



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ENZİM VE SONİKASYON UYGULANMIŞ
AYÇİÇEK YAĞLARININ FİZİKO-KİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Nida KÖSE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Nida KÖSE tarafından hazırlanan “Enzim ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ayçiçek yağının fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Unvanı Adı SOYADI

.....

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN

.....

Üye

Prof.Dr. Mustafa KARAKAYA

.....

Üye

Prof.Dr. Ramazan ŞEVİK

.....

Üye

Unvanı Adı SOYADI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.
FBE Müdürü

Bu tez çalışması SÜ-BAP tarafından 19201031 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Nida KÖSE

Tarih: 07.04.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ENZİM VE SONİKASYON UYGULANMIŞ AYÇİÇEK YAĞLARININ FİZİKO-KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Nida KÖSE

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN

2021, 46 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa KARAKAYA
Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN
Prof. Dr. Ramazan ŞEVİK

Bu çalışmada, öğütülmüş ham ve kavrulmuş ayçiçeği çekirdeklerinden Enzim ekstraksiyon (proteaz ve hemiselülaz enzimleri) ve sonikasyon uygulanmış ayçiçeği yağlarının asitlik değeri, peroksit sayısı, yağ içeriği, antioksidan aktivite, toplam fenol, yağ asidi bileşimi, tokoferol, vizkozite, toplam karotenoid ve fenolik bileşenler tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre enzim kullanımı ($p<0.01$) yağın fizikokimyasal ve biyoaktif özellikleri üzerine önemli farklılıklar meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Enzim ekstraksiyon yönteminde en yüksek serbest yağ asidi içeriği %2 konsantrasyondaki proteaz enzim ilavesi olmuştur ve %17.50 olarak tespit edilmiştir. Enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinin antioksidan aktivitesi ($p<0.01$) üzerine önemli farklılıklar meydana getirdiği gözlemlenmiştir. İki farklı ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçeği yağlarının antioksidan aktivitesi 0.47-17.60 $\mu\text{g/ml}$ değerleri aralığında ölçülmüştür. Her iki uygulamada oleik ve linoleik yağ asitleri, dominant yağ asitleri olarak belirlenmiştir. Alfa tokoferol içeriği 11,25-345.00 mg/100g aralığında ölçülmüştür. Her iki ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçeği yağlarının toplam fenol içeriği 0.5-12.99 mgGAE/100g seviyesinde tespit edilmiştir. Aynı zamanda ayçiçeği yağlarında toplam on altı çeşit fenolik madde tespit edilmiştir. Ayçiçeği ekstraksiyon yöntemleri arasında en uygun olanı enzimatik ekstraksiyon olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ayçiçekyağı,enzim ekstraksiyon,ultrasonik ekstraksiyon

ABSTRACT

MS

DETERMINATION OF SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ENZYME AND SONICATED SUNFLOWER OILS

Nida KÖSE

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE FOOD
ENGINEERING

Advisor:
2021, 46 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa KARAKAYA
Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN
Prof. Dr. Ramazan ŞEVİK

In this study, sunflower oils obtained by enzyme extraction (protease and hemicellulase enzymes) and ultrasonic extraction methods from ground raw and roasted sunflower seeds acidity value, peroxide number, oil content, antioxidant activity, total phenol, fatty acid composition, tocopherol, viscosity, total carotenoid and phenolic components were determined. According to the results, it was observed that the use of enzymes ($p < 0.01$) caused significant differences on the physicochemical and bioactive properties of the oil. In the enzyme extraction method, the highest free fatty acid content was 2% protease enzyme addition and was determined as 17.50%. It was observed that enzyme extraction and ultrasonic extraction methods made significant differences on antioxidant activity ($p < 0.01$) and the antioxidant activity of sunflower oils obtained by two different extraction methods was measured in the range of 0.47-17.60 $\mu\text{g} / \text{ml}$. In both applications, oleic and linoleic fatty acids were determined as the dominant fatty acids. The alpha tocopherol content has been measured in the range of 11.25-345.00 mg / 100g. The total phenol content of sunflower oils obtained by both extraction methods was determined at the rate of 0.5-12.99 mgGAE / 100g. Additionally, a total of sixteen types of phenolic substances were detected in sunflower oils. The most suitable method of sunflower extraction was determined as enzymatic extraction.

Keywords: Enzyme extraction, sunflower oil, ultrasonic extraction

ÖNSÖZ

Yüksek lisans süresince tezimin tüm aşamalarında bana inanarak verdiği güven ve bilgi birikimleriyle desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Musa ÖZCAN'a ve bu yolda attığım her adımda yardımcı olarak bana yol gösteren değerli hocam Dr. Nurhan USLU' ya teşekkür ederim.

Bu süreçte her koşulda yanımda olarak maddi mânevi desteğini esirgemeyen, kendimi geliştirmeme olanak sağlayan sevgili eşim Mevlüt KÖSE'ye; bu yaşıma kadar sevgi ve şefkatle beni büyüten, her türlü imkânı sunarak meslek sahibi olmama vesile olan ailem Duran İMAMOĞLU, Safiye İMAMOĞLU ve Şerife İMAMOĞLU'na, kıymetli dostum Gıda Müh. Esra ERTÜRK olmak üzere tezimde emeği geçen tüm ailem ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Nida KÖSE
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Üzerine Yapılmış Çalışmalar	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	10
3.1. Yöntem.....	10
3.1.1. Kavurma İşlemi.....	10
3.2.1. Enzim Ekstraksiyon Yöntemi	10
3.2.2. Ultrasonik Yöntem.....	11
3.2.3. Asitlik tayini	11
3.2.4. Peroksit tayini	11
3.2.5. Antioksidan aktivite	11
3.2.6. Karotenoid tayini	12
3.2.7. Tokoferollerin belirlenmesi	12
3.2.8. Toplam fenol içeriği.....	12
3.2.9. Fenolik bileşiklerin belirlenmesi	12
3.2.10. Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi	13
3.2.11. Viskozite tayini	13
3.2.12. İstatiksel analiz	13
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	14
4.1. Serbest Yağ Asitleri, Peroksit Sayısı ve Viskozite Analiz Sonuçları	14
4.2. Tokoferol Analiz Sonuçları	20
4.3. Antioksidan Aktivite, Karotenoid İçeriği ve Toplam Fenol İçeriği.....	23
4.4. Yağ Asidi Bileşimi.....	29
4.5. Fenolik Bileşen Tayini.....	33
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
5.1 Sonuçlar	39
KAYNAKLAR	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

G	: Gram
Kg	: Kilogram
meq	: Miliekivalan
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
V	: Hacim
μ	: Mikron
μ l	: Mikrolitre
μ g	: Mikrogram
%	: Yüzde
°C	: Derece
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
δ	: Teta
s	: Saniye
Pa	: Pascal

Kısaltmalar

AOCS	: Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
DPPH	: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
FC	: Folin ciocaltea
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
KH_2PO_4	: Potasyum dihidrojen fosfat
KOH	: Potasyum hidroksit
LDL	: Low density lipoprotein
Na_2HPO_4	: Disodyum hidrojen fosfat

1. GİRİŞ

Ayçiçeği (*Helianthus annuus*) çiçekli bitkilerin en geniş familyalarından biri olan Asteraceae (Compositae) familyasındandır. Maryland Üniversitesi'nden James L. Reveal'a göre bu familyanın yaklaşık 24000 türü ve 1550 cinsi vardır. *Helianthus* Yunanca'da helios yani güneş anlamına, *anthus* ise çiçek anlamına gelmektedir. Ayçiçeği dik, büyük, sarı başlı, çekirdekleri yenilebilen çerez ve yağ üretimi için kullanılabilen bir bitki türüdür. Sapı genelde 3 m'ye kadar uzayabilir. Baş kısmı 30 cm çapa sahip olabilir. Ayçiçekleri $2n=34$ kromozomludur (El Bassam, 2010).

Ayçiçeği yüksek ve düşük sıcaklıklara gelişme dönemine bağlı olarak oldukça toleranslıdır. Tohumlarının en iyi çimlenebilmesi için 8-10 °C'lik toprak sıcaklığına ihtiyaç duyar. Ayçiçeği fideleri kotiledon devresinde -4 °C sıcaklığa kadar dayanabilir. Ayçiçeği için en iyi yetiştirme sıcaklıkları 21 ile 24 °C arasındadır. Genellikle vejetatif dönemde serin, generatif dönemde ise açık ve güneşli havalar istemektedirler (Süzer, 2010).

Yağlık ayçiçeği tipleri genelde siyah renkli, ince kabuklu ve linoleik ve oleik yağ asitleri içeren tiplerdir. Yağ içerikleri genelde % 35-45 arasında değişir. % 45 'ten yüksek oranda olanları da bulunmaktadır. Ayçiçeği yağı, yağ oranı %39-45 arasında değişen *Helianthus annuus* bitkisinin tohumlarından elde edilen bir yağdır. Dünyada ayçiçeği ekimi yapılan başlıca ülkeler; Rusya, Ukrayna, Arjantin, Macaristan, Fransa, İspanya, Hindistan ve Türkiye'dir. Türkiye'de özellikle Marmara bölgesinde ve Trakya kısmında ayçiçeği tarımı önemli bir yer tutmaktadır. Türkiye'de fiyatının düşüklüğü ve üretim açısından fazlalığı nedeniyle en çok tercih edilen yağlardan biri olan ayçiçek yağı, dünya sıralamasında ise soya ve palm yağından sonra en çok üretilen ve tüketilen üçüncü yağ olduğu bilinmektedir (Tosun, 2003).

Ayçiçeği, dünyada ve Türkiye'de en önemli yağ bitkilerinden biridir ve Türkiye'de çoğunlukla yağlık olarak yetiştirilir. Dünya ayçiçeği üretimi son yıllarda 23 milyon ton civarında olup, Türkiye üretimde ve ekim alanlarında ilk on ülke arasında yerini almaktadır. Türkiye'de yağlık ayçiçeği üretimi, genelde Trakya-Marmara Bölgesinde yoğunlaşmış iken, çerezlik üretimi ise, genellikle İç ve Doğu Anadolu Bölgesinde, diğer bölgelerde ise az miktarda ekimi yapılmaktadır (Morrison ve ark, 1984).

Bitkisel yağlar mekanik presleme ve solvent ekstraksiyon yöntemi gibi geleneksel yöntemlerle üretilirler. Çözücü olarak genelde n-Hekzan kullanılır.

n-Hekzan ile ekstraksiyon yöntemlerinde çok yüksek yağ verimi elde edildiği rapor edilmiştir. Fakat organik bir çözücü olan n-Hekzan toksik bir madde olup ve patlayıcı özelliği bulunmaktadır. Ayrıca bir diğer zararlı özelliği ise atmosfere zehirli uçucu madde salınımı yapar. Böyle zararlı bir maddenin kullanımını durdurmak ve çevre dostu, güvenli ve yüksek verimde yağ elde edebilmek amacıyla sulu ve enzim katkılı sulu ekstraksiyon yöntemine yönelim gerçekleştirilmiştir (Özgün, 2011).

Bu çalışmada, ham ve kavrulmuş ayçiçeği çekirdeklerinden yağ eldesinde kullanılan farklı konsantrasyonlarda enzim ekstraksiyon (1.0, 1.5 ve 2.0%) (proteaz ve hemiselülaz) ve Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle Ayçiçek yağı elde edilmiştir ve yağların asitlik değeri, peroksit sayısı, yağ içeriği, antioksidan aktivite, toplam fenol, yağ asidi bileşimi, tokoferol, vizkozite, toplam karotenoid ve fenolik bileşenler üzerine ekstraksiyon tiplerinin etkisi araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ayçiçeği yaklaşık 150-200 cm boya sahip uzun bir bitkidir. Bitkinin boyu iklim ve toprak koşullarına bağlı olup, kuraklık veya besin elementlerinin eksik olması durumunda önemli ölçüde azalış göstermektedir. Uzun boyun en önemli avantajlarından biri verimi pozitif yönde etkilemesidir ve pek çok çalışmada boy uzunluğu önemli bir verim kriteri olarak belirtilmiştir (Kaya ve ark, 2012).

Ayçiçeği hem derin hem de geniş yayılım gösteren karakterize bir kök sistemine sahiptir ve bu durum su ve besin maddesi alımı açısından oldukça kolaylık sağlar. Yaprak gelişimi ile karşılaştırıldığı zaman ayçiçeğinde kök sisteminin büyümesi daha hızlıdır ve herhangi bir sınırlayıcı faktör bulunmadığı zaman kökler suya ulaşabilmek için 3 metreden daha derinlere kadar uzayabilmektedir. Su ve besin maddesi emilimi ise kök sisteminin yapısı (sayısı ve uzunluğu) ile yakından ilişkilendirilebilir (Debaeke ve ark., 2017).

Ayçiçeğinde üretim artışını, ekim alanı ve birim alan verimindeki artışla gerçekleştirebiliriz. Bugün ülkemizde toplam ayçiçeği ekiliş alanlarının yaklaşık % 75.9'u Trakya ve Marmara Bölgesinde yer almakta olup, yurt içi sıvı bitkisel yağ tüketimi içinde ayçiçeği yağının payı yaklaşık % 85'ler civarındadır. Bu bölgemizde ekiliş alanları sınıra dayanmıştır. Ancak ekim alanını artırmada ana ve ikinci ürün tarımı olarak GAP ve Akdeniz bölgeleri ile Geçit bölgelerimiz potansiyel olarak görülmektedir. Ayçiçeğinin morfolojik özellikleri (boy, çap, çekirdek boyutu, yağ içeriği gibi) çoğunlukla toprak yapısına bağlıdır. Ayçiçekleri, deniz seviyesinde ve 3.000 m yüksekliğe kadar değişik birçok bölgede yetişir. Olgunluk çağında, bu bitkilerin çeşitli fenotipik varyasyonları bulunur. Boyları 1-4 m arasında değişir fakat genellikle 1.6 m'dir. Dallı veya dalsız olduğu gibi pürüzsüz veya tüylü olabilir. Yaprakları genelde oval şekildedir. 5-35 cm genişlikte ve 10-50 cm uzunlukta olabilir. Sapın çapı 0,5 ile 10 cm arasında değişir. Yaprakları kalp şeklinde, genellikle kısadır. Güçlü tüyleri vardır. 3 ana damar bulunan tüy yapraklara sahiptir. Bir ayçiçeğinde ortalama 12-40 adet yaprak bulunur. Kökleri; şartlarda uygunluk sağlandıysa 5 m derine kadar inebilir fakat çok az derine nüfuz etme gücü vardır (OECD, 2006).

Ayçiçeği toplam yetişme sürecinde 500-600 mm'lik yağışa ihtiyaç duyar. Çiçeklenme öncesi ve sonrasındaki 20 gün, su ihtiyacı bakımından en önemli dönem olduğu belirtilmiştir. Bu dönemlerde bitkinin su stresine maruz kalması durumunda

verim olumsuz yönde etkilenmektedir. Ayçiçeğinin su kullanım etkinliği, % 20'sini çimlenmeden tabla oluşumu arasındaki evrede, % 60'ını çiçeklenme ve tabla oluşumu evrelerinde ve geri kalan % 20'lik kısmını ise yağ dolum evresinde belirlenmiştir (Sabah, 2010).

Hasatın fizyolojik olgunlaşmanın ötesinde gecikmiş olması, ayçiçeği tohumlarının yağ içeriğini oldukça düşürdüğü bildirilmiştir (OECD, 2006).

Ayçiçeği tohumlarının toprak tuzluluğundaki artışı, yağ içeriğini azaltmıştır (Raju ve Ranganayakulu, 1978). Ayçiçeği tohumlarının yağ içeriği tohum gelişimi süresince sıcaklıktan önemli bir şekilde etkilenmiştir. Yüksek sıcaklıklar altında gelişen tohumun yağ içeriği düşük , daha düşük sıcaklıklarda ise yağ içeriği daha fazladır. Tekli ve çoklu doymamış yağ oranı yüksek, doymuş yağ oranı ise düşüktür (Echarte ve ark., 2013).

Ayçiçeği tohumlarının ortalama bileşiminde %37 ham yağ, %24 ham protein, %4 ham kül, %28 selüloz, %28 azotsuz öz madde ihtiva etmektedir. Yağlık ayçiçeği çeşitleri genelde siyah renklidir. Kabukları ince, linoleik ve oleik yağ asitleri içeren çeşitleridir (Tosun, 2003).

Tohum ve kabuktan oluşan ayçiçeği akenleri, kolza ve soyadan daha yüksek yağ içeriğine (%44) sahiptir ve tohumlarında %18 protein, %15 selüloz, %9 su ve %9 karbohidrat içeriği ile %14 mineral bulunmaktadır (Andrianasolo ve ark., 2016). Bunun yanı sıra ayçiçeğinde ortalama tokoferol içeriği 700-1000 mg/kg'dır. Bu tokoferol içeriğinin %90'nı α -tokoferol oluşturmaktadır (Kaya, 2016).

Ayçiçeği 6 makroelement (N, P, K, Ca, Mg ve S) ile 7 mikro elemente (Fe, Mn, Zn, Cu, B, Cl ve Mo) ihtiyaç duymaktadır. Bu elementlerin alımı toprak su içeriği, elementlerin toprakta yarayışlılığı (pH 6.5-7.5) ve kökün durumu ile ilişkilidir (Kaya ve ark., 2012).

Ayçiçek yağı soluk sarı renkte bir sıvıdır. Hoşa giden tadı, aroması ve kokusu vardır. Tekli ve çoklu doymamış yağ asidi açısından yüksek, doymuş yağ asidi bakımından düşüktür (Padley, 1997).

