamış keten tohumu yağının floresan ışık altında 27°C'da hekzanal içeriğinin artış gösterdiği tespit edilmiştir (Abuzaytoun ve Shahidi, 2006).

Üzüm ve çörekotu yağlarının fotooksidasyonu sırasında oluşan uçucu bileşenler konusunda literatür çalışmasına rastlanılmamıştır. Bu nedenle doğrudan bir literatür ile karşılaştırma yapılamamıştır.

Altı farklı kanola yağının 48 saat ışık altında oksidasyonu sonucunda propanal (%16.1-39.9), heptadienal (%11.0-26.8) ve pentanal (%5.0-12.0) en fazla oranda tespit edilen uçucu oksidasyon ürünleridir. Etanal, 2-pentenal, 2-heptenal, hekzanal, heptanal, nonanal ve 2-desenal belirlenen diğer uçucu aldehit grubu bileşenlerdir. Alkadienallerden dekadienal, hidrokarbonlardan pentan, heptan ve oktan, alkollerden 1-pentanol de uçucu oksidasyon ürünleri arasında tespit edilmiştir (Neff vd., 1997).

Kanola yağı üzerine yapılan UV ışık denemesinde en fazla belirlenen uçucu bileşenler hekzanal ve E-2-heptenal olarak tespit edilmiştir. Bunun dışında alkadienaller ve aldehit grubu bileşenlerden de tespit yapılmıştır. E,E-2,4-heptadienal, E,E-2,4-nonadienal ve E,E-2,4-dekadienal depolama süresince tespit edilen alkadienallerdir. E-2-oktenal ve E-2-nonenal oksidasyon süresince belirlenen aldehit grubu bileşikler olarak bildirilmiştir (Gromadzka vd., 2008).

Linoleik asidin fotooksidasyonu üzerine yapılan çalışmada 4 °C'da ışık altında 48 saat sonunda uçucu oksidasyon ürünlerindeki değişim incelenmiştir. Linoleik asidin 48 saatlik oksidasyonu sonucunda en fazla belirlenen bileşenler olarak pentan (5.25×10^3 AU), pentanal (14.45×10^3 AU) ve hekzanal (23.84×10^3 AU) olarak tespit edilmiştir. 5 ppm klorofil ilave edilen örneklerde ise 48 saat depolama sonunda birçok uçucu bileşen oluşmuştur. Bunlardan önemli olanları pentan, 2-hekzenal, E-2-heptenal, 1-okten-3-ol, 2-pentilfuran, 2,4-heptadienal, 3-okten-2-one, 2-oktenal, 2-okten-1-ol, 2,4-oktadienal ve 2,4-dekadienal olarak bildirilmiştir (Lee ve Min, 2010).

Keten tohumu yağında fotooksidasyon sırasında en fazla belirlenen bileşen hekzanal olmuştur ve buna benzer eğilim Abuzaytoun ve Shahidi (2006)'nin çalışmasında da tespit edilmiştir. Üzüm ve çörekotu yağının fotooksidasyonu sonucunda en fazla oluşan bileşenler hekzanal ve E-2-heptenaldır. Buna benzer sonuçlar, Gromadzka vd., (2008)'un kanola yağı çalışmasındakiler ile benzerlik göstermektedir. Çalışmada örneklerin fotooksidasyonu sırasında oluşan bileşenler; Lee ve Min, 2010; Neff vd. (1997)'un fotooksidasyon çalışmalarında da belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. Çörekotu yağında ışık altında oksidasyon süresince oluşan uçucu oksidasyon ürünlerinin değişimi ($\times 10^6$ AU)

		DEPOLAMA (GÜN)							
	KI	BİLEŞENLER	0	1	2	3	4	5	6
1	838	Hekzanal	10.46±0.04d*	21.66±0.33c	22.61±1.61c	32.47±3.82b	31.01±1.37b	42.42±1.66a	41.72±4.49a
2	906	2-hekzenal	TE**	TE	TE	TE	TE	0.85±0.03b	0.95±0.01a
3	935	2-heptanon	TE	TE	1.36±0.14b	2.19±0.62a	2.31±0.35a	2.49±0.14a	2.55±0.09a
4	1012	E-2-heptenal	TE	4.69±0.29b	10.47±1.56b	21.61±7.93a	24.75±5.98a	32.65±5.80a	32.81±2.34a
5	1117	E-2-oktenal	TE	TE	TE	TE	0.52±0.10b	0.83±0.08a	0.76±0.13a
6	1227	Etil-oktanoat	TE	TE	0.75±0.01b	0.93±0.21ab	0.84±0.04ab	1.12±0.15ab	1.81±0.78a

*Ortalama ± Standart Sapma. Aynı satır içinde farklı harf taşıyan değerlerin ortalamaları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($p < 0.05$).

