



**T. C.**

**ORDU ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NAR (*PUNICA GRANATUM* L.) KABUĞU VE YEŞİL KAHVE  
(*COFFEA ARABICA*)'DEN ELDE EDİLEN BİTKİSEL  
EKSTRAKTLAR İLE FORMÜLASYONLARININ CEVİZ  
YAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİNE ETKİSİ**

**ELÇİN EREN MERABA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ORDU 2024**

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

**ELÇİN EREN MERABA**

**Bu çalışma Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün B-2335 numaralı projesi ile desteklenmiştir.**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

### NAR (*PUNICA GRANATUM L.*) KABUĞU VE YEŞİL KAHVE (*COFFEA ARABICA*)’DEN ELDE EDİLEN BİTKİSEL EKSTRAKTLAR İLE FORMÜLASYONLARININ CEVİZ YAĞININ OKSİDATİF STABİLİTESİNE ETKİSİ

ELÇİN EREN MERABA

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 73 SAYFA

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ATILLA ŞİMŞEK)

Bu tez çalışmasında, antioksidan olarak nar (*Punica granatum L.*) kabuğu (NE, NL) ve yeşil kahve (*Coffea arabica*) (YE, YL) ile formülasyonlarına (NE-YE, NL-YL) ait toz ve liyofilize metanol ekstraktları, hızlandırılmış depolama koşullarında (60 °C’de 18 gün) rafine edilmemiş ceviz yağının (*Juglans regia L.*) termal oksidasyon stabilitesini belirlemede kullanılmıştır. Kalite parametreleri olarak serbest yağ asitliği (SYA), peroksit sayısı (PS), konjuşe dien (KDE), konjuşe trien (KTE), tiyobarbiturik asit reaktif maddeler (TBARS) ve fotometrik renk indeksi (FRI) seçilmiştir. Ayrıca, bitkisel kaynaklı antioksidanlar ile katkılı ceviz yağı örneklerde oksidatif stabilite indeksi (OSİ), yağ asidi kompozisyonu, linoleik/oleik (L/O) ile linoleinik/linoleik (Ln/L) yağ asitlerinin oranı ve hesaplanmış oksidasyon değerine (HOD) bakılarak antioksidanların koruma etkileri incelenmiş, antioksidan potansiyelleri ve uygunlukları ise, gallik asit (GA) ve alfa-tokoferol (T) standartlarının yanı sıra sentetik antioksidan bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) ile karşılaştırılmıştır. Varyans analizi, 10 antioksidan (A) uygulaması (K, GA, T, BHT, NL, NE, YL, YE, NL-YL ve NE-YE) ,7 depolama dönemi (DS) ve 2 tekerrür (T) içeren toplam 140 numune ile Tesadüf Parselleri Faktöriyel Deneme tasarımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önemli bulunan ortalamalar ise Tukey Çoklu Karşılaştırma Testi ile karşılaştırılmıştır.

Tüm antioksidanlar arasında, NL, 55.11 mg/100 g ile en yüksek antosiyanin (ASN) seviyesine, 19351 mg GAE/100 g ile toplam fenoliklere (TFM), %84.06 ile DPPH-radikal temizleme aktivitesine (DPPH-RSA) ve 761.6 µg TE/mg ile Trolox eşdeğer antioksidan kapasitesine (TEAC) sahipti. Diğer taraftan NL-YL formülasyonu ise 447.43 µg TE/mg ile en yüksek ferrik iyon azaltıcı antioksidan parametresi (FRAP) ve 341.85 µmol TE/g ile ABTS radikal temizleme aktivitesi göstermiştir.

Araştırmada kullanılan ceviz yağında ortalama toplam tokoferol (TT) miktarı 166 mg/kg, SYA, AS (asitlik sayısı), PS, TBARS, KDE, KTE ve FRI ortalama değerleri ise sırasıyla %0.835, 1.658 mg KOH/g, 0.685 meq O<sub>2</sub>/kg, 0.392 mg/kg, 1.090, 3.619 ve 46.79 olarak belirlenmiştir. Ceviz yağı örneklerinde, toplam tespit edilebilir 10 yağ asidinin, ortalama %53.97’i oluşturan cis-linoleik asidi (18:2) hakim yağ asidi iken bunu sırasıyla cis-oleik asit (18:1), linolenik asit (18:3), cis-11-eikosenoik asit (20:1), gama-linolenik asit (18:3), trans-linoleilaidik asit (18:3) ve palmitoleik asit (16:1) doymamış yağ asitleri takip etmiştir. Ayrıca doymuş yağ asitleri arasında palmitik asit (16:0) ve stearik asit (18:0) en yüksek miktarlarda bulunurken, behenik (22:0) yağ asidi de tespit edilebilir düzeyde olduğu saptandı.

Varyans Analizi sonucuna göre ceviz yağının SYA, PS, TBARS, KDE, KTE ve FRI değerleri üzerine A, DS faktörleri ile AxDS interaksiyonun istatistiki olarak etkili olduğu saptanmıştır (P <0.01). Hızlandırılmış termal oksidasyon sonucu antioksidan katkılı yağ

örneklerinde K örneğine göre SYA, PS, TBARS, KDE, KTE ve FRI değerleri nispeten daha az artış göstermiştir. Diğer taraftan OSI, yağ asidi profili, yağ asitlerinin oranı (L/O, Ln/L) ve HOD tüm antioksidanlara göre farklı değişim göstermiş, antioksidan etkisi en yüksek GA' de olurken, bunu, sıralama değişiklik gösterse de genelde NL-YL, NE-YE, BHT, NL, NE, T, YL ve YE antioksidanları takip etmiştir.

Çalışmada YE ve YL dışındaki NE, NL bitki ekstraktları ve bunların formülasyonlarının (NE-YE ve NL-YL) doğal antioksidan kaynakları olarak ceviz yağının oksidasyonunu önlemede etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu ekstraktlar, sentetik antioksidanlara doğal bir alternatif olarak oksidasyona duyarlı birçok farklı gıdada başarıyla kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Antioksidan, Antioksidan aktivitesi, Bitkisel ekstrakt, Ceviz yağı, *Juglans regia* L., Liyofilizasyon, Nar kabuğu, Oksidatif stabilite, Ransimat, Yeşil kahve.

## ABSTRACT

### EFFECT OF HERBAL EXTRACTS OBTAINED FROM POMEGRANATE (*PUNICA GRANATUM* L.) PEEL AND GREEN COFFEE (*COFFEA ARABICA*) AND THEIR FORMULATIONS ON THE OXIDATIVE STABILITY OF WALNUT OIL

ELÇİN EREN MERABA

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

FOOD ENGINEERING

MASTER THESIS, 73 PAGES

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ATILLA ŞİMŞEK)

In this thesis study, powder (E) and lyophilized (L) methanol extracts of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel (PE, PL) and green coffee (*Coffea arabica*) (CE, CL) and their formulations (PE-CE, PL-CL) as antioxidants were used to test the thermal oxidation stability of unrefined walnut oil (*Juglans regia* L) under accelerated storage conditions (18 days at 60 °C). Free fatty acidity (FFA), peroxide value (PV), conjugated diene (CDE), conjugated triene (CTE), thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) and photometric color index (FCI) were selected as quality parameters. Additionally, the protective effects of antioxidants were examined by looking at the oxidative stability index (OSI), fatty acid composition, ratio of fatty acids such as linoleic/oleic (L/O) and linolenic/linoleic (Ln/L) and calculated oxidation value (COV) in walnut oil samples supplemented with plant-derived antioxidants and their suitability were compared with gallic acid (GA) and alpha-tocopherol (T) standards as well as synthetic antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT). Variance analysis was performed using a Randomized Parcel Factorial Trial design, with a total of 140 samples including 10 antioxidants (A) (C (control), GA, T, BHT, PL, PE, CL, CE, PL-CL, and PE-CE), 7 storage periods (SP), and 2 replications (R). The significant averages were compared with the Tukey Multiple Comparison Test.

Among all the antioxidants, PL (natural antioxidant) has the highest levels of anthocyanin (ACN) at 55.11 mg/100 g, total phenolics (TP) at 19350.99 mg GAE/100 g, DPPH-radical scavenging activity (DPPH-RSA) at 84.06%, and Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) at 761.60 µg TE/mg. On the other hand, the PL-CL formulation showed the highest ferric ion reducing antioxidant parameter (FRAP) at 447.43 µg TE/mg, and ABTS radical scavenging activity at 341.85 µmol TE/g.

The walnut oil used in the research has an average total tocopherol (TT) amount of 166 mg/kg. Additionally, the average values for FFA, AN (acidity number), PV, TBARS, CDE, CTE and FCI were 0.835%, 1.658 mg KOH/g, 0.685 meq O<sub>2</sub>/g, 0.392 mg/kg, 1.090, 3.619 and 46.79 respectively. In the walnut oil examples, of the total detectable 10 fatty acids, cis-linoleic acid (18:2), which constitutes an average of 52.96%, is the dominant fatty acid, followed by cis-oleic acid (18:1), linolenic acid (18:3), cis-11-eicosenoic acid (20:1), gamma-linolenic acid (18:3), trans-linolelaidic acid (18:3) and palmitoleic acid (16:1), respectively. Moreover, while palmitic acid (16:0) and stearic acid (18:0) were found in the highest amounts among saturated fatty acids, behenic (22:0) fatty acid was also detected at a detectable level.

According to the results of Variance Analysis, it was determined that A, SP factors and AxSP interaction were statistically effective on the FFA, PV, TBARS, CDE, CTE and FCI

values of walnut oil ( $P < 0.01$ ). As a result of accelerated thermal oxidation, FFA, PV, TBARS, CDE, CTE and FCI values increased relatively less in antioxidant-added oil samples compared to the C sample. On the other hand, OSI, fatty acid profile, ratio of fatty acids (L/O, Ln/L) and COV showed different changes according to all antioxidants. While the antioxidant effect was highest in GA, this was generally followed by PL-CL, PE-CE, BHT, PL, PE, T, CL and CE antioxidants although the order may vary.

The study concluded that PE, PL except for CE and CL plant extracts and their formulations (PE-CE and PL-CL), as natural antioxidant sources, are effective in preventing the oxidation of walnut oil. These extracts can be used successfully in many different oxidation-sensitive foods as a natural alternative to synthetic antioxidants.

**Keywords:** Antioxidant, Antioxidant activity, Green coffee, Herbal extract, *Juglans regia* L., Lyophilization, Oxidative stability, Pomegranate peel, Rancimat, Walnut oil.

## TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesi, çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve yazımı esnasında her an destek olan, bilgi ve deneyimleriyle yoluma ışık tutan başta danışman hocam Sayın Doç. Dr. Atilla ŞİMŞEK'e ve laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Emre TURAN'a, tezin yürütülmesi sırasında laboratuvar imkanlarını kullanma izni veren Gürsoy Tarımsal Ürünler Gıda San. ve Tic. A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Nejdet Gürsoy ve Karimex Gıda San. ve Dış Tic. Ltd. Şti. Genel Müdürü Sayın Emrah Albayrak'a ayrıca tez çalışmasını B-2335 nolu proje ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Kordinasyon Birimi yetkililerine teşekkür ederim.

Aynı zamanda, eğitim hayatımın her aşamasında desteklerini her an üzerimde hissettiğim, her zaman yanımda olan babam ve anneme, desteği ve sevgisi ile her an yanımda olan eşime, varlığına sonsuz şükrettiğim oğlum Kuzey ve kızım Defne'ye teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| <b>TEZ BİLDİRİMİ</b> .....  | I            |
| <b>ÖZET</b> .....   | II           |
| <b>ABSTRACT</b> .....   | IV           |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....   | VI           |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....  | VII          |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....  | IX           |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....  | X            |
| <b>SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ</b> .....  | XI           |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....   | 1            |
| <b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....   | 4            |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....  | 14           |
| 3.1 Materyal.....   | 14           |
| 3.2 Yöntem.....   | 14           |
| 3.2.1 Ceviz Yağının Elde Edilmesi.....  | 14           |
| 3.2.2 Antioksidan Kaynağı Olarak Bitkisel Toz Ekstraktlarının Elde Edilmesi.....  | 15           |
| 3.2.2.1 Nar Kabuğu Toz Ekstraktlarının Elde Edilmesi.....   | 15           |
| 3.2.2.2 Yağsız Yeşil Kahve Toz Ekstraktlarının Elde Edilmesi.....   | 15           |
| 3.2.3 Ceviz Yağına Katılacak Bitkisel Antioksidan Ekstraktlarının Hazırlanması ...  | 15           |
| 3.2.3.1 Nar Kabuğu, Yağsız Yeşil Kahve ve Formülasyona ait MeOH Ekstraktlarının Hazırlanması.....                                 | 15           |
| 3.2.3.2 Nar Kabuğu, Yağsız Yeşil Kahve ve Formülasyona Ait Liyofilize Ekstraktlarının Hazırlanması.....                           | 16           |
| 3.2.4 Bitkisel Antioksidan Ekstraktlarının Ceviz Yağına Katılması ve Depolanması.....   | 17           |
| 3.2.5 Bitkisel Ekstraktlarda Yapılan Analizler.....   | 18           |
| 3.2.5.1 Toplam Antosiyanin (ASN) Analizi.....   | 18           |
| 3.2.5.2 Toplam Fenolik Madde (TFM) Analizi.....   | 19           |
| 3.2.5.3 DPPH- Radikal Süpürme Aktivitesi ve Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi (TEAC) Analizi.....                           | 19           |
| 3.2.5.4 Ferrik İyon İndirgeme Antioksidan Parametresi (FRAP) Analizi.....   | 20           |
| 3.2.5.5 ABTS Radikal Yakalama Aktivitesi Analizi.....   | 20           |
| 3.2.6 Ceviz Yağı ve Yağın Depolanması Sırasında Yapılan Analizler.....  | 21           |
| 3.2.6.1 Toplam Tokoferol (TT) Analizi.....  | 21           |
| 3.2.6.2 Serbest Yağ Asitliği (SYA) Analizi.....   | 21           |
| 3.2.6.3 Peroksit Değeri (PS) Analizi.....   | 21           |
| 3.2.6.4 Lipit Peroksidasyonu (TBARS) Analizi.....   | 22           |
| 3.2.6.5 Konjuge Dien ve Trien Analizi (KDE-KTE).....  | 22           |
| 3.2.6.6 Fotometrik Renk İndeksi (FRI) Analizi.....  | 23           |
| 3.2.6.7 Ransimat Analizi.....   | 23           |
| 3.2.6.8 Yağ Asitleri Kompozisyonu.....  | 24           |
| 3.2.6.9 Hesaplanmış Oksitlenebilirlik Değeri (HOD).....   | 25           |
| 3.2.7 Deneme Planı ve İstatiksel Analizler.....   | 25           |
| <b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b> .....  | 26           |
| 4.1 Nar ( <i>Punica Granatum</i> L.) Kabuğu ve Yeşil Kahve ( <i>Coffea Arabica</i> ) Ekstraktlarının Antioksidan Özellikleri..... | 26           |



|   |    |
|---|----|
| 4.1.1 Toplam Antosiyanin (ASN) Miktarı .....  | 26 |
| 4.1.2 Toplam Fenolik Madde (TFM) Miktarı .....  | 27 |
| 4.1.3 DPPH- Radikal Süpürme Aktivitesi (DPPH-RSA) ve Troloks Eşdeğeri<br>Antioksidan Kapasitesi (TEAC) .....      | 29 |
| 4.1.4 Ferrik İyon İndirgeme Antioksidan Parametresi (FRAP) .....  | 31 |
| 4.1.5 ABTS Radikal Yakalama Aktivitesi .....  | 32 |
| 4.2 Ceviz Yağının Bazı Fizikokimyasal Özellikleri ve Yağ Asidi Kompozisyonu ...                                   | 33 |
| 4.3 Antioksidan Katkılı Ceviz Yağına Ait Bazı Fizikokimyasal Özelliklerin Depolama<br>Süreçlerinde Değişimi ..... | 36 |
| 4.3.1 SYA Değişimi .....  | 38 |
| 4.3.2 PS Değişimi .....   | 40 |
| 4.3.3 Lipit peroksidasyonu (TBARS) Değişimi .....   | 42 |
| 4.3.4 KDE ( <i>Abs</i> <sub>232</sub> ) Değişimi .....  | 44 |
| 4.3.5 KTE ( <i>Abs</i> <sub>270</sub> ) Değişimi .....  | 46 |
| 4.3.6 FRI Değeri Değişimi .....   | 48 |
| 4.3.7 OSI (Ransimat Değeri) Değişimi .....  | 50 |
| 4.3.8 Yağ Asitleri Kompozisyonun Değişimi .....   | 53 |
| 4.3.9 Antioksidan Katkılı Ceviz Yağlarının L/O, Ln/L ve HOD'nin Değişimi .....                                    | 57 |
| <b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER</b> .....   | 60 |
| <b>6. KAYNAKLAR</b> .....   | 63 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....   | 73 |

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|   |    |
|---|----|
| Şekil 3.1 Ceviz Yağı Üretiminde Rotary Evaporator ile n-Hegzanın Uzaklaştırılması ..... | 14 |
| Şekil 3.2 Yağsız Yeşil Kahve ve Nar Kabuğu Toz Ekstraktları .....                       | 15 |
| Şekil 3.3 Liyofilize Ekstraktların Elde Edilmesi .....                                  | 17 |
| Şekil 3.4 Ekstraktların Ceviz Yağına Katılması ve Depolanması .....                     | 18 |
| Şekil 3.5 Ransimat Cihazı.....  | 24 |
| Şekil 3.6 Yağ Analizinde Kullanılan Gaz Kromatografi Cihazı ve Koşulları.....           | 25 |
| Şekil 4.1 Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre SYA Değişimi .....            | 39 |
| Şekil 4.2 Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre PS Değişimi.....              | 41 |
| Şekil 4.3 Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre TBARS Değişimi .....          | 43 |
| Şekil 4.4 Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre KDE Değişimi .....            | 45 |
| Şekil 4.5 Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre KTE Değişimi.....             | 48 |
| Şekil 4.6 Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre FRI Değişimi .....            | 49 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|--|---------------------|
| Çizelge 4.1 Antioksidanların ASN Miktarı .....   | 26                  |
| Çizelge 4.2 Antioksidanların TFM Miktarı .....   | 27                  |
| Çizelge 4.3 Antioksidanların DPPH-RSA ve TEAC Değerleri.....   | 30                  |
| Çizelge 4.4 Antioksidanların FRAP Değerleri .....  | 31                  |
| Çizelge 4.5 Antioksidanların ABTS Değerleri .....  | 33                  |
| Çizelge 4.6 Ceviz Yağının Bazı Fizikokimyasal Özellikleri .....  | 33                  |
| Çizelge 4.7 Ceviz Yağının Yağ Asidi Kompozisyonu .....   | 35                  |
| Çizelge 4.8 Farklı Antioksidanlar ile Depolanan Ceviz Yağının Bazı Fizikokimyasal Özelliklerine Ait Varyans Analiz Sonuçları.....  | 37                  |
| Çizelge 4.9 Farklı Antioksidanlar ile Depolanan Ceviz Yağının Bazı Fizikokimyasal Özellikleri Arasındaki Korelasyon Değerleri..... | 37                  |
| Çizelge 4.10 SYA'nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi .....   | 38                  |
| Çizelge 4.11 PS'nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi .....  | 40                  |
| Çizelge 4.12 TBARS'ın Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi.....   | 43                  |
| Çizelge 4.13 KDE'nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi .....   | 45                  |
| Çizelge 4.14 KTE'nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi.....  | 47                  |
| Çizelge 4.15 FRI'nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi .....   | 49                  |
| Çizelge 4.16 Antioksidan Katkılı Ceviz Yağlarında OSI'nin Değişimi .....   | 50                  |
| Çizelge 4.17 Antioksidan Katkılı Ceviz Yağının Depolama Öncesi ve Sonrası Yağ Asidi Kompozisyonunun Değişimi .....                 | 54                  |
| Çizelge 4.18 Antioksidan Katkılı Ceviz Yağlarının L/O, Ln/L ve HOD'nin Değişimi .....  | 58                  |

## SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

---

|              |  |
|--------------|--|
| <b>BHT</b>   | : Bütillenmiş hidroksitoluen                           |
| <b>BHA</b>   | : Bütillenmiş hidroksianisol                           |
| <b>TBHQ</b>  | : Tersiyer bütıl hidrokinon                            |
| <b>PG</b>    | : Propil galat   |
| <b>GA</b>    | : Gallik asit  |
| <b>ABTS</b>  | : 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit) |
| <b>DPPH</b>  | : 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil                         |
| <b>RSA</b>   | : Radikal süpürme aktivitesi                           |
| <b>FRAP</b>  | : Ferrik iyon indirgeme antioksidan parametresi        |
| <b>GAE</b>   | : Gallik asit eşdeğeri                                 |
| <b>TEAC</b>  | : Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi              |
| <b>TE</b>    | : Troloks eşdeğeri                                     |
| <b>T</b>     | : Tokoferol eşdeğeri                                   |
| <b>S3G</b>   | : Siyanidin-3-glikozit                                 |
| <b>MeOH</b>  | : Metil alkol  |
| <b>EtOH</b>  | : Etil alkol   |
| <b>µM</b>    | : Mikromol   |
| <b>nm</b>    | : Nanometre  |
| <b>UV</b>    | : Ultraviyole  |
| <b>Abs</b>   | : Absorbans  |
| <b>rpm</b>   | : Devir/Dakika   |
| <b>mBar</b>  | : Milibar  |
| <b>g</b>     | : Gram   |
| <b>mg</b>    | : Miligram   |
| <b>µg</b>    | : Mikrogram  |
| <b>mL</b>    | : Mililitre  |
| <b>L</b>     | : Litre  |
| <b>dk</b>    | : Dakika   |
| <b>sa</b>    | : Saat   |
| <b>HKO</b>   | : Hata karaler ortalaması                              |
| <b>PS</b>    | : Peroksit sayısı                                      |
| <b>SYA</b>   | : Serbest yağ asitliği                                 |
| <b>ASN</b>   | : Toplam antosiyanin                                   |
| <b>TFM</b>   | : Toplam fenolik madde                                 |
| <b>TT</b>    | : Toplam tokoferol                                     |
| <b>KDE</b>   | : Konjuge dien   |
| <b>KTE</b>   | : Konjuge trien  |
| <b>OSI</b>   | : Oksidatif stabilite indeksi                          |
| <b>HOD</b>   | : Hesaplanabilir oksitlenebilirlik değeri              |
| <b>FRI</b>   | : Fotometrik renk indeksi                              |
| <b>TBARS</b> | : Tiyobarbiturik asit reaktif maddeler                 |
| <b>MDA</b>   | : Malondialdehit                                       |
| <b>SFA</b>   | : Doymuş yağ asidi                                     |
| <b>MUFA</b>  | : Tekli doymamış yağ asidi                             |
| <b>PUFA</b>  | : Çoklu doymamış yağ asidi                             |

---

## 1. GİRİŞ

Sert kabuklu meyve türlerinden ceviz (*Juglans regia* L.) botanik olarak *Dicotyledoneae* sınıfı, *Juglandales* takımı, *Juglandaceae* familyası ve *Juglans* cinsine aittir. Cins özellikleri ortaya konulmuş 18 ceviz türü bulunup bu türler içerisinde meyve kalitesi en iyi olanlar Anadolu cevizi, İran cevizi ve İngiliz cevizi'dir (Bayazit ve ark., 2016).

Dünya kabuklu ceviz (*Juglans regia* L.) üretimi yıllık yaklaşık 4.5 milyon ton olup, bunun üçte ikisi, Çin (1.100.000 ton), ABD (657.710 ton), İran (386.977 ton), Türkiye (325.000 ton), Şili (148.000 ton), Burkina Faso (137.268 ton), Meksika (135.947 ton), Ukrayna (115.420 ton) ve Yunanistan (62.810 ton) tarafından sağlamaktadır (FAOSTAT, 2021).

Kabuklu meyvelerden ceviz, muhtelif tatlı, reçel, pasta, turta, baklava, ekmek, şekerleme, sos, yemek ve salatalarda, ezme üretiminde şeker, bal ve şuruplar ile karıştırılarak çeşitli macunların yapımında ve geleneksel ürünlerden pestil, bastık ve kömede, ceviz ezmesi, ceviz reçeli, ceviz şekeri ve ayrıca ceviz turşusu (Hint turşusu) üretiminde kullanılmaktadır (Bakkalbaşı ve ark., 2010; Martínez ve ark., 2010; Fatima ve ark., 2018).

Ayrıca son yıllarda artan talep üzerine soğuk presle sıkılarak yemeklik ve nemlendirici olarak cilt sağlığını korumak amacıyla yağa dönüştürülmektedir. Ceviz ve yağı gıda sektöründe kullanımı yanı sıra, aynı zamanda katkı maddesi olarak geleneksel tıp alanında, kardiyovasküler hastalıklar, tip II diyabet, anti-enfektif, anti-mikrobiyal, anti-fungal, anti-hipertansif, hepatoprotektif, antikoagülasyon, antikanser ve lipid düşürücü olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Bhardwaj ve ark., 2021).

Özellikle doymamış yağ asitleri oleik (18:1), linoleik (18:2), linolenik (18:3) açısından zengin olan ceviz benzeri bitkisel yağlar, kötü kolesterol olarak bilinen LDL'i (düşük yoğunluklu lipoprotein) düşürmesinden dolayı günlük diyetle insanlar tarafından tüketilmesi uzmanlar tarafından önerilmektedir. Ancak doymamış yağ açısından zengin yağların oksidasyona hassas olması bu tip yağların raf ömrünü kısaltmaktadır. Doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucu açığa çıkan kısa zincirli peroksitler ve radikaller bir dizi reaksiyonu sonucu aldehit, keton, asit, uçucu bileşikler, hidrokarbon ve epoksi asitleri gibi parçalanma ürünlerine kadar indirgenir.

Sonuçta hoş gitmeyen renk, tat (ransit tat) ve koku ile birlikte besin kaybı ve insan sağlığını bozabilecek toksik bileşikler oluşur (Kayahan, 2003). Yağın doymamışlık derecesi yanı sıra ham yağda lipaz ve lipoksigenaz enziminin varlığı, oksijenle temas süresi, sıcaklık (60 °C<), ışık, alkali koşullar, ağır metaller (Fe, Cu) ve klorofil gibi prooksidan pigmentler yağın oksidasyon hızını artıran diğer faktörlerdir (Sherwin, 1978; Romero ve Lopez, 2001; Kırılan ve Kırılan, 2017).

Yağ ve yağ içeriği yüksek besinlerin oksidasyonunu engellemek için birçok yöntem önerilmektedir. Bunlardan bazıları, vakum altında muhafaza, geçirgenliği düşük ambalaj malzemesi kullanma ve antioksidan ilave etmektir (Frankel, 1980). Antioksidanlar, antioksidan bileşiklerin yapısal özelliklerine bağlı olarak, serbest radikallerin temizlenmesi, prooksidan metal iyonlarının şelatlanması, singlet oksijenin söndürülmesi, oksidasyonu hızlandırıcıların etkisiz hale getirilmesi, oksijen bariyeri oluşturması ve bunların yanı sıra lipid bozunma ürünlerinin ayrıştırılması veya uzaklaştırılması şeklinde etki gösterirler (Aladedunye, 2014). Dolayısıyla, antioksidanlar, yağlarda oksidasyon sonucu oluşan oksi-peroksit radikalleri bir dizi reaksiyon tepkimeleri otokatalitik bir karakter kazanmadan kendine bağlayarak oksidasyonun sonuçlarına engel olan bileşikler olarak tanımlanırlar (Frankel, 1980; Kayahan, 2003).

Antioksidanlar sentetik veya doğal olabilir. Gıda sanayinde muhtelif gıdalarda oksidasyonu önleme amacıyla, sentetik antioksidan olarak, genellikle bütillenmiş hidroksitoluen (BHT, E321), bütillenmiş hidroksianisol (BHA, E320), tersiyer bütül hidrokinon (TBHQ, E319) ve propil galat (PG, E310) kullanılmaktadır (Valentaõ ve ark., 2002). Söz konusu antioksidanların yemeklik sıvı ve katı yağda önerilen maksimum katılma miktarları Türk Gıda Kodeksi 'ne göre 200 mg/L'dir (TGK, 2008).

Sentetik antioksidanlar doğal olmayıp daha uygun maliyetle, kolay, verimli ve saf olarak petrol kaynaklı ürünlerden elde edilir. Gıdalara mevzuatın izin verdiği konsantrasyonlarda eklenmesi halinde insan sağlığı açısından tehlikesi yoktur. Fakat doğal antioksidanların aksine, sentetik antioksidanlar olası sağlık risklerine karşı tüketicilerin şikayetlerini önleme, üreticileri koruma ve güvenilirliklerini ispatlamak için çok karmaşık ve pahalı testlere gerek duyarlar (Pokorný, 2007). Bir diğer olumsuz yanı ise gıdalarla BHA ve TBHQ gibi sentetik antioksidanların uzun süreli ve yüksek

konsantrasyonda vücuda alınması sonucu toksik ve kansorejenik etkinin görülmesi kuşkusudur. Bu kuşku, İngiltere, Japonya, Kanada ve bazı Avrupa ülkelerinde sentetik antioksidanların kullanılmasına yasaklama getirmiştir (Shahidi, 2000). BHA ve BHT gibi sentetik antioksidanların bir diğer dezavantajı da yüksek sıcaklıklarda uçucu olması ve sık kızartma koşullarında kolaylıkla bozulmasıdır. Ayrıca soya yağında TBHQ'nin kullanılması halinde belirgin istenmeyen tat ve kokuya yol açtığı bildirilmiştir (Akgül, 1993).

Doğal antioksidanların kaynağını, meyveler, sebzeler, baklagiller, tahıllar, kuruyemişler, baharatlar, yağlı tohumlar ve hayvansal ürünlerden elde edilen ekstraktlar oluşturur. Dolayısıyla, birçok şifalı bitki, meyve ve baharatlardan elde edilen ekstraktlar, renk pigmentleri, fenolik bileşikler gibi antioksidan bileşiklere sahip oldukları için doğal antioksidan olarak kullanımı son yıllarda ön plana çıkmıştır (Özcan ve Akgül, 1995).

Doğal antioksidanlar ekstrakte edildiği çözeltileri ile birlikte, kapsüle edilmiş veya nanoemülsiyon şeklinde yağlara ilave edilmektedir. Özellikle doğal antioksidanın nanoemülsiyon bazlı kapsüllemesi, doğal antioksidanların antioksidatifliğini, dağılılabirliğini, kararlılığını ve çözünürlüğünü arttırmak için etkili bir yöntem olduğu için son yıllarda dikkat çekmektedir (Sharma, 2019).