Doğal ve sağlıklı olan ayçiçek yağı, ayçiçeği tohumlarından elde edilir. Ayçiçeği tohumu yaklaşık %70 düzeyinde çoklu doymamış linoleik asit (C18:2) ve %20 seviyesinde de tekli doymamış yağ asidi olan oleik asit (C18:1) içerir. Çevresel koşullara bağlı olarak yağ asitlerinin miktarları değişkenlik gösterse de, tohumdaki yağ

içeriğinin yaklaşık %90'ını oleik ve linoleik asittir. Geriye kalan %10'luk kısmını ise; palmitik asit (C16:0) ve stearik asit (C18:0) oluşturmaktadır (Kaya, 2016).

Ayçiçek yağı % 15 doymuş, % 85 doymamış yağ asidi içermekte, doymamış yağ asitlerinin % 14-43'nü oleik asit, % 44-75'ini linoleik, en fazla % 0.7'ini de linolenik asit oluşturmaktadır. Ayçiçek yağı; % 0.025-0.31 hidrokarbonlar, % 0.542-0.584 steroller, % 0.008-0.044 vakslar olmak üzere, sabunlaşmayan maddeleri içermektedir (Anand ve Chandra, 1979).

Çizelge 2.1. Ayçiçek yağının bazı karakteristik özellikleri (Özgün, 2011)

Özellikler	Değerler
Özgül ağırlık (25 °C)	0.915-0.919
Kırılma indeksi (25 °C)	1.472-1.474
İyot sayısı	125
Sabunlaşma sayısı	188-194
Sabunlaşmayan madde (%)	1.50

Ayçiçeği yağının kalitesi genellikle, içerdiği oleik asit açısından değerlendirilir. İçerdiği oleik yağ asidi nedeniyle hem yenilebilir yağ olarak hem de biyodizel üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır (Echarte ve ark., 2013). Oleik asit içeriğine göre 3 tip ayçiçek yağı vardır. Bunlar, standart (linoleik), orta oleik ve yüksek oleik asit içeren ayçiçek yağlarıdır. Bu yağların oleik asit içerikleri standart %14-39, orta oleik asit % 42-72, yüksek oleik % 75-91 düzeyindedir (Zheljazkov ve ark., 2011).

Warner ve ark. (2003) standart ayçiçeği yağında % 48,3-74 arasında linoleik (18:3) asit olduğunu bildirmişlerdir. Linoleik asidin ardından % 14-39 oleik asit izlemiştir. Eser düzeylerde ise Palmitik (16:0), stearik (18:0), behenik (22:0), araşidik (20:0), palmitoleik (16:1) ve miristik asit (14:0) içerikleri tespit edilmiştir.

NuSun yani orta oleik asitli ayçiçeği yağı, bitki genetikçisi Jerry F. Miller ve biyokimyager Brady. A Vick tarafından 1995'te Northern Crop Science laboratuvarında geliştirilmiş bir orta oleik asitli ayçiçeğinden elde edilen yağ türüdür. Ticari olarak üretimi 1997-1998'de başlamıştır. Orta oleik asitli ayçiçeği yağının 2 önemli avantajı vardır. Bunlardan birincisi kızartma yağının endüstriyel uygulamalarında hidrojenasyona gerek kalmaması, ikincisi ise genetik modifiye olmamış bitkilerden üretilmesidir (Kiatsrichart ve ark., 2003).

Oleik asidin yüksek seviyede olması oldukça avantajlı bir durumdur. Orta oleik asitli ayçiçek yağlarının, diğer yağlardan ayrılan en önemli özelliği, kızartma yağı olarak kullanılabilmesi ve daha ucuz olmasıdır. Orta oleik asit içeren yağlar standart ve yüksek oleik asitli yağlara göre tercih sebebidir. Çünkü standart ayçiçeği yağına göre daha sağlıklıdır ve yüksek oleik asitli ayçiçeği yağında olduğu gibi tamamen genetiğiyle oynanmamıştır. Diğer bir sebebi ise daha ucuz olmasıdır (Kleingartner, 2002). Oleik asidin yüksek oksidatiflik performansı, düşük stearik asit ve çoklu doymamış yağ asidi miktarı, bu yağı kozmetik, ilaç, deterjan, yüzey aktif madde ve kimyasal sentez gibi endüstriyel uygulamalar için uygun hale getirdiği gözlemlenmiştir (Mohamed ve ark., 2006; Smith ve ark., 2007). Oleik asitçe zengin ayçiçeği yağları LDL (Low Density Lipoprotein)'yi ve kolesterolü düşürerek, koroner kalp rahatsızlıklarını azaltma etkisi vardır (Flagella ve ark., 2002).

Yağlı tohumlardan elde edilen yağlar, kullanıma bağlı olarak yenilebilir ve yenilemeyen yağ olarak iki'ye ayrılırlar. Ayçiçek yağının her iki alanda da kullanımı gerçekleştirilmektedir. Yenmeyen yağ asidi çeşidine örnek olarak biyodizel üretiminde kullanılması verilebilir. Biyodizeller çevre dostu ve ekonomiktir. Fakat, ayçiçek yağının temel kullanım alanı yağ sektörüdür. Ayçiçek yağları E vitamini yönünden oldukça zengindirler. Ayçiçeğin kabuk kısmı küspe eldesinde önemli bir yer tutar. Ayçiçeğinin kabuk kısmından elde edilen bu küspe zararsız olduğu için yem, etil alkol, boya malzemesi gibi birçok alanda kullanılırlar. Ayçiçek yağı üretiminde çözgen ekstraksiyonu işleminden sonra elde edilen yağsız küspe yan ürün olarak hayvan yemi üretiminde kullanılmaktadır. Ayçiçeği küspesinin değerli bir yan ürün olmasının sebebi oldukça yüksek protein içermesidir. Ayçiçeği tohumlarının yağ içeriği, tohumdaki kabuğun oranına bağlıdır. Anand ve Chandra (1979), kabuk kalınlıkları ve yağ içeriği arasında negatif korelasyon gözlemlemiştir.

Sıvı olarak ve margarin hammaddesi katı yağ üretiminde yaygın kullanım alanı bulan ayçiçek yağı; açık sarı renkli, rafine edilerek kullanılabilen bir yağdır (Morrison ve ark., 1984).

Bhattacharya ve ark. (1982), ayçiçeği tohumu Kasım ayının 4. haftasında ekildiğinde yağ içeriğinin en yüksek , Haziran ayının 1.haftasında ekildiğinde ise yağ içeriğinin en düşük düzeyde kaldığını bildirmişlerdir.

Proteazlar, endüstriyel pazarda oldukça büyük bir yere sahiptirler. Proteaz enzimleri, deri, et, süt, ilaç, bira, fotoğraf, organik sentezlerde ve atıkların muamelesinde kullanılmaktadır (Aslan ve Körlü, 2009). Bu enzim üzerine yapılan çalışmalar, proteaz enziminin aktif olarak pH 4 ile 9 aralığında, sıcaklık olarak ise 10 – 70° C arasında çalıştığını göstermiştir (Kaymak ve Aksöz, 2005 ; Aslan ve Körlü, 2009).

Hemiselülaz grubu enzimler, ayrıştırdıkları substrata göre isimlendirilirler. Örneğin, ksilan ayrıştırıcılar ksilanaz, mannan ayrıştırıcılar mannaz gibi (Erem ve Certel, 2006). Hemiselülaz, ekmek, bisküvi, kek ve diğer fırın ürünlerinin kalitesini geliştirmek için son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır (YILGÖR, 2010).

Hemiselülaz türü enzimler fazla miktarlarda üretilmeleri nedeniyle, daha ekonomik olan, , kağıt endüstrisinde özellikle tercih edilmektedir. Bu enzim üzerine yapılan çalışmalar, hemiselülaz için ortam pH'ının 4-7 aralığında olması gerektiğini, sıcaklığın ise optimum 50°C olarak seçilmesini önermektedir (Markov ve ark., 2006; Nyam ve ark., 2009a)

2.1. Enzimatik Sulu Ekstraksiyon Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Jiang ve ark. (2010); yerfıstığından enzimatik ekstraksiyonla yağ ve protein eldesini incelemiştir. Alcalase 2.4L enzimi ile optimum proses koşulları; hidroliz sıcaklığı 60°C, pH 5, tohum-su oranı 1:5 (ağ/hacim), enzim miktarı %1,5 (ağ/ağ) ve hidroliz zamanı 5 saat olarak tespit edilmiştir. Bu koşullar altında yağ ekstraksiyon verimleri ve protein hidrolizat verimleri sırasıyla %79,32 ve %71,38 olarak belirlenmiştir. Enzim kullanıldığında verimler sırasıyla %91,98 ve %88,21'e yükselmiştir.

Caetano ve ark. (2002), ayçiçek yağı eldesinde enzimatik sulu ekstraksiyon ve termoplastik çekme (ekstrüzyon) uygulamasının birlikte kullanılmasının yağ verimini arttırdığını tespit etmişlerdir. Ekstraksiyon prosesi için seçilen koşullar: 70°C, 4 saat, ekstrüzyon dönüş hızı 180 rpm, seyreltme oranı 1:5 ve enzim miktarı %0.3 (ağ/ağ)'tür. Endüstriyel enzimlerinin kullanımı ticari enzimlere göre daha etkili olmuştur. Enzimatik sulu ekstraksiyonda erişilen maksimum yağ verimi, E122-V2000 laboratuvar enzimi ile %82 ve ticari enzim ile ise %70'tir.

Shah ve ark. (2005), *Jatropha curcas L.* Bitki tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ve ultrasonikasyon yöntemini birlikte kullanarak yağ ekstrakte etmişlerdir. Ekstraksiyondan önce ön işlem olarak 10 dakika, pH 9'da yapılan ultrasonikasyonla sulu ekstraksiyon verimi %67 olarak bulunmuştur. pH 9'da 5 dakika ultrasonikasyon uygulanıp ardından alkali proteaz (Protizyme) enzimiyle muamele sonucunda ekstraksiyon verimi %74'e çıkmıştır. Ayrıca ultrasonikasyon yöntemi uygulamasıyla proses süresini 18 saatten, 6 saate düşürdüğü sonucuna ulaşıldığını bildirmişlerdir.

Rosenthal ve ark. (2001), yağ ve protein ekstraksiyonu verimlerini daha da ilerleterek soya yağ ekstraksiyon ve protein verimini Proteaz (Alkalaz) enzimini kullanarak sırasıyla yağ ekstraksiyon verimini % 58, protein verimini ise % 67'ye kadar çıkardığını tespit etmişlerdir. Elde edilen bu verimler selülaz, hemiselülaz ve pektinaz enzimleri ayrı ayrı kullanıldıklarında elde edilen verimlerden daha yüksek sonuçlar elde etmişlerdir.

Canizares-Macias ve ark. (2004), sızma zeytinyağlarının oksidatif stabiliteilerinin belirlenmesinde hızlı bir yöntem olarak ultrason tekniğini kullanmışlardır.

Li ve ark. (2004), soyadan yağ eldesinde ultrason destekli ekstraksiyon yöntemini kullanmışlardır. Yağ üretim proseslerinde zamanın ultrason kullanımı ile kısaltılabileceğini bildirmişlerdir.

Womani ve ark. (2008) tarafından Alcalase, Pektinex ve Viscosyme enzimleri ile yabani mango çekirdeğinin sulu enzimatik yağ ekstraksiyonu çalışması yapılmıştır. Enzimsiz sulu ekstraksiyon yöntemi denenmiş ve yağ verimi % 27,4 olarak belirlenmiştir. Alcalase, Pektinex ve Viscosyme enzimleri kullanılarak elde edilen mango çekirdeğinin yağ verimleri sırasıyla % 35, % 42,2 ve % 68 olmuştur.

Chemat ve ark. (2004), gıda işlemede yemeklik yağların bozulmasında ultrasonun etkisini araştırmışlardır. Tavman ve ark. (2009), ultrason destekli ekstraksiyonun esansiyel yağ ve antioksidan gibi maddelerin ekstraksiyonunda kullanıldığına dikkat çekmişlerdir.

Zhang ve ark. (2008), keten tohumundan yağ ekstraksiyonunda, ultrasonun keten tohumunun hücre yapısına etkisini gösterdiğini ve yağ asiti kompozisyonunu değiştirdiğini belirtmişlerdir.

Samaram ve ark. (2014), papaya tohumlarındaki uçucu yağların ekstraksiyonunda, ultrases destekli ekstraksiyon ile çözücü destekli (Soxhlet) ekstraksiyon yöntemleri karşılaştırılmışlardır. Ultrases destekli yöntemin istenilen fizikokimyasal özellikleri sağlamış olması, stabil olması ve ekstraksiyonun kısa sürede

verimli bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı, çözücü ekstraksiyonuna göre daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir.

Sharma ve ark. (2002), *Jatropha curcas L.* tohumlarından enzimatik sulu ekstraksiyon ve ultrasonikasyon uygulamasını birlikte kullanarak yağ ekstrakte etmişlerdir. Ultrasonikasyon işleminin enzim ekstraksiyon işleminden önce ön işlem olarak yapılmasını yararlı bulduklarını bildirmişlerdir. 10 dakikalık ve pH 9'da yapılan ultrasonikasyonla sulu ekstraksiyon verimi %67 olarak tespit edilmiştir. pH 9'da 5 dakika ultrasonikasyon sonrasında alkali proteaz (Protezyme) enzimi ilave edildiğinde ekstraksiyon verimi %74'e çıkmıştır. Ayrıca ultrasonikasyon işleminin proses süresini 18 saatten 6 saate düşürdüğü de vurgulanmıştır.

Ayçiçeğinden enzimatik yağ ekstraksiyonu çalışması Latif ve Anwar (2009) tarafından gerçekleştirilmiştir. Enzimatik prosesin ayçiçek yağı üzerine etkisinin belirlendiği çalışmada beş farklı enzim kullanılmıştır. Bunlar Protex 7L, Alkalaz 2.4L, Viskozim L, Natuzim ve Kemzim enzimleridir. En yüksek yağ verimine (tohumdaki toplam yağın % 87.25'i) Viskozim ile ulaşılmıştır. Bu sonuca 45°C sıcaklıkta, 120 rpm' de 2 saatlik reaksiyonun ardından 15 dakikalık santrifüjleme (7000 rpm, 30°C) sonunda varılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan ayçiçeği tohumları bir tohum firmasından temin edilmiştir. Ham ve kavru lan ayçekirdek tohumları öğütülmüştür. Daha sonra analizlerde kullanılmak üzere yağ elde edilmiştir.

3.1. Yöntem

3.1.1. Kavurma İşlemi

Ayçiçek tohumları ticari elektrikli fırında 130 °C'de 20 dakika süreyle kavrulmuştur. Kavru lan örnekler desikatörde soğutulduktan sonra numuneler analizden önce bir öğütücü kullanarak toz haline getirilmiştir.

3.2.1. Ham Yağ Eldesi

3.2.1. Enzim Ekstraksiyon Yöntemi

Ham ve kavru lmuş öğütülmüş ayçiçeği çekirdek tozları hazırlanan tampon çözeltisiyle muamele edilmiştir. Enzim olarak 1.0, 1.5 ve 2 % (w/w) konsantrasyonlarda ayrı ayrı proteaz ve hemisellü laz enzimleri kullanılmıştır. Denemede saf suda hazırlanmış $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ tampon çözeltisi kullanılmıştır. pH aralığı enzim çeşidine bağı lı olarak 6-9 arasında değişmektedir. Enzimler, aktif hale getirildikten sonra, örnekler iç erisine ilave edilmişlerdir. Yaklaşık 40 °C 'de 24 saat su banyosunda bekledikten sonra preslenerek yağları elde edilmiştir.

3.2.2. Ultrasonik Yöntem

Ayçiçeği kabukları el yardımıyla çıkarılmıştır. Öğütülmüş ayçiçeği örnekleri kartuşa yerleştirilerek balon içine yerleştirildikten sonra üzerine 250 ml petrol eteri ilave edilmiştir. Balonlar ultrasonik banyoda 10, 20 ve 30 dakika boyunca ayrı ayrı sonikasyon işlemine tabii tutulmuştur (35 Khz). Sonikasyon işleminden sonra, karışımdaki petrol eteri rotary evaporatörde 50 °C uzaklaştırılarak ham yağ elde edilmiştir. Elde edilen bu yağ örnekleri analize kadar +4 ° C'de muhafaza edilmiştir (AOAC, 1990).

3.2.3. Asitlik tayini

Öncelikli olarak analiz edilecek yağ numunesinden 250 ml hacimli erlenmayere 5-10 gram aralığında yağ örneği tartılmıştır. Daha sonra tartılan örnek üzerine etanol: dietiler (1:1, v/v) karışımından 50 ml eklenmiştir. Karışım 1 dk karıştırıldıktan sonra üzerine 3-4 damla fenolftaleyn damlatılmıştır. Daha sonra, 0.1 N etanollü KOH ile kalıcı pembe renk elde edilene kadar titrasyon yapılmıştır ve elde edilen sarfiyata göre asitlik değeri hesaplanmıştır.

3.2.4. Peroksit tayini

Kloroform/asetik asit (3:2, v/v) karışımı ilave edilerek karanlıkta Potasyum iyodür çözeltisi ile reaksiyonu sonrası açığa çıkan serbest iyodun sodyum tiyosülfat çözeltisine karşı titre edilmesi ile miliekivelangram/kg cinsinden belirlenmiştir (AOAC, 2003).