**TE: Tespit edilememiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, soğuk pres yöntemi ile üretilen keten tohumu, üzüm çekirdeği ve çörekotu yağlarının sıcaklık ve ışık altında oksidatif stabilitelerindeki değişim incelenmiştir.

Sıcaklık ile oksidasyonda yağlar etüvde 60°C’da depolanmış, yağlar içerisinde peroksit değeri keten tohumu yağında depolamanın 2. gününde, üzüm çekirdeği yağında ise depolamanın 1. gününde ve nihayet çörekotu yağında ise depolamanın 5. gününde artış göstermiştir. Yağ örneklerinin oksidatif stabilite yüksekliğine göre çörekotu yağı > keten tohumu yağı > üzüm çekirdeği yağı şeklinde sıralanabileceği tespit edilmiştir. Özgül soğurma değerlerinden olan K_{232} değerleri de peroksit değerlerine benzer bir eğilim göstermiştir. Depolama sırasında K_{232} değeri üzüm çekirdeği yağında en fazla artış sergilerken, çörekotu ve keten tohumu yağında da K_{232} değerinde artışlar görülmüştür. Özgül soğurma değerinden bir diğeri olan K_{270} değeri yağ örneklerinde depolama süresince dalgalanmalar göstermiştir. En fazla K_{270} değeri üzüm çekirdeği yağında tespit edilmiştir.

Termal oksidasyon sırasında keten tohumu yağında 6, üzüm çekirdeği yağında 13 ve çörekotu yağında 5 adet uçucu oksidasyon bileşeni tespit edilmiştir. Keten tohumu yağında depolama süresince en fazla oluşan bileşenler; hekzanal, 2,4-heptadienal ve E,E-2,4-heptadieanal iken, üzüm ve çörekotu yağlarında ise hekzanal ve E-2-heptenal en fazla oluşan bileşenler olmuşlardır.

Yapay ışık altında yapılan fotooksidasyon denemesinde yağ örneklerinin peroksit değerinde depolamanın 1. gününde ani bir artış belirlenmiş ve bu artışlar bazen hafif dalgalı olsa da depolama süresince devam etmiştir. Üzüm çekirdeği ve çörekotu yağında depolama süresince peroksit değerinde meydana gelen artış keten tohumu yağının depolanmasında peroksit değerindeki artışa kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Depolama sırasında yağ örneklerinin K_{232} değerleri de peroksit değerlerine benzer bir eğilim sergilemişlerdir. Üzüm çekirdeği ve çörekotu yağının depolama sırasında K_{232} değerleri keten tohumu yağının K_{232} değerlerine kıyasla

daha yüksek değerler sergilemiştir. Depolama sırasında yağların K_{270} değerleri dalgalı bir yapı sergilemişlerdir. Depolama süresince üzüm çekirdeği yağının K_{270} değeri diğer yağ örneklerindeki K_{270} değerine kıyasla daha yüksek değerler göstermiştir.

Fotooksidasyon sırasında keten tohumu yağında 4, üzüm çekirdeği yağında 6 ve çörekotu yağında 6 adet uçucu oksidasyon bileşeni belirlenmiştir. Keten tohumu yağında depolama sırasında en fazla artış gösteren uçucu oksidasyon ürünü hekzanal iken üzüm çekirdeği ve çörekotu yağlarında ise depolama sırasında en fazla oluşan uçucu oksidasyon ürünleri ise hekzanal ve E-2-heptenal olarak tespit edilmiştir.

Keten tohumu ve üzüm çekirdeği yağlarının termal oksidasyonunda fotooksidasyon koşullarına kıyasla daha fazla sayıda uçucu oksidasyon ürünü belirlenirken, çörekotu yağında ise fotooksidasyon koşullarında daha fazla sayıda uçucu bileşen belirlenmiştir.