Bir karışımdaki antioksidan etkileşimler, karışımın antioksidan aktivitesini olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilir. Karışım olan gıdalarda birçok madde antioksidan aktivite gösterebilmektedir. Genelde antioksidan etki 3 farklı şekilde görülebilir. Bunlar; iki veya daha fazla maddenin kombinasyon halinde, bireysel etkilerinin toplamından daha az bir genel etkiye sahip olduğu ve etkilerin toplamı bireysel bileşenlerden tahmin edilebilecek matematiksel toplamdan daha az olduğu antagonizm etki, antioksidanların bir araya gelmesiyle artan sinerjistik etki ve antioksidanların bağımsız hareket etmesi, birbirilerinin antioksidan etkisine etki etmemesi ile ortaya çıkan ilave etkidir (Olszowy-Tomczyk, 2020).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ceviz bileşimi açısından değerli bir meyvedir. Konuyla ilgili olarak Özkan ve Koyuncu (2005) 10 ceviz genotipinde toplam yağ içeriğini %61.97-70.92, ham proteini %15.17-19.24, toplam karbonhidratı %8.05-13.23, külü %1.26-2.06 ve nemi% 3.25-3.91 arasında saptamışlardır. Örneklerin yağlarında doymamış yağ asitlerinden (UFA) oleik asit %21.18-40.,20, linoleik asit %43.94-60.12 ve linolenik asit %6.91-11.52 arasında değişirken, doymuş yağ asitlerinden (SFA) palmitik asit %5.24-7.62 ve stearik asit ise %2.56-% 3.67 arasında değişim göstermiştir.

Bakkalbaşı ve ark. (2010) 7 ceviz genotipinde, kuru madde, kül, yağ, protein, ham selüloz ve şeker değerlerini sırasıyla %96.67-97.70, %1.57-1.94, %61.41-72.56, %11.40-16.74, %5.99-9.22 ve %1.24-3.19 arasında rapor etmişlerdir. Aynı çeşitlerde toplam yağ asitlerine göre UFA oranı %90.21-92.03 arasında değişirken, çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) oranı ise %61.83-75.32 arasında değişim göstermektedir.

Doğu Anadolu'da yer alan Hizan (Bitlis) ilçesinden yeni seçilen 18 ceviz genotipinin ortalama protein ve yağ miktarı sırasıyla %18.1 ve %58.2 olarak belirlenmiştir. SFA kompozisyon değerleri tüm genotiplerde tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) kompozisyonu ve PUFA kompozisyonu değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Tüm genotiplerde linoleik asit (%50.58-66.60) baskın yağ asidi olurken, bunu oleik asit (%14.88-28.71) ve linolenik asit (%9.16-16.42) izlemiştir. Ayrıca, cevizlerin makro ve mikro besin içerikleri mg/100 g olarak K 911.0-684.3, P 434.7-356.2, Ca 756.7-388.2, Mg 444.0-330.8, Na 48.9-26.1, Fe 6.6 4.3, Cu 2.8-1.8, Mn 5.7-2.7 ve Zn 4.3-2.7 arasında salınım göstermiştir (Muradoğlu ve ark., 2010).

Fas'ın yüksek Atlas Dağları'ndaki 10 ceviz genotipinde proteini % 11.58-14.5, yağı % 54.4-67.48 arasında saptamışlardır. Örneklerde linoleik (%55.03-60.01) asit baskın yağ asidi iken, bunu sırasıyla oleik (%12.47-22.01), linolenik (%9.3-15.87), palmitik (%6.84-9.12) ve stearik (%1.7-2.92) yağ asitleri takip etmiştir. Genotiplere ait yağın tokoferol kompozisyonu, tespit edilebilir seviyede  $\gamma$ -tokoferol (188.1-230.7 mg/kg),  $\delta$ -tokoferol (23.3-43.4 mg/kg) ve  $\alpha$ -tokoferol (8.9-16.57 mg/kg) içermektedir (Kodad ve ark., 2016).



Trandafir ve ark. (2016) cevizin 12 genotipinde minerallerden mg/100 g olarak en yüksek miktarda K'u (354.11-764.99) tespit etmişlerdir, bunu sırasıyla Mg (202.95-228.45), Ca (60.82-74.82), Mn (6.83-11.16), Fe (3.50-3.89), Zn (2.89-2.96), Cu (2.03-2.14), Na (0.62-0.97) ve Cr'un (0.50-0.68) takip etmiştir.

Poggetti ve ark. (2018) benzer şekilde cevizin ağırlıkça %54.2-72.2 arasında yağ içerdiğini, başlıca yağ asitlerinin sırasıyla linoleik (%46.9-68.6), oleik (%10.0-25.1), linolenik (%6.9-17.6), palmitik (%3.9-11.4) ve stearik (%1.1-5.2) olduğunu bildirmişlerdir.

Zheng ve ark. (2020) Çin'in Shanxi Eyaletindeki 10 ana ceviz çeşidinde polifenoller, favonoidler ve E vitamini sırasıyla 32.20 mg/g, 16.25 mg/g ve 42.37 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Söz konusu çalışmada amino asitler ( $r > 0.77$ ,  $P < 0.01$ ), polifenoller-favonoidler ( $r = 0.85$ ,  $P < 0.01$ ) ve  $\alpha$ - tokoferol- $\gamma$ -tokoferol ( $r = 0.93$ ,  $P < 0.01$ ) arasında yüksek düzeyde pozitif korelasyon belirlenirken, bazı mikro elementler (Tl, Ba ve Ni), esansiyel amino asitlerin çoğunun (Cys ve Lys hariç),  $\alpha$ -tokoferol ve  $\gamma$ -tokoferol ile negatif korelasyon gösterdiği saptanmıştır.

Iordănescu ve ark. (2021) Romanya'nın farklı bölgelerinden elde ettikleri ceviz genotiplerinde rutubeti %1.28-5.00, külü %1.31-2.49, yağı %56-66, proteini %12.7-20.4, karbonhidratı %9.95-25.25 ve enerji değerini 645-712 kcal arasında belirlemişlerdir. Aynı örneklerde % olarak palmitik (16:0), stearik (18:0), oleik (18:1), linoleik (18:2) ve linolenik asidi (18:3) sırasıyla 10.6-15.64, 3.28-6.50, 15.00-21.03, 43.45-49.97 ve 14.85-19.18 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir.

Açık ve koyu cevizlerin farklı depolama koşullarında (ışık-karanlık, oksijen-azot gazı, 4°C-20°C'de- 6 ay) yağ kalitesinin karşılaştırıldığı farklı bir çalışmada, tüm ceviz yağlarının PS ve SYA'ı depolamanın sonunda başlangıç değerlerine kıyasla 20°C'de 4°C'ye göre daha belirgin artış göstermiştir. Koyu renkli cevizlerde açık renkli cevizlere göre artışlar oldukça yüksek (sırasıyla 6,1 ve 3,1 kat) olmuş ve en yüksek KDE ve PS oksijenli koşullarda paketlenen ve 20°C'de saklanan örneklerde belirlenmiştir. Koyu cevizlerin TF,  $\alpha$ - ve  $\gamma$ -tokoferol içerikleri ve AA açık renkli cevizlere göre daha düşük bulunmuştur. TF ve tokoferol içerikleri zamanla azalma göstermiştir (Yurdunuseven Yıldız ve Karaca, 2021).

Soğuk preslenmiş ve 30 hafta depolanmış ceviz yağının kalitesi üzerine azot uygulamasının etkileri, işlemden hemen sonra yağ numunelerindeki birincil oksidasyon ürünleri, PS ve KDE içeriği ölçülerek, sekonder oksidasyon ürünleri ise p-anisidin ve 2-tiyobarbitürik asit değeri ölçülerek değerlendirilmiştir. Ceviz yağının, kombine ısı ve nitrojen muamelesinden sonra kabul edilebilir kaliteyi koruduğu ve referans numune (işlenmemiş ceviz yağı) ve ısıl işlem görmüş numune için kalitenin bozulduğu gösterilmiştir (Popovici ve ark., 2012).

Zhou ve ark. (2016) mikrodalga (MW) ön işleminin, presleme yoluyla elde ettikleri ceviz yağının oksidatif stabilitesine etkisini belirlemede, PS ve p-anisidin değeri üzerinden toplam oksidasyon değerini (TOTOX) hesaplamışlardır. Belli aralıkta (6 periyotta) 60 °C'de 9 günlük depolanan örneklerin oksidatif stabilitesinin kontrole göre yalnızca yüksek derecede işlenmiş numune (4 dk boyunca mikrodalga ile ön işleme tabi tutulmuş) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, doymamış yağ asitlerinin bileşiminde sadece küçük değişiklikler bulunurken, tokoferol ve fitosterol seviyeleri artan süre ile önemli ölçüde azalmıştır. Oksidatif stabilitenin artmasında, mikrodalga uygulaması ile antioksidan özelliğe sahip Maillard reaksiyon ürünlerinin (pirazinler ve melanoidinler) artışının etken olduğu vurgulanmıştır. Sonuçta, mikrodalga ön işleminin tokoferoller ve fitosteroller üzerindeki olumsuz etkilerine rağmen, presleme sırasında yağ verimini, lezzeti ve aromayı arttırmada ayrıca ceviz yağının oksidatif stabilitesini iyileştirmede kullanılabilir bir yöntem olduğu bildirilmiştir.

Javidipour ve ark. (2016) benzer bir diğer çalışmada 2450 MHz frekansında 3, 6 ve 9 dk süreyle MW ısıtmanın rafine fındık, soya, ayçiçeği ve sızma zeytinyağının yağ asidi bileşimi, tokoferoller (T), iyot sayısı (IS), SYA, PS, KDE, KTE ve heksanal içeriği üzerine etkilerini araştırmışlardır. Söz konusu çalışmada MW uygulamasının soya yağının linoleik ve linolenik asit içeriklerini önemli ( $p < 0.05$ ) ölçüde düşürmüştür. Öte yandan, MW uygulanmış tüm yağ örneklerinde T içeriği ve IS önemli ölçüde azalırken ( $p < 0.05$ ), süreç boyunca numunelerin SYA bir miktar artmıştır. Ayrıca, numunelerin KDE'yi 6. dk'a kadar artış eğilimi gösterirken, bunu 9. dk'dan sonra azalma izlemiştir. Tüm örneklerin KTE'yi uygulama boyunca önemli ölçüde artmış ( $p < 0.05$ ), PS'yi ise 3. dk'a kadar artmış, 9. dk'dan sonra keskin bir düşüş göstermiştir. Tüm yağlarının hekzan içerikleri, 9 dk'luk MW uygulaması sonrasında

sırasıyla 63, 28, 55 ve 389 kat artarken, MW ile ısıtmaya maruz kalan yağların kalitesinin değerlendirilmesinde heksanalın bir parametre olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Mevcut tez çalışmasında antioksidan kaynağı olarak kullanılan nar (*Punica granatum* L.), Akdeniz, Orta Doğu, Asya ve Kuzey Afrika'da aynı zamanda Arizona ve Kaliforniya'da yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan meyvedir. Afganistan'daki Kandahar eyaleti kaliteli narıyla ünlüdür. Günümüzde, İran, Türkiye, İspanya, İtalya, Afganistan, Amerika, Hindistan, Çin, Rusya, Özbekistan, Fas ve Yunanistan dahil olmak üzere dünyanın birçok ülkesinde nar yetiştirilmektedir (Zarei ve ark., 2011; Shaygannia ve ark., 2016).

Nar meyvesinin kimyasal bileşimi ve kullanım alanı üzerine yapılmış bir derleme çalışmasında, 100 g nar iç meyvelerinin ortalama, 82.5 g su, 3.1 diyet lifi, 0.7g protein, 0.6 g yağ, 16.7 g karbonhidrat, 7.2 g glikoz, 7.9 g früktoz, 1g sakkaroz içerdiği bildirilmiştir. Ayrıca nar meyve taneleri, minerallerden K (290 mg), P (17 mg), Ca (8 mg), Na (7 mg), Mg (3 mg) ve Fe (0.5 mg), vitaminlerden B1 (0.05 mg), B2 (0.02 mg), Vit C (7 mg) ve niasin (0.3 mg), organik asitlerden malik asit (0.1 g) ve sitrik asit (0.5 g) için ise yeterli bir kaynaktır (Coronado-Reyes ve ark., 2022)

Meyvenin iç kısmı meyve suyuna, salatalarda sos olarak kullanılmak üzere nar ekşisine, konsantre ve reçele işlenmektedir. Narın işlenmesi sonrası kabuk, tohum ve posa dahil olmak üzere büyük miktarda atık açığa çıkmaktadır (Zarei ve ark., 2011).

Meyve suyunun atık yan ürünü olan ve meyvenin yaklaşık %30-40'ını oluşturan nar kabuğu bioaktif fitokimyasallardan, fenolik bileşikler açısından meyve ve çekirdek gibi diğer kısımlarına göre daha zengindir. Nar kabuğunda fenolik bileşikler olarak flavonoidler (pelargonidin, delphinidin, siyanidin gibi antosiyaninler ile bunların türevleri ve kateşin, epikateşin ve kersetin gibi antoksaninler), tanenler (gallotanninler, ellagitanninler, gallagil esterler ve punicalagin, punikalın ve ellagik asit türevleri) ve fenolik asitler (klorojenik, kafeik, siringik, sinapik, p-kumarik, ferulik, ellagik, gallik ve sinnamik asit gibi) ile ayrıca kompleks polisakkaritler açısından zengindir (Okumuş ve ark., 2015; Singh ve ark., 2018; El-Hadary ve Taha, 2020; Rashid ve ark., 2022).

Benzer birçok çalışmada, nar kabuğunun antimikrobiyal, antioksidan ve terapötik özelliklerinin olduğu bildirmiştir (Shaygannia ve ark., 2016; El-Hadary ve Taha, 2020; Uçan Türkmen ve ark., 2022; More ve ark., 2022; Rashid ve ark., 2022; Javani-Seraji ve ark., 2023). Konuyla ilgili olarak Uçan Türkmen ve ark. (2022) nar kabuklarının metanol (MeOH) ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin su ekstraktlarına göre yüksek olduğunu vurgulamışlardır.

Mevcut tez çalışmasında ceviz yağının termal oksidasyonu üzerine etkisinin izlendiği bir diğer bitkisel antioksidan yeşil kahvenin (*Coffea Arabica*), yaklaşık 80 türü bulunduğu rapor edilmekle birlikte, yalnızca iki türü ticari olarak değer görmektedir. Bunlar, kahve üretiminde %75 paya sahip olan *Coffea arabica* (Arabica) ve %25 paya sahip olan *Coffea canephora* (Robusta)'dır. Dünya ticaretinde duyuşal özellikler açısından Arabika kahvesi Robusta'dan daha fazla tercih edilmektedir (Mussatto ve ark., 2011; Zuorro ve ark., 2012).

Yeşil kahve (*C. arabica*) ortalama olarak; %52.38 toplam karbonhidrat, %10.64 yağ, %2.72 kü1, %11.88 nem, %11.53 protein ve %10.96 alkaloid içermektedir (Çağlarırnak ve Ünal, 1994). Yeşil kahve çekirdeğinde temel bileşenleri polisakaritler (nişasta, pektin, arabinogalaktan, lignin, mannan, hemiselüloz ve selüloz), yağlar (oleik, linoleik ve linolenik yağ asitleri, triaçilgliserol, sterol ve tokoferol, ayrıca kafestol, kahweol, 16-O-metil kafestol), proteinler (peptitler ve serbest amino asitler), terpenler (kafestol, kahveol, kafestal, ursolik asit, kafuron, kafurolid, kaffruenol, trikaliziyolid vs.) ve polifenollerdir (vanilik, benzoik, gentosik, protokateşuik, kaffeik, sinapik, ferulik kaftarik, kumarik gibi fenolik asitler ile kateşin, epikateşin, epikateşin gallat, epigallokateşin gallat, kamferol, kuersetin rutin, delfinidin, luteolin, patuletin, fisetin, mirisetin, kuersitrin, ciyanidin 3-p-glukozid, siyanidin 3-O-rutinozid gibi flavonoidler). Suda çözünen kısmını oluşturan kafeoilkinik asit (69 klorojenik asit çeşidinden biri), organik asitler (asetik, sitrik, formik, kuinik, malik, oksalik ve süksinik asit), serbest amino asitler (L-glutamik asit, L- alanine, L- asparagin), alkaloidler (kafein, kolin, trigonellin) şekerler (miyo-inisitol, sakaroz, indirgen şeker, olgunlaşmış çekirdekte glikoz ve früktoz), pektin ve mineraller (Fe, Mn, Cu, Zn, Na, Ba, K, Rb ve Sr vs.) gibi küçük bileşenler de önemli miktarda bulunmaktadır (Wei ve Tanokura, 2015; Saud ve Salamatullah, 2021).

Farklı coğrafi kökenli yeşil kahve çekirdeğinin (*Coffea arabica* L.) kimyasal ve yağ asidi kompozisyonlarının karşılaştırıldığı bir çalışmada, tüm örneklerin 100 g'da protein, lipid, sakkaroz, titre edilebilir asitliği ve TFM miktarları, sırasıyla 13.06-15.98 g, 12.88-16.29 g, 7.30-11.45 g, 231.43-361.21 mL 0.1 mol/ L NaOH ve 3756-5057 mg GAE arasında saptanmıştır. Yağ asidi bileşiminde C18:2, C16:0, C18:1 ve C18:0 yağ asitlerinin baskın olduğu, başlıca yağ asidi grubunu ise toplam yağ asitlerinin %51.66-54.28'ni temsil eden doymamış yağ asitlerinden (UFA) oluştuğu bildirilmiştir (Zhu ve ark., 2021).

Benzer bir diğer çalışmada Oestreich-Janzen (2013) *C. arabica* türüne ait yeşil kahvede ortalama değer üzerinden toplam karbonhidratı %53.7, yağı %15.2, proteini %11.1, klorojenik asiti %8.1, külü %3.9, toplam asitliği %2.3 ve kafeini %1.3 olarak bildirmiştir.

Yeşil kahve çekirdekleri fenolik bileşiklerinden, yüksek antioksidan ve antimikrobiyal etkiye sahip, trans sinamik asitler ve kinik asit esterleri olan klorojenik asit (CGA) açısından zengindir (Fardiaz, 1995; Bharath ve ark., 2018). Yapılan bir diğer çalışmada, yeşil kahve çekirdeklerinde on üç CGA tanımlanmasına ek olarak kafeik asit, ferulik asit ve dimetoksisinamik asit gibi serbest fenolik asitler de tespit edilmiştir (Rosa ve ark., 2009).

Çalışmada antioksidan kaynağı olarak kullanılan gallik asit (GA), fenolik asit olarak yüksek biyoyararlanıma ve iyi suda çözünürlüğe sahiptir ve aşırı serbest radikallerin neden olduğu vücut hasarlarını ve kronik hastalıkları ortadan kaldıran mükemmel antioksidanlar olarak kabul edilir. GA gibi fenolik asitlerin antioksidan aktivitesi büyük ölçüde serbest radikalleri temizleme ve fenolik hidroksil gruplarının sayısı ve konumu ile yakından ilişkili olan hidrojen atomları sağlama yeterliliklerine bağlıdır. Üç fenolik hidroksil grubuna sahip olan GA doğal olarak toksik değildir ve gıdalarda kullanılmasına izin verilenler güvenli hammaddeler olarak kabul edilmektedir (Luan ve ark., 2023).

Farklı bitki ekstraktların antioksidan özellikleri ve doğal antioksidan kaynağı olarak kullanımları üzerine son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Otağ ve ark. (2021) Sibiry kivasinin (*Actinidia arguta*) antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerini belirledikleri çalışmalarında, antioksidan etkisinin yüksekliğini fenolik bileşik

profilinde yer alan 6 hidroksibenzoik asit (4- hidroksibenzoik asit, gallik asit, vanilik asit, protokatekuik asit, benzoik asit ve siringik asit), 1 flavanol (kateşin), 3 flavonol (rutin, mirisetin ve kuersetin) ve 4 hidroksisinnamik asit (2- hidroksisinnamik asit, ferulik asit, kafeik asit, p-kumarik asit) olmak üzere toplam 14 monomerik fenolik bileşik ve kivi meyvesinin olgunlaşmasında önemli rol üstlenen absisik asite bağlanmışlardır.

Engin ve ark. (2019) goji berry (*Lycium barbarum* L.) bitkisinin meyve kısmından asetik asit-su karışımı ekstraksiyonu ile elde ettikleri ekstraktların, sentetik BHT ve BHA' a göre DPPH-RSA'in (antioksidan kapasitesinin) daha yüksek olduğunu, bunun da muhtemelen meyvenin yapısında yer alan karotenoid pigmentlere, flavonoidlere, polisakkarit fraksiyonuna ve vitamin analogu C-2-0-( $\beta$ -D-glikopiranosil) askorbik asit ile ilişkili olabileceği rapor edimiştir.

Antioksidan aktivitesi yüksek bulunan çok farklı bitkisel ekstraktlar oksidatif stabilizeyi sürdürebilme ve artırabilme maksadıyla çeşitli yağlara eklenmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu çalışmaların birinde, yer fıstığı yağına %4 oranında katılan biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.), adaçayı (*Salvia fruticosa* L.), sumak (*Rhus coriaria* L.) baharatları ve söz konusu baharatların karışımlarına ait MeOH ekstraktlarının 80 °C'de 24 saat (sa) içerisinde kontrole göre antioksidan etki gösterdiği bildirilmiştir. En yüksek antioksidan aktivite ekstraktlar içerisinde biberiye, karışımlar içerisinde ise adaçayı-sumak kombinasyonunda olurken, baharatların antioksidan aktivitesi BHT'e göre daha az bulunmuştur (Özcan, 2003).

Çin'de tıbbi amaçlarla kullanılan Cortex fraxini'nin (*Fraxinus rhynchophylla*) %95 etanol (EtOH) ekstraktı, DPPH ve hidroksil radikalleri üzerinde önemli antioksidan ve serbest radikal yakalama aktivitesi göstermiş, bir antioksidan olarak, kontrole kıyasla yer fıstığı yağında lipid oksidasyonunu önemli ölçüde azaltarak oksidasyona karşı BHT' e eşdeğer koruma sağlamıştır (Pan ve ark., 2007).

Benzer bir diğer çalışmada, düşük konsantrasyonda (14.01, 20.37 ve 31.94 mg/L) patates kabuğu ekstraktının soya yağının oksidasyonunu önlemede etkili olduğu vurgulanmıştır (Franco ve ark., 2016).

Bir başka çalışmada, 500 mg/L konsantrasyonda eklenen üç makroalg türünden (*Ascophyllum nodosum*, *Bifurcaria bifurcata* ve *Fucus vesiculosus*) deniz yosunu

ekstraktının, 60 °C'de kanola yağı depolaması sırasında oksidasyonu önemli ölçüde azalttığı, 50 mg/L olarak eklenen BHT'den daha yüksek antioksidan etki gösterdiği ve yağ endüstrisindeki sentetik antioksidanlara göre iyi bir alternatif olabileceği Agregán ve ark. (2017) tarafından rapor edilmiştir.

Oksidatif stabilite indeksinin (OSI) sa olarak karşılaştırıldığı bir çalışmada, kekik esansiyel yağı katkılı mısırözü yağının (6.48 sa), rafine mısır özü yağına (4.36 sa) göre daha yüksek OSI değerine sahip olduğu bulunmuştur. Kekik esansiyel yağı katkılı yağın termal stabilitesinin uzamasında, kekik esansiyel yağında bulunan *p*-simen,  $\alpha$ -thujene ve  $\gamma$ -terpinen ile temsil edilen monoterpen hidrokarbonların, timol, karvakrol ve polifenoller gibi antioksidan bileşiklerin etkili olabileceği bildirilmiştir (Jabri Karoui ve ark., 2016).

Zeytinyağının raf ömrü üzerine yapılan çalışmada, ağırlıkça %0.15 oranında zeytin yaprağı ekstraktı kullanılmasının, yağın raf ömrünü yaklaşık olarak %46 oranında artırdığı rapor edilmiştir (Şahin ve ark., 2017).

Baştürk ve ark. (2018) sumak, kekik ve nane ekstraktlarının 60 °C'de 6 hafta boyunca, adaçayı ve ısırgan tohumu ekstraktına kıyasla mısır yağı oksidasyonunu önlemede daha etkili olduğunu bildirmiştir.

Domates endüstriyel yan ürünlerinden elde edilen domates kabuğu oleoresinin (TPO), uzun süreli depolama sırasında oksidasyon reaksiyonlarına karşı sentetik koruyucular yerine rafine zeytinyağı ve ayçiçek yağları için etkili bir stabilizatör olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. Diğer taraftan her iki yağın oksidatif stabilizasyonu için 5 µg/g ve 40 µg/g likopen içeren 250 µg/g ve 2000 µg/g TPO kullanımı yeterli stabilizasyonu sağladığı, bu miktarın üzerinde TPO'nun sadece zeytinyağında prooksidan olarak etki gösterdiği saptanmıştır (Kehili ve ark., 2018).

Şimşek ve ark. (2023) yeşil kahve ekstraktından antioksidan olarak elde edilen klorojenik asidin (GCE) 4, 25 ve 40 °C'de 3 ay depolanmış fındık ezmelelerinde (HP) raf ömrünün artırılmasında etkili olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca çalışmada oleik/linoleik (O/L) regresyon denklemine göre 22 °C'de HP kontrol numunelerinin raf ömrü 28 gün iken, %0.5-GCE'de 60 güne ve %0.75-GCE'de 25.68 °C'de 90 güne çıkmıştır ( $R^2 = 87.14$ ,  $P < 0.001$ ). HP'nin raf ömrünü uzatmada GCE (%0.5-0.75)'nin umut verici bir antioksidan olduğu belirtilmiştir.

Rafine edilmiş yerfıstığı, mısır, pirinç kepeği, üzüm çekirdeği ve kolza tohumu yağların OSI'i, Schaal Fırın (sıcaklık 63±1 °C) ve Ransimat testi (120 °C) ile depolamanın 1. ve 12. aylarında karşılaştırılmış PS ve anisidin değerlerindeki değişimler en hızlı kolza yağı ve üzüm çekirdeği yağında yaşanmıştır. En iyi kaliteyi depolamanın hem birinci hem de onikinci ayında yerfıstığı ve mısır yağları korumuştur. Pirinç kepeği, mısır, yerfıstığı ve kolza tohumu yağları için indüksiyon süreleri, ilk ayda 4.77-5.02 sa arasında onikinci ayda 3.22-3.77 sa arasında değişmiştir. En kısa indüksiyon süreleri her iki ay için üzüm çekirdeği yağında sırasıyla 2.4 sa ve 1.6 saat olarak belirlenmiştir. Tüm yağların OSI'nde 12 aylık depolamadan sonra yaklaşık %30'luk bir azalma bulunmuştur (Maszewska ve ark., 2018).

Şeffaf cam şişelerde saklanan, floresan ışığına ve oda sıcaklığı koşullarına maruz bırakılan herhangi bir antioksidan eklenmemiş ceviz yağının raf ömrü iki ay (kalite kriteri olarak PS değeri 10 meq O<sub>2</sub>/kg yağ kabul edilerek) olarak belirlenmiştir. Raf ömrünü artırmak ve yağ oksidasyonunu mümkün olan en düşük seviyede tutmak için ışığa karşı koruma ve uygun doğal veya sentetik antioksidanların eklenmesi gerektiği vurgulanmıştır (Martínez ve ark., 2011).

Javani-Seraji ve ark. (2023) nar kabuğu ekstraktlarının aynı konsantrasyonda (200 ppm) tüm hızlandırılmış depolama süreleri boyunca soya fasulyesi yağı ve eritilmiş tereyağının (ghee) oksidatif stabilitesinin korunmasında sentetik antioksidana (BHT) benzer etki gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Ceviz yağına doğal (biberiye özü) ve sentetik (askorbil palmitat (AP)- tersiyer bütül hidrokinon (TBHQ)) antioksidanların ilavesi, floresan ışığı (800 Lüks) ve karanlıkta, altı ay boyunca oda sıcaklığında foto-oksidatif bozulmayı engelleyememiştir. Işığa maruz kalan yağlarda birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri önemli ölçüde artış göstermiştir. Karanlıkta saklama koşullarında, bahsedilen antioksidanların tek başına veya kombinasyonları, lipid oksidasyonunu önemli ölçüde azaltmış ve yağın raf ömrünü iyileştirmiştir. Sonuçta, özellikle ceviz yağının ışık bariyeri özelliklerine sahip kaplarda saklanmasının lipid oksidasyonunu önlemede daha etkili olduğu bildirilmiştir (Martínez ve ark., 2013).

Ceviz yağının oksidasyonunu önlemede antioksidanların kullanımı ile ilgili literatür çalışmaları oldukça sınırlıdır. Nar kabuğu (NE) ve yeşik kahve ekstraktının



(YE) farklı gıdaların bileşimine katıldığında oksidasyona karşı uzun süre korunmasında ve kalitesi üzerine etkili bir doğal antioksidan olduğu yukarıda bildirilen literatür çalışmalarında vurgulanmıştır. Diğer taraftan ceviz yağının oksidatif stabilitesi üzerine çalışmada düşünülen her iki bitkinin farklı kısımlarından elde edilmiş ekstraktların formülasyon dahilinde birlikte etkilerini ortaya koyan herhangi bir araştırmaya rastlanılmamıştır. Farklı türde meyve-sebze atıklarına veya kabuklarına ait ekstraktlar, antioksidan özelliğe sahip bileşikler (tokoferol, antosiyanin, karoten, fenolikler vs.) açısından farklılık göstermektedir. Ayrıca doğal antioksidan kaynağı bitkisel ekstraktlar antioksidan bileşikleri içerseler de, antioksidan kapasiteleri genellikle sentetik antioksidanlara göre azdır (Olszowy-Tomczyk, 2020; Shahidi, 2000), bu nedenle antioksidan karışımları oluşturma, zenginleştirme veya formüle etme bu anlamda çözüm olabilir. Nitekim bu çalışmada her iki meyveye ait ekstraktları belirlenen oranlarda bir araya getirilerek zenginleştirilmiş formülasyonlar elde edilmiş, bu formülasyonların antioksidan etkisi sanayide yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidan BHT ile GA ve T standardı ile karşılaştırılarak ortaya konulmuştur.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

Araştırmada kullanılan ceviz yağı, piyasadan iç ceviz (*Juglans regia* L.) olarak, ön çalışmalarla belirlenmiş, doğal antioksidan kaynağı olarak kabukları kullanılan nar meyvesi (*Punica granatum* L.) yerel marketten, yeşil kahve (*Coffea arabica*) ise yerel baharatçıdan temin edilmiştir. Gallik asit (GA) (CAS 149-91-7/Sigma-Aldrich (8.42649)),  $\alpha$ -tokoferol (T) (CAS 10191-41-0/Sigma-Aldrich (PHR-1031)) ve doğal olmayan antioksidan bütillenmiş hidroksi toluen (BHT) gibi ise kimyasal ürün pazarlama şirketleri aracılığı ile elde edilmiştir.