3.2.5. Antioksidan aktivite

2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal temizleme etkinliği deneyi, 100 µl örnek ekstraktına, 900 µl buffer çözeltisi (100Mm, Ph 5.5) ilave edilerek vorteksle karıştırılmıştır. Daha sonra 2 ml DPPH (0.1 Mm çözeltisi) eklenmiştir ve tekrar vorteks yardımı ile homojen bir şekile karıştırılmıştır ve 30 dakika bekletilmiştir. Çözeltilerin absorbansı, ultraviyole görünür (UV-Vis) spektrofotometre kullanılarak 517 nm' de ölçülmüştür (Lee ve ark., 1998).

3.2.6. Karotenoid tayini

İki farklı ekstraksiyon yöntemle elde edilen yağ örneklerinden 50 µL'lik yağ alınarak 10 mL hekzan içerisinde çözdürülmüştür. Daha sonra 20 saniye süre ile vortekslenip ve kuvartz küvet içerisine 3 mL örnek alınarak UV-Spektrofotometre cihazında 450 nm dalga boyunda absorbans değerleri kaydedilmiştir.

3.2.7. Tokoferollerin belirlenmesi

Tokoferol analizi yüksek performanslı sıvı kromatografisi (YPSK) cihazı kullanılarak AOAC (2000)'de belirtilen yöntemle göre yapılmıştır. Kullanılan bütün solventler YPSK dereceli, diğer bütün reaktifler ise analitik derecelidir. 25 µl ekstrakt 5 µm'lik silika kolonda (250 x 4,6 mm) etil asetat/asetik asit/hekzan (1:1:198 v/v/v) mobil fazı kullanılarak kromatogramlar elde edilmiştir. Akış oranı 1.5 mL/dk olarak ayarlanmış ve sırasıyla eksitasyon ve 290-330 nm de emisyon dalga boyları ile bir flüoresan dedektörü kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi standart α-tokoferol (SigmaAldrich; 0'dan 10 µg/mL; R2=0.999) kullanılarak oluşturulmuş ve tanımlama işlemi ise standartla tutma süresi karşılaştırılarak yapılmıştır.

3.2.8. Toplam fenol içeriği

Yoo ve ark. (2004)'na göre; Folin-Ciocalteu (FC) reaktifi ile belirlenmiştir. Toplam fenolik içerik, spektrofotometrede 750 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Sonuçlar mg gallik asit eşdeğeri (GAE) / 100 g ağırlık olarak verilmiştir.

3.2.9. Fenolik bileşiklerin belirlenmesi

Ham ve kavrulmuş ayçiçeği fenolik bileşen profili yüksek performanslı sıvı kromatografisi (YPSK) kullanılarak 280 ve 330 nm'de gerçekleştirilmiştir.

Çalışma koşulları;

Cihaz : Shimadzu LC 10A vp, Kyoto, Japonya

Software : PC running Class VP chromatography manager software

(Shimadzu, Japonya)

Enjeksiyon hacmi : 40 µl

Kolon	: Inertsil ODS3 analitik kolon (GL Sciences, Japonya), (5µm, 25cm x 4.6mm i.ç.)
Hareketli faz	: A (%2 formik asit sulu çözeltisi), B (methanol)
Akış hızı	: 0.85 ml/dk
Dedektör	: Shimadzu SPD-M20 A DiodeArray Dedektör
Sıcaklık	: 40°C

3.2.10. Yağ asidi bileşiminin belirlenmesi

Ayçiçek yağı örneklerinin yağ asidi bileşimlerinin belirleyebilmek için yağ asitleri önce metanollü ortamda metil esterleri haline dönüştürülmüştür. Daha sonra bu metil esterlerinin yağ asidi bileşimi Shimadzu GC-2010 gaz kromatografi cihazı ile saptanmıştır.

Dedektör tipi	:FID
Dedektör sıcaklığı	:280 °C
İnjesiyon sıcaklığı	:250 °C
Gaz hızları (mL/dak)	
Azot	: 1,6
Fırın sıcaklığı	: 150 °C (5 dak) 150-275 (5 °C /dak)
Kolon tipi	: (Tecnocroma TR-CN100, 60m x 0.25mm)

3.2.11. Viskozite tayini

Belirli miktarda yağ (7.5 ml) Brookfield DV-II+Pro viskozimetre cihazı ile 18 numaralı standart mil (spindle) ve 12 rpm sabit hız kullanılmak suretiyle viskozite değerleri mPa.s cinsinden ölçülmüştür (Bozdoğan, 2002).

3.2.12. İstatiksel analiz

Araştırma sonuçlarının istatistiksel analizleri, SPSS-Statistics-22 istatistik programı kullanılarak yapılmıştır. Önemli bulunan varyasyon kaynaklarına ait ortalamalar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile karşılaştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Serbest Yağ Asitleri, Peroksit Sayısı ve Viskozite Analiz Sonuçları

Ham ve kavrulmuş ayçiçeği çekirdeklerine enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak elde edilen ayçiçeği yağlarının serbest yağ asidi, peroksit ve viskozite değerlerine ait Duncan testi analiz sonuçları Çizelge 4.1.1. ve Çizelge 4.1.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.1. Enzim ekstraksiyon yönteminin serbest yağ asitliği, peroksit ve viskozite sonuçları

İşlem	Enzim	Konsantrasyon(%)	Asitlik(%)	Peroksit (meq O ₂ /kg)	Viskozite(mPa.S)
Ham	Kontrol		12.32± 0.40 ^D	3.00±0.70	43.25± 0.07 ^G
	Proteaz	1	13.16±0.40 ^{BC}	3.25±0.35	37.35± 0.07 ^K
		1.5	13.58±2.18 ^B	2.50±0.00	42.60±0.00 ^I
		2	17.50± 1.78 ^A	3.00±1.41	44.15± 0.07 ^D
	Hemiselülaz	1	12.88± 0.00 ^{CD}	3.00± 1.41	42.95± 0.07 ^H
		1.5	12.88± 0.00 ^{CD}	2.75± 0.35	44.30± 0.00 ^C
		2	13.16± 0.40 ^{BC}	3.00±0.70	43.90± 0.14 ^E
	Kavurulmuş	Kontrol		5.04± 0.00 ^G	2.00± 0.00
Proteaz		1	7.28± 0.00 ^E	3.00± 0.00	44.30± 0.00 ^C
		1.5	6.72± 0.00 ^E	2.75± 0.35	53.80± 0.28 ^A
		2	5.88± 0.40 ^F	2.75± 0.35	51.95± 0.07 ^B
Hemiselülaz		1	5.04± 0.79 ^G	2.75± 0.35	43.60± 0.14 ^F
		1.5	5.04± 0.00 ^G	3.25± 1.06	42.60± 0.00 ^I
		2	5.60±0.00 ^{FG}	2.50±0.70	41.60±0.00 ^J

Veriler (n=2) ± standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda A-K arası farklı harflerle belirtilen değerler istatistikî açıdan önemli bulunmuştur (P<0.01).

Çizelge 4.1.2. Ultrasonik ekstraksiyon yönteminin serbest yağ asitliği ,peroksit ve viskozite sonuçları

İşlem	Süre(dk)	Asitlik(%)	Peroksit(meq O ₂ /kg)	Viskozite(mPa.S)
Ham	Kontrol	4.76±0.39 ^a	10.00±0.70 ^a	34.80±0.00 ^G
	10	3.78± 0.19 ^{ab}	4.75± 0.35 ^{bc}	38.40±0.00 ^F
	20	3.78 ±0.59 ^{ab}	4.50±1.41 ^c	38.95±0.01 ^E
	30	4.62 ±0.19 ^a	11.25 ±0.35 ^a	33.30±0.14 ^H
Kavurulmuş	Kontrol	3.22±0.19 ^b	10.75±0.35 ^a	46.65±0.01 ^A
	10	3.64 ±0.39 ^{ab}	4.75 ±1.06 ^{bc}	44.70±0.00 ^B
	20	3.36± 0.00 ^b	8.00± 2.12 ^{abc}	42.40±0.00 ^C
	30	3.36 ±0.00 ^b	8.75 ±0.35 ^{ab}	41.15±0.01 ^D

Veriler (n=2) ± standart sapmayı göstermektedir. Aynı sütunda a-c arası farklı harflerle belirtilen değerler istatistikî açıdan önemli bulunmuştur (P<0.05). A-H arası farklı harflerle belirtilen değerler istatistikî açıdan önemli bulunmuştur (P<0.01).

Enzim ekstraksiyon işleminde ayçiçeği çekirdeğine uygulanan kavurma işlemi asitlik değerinde önemli derecede azalmaya sebep olmuştur. Ham ayçiçeği çekirdeği kontrol örneğinde asitlik değeri %12.32 iken kavurma işlemi gerçekleştirildiğinde ise kavrulmuş kontrol örneğinin asitliği % 5.04 olduğu hesaplanmıştır. Kavurma işlemi uygulanan örnekler proteaz enzimi ilave edildiğinde %1 konsantrasyondaki asitlik değeri % 7.28 iken %2 konsantrasyonda % 5.88'lere kadar düşmüştür. Proteaz enzimi ilk aşamada asitlik değerini yükseltmiş ancak daha sonra konsantrasyondaki artış, asitlik değerini düşürmüştür. Kavrulmuş örnekler hemiselülaz enzimi uygulanmasının önemli bir etkisi bulunmamıştır. Ham ayçiçeği çekirdeklerine proteaz ve hemiselülaz enzimi uygulandığında konsantrasyonun artması, asitlik değerinde de artırıcı bir etki göstermiştir. Ham ayçiçeği çekirdeklerine %1 konsantrasyonunda proteaz enzimi uygulandığında asit değeri % 13.16 iken, hemiselülazın %1 'lik konsantrasyon uygulandığında asitlik değeri %12.88 olmuştur. Proteaz enziminde konsantrasyonun artması asitliği daha da artırmıştır ve % 2'lik konsantrasyon da asitlik %17.50 olarak ölçülmüştür. Verilere bakıldığında; ayçiçeği çekirdeklerinden elde edilen yağ örneklerinde, proteaz enziminin, hemiselülaz enzimine göre asitliği artırıcı etkisi belirlenmiştir.

Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen kontrol grubu yağ örneklerinde asitlik değeri; %4.76 olarak tespit edilirken, kavurma işlemi uygulandığında ise bu değer; %3.22 olarak ölçülmüştür. Kavurma işlemi asitlik değerinde düşüşe sebep olmuştur. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağlarda en yüksek serbest asitlik değeri kavurma işlemi uygulanmamış kontrol örneğinde (%4.76) belirlenmiştir. 10 ve 20 dk süre ile sonikasyon işlemi uygulanmasıyla, ham ayçiçeği yağı örneklerinde serbest asitlik değerinde azalma gözlenmiş (%3,78-3,78) ve bir süre sabit kalmıştır. 30 dakika sonikasyon uygulandığında ise bu değer; %4.62 olarak ölçülmüştür.

Najafian ve ark. (2009b); pektinaz enzimini kullanarak kontrol grubu zeytinyağının asitliğini % 0.26, düşük konsantrasyonda pektinaz enziminin kullanıldığı zeytinyağın da %0.25 ve yüksek konsantrasyonda pektinaz enziminin kullanıldığı zeytinyağında ise % 0.27 (% oleik asit) olarak bulmuşlardır.

Latif ve ark. (2008); yağ, orta ve oksitleyici olmayan sıcaklıkta ekstrakte edildiğinde, sulu ekstraksiyon ile elde edilen kanola yağının serbest yağ asidi içeriği (% 0.52 -0.57) çözücü ile ekstrakte edilen yağinkinden (% 0.81) önemli ölçüde daha düşük olduğunu gözlemlemiştir.

Latif ve Anwar (2009), Protex 7L, Kemzyme, Alcalase 2.4L, Viscozyme L, Natuzyne enzimlerle solvent ekstraksiyonu sırasında, hızlandırılmış sıcaklık muamelesine bağlı olabilen solvent ekstraksiyonla elde ettikleri ayçiçeği yağına (% 0.94) kıyasla, enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçeği yağlarında önemli ölçüde (P / 0,05) daha düşük serbest yağ asidi içeriği (oleik asit olarak % 0,64 - % 0,69) gözlemlemiştirlerdir.

Nyam ve ark. (2009b); Kalahari kavun çekirdeğinin yağının çözücü ekstraksiyonuyla enzimatik ekstraksiyonunu karşılaştırmışlardır. Nyam ve ark. (2009b); enzim olarak Neutrase 0.8L ve Flavourzyme 1000L kullanmışlardır. Sulu enzimatik ekstraksiyon işleminden elde edilen Kalahari kavun çekirdeği yağı, solvent ekstraksiyon yöntemiyle edilen yağda daha yüksek serbest yağ asidi içeriği vermiştir. Bu durum; sulu enzimatik ekstraksiyon işlemi uygulanması durumunda ilk ısıtma sırasında tohumlardaki lipaz aktivitesinden kaynaklanmış olabilir.

Ermiş ve ark. (2018); çözen ekstraksiyonu ile elde edilen fındık yağının en yüksek asitliğe sahip olduğunu ve onu sırasıyla Pectinex®, Pectinex® & Viscozyme® ve Viscozyme® enzimleriyle yapılan ekstraksiyonların izlediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca enzimatik ekstraksiyon ile elde edilen yağların serbest asitlik değerlerinin, çözen ekstraksiyonu ile elde edilen yağların değerlerine göre önemli derecede düşük olduğu tespit edilmiştir.

Latif ve Anwar (2009); Ermiş ve ark. (2018) ve Nyam ve ark. (2009b) yaptıkları çalışmalarda sulu enzimatik ekstraksiyondan elde edilen ayçiçeği, fındık ve Kalahari kavun çekirdeği yağlarının serbest yağ asidi içeriği çözücü ile ekstrakte edilen yağlarınkinden daha düşük bulunmuştur. Bu çalışmanın sonuçları Latif ve Anwar (2009) ve Nyam ve ark. (2009b)'ın sonuçlarıyla kıyaslandığında proteaz ve hemiselülaz enzim kullanılan ham örneklerde farklılık gösterse de kavurma işlemi uygulanan örneklerle, paralellik göstermiştir. Bu husus önceki yapılan çalışmalarla kıyaslandığında, bu çalışmada enzim ilavesi serbest asitliği artırmıştır. Enzimatik ekstraksiyondan elde edilen yağın kalitesinin ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağın kalitesinden daha düşük olduğu düşünülebilir. Su banyosundaki sıcaklık, tampon çözeltideki saf sudan gelen nem, uzun bekletme süresi ve öğütülmüş ayçiçeği çekirdeklerine eklenen enzimlerin tohumlardaki lipaz enzimlerini aktif hale getirdiği ve bu nedenle serbest yağ asidi artışına neden olduğu düşünülmektedir. Ham olan örneklerle enzim uygulaması ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre serbest asitliği artırıcı bir etkisi gözlemlenmiştir. Kavurma işlemi uygulanmış örneklerle proteaz ve

hemiselülaz enzimi ilave edilmesiyle serbest asitlikte belirgin bir azalış gözlemlenmemiştir. Enzim çeşidinin, serbest yağ asidi değeri üzerine etkisi olduğu tahmin edilmektedir. Bu çalışmada da proteaz ve hemiselülaz ilavesi serbest asitliğini artırmıştır. Tohumlara uygulanan kavurma işleminin de serbest asitliğini etkilediği düşünülmektedir. Latif ve Anwar (2009) yaptığı çalışmada görüldüğü gibi bu çalışmada da sıcaklığın serbest asitlikte negatif yönde etkisi bulunmuştur.

Çizelge 4.1.1'de görüldüğü gibi peroksit sonuçlarına bakıldığında, ham ayçiçeği çekirdeklerine uygulanan proteaz ve hemiselülaz enzimlerinin, peroksit sayılarında kayda değer bir değişim göstermediği saptanmıştır. Proteaz enziminin ham örnekler %1, 1.5, 2 konantrasyonlarda uygulanmasıyla peroksit sayısı 3.25, 2.50, 3.00 meq O₂/kg ve hemiselülazın ham örnekler %1, 1.5, 2 konsantrasyondaki uygulamasıyla 3.00, 2.75, 3.00 meq O₂/kg olarak belirlenen peroksit sayılarının hemen birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Ham ayçiçeği çekirdeklerine kavurma işlemi uygulanmasıyla da değerlerde önemli bir gelişme olmamıştır. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ham ve kavrulmuş kontrol örneklerinin peroksit sayıları sırasıyla 10.00 meq O₂/kg ve 10.75 meq O₂/kg 'dir. 10 dakikalık sonikasyon işlemi uygulandığında ise değerlerde ilk başta düşüş yaşanmış ve daha sonra ham ve kavrulmuş örneklerde peroksit sayısı her ikisinde de 4.75 meq O₂/kg olarak tespit edilmiştir. Daha sonra sürenin uzamasıyla peroksit sayılarında da artışa sebep olduğu gözlenmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle uygulanan yağ çıkarma metodunda ise belirlenen en yüksek peroksit sayısı ham ayçiçeği çekirdeklerinin 30 dakika sonikasyon işlemi uygulanmış örneğidir ve 11.25 meq O₂/kg olarak belirlenmiştir.

Önceki yapılan çalışmalarda Hekzan kullanılarak Soxhlet ekstraksiyonuyla elde edilen yağ ile sulu enzimatik ekstraksiyon ile elde edilen yağların peroksit sayıları kıyaslandığında, enzimatik yöntemle peroksit sayısında fazla bir artış olmadığı tespit edilmiştir (Latif ve Anwar, 2011; Ezeh ve ark., 2016; Fang ve ark., 2016; Tan ve ark., 2016). Ayrıca soğuk pres ile sulu enzimatik ekstraksiyonun karşılaştırıldığı çalışmalarda da enzimatik yöntem ile daha düşük peroksit sayısına sahip yağ elde edilebilmiştir (Ezeh ve ark., 2016; Tan ve ark., 2016; Mehanni ve ark., 2017).