Yağların termal oksidasyonu sırasında fotooksidasyon koşullarına kıyasla daha fazla çeşitte uçucu oksidasyon ürünü oluşmuştur. Bunların miktarları da fotooksidasyon koşullarına kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Yağların termal oksidasyonu sonucunda oluşan uçucu bileşenler ışık altında oksidasyon koşullarında oluşanlara kıyasla daha fazla oluşmuştur. Bu nedenle de yağların oksidasyon artışında depolama sıcaklığının ışığa göre daha önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abuzaytoun R ve Shahidi F (2006) "Oxidative Stability of Flax and Hemp Oils" Journal of the American Oil Chemists' Society, 83(10): 855-861.
- AOCS (1989) Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils (Method Ca 5a-40), AOCS, 7th Edn, Virginia.
- AOCS (1990) Fatty Acids in Oil and Fats, AOCS, 15th Edn, Vol.2, Helrich, K. Ed., Virginia.
- AOCS (2006) Methods: Cd8-53, Ch5-91, AOCS, 4th Edition, Virginia.
- Assumpção C, Nunes I, Mendonça T, Jablonski A, Flôres S, Rios ADO (2014) "The Quality, Stability, and Bioactive Compound Composition of Virgin and Refined Organic Grape Seed Oil" Journal of the American Oil Chemists' Society, 91(12): 2035-2042.
- Assumpção CF, Nunes IL, Mendonça TA, Bortolin RC, Jablonski A, Flôres SH, Oliveira RA (2016) "Bioactive Compounds and Stability of Organic and Conventional Vitis Labrusca Grape Seed Oils" Journal of the American Oil Chemists' Society, 93(1): 115-124.
- Bail S, Stuebiger G, Krist S, Unterweger H, Buchbauer G (2008) "Characterisation of Various Grape Seed Oils by Volatile Compounds, Triacylglycerol Composition, Total Phenols and Antioxidant Capacity" Food Chemistry, 108(3): 1122-1132.
- Bartosz G (2013) Food Oxidants and Antioxidants: Chemical, Biological, and Functional Properties, CRC Press, Boca Raton.
- Bassim AM (2003) "Some Characteristics of Nigella (*Nigella sativa* L.) Seed Cultivated in Egypt and Its Lipid Profile" Food Chemistry, 83(1): 63-68.
- Baydar NG ve Akkurt M (2001) "Oil Content and Oil Quality Properties of Some Grape Seeds" Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 25(3): 163-168.
- Bayrak A, Kiralan M, Ipek A, Arslan N, Cosge B, Khawar K (2010) "Fatty Acid Compositions of Linseed (*Linum usitatissimum* L.) Genotypes of Different Origin Cultivated in Turkey" Biotechnology and Biotechnological Equipment, 24(2): 1836-1842.
- Bourgou S, Bettaieb I, Saidani M, Marzouk B (2010) "Fatty Acids, Essential Oil, and Phenolics Modifications of Black Cumin Fruit Under NaCl Stress Conditions" Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58(23): 12399-12406.