#### 3.2 Yöntem

##### 3.2.1 Ceviz Yağının Elde Edilmesi

İç cevizlerden yağ çoklu ekstraksiyon yöntemiyle elde edilmiştir. Ayıklanan, blenderde (Electrolux ESB 7300S) öğütülen 7 kg iç cevizlerden yağ, n-hegzan ile oda ısısında ( $25\pm 2$  °C’de), yatay karıştırıcıda (MR-12 Rocker-Shaker–Biosan) 30 dk süreyle ekstrakte edilmiştir. Solvent-yağ ekstraktları birleştirilmiş ve 50 mL’lik Falcon tüplere konulup 2000 rpm ( $465\times g$ )’ de 5 dk santrifüj (Nuve, NF 800R, Türkiye) edilmiştir. Ceviz yağındaki solvent 40 °C’de 150 rpm dönüş hızında ve vakum altında rotary evaporator (Heidolph Rotary Evaporator, Laborota 4000, Almanya) ile uzaklaştırılmıştır (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1** Ceviz Yağı Üretiminde Rotary Evaporator ile n-Hegzanın Uzaklaştırılması

### 3.2.2 Antioksidan Kaynağı Olarak Bitkisel Toz Ekstraktlarının Elde Edilmesi

#### 3.2.2.1 Nar Kabuğu Toz Ekstraktlarının Elde Edilmesi

Nar örnekleri, Gıda Mühendisliği Uygulama Laboratuvarı'na getirildikten sonra, yıkanıp, kullanılmayan kabuk kısımları soyulup ayıklanıp, ev tipi blender (Electrolux ESB 7300S) kullanılarak püre boyutunda parçalanmıştır. Püreler yağlı kâğıt serilmiş tepsiler içerisinde kurutucuda 45 °C'de 8-10 sa arasında kurutulmuş (Nükleon, NST-120, Türkiye) ve kahve değirmeninde (Fakir Aromatic Kahve ve Baharat Öğütücü-60 g-Almanya) öğütüldükten sonra sınıflama eleğinden (U.S.A. standard testing sieve (32 mesh 500 µm (No:35)) geçirilerek boyutlandırılmıştır (Şekil 3.2).

#### 3.2.2.2 Yağsız Yeşil Kahve Toz Ekstraktlarının Elde Edilmesi

Yeşil kahve örnekleri kahve değirmeninde öğütülmüş, içerdiği yağ Soxhlet cihazında (Velp SER148/6) uzaklaştırılmıştır. Kalıntı n-hegzanı uzaklaştırmak için yağlı kâğıt serili tepsiler içerisinde etüvde (Nükleon, NST-120, Türkiye) 40 °C'de 1 sa bekletilmiştir. Kurumuş toz örnekler sınıflama eleğinden (U.S.A. standard testing sieve (32 mesh 500 µm (No:35)) geçirilerek boyutlandırılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Yağsız Yeşil Kahve ve Nar Kabuğu Toz Ekstraktları

### 3.2.3 Ceviz Yağına Katılacak Bitkisel Antioksidan Ekstraktlarının Hazırlanması

#### 3.2.3.1 Nar Kabuğu, Yağsız Yeşil Kahve ve Formülasyona ait MeOH Ekstraktlarının Hazırlanması

Nar kabuğu (NE), yağsız yeşil kahve (YE) ekstraktları ile bunların %50:50 karışımlarına ait formülasyonun (NE-YE) toz halindeki ekstraktları 15 mL'lik Falcon tüpler içerisine 1 g tartıldıktan sonra %80'lik %1 HCl içeren metil alkol (MeOH) ile 10 mL hacme tamamlanmıştır. Yatay karıştırıcıda (MR-12 Rocker-Shaker-Biosan) 50

rpm de 1 sa ekstraksiyon sonunda 3500 rpm (1424xg)'de santrifüj (Nuve, NF 800R, Türkiye) edilerek berrak kısım ceviz yağına katılmak üzere ayrılmıştır.

### **3.2.3.2 Nar Kabuğu, Yağsız Yeşil Kahve ve Formülasyona Ait Liyofilize Ekstraktlarının Hazırlanması**

Kurutulmuş ve öğütülmüş bitkisel ekstraktlar (NE, YE) ile formülasyonu (NE-YE, 50:50) 50 mL'lik Falkon tüpler içerisine yaklaşık 10 g tartıldıktan sonra 25 mL % 80'lik % 1 HCl içeren metil alkol (MeOH) ile yatay karıştırıcıda 50 rpm de 1 sa (MR-12 Rocker-Shaker-Biosan) ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar 3500 rpm'de (1424xg) 5 dk santrifüj (Nuve, NF 800R, Türkiye) edilip berrak kısım ayrılarak 50 mL'lik Falkon tüplerde bir araya getirilmiştir. Bu işlem her iki bitki ekstraktında 2 kere tekrar edilmiştir. Farklı balonlarda toplanan her iki bitki ekstraktı rotary evaporatörde vakum altında 35 °Briks'e kadar koyulaştırılmıştır. Koyulaştırılan ekstraktlar buz dolabının derin dondurucusunda (-18 °C'de) 1 gece bekletilerek dondurulmuştur. Dondurulan ekstraktlar liyofilizatörde (Labconco Freeze Dryer Freezone 4.5) -52 °C'de 0.140 mBar vakum altında 2 gün bekletilerek kurutulmuştur. Liyofilize toz ekstraktlar (NL ve YL) kullanılana kadar, rutubet ve ışıktan etkilenmeyecek şekilde dondurucuda (-18 °C'de) bekletilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Liyofilize Ekstraktların Elde Edilmesi

### 3.2.4 Bitkisel Antioksidan Ekstraktlarının Ceviz Yağına Katılması ve Depolanması

Tez çalışmasında, ceviz yağının termal oksidasyon stabilitesi üzerine doğal antioksidanların etkisini belirlemek için, gallik asit (GA) ve  $\alpha$ -tokoferol (T) standardı, sentetik bütillenmiş hidroksi toluen (BHT) ile antioksidan içermeyen kontrol (K)



örneği kullanılmıştır. Ceviz yağında bitkisel kaynaklı NE, YE, NL, YL, NE-YE ve NL-YL 1500 mg/kg, GA, T ve BHT ise 100 mg/kg olacak şekilde MeOH ile çözdürülüp 25 mL'lik ceviz yağı örneklerine ilave edilmiştir. Örnekler 50 rpm'de yatay karıştırıcıda (MR-12 Rocker-Shaker-Biosan) 10 dk karıştırılıp, 60 °C'de 18 gün etüvde (Nüve TK-252A) karanlık ortamda depolanmıştır (Şekil 3.4).



**Şekil 3.4** Ekstraktların Ceviz Yağına Katılması ve Depolanması

### **3.2.5 Bitkisel Ekstraktlarda Yapılan Analizler**

#### **3.2.5.1 Toplam Antosiyanin (ASN) Analizi**

Toplam monomerik antosiyanin (ASN) miktarı, Lee ve ark. (2005) tarafından verilen pH diferansiyel yöntemine göre belirlenmiştir. Buna göre nar kabuğu, yağsız yeşil kahve ve bunların formülasyonlarının MeOH (%80 MeOH + %20 H<sub>2</sub>O içeren % 1 HCl) ekstraktları 0.1 g/10 mL olacak şekilde 0.025 M KCl (pH 1.0) ve 0.4 M CH<sub>3</sub>COONa\*3H<sub>2</sub>O (pH 4.5) tampon çözeltileri ile uygun oranlarda seyreltilmiştir. Karanlıkta ortamda 15 dk boyunca saklanan seyreltilmiş numunelerin *Abs*'leri, UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu UV mini-1240, Japonya) ile 520 nm ve 700 nm'de tespit edilmiştir. Sonuçlar, siyanidin-3-glikozit (S3G) eşdeğerine dayalı olarak mg/100 g üzerinden hesaplanmıştır.

$$Abs = (Abs_{520} - Abs_{700})_{pH1.0} - (Abs_{520} - Abs_{700})_{pH4.5} \quad (3.1)$$

$$ASN \left( \frac{mg \text{ S3G}}{100g} \right) = Abs * MA * SF * \frac{1000}{\epsilon * l} \quad (3.2)$$

- ASN : Toplam antosiyanin miktarı (mg siyanidin-3-glikozit /100 g)  
Abs : Absorbans  
MA : Molekül ağırlığı (445)  
SF : Seyreltme faktörü  
 $\epsilon$  : Molar absorptans (29600)  
l : Küvetin optik yolu (1 cm)

### 3.2.5.2 Toplam Fenolik Madde (TFM) Analizi

Toplam fenoliklerin belirlenmesinde Cemeroğlu (2010) tarafından bildirilen kolorimetrik Folin-Ciocalteu yöntemi bazı modifikasyonlarla kullanılmıştır. Hazırlanan bitkisel antioksidanların MeOH ekstraktlarından 20  $\mu$ L tek kullanımlık spektrofotometre küvetlerine aktarılmış, üzerine 75  $\mu$ L Folin-Ciocalteu reaktifi ve 750  $\mu$ L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (%7.5) solüsyonu ilave edilerek distile su ile 2.6 mL hacme tamamlanmıştır. Oda ısısında 90 dk boyunca karanlıkta tutulan karışımların Abs'si, bir UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu UV mini-1240, Japonya) kullanılarak 725 nm'de ölçülmüştür. TFM miktarı gallik asitten hazırlanan çözeltilerden elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak mg GAE/ 100 g ekstrakt üzerinden hesaplanmıştır.

$$TFM \left( \frac{mg}{100g} \right) = (14.9175 * Abs - 0.0976) * 10 * SF \quad (3.3)$$

- TFM : Toplam fenolik madde miktarı (mg GAE/ 100g)  
Abs : 725 nm'de okunan absorptans  
SF : Seyreltme faktörü

### 3.2.5.3 DPPH- Radikal Süpürme Aktivitesi ve Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi (TEAC) Analizi

DPPH-radikal süpürme aktivitesi (DPPH-RSA) analizi için bitkisel antioksidanların 0.1 mL MeOH ekstraktlarına 2.9 mL DPPH radikal çözeltisi (1 mM) ilave edilip, 30 °C'deki su banyosunda 30 dk bekletildikten sonra Abs'leri 517 nm dalga boyunda UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu UV mini-1240, Japonya) kullanılarak ölçülmüştür. DPPH-RSA, aşağıdaki formüle göre % inhibisyon olarak bildirilmiştir. Ayrıca günlük olarak hazırlanan Trolox standart kalibrasyon eğrisi kullanılarak Trolox eşdeğeri (mg TE /100 g ekstrakt) olarak (TEAC) hesaplanmıştır (Cemeroğlu, 2010).

$$DPPH - RSA (\%) = (1 - (Abs_{\text{ö}}/Abs_{\text{k}})) \times 100 \quad (3.4)$$

$Abs_{\text{ö}}$  : Örneğin  $Abs$ 'i

$Abs_{\text{k}}$  : Kontrol örneğinin  $Abs$ 'i

#### 3.2.5.4 Ferrik İyon İndirgeme Antioksidan Parametresi (FRAP) Analizi

Ferrik indirgeyici antioksidan güç (FRAP) analizi veya Ferrik iyonları azaltma yeteneği, Benzie ve Strain (1996) tarafından açıklanan yönteminin modifiye edilmiş metodu kullanılarak ölçülmüştür. FRAP reaktifi, 300 mM asetat tamponundan (pH 3.6), 40 mM HCl içinde hazırlanan 10 mM 2,4,6-tripiridil-striazin (TPTZ) ve 20 mM FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O çözeltisinden taze olarak hazırlandı. Her üç çözelti de 10:1:1 (v/v/v) oranında karıştırıldı. Cam tüplere analiz için hazırlanmış ekstraktların her birinden 200 µL alınıp üzerine 800 µL saf su eklenerek 5 kat seyreltilip ve seyreltilmiş olan ekstraktlardan 100 µL alınarak deney tüplerine aktarılmıştır. Üzerine sırasıyla 900 µL saf su ve 2000 µL FRAP reaktifi eklendikten sonra 37°C'de 15 dk bekletilmiştir. Bu sürenin ardından UV-VIS spektrofotometre cihazın sıfırlanması MeOH ile yapıldıktan sonra 593 nm'de kontrole (1000 µL saf su+ 2000 µL FRAP) karşı ekstraktların  $Abs$ 'leri okunmuştur. Sonuçlar standart olarak troloksun farklı konsantrasyonlarının FRAP çözeltisiyle aynı koşullarda verdiği  $Abs$  değerlerine ait kalibrasyon eğrisinden çıkarılan denklem üzerinden TEAC olarak (µg TE/ mg) hesaplanarak verilmiştir.

#### 3.2.5.5 ABTS Radikal Yakalama Aktivitesi Analizi

ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit) radikal katyonu (ABTS•<sup>+</sup>), 7 mM ABTS stok çözeltisininin 4.9 mM potasyum persülfat ile reaksiyona sokulması ve karışımın kullanımdan önce 12-16 sa boyunca oda sıcaklığında karanlıkta bekletilmesiyle hazırlanmıştır. Bir sonraki aşamada ABTS+ solüsyonu, 734 nm'de  $0.7 \pm 0.02$ 'lik bir absorbansa ulaşmak için EtOH (%70) ile seyreltilmiştir. Daha sonra etil asetat, standart (0-200 µg Trolox/ mL EtOH) veya kontrol örneğinde çözündürülmüş 100 µL ekstraktlara 2900 µL ABTS solüsyonuna eklenip kuvvetlice karıştırılıp, 6 dk karanlıkta tutulduktan sonra absorbanstaki azalma, UV-VIS spektrofotometre kullanılarak 734 nm'de köre (%80 EtOH) karşı okunmuştur. Referans standardı olarak Trolox kullanıldı ve sonuçlar TEAC değerleri (µmol TE /g ekstrakt) olarak ifade edildi (Kehili ve ark., 2018).



### 3.2.6 Ceviz Yağı ve Yağın Depolaması Sırasında Yapılan Analizler

#### 3.2.6.1 Toplam Tokoferol (TT) Analizi

Soğuk ekstraksiyonla elde edilen ceviz yağında TT, Wong ve ark. (1988) tarafından bildirilen yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Yağ örneklerinden 0.1 g cam tüplere alınmış üzerine 2.5 mL toluen ve ardından karışıma sırasıyla 1.75 mL 2,2'-bipyridine, 0.5 mL FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 0.25 mL %95'lik EtOH -su karışımı ilave edilmiştir. 1 dk bekletilen örneklerin *Abs*'i 520 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Shimadzu UV mini-1240) okunmuştur. Sonuçların hesaplanmasında aşağıda bildirilen formül kullanılmıştır.

$$TT \left( \frac{mg}{kg} \right) = (Abs_{\bar{o}} - Abs_k) / K * M \quad (3.5)$$

- Abs<sub>o</sub>* : Örneğe ait *Abs*  
*Abs<sub>k</sub>* : Kontrole ait *Abs*  
M : Örneğin miktarı (g)  
K : α-tokoferol kalibrasyon grafiğinden elde edilen katsayı  
(8.0x10<sup>-3</sup> *Abs*/μg α-tokoferol)

#### 3.2.6.2 Serbest Yağ Asitliği (SYA) Analizi

Yağ örneklerinin SYA içeriği, AOAC (2000) tarafından açıklanan prosedüre göre belirlenmiştir. 200 mL'lik cam kavanozlar içerisine 2 g yağ tartılıp üzerine 10 mL EtOH:dietileter (1:1 v/v) ilave edilerek çözdürüldü. Ardından birkaç damla fenolftalein ilave edilerek çözelti, 0.1 N nötürlenmiş potasyum hidroksit (KOH) ile renk kalıcı pembe oluncaya kadar titre edilmiştir. SYA değeri aşağıdaki formül kullanılarak oleik asid üzerinden % olarak hesaplanmıştır.

$$SYA (\%) = V * N * F * 28.2 / M \quad (3.6)$$

- V : Titrasyonda harcanan NaOH miktarı (mL)  
N : EtOH'lü KOH'in normalitesi  
F : Çözelti faktörü  
28.2 : Oleik asitin molekül ağırlığı  
M : Örnek miktarı (g)

#### 3.2.6.3 Peroksit Değeri (PS) Analizi

Antioksidan katkılı ve katkısız ceviz yağı numunelerinin PS'leri AOAC (2000) tarafından açıklanan yönteme göre belirlenmiştir. Yaklaşık 2 g ceviz yağı, bir cam kavanoza (200 mL) tartılıp 10 mL kloroform içerisinde çözülmüştür. Üzerine 15 mL

glasiyel asetik asit ve 1 mL doymuş potasyum iyodür (KI) ilave edilerek karıştırılan karışım karanlıkta oda sıcaklığında 5 dk bekletilmiş daha sonra üzerine distile su (75 mL) ilave edilerek kuvvetlice çalkalanmıştır. Hazırlanan nişasta çözeltisi (%1) 1 mL ilave edildikten sonra, renk berraklaşınca kadar 0.02 N sodyum tiosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ile titre edilmiş ve aşağıda verilen formül kullanılarak PV hesaplanmıştır.

$$PS \left( \frac{meqO_2}{kg} \right) = \frac{(V_1 - V_0) * 2.8 * N * F}{M} \quad (3.7)$$

- V<sub>1</sub> : Titrasyonda harcanan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı (mL)  
V<sub>0</sub> : Kör için harcanan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı (mL),  
N : Kullanılan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisinin normalitesi  
F : Çözeltinin faktörü  
M : Örnek miktarı (g)

#### 3.2.6.4 Lipit Peroksidasyonu (TBARS) Analizi

Cam tüpler içerisine yağ örnekleri 0.1 g olarak tartılmış, üzerine 2.5 mL stok çözeltisi (15 g trikloroasetik asit (TCA)+ 0.375 g tiyobarbitürik asit (TBA) + 2.085 mL HCl (%37) + 98 mL saf su) ilave edilip karışım su banyosunda 80 °C 10 dk bekletilmiştir. Daha sonra oda ısısına kadar soğutulan örnekler 3500 rpm (1424xg)'de 10 dk santrifüj (Nuve, NF 800R, Türkiye) edilmiştir. Kuvars küvetlere aktarılan üsteki berrak kısmın (supernatant) *Abs*'i 532 nm'de örnek içermeyen köre karşı okunmuştur. *Abs* değerleri 2.77 faktörü ile çarpılarak kg üründeki oluşan mg malondialdehit (MDA) miktarı hesaplanmıştır. Hesaplama aşağıda verilmiş formüle göre yapılmıştır (John ve ark., 2005).

$$TBARS \left( \frac{mg MDA}{kg} \right) = Abs_{532} * 2.77 \quad (3.8)$$

*Abs*<sub>532</sub> : Örneğe ait 532 nm'de okunan *Abs*

#### 3.2.6.5 Konjuge Dien ve Trien Analizi (KDE-KTE)

Antioksidan katkılı ve katkısız ceviz yağlarının depolanması sırasında meydana gelen oksidasyon ürünleri konjuge dien (birincil) ve trienlerin (ikincil) tespiti için cam tüplerin içerisine tartılan yaklaşık 0.05 g filtre edilmiş yağ örneği üzerine 10 mL n-hegzan ilave edilmiş, hafifçe karıştırılmış örnekler 1 cm kuvars küvet ile UV-VIS spektrofotometre (Shimadzu UV mini-1240, Japonya) kullanılarak 232 nm (UV232-KDE) ile 270 nm (UV270-KTE) dalga boylarında *Abs* okumaları yapılmıştır

Birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır (Topkafa, 2020).

$$KDE_{232} = \frac{Abs_{232}}{10 * M} \quad (3.9)$$

$$KTE_{270} = \frac{Abs_{270}}{10 * M} \quad (3.10)$$

$Abs_{232}$  : Birincil oksidasyon ürünlerine karşılık gelen Abs değeri  
 $Abs_{270}$  : İkincil oksidasyon ürünlerine karşılık gelen Abs değeri  
M : Örnek miktarı (g)

### 3.2.6.6 Fotometrik Renk İndeksi (FRI) Analizi

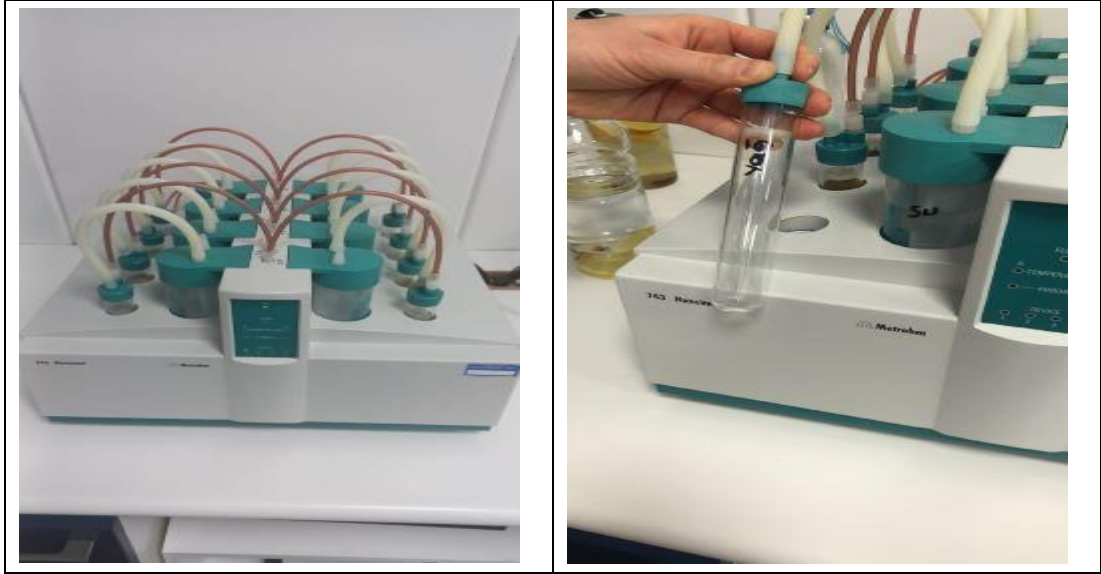
Antioksidan katkılı ceviz yağı numunelerinde FRI ölçümü AOCS Resmi Metodu Cc 13c-50'e göre UV-VIS spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir (AOCS, 2009). Yağ örneklerinin absorbansı 460, 550, 620 ve 670 nm'de ölçülmüş, aşağıdaki denklem kullanılarak FRI değerleri hesaplanmıştır.

$$FRI = (1.29 * Abs_{460}) + (69.7 * Abs_{550}) + (41.2 * Abs_{620}) - (56.4 * Abs_{670}) \quad (3.11)$$

$Abs_{460}$ ,  $Abs_{550}$ ,  
 $Abs_{620}$  ve  $Abs_{670}$  : sırasıyla 460, 550, 620 ve 670 nm'de okunan Abs değerleri

### 3.2.6.7 Ransimat Analizi

Antioksidan katkılı ve katkısız ceviz yağının oksidatif stabilitesini (OSI) indüksiyon periyodu olarak belirlenmek için 50–200 °C sıcaklık aralığında çalışabilen 8 hazneli otomatik bir Metrohm Ransimat cihazı (Model 743 Metrohm, İsviçre) kullanılmıştır (Şekil 3.5). OSI ölçümü için her yağ numunesi (3.0±0.2 g) reaksiyon kabı cam malzemesine tartılmış, iletkenlik hücreleri 60 mL deiyonize su ile doldurulmuştur. Cihazda grafikler 130 °C'de 20 L/sa hava akış hızında elde edilmiş ve OSI'i sa olarak belirlenmiştir. Peroksidasyona neden olacak bileşiklerin olası kalıntılarını uzaklaştırmak için reaksiyon ve ölçü kapları, kapak, cam ve plastik borular kullanılmadan önce deterjan ve sıcak su ile yıkanıp, saf sudan ve sonra asetondan geçirilmiş ve ardından etüvde 90 °C'de kurutulmuştur



**Şekil 3.5** Ransimat Cihazı

### 3.2.6.8 Yağ Asitleri Kompozisyonu

Katkılı ve katkısız yağ numuneleri, MeOH içindeki bir boron triflorür (%14) çözeltisi ile transesterifiye edildi. Yağ asidi metil esterlerinin (FAME'ler) ayrılması ve miktarının belirlenmesi, bir alev iyonizasyon detektörü (FID-2030), SPL/SPLESS ejeksiyon port, otomatik numune enjektörü (Shimadzu-AOC-20i Plus) ile donatılmış bir gaz kromatografı (Shimadzu Nexis-GC-2030) ve bir Supelco SPTM kullanılarak gerçekleştirildi. TR-CN100 (100 m, 0.25 mm iç çap, 0.2 µm film kalınlığı, Supelco Inc., Bellefonte, PA, ABD). Kolon sıcaklığı başlangıçta 175 °C olup, program açılıp yüklenmeyi takiben 250 °C'ye (yaklaşık 15 dk) ulaştıktan sonra enjeksiyonlar yapılmış ve analiz süresi 45 dk sürmüştür. Sonuçlarının doğrulaması ve miktarı standart karışımı (Supelco 37, cis-trans FAME karışımı 10 mg/mL'de) kullanılarak belirlenmiştir.

|  |  |
|--|--|
| <p><u>Kromatografi koşulları:</u></p> <p>Taşıyıcı gaz: He</p> <p>Akış hızı: 0.8 mL/dk</p> <p>Kolon sıcaklığı: 175 °C</p> <p>Enjeksiyon sıcaklığı: 260 °C</p> <p>Bölünme oranı (Split): 1:100</p> <p>Maksimum sıcaklık: 240/250 °C</p> <p>Örnek enjeksiyonu: 1 µL</p> <p>Program: LabSolution</p> |  |
|--|--|

**Şekil 3.6** Yağ Analizinde Kullanılan Gaz Kromatografi Cihazı ve Koşulları

### 3.2.6.9 Hesaplanmış Oksitlenebilirlik Değeri (HOD)

Yağların HOD değeri, aşağıda önerilen formül kullanılarak azalış gösteren doymamış yağ asitlerinin yüzdesi üzerinden hesaplanmıştır (Nosratpour ve ark., 2017; Symoniuk ve ark., 2022).

$$HOD = (1 * (C20:1) + 10.3 * (C18:2) + 21.6 * (C18:3))/100 \quad (3.12)$$

### 3.2.7 Deneme Planı ve İstatiksel Analizler

Araştırmada sadece ceviz yağının depolanması sırasında SYA, PS, KDE, KTE, TBARS ve FRI değişimlerinin istatistiki analize tabi tutulmuş, bu amaçla 10 antioksidan uygulaması (A) (K, GA, T, BHT, NL, NE, YL, YE, NL-YL ve NE-YE) x 7 depolama periyodu (DS) (toplam 18 gün) x 2 tekerrür (T) olmak üzere toplam 140 örnek olacak şekilde deneme planı Tesadüf Parselleri Faktöriyel Deneme deseninde kurulmuştur. Önemli bulunan varyasyon kaynakları Tukey Çoklu Karşılaştırma Test'i (TÇKT) ile karşılaştırılmıştır. İstatiksel analizlerde MINITAB 18 programı kullanılmıştır. Diğer analizlerin sonuçları ortalama ve standart sapma (Ort ± Std.S) olarak verilmiştir (Düzgüneş ve ark., 1987).

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Nar (*Punica Granatum* L.) Kabuğu ve Yeşil Kahve (*Coffea Arabica*) Ekstraktlarının Antioksidan Özellikleri

Nar kabuğu ve yağı uzaklaştırılmış yeşil kahvenin ekstraktları (NE, YE) ile liyofilize ekstraktlarına (NL, YL) ve bunların formülasyonlarına (NL-YL, NE-YE) ait antioksidan etkiye sahip bileşim unsurları ile antioksidan özellikleri Çizelge 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’de Min, Mak ve Ort±Std.S (standart sapma) olarak verilmiştir.

#### 4.1.1 Toplam Antosiyanin (ASN) Miktarı

Farklı iki yöntemle elde edilmiş nar kabuğunun MeOH ekstraktları karşılaştırıldığına liyofilize ekstraktların toplam monomerik ASN’nin siyanidin 3-glikozid (S3G) üzerinden içeriğinin en yüksek değeri (55.11 mg /100 g) gösterdiği, NL-YL ve NE-YE formülasyonunda ise sırasıyla 100 g ekstrakta 25.05 ve 9.18 mg değerini aldığı saptanmıştır (Çizelge 4.1).

**Çizelge 4.1** Antioksidanların ASN Miktarı (n = 2)

| Antioksidan Bileşikler               | ASN (mg S3G/100 g) |       |             |
|--------------------------------------|--------------------|-------|-------------|
|                                      | Min                | Mak   | Ort±Std.S   |
| Nar Kabuğu Liyofilizati (NL)         | 53.44              | 55.11 | 54.27±1.18  |
| Yağsız Yeşil Kahve Liyofilizati (YL) | -                  | -     | -           |
| NL-YL (50:50)                        | 23.38              | 25.05 | 24.21±1.18  |
| Nar Kabuğu Ekstraktı (NE)            | 20.04              | 21.71 | 20.87± 1.18 |
| Yağsız Yeşil Kahve Ekstraktı (YE)    | -                  | -     | -           |
| NE-YE (50:50)                        | 8.35               | 9.18  | 8.76±0.59   |

Nar kabuğunun önemli fitokimyasalları üzerine yapılan çalışmaların derlendiği bir araştırmada nar kabuğunda ASN miktarı 6.84–54.51 mg S3G/ 100 g arasında değişmektedir (Singh ve ark., 2018).

Fawole ve ark. (2012) Güney Afrika yetiştirilen yedi nar çeşidinin kurutulmuş meyve kabuğunda ortalama ASN’i, 5.85±0.127-32.22±1.190 mg S3G/ 100 g arasında bildirmişlerdir.

Elfalleh ve ark. (2012) benzer bir diğer çalışmada, ticari nar çeşidi Gabsi’nin kabuğunun su ve MeOH ekstraktlarındaki ASN’i sırasıyla kurumaddede 51.02 ± 10.33 ve 102.20 ± 16.42 mg S3G/ g ortalama değer gösterdiğini rapor edilmiştir.

Literatür bilgilerine göre kıyaslandığında ASN verilerinin Singh ve ark. (2018) ve Fawole ve ark. (2012) ile benzer sınırlar içerisinde olduğu diğer Elfalleh ve ark.

(2012)'e göre nispeten düşük olduğu belirlenmiştir. Farklılık muhtemelen çeşit farklılığından, ekolojik koşullar ve üretim metotları ve uygulanan kültürel yöntemlerden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, ekstraksiyonda kullanılan çözücü (su, MeOH, EtOH, izopropanol, asetonitril ve aseton) ve asit (HCl, sitrik, asetik, propiyonik, tartarik ve formik asit) karışımı, süre, sıcaklık, partikül boyutu ve ekstraksiyon metodu (sıvı-katı, super kritik akışkanlar, ultrason destekli, basınç destekli sıvı, mikrodalga destekli, ohmik ısıtma destekli ekstraksiyon), ortamda koruyucuların (SO<sub>2</sub> ve antioksidanlar), oksidasyonu önleyen ko-pigmentler ve Al, Fe, Mg, Mo ve Sn gibi metalik iyonların bulunması gibi faktörler ASN'in elde edilen konsantrasyonunu etkilemiş olabilir (Silva ve ark., 2017).