Ranalli ve ark. (2003b), yeni bir enzim işleme yardımcısı olan bioliva ile ekstrakte edilmiş üç sızma zeytinyağı çeşidinin analitik özelliklerini incelemiştir. Bu üç zeytin çeşidinden elde edilen yağların peroksit sayıları, kontrol örneklerinde 7.0, 10.2, 4.7 meq O₂/kg; enzim ekstraksiyonu sonucunda ise 6.3, 9.1, 4.1 meq O₂/kg olarak bulunmuştur.

Ranalli ve ark. (1999)'da zeytin yağı verimini arttırmak için kullanılan enzimlerin, zeytin yağının peroksit sayısı üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir.

İtalya'da yetiştirilen ayçiçeği çekirdeklerinden soğuk pres ile elde edilen yağlarında peroksit değeri 8.9 meq O₂/kg olarak tespit edilirken ve K232 değeri 2.11 olarak belirlenmiştir (De Leonardis ve ark., 2003).

İtalya'da yerel marketlerde satılan 13 adet soğuk pres ayçiçeği yağında peroksit değerlerinin 2.76-22.00 meq O₂/kg aralığında olduğu bildirilmiştir (Bendini ve ark., 2011).

Makedonya'da yetiştirilen ayçiçeği çekirdeklerinin soğuk presle yağa işlendiği çalışmada peroksit sayısı; 2,6 meq O₂/kg ve K232 değeri 2,42 olarak tespit edilmiştir (Kostadinović Veličkowska ve ark., 2015). Latif ve Anwar (2009)'ın yaptığı bir çalışmada enzimatik sulu ekstraksiyon ile elde edilen ayçiçek yağının peroksit sayısı 1,25 ila 1.37 meq O₂/kg arasında ölçülmüş olup kontrol örnekle (1.29 meq O₂/kg) kıyaslanabilir olduğu bulunmuştur. Ancak çözücü ile ekstrakte edilmiş yağdan (1.78 meq O₂/kg) önemli ölçüde (P < 0.05) daha düşüktür.

Ranalli ve ark. (2003b) ve Latif ve Anwar (2009); enzim ilavesinin ayçiçeği yağında peroksit sayısını düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Ermiş ve ark. (2018) ayrıca soğuk pres ile sulu enzimatik ekstraksiyonun karşılaştırıldığı çalışmalarda da enzimatik yöntemle fındık yağında daha düşük peroksit sayısı elde edilebilmiştir. Burada etken olan özelliğin, peroksit sayısı analizinde miktarı ölçülen hidroperoksit bileşiklerin suda çözünür olmaları ve bundan kaynaklı olarak yağda ölçülen değer düşmesi olduğu düşünülmektedir. Peroksit sayısındaki azalma muhtemelen enzim kullanımıyla toplam fenolün nispi artışından dolayıdır (Ranalli ve Serraiocco, 1996). Yemişçioğlu ve ark. (2001) ise zeytin hamuruna katılan suyun oksidatif stabiliteyi arttıracakını bildirmişlerdir.

Çalışmamızda en yüksek peroksit sayısı; ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağlarda tespit edilmiştir. Peroksit sayısındaki bu artış, örneklerin oksidasyona maruz kalmış olabileceğini düşündürmüştür.

Çizelge 4.1.1'de; ham ve kavrulmuş ayçiçeği çekirdeklerinden yağ eldesinde kullanılan proteaz (alkalaz), hemiselülaz ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçeği yağlarının viskozite değerleri verilmiştir. Proteaz enzimi uygulanmış ham ayçiçeği yağında en yüksek viskozite değeri, %2 konsantrasyonda 44.15 mPa.S

(25 °C) olarak ölçülmüştür. Hemiselülaz enziminin ham ayçiçeği yağında %2,0 konsantrasyonunda kullanıldığında viskozite değeri 43.9 mPa.S (25 °C) olarak belirlenmiştir. Kavrulmuş %1.5 konsantrasyonda proteaz enzimi ilave edilmiş ayçiçeği yağında ise viskozite değeri; 53.80 mPa.S (130 °C) olarak gözlemlenmiştir. Kavurma işleminin proteaz enzimi üzerinde viskoziteyi artırıcı etkisi gözlemlenmiştir. Kavurma ve hemiselülaz enzimi ilavesi ise ham olarak uygulanan hemiselülaz enzimine göre viskozite değerinde kısmen de olsa azaltıcı etkisi olmuştur. Kavrulmuş ayçiçeği yağında %1.0 %1.5, %2.0 konsantrasyonla uygulanan hemiselülaz enziminin viskoziteyi azalttığı gözlemlenmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yönteminde ham ayçiçeği yağlarının 10dk, 20 dk ve 30 dk sürelerindeki viskozite değerleri sırasıyla 38.4 mPa.S (25 °C), 38.9 mPa.S (25 °C), ve 33.30 mPa.S (25 °C) olarak ölçülmüştür. Ultrasonik yöntemle elde edilen ham ayçiçeğine uygulanan sonikasyon işlem süresi, belirli bir düzeye kadar (20 dakikaya kadar) viskoziteyi artırırken, bu sonikasyon süresinin daha da artması (30 dakikaya çıkması) viskozite değerinde düşüşe neden olmuştur. Kavurma işlemi uygulanmasıyla 10dk, 20dk, 30dk olarak sürenin de artmasıyla viskozite değerleri sırasıyla 44.70 mPa.S, 42.40 mPa.S ve 41.15 mPa.S olarak ölçülmüştür.

Yalcin ve ark. (2012); farklı kaynaklardan elde edilen yağların, yağ asidi kompozisyonu ile reolojik özelliklerini inceledikleri çalışmada, ayçiçeği yağının viskozitesini 0.045 Pa.s olarak bulmuşlardır. Goering ve ark. (1982); ayçiçek yağının viskozitesini 33.9 mm²/s olarak ölçmüşlerdir.

Şimşek (2009)'in yaptığı çalışmada etüvde kavru lan bazı yağlı tohumların fiziksel ve kimyasal analiz sonuçlarının ortalamaları incelendiğinde kontrol örneğin viskozitesi 38.4 mPa.S, 90 °C'de 32.5 mPa.S ve 150 °C 'de 29.1 mPa.S olarak ölçülmüştür.

Literatürdeki çalışmalarında sıcaklığın yükseltilmesi, viskoziteyi düşürmüş olup ultrasonik ekstraksiyonda kavurma işlemi ise viskoziteyi artırmıştır. Sıcaklığa uzun süre maruz kalan yağlarda, polimerize ürün oluşmasından kaynaklı viskozitenin arttığı düşünülebilir.

Çizelge 4.1.1' de enzim uygulamasının az da olsa ultrasonik ekstraksiyona göre viskoziteyi artırdığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi enzim ilavesinin ortamda oluşturduğu sekonder metabolitlerin yağa geçmesinden kaynaklandığı düşünülebilir.

4.2. Tokoferol Analiz Sonuçları

Ham ve kavrulmuş ayçiçeği çekirdeklerine enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak elde edilen ayçiçeği yağlarının tokoferol analiz sonuçları, Çizelge 4.2.1. ve Çizelge 4.2.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2.1. Enzim ekstraksiyon yöntemiyle edilen yağların tokoferol analiz sonuçları

İşleme	Enzim	Konsantrasyon(%)	α -tokoferol (mg/100g)	β tokoferol(mg/100g)	γ tokoferol(mg/100g)	δ tokoferol(mg/100g)
Ham	Kontrol		65.00±0.00	TE	TE	10.00±0.00
		1	103.75±1.77	TE	TE	10.00±0.00
	Proteaz	1.5	55.00±0.00	TE	10.00±0.00	5.00±7.00
		2	66.25±1.77	TE	10.00±0.00	10.00±0.00
	Hemiselülaz	1	20.00±0.00	15.00±0.00	TE	10.00±0.00
		1.5	15.00±0.00	15.00±0.00	TE	10.00±0.00
		2	11.25±5.30	15.00±0.00	10.00±0.00	10.00±0.00
		Kontrol		345.00±395.98	TE	TE
Kavurulmuş	Kontrol	1	41.25±1.77	TE	TE	10.00±0.00
		1.5	73.75±1.77	TE	TE	10.00±0.00
	Proteaz	2	85.00±0.00	RE	TE	10.00±0.00
		1	76.25±1.77	12.00±2.83	TE	10.00±0.00
	Hemiselülaz	1.5	70.00±0.00	15.00±0.00	TE	10.00±0.00
		2	63.75±1.77	TE	TE	10.00±0.00

Veriler (n=3) ± standart sapmayı göstermektedir.

TE*: Tespit edilememiştir.

Çizelge 4.2.2. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağların tokoferol analiz sonuçları

İşlem	Süre(dk)	α -tokoferol (mg/100g)	β tokoferol(mg/100g)	γ tokoferol(mg/100g)	δ tokoferol(mg/100g)
Ham	Kontrol	85.00 ^B ±0.00	TE	TE	TE
	10	58.75 ^{BC} ±22.98	TE	TE	TE
	20	85.00 ^B ±0.00	TE	TE	TE
	30	138.75 ^A ±1.77	TE	10.00±0.00	10.00±0.00
Kavurulmuş	Kontrol	45.00 ^C ±0.00	11.25±1.77	TE	TE
	10	35.00 ^C ±0.00	TE	TE	TE
	20	55.00 ^{BC} ±0.00	TE	TE	TE
	30	63.75 ^{BC} ±1.77	10.00±0.00	TE	TE

Veriler (n=2) ± standart sapmayı göstermektedir. A-C arası farklı harflerle belirtilen değerler ise istatistikî açıdan önemli bulunmuştur (P<0.01).

TE*: Tespit edilememiştir.

Enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen yağların α - tokoferol düzeyleri karşılaştırıldığında, en yüksek α - tokoferol miktarı

kavrulmuş kontrol örneğinde 345.00 mg/100g olarak tespit edilmiştir. En düşük α - tokoferol miktarı (11,25 mg/100g) ise; ham ayçiçeği yağı örneklerine %2 seviyesinde ilave edilen hemiselülaz enzimi ile muamele edilmiş yağ örneklerinde olmuştur. Ham ve kavrulmuş örnekler üzerine uygulanan hemiselülaz enzim konsantrasyonunun artışıyla α - tokoferol miktarlarında azalma gözlemlenmiştir. Ham ayçiçeği çekirdeklerine uygulanan % 1,0-1,5 ve 2,0 seviyelerindeki proteaz enzimi sonucu α - tokoferol içeriği; (103.75 mg/100 g ; 55.00 mg/100 g; 66.25 mg/100g) kontrole göre (65.00 mg/100g) kıyaslanabilir düzeyde yüksek çıkmıştır. Enzim uygulamasının, minör bileşenlerin (fenoller, tokoferoller, uçucular, karotenler, ksantofiller ve klorofiller) yağ fazına daha iyi salınmasını sağladığı ve sonuç olarak aroma ve raf ömrü ile ilgili analitik parametreleri iyileştirdiği rapor edilmiştir (Chiacchierini ve ark., 2007).

Sonikasyon uygulanarak elde edilen kontrol ham ayçiçeği çekirdek yağlarının α - tokoferol miktarları 85.00 mg/100 g, 10 dk, 20 dk ve 30 dk sonikasyon işlemlerine tabi tutulmuş örneklerin α -tokoferol miktarları sırasıyla 58.75 mg/100 g , 85.00 mg/100 g , 138.75 mg/100 g olarak belirlenmiştir. Ham örnekler üzerine 130 °C 20 dakika kavrulma işlemi uygulandığında, kontrol örneğindeki α - tokoferol miktarı 45,00 mg/100 g ölçülmüştür. 10, 20, 30 dk sonikasyon işlemleri uygulandığında sırasıyla α - tokoferol miktarları; 35.00 mg/100g, 55.00 mg/100g, 63.75 mg/100g olarak ölçülmüştür. Ultrasonik ekstraksiyon yönteminin uygulandığı ham ve kavrulmuş örneklerde 10 dakika sonikasyon işlemi uygulandığında, kontrol örneklerine göre belirli miktarda düşüş göstermiştir. Daha sonra sonikasyon sürelerinin; 20 dk ve 30 dk'lara çıkarılmasıyla α -tokoferol miktarları yükselmiştir.

Tokoferol yağ ekstraksiyonu sırasında tohum hücre duvarının enzimatik preparatlar tarafından hidrolizi, daha fazla miktarda tokoferol ve fenolik salınımına neden olabilir. Bu tür biyoaktif bileşenlerin, yağlarda daha yüksek kullanılabilirliğine neden olabileceği ifade edilmiştir (Ranalli ve ark., 2003a).

Ayçiçek yağındaki α - tokoferol ile ilgili olarak uygulanan presleme ve çözücü yöntemleri bu bileşiğin en büyük miktarını çıkarabilmiştir (Ribeiro ve ark., 2016)

ÇAKIR ve Bayrak (2004); presyon ve ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçek yağı örneklerinin tokoferol miktarlarını karşılaştırmışlardır. Presyon yöntemi elde edilen yağdaki α - tokoferol düzeyinin, çözücü ekstraksiyon yöntemine göre daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Ayçiçek çekirdeklerinin presyon ile elde edilen yağının α - tokoferol miktarı ortalaması 6 örnekte 161.4 ppm iken, ekstraksiyon örneklerinde ise α - tokoferol ortalaması 5 örnekte 158.4 ppm olarak bulunmuştur. β - , δ

tokoferol ve γ - tokoferol miktarları ortalamaları ise ayçiçeği presyon ve ekstraksiyon yağı örneklerinde sırasıyla 65.6 ppm, 70.9 ppm, 65.4 ppm ve 70.6 ppm olarak tespit edilmiştir. Ayçiçek yağı tokoferol miktarlarını α -tokoferol formunda olduğu bilinmektedir .

Warner ve Mounts (1990); ayçiçek yağında $\beta + \gamma$ - tokoferol miktarının çok düşük olduğunu ve δ - tokoforellerin ise ayçiçek yağlarında 1-2 mg /100g olduğunu rapor etmişlerdir. Latif ve Anwar (2009), enzimatik prosesin ayçiçek yağının tokoferol üzerine etkilerini inceleyen bir çalışma yapmışlar ve beş farklı enzim kullanmışlardır. Bu enzimler sırasıyla Protex 7L, Alcalase 2.4L, Viscozyme L, Natuzyme ve Kemyzme enzimleridir. Enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ayçiçeği yağlarının tokoferol (α , γ ve δ) miktarları sırasıyla; 516–582, 259–268 ve 0–6 mg/kg arasında değişim göstermiştir. Kontrol grubuna (537 mg/kg) göre, enzim ve çözücü ile ekstrakte edilmiş yağda (579 mg/kg) α -tokoferol önemli ölçüde ($p < 0.05$) yüksek bulunmuştur. α -Tokoferol miktarı, Alcalase 2.4L'de (582 mg kg⁻¹) en yüksek seviyede bulunmuş olup ardından Protex 7L, Natuzyme, Kemzyme ve Viscozyme ezimleri ile ekstrakte edilmiş yağların α -tokoferol miktarları sırasıyla 524, 523, 517 ve 516 mg/kg olarak ölçülmüştür. Farklı metodlarla ekstrakte edilen yağlardaki δ -tokoferol seviyesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Enzimle ekstrakte edilen yağların γ –tokoferol içerikleri (254–268 mg/kg) olup kontrol grubu (258 mg/kg) ve solvent ekstraksiyonuyla edilen yağlardan (217 mg/kg) daha yüksek düzeyde tespit edilmiştir. α -Tokoferolün daha güçlü E vitamini aktivitesine sahip olduğu, δ -tokoferolün ise α -, γ - ve β -tokoferollerinden daha iyi antioksidan etkinliğe sahip olduğu bildirilmiştir (Özcan ve ark., 2005) .

Latif ve Anwar (2009) yaptıkları çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da α - tokoferol konsantrasyonu yüksek çıkmıştır. Ayçiçek yağındaki α -tokoferol miktarı toplam tokoferol miktarının en yüksek kısmını oluşturması Warner ve Mounts (1990)'un sonuçlarına uyum göstermektedir. Yağ ekstraksiyonu sırasında tohum hücre duvarının enzimatik preparatlar tarafından hidrolizi, daha fazla miktarda tokoferol ve fenolik salınımına neden olabilir, bu da bu tür biyoaktif bileşenlerin yağda daha yüksek düzeyde kullanılabilirliğine neden olabilir (Ranalli ve ark., 2003a; Chiacchierini ve ark., 2007).

Sonuçlar literatür verileriyle benzerlik göstermiştir.