- Bozan B ve Temelli F (2008) "Chemical Composition and Oxidative Stability of Flax, Safflower and Poppy Seed and Seed Oils" *Bioresource Technology*, 99(14): 6354-6359.
- Brühl L, Matthäus B, Scheipers A, Hofmann T (2008) "Bitter Off-Taste in Stored Cold-Pressed Linseed Oil Obtained from Different Varieties" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(7): 625-631.
- Burits M ve Bucar F (2000) "Antioxidant Activity of *Nigella sativa* Essential Oil" *Phytotherapy Research*, 14(5): 323-328.
- Cheikh-Rouhou S, Besbes S, Hentati B, Blecker C, Deroanne C, Attia H (2007) "*Nigella sativa* L.: Chemical Composition and Physicochemical Characteristics of Lipid Fraction" *Food Chemistry*, 101(2): 673-681.
- Choo WS, Birch J, Dufour JP (2007) "Physicochemical and Quality Characteristics of Cold-Pressed Flaxseed Oils" *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(3-4): 202-211.
- Çakmakçı S, Gündoğdu E, Dağdemir E, Erdoğan Ü (2014) "Investigation of the Possible Use of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) Essential Oil on Butter Stability" *Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 20(4): 533-539.
- Da Porto C, Decorti D, Natolino A (2013) "Effect of Commercial Enzymatic Preparation With Pectolytic Activities on Conventional Extraction and Ultrasound-Assisted Extraction of Oil From Grape Seed (*Vitis vinifera* L.)" *International Journal of Food Science and Technology*, 48(10): 2127-2132.
- Decker EA, Elias RJ, McClements DJ (2010) *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications: Management in Different Industry Sectors*, Woodhead Publishing, Cambridge.
- Demirtaş I, Pelvan E, Özdemir IS, Alaşalvar C, Ertaş E (2013) "Lipid Characteristics and Phenolics of Native Grape Seed Oils Grown in Turkey" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(6): 641-647.
- Diederichsen A ve Raney J (2006) "Seed Colour, Seed Weight and Seed Oil Content in *Linum usitatissimum* Accessions Held by Plant Gene Resources of Canada" *Plant Breeding*, 125(4): 372-377.
- Douny C, Razanakolona R, Ribonnet L, Milet J, Baeten V, Rogez H, Scippo ML, Larondelle Y (2016) "Linseed Oil Presents Different Patterns of Oxidation in Real-Time and Accelerated Aging Assays" *Food Chemistry*, 208: 111-115.
- Fernandes L, Casal S, Cruz R, Pereira JA, Ramalhosa E (2013) "Seed Oils of Ten Traditional Portuguese Grape Varieties With Interesting Chemical and Antioxidant Properties" *Food Research International*, 50(1): 161-166.
- Frankel E (1983) "Volatile Lipid Oxidation Products" *Progress in Lipid Research*, 22(1): 1-33.

- Frankel E (1984) "Lipid Oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance" Journal of the American Oil Chemists' Society, 61(12): 1908-1917.
- Frankel EN (2014) Lipid oxidation, Woodhead Publishing, Cambridge.
- Frankel EN, Neff WE, Selke E (1981) "Analysis of Autoxidized Fats by Gas Chromatography-Mass Spectrometry: VII. Volatile Thermal Decomposition Products of Pure Hydroperoxides from Autoxidized and Photosensitized Oxidized Methyl Oleate, Linoleate and Linolenate" Lipids, 16(5): 279-285.
- Geçgel U, Demirci AS, Dülger GC, Taşan M, Arıcı M, Ay O (2015) "Some Physicochemical Properties, Fatty Acid Composition and Antimicrobial Characteristics of Different Cold-Pressed Oils" La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, 92(3): 187-200.
- Gharby S, Harhar H, Guillaume D, Roudani A, Boulbaroud S, Ibrahimi M, Ahmad M, Sultana S, Hadda TB, Chafchaoui-Moussaoui I, Charrouf Z (2015) "Chemical Investigation of *Nigella sativa* L. Seed Oil Produced in Morocco" Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 14(2): 172-177.
- Gogus U ve Smith C (2010) "n-3 Omega fatty acids: A Review of Current Knowledge" International Journal of Food Science & Technology, 45(3): 417-436.
- Goyal A, Sharma V, Upadhyay N, Gill S, Sihag M (2014) "Flax and Flaxseed Oil: An Ancient Medicine & Modern Functional Food" Journal of Food Science and Technology, 51(9): 1633-1653.
- Gray J (1978) "Measurement of Lipid Oxidation: A Review" Journal of the American Oil Chemists' Society, 55(6): 539-546.
- Gromadzka J, Wardencki W, Lores M, Lompart M, Fernandez-Alvarez M, Lipinska K (2008) "Investigation of Edible Oils Oxidation Stability Using Photooxidation and SPME-GC Method for Determination of Volatile Compounds-Preliminary Investigation" Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 58(3).
- Grosch W (1982) Lipid Degradation Products and Flavour, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Gunstone F (2011) Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses, John Wiley & Sons, Oxford.
- Hamed SF ve Abo-Elwafa GA (2012) "Enhancement of Oxidation Stability of Flax Seed Oil by Blending with Stable Vegetable Oils" Journal of Applied Sciences Research, 8(10): 5039-5048.