#### 4.1.2 Toplam Fenolik Madde (TFM) Miktarı

Her iki farklı bitkisel ekstraktın özellikle de kısmen saflaştırılmış liyofilize ekstraktlarının (10311-19765 mg GAE/100 g) TFM miktarı açısından, öğütülmüş ekstraktlardan (3822-15120 mg GAE/100 g) daha yüksek değerlere sahip olduğu, dolayısıyla ekstraksiyon yönteminin TFM miktarını etkilediği belirlenmiştir. Diğer taraftan, liyofilize ekstraktlar içerisinde ise nar kabuğu liyofilize ekstraktının (NL), yağsız yeşil kahve liyofilize ekstraktına (YL) göre daha yüksek değere sahip olduğu saptanmıştır. NL-YL ve NE-YE formülasyonlarda ise TFM'nin miktarı nispeten karıştırılma oranı ile azalmıştır (Çizelge 4.2).

**Çizelge 4.2** Antioksidanların TFM Miktarı (n = 2)

| Antioksidan Bileşikler               | TFM (mg GAE /100 g) |          |                  |
|--------------------------------------|---------------------|----------|------------------|
|                                      | Min                 | Mak      | Ort±Std.S        |
| Nar Kabuğu Liyofilizati (NL)         | 18936.62            | 19765.37 | 19350.99±586.01  |
| Yağsız Yeşil Kahve Liyofilizati (YL) | 10311.41            | 11929.95 | 11120.68±1144.49 |
| NL-YL (50:50)                        | 16614.05            | 17322.63 | 16968.34±501.04  |
| Nar Kabuğu Ekstraktı (NE)            | 13725.88            | 15120.94 | 14423.41±986.46  |
| Yağsız Yeşil Kahve Ekstraktı (YE)    | 3822.97             | 3872.58  | 3847.77±35.08    |
| NE-YE (50:50)                        | 8789.82             | 9229.89  | 9009.85±311.17   |

İran'da yetiştirilen dokuz nar çeşidinin kabuk ekstraktlarında TFM'nin 9800-25000 mg GAE/100 g aralığında olduğu ve pulpuna göre (1100-2100 mg GAE/100 g) daha zengin olduğu rapor edilmiştir (Ardekani ve ark., 2011).

Anlalya'daki BATEM'den (Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü) elde edilen *Punica granatum* L. cv. *Hicaznar*, genotip 19-121, genotip 17-67 ve genotip 19-66 olarak adlandırılan nar örneğinin meyve kabuklarına ait MeOH ekstraktındaki

TFM, 12600-21200 mg GAE/100 g arasında değişirken, bu değerlerin meyve suyu ekstraktlarından (2500-3000 mg GAE/100 g) yaklaşık 12.4 kat, meyve çekirdeklerinden (4900-6400 mg GAE/100 g) ise yaklaşık 3 kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Orak ve ark., 2012).

Yedi Güney Afrika nar çeşidinin kurutulmuş meyve kabuğuna ait MeOH ekstraktlarında TFM, 17900-29500 mg GAE/100 g aralığında salınım göstermiştir (Fawole ve ark., 2012).

Tunus'ta yetiştirilen ticari nar çeşidinin (Gabsi) kabuğunun su ve MeOH ekstraktlarındaki TFM sırasıyla 5365 ve 8560 mg GAE/ 100 g ortalama değer gösterdiği rapor edilmiştir (Elfalleh ve ark., 2012).

Hindistan'dan elde edilen nar, kinnow, mango, muz ve sapodilla meyvelerinin kabukları arasında 1639.7 mg GAE/100 g ile narın en yüksek TFM içerdiği bildirilmiştir (Singh ve ark., 2016).

Konuyla ilgili olarak yapılan bir diğer çalışmada, TFM, Pakistan'ın üç yerel nar çeşidine ait kabuklarda 25535-28940 mg GAE/100 g arasında ortalama değer gösterdiği rapor edilmiştir (Khalil ve ark., 2017).

Shimizu ve ark. (2023) nar meyvesinin iki farklı çeşidine ait kısımlarının antioksidan özelliklerini ortaya koydukları çalışmalarında, mg GAE/100 g üzerinden en yüksek TFM'nin, kabukta (378-1197) bulunduğu, bunu sırasıyla zar (1090-1129), meyveyi saran ince zar tabakası (326-719) ve çekirdeğin (267-381) takip ettiğini bildirmişlerdir.

Tezin TMF bulguları, bir önceki çalışmalarda Ardekani ve ark. (2011), Orak ve ark. (2012) ve Fawole ve ark. (2012) tarafından bildirilen nar kabuğuna ait TFM değerleri ile benzer sınırlar içinde, Khalil ve ark. (2017)'den daha az, Elfalleh ve ark. (2012), Singh ve ark. (2016) ve Shimizu ve ark. (2023)'den ise daha yüksek değer aldığı görülmektedir. Meyve genotiplerinin çeşitliliği yanısıra hasat sonrası depolama koşulları (süre, enzimatik oksidasyon, sıcaklık, ambalaj vs.), TFM miktarının değişkenlik göstermesine ve hatta azalmasına neden olmuş olabilir. Nitekim Mphahlele ve ark. (2017) nar meyvesi kabuklarının farklı ambalajlarda depolandıkları çalışmalarında, flavonoid miktarının azaldığını, hasat döneminde tespit edilen 2386.18 mg GAE/kg değerinin, 4 aylık depolama sonunda da poliliner ambalajda (pMAP) %34



kayıp ile 1537.50 mg GAE/ kg'a ve şrink ambalajda ise %26 kayıpla 1743.64 mg GAE/ kg kadar bir azalış gözlemlemiştirlerdir.

Yeşil kahve ekstraktından elde edilen klorojenik asitin fındık ezmelelerinin oksidatif stabilitesi üzerine yapılan bir çalışmada, Şimşek ve ark. (2023) yağı uzaklaştırılmış yeşil kahveden elde edilen 63° Briks klorojenik asit ekstresinde TFM'i 8674.30 ile 8841.18 mg/100 g arasında bildirmişlerdir.

Olechno ve Socha (2019) demleme yöntemlerinin çeşitli kahve türlerinde TFM'in üzerindeki etkisi inceledikleri çalışmalarında en yüksek TFM değerini 100 °C sıcaklıkta filtrelenmemiş su kullanılarak kahve süzücüde hazırlanan %100 Arabica öğütülmüş kahvesinin infüzyonunda (657.3±23 mg GAE/100 g) elde etmişlerdir. Kahve makinesinde hazırlanan öğütülmüş Arabica infüzyonlarda da TFM 363.8±28 mg GAE/100 g iken, en düşük TFM ise 100 °C sıcaklıkta filtrelenmiş su ile demlenmiş, opak ambalajdaki Arabica yeşil kahve infüzyonunda (19.5±1 mg GAE/100 g) elde edilmiştir.

Mehari ve ark. (2021) yeşil kahve çekirdeklerinin polifenol içeriğinin coğrafi kökene göre farklılık gösterdiğini ve toplam çözünür polifenol içeriklerinin 2180-4360 mg GAE/100 g arasında değiştiğini rapor etmişlerdir.

Zhu ve ark. (2021) farklı orijinli yeşil kahve örneklerinde TFM'i 3756-5057 mg GAE/100 g arasında tespit etmişlerdir.

Gerek liyofilize gerekse öğütülmüş yeşil kahvenin MeOH ekstraktlarının TFM'leri Mehari ve ark. (2021) ve Olechno ve Socha (2019)'dan yüksek, öğütülmüş ekstraktların TFM'i ise Şimşek ve ark. (2023)'ın bulgularından düşük, Zhu ve ark. (2021) bulguları ile benzer sınırlar içerisindedir. Farklılıklar çeşit özellikleri, üretim metotları yanısıra muhtemelen ekstraksiyon metodu ve koşullarından ileri geldiği düşünülmektedir (Cemeroğlu, 2010).

#### **4.1.3 DPPH- Radikal Süpürme Aktivitesi (DPPH-RSA) ve Troloks Eşdeğeri Antioksidan Kapasitesi (TEAC)**

Araştırmada kullanılan her iki bitkisel ekstrakt ile karışımlarının DPPH-RSA ve TEAC değerleri arasında liyofilize ekstraktlar (NL, YL), etüvde kurutulmuş toz ekstraktlara (NE, YE) göre daha yüksek değerler almıştır. Ekstraktlar içerisinde nar kabuğu ekstraktlarının ortalama DPPH-RSA ve TEAC değerleri (%84.06-81.42,

761.60-672.66 µg TE/ mg) yeşil kahveye göre daha yüksektir. Ayrıca NL-YL bitkisel ekstrakt karışımında, DPPH-RSA ve TEAC değeri daha az olan YL'nin katılması ile her iki değerin düşmesi beklenirken, tersine artmıştır, fakat NE-YE karışımında ise söz konusu değerler NE'e YE'nin ilavesi ile azalmış, NE ve YE'nin ortalamasına (%51.94, 389.18 µg TE/ mg) yakın bir değer almıştır (Çizelge 4.3).

**Çizelge 4.3** Antioksidanların DPPH-RSA ve TEAC Değerleri (n = 2)

| Antioksidan Bileşikler               | DPPH-RSA (%) |       |            | TEAC (µg TE/mg) |        |             |
|--------------------------------------|--------------|-------|------------|-----------------|--------|-------------|
|                                      | Min          | Mak   | Ort±Std.S  | Min             | Mak    | Ort±Std.S   |
| Nar Kabuğu Liyofilizatı (NL)         | 83.52        | 84.61 | 84.06±0.77 | 759.36          | 763.84 | 761.60±3.17 |
| Yağsız Yeşil Kahve Liyofilizatı (YL) | 77.59        | 79.29 | 78.44±1.20 | 480.42          | 483.25 | 481.83±2.00 |
| NL-YL (50:50)                        | 84.69        | 85.33 | 85.01±0.45 | 784.76          | 789.38 | 787.07±3.27 |
| Nar Kabuğu Ekstraktı (NE)            | 81.37        | 81.48 | 81.42±0.08 | 670.69          | 674.64 | 672.66±2.80 |
| Yağsız Yeşil Kahve Ekstraktı (YE)    | 36.85        | 37.46 | 37.16±0.43 | 327.13          | 329.06 | 328.09±1.36 |
| NE-YE (50:50)                        | 51.38        | 52.51 | 51.94±0.80 | 388.04          | 390.33 | 389.18±1.62 |

Tezin DPPH-RSA verileri ile uyumlu olarak, Fawole ve ark. (2012) Güney Afrika'da yetiştirilen yedi nar çeşidinin meyve kabuğu MeOH ekstraktlarının (1000 µg/ml) antioksidan aktivitesi DPPH-RSA olarak %67.02-83.56 arasında bildirmişlerdir. Benzer şekilde Shimizu ve ark. (2023) iki farklı nar çeşidinde DPPH-RSA değerlerinin meyvenin farklı kısımlarına göre değiştiğini, en yüksek DPPH-RSA değerinin meyve kabuğunda (%88.76) olduğunu, bunu sırasıyla zar tabakası (%84.49), çekirdeği (%59.38) ve meyve zarı (%1.35) kısımlarının takip ettiğini saptamışlardır. Bir önceki çalışmada, Khalil ve ark. (2017) farklı *Punica grantum* L. çeşitlerinden elde edilen kabuk ekstraktları için %63.36±3.20 ile %78.23±4.11 arasında benzer DPPH-RSA bulguları bildirilmişlerdir.

Tunus'a ait ticari nar çeşidi (Gabsi) kabuğunun su ve MeOH ekstraktlarının DPPH (EC50) indirgeme gücü olarak sırasıyla 11.48±2.29 ve 3.88±0.33 µg/mL ortalama göstermiştir (Elfalleh ve ark., 2012).

Masek ve ark. (2020) yeşil kahvenin EtOH ve su ekstraktında DPPH-TEAC (mmol T/100g), sırasıyla 78.5 ve 98.5 olarak tespit etmişlerdir.

Fındık ezmesinin raf ömrünü artırmaya yönelik yapılan bir çalışmada, yeşil kahveden elde edilen klorojenik asit ekstraktının antioksidan aktivitesi ortalaması 210.03 µg TE/mg olarak belirlenmiştir (Şimşek ve ark., 2023).

Tez bulguları bir önceki yapılan çalışma bulguları ile karşılaştırıldığında, kullanılan bitkisel ekstraktların antioksidan bileşikler (ASN, fenolik bileşikler, organik asitler vs.) açısından zengin ve aynı zamanda ekstraktlarda bulunan antioksidan özelliğe sahip bileşiklerin sayısının da antioksidan etkinin daha da artmasına katkı sağladığı izlenimini vermektedir.

Karışım olan gıdalarda birçok madde antioksidan aktivite gösterebilmektedir. Dolayısıyla, bir karışımdaki antioksidan etkileşimler, karışımın antioksidan aktivitesini olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilir. Ek olarak, antioksidan olarak kullanılan bitkisel ekstraktlarının elde edilmesinde kullanılan yöntemler, ekstraktlardaki antioksidan bileşiklerin moleküler büyüklük, polarite ve çözünürlük bakımından farklılık göstermesine ve bu farklılıklar birbirlerinin biyoyararlanımını ve dağılımını, dolayısıyla kompleks karışımların antioksidan aktivitesini etkilemesine neden olabilmektedir. Ayrıca reaksiyona giren karışımın bileşimi (antioksidan bileşikler, kimyasal yapı, konsantrasyon ve moleküler oranı), uygulanan solvent, numunenin işlenmesi ve reaksiyon süresi, ek olarak gıda bileşenleriyle etkileşimi (sadece antioksidanlarla değil), çevresel koşullar ve antioksidanın fiziksel konumu da antioksidan aktiviteyi etkilemiş olabilir (Olszowy-Tomczyk, 2020).

#### 4.1.4 Ferrik İyon İndirgeme Antioksidan Parametresi (FRAP)

DPPH-RSA ve TEAC değerleri ile uyumlu ve benzer olarak, tez çalışmasında doğal antioksidan kullanılan bitkisel kaynaklı NL (423 µg/mg) ve YL (261 µg/mg) liyofilize ekstraktlarının FRAP değerleri, aynı bitkisel antioksidanların, etüvde kurutulmuş toz ekstraktlarına (NE, 383 µg/mg ve YE, 88 µg/mg) göre daha yüksek değer aldığı saptanmıştır (Çizelge 4.4).

**Çizelge 4.4** Antioksidanların FRAP Değerleri (n = 2)

| Antioksidan Bileşikler               | FRAP (µg TE/ mg) |        |              |
|--------------------------------------|------------------|--------|--------------|
|                                      | Min              | Mak    | Ort±Std.S    |
| Nar Kabuğu Liyofilizatı (NL)         | 421.44           | 424.94 | 423.19±2.48  |
| Yağsız Yeşil Kahve Liyofilizatı (YL) | 257.5            | 265.85 | 261.67±5.89  |
| NL-YL (50:50)                        | 446.16           | 448.7  | 447.43±1.80  |
| Nar Kabuğu Ekstraktı (NE)            | 382.03           | 383.32 | 382.67± 0.91 |
| Yağsız Yeşil Kahve Ekstraktı (YE)    | 84.1             | 92.24  | 88.17±5.75   |
| NE-YE (50:50)                        | 208.61           | 209.54 | 209.07±0.66  |

Diğer taraftan NL-YL formülasyon ekstraktının FRAP değeri NL ve YL ekstraktlarına göre daha yüksek, NE-YE formülasyon ekstraktının FRAP değeri ise NE ve YE ekstraktlarının ortalamasına göre daha düşük değer almıştır (Çizelge 4.4).

Konuyla ilgili olarak, Ardekani ve ark. (2011) 9 farklı nar kabuğu ekstraktlarında FRAP sonuçlarını 3401-4788  $\mu\text{mol Fe}^{II}/\text{g}$  arasında bildirmişlerdir.

Güney Afrika'da yetiştirilen yedi nar çeşidinin meyve kabuğu MeOH ekstraktlarının (1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) FRAP üzerinden antioksidan aktivitesi 593 nm'de Abs olarak  $1.03 \pm 0.28$  ile  $1.47 \pm 0.11$  arasında saptamışlardır (Fawole ve ark., 2012).

Bu çalışmada görüldüğü üzere, bitkisel antioksidan karışımlardaki farklı antioksidanlar arasındaki sinerjistik etkinin olduğu, bunların aktivitesinin yalnızca konsantrasyonlarına değil aynı zamanda yapılarına ve aralarındaki etkileşime de bağlı olduğunu göstermektedir. Sinerjistik antioksidan aktivitesi, daha güçlü antioksidanın (daha düşük indirgeme potansiyeline sahip) daha zayıf antioksidan (daha yüksek indirgeme potansiyeline sahip) tarafından yenilenmesi, ana bileşiklerinkinden daha yüksek antioksidan aktivite sergileyen antioksidanlar arasında stabil moleküller arası komplekslerin oluşması, dimerlerin ve katkı maddelerinin ve/veya ana bileşik karışımından daha yüksek antioksidan güce sahip yeni fenolik ürünlerin oluşumu, antioksidanların çözünürlüğündeki farklılıklar, antioksidanların faz dağılımlarındaki farklılıklar ve incelenen bileşikler arasında öngörülemeyen etkileşimler ile açıklanmaktadır (Olszowy-Tomczyk, 2020).

#### **4.1.5 ABTS Radikal Yakalama Aktivitesi**

Troloks eşdeğeri üzerinden antioksidanların ABTS radikal yakalama aktiviteleri Çizelge 4.5' de sunulmuştur. Çizelge 4.5'e göre en yüksek ABTS ortalama değeri yüksekten aza doğru sırasıyla NL-YL>NL>NE>YL>NE-YE>YE antioksidanları göstermiştir. Ek olarak ABTS radikal yakalama aktivitesi, bitkisel antioksidanların DPPH-RSA, TEAC ve FRAP değerlerinin ile uyumlu olarak değişim göstermiştir

Elfalleh ve ark. (2012) su ve MeOH ile hazırlanmış nar kabuğu ekstraktlarında kurumaddede ABTS antioksidan aktivitesini (TEAC  $\text{mmol}/100 \text{ g}$ ) sırasıyla  $3.80 \pm 0.31$  ile  $7.50 \pm 0.83$  arasında tespit etmişlerdir

**Çizelge 4.5** Antioksidanların ABTS Değerleri (n = 2)

| Antioksidan Bileşikler               | ABTS ( $\mu\text{mol TE/g}$ ) |        |                   |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------|-------------------|
|                                      | Min                           | Mak    | Ort $\pm$ Std.S   |
| Nar Kabuğu Liyofilizati (NL)         | 336.18                        | 339.68 | 337.93 $\pm$ 2.48 |
| Yağsız Yeşil Kahve Liyofilizati (YL) | 256.12                        | 258.78 | 257.45 $\pm$ 1.88 |
| NL-YL (50:50)                        | 340.08                        | 343.63 | 341.85 $\pm$ 2.50 |
| Nar Kabuğu Ekstraktı (NE)            | 301.00                        | 304.14 | 302.57 $\pm$ 2.22 |
| Yağsız Yeşil Kahve Ekstraktı (YE)    | 163.70                        | 165.41 | 164.55 $\pm$ 1.20 |
| NE-YE (50:50)                        | 233.65                        | 236.07 | 234.86 $\pm$ 1.72 |

Çalışmada NL-YL karışımlarında ABTS radikal yakalama aktivitesini yüksek çıkması sinerjistik etki ile açıklanabilir de, NE-YE antioksidan karışımında tespit edilen ortak antioksidan etki, katkı etkisi ile açıklanabilir. Bu etki, tek bir antioksidanın birbirinden bağımsız hareket etmesi durumunda ortaya çıkmaktadır. Bir antioksidan, kompleks karışımda oluşan diğer bir antioksidanın etkisini bozamaz. Bu şekilde karışımın antioksidan aktivitesi, bireysel bileşenlerinin antioksidan aktivitesinin toplamıdır. Karışımın bu antioksidan etkisi, farklı antioksidanlar arasında etkileşimin olmayışı, bu maddelerin karışım içinde aynı şekilde davranması ve tek tek etki göstermesi, ve antioksidanlar arasındaki tanımlanmamış karşılıklı etkileşimler şeklinde açıklanmaktadır (Olszowy-Tomczyk, 2020).

#### 4.2 Ceviz Yağının Bazı Fizikokimyasal Özellikleri ve Yağ Asidi Kompozisyonu

Cevizlerden soğuk ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağın bazı fizikokimyasal özellikleri, Çizelge 4.6'da ve yağ asitleri kompozisyonu ise Çizelge 4.7'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.6** Ceviz Yağının Bazı Fizikokimyasal Özellikleri (n = 2)

| Fizikokimyasal Özellikler                         | Min    | Mak    | Ort $\pm$ Std.S     |
|---|--------|--------|---------------------|
| Toplam tokoferol (TT) (mg/kg)                     | 159.50 | 172.33 | 165.92 $\pm$ 9.0700 |
| Serbest yağ asitliği (SYA) (% oleik asid)         | 0.823  | 0.847  | 0.835 $\pm$ 0.0170  |
| Asitlik sayısı (AS) (mg KOH/g yağ)                | 1.634  | 1.681  | 1.658 $\pm$ 0.0330  |
| Peroksit sayısı (PS) (meq O <sub>2</sub> /kg yağ) | 0.685  | 0.685  | 0.685 $\pm$ 0.0005  |
| TBARS (mg/kg)                                     | 0.377  | 0.407  | 0.392 $\pm$ 0.0215  |
| Konjuge dien (KDE) ( <i>Abs</i> <sub>232</sub> )  | 1.066  | 1.114  | 1.090 $\pm$ 0.0339  |
| Konjuge trien (KTE) ( <i>Abs</i> <sub>270</sub> ) | 3.573  | 3.665  | 3.619 $\pm$ 0.0656  |
| Fotometrik renk indeksi (FRI)                     | 46.761 | 46.820 | 46.791 $\pm$ 0.043  |

Çizelge 4.6'a göre ceviz yağında ortalama toplam tokoferol (TT) miktarı 166 mg/kg, SYA, AS, PS, TBARS, KDE, KTE ve FRI ortalama değerleri ise sırasıyla %0.835, 1.658 mg KOH/g, 0.685 meq O<sub>2</sub>/kg, 0.392 mg/kg, 1.090, 3.619 ve 46.79'du. Tezin tokoferol bulguları ile uyumlu olarak, Uzunova ve ark. (2015) tarafından yapılan

bir önceki çalışmada ceviz yağında TT miktarını 1-567 mg/kg arasında değiştiği rapor edilmiştir.

Bir önceki çalışmada Zhou ve ark. (2018) 3 farklı ceviz çeşidinden elde edilen yağlarda TT (254-362 mg/kg) ve PS (0.94-1.92 meq/kg) değerlerini tez bulgularından daha yüksek bildirmişlerdir.

Zheng ve ark. (2020) Çin'in Shanxi Eyaletindeki 10 ana ceviz çeşidi içerisinde en fazla E vitamini Jinlong 1 çeşidinde 538.4 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Cevizin 10 genotipine ait yağlarda, tokoferol kompozisyonunun,  $\gamma$ -tokoferol (188.1-230.7 mg/kg),  $\delta$ -tokoferol (23.3-43.4 mg/kg) ve  $\alpha$ -tokoferol (8.9-16.57 mg/kg) 'den oluştuğu bildirilmiştir (Kodad ve ark., 2016).

Martínez ve ark. (2013) doğal ve sentetik antioksidanların farklı depolama koşullarında ceviz yağının oksidatif stabilitesine etkisini belirledikleri çalışmalarında, ceviz yağında AS'i  $0.08 \pm 0.006$  mg KOH/g, PS'i  $0.55 \pm 0.06$  mol eq O<sub>2</sub>/kg, KDE'i (K232)  $1.18 \pm 0.01$ , KTE'i (K270)  $0.06 \pm 0.001$ , OSI (sa)  $2.88 \pm 0.22$ , TT'ü  $289 \pm 14.6$  mg/g, karotenoidleri  $0.93 \pm 0.05$  mg/g, klorofilleri  $0.52 \pm 0.02$  mg/g olarak saptamışlardır.

Araştırmanın TT verileri, literatür verilerine göre nispeten daha düşük değer aldığı görülmektedir, ayrıca PS ve AS değeri Martinez ve ark. (2013) verilerinden yüksek, Zhou ve ark. (2018)'nin PS değerinden düşük çıkmıştır. Farklıkların muhtemelen ceviz türleri yanısıra ekstraksiyon koşullarından kaynaklandığı izlenimini vermektedir.

Ceviz yağı örneğinde, toplam tespit edilebilir 10 yağ asidinin, ortalama %53.97'ı oluşturan cis-linoleik asidi (18:2) hakim yağ asidi iken bunu sırasıyla cis-oleik asit (18:1), linolenik asit (18:3), cis-11-eikosenoik asit (20:1), gama-linolenik asit (C18:3), trans-linolelaidik asit (18:3) ve palmitoleik asit (16:1) doymamış yağ asitleri takip etmiştir. Ceviz yağı örneklerinde, doymuş yağ asitlerinden palmitik asit (16:0) ve stearik asit (18:0) en fazla miktarda bulununurken, behenik (22:0) yağ asidinin de tespit edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.7).

**Çizelge 4.7** Ceviz Yağının Yağ Asidi Kompozisyonu (n = 2)

| Yağ asidi kompozisyonu (%)           | Min    | Mak    | Ort±Std.S     |
|--------------------------------------|--------|--------|---------------|
| <b>C16:0 Palmitik asit</b>           | 7.392  | 7.402  | 7.397±0.0071  |
| <b>C16:1 Palmitoleik asit</b>        | 0.104  | 0.111  | 0.108±0.0049  |
| <b>C 18:0 Stearik asit</b>           | 2.948  | 2.981  | 2.965±0.0233  |
| <b>C 18:1 Cis-oleik asit</b>         | 20.456 | 20.490 | 20.473±0.0240 |
| <b>C18:3 Trans-linolelaidik asit</b> | 0.147  | 0.160  | 0.154±0.0092  |
| <b>C18:2 Cis -linoleik asit</b>      | 53.942 | 53.989 | 53.966±0.0332 |
| <b>C18:3 Gama-linolenik asit</b>     | 0.174  | 0.190  | 0.182±0.0113  |
| <b>C20:1 Cis-11-eikosenoik asit</b>  | 0.293  | 0.307  | 0.300±0.0099  |
| <b>C18:3 Linolenik asit</b>          | 14.221 | 14.271 | 14.246±0.0354 |
| <b>C22:0 Behenik asit</b>            | 0.205  | 0.214  | 0.210±0.0064  |

Bitlis'in Hizan ilçesinden elde edilen 18 ceviz genotipinde yağ asitleri kompozisyonun linoleik (%50.58-66.60), oleik (%14.88-28.71) ve linolenik (%9.16-16.42) asitden oluştuğu belirtilmiştir (Muradoğlu ve ark., 2010).

Ceviz yağının yağ asidi bileşiminin (g/100 g yağ); palmitik asit (7.20±0.04), palmitoleik asit (0.08±0.01), stearik asit (2.14± 0.0), oleik asit (22.92±0.02), linoleik asit (52.42±0.02) ve linolenik asit (15.24±0.03)' den oluştuğu bildirilmiştir (Martínez ve ark., 2013).

Ayrıca, Uzunova ve ark. (2015), ceviz yağında, palmitik (%6.02-6.57), palmitoleik (%0.11-0.12), stearik (%2.65-2.92), oleik (%15.61-17.12), linoleik (%63.52-64.69), araşhidik (%0.10-0.11), cis-11-eikosenoik (20:1) (%0.16-0.19) ve linolenik (%9.66-10.77) yağ asitlerini tespit etmişlerdir.

Kodad ve ark. (2016) 10 ceviz genotipine ait yağ örneklerinde linoleik (%55.03-60.01) asit baskın yağ asidi olduğunu bunu sırasıyla oleik (%12.47-22.01), linolenik (%9.3-15.87), palmitik (%6.84-9.12) ve stearik (%1.7-2.92) yağ asitleri takip ettiğini rapor etmiştir.

Kuzeydoğu İtalya'da 2013ve 2014 yılı hasat sezonunda toplanan örneklere ait 35 genotip ve 5 ticari ceviz çeşidinde yağın %54.2 ile %72.2 arasında değiştiği, sırasıyla linoleik (%46.9-68.6), oleik (%10.0-25.1), linolenik (%6.9-17.6), palmitik (%3.9-11.4) ve stearik (%1.1-5.2) yağ asitlerini içerdiği ve bazı genotiplerin, referans ticari çeşitlerden çok farklı bir yağ asidi oranına, özellikle de oleik asit/çoklu doymamış yağ asidi (PUFA) oranına sahip olduğu saptanmıştır (Poggetti ve ark., 2018).

Zhou ve ark. (2018) ceviz yağı örneklerinde palmitik (%7.23-7.83), stearik (%2.38-3.93), palmitoleik (%0.68-1.13), oleik (%13.57-25.39), linoleik (%54.62-65.43), linolenik (%6.60-9.22) yağ asitlerini belirlemiştir.

Iordănescu ve ark. (2021) Romanya'nın farklı bölgelerinden elde ettikleri ceviz genotiplerinde palmitik (16:0), stearik (18:0), oleik (18:1), linoleik (18:2) ve linoleik asidi (18:3) sırasıyla 10.6-15.64, 3.28-6.50, 15.00-21.03, 43.45-49.97 ve 14.85-19.18 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir.

Wang ve ark. (2024) ceviz yağında palmitik (16:0), palmitoleik (16:1), stearik (18:0), oleik (18:1), linoleik (18:2), linoleik (18:3) ve cis-11-eikosadienoik (20:1) yağ asitlerinin ortalamalarını sırasıyla 7.38, 0.14, 2.72, 14.42, 62.92, 12.19 ve 0.15 olarak tespit etmişlerdir.

Her ne kadar bu tez çalışmasında farklı yağ asitleri tespit edilmiş olsa da, tez çalışma sonuçlarının, yukarıda benzer yağ asitleri için verilen literatür bulguları ile uyumlu ve değişim sınırları içerisinde, Uzunova ve ark. (2015)'in oleik, linolenik ve cis-11-eikosenoik asit verilerinden yüksek, linoleik asit verilerinden ise düşük olduğu görülmektedir. Farklılık muhtelemen çeşit yanısıra, sıcaklık, ekolojik ve coğrafik şartlar, enlem derecesi ve lokasyon, ekim zamanı, kuraklık, toprak yapısı ve gübreleme, genetik faktörler, yetiştirme koşulları, morfolojik faktörler (renk, tabla pozisyonu, tabla olgunlaşma süreci) ve hasat zamanı gibi faktörlerden ileri gelmiş olabilir (Karaca ve Aytaç, 2007).