4.3. Antioksidan Aktivite, Karotenoid İçeriği ve Toplam Fenol İçeriği

Ham ve kavrulmuş ayçiçeği çekirdeklerine enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak elde edilen ayçiçeği yağlarının, antioksidan aktivitesi, toplam fenol içeriği ve karotenoid analiz sonuçları Çizelge 4.3.1. ve Çizelge 4.3.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.3.1. Enzim ekstraksiyon yöntemiyle elden ayçiçeği yağlarının karotenoid, antioksidan aktivite ve toplam fenol içerikleri

İşleme	Enzim	Konsantrasyon (%)	Karotenoid (µg/ g)	Antioksidan (µg/ml)	Toplam Fenol(mg GAE / 100 g)
Ham	Kontrol		1.18± 0.00	12.33±0.11 ^C	6.28 ^{CD} ±0.58
		1	1.38± 0.00	3.72±0.00 ^J	0.57 ^J ±0.79
	Proteaz	1.5	1.53±1.525	9.46±0.22 ^E	5.13 ^{DE} ±0.36
		2	1.62± 1.615	17.60± 0.33 ^A	12.99 ^A ± 0.53
	Hemiselülaz	1	0.95± 0.00	2.71±0.11 ^K	2.60 ^{GH} ±0.00
		1.5	0.385± 0.00	3.64±0.54 ^J	6.31 ^{CD} ±2.74
		2	0.650± 0.00	4.15±0.81 ^I	9.50 ^B ±5.13
	Kavurulmuş	Kontrol		1.98± 0.00	8.14± 0.76 ^F
1			2.34± 0.00	6.28± 0.11 ^G	2.29 ^{GH} ± 0.11
Proteaz		1.5	2.28± 0.00	5.66±0.11 ^H	7.01 ^C ±3.01
		2	2.25± 0.00	6.13± 0.54 ^G	0.5 ^J ± 0.00
Hemiselülaz		1	1.75± 0.00	12.29± 0.05 ^C	3.57 ^{FG} ± 1.32
		1.5	1.82± 0.00	14.65± 0.33 ^B	4.75 ^{EF} ±0.54
		2	1.76±0.00	11.40±0.33 ^D	1.07 ^H ±0.09

Veriler (n=2) ± standart sapmayı göstermektedir. A-K arası farklı harflerle belirtilen değerler ise istatistikî açıdan önemli bulunmuştur (p<0.01).

Çizelge 4.3.2. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçeği yağlarının karotenoid, antioksidan aktivite ve toplam fenol içerikleri

İşlem	Süre(dk)	Karotenoid (µg/ g)	Antioksidan (µg/ml)	Toplam Fenol(mg gae / 100 g)
Ham	Kontrol	3.30±0.29 ^A	1.71±0.22	0.76±0.05
	10	0.21±0.01 ^E	1.09±1.10	0.82±0.13
	20	1.47±0.00 ^{CD}	1.39±0.22	0.76±0.05
	30	1.81±0.00 ^{BC}	0.47±0.22	0.82±0.13
Kavurulmuş	Kontrol	1.24± 0.00 ^D	1.67± 0.06	0.83±0.02
	10	1.16±0.00 ^D	1.59±0.06	0.79±0.09
	20	2.04±0.01 ^B	1.17±0.11	1.11±0.19
	30	1.24±0.00 ^D	0.70±0.33	1.09±0.00

Veriler (n=2) ± standart sapmayı göstermektedir. A-E arası farklı harflerle belirtilen değerler ise istatistikî açıdan önemli bulunmuştur (p<0.01).

Çizelge 4.3.1’de görüldüğü üzere antioksidan aktivitesinin en yüksek seviyede gözlemlendiği ham ayçiçeği çekirdeklerine %2 düzeyinde proteaz enziminin

uygulandığı örnek olmuştur ve 17.60 µg/ml olarak ölçülmüştür. En düşük antioksidan aktivite değeri ise; 30 dk ultrasonik ekstraksiyon yöntemi uygulanarak elde edilen kavrulmuş yağ örneğinde belirlenmiştir. Ham ayçiçeği örneklerine 30 dakika sonikasyon uygulandığında antioksidan aktivite değeri 0.47 µg/ml olarak ölçülmüştür. Enzim ekstraksiyon yönteminde ham kontrol örneğinde antioksidan aktivite değeri 12.33 µg/ml olarak belirlenmiştir. Ham ayçiçeği yağı örneğine %1 seviyesinde proteaz enzimi uygulandığında antioksidan aktivite değeri kayda değer seviyede bir düşüş göstererek 3.72 µg/ml olmuştur. Ham örneklerle hemiselülaz enzimi uygulandığında ise antioksidan değeri 2.71 µg/ml ile aynı düzeyde düştüğü gözlemlenmiştir. Ancak miktarın artması daha sonra antioksidan aktivitelerinin yükselmesine sebep olmuştur.

Ayçiçeği yağı E vitamini açısından zengin olup zeytinyağı ise polifenol ve tokoferol gibi antioksidanlar açısından oldukça zengin olduğu bilinmektedir (Dominguez Brando ve Sarquis, 2012).

Antioksidan aktivitesi en düşük yağ ise rafine ayçiçek yağı olarak tespit edilmiş olup, radikal süpürme aktivitesi %7,49 olan en düşük yağdır (Türk Baydır, 2019).

Enzimler ve toksik olmayan çözücüler kullanılarak ekstrakte edilen ayçiçek yağı, geleneksel yöntemlerle elde edilen yağa kıyasla peroksil radikallerine, toplam fitosterollere ve omega-3 yağ asitlerine karşı en yüksek antioksidan kapasitesini ve en düşük doymuş yağ asitleri içeriğini göstermiştir (Ribeiro ve ark., 2016).

Latif ve Anwar (2009); ayçiçek yağının enzimatik sulu ekstraksiyonunu ve solvent ekstraksiyonu antioksidan aktivitelerini incelemişlerdir. Protex 7L, Alcalase 2.4L, Viscozyme L, Natuzyme ve Kemyzme enzimlerini kullanmıştır. DPPH antioksidan kapasite tayin yönteminde kontrol örneği 68.5 µg/ml, enzimatik sulu ekstraksiyonu ile elde edilen yağ ekstraktları IC50 (63.8–65.8 µg/ml), solvent ekstraksiyon değerine göre (73.4 µg/ml) daha düşük DPPH radikalini süpürme aktivitesi sergilemiştir.

Candan (2019); farklı ön işlem ve ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak kayısı çekirdeği yağı özelliklerini incelemiştir. Kayısı çekirdeği yağında enzim bulunmazken antioksidan aktivite değeri 38.03 g/kg, enzim uygulandığında ise bu değer 26.59 mg/kg 'lara kadar düştüğü tespit edilmiştir. Sonikasyon işlemi uygulanmadığında antioksidan aktivitesi 10.25 mg/kg, sonikasyon işlemi uygulandığında ise antioksidan aktivitesinin 79.55 mg/kg olduğu tespit edilmiştir.

Candan (2019)'ın yaptığı çalışmada ultrasonik işlemin süresinin artması antioksidan aktiviteyi artırmıştır ancak bu yapılan çalışmada ise ultrasonik yöntem antioksidan aktivitesinde belirli bir değişiklik göstermemiştir.

Antioksidan aktivitesi gıdanın kalitesini arttırdığı, ürünlerin oksidasyonunu engellemesi veya azaltması için kullanıldığı bilinmektedir. Çiğnemizde; ayçiçek yağına enzim uygulanmasının kalitede olumlu olarak önemli bir etkisinin görülmediği düşünülmektedir.

Karotenoid sonuçları incelendiğinde enzim ekstraksiyon yönteminde ham örnekler üzerine uygulanan proteaz ve hemiselülaz enzimlerinin karotenoid miktarları arasında belirgin fark gözlemlenmiştir. Proteaz enziminin %1 seviyesindeki karotenoid miktarı 1.38 µg / g iken, hemiselülaz enziminin %1 seviyesindeki karotenoid miktarı 0.95 µg / g'dır. Hemiselülaz enzimi, proteaz enzime göre karotenoid miktarını düşürücü etkisi gözlemlenmiştir. Proteaz enziminin kendi içerisindeki miktar artışı karotenoid miktarında da doğru orantısal artış gözlemlenmiştir. Ayçiçeği çekirdeklerine kavurma işlemi uyguladığımızda da benzer bir sonuç tespit edilmiştir. Proteaz enzimi uygulanan %2 seviyesindeki karotenoid miktarı 2.25 µg / g iken hemiselülaz enzimi uygulandığında bu miktar 1.76 µg / g olarak ölçülmüş ve sonuç olarak ham ve kavurulmuş ayçiçeği çekirdeklerine uygulanan proteaz enzimi karotenoid miktarını artırırken, hemiselülaz enzimi ise karotenoid miktarını azaltmıştır. En düşük (0,21 µg / g) karotenoid içeriğinin ultrasonik ekstraksiyon yönteminin sonikasyon işleminin 10 dakika tutulduğu örnekte olduğu tespit edilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yönteminde sonikasyon süresinin artması karotenoid içeriğini artırıcı etki yaptığı tespit edilmiştir. 10, 20 ve 30 dk'daki miktarları sırasıyla, 0.21, 1.47 ve 1.87 µg/g olarak belirlenmiştir. Ham ve kavurulmuş kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında; ham kontrol örneği karotenoid miktarı 3.3 µg /g, kavurulmuş kontrol örneği karotenoid miktarı ise; 1.24 µg/g olarak belirlenmiştir. Kavurma işlemi, ultrasonik ekstraksiyonda karotenoid içeriğini düşürmüştür.

Jimenez ve ark. (2015); sonikasyon uygulamasının karotenoid miktarını önemli ölçüde yükselttiğini tespit etmişlerdir.

Zeytin yağı ekstraksiyonunda enzim kullanımının ,zeytin yağı renk maddelerinin yağa geçişini hızlandırdığı ve arttırdığı gözlemlenmiştir (Ranalli ve ark., 2001; Najafian ve ark., 2009a).

Köylüoğlu ve Özkan (2012), karotenoid içeriğinin enzim kullanımıyla artmakta olduğunu tespit etmişlerdir.

Candan (2019); farklı ön işlem ve ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak kayısı çekirdeği, keten tohumu ve üzüm çekirdeği yağı eldesi ve özelliklerinin incelemiştir. Keten tohumu yağında, toplam karotenoid miktarları 0.27-0.66 mg/kg arasında tespit edilmiş olup sonuçlar değerlendirildiğinde sonikasyon uygulamasının, toplam karotenoid miktarını artırdığını gözlemiştir. Sıcaklık uygulamasının ise; soğuk pres ve ultrason uygulamasında toplam karotenoid miktarını azalttığı görülmüştür. Çalışmamızda da ultrasonik ekstraksiyonun, karotenoid miktarını azalttığı tespit edilmiş olup, Candan (2019) keten tohumu ile ilgili yaptığı çalışmayla benzerlik göstermiştir. Jimenez ve ark. (2015)'te yaptığı çalışma sonuçlarından kısmende olsa farklılık göstermiştir. Candan (2019); kayısı çekirdeği yağında sıcaklık uygulamasının, karotenoid miktarını düşürdüğünü, enzim ve ultrason uygulamasının ise toplam karotenoid miktarını artırdığını tespit etmiş ve en yüksek artışı ultrason uygulamasında görmüştür.

Candan (2019) ve Köylüoğlu ve ark. (2012) 'nın yaptığı çalışmalarda olduğu gibi proteaz enzim uygulamasının karotenoid miktarları benzerlik gösterirken, hemiselülaz enziminin tam tersi sonuç göstermesi ile farklılık göstermiştir.

Çalışmamızda elde edilen sonuçlar; önceki yapılan çalışmalarda olduğu gibi sıcaklığın karotenoid miktarını düşürdüğü sonuçlarıyla benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Kavurma işleminin, karotenoidlerin yağda çözünmesini artırdığı düşünülebilir.

Yaptığımız çalışmada hemiselülaz enziminin karotenoid miktarını azalttığı düşünülmüştür. Hemiselülaz enzim uygulamasının ayçiçeği çekirdeği yağında karotenoidler üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Proteaz enzim ilavesinin ise karotenoid miktarını az da olsa artırdığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3.1'de görüleceği üzere en yüksek toplam fenol içeriği; ham ayçiçeği örneklerine % 2 seviyesinde proteaz enzim ilave edilmesiyle 12.99 mg GAE / 100g olarak ölçülen değer olmuştur. Hemiselülaz enzim ilavesinin %1, %1.5, %2 seviyelerindeki toplam fenol içerikleri 2.60, 6.31, 9.50 mg GAE / 100g olarak belirlemiştir. Enzim miktarının artmasıyla birlikte toplam fenol içeriğide artmıştır. Ayçiçeği çekirdeklerine kavurma işlemi uygulanmasıyla kontrol örneğin toplam fenol içeriği 6.28 mg GAE / 100g'den, 2.09 mg GAE / 100g'a düşmüştür. Kavurma işlemi gerçekleştirilen örneklere; proteaz ve hemiselülaz enzimlerinin ilave edilmesi, toplam fenol içeriğini %1.5 seviyesine kadar yükseltirken, %2 seviyesinde toplam fenol içeriğinde azaltıcı bir etkisi görülmüştür. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde

edilen yağların, en yüksek toplam fenol içeriği; 1.11 mg GAE / 100g olarak ölçülen kavurma işlemiyle 20 dakika sonikasyon uygulanmış örnekte saptanmıştır.

Çizelge 4.3.1 ve Çizelge 4.3.2’de, ultrasonik ekstraksiyon işlemi uygulanan örneklerde daha az toplam fenol içeriği tespit edilmiştir.

Enzim ekstraksiyon ve solvent ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçek yağlarının karşılaştırıldığı bir çalışmada enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi uygulanan yağlardaki (1.3-1.5 mg GAE / 100 g) toplam fenol içeriğinin, kontrolünkinden (0.9 mg GAE / 100 g) ve solvent ile ekstrakte edilen yağlardan (0.8 mg GAE / 100) önemli ölçüde ($p < 0,05$) daha yüksek olduğu bulunmuştur (Latif ve Anwar, 2009).

Enzim ekstraksiyon yağlarındaki toplam fenol içeriği (1.8-2.4 mg GAE / 100 g), kontrole (1.8 mg GAE / 100 g) ve hekzan ekstraksiyon yağlarına (1.7 mg GAE / 100 g) göre; önemli ölçüde ($p < 0,05$) yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni muhtemelen bu bileşiklerin, sonuç olarak yağ fazına bölünmelerini artıran, tohum polisakkaritleri kompleksleşmesini azaltması olabilir (Ranalli ve ark., 2005)

Latif ve Anwar (2011), beş enzim karışımını (Protex 7L, Alcalase 2.4L, Viscozyme L, Natuzyme ve Kemzyme) susam tohumlarından yağ ve proteinin geri eldesi etkinlikleri açısından incelemişlerdir. Enzim ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağların toplam fenol içeriği (1.9-2.4 mg GAE / 100 g), kontrol (1.8 mg GAE / 100 g) ve solvent ekstraksiyona (1.7 mg GAE / 100 g) göre oldukça yüksek ($p < 0,05$) çıkmıştır.

Köylüoğlu ve Özkan (2012), toplam fenol içeriğinin enzim kullanımıyla artmakta olduğunu tespit etmişlerdir.

Acar (2017)’ın zeytin yağı üretiminde enzim ilavesi ile mikrodalga ve ultrasonikasyon teknolojilerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada toplam fenolik madde üzerindeki değişimi kontrol grubuna (0.552 mg/kg) göre farklı derecelerde etkilemiştir. Toplam fenolik madde içeriğinde gözlenen maksimum azalma 0.212 mg GAE/L değeri ile ultrasonikasyon işleminde tespit edilmiştir. Enzim işlemi uygulandığında ise toplam fenolik madde içeriği 0.393 mgGAE/L olarak ölçülmüştür.

Daha önce farklı yağ ve yağlı tohumlar üzerine yapılan çalışmalarda ultrasonik ekstraksiyon yönteminin toplam fenol içeriğini azaltması bu çalışmanın sonucu ile benzerlik göstermiştir. Ranalli ve ark. (2005), Latif ve Anwar (2009) ve Latif ve Anwar (2011)’ın yaptıkları çalışmalarda, zeytinyağı, susam ve ayçiçek yağına uygulanan enzim ekstraksiyon yönteminin toplam fenol içeriğini artırması, yaptığımız bu çalışma ile benzerlik göstermiştir. Ancak Acar (2017)’ın yaptığı çalışmada zeytinyağına enzim

ilavesi toplam fenol içeriğini düşürmüştür. Bu araştırma ile sonucumuz farklılık göstermiştir.