- Hassanien MMM, Abdel-Razek AG, Rudzińska M, Siger A, Ratusz K, Przybylski R (2014) "Phytochemical Contents and Oxidative Stability of Oils from Non-Traditional Sources" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(11): 1563-1571.
- Iqbal S ve Bhanger MI (2007) "Stabilization of Sunflower Oil by Garlic Extract During Accelerated Storage" *Food Chemistry*, 100(1): 246-254.
- İşleroğlu H ve Yıldırım ZYM (2005) "Fonksiyonel Bir Gıda Olarak Keten Tohumu" *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 2005(2).
- Ivanova-Petropulos V, Mitrev S, Stafilov T, Markova N, Leitner E, Lankmayr E, Siegmund B (2015) "Characterisation of Traditional Macedonian Edible Oils by Their Fatty Acid Composition and Their Volatile Compounds" *Food Research International*, 77: 506-514.
- Jang S, Lee J, Choi WS (2015) "Oxidative Stability of Grape Seed Oil by Addition of Grape Seed Extract" *Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, 44(12): 1813-1818.
- Johnson EJ (2002) "The Role of Carotenoids in Human Health" *Nutrition in Clinical Care*, 5(2): 56-65.
- Kanavouras A, Hernandez-Münoz P, Coutelieris F, Selke S (2004) "Oxidation-Derived Flavor Compounds as Quality Indicators for Packaged Olive Oil" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(3): 251.
- Kara N, Katar D, Baydar H (2015) "Yield and Quality of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) Populations: The Effect of Ecological Conditions" *Turkish Journal of Field Crops*, 20(1): 9-14.
- Khoddami A, Ghazali HM, Yassoralipour A, Ramakrishnan Y, Ganjloo A. (2011) "Physicochemical Characteristics of Nigella Seed (*Nigella sativa* L.) Oil as Affected by Different Extraction Methods" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(4): 533-540.
- Kıralan M (2014) "Changes in Volatile Compounds of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) Seed Oil During Thermal Oxidation" *International Journal of Food Properties*, 17(7): 1482-1489.
- Kıralan M, Ulaş M, Özaydin A, Özdemir N, Özkan G, Bayrak A, Ramadan MF (2016) "Blends of Cold Pressed Black Cumin Oil and Sunflower Oil with Improved Stability: A Study Based on Changes in the Levels of Volatiles, Tocopherols and Thymoquinone during Accelerated Oxidation Conditions" *Journal of Food Biochemistry*.
- Saxby MX (1996) *Food Taints And Off-Flavours*, Secon Edition, Springer Science and Business Media, Boston.

- Krist S, Stuebiger G, Bail S, Unterweger H (2006) "Analysis of Volatile Compounds and Triacylglycerol Composition of Fatty Seed Oil Gained from Flax and False Flax" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(1): 48-60.
- Lachman J, Hejtmánková A, Kotíková Z, Dědina M, Střalková R, Hönig V (2014) "Stability of Grape Seed Oil and Its Antioxidant Tocotrienols" In *Advanced Materials Research*, 1030-1032: 370-373.
- Ladikos D ve Lougovois V (1990) "Lipid Oxidation in Muscle Foods: A review" *Food Chemistry*, 35(4): 295-314.
- Lee J ve Min DB (2010) "Analysis of Volatile Compounds from Chlorophyll Photosensitized Linoleic Acid by Headspace Solid-Phase Microextraction (HS-SPME)" *Food Science and Biotechnology*, 19(3): 611-616.
- Liu GQ, Fang ZX, Li Q (2015) "Effects of Heat and Cold Pressing Processes on Flavor Compounds of Linseed Oil and Corresponding Analysis of Key Aroma Compounds" *Huanan Ligong Daxue Xuebao/Journal of South China University of Technology (Natural Science)*, 43(11): 1-7.
- Logan AS, Nienaber U, Pan XS (2015) *Lipid oxidation: Challenges in Food Systems*, AOCS Press, Illinois.
- Lutterodt H, Luther M, Slavin M, Yin JJ, Parry J, Gao JM, Yu L (2010) "Fatty Acid Profile, Thymoquinone Content, Oxidative Stability, and Antioxidant Properties of Cold-Pressed Black Cumin Seed Oils" *LWT - Food Science and Technology*, 43(9): 1409-1413.
- Lutterodt H, Slavin M, Whent M, Turner E, Yu L (2011) "Fatty Acid Composition, Oxidative Stability, Antioxidant and Antiproliferative Properties of Selected Cold-Pressed Grape Seed Oils and Flours" *Food Chemistry*, 128(2): 391-399.
- Maire M, Rega B, Cuvelier ME, Soto P, Giampaoli P (2013) "Lipid Oxidation in Baked Products: Impact of Formula and Process on the Generation of Volatile Compounds" *Food Chemistry*, 141(4): 3510-3518.
- Matthäus B (2008) "Virgin Grape Seed Oil: Is It Really A Nutritional Highlight?" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(7): 645-650.
- Mueller K, Eisner P, Yoshie-Stark Y, Nakada R, Kirchhoff E (2010) "Functional Properties and Chemical Composition of Fractionated Brown and Yellow Linseed Meal (*Linum usitatissimum* L.)" *Journal of Food Engineering*, 98(4): 453-460.
- Neff WE, Mounts TL, Rinsch WM (1997) "Oxidative Stability as Affected by Triacylglycerol Composition and Structure of Purified Canola Oil Triacylglycerols from Genetically Modified Normal and High Stearic and Lauric Acid Canola Varieties" *LWT - Food Science and Technology*, 30(8): 793-799.