### **4.3 Antioksidan Katkılı Ceviz Yağına Ait Bazı Fizikokimyasal Özelliklerin Depolama Süreçlerinde Değişimi**

Farklı antioksidan (A) formülasyonları ile katkılanmış ceviz yağının depolama süreçlerinde bazı kimyasal ve fiziksel özelliklerinde (kalite parametreleri) meydana gelen değişimi gösteren istatistiksel analiz sonuçları Varyans Analizi (ANOVA) Tablosu Çizelge 4.8'de, kimyasal ve fiziksel özelliklerine ait korelasyon tablosu ise Çizelge 4.9'da gösterilmiştir. Ayrıca, her bir fizikokimyasal özelliğe ait istatistiki olarak önemli bulunan ortalamalar ile Tukey Çoklu Karşılaştırma Test (TÇKT) sonuçları, ilgili başlık içerisinde Çizelge ve Şekil ile gösterilerek tartışılmıştır. Varyans Analizi Tablosu (VAT)' a göre ceviz yağının SYA, PS, TBARS, KDE, KTE ve FRI değerleri üzerine A, DS faktörleri ile AxDS interaksyonunun istatistiki olarak etkili olduğu saptanmıştır (P <0.01).



**Çizelge 4.8** Farklı Antioksidanlar ile Depolanan Ceviz Yağının Bazı Fizikokimyasal Özelliklerine Ait Varyans Analiz Sonuçları

| Varyasyon Kaynakları       | SYA (%) |          |          | PS (meq O <sub>2</sub> /kg yağ) |            | TBARS (mg MDA/kg) |           | KDE (Abs <sub>232</sub> ) |           | KTE (Abs <sub>270</sub> ) |          | FRI     |            |
|----------------------------|---------|----------|----------|---------------------------------|------------|-------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|----------|---------|------------|
|                            | SD      | HKO      | F-değeri | HKO                             | F-değeri   | HKO               | F-değeri  | HKO                       | F-değeri  | HKO                       | F-değeri | HKO     | F-değeri   |
| Antioksidan Uygulaması (A) | 9       | 0.055695 | 40.51**  | 154.11                          | 875.46**   | 1.11759           | 785.91**  | 1.0185                    | 153.29**  | 0.08962                   | 8.60**   | 6.8923  | 1990.71**  |
| Depolama Süresi (DS)       | 6       | 0.943356 | 686.09** | 1787.23                         | 10152.69** | 8.44659           | 5939.82** | 13.9181                   | 2094.61** | 1.54865                   | 148.68** | 89.0996 | 25734.85** |
| AxDS                       | 54      | 0.015658 | 11.39**  | 14.23                           | 80.85**    | 0.14709           | 103.43**  | 0.0952                    | 14.33**   | 0.04670                   | 4.48**   | 1.6024  | 462.82**   |
| Hata                       | 70      | 0.001375 |          | 0.18                            |            | 0.00142           |           | 0.0066                    |           | 0.01042                   |          | 0.0035  |            |
| Toplam                     | 139     |          |          |                                 |            |                   |           |                           |           |                           |          |         |            |

\*\* : P < 0.01 düzeyinde önemli

**Çizelge 4.9** Farklı Antioksidanlar ile Depolanan Ceviz Yağının Bazı Fizikokimyasal Özellikleri Arasındaki Korelasyon Değerleri (n = 140)

|                             |   | SYA (%) | PS (meq O <sub>2</sub> /kg yağ) | TBARS (mg/kg) | KDE (Abs <sub>232</sub> ) | KTE (Abs <sub>270</sub> ) |
|-----------------------------|---|---------|---------------------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|
| PS (meq O <sub>2</sub> /kg) | r | 0.918   |                                 |               |                           |                           |
|                             | P | 0.000   |                                 |               |                           |                           |
| TBARS (mg/kg)               | r | 0.790   | 0.878                           |               |                           |                           |
|                             | P | 0.000   | 0.000                           |               |                           |                           |
| KDE (Abs <sub>232</sub> )   | r | 0.622   | 0.795                           | 0.824         |                           |                           |
|                             | P | 0.000   | 0.000                           | 0.000         |                           |                           |
| KTE (Abs <sub>270</sub> )   | r | 0.164   | 0.093                           | 0.012         | -0.077                    |                           |
|                             | P | 0.053   | 0.277                           | 0.891         | 0.363                     |                           |
| FRI                         | r | -0.591  | -0.714                          | -0.743        | -0.844                    | -0.048                    |
|                             | P | 0.000   | 0.000                           | 0.000         | 0.000                     | 0.570                     |

r: Pearson korelasyon katsayısı

P: Önem seviyesi

### 4.3.1 SYA Değişimi

Yağ ve yağlı gıdaların kalite indeksi ve yağın gliserol ve serbest yağ asitlerine lipaz ve lipooksigenaz enzimi etkisiyle parçalanması olarak bilinen SYA, azda olsa doğal yağlarda, özellikle ham yağlarda fazla miktarda bulunur. Ham yağın üretimi ve depolama sırasında enzimatik hidrolize bağlı olarak artış gösterir ve rafinasyon ile hernekadar miktarı düşürülse de depolama koşullarına göre tekrar artış göstermektedir (Kayahan, 2003). Varyasyon kaynaklarının SYA üzerine etkisini gösteren VAT (ANOVA) değerleri Çizelge 4.8’de, farklı antioksidanlar ile depolanan ceviz yağının SYA’nın diğer fizikokimyasal özellikleri arasındaki korelasyon değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Ayrıca, antioksidanlar ile katkılanmış ceviz yağlarının SYA ortalamalarının depolama süreçlerinde değişimine ait TÇKT sonuçları Çizelge 4.10’da verilmiştir.

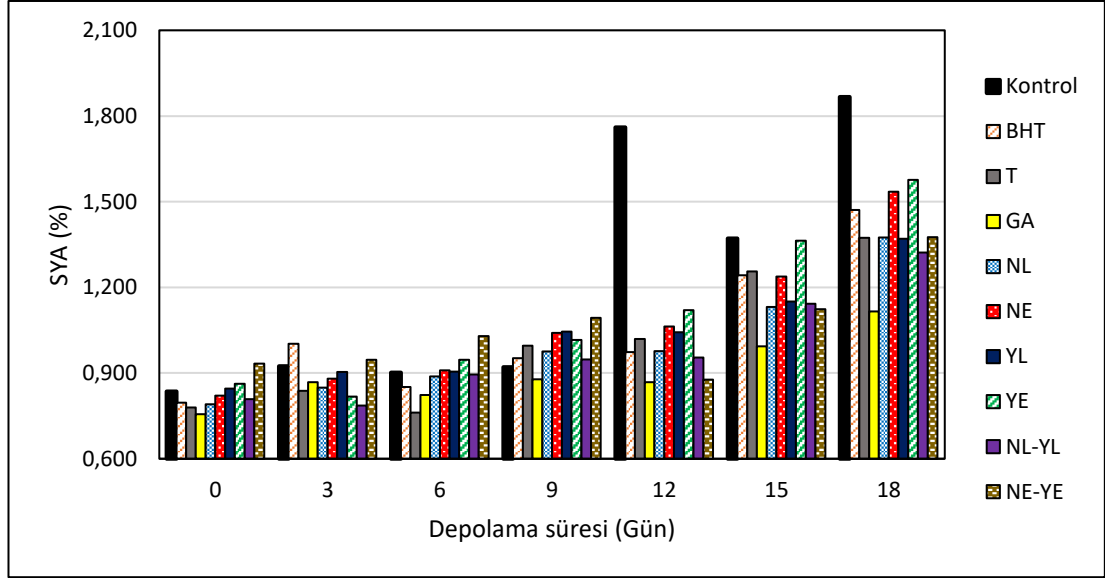
Çizelge 4.8’e göre SYA üzerine A, DS ve AxDS faktörlerinin  $P < 0.01$  istatistikî önem seviyesinde etkili olduğu belirlenmiştir. A’nın ceviz yağının SYA’i üzerine etkisi incelendiğinde, en düşük SYA ortalama değerlerini GA uygulaması (%0.900,  $n = 14$ ), bitkisel antioksidanlardan NL-YL (%0.980) ve NL (%0.998) uygulamaları gösterirken, en yüksek SYA değerini K grubu (%1.226) ve YE (%1.100) uygulamaları göstermiştir. Diğer taraftan, DS’e göre SYA’i başlangıçta %0.823 ( $n = 20$ ) ortalamaya sahipken, 18. Gün sonunda %1.438 ortalama değere kadar ulaşmıştır ( $P < 0.01$ ).

**Çizelge 4.10** SYA’nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi ( $n = 2$ )

| Depolama Süresi (Gün) | SYA (%)*         |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|-----------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                       | Antioksidan Türü |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|                       | Kontrol          | BHT          | T            | GA           | NL           | NE           | YL           | YE           | NL-YL        | NE-YE        |
| 0                     | 0.835<br>Q-X     | 0.796<br>S-X | 0.779<br>V-X | 0.756<br>X   | 0.791<br>T-X | 0.821<br>R-X | 0.846<br>P-X | 0.863<br>O-X | 0.809<br>S-X | 0.933<br>J-V |
| 3                     | 0.924<br>K-V     | 1.002<br>H-P | 0.838<br>Q-X | 0.868<br>N-X | 0.849<br>P-X | 0.880<br>N-X | 0.904<br>L-X | 0.818<br>R-X | 0.786<br>U-X | 0.947<br>J-U |
| 6                     | 0.902<br>L-X     | 0.851<br>P-X | 0.762<br>WX  | 0.823<br>R-X | 0.888<br>M-X | 0.910<br>L-X | 0.905<br>L-X | 0.946<br>J-U | 0.895<br>M-X | 1.029<br>H-N |
| 9                     | 0.921<br>K-W     | 0.952<br>J-T | 0.996<br>H-Q | 0.878<br>N-X | 0.976<br>I-R | 1.041<br>H-M | 1.045<br>H-M | 1.016<br>H-O | 0.948<br>J-T | 1.093<br>G-J |
| 12                    | 1.076<br>H-K     | 0.973<br>I-R | 1.019<br>H-O | 0.868<br>N-X | 0.977<br>I-R | 1.063<br>H-L | 1.043<br>H-M | 1.120<br>F-I | 0.954<br>J-S | 0.877<br>N-X |
| 15                    | 1.371<br>DE      | 1.242<br>E-G | 1.256<br>EF  | 0.994<br>H-Q | 1.131<br>F-I | 1.238<br>E-G | 1.150<br>F-H | 1.364<br>DE  | 1.143<br>F-H | 1.124<br>F-I |
| 18                    | 1.867<br>A       | 1.471<br>B-D | 1.373<br>DE  | 1.116<br>F-I | 1.375<br>C-E | 1.535<br>BC  | 1.370<br>DE  | 1.576<br>B   | 1.322<br>DE  | 1.376<br>C-E |

\*Aynı harfle gösterilmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir ( $P < 0.01$ ).

Çizelge 4.10'a göre tüm ceviz yağı örneklerinde SYA, DS artışına bağlı olarak artmıştır. En yüksek SYA, 18. Gün sonunda %1.867 değeri ile antioksidan içermeyen ceviz yağında (K), en düşük SYA ise %1.116 değeriyle GA ilave edilmiş ceviz yağında görülmüştür. Çalışmada kullanılan tüm antioksidanların ceviz yağının SYA artışını tam bir doğrusallık olmasa da, K grubuna göre düşürdüğü saptanmıştır.



**Şekil 4.1** Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre SYA Değişimi

Ayrıca, NL-YL (liyofilize ekstraktlar) ve NE-YE (liyofilize olmayan ekstraktlar) bitkisel ekstrakt karışımlarının, NE ve YE ekstraktlarına ve ayrıca sentetik T ve BHT'e göre ceviz yağının termal oksidasyonunu önlemede daha etkili olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.10 ve Şekil 4.1).

SYA'nın PS, TBARS ve KDE ile ilişkili olması beklenir, nitekim yapılan korelasyon analizinde antioksidan içeren ve içermeyen ceviz yağı örneklerinde SYA'nın artışının PS ( $r = 0.918$ ), TBARS ( $r = 0.790$ ) ve KDE ( $r = 0.622$ ) artışı ile paralelik gösterdiği, FRI değerinin ( $r = -0.591$ ) ise azalış gösterdiği belirlenmiştir ( $P < 0.0001$ ) (Çizelge 4.9).

Diğer taraftan, Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği'nde asitlik sayısı (AS), rafine yağlarda en çok 0.6 mg KOH/g yağ, soğuk preslenmiş ve natürel yağlarda en çok 4 mg KOH/g yağ olarak bildirilmiştir (TGK, 2012). Çizelge 4.10' daki en düşük (%0.756) ve depolama sonunda ulaşılan en yüksek (%1.867) SYA ortalama değerleri AS değeri olarak hesaplandığında sırasıyla 1.503 ve

3.712 mg KOH/g değerini almaktadır ki, bu değerler soğuk preslenmiş sızma yağların g’da bildirilen 4.0 mgKOH değerinin altında kalmaktadır.

#### 4.3.2 PS Değişimi

PS depolanan yağlarda oksidasyon derecesini ve arzu edilmeyen renk, tat ve koku ile ortaya çıkan bozulmayı gösteren bir diğer kalite parametresidir. Aynı zamanda 1 kg yağda bulunan aktif oksijen miktarının meq olarak miktarıdır. PS, doymamış yağ asitlerince zengin yağların depolanmaları sırasında oksijen, metal iyonları, sıcaklık, ışık, alkali koşullar ve prooksidanlar varlığında özellikle doymamış yağ asitlerinin parçalanarak daha kısa zincirli peroksitler ve radikaller bir dizi reaksiyonu sonucu aldehit, keton, asit, uçucu bileşikler, hidrokarbon ve epoksi asitleri gibi parçalanma ürünlerine kadar indirgenir (Kayahan, 2003; Kırılan ve Kırılan, 2017). Antioksidan katkılı ceviz yağlarının 60 °C’de sıcaklığında 18 gün depolama süresince PS ölçüm sonuçlarına ilişkin ortalama değerlerinin TÇKT sonuçları Çizelge 4.11’de, AxDS ortak etkileşiminin seyri Şekil 4.2’de sunulmuştur.

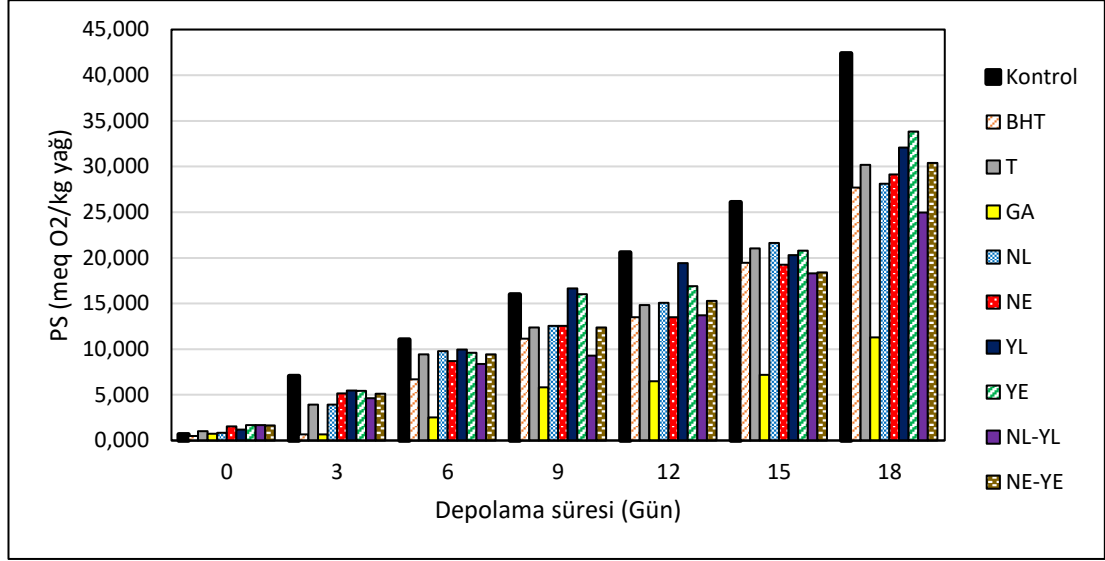
Ceviz yağının PS değeri üzerine A’nın etkisi incelendiğinde, K grubunda tespit edilen en yüksek PS ortalama değerinin (17.689 meq O<sub>2</sub>/kg yağ), GA’de en düşük değeri (4.961 meq O<sub>2</sub>/kg yağ) gösterdiği bunu sırasıyla NL-YL <BHT <NL <NE <T <NE-YE <YE <YL takip ettiği belirlenmiştir (P <0.01).

**Çizelge 4.11 PS’nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi (n = 2)**

| Depolama Süresi (Gün) | PS (meq O <sub>2</sub> /kg yağ)* |                         |  |  |  |  |  |                         |  |  |
|-----------------------|----------------------------------|-------------------------|--|--|--|--|--|-------------------------|--|--|
|                       | Antioksidan Türü                 |                         |  |  |  |  |  |                         |  |  |
|                       | Kontrol                          | BHT                     | T                                      | GA                                     | NL                                     | NE                                     | YL                                     | YE                      | NL-YL                                  | NE-YE                                  |
| 0                     | 0.685<br>A <sub>C</sub>          | 0.492<br>A <sub>C</sub> | 1.028<br>A <sub>B</sub> A <sub>C</sub> | 0.726<br>A <sub>B</sub> A <sub>C</sub> | 0.830<br>A <sub>B</sub> A <sub>C</sub> | 1.543<br>A <sub>B</sub> A <sub>C</sub> | 1.197<br>A <sub>B</sub> A <sub>C</sub> | 0.672<br>A <sub>C</sub> | 1.644<br>A <sub>B</sub> A <sub>C</sub> | 1.681<br>A <sub>B</sub> A <sub>C</sub> |
| 3                     | 7.039<br>U-W                     | 0.683<br>A <sub>C</sub> | 3.937<br>Z A <sub>A</sub>              | 0.678<br>A <sub>C</sub>                | 3.939<br>Z A <sub>A</sub>              | 5.138<br>X-Z                           | 5.463<br>W-Z                           | 5.434<br>W-Z            | 5.126<br>X-Z                           | 4.621<br>YZ                            |
| 6                     | 11.056<br>P-S                    | 6.686<br>V-X            | 9.423<br>R-T                           | 2.541<br>A <sub>A</sub> A <sub>B</sub> | 9.775<br>Q-T                           | 8.693<br>TU                            | 9.969<br>Q-T                           | 9.597<br>Q-T            | 9.421<br>R-T                           | 8.387<br>TV                            |
| 9                     | 15.992<br>LM                     | 11.145<br>P-R           | 12.367<br>OP                           | 5.830<br>W-Y                           | 12.547<br>OP                           | 12.548<br>OP                           | 16.652<br>K-M                          | 16.024<br>LM            | 12.364<br>OP                           | 9.282<br>ST                            |
| 12                    | 20.576<br>HI                     | 13.506<br>NO            | 14.837<br>MN                           | 6.479<br>WX                            | 15.063<br>MN                           | 13.497<br>NO                           | 19.432<br>IJ                           | 16.896<br>KL            | 15.297<br>L-N                          | 13.709<br>NO                           |
| 15                    | 26.098<br>FG                     | 19.455<br>IJ            | 21.019<br>HI                           | 7.187<br>U-W                           | 21.616<br>H                            | 19.233<br>IJ                           | 20.290<br>HI                           | 20.785<br>HI            | 18.389<br>JK                           | 18.295<br>JK                           |
| 18                    | 42.378<br>A                      | 27.678<br>EF            | 30.169<br>D                            | 11.286<br>PQ                           | 28.127<br>E                            | 29.125<br>DE                           | 32.079<br>BC                           | 33.828<br>B             | 24.948<br>G                            | 30.398<br>CD                           |

\*Aynı harfle gösterilmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir (P<0.01).

DS'e göre başlangıçta 1.149 meq O<sub>2</sub>/kg yağ olan ortalama PS değeri, artış göstererek 18. gün sonunda ortalama 29.001 meq O<sub>2</sub>/kg yağ değerine kadar ulaşmıştır (P <0.01). PS tez sonuçları ile uyumlu olarak benzer koşullarda (hızlandırılmış oksidasyon-60 °C'de) depolanan ceviz yağında, çeşide göre başlangıçta 0.94-1.92 meq O<sub>2</sub>/kg arasında değişen PS'nin, depolamanın 10. günü sonunda 48.73-65.48 meq O<sub>2</sub>/kg arasında bir artış gösterdiği Zhou ve ark. (2018) tarafından rapor edilmiştir.



**Şekil 4.2** Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre PS Değişimi

Benzer bir diğer sonuç Yalçın (2011) tarafından, fenolik bileşikler (gallik asit, ellagik asit ve kersetin) ve karotenoidler ( $\beta$ -karoten ve retinol) ilave edilmiş 40 °C'de, aydınlık ve havadar ortamda 120 gün depolanmış rafine fındık yağında PS'nin artış gösterdiği ve 120. günün sonunda 78.1–621.5 (meq O<sub>2</sub>/kg yağ) aralığında değiştiği şeklinde rapor etmiştir.

Antioksidan katkılı ceviz yağı örneklerinde başlangıçtaki PS değerleri kg yağda meq O<sub>2</sub> olarak, BHT (0.492), K (0.685) ve YE (0.672)'de en düşük değeri alırken, NL-YL (1.644) ve NE-YE (1.681) formülasyonlarında ise en yüksek değeri almıştır. Antioksidan katkılı ceviz yağlarının 18 günlük depolama süreci içerisinde depolama peryotlarında PS değerleri sürekli artış göstererek en yüksek değere K kodlu (42.38) ceviz yağı grubunda, en düşük değere ise GA kodlu (11.29) ceviz yağı grubunda ulaşmıştır (P <0.01).

Benzer bulgu Gülmez ve Şahin (2019). tarafından fındık yağında gözlemlenmiştir. Söz konusu çalışmada GA, yağ stabilitesi açısından  $\beta$ -karoten,  $\beta$ -

karotene+GA, TBHQ ve BHT'e göre en yüksek verime sahipti. Bu da muhtemelen GA'ye yer alan halkadaki 3,4,5-trihidroksi yapısıyla ilişkili olduğu bildirilmiştir. Tez bulguları ile uyumlu olarak, BHT, fındık yağının oksidatif stabilitesini arttırmada yetersiz bulunmuştur. Bu, sentetik A'lar içerisinde BHT'nin termal stabilitesinin düşüklüğüne (TBHQ > BHA > BHT) bağlanmıştır.

Ayrıca PS ile SYA, TBARS, KDE ve FRI değerlerinin değişimleri arasında  $P \leq 0.0001$  istatistiki önem seviyesinde sırasıyla 0.918, 0.878, 0.795 ve -0.714 pearson korelasyon ilişkisi tespit edilmiştir (Çizelge 4.9).

Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yemelik Yağlar Tebliği'nde PS, rafine yağlarda en çok 10 meq O<sub>2</sub>/kg yağ, soğuk preslenmiş ve natürel yağlarda en çok 15 meq O<sub>2</sub>/kg yağ olarak bildirilmiştir (TGK, 2012). Çizelge 4.11 incelendiğinde 9. Gün sonunda K, YL ve YE'a ait yağların TGK'de bildirilen PS limit (15 meq O<sub>2</sub>/kg yağ) değerini geçerken, 18. Gün sonunda ise GA katkılı ceviz yağının bildirilen üst limit değere henüz ulaşamadığı saptanmıştır. Sonuçta, ceviz yağının PS artışı üzerine kullanılan bitkisel antioksidanlar içerisinde YL ve YE antioksidanlarının etkisi, GA, NE-YE, NE, NL-YL, T ve sentetik BHT antioksidanlara göre nispeten daha az olmuştur.

Benzer şekilde, Uçak (2018) farklı konsantrasyonlarda (100, 500, 1.000 mg/kg) propolis ekstraktı katkılı balık yağının PS'nin hızlandırılmış sıcaklık koşullarında DS boyunca tüm gruplarda artış gösterdiğini, fakat propolis ekstraktı ilaveli gruplarda bu artışın K grubu (15.04 meq/kg) ve BHT (12.88 meq/kg) içeren gruba göre daha düşük düzeyde olduğunu bildirmiştir. Propolis ekstraktının 500 (7.65 meq/kg) ve 1.000 mg/kg (6.46 meq/kg) katkılarının birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumunu geciktirmede önemli derecede etkili olduğu görülmüştür.

### **4.3.3 Lipit peroksidasyonu (TBARS) Değişimi**

Tez çalışmasında ceviz yağında lipid oksidasyonu son ürünlerinin meydana gelişinin daha doğru olarak takip edilmesi amacıyla malondialdehit (MDA) üzerinden tiyobarbitürikasit (TBARS) sayısı analizi yapılmıştır. Hızlandırılmış 18 günlük termal oksidasyonda depolama süresi boyunca elde edilen TBARS'ın TÇKT sonuçları Çizelge 4.12'de, AxDS'e göre değişim seyri Şekil 4.3'de verilmiştir. Söz konusu çizelge ve grafikten görüleceği üzere en düşük TBARS değerleri 0. gün NL

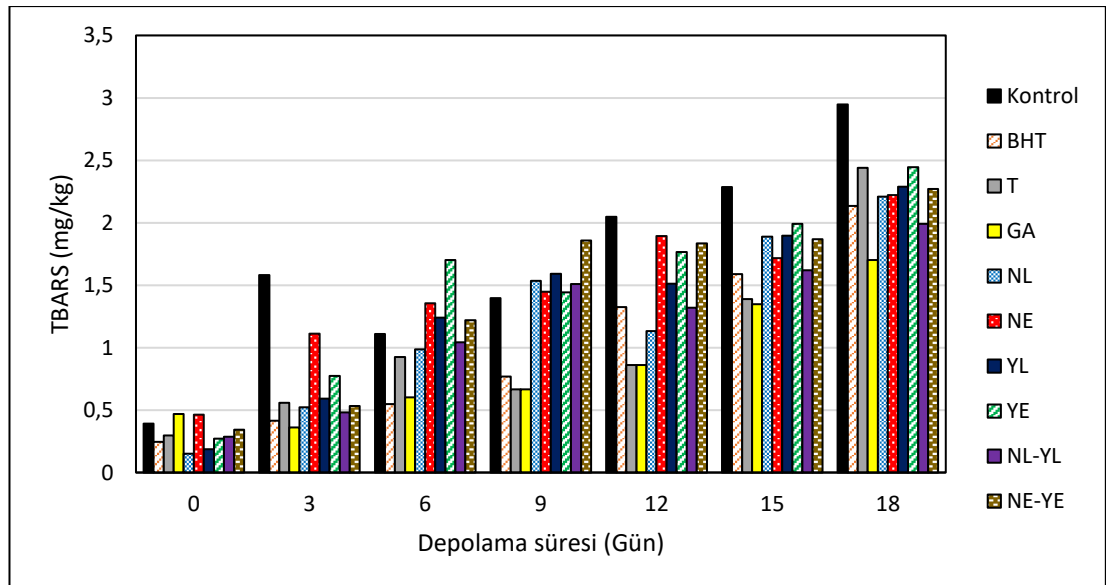
antioksidan grubunda (0.151 mg MDA/kg yağ) ve en yüksek TBARS değeri 18. Gün sonunda antioksidan içermeyen K grubunda (2.949 mg MDA/kg yağ) bulunmuştur. Depolamanın ilk ve 18. günü aralığında, TBARS değerinin A, DS ve AxDS'e göre artış yönünde değişimi tüm gruplar için istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır (P < 0.01).

**Çizelge 4.12** TBARS'ın Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi (n = 2)

| Depolama Süresi (Gün) | TBARS (mg MDA/kg yağ)*                 |   |   |   |                           |   |   |   |   |   |
|-----------------------|--|---|---|---|---------------------------|---|---|---|---|---|
|                       | Antioksidan Türü                       |   |   |   |                           |   |   |   |   |   |
|                       | Kontrol                                | BHT                                     | T                                       | GA                                      | NL                        | NE                                      | YL                                      | YE                                      | NL-YL                                   | NE-YE                                   |
| 0                     | 0.392<br>A <sub>C</sub> A <sub>G</sub> | 0.245<br>A <sub>C</sub> -A <sub>I</sub> | 0.296<br>A <sub>F</sub> -A <sub>I</sub> | 0.468<br>A <sub>A</sub> -A <sub>E</sub> | 0.151<br>A <sub>I</sub>   | 0.463<br>A <sub>A</sub> -A <sub>E</sub> | 0.186<br>A <sub>H</sub> -A <sub>I</sub> | 0.271<br>A <sub>F</sub> -A <sub>I</sub> | 0.287<br>A <sub>F</sub> -A <sub>I</sub> | 0.343<br>A <sub>E</sub> -A <sub>H</sub> |
| 3                     | 1.582<br>K-M                           | 0.416<br>A <sub>B</sub> -A <sub>F</sub> | 0.559<br>Z-A <sub>B</sub>               | 0.360<br>A <sub>D</sub> -A <sub>G</sub> | 0.524<br>Z-A <sub>D</sub> | 1.112<br>TU                             | 0.591<br>Z-A <sub>A</sub>               | 0.773<br>YZ                             | 0.481<br>A <sub>A</sub> -A <sub>E</sub> | 0.532<br>Z-A <sub>C</sub>               |
| 6                     | 1.109<br>TU                            | 0.547<br>Z-A <sub>C</sub>               | 0.925<br>V-X                            | 0.602<br>Z-A <sub>A</sub>               | 0.988<br>U-W              | 1.355<br>O-S                            | 1.241<br>R-T                            | 1.702<br>I-K                            | 1.042<br>UV                             | 1.220<br>ST                             |
| 9                     | 1.396<br>N-R                           | 0.769<br>XY                             | 0.666<br>YZ                             | 0.666<br>YZ                             | 1.536<br>L-N              | 1.447<br>M-Q                            | 1.591<br>K-M                            | 1.442<br>M-Q                            | 1.510<br>L-P                            | 1.857<br>G-I                            |
| 12                    | 2.047<br>D-F                           | 1.324<br>Q-S                            | 0.861<br>WX                             | 0.861<br>WX                             | 1.132<br>TU               | 1.895<br>FH                             | 1.512<br>L-O                            | 1.766<br>H-J                            | 1.319<br>Q-S                            | 1.834<br>G-I                            |
| 15                    | 2.285<br>BC                            | 1.590<br>K-M                            | 1.388<br>N-R                            | 1.348<br>P-S                            | 1.888<br>F-H              | 1.716<br>I-K                            | 1.896<br>F-H                            | 1.991<br>E-G                            | 1.619<br>J-L                            | 1.869<br>F-H                            |
| 18                    | 2.949<br>A                             | 2.134<br>C-E                            | 2.439<br>B                              | 1.701<br>I-K                            | 2.210<br>CD               | 2.223<br>C                              | 2.289<br>BC                             | 2.445<br>B                              | 1.990<br>E-G                            | 2.271<br>C                              |

\*Aynı harfle gösterilmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir (P < 0.01).

Depolamanın 18. gününde TBARS değeri GA' de en düşük değeri (0.853 mg MDA/kg yağ) alırken bunu sırasıyla NL-YL, BHT, NL, NE, NE-YE, YL, T, YE ve K takip etmiştir.