4.4. Yağ Asidi Bileşimi

Çizelge 4.4.1. Enzim ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçeği yağlarının yağ asidi bileşimi (%)

İşleme	Enzim	Konsantrasyon	Palmitik	Linoleik	Linolenik	Oleik	Miristik	Araşidik	Behenik	Stearik	
Ham	Kontrol		5.65±0.28 ^h	53.86±0.01 ^a	0.29±0.01 ^a	33.84±0.13 ^j	0.06±0.00	0.29±0.01	0.87±0.04	4.49±0.05	
		1	5.81±0.23 ^{efg}	52.87±0.03 ^g	0.12±0.01 ^c	35.26±0.04 ^c	0.055±0.01	0.28±0.03	0.83±0.07	4.37±0.04	
	Proteaz	1.5	5.95±0.00 ^d	52.78±0.01 ^{gh}	0.11±0.01 ^{cd}	35.25±0.01 ^{cd}	0.06±0.01	0.27±0.01	0.82±0.01	4.37±0.00	
		2	5.93±0.03 ^{de}	52.69±0.00 ^h	0.11±0.01 ^{cd}	35.39±0.01 ^b	0.06±0.01	0.28±0.01	0.82±0.01	4.36±0.01	
	Hemiselülaz	1	5.76±0.24 ^{gh}	53.07±0.00 ^f	0.12±0.01 ^c	35.16±0.09 ^d	0.05±0.01	0.28±0.01	0.83±0.06	4.33±0.00	
		1.5	6.14±0.04 ^b	52.30±0.01 ⁱ	0.26±0.00 ^b	35.53±0.01 ^a	0.06±0.01	0.27±0.00	0.79±0.00	4.24±0.01	
Kavrulmuş	Kontrol	2	5.69±0.16 ^{gh}	53.25±0.04 ^e	0.11±0.00 ^{cd}	35.05±0.08 ^e	0.03±0.04	0.28±0.01	0.84±0.04	4.31±0.08	
			5.71±0.00 ^{gh}	52.73±0.03 ^h	0.12±0.00 ^c	35.30±0.01 ^{bc}	0.06±0.01	0.30±0.00	0.88±0.00	4.37±0.11	
	Proteaz	1	5.89±0.07 ^{def}	53.02±0.08 ^f	0.11±0.01 ^{cd}	34.89±0.05 ^f	0.06±0.01	0.29±0.01	0.85±0.04	4.41±0.01	
		1.5	6.17±0.08 ^b	53.37±0.04 ^d	0.11±0.01 ^{cd}	34.44±0.11 ^g	0.06±0.00	0.27±0.00	0.77±0.01	4.38±0.02	
	Hemiselülaz	2	5.78±0.16 ^{fgh}	53.58±0.06 ^{bc}	0.11±0.01 ^{cd}	34.45±0.06 ^g	0.03±0.04	0.29±0.01	0.85±0.05	4.45±0.04	
		1	6.42±0.18 ^a	53.06±0.62 ^f	0.09±0.06 ^e	34.06±0.35 ⁱ	0.48±0.57	0.27±0.01	0.74±0.00	4.35±0.01	
		Hemiselülaz	1.5	6.10±0.34 ^{bc}	53.52±0.04 ^c	0.11±0.01 ^{cd}	34.45±0.12 ^g	0.06±0.00	0.28±0.03	0.80±0.09	4.35±0.08
			2	6.00±0.28 ^{cd}	53.66±0.06 ^b	0.10±0.00 ^{de}	34.29±0.13 ^h	0.065±0.01	0.27±0.01	0.77±0.03	4.41±0.05

*Her sütundaki değerler ve harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P <0,005).

Çizelge 4.4.2. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçeği yağlarının yağ asidi bileşimi (%)

İşlem	Süre(dk)	Palmitik	Linoleik	Linolenik	Oleik	Miristik	Araşidik	Behenik	Steraik
Ham	Kontrol	5.92±0.11	54.00±0.00	0.11±0.01 ^b	33.67±0.04	0.06±0.00 ^a	0.31±0.01 ^a	0.89±0.02 ^a	4.56±0.03 ^a
	10	6.02±0.11	53.20±0.89	0.37±0.01 ^a	34.23±0.96	0.06±0.00 ^a	0.29±0.01 ^a	0.85±0.04 ^a	4.52±0.11 ^a
	20	5.88±0.06	53.28±0.00	0.12±0.00 ^b	34.70±0.04	0.06±0.00 ^a	0.28±0.01 ^a	0.83±0.02 ^a	4.41±0.01 ^a
	30	5.96±0.03	53.05±0.83	0.12±0.00 ^b	34.48±0.96	0.05±0.01 ^a	0.29±0.01 ^a	0.88±0.04 ^a	4.51±0.08 ^a
Kavrulmuş	Kontrol	5.62±0.27	50.59±2.57	0.95±0.01 ^b	34.31±1.73	0.00±0.00 ^b	0.28±0.01 ^a	0.82±0.05 ^a	4.30±0.21 ^a
	10	5.65±0.03	52.72±0.03	0.11±0.01 ^b	35.12±0.01	0.06±0.00 ^a	0.30±0.00 ^a	0.89±0.01 ^a	4.50±0.00 ^a
	20	6.10±0.14	53.02±0.03	0.08±0.03 ^b	34.34±0.08	0.06±0.00 ^a	0.31±0.01 ^a	0.87±0.03 ^a	4.55±0.04 ^a
	30	5.98±0.01	52.38±0.02	0.11±0.00 ^b	35.39±0.16	0.06±0.00 ^a	0.29±0.01 ^a	0.83±0.01 ^a	4.42±0.01 ^a

*Her sütündeki değerler ve harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P <0,005).

Ham ve kavrulmuş ayçiçeği çekirdeklerine enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak elde edilen ayçiçeği örneklerinin yağ asidi kompozisyonuna ait Duncan testi analiz sonuçları Çizelge 4.4.1. ve 4.4.2’de verilmiştir. Oleik ve palmitik asit açısından ayçiçeği örnekleri arasında çok az fark bulunurken; palmitik, linoleik, stearik, miristik, araşidik, linolenik ve behenik asit açısından önemli bir fark bulunmamıştır. Çizelge 4.4.1. ve Çizelge 4.4.2 ’de araşidik, linolenik, behenik ve miristik asitin %1’in altında değerler aldığı görülmektedir.

Enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ayçiçek yağlarında en yüksek yağ asidi bileşeni linoleik asit olmuştur ve ortalama değer aralığı ultrasonik ekstraksiyonda %54-52, enzim ekstraksiyonunda ise %53-52 olarak ölçülmüştür. Her iki ekstraksiyon yöntemi arasında büyük bir fark gözlemlenmemiştir.

Ayçiçek yağı örneklerinde linoleik asitten sonra gelen en yüksek yağ asidi, oleik asit olmuştur. Çizelge 4.4.1’de görüldüğü üzere kontrol grubuna enzim ilavesi oleik asit miktarını az da olsa artırmıştır. Ham kontrol örneğinde oleik asit içeriği; %33.84 iken %1.0 seviyesinde proteaz enzim ilavesiyle %35.26 ‘a yükselmiştir. Ancak enzim miktarının artırılması ve enzimin çeşidi sonuçlarda farklılık göstermemiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ayçiçeği yağlarının oleik asit içeriği %33.67- 35.39 arasında değişmiştir. Ham örneklerde ve kavurma işlemi gerçekleştirilmiş örneklerde sonikasyon işlemi az da olsa oleik asit içeriğini artırmıştır.

Kavurma işleminin yapıldığı ve %1 seviyesinde hemiselülaz enziminin ilave edildiği örnekte, palmitik asit en yüksek % 6.42 düzeyde bulunmuştur. Ham kontrol grubuna göre (%5.71), az bir farkla artış göstermiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yöneminde ise kavurma işlemine tabii tutulmuş 20 dk sonikasyon uygulaması yağın palmitik asit içeriği, en yüksek % 6,10 örnek olmuştur.

Stearik asit sonuçları incelendiğinde; ayçiçeği örneklerinin %4.24-4.49 arasında yakın değerler aldığı ve enzim uygulaması ile gözle görülür bir fark bulunmadığı tespit edilmiştir. Araşidik, linolenik, miristik ve behenik asit ise %1’in altında tespit edilmiştir.

Latif ve Anwar (2009); farklı yöntemlerle ekstrakte edilen yağların yağ asidi bileşiminde önemli bir değişiklik gözlememişlerdir.

Yüksek oleik asitli ayçiçek yağının enzimatik ekstraksiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada; iki farklı tane boyutlarının proteaz ve selülaz enzimleri kullanılarak yağ asidi bileşimi karşılaştırılmıştır. Tane boyutları 0.6 mm’den daha küçük taneleri içeren

fraksiyon A1 ve 0.6 – 1.0 mm aralığında olan fraksiyon ise A2 olarak adlandırılmıştır. A1 fraksiyonunda en yüksek yağ asidi bileşimi % 68.4, A2 fraksiyonun en yüksek değeri % 69.8 ile oleik asit olmuştur. A1 ve A2 fraksiyonlarının yağ asitleri bileşimleri arasında fark olmadığı görülmüştür (Özgün, 2011).

Ayçiçek yağının yağ asidi bileşiminde yer alan başlıca bileşenler arasında % 64.67'lik içerikle linoleik asit olmakla birlikte, yüzdece en fazla olan yağ asitidir. Daha sonra % 24.48 ile oleik, % 5.97 ile palmitik ve % 3.39 ile stearik asit izlemektedir. Eser miktarda behenik (% 0.74), araşidik (% 0.24), gadoleik (% 0.15), palmitoleik (% 0.10), linolenik (% 0.07), miristik (% 0.07), margarik (% 0.04) ve heptadesenoik (% 0.04) asit bulunmaktadır (Bayrak, 2007).

Abdalla ve Roozen (1999); ayçiçek yağında yağ asitlerini % 6.6 ile palmitik, % 3.9 stearik, % 21.4 oleik ve % 68.1 ile linoleik asit olarak tespit etmişlerdir.

Niklová ve ark. (2001) tarafından yapılan araştırmada, ayçiçek yağında % 6.1 palmitik, % 0.1 palmitoleik, % 3.7 stearik, % 24.2 oleik, % 64.4 linoleik, % 0.2 linolenik, % 0.3 araşidik, % 0.4 gadoleik asit, % 0.6 behenik asit belirlemişlerdir.

Latif ve Anwar (2009)'ın yaptığı çalışma da olduğu gibi, çalışmamızda da farklı ekstraksiyon yöntemleri yağ asidi bileşiminde önemli bir değişiklik göstermemiştir.

Literatürde yapılan çalışmalara göre enzim ve ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerde oleik asit içeriği daha fazla çıkarken, linoleik asit içeriği ise daha az bulunmuştur. Bu durumun sebebi tohumların hasat evresi, sıcaklık, iklim koşulları, depolama süresi, genetik özellik ve güneş ışığı etkilerinin olduğu düşünülebilir.

4.5. Fenolik Bileşen Tayini

Ham ve kavrulmuş ayçiçeği çekirdeklerine enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak elde edilen ayçiçeği örneklerinin fenolik bileşen içeriklerine ait Duncan testi analiz sonuçları Çizelge 4.5.1. ve 4.5.2’de verilmiştir.

Fenolik bileşen analizi sonucu enzimatik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ayçiçeği yağı örneklerinin kateşin miktarları 0.65-8.03 mg/kg arasında değişim göstermiştir. Ham kontrol örneğinde kateşin miktarı 5.58 mg/kg olarak ölçülmüştür. Ham kontrol örneğine proteaz enziminin %1.0 %1.5 ve %2.0 seviyelerindeki ilavesiyle sırayla kateşin miktarları 1.12, 5.17, 1.13 mg/kg olarak ölçülmüştür. Hemiselülaz ilavesi ise proteaz enziminden daha negatif değerde bir etki göstermiştir. En düşük kateşin miktarı ham örneğe % 2 seviyesindeki hemiselülaz enzim ilave edilmesiyle 0.65 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Kavrulmuş kontrol örneğin kateşin miktarı 1.13 mg/kg’na göre kıyaslandığında proteaz enzimi % 1 seviyesinde kateşin miktarında artırıcı bir etki göstererek 6.63 mg/kg olmuştur. Enzim ekstraksiyon yönteminde en yüksek kateşin miktarı kavurma işleminin uygulandığı ve %2 seviyesindeki proteaz eklendiği örnekte olmuştur ve 8.03 mg/kg olarak ölçülmüştür.

Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağların kateşin içeriği 3.40-12.16 mg/kg arasında değişmektedir. İki yöntem arasında en yüksek kateşin içeriği ultrasonik ekstraksiyon yöntemi uygulanan örnekte olmuştur. 20 dakika sonikasyonda maruz bırakılan kavrulmuş örneğin kateşin miktarı 12.16 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağların en düşük kateşin miktarı 3.40 mg/kg olup ham örneğin 10 dk sonikasyonda bekletilmesi sonucunda olmuştur.

Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağlarda ise 1,2-dihidroksibenzen içeriği 0.64-9.08 mg/kg arasında ölçülmüştür. Bu yöntemle elde edilen yağlarda en düşük 1,2-dihidroksibenzen içeriği öğütülmüş ham ayçiçeği örneklerinin 10 dakika sonikasyon uygulamasıyla 0.64 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yönteminde; ham ve kavrulmuş örneklerin kontrol değerleri kıyaslandığında (7.46-6.25 mg/kg), sonikasyon işlemine 10 dk tabii tutulduğunda ham örnekte 1,2-dihidroksibenzen içeriği 0.64 mg/kg ve kavrulmuş örnekte ise 5.57 mg/kg ölçülerek kontrol örneklerine göre düşüş göstermiştir. Daha sonra sonikasyon süresini 20 dakikaya çıkarılmasıyla ham örnekte 1,2-dihidroksibenzen içeriği 7.69 mg/kg, kavrulmuş örnekte ise 9.08 mg/kg olarak yükseldiği tespit edilmiştir. 1,2-

dihidroksibenzen içeriği sonikasyonun 30 dk süreye çıkarılmasıyla ham örnekte 6.91 mg/kg, kavrulmuş örnekte 5.79 mg/kg ölçülerek kavurma işlemiyle az da olsa 1,2-dihidroksibenzen içeriği düşmüştür.

1,2-Dihidroksibenzen içeriği; enzim ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen yağlarda 0.30-9.41 mg/kg arasında ölçülmüştür. En yüksek 1,2-dihidroksibenzen içeriği iki farklı ekstraksiyon yöntemi karşılaştırıldığında kavrulmuş örneğe %2.0 seviyesindeki proteaz enziminin ilavesiyle olmuştur ve 9.41 mg/kg olarak ölçülmüştür. En düşük 1,2-dihidroksibenzen içeriği ise ham örneğe %1.5 hemiselülaz enzimin uygulandığı ve 0.30 mg/kg değerinin ölçüldüğü enzim ekstraksiyon yöntemi olmuştur. Ham örneklere proteaz ve hemiselülaz enzimin uygulanması (0.52/1.37 mg/kg) , kontrol miktarına göre (4.69mg/kg) kayda değer azalma göstermiştir. Kavrulmuş örneklere hemiselülaz enzimi ilave edildiğinde miktarın artışıyla 1,2-Dihidroksibenzen içeriği ters orantılı olarak azalmıştır.

Fenolik bileşen analizi sonucu enzimatik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ayçiçeği yağı örneklerinin 3,4-dihidroksibenzoik içeriği 0.32-6.36 mg/kg arasında değişmektedir. Kavrulmuş örneklere hemiselülaz enzim ilave edilmesi az bir miktarda düşüş göstermiştir. Kavrulmuş örneğin kontrol 3,4-dihidroksibenzoik içeriği 6.36 mg/kg, proteaz enziminin %1.0 ve 1.5 seviyelerindeki değerler ise sırasıyla; 5.89 , 3.85 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Ham olan örneklere %1.5 seviyesindeki proteaz enzim ilavesi ile 3,4-dihidroksibenzoik içeriği 4.92 mg/kg olmuştur ve kontrol örneğine göre (3.85 mg/kg) artış göstermiştir.

Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağlarda ise 3,4-dihidroksibenzoik içeriği 3.33-6.05 mg/kg arasında ölçülmüştür.

Ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen yağlarda gallik asit içeriği 2.21-5.39 mg/kg arasında ölçülmüştür. Enzim ekstraksiyon yönteminde ise gallik asit içeriği 0.69-5.13 mg/kg arasında değişmektedir. Kavrulmuş örneğin kontrol miktarı 5.13 mg/kg olup hemiselülaz ilavesi ile bu değer 2.33-4.63 mg/kg arasında değişme göstermiştir ancak kontrol grubundaki miktar kadar yüksek çıkmamıştır.

Buruk bir tada sahip klorojenik asit (kafeik ve kinik asitlerin bir esteri) ve kafeik asit (Leung ve ark., 1981), tüm fenoliklerin (klorojenik, kafeik, hidroksibenzoik, p-kumarik, sinamik, m-hidroksibenzoik, vanilik, sirinjik, transsinamik, izoferulik,sinapik) %70'ni oluşturduğu bildirilmiştir. (Sosulski, 1979; Dominguez ve ark., 1995).

Candan (2019); kavurma işleminin, üzüm çekirdeğinde yer alan hidrofilik karakterli, fenolik bileşenleri yıkıma uğrattığını bildirmiştir. Enzim uygulamasının da benzer etkide bulunduğu görülmüştür. Ticari enzim uygulamasının toplam fenolik madde içeriğini keten tohumu yağında artırdığı, üzüm ve kayısı çekirdeği yağında ise azalttığını tespit etmişlerdir.

Zeytinyağı ekstraksiyonunda enzim ilavesinin yapılmış olduğu bir diğer çalışma da ise; fenolik bileşen analizi sonucu hidroksitirozol, tirozol ve luteolin içerikleri kontrol örneklerinde sırasıyla; 0.6, 1.6, 6.2 (mg/kg) bulunmuşken, enzim ekstraksiyonu sonucu 1.0, 2.0, 6.6 mg/kg olarak daha yüksek içerikte bulunmuştur (García ve ark., 2001).

Ayçiçeği yağında yapılan bu çalışmada fenolik bileşenler üzerine enzimlerin etkisinin olduğu söylenemez. Bu farklılığın sebebi; ekstraksiyon sıcaklığında uzun süre kalması, analize kadar geçen sürede bekleme şartları gibi faktörler etkili olmuş olabilir.