- Nykter M, Kymäläinen HR, Gates F (2008) "Quality Characteristics of Edible Linseed Oil" *Agricultural and Food Science*, 15(4): 402-413.
- O'brien RD (2008) *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications* CRC Press, Boca Raton.
- Oomah BD (2001) "Flaxseed as a Functional Food Source" *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(9): 889-894.
- Oomah BD ve Mazza G (1997) "Effect of Dehulling on Chemical Composition and Physical Properties of Flaxseed" *LWT-Food Science and Technology*, 30(2): 135-140.
- Özcan MM, Ünver A, Gümüş T, Akin A (2012) "Characteristics of Grape Seed and Oil From Nine Turkish Cultivars" *Natural Product Research*, 26(21): 2024-2029.
- Piras A, Rosa A, Marongiu B, Porcedda S, Falconieri D, Dessì MA, Ozcelik B, Koca U (2013) "Chemical Composition and In Vitro Bioactivity of the Volatile and Fixed Oils of *Nigella sativa* L. Extracted by Supercritical Carbon Dioxide" *Industrial Crops and Products*, 46: 317-323.
- Poiana MA, Jianu C, Jianu I, Rinovetz A (2009) "The Storage Conditions Impact on the Oxidative Stability and Antioxidant Properties of Grape Seed Oil" *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7(2): 50-53.
- Prescha A, Grajzer M, Dedyk M, Grajeta H (2014) "The Antioxidant Activity and Oxidative Stability of Cold-Pressed Oils" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(8): 1291-1301.
- Prescha A, Grajzer M, Dedyk M, Grajeta H (2014) "The Antioxidant Activity and Oxidative Stability of Cold-Pressed Oils" *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(8): 1291-1301.
- Raczyk M, Popis E, Kruszewski B, Ratusz K, Rudzińska M (2016) "Physicochemical Quality and Oxidative Stability of Linseed (*Linum usitatissimum*) and Camelina (*Camelina sativa*) Cold-Pressed Oils From Retail Outlets" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(5): 834-839.
- Raghavan S (2006) *Handbook of Spices, Seasonings, and Flavorings*: CRC Press, Boca Raton.
- Ramadan MF (2013) "Healthy Blends of High Linoleic Sunflower Oil With Selected Cold Pressed Oils: Functionality, Stability and Antioxidative Characteristics" *Industrial Crops and Products*, 43: 65-72.
- Ramadan MF (2015) "Nutritional Value and Applications of *Nigella sativa* Essential Oil: A Mini Review" *Journal of Essential Oil Research*, 27(4): 271-275.