**Şekil 4.3** Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre TBARS Değişimi

Diğer bir ifadeyle antioksidan katkılı ceviz yağları, K grubuna göre daha düşük TBARS değerleri gösterdiği, antioksidan olarak GA'in ceviz yağında en iyi koruma etkisine sahip olduğu, bitkisel formülasyonlar içerisinde NL-YL'nin (1.178 mg MDA/kg yağ) antioksidan olarak diğer antioksidan gruplarına göre daha etkili olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.12 ve Şekil 4.3).

Yapılan korelasyon analizinde, depolama süreçlerinde TBARS değeri değişimi ile KDE oluşumu arasında pozitif ilişki ( $r = 0.824$ ,  $P = 0.0001$ ) saptanırken, FRI değeri değişimi arasında ise negatif ilişki ( $r = -0.743$ ,  $P = 0.0001$ ) belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Benzer bir çalışmada, BHT ve üç farklı dozda propolis ekstraktı ilave edilmiş balık yağında başlangıçta 1.39 mgMA/kg olan TBARS değerinin depolama boyunca tüm gruplarda sürekli bir artış gösterdiği, ancak bu artışın propolis ekstraktı ilaveli gruplarda daha düşük düzeyde olduğu rapor edilmiştir (Uçak, 2018).

#### **4.3.4 KDE (*Abs* 232) Değişimi**

Konjuge dienler primer oksidasyon ürünü olup, stabil ve yağda kalıcı olmalarından dolayı oksidasyonun değerlendirilmesinde önemli bir parametredir. Birincil oksidasyon bileşiklerinin analizi genellikle PS olarak veya 232 nm'de spesifik sönme katsayısının belirlenmesiyle ölçülür, çünkü çoklu doymamış yağ asitlerinden oluşan hidroperoksitler 232 nm'de güçlü bir absorbansa sahiptir. Bir çok araştırmacı tarafından farklı yağlarda oksidatif stabiliteyi değerlendirmek için kullanılmıştır (Marmesat ve ark., 2009; Li ve ark., 2014; Sari ve Ekinci, 2017).

KDE verilerine uygulanan ANOVA sonucu Çizelge 4.8'de, Antioksidan katkılı ceviz yağlarına ait KDE değerinin depolama süreçlerinde değişimi ve TÇKT sonuçları Çizelge 4.13'de özetlenmiştir. KDE değeri üzerine A ve DS ana faktörleri ile AxDS interaksyonunun etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ( $P < 0.01$ ). A faktörü ortalamalarına ait TÇKT sonuçlarına göre, en düşük KDE değeri, GA katkılı ceviz yağı grubunda (1.8712), en yüksek KDE değeri ise K grubunda (2.8659) tespit edilmiştir.

DS varyans kaynağına göre KDE ortalamalarının TÇKT sonuçları incelendiğinde, en düşük KDE ortalaması 0. gün' de (1.0367) iken, artış göstererek 12. Günü sonrası en yüksek değere (3.2448) ulaşmış, daha sonra 18. Günde azalarak 3.1965 değerini almıştır. AxDS interaksyonuna göre K örneğinin KDE değeri



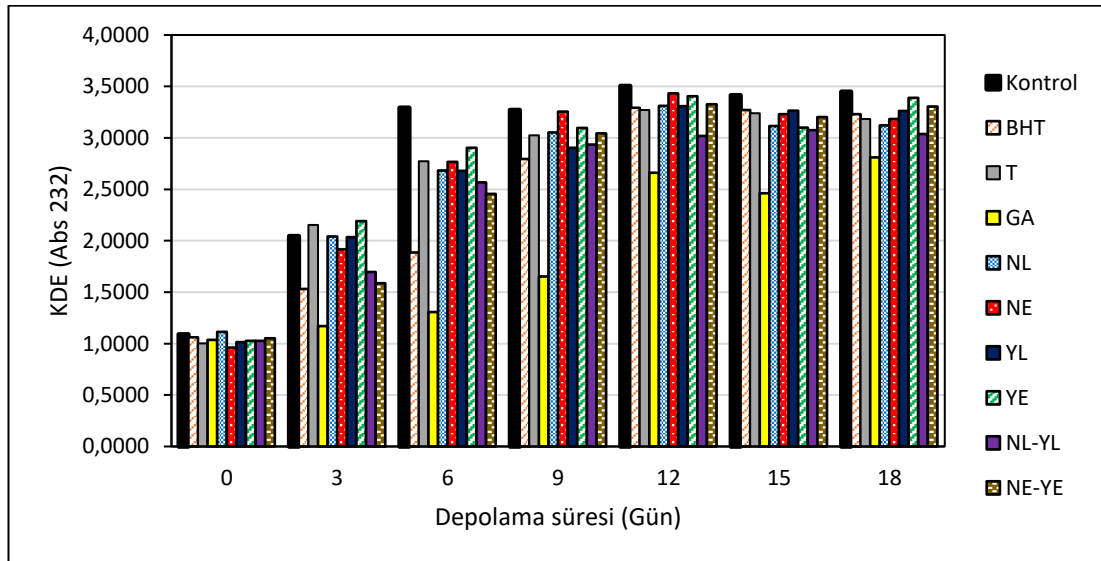
(1.0903) olan 12. Günde sapmalarla birlikte kullanılan tüm A'ya göre en yüksek değere (3.5030) ulaşmıştır.

**Çizelge 4.13** KDE'nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi (n = 2)

| Depolama Süresi (Gün) | KDE (Abs 232)*   |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
|-----------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                       | Antioksidan Türü |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
|                       | Kontrol          | BHT           | T             | GA            | NL            | NE            | YL            | YE            | NL-YL         | NE-YE         |
| 0                     | 1.0903<br>U      | 1.0598<br>U   | 1.0015<br>U   | 1.0370<br>U   | 1.1132<br>U   | 0.9624<br>U   | 1.0138<br>U   | 1.0264<br>U   | 1.0260<br>U   | 1.0533<br>U   |
| 3                     | 2.0442<br>PQ     | 1.5317<br>ST  | 2.1544<br>OP  | 1.1691<br>U   | 2.0415<br>PQ  | 1.9164<br>P-R | 2.0355<br>PQ  | 2.1922<br>OP  | 1.6947<br>Q-S | 1.5871<br>R-T |
| 6                     | 3.2910<br>A-F    | 1.8856<br>PS  | 2.7736<br>I-N | 1.3076<br>TU  | 2.6820<br>J-N | 2.7680<br>I-N | 2.6793<br>J-N | 2.9022<br>H-L | 2.5662<br>L-N | 2.4538<br>NO  |
| 9                     | 3.2706<br>A-G    | 2.7931<br>I-N | 3.0246<br>F-J | 1.6528<br>R-T | 3.0540<br>D-I | 3.2537<br>A-H | 2.9024<br>H-L | 3.0968<br>B-I | 2.9348<br>G-K | 3.0431<br>E-I |
| 12                    | 3.5030<br>A      | 3.2929<br>A-F | 3.2695<br>A-G | 2.6599<br>K-N | 3.3099<br>A-F | 3.4326<br>AB  | 3.3094<br>A-F | 3.4060<br>A-D | 3.0200<br>E-I | 3.3252<br>A-F |
| 15                    | 3.4143<br>A-C    | 3.2700<br>A-G | 3.2406<br>A-H | 2.4604<br>M-O | 3.1143<br>B-I | 3.2311<br>A-H | 3.2659<br>A-G | 3.0996<br>B-I | 3.0759<br>C-I | 3.2036<br>A-H |
| 18                    | 3.4478<br>AB     | 3.2289<br>A-H | 3.1821<br>A-H | 2.8117<br>I-M | 3.1201<br>B-I | 3.1831<br>A-H | 3.2605<br>A-G | 3.3903<br>A-D | 3.0373<br>E-I | 3.3036<br>A-F |

\*Aynı harfle gösterilmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir (P<0.01).

Diğer taraftan GA ve bitkisel antioksidanlar içerisinde ise NL-YL karışımının, KDE değerinin yükseliş seyrini T standardı ile BHT sentetik antioksidanı dahil tüm bitkisel antioksidanlara göre daha düşük seviyede tuttuğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3, Şekil 4.4). Bir diğer husus, antioksidan katkılı ceviz yağlarında depolama boyunca KDE değişiminin SYA, PS, TBARS ve FRI ( $r = -0.844$ ,  $P < 0.0001$ ) değişimleri ile ilişkili olması, fakat KTE değişimi ile arasında tespit edilen negatif ilişkinin ( $r = -0.077$ ,  $P < 0.363$ ) ise önemli olmamasıdır (Çizelge 4.9).



**Şekil 4.4** Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre KDE Değişimi

Benzer şekilde, Marmesat ve ark. (2009), KDE ile PS arasında doğrusal korelasyon bulunduğunu ve KDE'in oluşumunun yağın doymamışlık derecesine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca KDE'ler lipit türü yanı sıra depolama süresinden oldukça etkilenirler ve lipit peroksidasyon reaksiyonlarının erken aşamalarında, KDE üretiminin engellenmesi, reaktif lipit radikallerinin daha sonra oluşmasını önlemek için önemlidir (Agregán ve ark., 2017).

Bir önceki çalışmada Agregán ve ark. (2017)'a göre başlangıçta KDE oluşum hızının yavaş olduğu, ve 8 günlük depolamadan sonra arttığını rapor etmişlerdir. Çalışmalarında, hem deniz yosunu ekstraktlarının hem de BHT'nin eklenmesi, kontrol uygulamasıyla karşılaştırıldığında KDE değerlerinde önemli ( $P < 0.001$ ) düşüşe neden olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca KDE oluşumunu önlemek amacıyla deniz yosunu ekstraktlarının BHT bileşiğinden daha etkili olduğu görülmüştür. Araştırma sonunda BHT'li örneklerin KDE'si kontrol uygulamasına göre yaklaşık %36 oranında azalırken, deniz yosunu ekstraktı içeren örneklerde CD değerleri kontrol grubuna göre %66-68 aralığında azalma göstermiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, hızlandırılmış oksidasyon koşullarında depolanmış K, BHT ve farklı konsantrasyonlarda propolis ekstraktı (PE1, PE5 ve PE10) ilaveli balık yağında KDE (UV232) depolamanın başında 2.15 iken, en yüksek değere depolamanın sonunda K grubunda (3.45) ulaşılmıştır. En düşük UV232 değerleri ise 1.000 mg/kg propolis ekstraktı katkılı grupta gözlemlenmiştir (Uçak, 2018). Tezde başlangıçta tüm A katkılı ceviz yağı örneklerde KDE artışının maksimum değere ulaştığı bir değer olması, daha sonra azalış göstermesi, Agregán ve ark. (2017) ve Uçak (2018) tarafından bildirilenlerle kısmen uyumludur.

#### **4.3.5 KTE (*Abs* 270) Değişimi**

KTE'ler sekonder oksidasyon ürünleridir ve KDE gibi yağların oksidatif bozulmasının ölçümü için iyi bir parametredir ve dolayısıyla yağlardaki antioksidanların etkinliğini gösterir (Iqbal ve ark., 2007).

A, DS ve AxDS varyasyon kaynaklarına göre ceviz yağı örneklerinin KTE değeri değişimine ait VAT tablosu (ANOVA) Çizelge 4.8'de, istatistiki olarak önemli bulunan faktörlerin TÇKT sonuçları Çizelge 4.14'de, değişim seyrini yansıtan grafik ise Şekil 4.5'de verilmiştir.

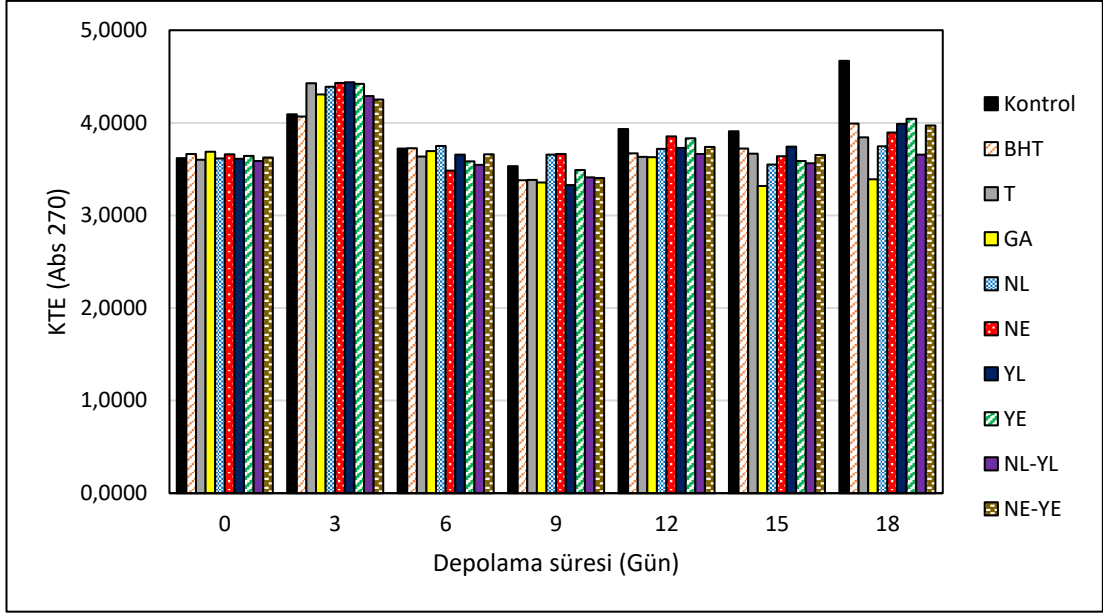
Antioksidan uygulanan örnekler arasında 18. Gün sonunda en yüksek ortalama KTE değeri K örneğinde (3.9252), en düşük KTE değeri ise GA ilave edilmiş örnekte (3.6257) saptanmıştır. Diğer taraftan, sentetik BHT (3.7459) ve T standardına (3.7414) göre bitkisel antioksidanlardan NL-YL katkılı örnek aynı dalga boyunda en düşük ortalama UV absorbans değeri (3.6738) göstermiştir (Çizelge 4.14). ANOVA testinde önemli bulunan DS'e göre KTE ortalamaların TÇKT sonuçları incelendiğinde, en düşük UV absorbans değeri başlangıç (0. Gün) örneklerinde 3.6314 iken 3. Günde en yüksek değere (4.3112) ulaşmış, salınımlarla birlikte 18. Günün sonunda 3.9197 değerini almıştır.

**Çizelge 4.14** KTE'nin Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi (n = 2)

| Depolama Süresi (Gün) | KTE (Abs 270)*   |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
|-----------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                       | Antioksidan Türü |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
|                       | Kontrol          | BHT           | T             | GA            | NL            | NE            | YL            | YE            | NL-YL         | NE-YE         |
| 0                     | 3.6190<br>J-Q    | 3.6629<br>I-Q | 3.6012<br>J-Q | 3.6884<br>H-Q | 3.6159<br>J-Q | 3.6605<br>I-Q | 3.6114<br>J-Q | 3.6427<br>I-Q | 3.5877<br>K-Q | 3.6242<br>J-Q |
| 3                     | 4.0920<br>B-G    | 4.0683<br>B-H | 4.4291<br>AB  | 4.3052<br>A-D | 4.3906<br>A-C | 4.4300<br>AB  | 4.4367<br>AB  | 4.4196<br>AB  | 4.2890<br>A-E | 4.2518<br>B-F |
| 6                     | 3.7229<br>G-P    | 3.7244<br>G-P | 3.6352<br>J-Q | 3.6946<br>G-Q | 3.7511<br>G-O | 3.4847<br>N-Q | 3.6557<br>I-Q | 3.5843<br>L-Q | 3.5445<br>M-Q | 3.6616<br>I-Q |
| 9                     | 3.5336<br>M-Q    | 3.3795<br>O-Q | 3.3839<br>O-Q | 3.3543<br>O-Q | 3.6567<br>I-Q | 3.6629<br>I-Q | 3.3274<br>PQ  | 3.4890<br>N-Q | 3.4120<br>O-Q | 3.4046<br>O-Q |
| 12                    | 3.9319<br>D-M    | 3.6705<br>H-Q | 3.6320<br>J-Q | 3.6294<br>J-Q | 3.7190<br>G-Q | 3.8522<br>F-N | 3.7288<br>G-P | 3.8324<br>G-N | 3.6629<br>I-Q | 3.7405<br>G-O |
| 15                    | 3.9085<br>D-M    | 3.7229<br>G-P | 3.6661<br>H-Q | 3.3190<br>Q   | 3.5498<br>M-Q | 3.6401<br>I-Q | 3.7414<br>G-O | 3.5881<br>K-Q | 3.5643<br>M-Q | 3.6520<br>I-Q |
| 18                    | 4.6694<br>A      | 3.9927<br>C-J | 3.8423<br>G-N | 3.3889<br>O-Q | 3.7479<br>G-O | 3.8958<br>E-M | 3.9886<br>C-K | 4.0424<br>B-I | 3.6564<br>I-Q | 3.9727<br>D-L |

\*Aynı harfle gösterilmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir (P<0.01).

Kontrol ve antioksidan katkılı ceviz yağların 270 nm dalga boylarındaki UV absorbans değerleri (KTE) incelendiğinde, bu değerlerin 3.3190 ve 4.6694 arasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 4.14). Artan depolama süresi ile KTE değerleri 3. Gün sonunda tüm antioksidan katkılı ceviz yağı örnekleride ve K örneğinde yükselerek 4.0920-4.4367 arasında değer almıştır, daha sonra değişken salınımlarla 18. Gün sonunda başlangıç değerlerine göre (GA hariç) artış gösterdiği gözlenmiştir. KTE değeri artışı en fazla K örneğinde (4.6694) olurken, bunu YE (4.0424), BHT (3.9927) ve YL (3.9886) katkılı ceviz yağları takip etmiştir. Diğer taraftan GA (3.3889) ve NL-YL (3.6564) katkılı yağlarda en düşük KTE değeri artışı görülmüştür (Çizelge 4.14, Şekil 4.5). KTE değerindeki ani artış, peroksitlerin bozulması ile ilişkili olarak aldehit ve ketonlar gibi bileşiklerin oluşması ile açıklanabilir (Gutiérrez ve Fernández, 2002).



**Şekil 4.5** Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre KTE Değişimi

Iqbal ve ark. (2007) ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi üzerine antioksidan olarak farklı konsantrasyonlarda nar kabuğu MeOH ekstraktlarının (250, 500 1000 mg/kg) etkilelerini değerlendirip, sentetik BHT ile karşılaştırdığı çalışmalarında, KTE değerinin nar kabuğu ekstraktın 1000 mg/kg konsantrasyonu ile 16. Güne kadar BHT, K ve 250 mg/kg konsantrasyonuna göre stabiliteyi koruduğu, sonra ani yükseliş gösterdiğini belirlemişlerdir. Söz konusu çalışmada nar kabuğu için en iyi antioksidan katkı dozunun 500-1000 mg/kg arasında olduğu rapor edilmiştir.

#### 4.3.6 FRI Değeri Değişimi

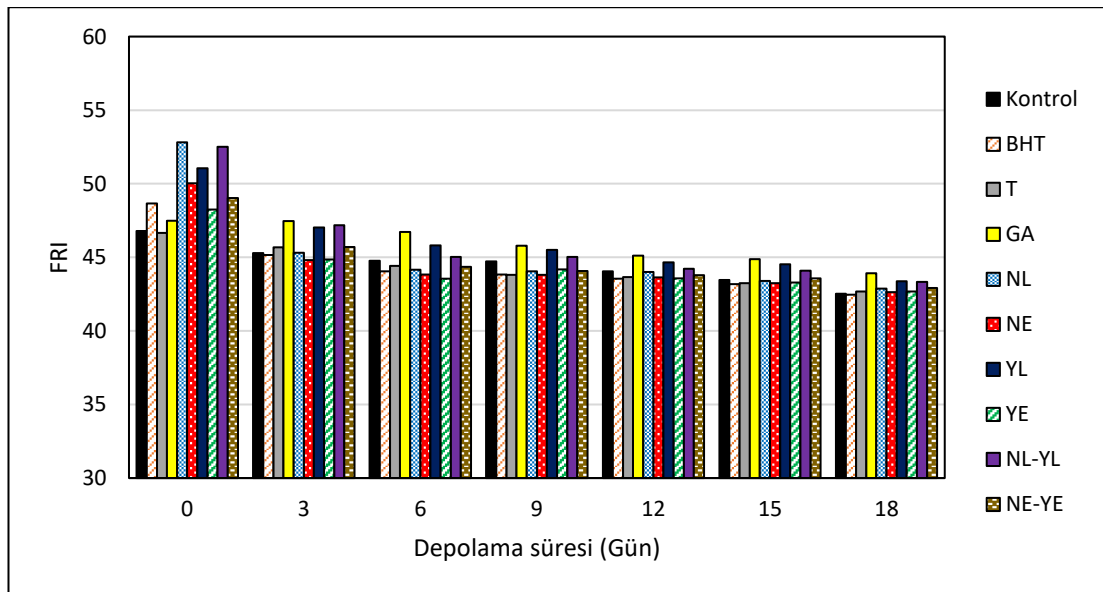
Ceviz yağlarının FRI değerlerinin üzerine etkili A, DS ve AxDS faktörlerine ait ANOVA sonuçları Çizelge 4.8’de, önemli bulunan varyasyon kaynaklarına göre FRI değeri değişimi ve TÇKT sonuçları Çizelge 4.15’de, AxDS ortak etkileşimine göre grafiği ise Şekil 4.6’ da gösterilmiştir. Antioksidan katkılı ceviz yağı numunelerinin 460, 550, 620 ve 670 nm’de UV-VIS spektrofotometre ile verdikleri Abs’ ler üzerinden hesaplanmış FRI değeri üzerine A, DS ve AxDS faktörlerinin etkisi 0.0001 istatistiki önem seviyesinde önemli bulunmuştur (Çizelge 4.8). A faktörüne göre yapılan FRI değerlerinin TÇKT sonuçlarına göre YE (44.339) ve T (44.309) katkılı ceviz yağları en düşük değerleri verdiği ve istatistiki olarak birbirinden farksız olduğu belirlenmiştir.

**Çizelge 4.15** FRI'nın Antioksidan x Depolama Süresine Göre Değişimi (n = 2)

| Depolama Süresi (Gün) | FRI *                                    |  |  |                            |  |  |  |  |  |  |
|-----------------------|--|--|--|----------------------------|--|--|--|--|--|--|
|                       | Antioksidan Türü                         |  |  |                            |  |  |  |  |  |  |
|                       | Kontrol                                  | BHT                                      | T  | GA                         | NL                                       | NE                                       | YL                                       | YE                                       | NL-YL                                    | NE-YE                                    |
| 0                     | 46.791<br>JK                             | 48.661<br>F                              | 46.661<br>K                              | 47.479<br>H                | 52.813<br>A                              | 50.020<br>D                              | 51.052<br>C                              | 48.244<br>G                              | 52.502<br>B                              | 49.028<br>E                              |
| 3                     | 45.296<br>NO                             | 45.159<br>OP                             | 45.684<br>LM                             | 47.472<br>H                | 45.313<br>NO                             | 44.804<br>RS                             | 47.028<br>IJ                             | 44.849<br>RS                             | 47.172<br>I                              | 45.704<br>LM                             |
| 6                     | 44.763<br>ST                             | 44.043<br>Y-A <sub>B</sub>               | 44.418<br>U-W                            | 46.734<br>K                | 44.167<br>W-Z                            | 43.823<br>A <sub>A</sub> -A <sub>C</sub> | 45.811<br>L                              | 43.556<br>A <sub>D</sub> -A <sub>G</sub> | 45.020<br>P-R                            | 44.344<br>V-X                            |
| 9                     | 44.733<br>ST                             | 43.824<br>A <sub>A</sub> -A <sub>C</sub> | 43.816<br>A <sub>A</sub> -A <sub>C</sub> | 45.793<br>L                | 44.042<br>Y-A <sub>B</sub>               | 43.819<br>A <sub>A</sub> -A <sub>C</sub> | 45.505<br>MN                             | 44.185<br>W-Y                            | 45.027<br>P-R                            | 44.064<br>Y-A <sub>A</sub>               |
| 12                    | 44.052<br>Y <sub>A</sub> <sub>A</sub>    | 43.552<br>A <sub>D</sub> -A <sub>G</sub> | 43.664<br>A <sub>C</sub> -A <sub>E</sub> | 45.119<br>O-Q              | 44.005<br>Y-A <sub>B</sub>               | 43.630<br>A <sub>C</sub> -A <sub>F</sub> | 44.667<br>S-U                            | 43.572<br>A <sub>C</sub> -A <sub>G</sub> | 44.214<br>W-Y                            | 43.790<br>A <sub>B</sub> -A <sub>D</sub> |
| 15                    | 43.459<br>A <sub>E</sub> -A <sub>H</sub> | 43.184<br>A <sub>I</sub>                 | 43.252<br>A <sub>H</sub> -A <sub>I</sub> | 44.867<br>Q-S              | 43.400<br>A <sub>F</sub> -A <sub>I</sub> | 43.248<br>A <sub>H</sub> -A <sub>I</sub> | 44.530<br>T-V                            | 43.287<br>A <sub>H</sub> -A <sub>I</sub> | 44.088<br>X-Z                            | 43.578<br>A <sub>C</sub> -A <sub>G</sub> |
| 18                    | 42.519<br>A <sub>L</sub>                 | 42.460<br>A <sub>L</sub>                 | 42.668<br>A <sub>J</sub> -A <sub>L</sub> | 43.921<br>Z-A <sub>B</sub> | 42.865<br>A <sub>J</sub> -A <sub>K</sub> | 42.628<br>A <sub>K</sub> -A <sub>L</sub> | 43.366<br>A <sub>G</sub> -A <sub>I</sub> | 42.680<br>A <sub>J</sub> -A <sub>L</sub> | 43.332<br>A <sub>G</sub> -A <sub>I</sub> | 42.918<br>A <sub>J</sub>                 |

\*Aynı harfle gösterilmiş ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden farklı değildir (P<0.01).

Diğer taraftan YL, GA ve NL-YL katkılı örneklerin ise en yüksek ortalama değerleri verdiği tespit edilmiştir. Bir diğer önemli sonuç liyofilize ekstraktların (NL, YL) toz ekstraktlara (NE, YE) göre renk değerini daha iyi korumasıdır. DS göre 0. Günde 49.321 ortalama FRI değerlerine sahipken, depolama süresi ilerledikçe sürekli azalarak 18. Günü sonunda 42.936 değerine ulaşmıştır. Depolama başında K örneğinde 46.791 olan FRI değeri, antioksidanların katılmasıyla artmış, NL katkısıyla en yüksek değeri vermiştir (52.813).



**Şekil 4.6** Antioksidan x Depolama Süresi Etkileşimine Göre FRI Değişimi

Fakat depolama süresi ilerledikçe K dahil, antioksidan içeren tüm ceviz yağlarının FRI değeri düşüş göstermiş, en düşük FRI değeri K örneğinde (42.519), en yüksek FRI değeri ise GA katkılı ceviz yağı örneğinde (43.921) saptanmıştır (Çizelge 4.15, Şekil 4.6).

#### 4.3.7 OSI (Ransimat Değeri) Değişimi

Oksidatif stabilitenin belirlenmesi, oda sıcaklığında analiz edildiğinde, zaman alıcı bir yöntem olduğundan son yıllarda oksidatif stabilitenin daha kısa sürede elde edilebilmesi için Schaal fırın testi, Aktif Oksijen Yöntemi (AOM) ve Ransimat Yöntemi gibi hızlandırılmış testler kullanılmaktadır. Fırın testi, yağ sertleşene veya peroksit değerinin, konjuge dienlerin veya heksanalın son noktasına ulaşana kadar 60 °C'de yapılır. AOM, peroksit değeri analizlerini içeren, tekrarlanamayan ve zaman alıcı bir yöntemdir. En sık kullanılan teknikler arasında Ransimat testi, kullanım kolaylığı ve tekrarlanabilirliği nedeniyle kabul görmüştür. Ransimat testinde, yağ numunesi atmosferik basınç altında ısıtılır (98-140 °C) ve seçilmiş bir sıcaklıkta yağın içinden hava kabarcıkları geçirilir, çıkan havanın soğumasına izin verilir. Bu koşullar altında lipoperoksidatif süreç son aşamalarına ulaşır, üretilen kısa zincirli uçucu asitler geri kazanılır ve damıtılmış su içerisinde kondüktimetrik olarak ölçülür. Uçucu asit oluşumu nedeniyle iletkenlikte ani bir artış elde etmek için gereken süre, bir katı veya sıvı yağın stabilitesinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilen bir indüksiyon periyodunu (IP) belirler (Mateos ve ark., 2006).

**Çizelge 4.16** Antioksidan Katkılı Ceviz Yağlarında OSI'nin Değişimi (n = 2)

| Antioksidan    | OSI (sa) |      |           | OSI (dk) |       |             |
|----------------|----------|------|-----------|----------|-------|-------------|
|                | Min      | Mak  | Ort±Std.S | Min      | Mak   | Ort±Std.S   |
| <b>Kontrol</b> | 0.77     | 0.80 | 0.79±0.02 | 46.2     | 48    | 47.10±1.27  |
| <b>BHT</b>     | 0.93     | 0.95 | 0.94±0.01 | 55.8     | 57    | 56.40±0.85  |
| <b>T</b>       | 0.89     | 0.90 | 0.90±0.01 | 53.4     | 54    | 53.70±0.42  |
| <b>GA</b>      | 2.07     | 2.11 | 2.09±0.03 | 124.2    | 126.6 | 125.40±1.70 |
| <b>NL</b>      | 1.06     | 1.10 | 1.08±0.03 | 63.6     | 66    | 64.80±1.70  |
| <b>NE</b>      | 0.89     | 0.93 | 0.91±0.03 | 53.4     | 55.8  | 54.60±1.70  |
| <b>YL</b>      | 0.84     | 0.87 | 0.86±0.02 | 50.4     | 52.2  | 51.30±1.27  |
| <b>YE</b>      | 0.81     | 0.85 | 0.83±0.03 | 48.6     | 51    | 49.80±1.70  |
| <b>NL-YL</b>   | 1.14     | 1.19 | 1.17±0.04 | 68.4     | 71.4  | 69.90±2.12  |
| <b>NE-YE</b>   | 1.09     | 1.12 | 1.11±0.02 | 65.4     | 67.2  | 66.30±1.27  |

Bu tez çalışmasında hızlı sonuç alınan Ransimat test cihazıyla OSI değeri ölçülmüş, farklı bitkisel doğal antioksidan ile iki farklı formülasyonu, sentetik antioksidan (BHT), T ve GA standardı katkılı ceviz yağının 130 °C'de ve 20 L/sa

oksidasyon koşullarında 0.77-2.07 sa arasında stabilitesini koruyabildiği belirlenmiştir. GA katkısı ceviz yağını belirtilen koşullarda en uzun süre oksidasyona karşı korurken, bitkisel NL-YL, NE-YE ve NL antioksidan katkılarının, sentetik BHT ve T standardına göre ceviz yağının oksidatif dayanımını artırdığı belirlenmiştir (Çizelge 4.16).