Çizelge 4.5.1. Enzim ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçek yağlarının fenolik bileşen analiz sonuçları (mg/kg)

İşlem	Enzim	Konsantrasyon	Şiringik asit	1.2-dihidroksibenzen	Kateşin	3.4-dihidroksibenzoik	Gallik asit	Resveratrol	Kaempferol	Rutin	
Ham	Kontrol		1.07±0.88	4.69±1.78	5.58± 1.92 ^c	3.85±0.92 ^c	3.73±1.31	0.07±0.02 ^{cde}	0.15±0.21	0.89±0.77	
		Proteaz	1	0.52±0.00	0.52±0.00	1.12±0.01 ^e	0.47±0.02 ^f	0.79±0.40	0.04± 0.01 ^e	3.12±0.23	0.51±0.04
			1.5	0.95±0.29	1.37±0.31	5.17±1.13 ^c	4.92±1.46 ^b	3.58±0.15	0.03±0.00 ^e	6.14±0.84	0.39±0.12
	Hemiselülaz	2	0.64±0.05	0.59±0.01	1.13±0.01 ^e	0.32±0.03 ^f	0.69±0.02	0.03± 0.01 ^e	0.00±0.00	0.49±0.07	
		1	0.48±0.01	0.48±0.01	0.79±0.24 ^e	0.71±0.31 ^f	1.18±1.07	0.03± 0.00 ^e	0.00±0.00	0.18±0.15	
		1.5	0.30±0.00	0.30±0.00	0.83±0.00 ^e	0.50±0.00 ^f	2.08±0.00	0.07± 0.03 ^{cde}	0.00±0.00	0.36±0.00	
		2	0.44±0.14	0.44±0.14	0.65±0.08 ^e	0.73±0.19 ^f	4.62±0.86	0.05± 0.01 ^{de}	3.83±5.41	0.05±0.01	
	Kavrulmuş	Kontrol		1.28±0.93	7.71±1.45	1.13±0.01 ^e	6.36±0.18 ^a	5.13±1.03	0.10± 0.08 ^{cd}	0.05±0.06	1.89±0.24
			Proteaz	1	2.49±0.04	7.65±1.74	6.63±0.08 ^b	5.89±0.25 ^a	3.96±0.28	0.76± 0.02 ^a	0.00±0.00
1.5				1.07±0.88	4.69±1.78	5.58±1.92 ^c	3.85±0.91 ^c	4.63±0.14	0.07± 0.02 ^{cde}	0.03±0.04	1.77±0.48
Hemiselülaz		2	1.44±1.19	9.41±2.98	8.03±1.88 ^a	4.06±2.53 ^c	2.33±1.75	0.10± 0.01 ^{cd}	0.05±0.07	1.07±0.49	
		1	1.73±0.51	6.07±1.22	5.51±1.69 ^c	2.57±1.48 ^d	2.68±0.04	0.12± 0.01 ^c	0.00±0.00	0.59±0.25	
		1.5	2.53±0.07	4.69±0.99	4.80±1.16 ^c	4.45±0.42 ^{bc}	2.78±1.52	0.48± 0.21 ^b	0.00±0.00	2.37±0.38	
		2	0.42±0.12	1.93±0.82	3.68±0.05 ^d	1.53±0.13 ^e	3.41±0.07	0.03±0.00 ^e	0.00±0.00	0.62±0.04	

*Her sütundaki değerler ve harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P <0,005).

Çizelge 4.5.1(devamı) Enzim ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçek yağların fenolik bileşen analiz sonuçları (mg/kg)

İşlem	Enzim	Konsantrasyon	Isorhamnetin	Apigenin-7-glukozit	Naringenin	Ferulik asit	Kersetin	Sinamik asit	Kumarik asit	Kafeik asit		
Ham	Kontrol		0.63±0.03 ^b	0.27±0.01 ^f	0.15±0.04	0.27±0.13 ^e	0.40±0.04	0.20±0.01 ^e	0.19±0.02 ^e	1.75±0.47		
		Proteaz	1	0.53±0.29 ^b	0.14±0.00 ^g	0.10±0.01	0.12±0.02 ^h	1.55±0.04	0.08±0.00 ^{gh}	0.45±0.07 ^c	0.36±0.03	
	Hemiselülaz	Proteaz	1.5	0.57±0.26 ^b	0.84±0.03 ^c	0.11±0.01	0.13±0.05 ^h	1.40±0.14	0.05±0.01 ^h	0.65±0.07 ^a	0.58±0.20	
			2	1.51±0.37 ^a	0.32±0.01 ^f	0.12±0.01	0.17±0.02 ^{gh}	1.13±0.11	0.08±0.02 ^{gh}	0.50±0.14 ^b	0.41±0.00	
		Hemiselülaz	1	1	0.08±0.01 ^g	0.28±0.07 ^f	0.05±0.01	0.13±0.01 ^h	0.75±0.13	0.21±0.06 ^e	0.05±0.01 ^g	0.37±0.02
				1.5	0.11±0.00 ^{fg}	0.09±0.00 ^g	0.10±0.00	0.22±0.00 ^{efg}	0.21±0.00	0.47±0.04 ^a	0.07±0.01 ^{fg}	0.32±0.00
			2	1	0.22±0.12 ^{def}	0.54±0.05 ^d	0.13±0.01	0.19±0.01 ^{fgh}	0.79±0.32	0.11±0.05 ^{fg}	0.05±0.01 ^g	0.29±0.00
				1.5								
Kavrulmuş	Kontrol		0.36±0.03 ^c	0.62±0.08 ^d	0.05±0.00	0.69±0.06 ^c	0.42±0.06	0.11±0.01 ^{fg}	0.24±0.02 ^d	1.21±0.98		
		Proteaz	1	0.20±0.16 ^{efg}	0.80±0.24 ^c	0.19±0.06	2.07±0.17 ^a	1.41±0.82	0.27±0.12 ^d	0.10±0.08 ^f	2.42±0.27	
	Hemiselülaz	Proteaz	1.5	0.24±0.04 ^{cde}	0.27±0.01 ^f	0.17±0.04	0.27±0.13 ^e	0.62±0.28	0.12±0.03 ^f	0.11±0.09 ^f	1.75±0.48	
			2	0.33±0.01 ^{cd}	0.25±0.16 ^f	0.09±0.05	0.37±0.07 ^d	0.41±0.33	0.13±0.02 ^f	0.11±0.02 ^f	1.83±0.11	
		Hemiselülaz	1	1	0.15±0.06 ^{efg}	0.43±0.28 ^e	0.23±0.17	0.39±0.01 ^d	1.07±0.23	0.13±0.06 ^f	0.05±0.06 ^g	2.14±0.19
				1.5	0.25±0.06 ^{cde}	1.73±0.02 ^a	0.16±0.06	1.87±0.03 ^b	0.97±0.63	0.33±0.03 ^c	0.27±0.01 ^d	2.14±0.19
			2	1	0.55±0.16 ^b	1.14±0.06 ^b	0.12±0.00	0.25±0.00 ^{ef}	0.79±0.32	0.39±0.04 ^b	0.09±0.01 ^{fg}	0.28±0.05
				1.5								

Çizelge 4.5.2. Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçek yağlarının fenolik bileşen analiz sonuçları (mg/kg)

İşlem	Süre(dk)	Gallik Asit	Resveratrol	Kersetin	Sinamik Asit	Naringenin	Izorhamnetin	Apigenin 7 Glikozit	Ferulik asit
Ham	Kontrol	4.39±0.41	0.11±0.04 ^{ab}	0.58±0.14 ^{ab}	0.33±0.91 ^{ab}	0.17±0.01 ^{ab}	0.58±0.02 ^{bc}	1.42±0.23 ^a	0.62±0.15 ^{ab}
	10	3.87±1.08	0.05±0.03 ^b	0.57±0.09 ^{ab}	0.25±0.03 ^{abc}	0.15±0.04 ^{ab}	1.01±0.13 ^{abc}	0.12±0.02 ^d	0.27±0.07 ^{bc}
	20	5.13±0.36	0.09±0.04 ^b	0.29±0.21 ^{ab}	0.15±0.03 ^{abc}	0.06±0.00 ^b	1.05±0.17 ^{ab}	0.89±0.02 ^{abc}	0.61±0.35 ^{ab}
	30	5.39±0.53	0.04±0.14 ^b	0.72±0.00 ^a	0.34±0.15 ^a	0.19±0.04 ^a	0.56±0.07 ^c	0.28±0.08 ^{cd}	0.16±0.06 ^c
Kavrulmuş	Kontrol	3.43±0.56	0.22±0.06 ^a	0.22±0.06 ^{ab}	0.03±0.01 ^c	0.12±0.02 ^{ab}	0.60±0.01 ^{abc}	1.18±0.33 ^{ab}	0.92±0.08 ^a
	10	2.21±0.10	0.05±0.02 ^b	0.05±0.02 ^b	0.05±0.03 ^c	0.11±0.03 ^{ab}	0.8±0.01 ^{abc}	1.36±0.25 ^a	0.66±0.18 ^{ab}
	20	4.52±0.28	0.04±0.02 ^b	0.04±0.02 ^{ab}	0.18±0.05 ^{abc}	0.07±0.02 ^b	0.79±0.01 ^{abc}	0.61±0.20 ^{bcd}	0.79±0.13 ^a
	30	3.82±1.28	0.03±0.00 ^b	0.03±0.00 ^b	0.06±0.03 ^{bc}	0.17±0.05 ^{ab}	1.07±0.23 ^a	0.5±0.13 ^{bcd}	0.77±0.00 ^a

*Her sütundaki değerler ve harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P <0,005).

Çizelge 4.5.2(devamı) Ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ayçiçek yağlarının fenolik bileşen analiz sonuçları (mg/kg)

İşlem	Süre(dk)	Rutin	Ferulik asit	Kumarik asit	Rutin trihydrate	Kafeik asid	Siringik asit	3,4-Dihidroksibenzoic	Kateşin	1,2-dihidroksibenzen	Kaempferol
Ham	Kontrol	2.28±0.14 ^{ab}	0.62±0.15 ^{ab}	0.18±0.04 ^{abc}	2.28±0.14 ^{ab}	2.00±0.04 ^{bc}	3.26±1.20 ^{ab}	5.68±0.15 ^{ab}	5.33±1.01 ^c	7.46±0.63	TE
	10	0.18±0.15 ^d	0.27±0.07 ^{bc}	0.03±0.00 ^c	0.18±0.15 ^d	1.42±0.66 ^{bc}	1.55±0.16 ^{bc}	5.42±0.71 ^{ab}	3.40±2.16 ^c	0.64±0.18	0.14±0.06
	20	2.96±0.01 ^a	0.61±0.35 ^{ab}	0.22±0.21 ^a	2.96±0.01 ^a	3.35±0.29 ^c	3.48±0.04 ^a	5.09±0.04 ^{abc}	12.16±0.87 ^a	7.69±0.16	0.19±0.27
	30	0.08±0.01 ^d	0.16±0.06 ^c	0.05±0.01 ^{bc}	0.08±0.01 ^d	0.97±0.10 ^a	0.78±0.18 ^c	3.69±0.28 ^{bc}	4.87±0.55 ^c	6.91±1.21	TE
Kavrulmuş	Kontrol	1.59±0.46 ^{bc}	0.92±0.08 ^a	0.23±0.01 ^a	1.59±0.46 ^{bc}	2.11±0.08 ^b	0.80±0.27 ^c	3.39±0.56 ^c	6.42±0.44 ^{bc}	6.25±0.39	0.05±0.06
	10	1.63±0.34 ^{bc}	0.66±0.18 ^{ab}	0.21±0.01 ^{ab}	1.63±0.34 ^{bc}	1.70±0.21 ^{bc}	0.66±0.40 ^c	3.33±0.33 ^c	6.98±1.37 ^{abc}	5.57±1.57	0.21±0.08
	20	0.58±0.32 ^d	0.79±0.13 ^a	0.17±0.09 ^{abc}	0.58±0.32 ^d	0.80±0.16 ^{ab}	1.37±0.22 ^c	6.05±0.99 ^a	4.99±0.50 ^c	9.08±0.72	TE
	30	0.77±0.06 ^{cd}	0.77±0.00 ^a	0.18±0.06 ^{abc}	0.77±0.06 ^{cd}	1.53±0.41 ^{bc}	1.38±0.03 ^c	5.12±0.11 ^{abc}	11.58±2.69 ^{ab}	5.79±0.91	0.19±0.27

*Her sütundaki değerler ve harfler arasındaki farklılıklar önemlidir (P <0,005).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Çalışmamızın amacı farklı ekstraksiyon yöntemleri denenerek sağlığa zararı olmayan, çevreye dost ve yağın fizikokimyasal özellikleri kıyaslanarak en uygun ekstraksiyon yönteminin belirlenmesidir. Çalışmamızda enzim ekstraksiyonu ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemleri karşılaştırdık. Ayçiçeği çekirdekleri ham ve kavrulmuş olarak ayrı ayrı değerlendirildi ve elde edilen ayçiçek yağlarına iki farklı tür enzim uygulandı.

Ayçiçeği yağında kalite parametrelerinden biri olan serbest yağ asidi sonuçları değerlendirildiğinde, ultrasonik ekstraksiyon yöntemi uygulanan örnekler %4'ün altında değerler alırken, enzim uygulanan örneklerde serbest asitlik miktarı oldukça yüksek bulunmuştur. Özellikle proteaz enzim ilavesi asitliği daha çok yükseltmiştir. Kavurma işleminin ise serbest asitlik üzerinde olumsuz etki gösterdiği düşünülmektedir. Bir diğer kalite unsuru olan peroksit sayıları incelendiğinde, sonikasyon uygulanması enzim ekstraksiyonuna göre daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Enzim uygulamasının peroksit sayısı üzerinde net bir etkisi gözlemlenmemiştir. Ayçiçek yağına uygulanan iki yöntemde de, α -tokoferol içeriği yüksek çıkmıştır. En yüksek çıktığı yöntem ise; kavrulmuş kontrol örneğine enzim ekstraksiyon yönteminin uygulanması olmuştur. Kavurma işlemi enzim ekstraksiyon yönteminde tokoferol içeriğini artırırken ultrasonik ekstraksiyon yönteminde azaltmıştır. Proteaz enzim ilavesinin hemiselülaz enzimine göre daha etkili olarak tokoferol içeriğinde artırıcı etkisi gözlemlenmiştir. Karotenoid sonuçları incelendiğinde hemiselülaz enziminin olumsuz etki gösterdiği proteaz enziminin ise olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yönteminde ise kontrol değerinin altında sonuçlar bulunmuştur. Kalite parametrelerinden bir diğer içerik antioksidan aktivite incelendiğinde; ham olan örneklerde proteaz; antioksidan aktvitesini artırırken, kavrulmuş örneklerde ise hemiselülazda aynı yönde aktiviteyi artırmıştır. Viskozite sonuçlarında genel olarak kavurma işleminin etkili olduğu düşünülmektedir ve en yüksek viskozite değeri kavrulmuş ve proteaz enzimi ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Toplam fenol içeriğine bakıldığında ultrasonik ekstraksiyon yöntemi olumsuz etkilemiştir ve proteaz enzim ilavesinde en yüksek içeriğe ulaşılmıştır. Ayçiçekyağı örneklerinin yağ asidi kompozisyonu değerlendirildiğinde; linoleik, oleik ve palmitik asit en yüksek miktarlarda bulunan bileşenlerdir. Uygulanan iki yöntem arasında da, kontrol grubuna

göre belirli bir fark gözlemlenmemiştir. Fenolik bileşenlerde enzim uygulamasıyla, belirli bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Genel olarak ayçiçek yağı ekstaksiyonu açısından enzim ekstraksiyon yöntemi, ultrasonik ekstraksiyona göre daha olumlu sonuçlar vermiştir. Proteaz enzim ilavesinin ayçiçek yağı ekstaksiyonu açısından daha etkili olmuştur. Ayrıca, proteaz enzimi, hemiselüloz enzimine göre daha yüksek yağ verimi eldesi sağlamıştır. Enzim ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon yöntemlerinin fenolik bileşen ve yağ asidi bileşen kompozisyonu üzerinde belirli bir etkisi gözlemlenmemiştir. Ultrasonik ekstraksiyon yönteminde peroksit sayısı enzim ekstraksiyon yöntemine göre oldukça yüksek tespit edilmiştir. Toplam fenol içeriği ve antioksidan aktivitesi enzim ekstraksiyon yöntemi enzim uygulamasının antioksidan özellikteki bileşenlerin yağa salınımını arttırmasından kaynaklı, ultrasonik ekstraksiyon yöntemine göre daha olumlu sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Serbest asitlik içeriği, enzimatik ekstraksiyon yönteminde daha yüksek çıksa da diğer analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında, enzimatik ekstraksiyon yöntemi kullanılması önerilebilir. Çünkü analiz sonuçlarındaki olumsuz artışların tek sebebi enzim kullanım kaynaklı olmadığı, ortamının sıcaklığı, uygulama süresi, depolama koşulları, oksidasyona maruz kalması gibi durumlarında olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Enzimatik sulu ekstraksiyon yöntemi, diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre çevre, insan sağlığı ve güvenlik açısından daha güvenilir bir yöntemdir. Bu yöntemle zararlı çözücülerin kullanımı ortadan kalkmaktadır. Ancak enzimlerin faaliyet gösterebileceği optimum koşulların sağlanmasına dikkat edilmesi gerekmektedir. Her enzimin optimum çalışma sıcaklığına ve optimum çalışma pH'nın farklı olduğuna dikkat edilmesi gerekir.