- Ramadan MF, Asker MMS, Tadros M (2012) "Antiradical and Antimicrobial Properties of Cold-Pressed Black Cumin and Cumin Oils" *European Food Research and Technology*, 234(5): 833-844.
- Ramadan MF ve Mörsel JT (2004) "Oxidative Stability of Black Cumin (*Nigella sativa* L.), Coriander (*Coriandrum sativum* L.) and Niger (*Guizotia abyssinica* cass.) Crude Seed Oils Upon Stripping" *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(1): 35-43.
- Ramadan MF, Wahdan KMM (2012) "Blending of Corn Oil With Black Cumin (*Nigella sativa*) and Coriander (*Coriandrum sativum*) Seed Oils: Impact On Functionality, Stability and Radical Scavenging Activity" *Food Chemistry*, 132(2): 873-879.
- Ren G, Zhang W, Sun S, Duan X, Zhang Z (2015) "Enhanced Extraction of Oil From Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) Using Microwave Pre-Treatment" *Journal of Oleo science*, 64(10): 1043-1047.
- Ross CF, Smith DM (2006) "Use of Volatiles as Indicators of Lipid Oxidation in Muscle Foods" *Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety*, 5(1): 18-25.
- Saeidnia S, Manayi A, Gohari AR, Abdollahi M (2014) "The Story of Beta-Sitosterol: A Review" *European Journal of Medicinal Plants*, 4(5): 590.
- Schleicher P ve Saleh M (2000) *Black Cumin: The Magical Egyptian Herb For Allergies, Asthma, And Immune Disorders*, Healing Arts Press, Rochester.
- Seçmen Ö, Gemici Y, Görk G, Bekat L, Leblebici E (1995) *Tohumlu Bitkiler Sistematigi*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Ders Kitapları Serisi.
- Shah S, Kasturi Sr (2003) "Study on Antioxidant and Antimicrobial Properties of Black Cumin (*Nigella sativa* Linn)" *Journal of Food Science and Technology*, 40(1): 70-73.
- Shahidi F (2015) *Handbook of Antioxidants for Food Preservation*, Woodhead Publishing, Cambridge.
- Shahidi F ve Zhong Y (2010) "Lipid Oxidation and Improving the Oxidative Stability" *Chemical Society Reviews*, 39(11): 4067-4079.
- Shinagawa FB, Santana FCD, Torres LRO, Mancini-Filho J (2015) "Grape Seed Oil: A Potential Functional Food?" *Food Science and Technology (Campinas)*, 35(3): 399-406.
- Simopoulos A (2000) "Human Requirement for N-3 Polyunsaturated Fatty Acids" *Poultry Science*, 79(7): 961-970.

- Singh G, Marimuthu P, Heluani CS, Catalan C (2005) "Chemical Constituents and Antimicrobial and Antioxidant Potentials of Essential Oil and Acetone Extract of *Nigella sativa* Seeds" *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(13): 2297-2306.
- Sivaraj N, Sunil N, Pandravada S, Kamala V, Abraham B, Kumar V, Rao BK, Prasad RN, Varaprasad K (2012) "Variability in Linseed (*Linum Usitatissimum*) Germplasm Collections from Peninsular India With Special Reference to Seed Traits and Fatty Acid Composition" *Indian Journal of Agricultural Sciences*.
- Su C (2003) "Fatty Acid Composition of Oils, Their Oxidative, Flavor and Heat Stabilities and the Resultant Quality in Foods" *Retrospective Theses and Dissertations*, 1466.
- Sultan MT, Butt MS, Anjum FM, Jamil A, Akhtar S, Nasir M (2009) "Nutritional Profile of Indigenous Cultivar of Black Cumin Seeds and Antioxidant Potential of Its Fixed and Essential Oil" *Pakistan Journal of Botany*, 41(3): 1321-1330.
- Tańska M, Roszkowska B, Skrajda M, Dąbrowski G (2016) "Commercial Cold Pressed Flaxseed Oils Quality and Oxidative Stability at the Beginning and the End of Their Shelf Life" *Journal of Oleo Science*, 65(2): 111-121.
- Teh SS ve Birch J (2013) "Physicochemical and Quality Characteristics of Cold-Pressed Hemp, Flax and Canola Seed Oils" *Journal of Food Composition and Analysis*, 30(1): 26-31.
- Telci I, Sahin-Yağlioğlu A, Eser F, Akşit H, Demirtaş I, Tekin S (2014) "Comparison of Seed Oil Composition of *Nigella sativa* L. and *N. damascena* L. During Seed Maturation Stages" *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(10): 1723-1729.
- Thompson LU (1998) "Experimental Studies on Lignans and Cancer" *Bailliere's Clinical Endocrinology and Metabolism*, 12(4): 691-705.
- Thompson LU, Rickard SE, Orcheson LJ, Seidl MM (1996) "Short Communication: Flaxseed and Its Lignan and Oil Components Reduce Mammary Tumor Growth at A Late Stage of Carcinogenesis" *Carcinogenesis*, 17(6): 1373-1376.
- Tonçer O, Kızıl S (2004) "Effect of Seed Rate on Agronomic and Technologic Characters of *Nigella sativa* L." *International Journal of Agriculture and Biology*, 6(3): 529-532.
- Tuberoso CIG, Kowalczyk A, Sarritzu E, Cabras P (2007) "Determination of Antioxidant Compounds and Antioxidant Activity in Commercial Oilseeds for Food Use" *Food Chemistry*, 103(4): 1494-1501.
- Tunçtürk M, Ekin Z, Turkozu D (2005) "Response of Black Cumin (*Nigella sativa* L.) to Different Seed Rates Growth, Yield Components and Essential Oil Content" *J. Agron*, 4: 216-219.