Diğer önemli bir sonuç bitkisel antioksidan karışımlarının (NL-YL ve NE-YE) tek başına kullanılan ekstraktlara (NL ve NE) göre OSI değerinin daha yüksek değer vermesidir ki, bu durum yağın oksidatif stabilitesinin sadece fenolik bileşikler değil aynı zamanda her bitkisel ekstraktlarda bulunan antioksidan özelliğe sahip aminoasitler, vitaminler, mineraller, organik asitler, renk maddeleri, tokoferoller ve şekerler gibi diğer bileşiklerin varlığı ve sözkonusu bileşikler arasındaki sinerjistik etkileşim ile açıklanabilir (Shahidi, 2000; Pokorný, 2007; Olszowy-Tomczyk, 2020).

Wang ve ark. (2024), ceviz yağında yaptıkları korelasyon analizinde, OSI'nin oleik asit, tokoferol ve TFM ile anlamlı pozitif korelasyona sahip olduğunu ve palmitik, linoleik ve linolenik asitlerin PS ile anlamlı negatif korelasyon gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Gerek sentetik gerek doğal antioksidanlar genellikle farklı özelliklerinden yararlanmak için birleştirilmektedir. Antioksidanların sinerjistik karışımlarının kullanılması, hem her bir substratın konsantrasyonunda bir azalmaya izin verir ve hem de her bir bileşiğin tek başına aktivitesi ile karşılaştırıldığında antioksidatif etkinliği artırır. Nitekim konuyla ilgili yapılan çalışmalarla, antioksidan kompozitlerinin, yağın stabilitesini arttırmak için kullanıldığında sinerjistik etki gösterdiği ortaya konulmuştur (Allam ve Mohamed, 2002).

Diğer taraftan YL ve YE ekstraktları ile katılanmış ceviz yağlarının OSI değerlerinin T ile hemen hemen benzer olduğu ve en düşük değerler olduğu görülmektedir ki, bunun da yeşil kahvenin içerdiği klorofil'den (Yulia ve ark., 2022) ve kısmen birçok antioksidatif bileşiğin belirli koşullar altında prooksidanlar olarak da hareket edebilme kabiliyetinden (Decker, 1997) kaynaklanıyor olabilir. Nitekim, karanlık olmayan ortamlarda, yağların fotooksidasyonunda klorofiller ile türevleri oldukça güçlü prooksidan etki göstermekte ve yağları oksidasyon stabilitesini oldukça azaltmaktadır (Kayahan, 2003). Diğer taraftan fenolikler, metalleri katalitik

aktivitelerini koruyacak veya arttıracak şekilde şelatlayarak veya metalleri indirgeyerek, böylece peroksitlerden serbest radikal oluşturma yeteneklerini artırarak prooksidanlar olarak etki ederler (Decker, 1997)

Martínez ve ark. (2013), hava akış hızı 20 L/sa ve ısıtma bloğunun sıcaklığının tez çalışmasına (130°C) göre daha düşük sıcaklıkta (110°C) tutulduğu ransimat analizinde ceviz yağında OSI değerini ortalama  $2.88 \pm 0.22$  sa olarak belirlemişlerdir.

Savage ve ark. (1999)'a göre 110°C'de 15 L/sa hava akış hızında OSI değeri 3.9-7.8 sa arasında değişmiştir. OSI değerinin yüksekliğini, kullanılan cevizlerin tazeliğine, tokoferol miktarının (290-435 µg/g yağ) yüksekliğine (özellikle γ-tokoferol 207-355 µg/g yağ) bağlamışlardır.

Le ve ark. (2023) yaptıkları benzer bir diğer çalışmada ceviz yağının OSI'nin 4.53 ila 5.57 sa arasında değiştiğini, dolayısıyla yağın OSI'sinin artmasına kavrulma işleminin etkin proses olduğunu, kavurma işleminin ceviz yağının antioksidan kapasitesini güçlendirebileceğini saptamışlardır. Muhtemel sebebinin, kavurma işleminin fenolik bileşiklerinin kovalent bağ yapısını bozarak, fenolik bileşiklerin serbest halde kalmasına ve Maillard reaksiyonu ile antioksidan aktiviteye sahip bazı antioksidanların oluşumu ile açıklamışlardır.

Jabri Karoui ve ark. (2016) oksidatif stabilite indeksinin (OSI) sa olarak karşılaştırıldıkları bir çalışmada, kekik esansiyel yağı katkılı mısırözü yağı ve rafine mısırözü yağında sırasıyla 6.48 sa ve 4.36 sa olarak tespit etmişlerdir. Kekik esansiyel yağı katkılı mısırözü yağın OSI değerinin artması, kekik esansiyel yağında bulunan *p*-simen, *α*-thujene ve *γ*-terpinen ile temsil edilen monoterpen hidrokarbonların, timol, karvakrol ve polifenoller gibi antioksidan bileşiklerden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Konuyla ilgili olarak yapılan benzer bir çalışmada, fındık yağına doğal antioksidan olarak katılan 200 mg/L gallik asitin (130 °C'de 7.85 sa), BHT (130 °C'de 2.88 sa)'e göre yağın oksidasyona karşı stabilitesini artırdığını ve fındık yağının biyoaktivite özellikleri gibi kalite parametrelerine de katkı sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca genel olarak fındık yağının doğal içerikli stabilizasyonunun sentetik olanlara, özellikle de BHT'ye göre daha üstün olduğu bulunmuştur. Fındık yağındaki oksidasyon reaksiyonunun kinetik ve termodinamik sonuçları, fındık yağındaki



oksidasyon sürecinin fitokimyasallardan büyük ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Söz konusu çalışmada yağa antioksidan olarak katılmış GA'in, aynı miktarda katılmış doğal  $\beta$ -karoten ve T'e ile sentetik BHT ve TBHQ göre daha etkili antioksidan özellik göstermesi, moleküler yapısında bulunan fenolik halkasındaki bir 3,4,5-trihidroksi gruplarının bulunmasıyla ve bu grupların serbest radikallerle yer değiştirmesi açıklanmıştır (Gülmez ve Şahin 2019).

Antioksidanlarda bulunan serbest hidroksil grubu, hidrojen atomunu bir radikal moleküle gönderip, onu stabilize ederek ve nispeten stabil olan bir flavonoid fenoksil radikali üretmektedir. Bu kararlı molekül daha sonra ikinci bir radikalle (Alkoksil) reaksiyona girerek kararlı bir kinon yapısı oluşturmaktadır. Ayrıca, antioksidanlarda hidroksil gruplarının toplam miktarından ziyade hidroksil gruplarının konumu, antioksidatif etki üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Hem oksijen hem de nitrojen merkezli serbest radikallerin temizlenmesinde B halkası hidroksil yapısı hakimdir. Bu çekirdekdeki hidroksil grupları hidroksil, peroksil ve peroksinitrit radikalleri hidrojen ve bir elektron, onları stabilize eder ve oldukça stabil bir flavonoid radikali oluşturur. Ayrıca B halkasının molekülün geri kalanına göre bükülme açısı, serbest radikalleri temizleme kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Maleki ve ark., 2022). Diğer taraftan doğal antioksidanların, sentetik antioksidanlara göre daha fazla termal stabiliteye ve kararlılığa sahip oldukları bildirilmektedir (Aladedunye, 2014).

#### **4.3.8 Yağ Asitleri Kompozisyonun Değişimi**

Soğuk ekstraksiyonla elde edilen antioksidan katkılı ceviz yağının 60 °C'de 18 gün depolanması sonrası tespit edilen 10 farklı yağ asidinin değişimi Çizelge 4.17'de verilmiştir. Çizelge 4.17'den görüldüğü üzere hızlandırılmış termal oksidasyon koşullarında depolanmış kontrol örnekleri dahil tüm antioksidan katkılı ceviz yağı örneklerinin doymuş ve doymamış yağ asitleri düzeyleri etkilenmiştir. Doymuş yağ asitlerinden palmitik (16:0), stearik (18:0) ve behenik (22:0) yağ asitlerinin seviyeleri azalırken, doymamış yağ asitlerinden palmitoleik (16:1), cis-oleik (18:1), trans-linolelaidik (18:3) miktarı artmıştır. Diğer taraftan cis-linoleik (18:2), gama-linolenik (18:3) linolenik (18:3), ve cis-11-eikosenoik (20:1) yağ asitleri ise azalış göstermiştir.

**Çizilge 4.17** Antioksidan Katkılı Ceviz Yağının Depolama Öncesi ve Sonrası Yağ Asidi Kompozisyonunun Değişimi (n = 2)

| Yağ asitleri (%)        | Kontrol |         | BHT     |        | T       |         | GA      |         | NL      |         | NE      |         | YL      |         | YE      |         | NL-YL   |         | NE-YE  |         |
|-------------------------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|
|                         | 0.gün   | 18.gün  | 0.gün   | 18.gün | 0.gün   | 18.gün  | 0.gün   | 18.gün  | 0.gün   | 18.gün  | 0.gün   | 18.gün  | 0.gün   | 18.gün  | 0.gün   | 18.gün  | 0.gün   | 18.gün  | 0.gün  | 18.gün  |
| C16:0 Palmitik          | 7.397   | 6.601   | 7.480   | 6.939  | 7.287   | 6.823   | 7.504   | 7.195   | 7.351   | 6.973   | 7.443   | 7.070   | 7.212   | 6.640   | 7.458   | 6.574   | 7.487   | 7.206   | 7.386  | 6.930   |
| C16:1 Palmitoleik       | 0.108   | 0.281   | 0.096   | 0.126  | 0.094   | 0.128   | 0.095   | 0.108   | 0.094   | 0.116   | 0.092   | 0.119   | 0.094   | 0.157   | 0.100   | 0.174   | 0.105   | 0.115   | 0.102  | 0.124   |
| C 18:0 Stearik          | 2.965   | 2.399   | 2.988   | 2.862  | 2.906   | 2.695   | 2.892   | 2.860   | 2.809   | 2.736   | 2.775   | 2.704   | 2.655   | 2.481   | 2.762   | 2.548   | 2.684   | 2.634   | 2.843  | 2.763   |
| C 18:1 Cis oleik        | 20.473  | 22.412  | 21.056  | 22.050 | 21.147  | 22.302  | 20.934  | 21.687  | 21.095  | 21.990  | 21.183  | 22.081  | 21.004  | 22.341  | 21.115  | 22.770  | 21.253  | 21.975  | 21.095 | 22.100  |
| C18:3 Trans-linoleaidik | 0.154   | 0.324   | 0.144   | 0.212  | 0.144   | 0.270   | 0.156   | 0.196   | 0.153   | 0.199   | 0.152   | 0.202   | 0.148   | 0.256   | 0.153   | 0.270   | 0.157   | 0.205   | 0.151  | 0.202   |
| C18:2 Cis -linoleik     | 53.966  | 53.634  | 53.968  | 53.702 | 54.355  | 54.085  | 54.024  | 53.783  | 54.314  | 54.053  | 54.340  | 54.068  | 54.666  | 54.381  | 54.764  | 54.459  | 54.282  | 54.040  | 54.267 | 54.018  |
| C18:3 Gama-Linolenik    | 0.182   | 0.066   | 0.174   | 0.095  | 0.168   | 0.080   | 0.171   | 0.095   | 0.180   | 0.089   | 0.178   | 0.091   | 0.178   | 0.078   | 0.173   | 0.080   | 0.165   | 0.093   | 0.167  | 0.081   |
| C20:1 Cis-11-eikosenoik | 0.300   | 0.211   | 0.307   | 0.295  | 0.308   | 0.286   | 0.311   | 0.302   | 0.304   | 0.293   | 0.312   | 0.299   | 0.309   | 0.216   | 0.309   | 0.214   | 0.313   | 0.307   | 0.313  | 0.291   |
| C18:3 Linolenik         | 14.246  | 14.011  | 13.596  | 13.531 | 13.407  | 13.247  | 13.716  | 13.672  | 13.503  | 13.445  | 13.333  | 13.271  | 13.514  | 13.369  | 12.960  | 12.842  | 13.326  | 13.281  | 13.459 | 13.391  |
| C22:0 Behenik           | 0.210   | 0.061   | 0.190   | 0.089  | 0.185   | 0.085   | 0.197   | 0.103   | 0.197   | 0.106   | 0.193   | 0.095   | 0.219   | 0.080   | 0.206   | 0.069   | 0.227   | 0.144   | 0.215  | 0.100   |
| Toplam (%)              | 99.999  | 100.000 | 100.000 | 99.900 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 100.000 | 99.999 | 100.000 |
| SFA                     | 10.571  | 9.061   | 10.658  | 9.889  | 10.378  | 9.602   | 10.593  | 10.157  | 10.357  | 9.815   | 10.411  | 9.869   | 10.086  | 9.201   | 10.426  | 9.191   | 10.398  | 9.984   | 10.445 | 9.793   |
| MUFA                    | 20.880  | 22.904  | 21.459  | 22.471 | 21.549  | 22.716  | 21.340  | 22.097  | 21.494  | 22.399  | 21.587  | 22.500  | 21.407  | 22.715  | 21.523  | 23.158  | 21.671  | 22.397  | 21.510 | 22.515  |
| PUFA                    | 68.548  | 68.034  | 67.883  | 67.540 | 68.073  | 67.681  | 68.067  | 67.747  | 68.150  | 67.786  | 68.002  | 67.631  | 68.506  | 68.084  | 68.051  | 67.651  | 67.931  | 67.619  | 68.044 | 67.692  |
| MUFA/SFA                | 1.975   | 2.528   | 2.013   | 2.272  | 2.076   | 2.366   | 2.014   | 2.176   | 2.075   | 2.282   | 2.073   | 2.280   | 2.122   | 2.469   | 2.064   | 2.520   | 2.084   | 2.243   | 2.059  | 2.299   |
| PUFA/SFA                | 6.485   | 7.508   | 6.369   | 6.830  | 6.559   | 7.049   | 6.425   | 6.670   | 6.580   | 6.906   | 6.531   | 6.853   | 6.792   | 7.400   | 6.527   | 7.361   | 6.533   | 6.773   | 6.515  | 6.912   |
| PUFA/MUFA               | 3.283   | 2.970   | 3.163   | 3.006  | 3.159   | 2.979   | 3.190   | 3.066   | 3.171   | 3.026   | 3.150   | 3.006   | 3.200   | 2.997   | 3.162   | 2.921   | 3.135   | 3.019   | 3.163  | 3.007   |

SFA: doymuş yağ asitleri, MUFA: tekli doymamış yağ asitleri, PUFA: çoklu doymamış yağ asitleri

Yağ asidi bileşimindeki doymamışlık derecesi, lipit sistemlerinin oksidasyona duyarlılığında önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Nosratpour ve ark., 2017). Ancak oksidasyon sadece çift bağların sayısına değil aynı zamanda bu bağların konjuge olup olmamasına da bağlıdır (Ciemniewska-Żytkiewicz ve ark., 2014). Dolayısıyla, antioksidan katkılı veya katkısız ceviz yağı örneklerinde doymamış yağ asitlerinin azalması beklenir, fakat bu çalışmada bazı doymamış yağ asitlerinin hafifçe olsa da artmış, doymuş yağ asitleri ise azalış göstermiştir. Bu durum, termal oksidasyon etkisi ile lipitlerin yapısında bulunan doymuş yağ asitleri ve esterleri 180°C'nin üzerinde moleküler oksijenin saldırısına uğraması, ortaya çıkan hidroperoksitlerin oluştuğu anda ayrışması ve doymuş aldehitler, semialdehitler ve doymuş mono ve dibazik yağ asitleri oluşturması ile açıklanmaktadır. Oksidatif saldırının yeri tercihen molekülün merkezine doğru gerçekleşir, ancak seçici olarak tek bir karbon atomunda gerçekleşmez. Saf doymuş yağ esterlerinin otoksidasyonundaki başlatma reaksiyonu, 60°C veya altındaki sıcaklıklarda yavaş olmasına karşın, çok küçük miktarlarda peroksitlerin veya doymamışlığın varlığı bile bu esterlerde otoksidatif prosesi başlatmak için gerekli serbest radikalleri sağlamak için yeterlidir. Otoksidize edici doymamış yağ asitlerinin önemli konsantrasyonlarda mevcut olduğu doğal lipit sistemlerinde, şüphesiz doymuş ester üzerinde oksidatif saldırı da meydana gelir. Bu reaksiyonun ürünleri, birincil reaksiyonla karşılaştırıldığında nispeten düşük konsantrasyondadır. Sonuçta oleik, linoleik veya linolenik asitin oksidasyon ürünleri doymuş yağ asitlerinin otoksidasyonunun, oksitlenmiş lipitlerde gözlenen bazı ürünlerin oluşumuna yol açması muhtemel görünmektedir (Brodnitz, 1968).

Benzer şekilde, Li ve ark. (2014) farklı soğuk muhafaza (25, 4.5 ve -27 °C) koşullarında sızma zeytin yağında linoleik asit (18:2) ve linolenik asit (18:3) içeriklerinde azalma ile birlikte oleik asit (18:1) içeriğinde hafif bir artış gözlemlenmiştir.

Javidipour ve ark. (2016) farklı bir diğer çalışmada, MW ısıtma rafine fındık ve soya yağı yağ asitlerinden palmitik (16:0), palmitoleik (16:1) ve stearik (18:0) asiti hafifçe artırmış, oleik (18:1), linoleik (18:2) ve linolenik (18:3) asiti düşürmüştür. Soya yağında ise linoleik (18:2) ve linolenik (18:3) asit miktarı düşerken, oleik asit (18:1) içeriği ise artmıştır. Ayçiçeği yağında ise söz konusu yağ asitlerindeki değişimler istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur (p <0.05). Yukarıda verilen bulgular ve tez

bulguları karşılaştırıldığında uygulanan ısıl işlem tekniğinin yağların yağ asiti kompozisyonu farklı etkileyebildiği fakat bu etkilemenin özellikle ana yağ asitlerinde çok yüksek düzeyde olmadığı izlenimini vermektedir.

Öte taraftan, Savage ve ark. (1999) ransimat değerinin (OSI), linoleik (18:2), eikosenoik asit (20:1) ve cis-vaksenik asit (18.1Δ11) içerikleriyle negatif ilişkili olduğunu rapor etmişlerdir.

Yağ asitlerinin oksidasyon oranları oleik, linoleik ve linolenik asit için sırasıyla 1, 12 ve 25 olarak hesaplanmıştır (Kayahan, 2003). Çizelge 4.17'den görüleceği üzere, ceviz yağında oleik asite kıyasla daha hızlı oksidasyona uğradığı bilinen linoleik ve linolenik asit oranlarının yüksekliği yağın oksidasyona hassasiyetini kullanılan A'a göre farklı etkilemiştir. GA ve NL-YL formülasyonu diğer A'a göre ceviz yağının termal oksidatif stabilitesini daha iyi korumuştur.

SFA, MUFA ve PUFA gibi yağ asitleri grupları ve birbirilerine oranları tüm yağ çeşitlerinde adeta parmak izi olarak kabul edilmektedir, bu yağ asitleri ve oranlarındaki değişimler yağın karşılaştığı uygun olmayan olası depolama koşullarını ve bozulmanın derecesini, yağın kendine özgü kompozisyonun değişip değişmediğini, insan beslenmesi açısından yağın bileşimi ve orjinalliğinin değerlendirilmesi ve kalitesinin belirlenmesini ayrıca hilelerin ortaya çıkarılmasını sağlamaktadır (Şimşek ve Aslantaş, 1999; Kayahan, 2003; Zheng ve ark., 2020). Antioksidan katkılı ceviz yağı örneklerinde doymuş yağ asitleri (SFA), tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) ve çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) termal oksidasyon kararlılığı açısından değerlendirildiğinde, tüm örneklerde SFA ve PUFA (C18:3 trans-linolelaidik asit hariç) azalmış, MUFA (Cis-11-eikosenoik (C20:1) hariç) hafifçe artmıştır. Artışlar ve azalışlar antioksidan ve formülasyonlara göre değişkenlik göstermiş, GA, NL-NY, NE-YE, BHT, NL ve NE katkılı ceviz yağı örneklerinde K, YL ve YE göre daha düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Diğer taraftan MUFA/SFA ve PUFA/SFA oranları antioksidan içermeyen K örneğinde başlangıç koşullarında sırasıyla 1.975 ve 6.485 iken, termal oksidasyonunu sonlandırıldığı 18.gün sonunda en yüksek artış değeri olan 2.528 ve 7.508 değerine ulaşmıştır. Antioksidan etkisi yüksek olan GA'de ise MUFA/SFA ve PUFA/SFA değerleri 0 ve 18.gün sonunda sırasıyla 2.014-2.176 ve 6.425-6.670 arasında

değişmiştir. Diğer antioksidanlar sözkonusu değerler için K ve GA'e ait değerler içerisinde salınım göstermiştir.

PUFA/MUFA oranı ise başlangıçta tüm ceviz yağı örneklerinde (katkılı ve katkısız) 3.135-3.283 arasında değişirken, depolama sonunda azalarak 2.921-3.066 arasında değer almıştır.

Ceviz yağına uygulanmış ön işlemler yağ asitleri miktarını etkileyebilmektedir. Nitekim, Li ve ark. (2023) kavurma işleminin ceviz yağı örneklerinin yağ asitleri üzerine etkilerini inceledikleri çalışmalarında, linoleik (C18:2) (%50.74–62.65), oleik (C18:1) (%13.33–20.88), linolenik (C18:3) (%12.39–17.59), palmitik (C16:0) (%7.08–9.41) ve stearik (C18:0) (%1.22–2.44) yağ asitlerini temel yağ asitleri olarak belirlemişlerdir. Söz konusu çalışmalarında PUFA'ı %68.33-77.06 ile birincil yağ asitleri olarak, ikinci sırada %13.33-20.88 ile MUFA'ı saptamışlardır. Diğer taraftan, ceviz yağı örneklerinde en fazla bulunan linoleik asitin 120°C'de 30 dk kavruktan örneklerde, 150°C'de 30 dk kavruktan örneklere göre daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir.

Ek olarak, ceviz yağının yağ asitleri üzerine mikrodalga ön işleminin (0-4 dk'lık) etkisi, K numunesi ile karşılaştırıldığında oleik asit (18:1) seviyesi yüksek oranda işlenmiş numunede %5.19 oranında artış görülürken, linolenik asit (18:2) seviyesi ise %3.46 oranında azalmıştır ki bu sonuç tez bulguları ile benzerlik göstermektedir. Toplam yağ asitlerine göre doymamış yağ asitlerinin oranında önemli bir değişiklik ( $P > 0.05$ ) gözlenmemiş, dolayısıyla doymamış yağ asitleri üzerine mikrodalga ön işleminin etkili olmadığı bildirilmiştir (Zhou ve ark., 2016).

#### **4.3.9 Antioksidan Katkılı Ceviz Yağlarının L/O, Ln/L ve HOD'nin Değişimi**

Bitkisel yağlarda oksidasyonun etkisini ve hileleri belirlemede kullanılan linoleik/oleik (L/O), linolenik/linoleik (Ln/L) oranları ile hesaplanmış oksidasyon değerlerinin (HOD) (Nosratpour ve ark., 2017; Xing ve ark., 2019; Şimşek ve ark., 2023) antioksidan katkılı ceviz yağı örneklerinde depolamanın 0. ve 18. günlerine ait değişimi Çizelge 4.18'de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.18** Antioksidan Katkılı Ceviz Yağlarının L/O, Ln/L ve HOD'nin Değişimi

| Katkılı ceviz yağı örnekleri | L/O (18:2/18:1) |        | Ln/L (18:3/18.2) |        | HOD   |        |
|------------------------------|-----------------|--------|------------------|--------|-------|--------|
|                              | 0.gün           | 18.gün | 0.gün            | 18.gün | 0.gün | 18.gün |
| <b>Kontrol</b>               | 2.620           | 2.408  | 0.266            | 0.260  | 8.678 | 8.567  |
| <b>BHT</b>                   | 2.550           | 2.448  | 0.253            | 0.251  | 8.536 | 8.477  |
| <b>T</b>                     | 2.558           | 2.437  | 0.248            | 0.244  | 8.534 | 8.452  |
| <b>GA</b>                    | 2.569           | 2.491  | 0.255            | 0.253  | 8.567 | 8.517  |
| <b>NL</b>                    | 2.562           | 2.470  | 0.250            | 0.248  | 8.553 | 8.494  |
| <b>NE</b>                    | 2.552           | 2.461  | 0.247            | 0.244  | 8.518 | 8.458  |
| <b>YL</b>                    | 2.589           | 2.447  | 0.249            | 0.245  | 8.591 | 8.508  |
| <b>YE</b>                    | 2.579           | 2.405  | 0.238            | 0.234  | 8.481 | 8.403  |
| <b>NLYL</b>                  | 2.554           | 2.459  | 0.245            | 0.246  | 8.508 | 8.458  |
| <b>NEYE</b>                  | 2.561           | 2.456  | 0.249            | 0.247  | 8.536 | 8.477  |

Çizelge 4.18 incelendiğinde başlangıçta L/O oranının 2.550-2.620 arasında değişirken, termal oksidasyonunu sonlandırıldığı 18. gün sonunda düşüş gösterdiği ve 2.405-2.491 arasında salınım gösterdiği belirlenmiştir. Termal oksidasyon yağ asitlerinden oleik asidi hafifçe artırırken, aksine linoleik asit miktarını düşürmüştür. Dolayısıyla bu değişimler L/O oranına depolama süresinin sonunda azalış olarak yansımıştır. Azalışlar kullanılan antioksidana göre farklılık göstermiş, GA katkılı ceviz yağında 0 ile 18. gün arasındaki L/O (18:2/18:1) oranları arasındaki fark en az iken, en yüksek fark K örneğinde olmuştur. NL-YL, NL, NE ile NE-YE bitkisel ekstraktlar ve karışımlarının L/O oranlarına ait farklar ise T, YL ve YE göre daha az olmuştur.

Konuyla ilgili olarak, El haouhay ve ark. (2018) artan depolama süresi ile cam ve PET ambalajda depolanmış zeytinyağında O/L oranının düştüğünü, bu düşüşün geçirgenliği olmayan cam ambalajda daha az olduğunu bildirmişlerdir. Şimşek ve ark. (2023) yeşil kahveden elde edilen klorojenik asitin farklı konsantrasyonlarının (%0.0 (K), 0.5 ve 0.75) fındık ezmesinin oksidatif stabilitesini 3 aylık depolama periyodunda belirledikleri çalışmalarında, O/L oranının K'e göre düştüğü, bu azalışın 25 °C ve 40 °C'e göre, 4 °C daha az olduğunu tespit etmişlerdir. Fındık ezmelerinin genelde oksidatif bozulmaya karşı daha kararlı olduğunu, bunun da klorojenik asit katkısı ve kullanılan cam ambalajla ilişkili olduğunu rapor etmişlerdir.

Ln/L (18:3/18.2) oranı ceviz yağının 0. gün örneklerinde 0.242-0.275 arasında değişirken, 18.gün sonunda 0.238-0.266 aralığına kadar azalma göstermiştir. GA katkılı ceviz yağında 0-18. gün arasındaki Ln/L oranlarının farkı en az iken, bunu sırasıyla NL-YL, NE-YE, BHT, NL, NE, T, YL, YE ve K takip etmiştir.

Hesaplanmış oksidasyon değeri (HOD) termal oksidasyon süresi içerisinde azalış gösteren doymamış yağ asitleri üzerinden hesaplandığında, başlangıç değeri olarak 8.481-8.678 arasında, 18. gün sonunda ise 8.403-8.567 arasında daha düşük değer göstermiştir. HOD değerinin depolama başlangıcı (0. gün) ve depolama sonunda (18. gün) gösterdiği fark en düşükten en yüksek değere doğru olmak üzere GA <NL-YL <NE-YE <BHT <NL <NE <T <YL <YE <K şeklinde sıralanmıştır.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, antioksidan olarak nar (*Punica granatum* L.) kabuğu (NE, NL) ve yeşil kahve (*Coffea arabica*) (YE, YL) ile formülasyonlarına (NE-YE, NL-YL) ait toz ve liyofilize metanol ekstraktlarının, ASN, TFM, DPPH-RSA, TEAC, FRAP ve ABTS radikal temizleme aktivitesi değerleri değerlendirildiğinde, antioksidanlar arasında, NL, 55.11 mg/100 g ile en yüksek antosiyanin (ASN) miktarına, 19351 mg GAE/100 g ile toplam fenoliklere (TFM), %84.06 ile DPPH-radikal temizleme aktivitesine (DPPH-RSA) ve 761.6 µg TE/mg ile Trolox eşdeğer antioksidan kapasitesine (TEAC), NL-YL formülasyonu ise 447.43 µg TE/mg ile en yüksek ferrik iyon azaltıcı antioksidan parametresi (FRAP) ve 341.85 µmol TE/g ile ABTS radikal temizleme aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Diğer taraftan araştırmada kullanılan ceviz yağında ortalama toplam tokoferol (TT) miktarı 166 mg/kg, SYA, AS (asitlik sayısı), PS, TBARS, KDE, KTE ve FRI ortalama değerleri ise sırasıyla %0.835, 1.658 mg KOH/g, 0.685 meq O<sub>2</sub>/kg, 0.392 mg/kg, 1.090, 3.619 ve 46.79 olarak belirlenmiştir. Ceviz yağı örneklerinde, toplam tespit edilebilir 10 yağ asidinin, ortalama %52.86'ı oluşturan cis-linoleik asidi (18:2) hakim yağ asidi iken bunu sırasıyla cis-oleik asit (18:1), linolenik asit (18:3), cis-11-eikosenoik asit (20:1), gama-linolenik asit (18:3), trans-linolelaidik asit (18:3) ve palmitoleik asit (16:1) doymamış yağ asitleri takip etmiştir. Ayrıca doymuş yağ asitleri arasında palmitik asit (16:0) ve stearik asit (18:0) en yüksek miktarlarda bulunurken, behenik (22:0) yağ asidi de tespit edilebilir düzeyde olduğu saptanmıştır.

Varyans Analizi sonucuna göre ceviz yağının SYA, PS, TBARS, KDE, KTE ve FRI değerleri üzerine A, DS faktörleri ile AxDS interaksiyonun istatistiki olarak etkili olduğu saptanmıştır (P <0.01). Hızlandırılmış termal oksidasyon sonucu antioksidan katkılı yağ örneklerinde K örneğine göre SYA, PS, TBARS, KDE, KTE ve FRI değerleri nispeten daha az artış göstermiştir.

Hızlandırılmış oksidasyon koşullarının 0. ve 18. gün sonundaki ceviz yağının yağ asitleri bileşimi A çeşidine göre etkilenmiş, palmitik (C16:0), stearik (C 18:0) ve behenik (C22:0) doymuş yağ asitleri (SFA) azalmıştır. Tekli doymamış yağ asitlerinden (MUFA), palmitoleik (C16:1) artarken cis oleik (C18:1) ve cis-11-eikosenoik (C20:1) azalmıştır. Çoklu doymamış yağ asitlerinden (PUFA), trans-



linoleik (C18:3) asit artarken, cis-linoleik (C18:2), gama-linolenik (C18:3) ve linolenik (C18:3) yağ asit ise azalmıştır. Hem artış hem de azalışlar A'a göre farklılık göstermiş, Tüm A'a göre GA ve bitkisel ekstraktlardan NL-YL formülasyonu katkılanmış ceviz yağında yağ asitleri en az sapma gösterirken, K, YE ve YL'de sapmalar nispeten daha yüksek çıkmıştır.

Diğer taraftan OSI, yağ asidi profili, yağ asitlerinin oranı (L/O, Ln/L) ve HOD tüm antioksidanlara göre farklı değişim göstermiş, antioksidan etkisi en yüksek GA'de olurken, bunu, sıralama değişiklik gösterse de genelde NL-YL, NE-YE, BHT, NL, NE, T, YL ve YE antioksidanları takip etmiştir.

Sonuçta doğal antioksidan YE ve YL'nin ceviz yağının termal oksidasyon stabilitesini artırmada BHT gibi sentetik ve T standardı kadar etkili olmadığı, fakat K'e göre nispeten oksidasyon önleme kapasitesine sahip oldukları belirlenmiştir. Diğer taraftan hızlandırılmış oksidasyon (60 °C) koşullarında depolama süresi boyunca GA en etkili antioksidan olurken, bitkisel ekstraktlardan NE, NL ve bunların formülasyonları (NE-YE ve NL-YL) ceviz yağının oksidasyonunu önlemede ve oksidasyona duyarlı birçok farklı gıdada sentetik antioksidanlara alternatif olarak başarıyla kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

Tezde ceviz yağında antioksidan olarak kullanılan yağsız yeşil kahve ekstraktı ve nar kabuğu gibi iki bitkisel ekstraktın antioksidan bileşikler açısından zengin olması ve aynı zamanda bu ekstraktların formüle edilmesinin (NL-YL ve NE-YE) tek başına (NL ve NE) kullanılan ekstraktlara göre oksidatif stabiliteyi korumada etkili olduğu bunun da yapılarında bulunan antioksidan özelliğe sahip bileşiklerin sayısına (tokoferol, antosiyanin, karoten, şekerler, amino asitler, mineraller, organik asitler, fenolikler vs.) ve bu bileşikler arasındaki sinerjistik etkiyle ilişkili olduğu izlenimini vermiştir.

Diğer taraftan yeşil kahveden elde edilen ekstraktların (YL, YE) termal oksidasyonu önlemede muhtemelen yapısında bulunan prooksidan gibi davranan bileşiklerden (fenolik bileşikler, klorofil ve çeşitleri) dolayı nispeten etkisiz kalmıştır. Bu amaçla yapılacak bir sonraki çalışmalarda prooksidan davranan bileşiklerin göz önüne alınarak karışımların oluşturulması, bu tür bileşiklerin

uzaklaştırılması veya antioksidan bileşiklerin saflaştırılarak formülasyonlarda kullanılmasının daha uygun bir çözüm olacağı fikrini vermektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Agregán, R., Munekata, PE., Domínguez, R., Carballo, J., Franco, D. & Lorenzo JM. (2017). Proximate composition, phenolic content and in vitro antioxidant activity of aqueous extracts of the seaweeds *Ascophyllum nodosum*, *Bifurcaria bifurcata* and *Fucus vesiculosus*. Effect of addition of the extracts on the oxidative stability of canola oil under accelerated storage conditions. *Food Research International*, 99, 986-994. <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.11.009>
- Akgül, A. (1993). Baharat bilimi ve teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:15, Ankara, 451 s.
- Aladedunye, FA. (2014). Natural antioxidants as stabilizers of frying oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 688–706. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejlt.v116.6/issuetoc>
- Allam, SSM. & Mohamed, HMA. (2002). Thermal stability of some commercial natural and synthetic antioxidants and their mixtures. *Journal of Food Lipids*, 9(4), 277-293. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4522.2002.tb00226.x>
- AOAC (2000). Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 17th edn, vol 2, issue no. 41
- AOCS (2009). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, “Official method Cc 13c-50: Color spectrophotometric method”, AOCS Press, Champaign, Illinois, USA.
- Ardekani, MRS., Hajimahmoodi, M., Oveisi, MR., Sadeghi, N., Jannat, B., Ranjbar, AM., Gholam, N. & Moridi, T. (2011). Comparative antioxidant activity and total flavonoid content of Persian pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 10 (3), 519-524.
- Bakkalbaşı, E., Menteş Yılmaz, Ö. & Artık, N. (2010). Türkiye’de Yetiştirilen Yerli Bazı Ceviz Çeşitlerinin Fiziksel Özellikleri ve Kimyasal Bileşenleri. *Akademik Gıda*, 8(1), 6-54. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/akademik-gida/issue/55835/764823>
- Baştürk, A., Ceylan, MM., Çavuş, M., Boran, G. & Javidipour I. (2018). Effects of some herbal extracts on oxidative stability of corn oil under accelerated oxidation conditions in comparison with some commonly used antioxidants. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie- Food Science and Technology*, 89, 358-364. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.11.005>
- Bayazit, S., Tefek, H., & Çalışkan, O. (2016). Türkiye’de ceviz (*Juglans regia* L.) araştırmaları. *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 11(1), 169-179.
- Bhardwaj, A., Singh, A., Patnaik, RS. & Bhardwaj, S. (2021). *Juglans Regia* L: A review of its traditional uses phytochemistry and therapeutic applications. *Journal of Pharmaceutical Negative Results*, 14(1), 11-16. <https://doi.org/10.47750/pnr.2023.14.01.003>
- Benzie, IF. & Strain, J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 70-76. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>

- Bharaht, N., Sowmya, NK. & Mehta, DS. (2018). Determination of antibacterial activity of green coffee bean extract on periodontogenic bacteria like *Porphyromonas gingivalis*, *Prevotella intermedia*, *Fusobacterium nucleatum* and *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*: An in vitro study. *Contemporary Clinical Dentistry*, 6(2), 166-169.
- Brodnitz, MH. (1968). Autoxidation of Saturated Fatty Acids. A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 16, 6, 994-999.
- Cemeroğlu, B. (2010). Gıda Analizleri, Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No: 34, 657s., Ankara.
- Coronado-Reyes, JA., Cortés-Penagos, C.De J. & González-Hernández, JC. (2022). Chemical composition and great applications to the fruit of the pomegranate (*Punica granatum*): A review. *Food Science and Technology*, 42, e29420. <https://doi.org/10.1590/fst.29420>
- Ciemniewska-Żytkiewicz, H., Ratusz, K., Bryś, J., Reder, M. & Koczoń, P. (2014). Determination of the oxidative stability of hazelnut oils by PDSC and Rancimat methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118, 875–881 (<https://doi.org/10.1007/s10973-014-3861-9>)
- Çağlarırnak, N. & Ünal, K. (1994). Yeşil kahve tanesinin kavrulması sırasında temel kimyasal bileşenlerinde oluşan değişimler, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 1(40), 43-47.
- Decker, E.A.(1997). Phenolics: Prooxidants or Antioxidants? (Brief Critical Reviews). *Nutrition Reviews*, 55, 11, 396-407 <https://doi.org/10.1111/j.1753-4887.1997.tb01580.x>
- Düzgüneş, O., Kesici, T. & Gürbüz, F. (1987). Araştırma ve Deneme Metotları. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 1021, Ankara, 381s.
- Elfalleh, W., Hannachi, H., Tlili, N., Yahia, Y., Nasri, N. & Ferchichi, A. (2012). Total phenolic contents and antioxidant activities of pomegranate peel, seed, leaf and flower. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6, 4724-4730.
- El-Hadary, AE. & Taha, M. (2020). Pomegranate peel methanolic extract improves the shelf-life of edible-oils under accelerated oxidation conditions. *Food Science & Nutrition*, 8, 1798–1811. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1391>
- El Haouhay, N., Samaniego-Sánchez, C., Asehraou, A., Giménez-Martínez, RJ., Villalón-Mir, M., & López-García de la Serrana, H. (2018). Effects of olive storage and packaging on microbial and fatty acids profiles of olive oil produced in traditional mills in Morocco. *Journal of Material and Environmental Science*, 9(3), 854-863.
- Engin, MS., Kalkan, S. & Otağ, MR. (2019). Goji berry (*Lycium barbarum* L.) meyvesinin farklı çözümlerden elde edilen ekstratlarının toplam fenolik içerikleri ile antioksidan ve antimikrobiyal aktivitelerinin karşılaştırılması. *Anadolu Çevre ve Hayvancılık Bilimleri Dergisi*, 4,3, 359-365. Doi: <https://doi.org/10.35229/jaes.596235>

- FAOSTAT (2021). "Database on Crops, Food and Agriculture Organization of the United Nations [online]", (10 March 2021), Rome, Italy. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>,
- Fardiaz, S. (1995). Antimicrobial activity of coffee (*Coffea robusta*) extract. *ASEA Food*, 10, 103-6.
- Fatima, T., Umbreen, S. & Zameer Hussain, S. (2018). Nutritional and health benefits of walnuts. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 7(2), 1269.
- Fawole, OA., Opara, UL. & Theron, KI. (2012). Chemical and phytochemical properties and antioxidant activities of three pomegranate cultivars grown in South Africa. *Food and Bioprocess Technology* 5, 2934–2940. <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0533-7>
- Franco, D., Pateiro, M., Amado, IR., Pedrouso, ML., Zapata, C., Vázquez, JA. & Lorenzo, JM. (2016). Antioxidant ability of potato (*Solanum tuberosum*) peel extracts to inhibit soybean oil oxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(12), 1891-1902. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500419>
- Frankel, EN. (1980). Lipid oxidation. *Progress in Lipid Research*, 19, 1-22. [https://doi.org/10.1016/0163-7827\(80\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0163-7827(80)90006-5)
- Gülmez, Ö. & Şahin, S. (2019). Evaluation of oxidative stability in hazelnut oil treated with several antioxidants: Kinetics and thermodynamics studies. *LWT*, 111, 478-483. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.077>
- Gutiérrez, F. & Fernández, JL (2002). Determinant Parameters and Components in the Storage of Virgin Olive Oil. Prediction of Storage Time beyond Which the Oil Is No Longer of "Extra" Quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (3), 571-577. DOI: 10.1021/jf0102158
- Iqbal, S., Haleem, S., Akhtar, M., Zia-ul-Haq, M. & Akbar, J. (2007). Efficiency of pomegranate peel extracts in stabilization of sunflower oil under accelerated conditions. *Food Research International*, 41(2), 194-200. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.11.005>
- Iordănescu, OA., Radulov, IP., Buhan, I., Cocan, I., Berbecea, AA., Popescu, I., Poșta, DS., Camen, D. & Lalescu, D. (2021). Physical, nutritional and functional properties of walnuts genotypes (*Juglans regia* L.) from Romania. *Agronomy* 11, 1092. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061092>
- Jabri Karoui, I., Msaada, K., Abderrabba, M. & Marzouk, B. (2016). Bioactive compounds and antioxidant activities of thyme-enriched refined corn oil. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 18(1), 79-91. URL: <http://jast.modares.ac.ir/article-23-6164-en.html>
- Javani-Seraji, S., Bazargani-Gilani, B. & Aghajani, N. (2023). Influence of extraction techniques on the efficiency of pomegranate (*Punica granatum* L.) peel extracts in oxidative stability of edible oils. *Food Science & Nutrition*, 00, 1–12. <https://doi.org/10.1002/fsn3.3244>
- Javidipour, I., Erinç, H., Baştürk, A. & Tekin, A. (2016). Oxidative changes in hazelnut, olive, soybean, and sunflower oils during microwave heating.

- International Journal of Food Properties*, 20(7), 1582–1592.  
<https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1214963>
- John, L., Cornforth, D., Carpenter, CE., Sorheim, O., Pettee, BC. & Whittier, DR. (2005). Color and thiobarbituric acid values of cooked top sirloin steaks packaged in modified atmospheres of 80% oxygen, or 0.4% carbon monoxide, or vacuum. *Meat Science*, 69, 441–449.  
<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2004.08.013>
- Karaca, E. & Aytac, S. (2007). Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(1), 123-131.  
<https://doi.org/10.7161/anajas.2007.22.1.123-131>
- Kayahan, M. (2003). Yağ Kimyası (1. Basım), 220 sayfa, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. ISBN975-7064-76-9, Ankara.
- Kehili, M., Choura, S., Zammel, A., Allouche, N. & Sayadi, S. (2018). Oxidative stability of refined olive and sunflower oils supplemented with lycopene-rich oleoresin from tomato peels industrial by-product, during accelerated shelf-life storage. *Food Chemistry*, 246, 295-304. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.034>
- Khalil, AA., Khan, MR., Shabbir, MA. & Rahman, KU. (2017). Comparison of antioxidative potential and punicalagin content of pomegranate peels. *Journal of Animal and Plant Sciences*, 27(2), 522–527.
- Kıralan, SS. & Kıralan, M. (2017). Soğuk pres ayçiçeği yağının farklı depolama koşullarındaki oksidatif stabilitesi. *Akademik Gıda*, 15(2), 155-162. doi: 10.24323/akademik-gida.333672
- Kodad, O., Estopañán G., Juan, T., Socias i Company, R. & Sindic M. (2016). Genotype and year variability of the chemical composition of walnut oil of Moroccan seedlings from the high Atlas Mountains. *Grasas Aceites*, 67(1), e116. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/gya.0256151>.
- Li, X., Zhu, H., Shoemaker, CF. & Wang, SC. (2014). The effect of different cold storage conditions on the compositions of extra virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 91, 1559-1570.  
<https://doi.org/10.1007/s11746-014-2496-0>
- Li, H., Han, J., Zhao, Z., Tian, J., Fu, X., Zhao, Y., Wei, C. & Liu, W. (2023). Roasting treatments affect oil extraction rate, fatty acids, oxidative stability, antioxidant activity, and flavor of walnut oil. *Frontiers in Nutrition*, 9:1077081. doi: 10.3389/fnut.2022.1077081
- Lee, J., Durst, RW. & Wrolstad, RE. (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 88(5): 1269-1278.
- Luan, Y., Wang, Q., Li, S., Gu, C., Liu, R., Ge, Q., Yu, H. & Wu, M. (2023). Arabic gum grafted with phenolic acid as a novel functional stabilizer for improving the oxidation stability of oil-in-water emulsion. *Food Chemistry: X*, 20, 100974.  
<https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.100974>

- Maleki, MH., Daneshniya M., Latifi Z., Zarrin, YP., Behzadnia, M. & Morakabati, N. (2022). Evaluating the potential of phytochemicals as natural substitute for synthetic antioxidant: A review. *Asian Journal of Research in Biochemistry*, 10(1), 36-62.
- Marmesat, S., Morales, A., Velasco, J., Ruiz-Méndez, MV. & Dobarganes, MC. (2009). Relationship between changes in peroxide value and conjugated dienes during oxidation of sunflower oils with different degree of unsaturation. *Grasas Y Aceites*, 60 (2), 155-160. DOI: 10.3989/gya.096908
- Martínez, ML., Labuckas, DO., Lamarque, AL. & Maestri, DM. (2010). Walnut (*Juglans regia* L.): Genetic resources, chemistry, by products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(12), 1959–1967.
- Martínez, ML., Barrionuevo, G., Nepote, V., Grosso, N. & Maestri, D. (2011). Sensory characterisation and oxidative stability of walnut oil. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(6), 1276-1281. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02618.x>
- Martínez, ML., Penci, MC., Ixtaina, V., Ribotta, PD. & Maestri, D. (2013). Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions. *LWT-Food Science and Technology*, 51(1), 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.10.021>
- Masek, A., Latos-Brozio, M., Kałużna-Czaplińska, J., Rosiak, A. & Chrzescijanska, E. (2020). Antioxidant properties of green coffee extract. *Forests*, 11(5):557. <https://doi.org/10.3390/f11050557>
- Maszewska, M., Florowska, A., Dłużewska, E., Wroniak, M., Marciniak-Lukasiak, K., Żbikowska, A. (2018). Oxidative Stability of Selected Edible Oils. *Molecules*, 23, 1746. <https://doi.org/10.3390/molecules23071746>
- Mateos, R., Uceda, M., Aguilera, MP., Escuderos ME. & Maza GB. (2006). Relationship of Rancimat method values at varying temperatures for virgin olive oils. *European Food Research and Technology*, 223, 246–252. <https://doi.org/10.1007/s00217-005-0185-9>
- Mehari, B., Singh Chandravanshi, B., Redi-Abshiro, M., Combrinck, S., McCrindle, R. & Atlabachew, M. (2021). Polyphenol contents of green coffee beans from different regions of Ethiopia. *International Journal of Food Properties*, 24,1, 17-27. DOI: 10.1080/10942912.2020.1858866
- More, SB., Gogate, PR. & Waghmare, JS. (2022). Bioactives from pomegranate peel and moringa leaves as natural antioxidants for stability of edible oil blends. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 39, 527–538.
- Mphahlele, RR., Fawole, O.A., Makunga, NP. & Opara, UL. (2017). Functional properties of pomegranate fruit parts: influence of packaging systems and storage time. *Food Measure*, 11, 2233–2246. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9608-0>
- Muradoğlu, F., Oguz, HI. & Yildiz, K. (2010). Some chemical composition of walnut (*Juglans regia* L.) selections from Eastern Turkey. *African Journal of Agricultural Research*, 5(17), 2379–2385.

- Mussatto, S., Machado, ES., Martins, S. & Teixeira, J. (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*, 4, 661-672.
- Nosratpour, M., Farhoosh, R. & Sharif, A. (2017). Quantitative Indices of the Oxidizability of Fatty Acid Compositions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(12), 1700203. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700203>
- Oestreich-Janzen, S. (2013). Chemistry of Coffee. In: Reedijk, J. (Ed.) Elsevier Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Waltham, MA: Elsevier. 11-Sep-13 doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.02786-4. (PDF) *Oej-2013-Coffee chemistry-Updated*. Available from: [https://www.researchgate.net/publication/303688512\\_Oej-2013-Coffee\\_chemistry-Updated](https://www.researchgate.net/publication/303688512_Oej-2013-Coffee_chemistry-Updated)
- Okumuş, G., Yıldız, E. & Bayizid, AA. (2015). Doğal Antioksidan Bileşikler: Nar Yan Ürünlerinin Antioksidan Olarak Değerlendirilmesi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 29 (2), 203-214. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/pub/ziraatuludag/issue/24746/261667>
- Olechno, E. & Socha, K. (2019). Impact of brewing methods on total phenolic content (TPC) in various types of coffee. *Molecules*, 25(22), 5274. <https://doi.org/10.3390/molecules25225274>
- Olszowy-Tomczyk, M. (2020). Synergistic, antagonistic and additive antioxidant effects in the binary mixtures. *Phytochemistry Reviews*, 19, 63-103. <https://doi.org/10.1007/s11101-019-09658-4>
- Orak, H.H., Yagar, H. & Isbilir, SS. (2012). Comparison of antioxidant activities of juice, peel, and seed of pomegranate (*Punica granatum* L.) and inter-relationships with total phenolic, Tannin, anthocyanin, and flavonoid contents. *Food Science and Biotechnology*, 21, 373-387. <https://doi.org/10.1007/s10068-012-0049-6>
- Otağ, M.R., Kalkan, S. & Engin, MS. (2021). Trabzon yöresinde yetişen Sibirya kivisi (*Actinidia arguta*) meyvesinin fenolik bileşiklerinin karakterizasyonu ile antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25(3): 362-376. DOI: 10.29050/harranziraat.889594
- Özcan, M. & Akgül, A. (1995). Antioxidant activity of extracts and essential oils from Turkish spices on sunflower oil. *Acta Alimentaria*, 24, 81-90.
- Özcan, M. (2003). Antioxidant activities of rosemary, sage, and sumac extracts and their combinations on stability of natural peanut oil. *Journal of Medicinal Food*, 6(3), 267-270.
- Özkan, G. & Koyuncu, MA. (2005). Physical and chemical composition of some walnut (*Juglans regia* L.) genotypes grown in Turkey. *Grasas Aceites*, 56, 141-146.
- Pan, Y., Zhu, J., Wang, H., Zhang, X., Zhang, Y., He, C., Ji, X. & Li, H. (2007). Antioxidant activity of ethanolic extract of Cortex fraxini and use in peanut oil. *Food Chemistry*, 103(3), 913-918. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.044>



- Poggetti, L., Ferfuaia, C., Chiabà, C., Testolin, R. & Baldini, M. (2018). Kernel oil content and oil composition in walnut (*Juglans regia* L.) accessions from north-eastern Italy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98: 955-962. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8542>
- Pokorný, J. (2007). Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants?. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109, 629-642. DOI 10.1002/ejlt.200700064
- Popovici, C., Capcanari, T., Boaghe, E., Deseatnicova, O. & Reșitca, V. (2012). Effect of nitrogen treatment on quality of cold pressed walnut oil. In: *Modern Technologies in the Food Industry*, Ed. 1, 1-3 noiembrie, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Vol.2, pp. 78-83. ISBN 978-9975-87-428-1.
- Rashid, R., Masoodi, FA., Wani, S.M., Manzoor, S. & Gull, A. (2022). Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from pomegranate peel, their nanoencapsulation and application for improvement in shelf life extension of edible oils. *Food Chemistry*, 385, 132608. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132608>
- Romero, A. & Lopez, A. (2001). Effect of modified atmosphere storage on hazelnut quality. *Journal of Food Processing Preservation*, 25, 309-321.
- Rosa, M., Salces, A., Serra, F., Reniero, F. & Heberger, G. (2009). Botanical and geographical characterization of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): chemometric evaluation of phenolic and methylxanthine contents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 4224–4235.
- Şahin, S., Sayım, E. & Bilgin, M. (2017). Effect of olive leaf extract rich in oleuropein on the quality of virgin olive oil. *Journal of Food Science and Technology*, 54(6), 1721-1728. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2607-7>
- Şimşek, A. & Aslantaş, R. (1999). Fındığın Bileşimi ve İnsan Beslenmesi Açısından Önemi. *Gıda*, 24(3), 209-216.
- Şimşek, A., Çiçek, B. & Turan, E. (2023). The effect of chlorogenic acid from green coffee as a natural antioxidant on the shelf life and composition of hazelnut paste. *European Food Research and Technology*, 249, 2077–2086 <https://doi.org/10.1007/s00217-023-04277-y>
- Sari, HA. & Ekinci, R. (2017). The effect of ultrasound application and addition of leaves in the malaxation of olive oil extraction on the olive oil yield, oxidative stability and organoleptic quality. *Food Science and Technology* 37(3), 493–499. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.22916>
- Saud, S., Salamatullah, AM. (2021). Relationship between the Chemical Composition and the Biological Functions of Coffee. *Molecules*, 26(24),7634. <https://doi.org/10.3390/molecules26247634>
- Savage, GP., Dutta, PC. & McNeil, DL. (1999), Fatty acid and tocopherol contents and oxidative stability of walnut oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76: 1059-1063. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0204-2>
- Shahidi, F. (2000). Antioxidants in food and food antioxidants. *Nahrung*, 44, 158-163.

- Sharma, S., Cheng, SF., Bhattacharya, B. & Chakkaravarthi, S. (2019). Efficacy of free and encapsulated natural antioxidants in oxidative stability of edible oil: Special emphasis on nanoemulsion-based encapsulation. *Trends in Food Science and Technology*, 91, 305-318. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.030>
- Shaygannia, E., Bahmani, M., Zamanzad, B. & Rafieian-Kopaei, M. (2016). A Review Study on *Punica granatum* L. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, 21(3), 221-227. DOI: 10.1177/2156587215598039
- Sherwin, ER. (1978). Oxidation and Antioxidants in Fat and Oil Processing. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 55, 809-814.
- Shimizu, GD., Vidal, TCM., Junior, WAR., Ribeiro, LTM., Castilho, ÍM., Gonçalves, LSA. & Silva, JB. (2023). Antioxidant activity and chemical composition from different parts of pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars. *Scientific Electronic Archives*, 16(4), 9-14. DOI: <https://doi.org/10.36560/16420231675>
- Silva, S., Costa, EM., Calhau, C., Morais, RM. & Pintado, ME. (2017). Anthocyanin extraction from plant tissues: A review, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57,14, 3072-3083, DOI: 10.1080/10408398.2015.1087963
- Singh, JP., Kaur, A., Shevkani, K. & Singh, N. (2016). Composition, bioactive compounds and antioxidant activity of common Indian fruits and vegetables. *Journal of Food Science and Technology*, 53, 4056–4066. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2412-8>
- Singh, B., Singh, JP., Kaur, A. & Singh, N. (2018). Phenolic compounds as beneficial phytochemicals in pomegranate (*Punica granatum* L.) peel: A review. *Food Chemistry*, 261, 75-86. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.039>
- Symoniuk, E., Ksibi, N., Wroniak, M., Lefek, M. & Ratusz, K. (2022). Oxidative stability analysis of selected oils from unconventional raw materials using rancimat apparatus. *Applied Sciences*, 12(20), 10355. <https://doi.org/10.3390/app122010355>
- TGK (2008). Türk Gıda Kodeksi. Renklendiriciler ve Tatlandırıcılar Dışındaki Gıda Katkı Maddeleri Tebliğinde Değişiklik Yapılması Hakkında Tebliğ (Tebliğ No: 2008/69), Tarım ve Köyişleri Bakanlığı.
- TGK (2012). Türk Gıda Kodeksi. Bitki Adı İle Anılan Yağlar Tebliği (Tebliğ No: 2012/29), Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/04/20120412-7.htm> (Erişim 2024)
- Topkafa, M. (2020). Application of the central composite design and response surface methodology for investigation of induction time, conjugated diene, conjugated triene and trans fatty acid content of corn oil enriched with carotenoids. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17, 3383–3392. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-01996-x>
- Trandafir, I., Cosmulescu, S., Botu, M. & Nour, V. (2016). Antioxidant activity, and phenolic and mineral contents of the walnut kernel (*Juglans regia* L.) as a

- function of the pellicle color. *Fruits*, 71(3), 177–184  
<https://doi.org/10.1051/fruits/2016006>
- Uçan Türkmen, F., Sarıgüllü Önalın, FE. & Mercimek Takcı, HA. (2022). Nar kabuklarının su ve metanol ekstraktlarının antioksidan ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi. *Akademik Ziraat Dergisi*, 11 (2), 363-372. DOI: 10.29278/azd.943722
- Uçak, İ. (2018). Propolis ekstrakti ile zenginleştirilmiş balık yağında lipit oksidasyonu düzeyinin belirlenmesi. *Gıda*, 43 (3), 523-532 doi: 10.15237/gıda.GD18031
- Uzunova, GP., Perifanova-Nemska, M., Stojanova, M. & Gandev, S. (2015). Chemical composition of walnut oil from fruits on different years old branches. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 21, 494-497.
- Valentaõ, P., Fernandes, E., Carvalho, F., Andrade, PB., Seabra, RM. & Bastos ML. (2002). Antioxidative properties of cardoon (*Cynara cardunculus* L.) infusion against superoxide radical, hydroxyl radical and hypochlorous acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4989-4993.
- Xing, C., Yuan, X., Wu, X., Shao, X., Yuan, J. & Yan, W. (2019). Chemometric classification and quantification of sesame oil adulterated with other vegetable oils based on fatty acids composition by gas chromatography. *LWT – Food Science and Technology*, 108, 437-445.  
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.085>
- Wang, Y., Liu, Y., Xiaohua, Y., Kailiang, W., Yongqing, C., Chengcai, Z., Jun, C. & Huadong, R. (2024). Oxidation stability of seed oils from four woody oil plant species. *CyTA - Journal of Food*, 22 (1). doi:10.1080/19476337.2023.2285839.
- Wei, F. & Tanokura, M. (2015). Organic Compounds in Green Coffee Beans (Chapter-17), in *Coffee in Health and Disease Prevention*, pp 149-162. 10.1016/B978-0-12-409517-5.00017-6
- Wong, ML., Timms, RE. & Goh, EM. (1988). Colorimetric determination of total tocopherols in palm oil, olein and stearin. *JAACS*, 65(2), 258-261.
- Yalçın, H. (2011). Antioxidative effects of some phenolic compounds and carotenoids on refined hazelnut oil *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 6, 353–358. DOI 10.1007/s00003-010-0644-5
- Yulia, M., Analianasari, A., Widodo, S., Kusumiyati, K., Naito, H., & Suhandy, D. (2022). The authentication of Gayo Arabica green coffee beans with different cherry processing methods using portable LED-based fluorescence spectroscopy and chemometrics analysis. *Foods*, 12(23), 4302.  
<https://doi.org/10.3390/foods12234302>
- Yurdunuseven Yıldız, A. & Karaca, H. (2021). Comparison of the oil quality of light and dark walnuts under different storage conditions. *Journal of Oleo Science*, 70(5), 615-632. <https://doi.org/10.5650/jos.ess20266>
- Zarei, M. Azizi, M. & Zeinolabedin, BS. (2011). Evaluation of Physicochemical Characteristics of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Fruit during Ripening. *Fruits*, 66, 121-129.

- Zheng, Y., Wu, S., Wang, R. Wu, Y., Zhang, W., Han, Y., Tang, F., Shen, D. & Liu, Y. (2020). Analysis and correlationship of chemical components of various walnut (*Juglans regia* L.) cultivars. *Food Measure*, 14, 3605–3614 <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00603-0>
- Zhou, Y., Fan, W., Chu, F. & Pei, D. (2016). Improvement of the Flavor and Oxidative Stability of Walnut Oil by Microwave Pretreatment. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93, 1563–1572. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2891-9>
- Zhou, Y., Fan, W., Chu, F., Wang, C. & Pei, D. (2018). Identification of volatile oxidation compounds as potential markers of walnut oil quality. *Journal of Food Science*, 83(11), 2745-2752. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14342>
- Zhu, M., Long, Y., Ma, Y., Chen, Y., Yu, Q., Xie, J., Li, B. & Tian, J. (2021). Comparison of chemical and fatty acid composition of green coffee bean (*Coffea arabica* L.) from different geographical origins. *LWT*, 140, 110802. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110802>
- Zuorro, A. & Lavecchia, R., (2012). Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. *Journal of Cleaner Production*, 34, 49-56.

## ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler |  |
|------------------|--|
| Adı Soyadı       | Elçin Eren MERABA  |
| Doğum Yeri       |  |
| Doğum Tarihi     |  |
| Uyruğu           | <input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer: |
| Telefon          |  |
| E-Posta Adresi   |  |
| Eğitim Bilgileri |  |
| Lisans           |  |
| Üniversite       | Uludağ Üniversitesi  |
| Fakülte          | Ziraat Fakültesi   |
| Bölümü           | Gıda Mühendisliği Bölümü   |
| Mezuniyet Yılı   | 07.03.2002   |
| Yüksek Lisans    |  |
| Üniversite       | Ordu Üniversitesi  |
| Enstitü Adı      | Fen Bilimleri Enstitüsü  |
| Anabilim Dalı    | Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı  |
|                  |  |