- Tunçtürk M (2007) "Van Koşullarında Bazı Keten tohumu (*Linum usitatissimum* L.) çeşitlerinin Verim ve Bazı Verim Ögelerinin Belirlenmesi" AÜ Zir. Fak. Tarım Bil. Der, 13(4): 365-371.
- Üstün G, Kent L, Cekin N, Civelekoglu H (1990) "Investigation of the Technological Properties of *Nigella sativa* (Black Cumin) Seed Oil" Journal of the American Oil Chemists' Society, 67(12): 958-960.
- Vaidya B, Eun JB (2013) "Effect of Temperature on Oxidation Kinetics of Walnut and Grape Seed Oil" Food Science and Biotechnology, 22(1): 273-279.
- Wasowicz E, Gramza A, Hes M, Jeleń HH, Korczak J, Malecka M (2004) "Oxidation of Lipids in Food" Pol J Food Nutr Sci, 13: 87-100.
- Wakjira A, Labuschagne MT, Hugo A (2004) "Variability in Oil Content and Fatty Acid Composition of Ethiopian and Introduced Cultivars of Linseed" Journal of the Science of Food and Agriculture, 84(6): 601-607.
- Wei C, Xi W, Nie X, Liu W, Wang Q, Yang B, Cao D (2013) "Aroma Characterization of Flaxseed Oils Using Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Olfactometry" European Journal of Lipid Science and Technology, 115(9): 1032-1042.
- Wei CQ, Liu WY, Xi WP, Cao D, Zhang HJ, Ding M, Chen L, Xu YY, Huang KX (2015) "Comparison of Volatile Compounds of Hot-Pressed, Cold-Pressed and Solvent-Extracted Flaxseed Oils Analyzed by SPME-GC/MS combined with electronic nose: Major volatiles Can Be Used as Markers to Distinguish Differently Processed Oils" European Journal of Lipid Science and Technology, 117(3): 320-330.
- Wen X, Zhu M, Hu R, Zhao J, Chen Z, Li J, Ni Y (2016) "Characterisation of Seed Oils from Different Grape Cultivars Grown in China" Journal of Food Science and Technology, 1-8.
- Yıldırım MU, Arslan N (2013) "Seçilmiş Keten tohumu (*Linum usitatissimum* L.) Hatlarının Bazı Bitkisel Özelliklerinin Karşılaştırılması" Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 22(2).
- Yoshida Y, Niki E, Noguchi N (2003) "Comparative Study on the Action of Tocopherols and Tocotrienols as Antioxidant: Chemical and Physical Effects" Chemistry and Physics of Lipids, 123(1): 63-75.
- Zheng C, Deng Q, Yang M, Zhou Q, Huang F (2014) "The Effect of Heating on the Physicochemical and Quality Characteristics of Grape Seed Oil" Journal of Food, Agriculture and Environment: 12(1), 73-79.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gürkan ÇALIK

Doğum Yeri ve Tarihi: Karasu, 1987

Lisans Üniversite : Ankara Üniversitesi

Elektronik Posta : calikgurkan@hotmail.com

İletişim Adresi : Et ve Süt Kurumu Genel Müdürlüğü Teftiş Kurulu
Başkanlığı (İşçi Blokları Mahallesi Muhsin Yazıcıoğlu
Caddesi No: 51/B Yüzüncüyıl – Çankaya / ANKARA)