KAYNAKLAR

- Abdalla, A. E. ve Roozen, J. P., 1999, Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion, *Food Chemistry*, 64 (3), 323-329.
- Acar, A., 2017, Zeytin yağı üretiminde enzim ilavesi ile mikrodalga ve ultrasonikasyon teknolojilerinin bazı kalite parametreleri ve yağ verimi üzerine etkileri, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Anand, I. ve Chandra, S., 1979, Genetic diversity and interrelationships of oil yielding traits in sunflower, *Sunflower Newsletter*, 3 (1), 5-8.
- Andrianasolo, F. N., Casadebaig, P., Langlade, N., Debaeke, P. ve Maury, P., 2016, Effects of plant growth stage and leaf aging on the response of transpiration and photosynthesis to water deficit in sunflower, *Functional plant biology*, 43 (8), 797-805.
- AOAC, 1990, Official Methods of Analysis of The Association of Official Analytical Chemists(15 th Edition), AOAC International Suite Suit 400, 2200 Wilson Boulevard Arlington, Virginia. USA.,
- AOAC, 2000, Official Methods of Analysis. 17th Edition, The Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, USA. Methods 925.10, 65.17, 974.24, 992.16., p.
- AOAC, 2003, Official Methods of Analysis of the Association of Official's Analytical Chemists. 17th Edition, Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Arlington, Virginia.
- Aslan, M. ve Körlü, A., 2009, Selülaz Enziminin Denim Yıkamada Kullanımı, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3 (1), 11-23.
- Bayrak, A., 2007, Ayçiçek yağının oksidasyon stabilitesi üzerine çeşitli tohum ekstraktlarının etkisi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara.
- Bendini, A., Barbieri, S., Valli, E., Buchecker, K., Canavari, M. ve Toschi, T. G., 2011, Quality evaluation of cold pressed sunflower oils by sensory and chemical analysis, *European journal of lipid science and technology*, 113 (11), 1375-1384.
- Bhattacharya, A., Pramanik, K., Karmakar, S., Ray, S. ve Biswas, B., 1982, Synchronization of Class-C Oscillators—Revisited, *IETE Journal of Research*, 28 (10), 507-511.
- Bozdoğan, D., 2002, Hatay’da Üretilen Natürel Zeytin Yağlarının Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Duyusal Özelliklerinin İncelenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Antakya*.
- Caetano, M., Couri, S. ve Freitas, S., 2002, Enzymatic aqueous extraction of sunflower oil from extruded kernels, *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 79 (5), 165-169.
- Candan, A., 2019, Farklı ön işlem ve ekstraksiyon yöntemleri ile kayısı çekirdeği, keten tohumu ve üzüm çekirdeği yağı eldesi ve özelliklerinin incelenmesi *Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, Konya.
- Canizares-Macias, M., Garcia-Mesa, J. A. ve de Castro, M. L., 2004, Fast ultrasound-assisted method for the determination of the oxidative stability of virgin olive oil, *Analytica chimica acta*, 502 (2), 161-166.
- Chemat, F., Grondin, I., Sing, A. S. C. ve Smadja, J., 2004, Deterioration of edible oils during food processing by ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (1), 13-15.

- Chiacchierini, E., Mele, G., Restuccia, D. ve Vinci, G., 2007, Impact evaluation of innovative and sustainable extraction technologies on olive oil quality, *Trends in Food Science & Technology*, 18 (6), 299-305.
- ÇAKIR, M. Ü. ve Bayrak, A., 2004, Ekstraksiyon ve Presyon Yöntemleriyle Elde Edilen Ayçiçek ve Mısırrözü Yağlarının Tokoferol ve Tokotrienol İçeriklerinin HPLC ile Tayini, *Gıda*, 29 (5).
- De Leonardis, A., Macciola, V. ve Di Rocco, A., 2003, Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83 (6), 523-528.
- Debaeke, P., Bedoussac, L., Bonnet, C., Mestries, E., Seassau, C., Gavaland, A., Raffailac, D., Tribouillois, H., Véricel, G. ve Justes, E., 2017, Sunflower crop: environmental-friendly and agroecological, *OCL Oilseeds and fats crops and lipids*, 23 (4), 12 p.
- Dominguez Brando, J. ve Sarquis, A., 2012, Challenges for the sunflower oil market for 2020, *Proc. 18th Int. Sunflower Conf. Mar del Plata-Balcarce, ARG*, 35-42.
- Dominguez, H., Núněz, M. ve Lema, J., 1995, Aqueous processing of sunflower kernels with enzymatic technology, *Food Chemistry*, 53 (4), 427-434.
- Echarte, M. M., Puntel, L. A. ve Aguirrezabal, L. A., 2013, Assessment of the critical period for the effect of intercepted solar radiation on sunflower oil fatty acid composition, *Field Crops Research*, 149, 213-222.
- El Bassam, N., 2010, Handbook of bioenergy crops: a complete reference to species, development and applications, Routledge, p.
- Erem, F. ve Certel, M., 2006, Fırın ürünlerinde enzim uygulamaları, *Türkiye 9. Gıda Kongresi*, 24-26.
- Ermiş, Ö., Kazma, C., KIBICI, D. ve Kahveci, D., 2018, Sulu Enzimatik Ekstraksiyon ile Fındık Yağında Verim ve Kalitenin Geliştirilmesi, *Akademik Gıda*, 16 (3), 301-306.
- Ezeh, O., Niranjana, K. ve Gordon, M. H., 2016, Effect of Enzyme Pre-treatments on Bioactive Compounds in Extracted Tiger Nut Oil and Sugars in Residual Meals, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93 (11), 1541-1549.
- Fang, X., Fei, X., Sun, H. ve Jin, Y., 2016, Aqueous enzymatic extraction and demulsification of camellia seed oil (*Camellia oleifera* Abel.) and the oil's physicochemical properties, *European journal of lipid science and technology*, 118 (2), 244-251.
- Flagella, Z., Rotunno, T., Tarantino, E., Di Caterina, R. ve De Caro, A., 2002, Changes in seed yield and oil fatty acid composition of high oleic sunflower (*Helianthus annuus* L.) hybrids in relation to the sowing date and the water regime, *European journal of agronomy*, 17 (3), 221-230.
- García, A., Brenes, M., Moyano, M. a. J., Alba, J., García, P. ve Garrido, A., 2001, Improvement of phenolic compound content in virgin olive oils by using enzymes during malaxation, *Journal of Food Engineering*, 48 (3), 189-194.
- Goering, C., Schwab, A., Daugherty, M., Pryde, E. ve Heakin, A., 1982, Fuel properties of eleven vegetable oils, *Transactions of the ASAE*, 25 (6), 1472-1477.
- Jiang, L., Hua, D., Wang, Z. ve Xu, S., 2010, Aqueous enzymatic extraction of peanut oil and protein hydrolysates, *Food and Bioproducts Processing*, 88 (2-3), 233-238.
- Jimenez, A., Bejaoui, M. A., Beltran, G., Sánchez-Ortiz, A. ve Sanchez, S., 2015, Continuous high power ultrasound treatment before malaxation, a laboratory scale approach: Effect on virgin olive oil quality criteria and yield, *European journal of lipid science and technology*, 117 (2), 332-336.

- Kaya, Y., Jovic, S. ve Miladinovic, D., 2012, Sunflower, In: Technological Innovations in Major World Oil Crops, Volume 1, Eds: Springer, p. 85-129.
- Kaya, Y., 2016, Sunflower, In: Breeding oilseed crops for sustainable production, Eds: Elsevier, p. 55-88.
- Kaymak, B. ve Aksöz, N., 2005, Aspergillus niger'den Pektinaz Eldesi, *Orlab On-Line Mikrobiyoloji Dergisi*, 6 (8).
- Kiatsrichart, S., Brewer, M. S., Cadwallader, K. R. ve Artz, W. E., 2003, Pan-frying stability of NuSun oil, a mid-oleic sunflower oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80 (5), 479.
- Kleingartner, L. W., 2002, NuSun sunflower oil: Redirection of an industry, *Trends in new crops and new uses. ASHS Press, Alexandria, VA*, 135-138.
- Kostadinović Veličkovića, S., Brühl, L., Mitrev, S., Mirhosseini, H. ve Matthäus, B., 2015, Quality evaluation of cold-pressed edible oils from Macedonia, *European journal of lipid science and technology*, 117 (12), 2023-2035.
- Köylüoğlu, F. ve Özkan, G., 2012, Yardımcı Katkı Maddeleri Kullanımının Zeytinyağı Verim ve Kalite Parametreleri Üzerine Etkisi, *Electronic Journal of Food Technologies*, 7 (3), 32-45.
- Latif, S., Diosady, L. L. ve Anwar, F., 2008, Enzyme-assisted aqueous extraction of oil and protein from canola (*Brassica napus* L.) seeds, *European journal of lipid science and technology*, 110 (10), 887-892.
- Latif, S. ve Anwar, F., 2009, Effect of aqueous enzymatic processes on sunflower oil quality, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86 (4), 393-400.
- Latif, S. ve Anwar, F., 2011, Aqueous enzymatic sesame oil and protein extraction, *Food Chemistry*, 125 (2), 679-684.
- Lee, S. K., Mbwambo, Z., Chung, H., Luyengi, L., Gamez, E., Mehta, R., Kinghorn, A. ve Pezzuto, J., 1998, Evaluation of the antioxidant potential of natural products, *Combinatorial chemistry & high throughput screening*, 1 (1), 35-46.
- Leung, J., Fenton, T. ve Clandinin, D., 1981, Phenolic components of sunflower flour, *Journal of Food Science*, 46 (5), 1386-1388.
- Li, H., Pordesimo, L. ve Weiss, J., 2004, High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans, *Food research international*, 37 (7), 731-738.
- Markov, A., Gusakov, A. ve Dzedzyulya, E., 2006, Usti nov, BB, Antonov, AA, Okunev, ON, Bekkapevich, AO, and Sinitsyn, AP, *Appl. Biochem. Microbiol*, 42 (6), 573-583.
- Mehanni, A. E. S., El-Reffaei, W. H. M., Melo, A., Casal, S. ve Ferreira, I. M., 2017, Enzymatic extraction of oil from *Balanites Aegyptiaca* (desert date) kernel and comparison with solvent extracted oil, *Journal of food biochemistry*, 41 (2), e12270.
- Mohamed, S., Boehm, R. ve Schnabl, H., 2006, Stable genetic transformation of high oleic *Helianthus annuus* L. genotypes with high efficiency, *Plant science*, 171 (5), 546-554.
- Morrison, S. L., Johnson, M. J., Herzenberg, L. A. ve Oi, V. T., 1984, Chimeric human antibody molecules: mouse antigen-binding domains with human constant region domains, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 81 (21), 6851-6855.
- Najafian, L., Ghodsvali, A., Khodaparast, M. H. ve Diosady, L., 2009a, Aqueous extraction of virgin olive oil using industrial enzymes, *Food research international*, 42 (1), 171-175.

- Najafian, L., Ghodsvali, A., Khodaparast, M. H. ve Diosady, L. L., 2009b, Aqueous extraction of virgin olive oil using industrial enzymes, *Food Research International*, 42 (1), 171-175.
- Niklová, I., Schmidt, Š., Habalová, K. ve Sekretár, S., 2001, Effect of evening primrose extracts on oxidative stability of sunflower and rapeseed oils, *European journal of lipid science and technology*, 103 (5), 299-306.
- Nyam, K. L., Tan, C. P., Che Man, Y. B., Lai, O. M. ve Long, K., 2009a, Physicochemical properties of Kalahari melon seed oil following extractions using solvent and aqueous enzymatic methods, *International journal of food science & technology*, 44 (4), 694-701.
- Nyam, K. L., Tan, C. P., Lai, O. M., Long, K. ve Man, Y. B. C., 2009b, Enzyme-assisted aqueous extraction of Kalahari melon seed oil: optimization using response surface methodology, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86 (12), 1235-1240.
- OECD, 2006, Consensus Documents, 2006. Safety Assessment of Transgenic Organisms, Vol:1, OECD Publishing
- Özcan, M., Haciseferoğulları, H., Marakoğlu, T. ve Arslan, D., 2005, Hawthorn (*Crataegus* spp.) fruit: some physical and chemical properties, *Journal of Food Engineering*, 69 (4), 409-413.
- Özgün, G., 2011, Yüksek Oleik Asitli Ayçiçek Yağının Enzimatik Ekstraksiyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Padley, F. B., 1997, Chocolate and confectionery fats, *Lipid technologies and applications*, 391-432.
- Raju, K. ve Ranganayakulu, C., 1978, Effect of saline water irrigation on salt distribution in profile and performance of sunflower crop, *Indian Journal of Agricultural Research*, 12 (3), 183-186.
- Ranalli, A. ve Serraiocco, A., 1996, Quantitative and qualitative effects of a pectolytic enzyme in olive oil production, *Grasas y Aceites*, 47, 227-236.
- Ranalli, A., Sgaramella, A. ve Surricchio, G., 1999, The new "Cytolase 0" enzyme processing aid improves quality and yields of virgin olive oil, *Food Chemistry*, 66 (4), 443-454.
- Ranalli, A., Malfatti, A. ve Cabras, P., 2001, Composition and quality of pressed virgin olive oils extracted with a new enzyme processing aid, *Journal of Food Science*, 66 (4), 592-603.
- Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S. ve Iannucci, E., 2003a, The glyceridic and nonglyceridic constituents of virgin olive oil after use of a novel method of enzyme extraction, *International journal of food science & technology*, 38 (1), 17-27.
- Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S., Lucera, L. ve Del Re, P., 2003b, Enhancing the quality of virgin olive oil by use of a new vegetable enzyme extract during processing, *European Food Research Technology*, 216 (2), 109-115.
- Ranalli, A., Malfatti, A., Lucera, L., Contento, S. ve Sotiriou, E., 2005, Effects of processing techniques on the natural colourings and the other functional constituents in virgin olive oil, *Food research international*, 38 (8-9), 873-878.
- Ribeiro, S. A., Nicacio, A. E., Zanqui, A. B., Biondo, P. B., Abreu-Filho, B. A. d., Visentainer, J. V., Gomes, S. ve Matsushita, M., 2016, Application of enzymes in sunflower oil extraction: antioxidant capacity and lipophilic bioactive composition, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27 (5), 834-840.

- Rosenthal, A., Pyle, D., Niranjana, K., Gilmour, S. ve Trinca, L., 2001, Combined effect of operational variables and enzyme activity on aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean, *Enzyme and Microbial Technology*, 28 (6), 499-509.
- Sabah, M., 2010, Söke Ovasında İkinci Ürün Yağlık Ayçiçeği Üretiminde Enerji Kullanımı. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tarım Makinaları Anabilim Dalı, *Yüksek Lisans Tezi*.
- Samaram, S., Mirhosseini, H., Tan, C. P. ve Ghazali, H. M., 2014, Ultrasound-assisted extraction and solvent extraction of papaya seed oil: Crystallization and thermal behavior, saturation degree, color and oxidative stability, *Industrial crops and products*, 52, 702-708.
- Shah, S., Sharma, A. ve Gupta, M., 2005, Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction, *Bioresource technology*, 96 (1), 121-123.
- Sharma, A., Khare, S. ve Gupta, M., 2002, Enzyme-assisted aqueous extraction of peanut oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79 (3), 215-218.
- Smith, S. A., King, R. E. ve Min, D. B., 2007, Oxidative and thermal stabilities of genetically modified high oleic sunflower oil, *Food Chemistry*, 102 (4), 1208-1213.
- Sosulski, F., 1979, Organoleptic and nutritional effects of phenolic compounds on oilseed protein products: a review, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56 (8), 711-715.
- Süzer, S., 2010, Effects of nitrogen and plant density on dwarf sunflower hybrids, *Helia*, 33 (53), 207-214.
- Şimşek, E., 2009, Farklı kavurma tekniklerinin bazı yağlı tohum yağlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya*.
- Tan, Z.-j., Yang, Z.-z., Yi, Y.-j., Wang, H.-y., Zhou, W.-l., Li, F.-f. ve Wang, C.-y., 2016, Extraction of oil from flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) using enzyme-assisted three-phase partitioning, *Applied biochemistry and biotechnology*, 179 (8), 1325-1335.
- Tavman, Ş., Kumcuoğlu, S. ve Akkaya, Z., 2009, Bitkisel ürünlerin atıklarından antioksidan maddelerin ultrason destekli ekstraksiyonu, *Gıda Dergisi*, 34 (3), 175-182.
- Tosun, M., 2003, Bitkisel sıvı yağlar sektör araştırması, *Türkiye Kalkınma Bankası A. Ş. Ocak*.
- Türk Baydır, A., 2019, Yemeklik yağlarda toplam antioksidan miktarının ve oksidasyon kararlılığının değerlendirilmesi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* (1302-3055), 19-26.
- Warner, K. ve Mounts, T., 1990, Analysis of tocopherols and phytosterols in vegetable oils by HPLC with evaporative light-scattering detection, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67 (11), 827-831.
- Warner, K., Vick, B., Kleingartner, L., Isaak, R. ve Doroff, K., 2003, Compositions of sunflower, Nusun (mid-oleic sunflower) and high-oleic sunflower oils, *Proc. Sunflower Res. Workshop, Fargo, ND*, 16-17.
- Womani, H. M., Ndjouenkeu, R., Kapseu, C., Mbiapo, F. T., Parmentier, M. ve Fanni, J., 2008, Aqueous enzymatic oil extraction from *Irvingia gabonensis* seed kernels, *European journal of lipid science and technology*, 110 (3), 232-238.
- Yalcin, H., Toker, O. S., Ozturk, I., Dogan, M. ve Kisi, O., 2012, Prediction of fatty acid composition of vegetable oils based on rheological measurements using

- nonlinear models, *European journal of lipid science and technology*, 114 (10), 1217-1224.
- Yemişcioğlu, F., Gümüşkesen, A. ve Otağ, R., 2001, Zeytinyağı üretiminde kullanılan sürekli sistemler ve bu sistemlerin klasik presleme yöntemi ile karşılaştırılması, *TMMOB Gıda Mühendisliği Dergisi*, 9, 26-31.
- YILGÖR, N., 2010, Mürekkep giderme sürecinde Enzimlerin kullanılması, *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 60 (1), 57-65.
- Yoo, K. M., Lee, K. W., Park, J. B., Lee, H. J. ve Hwang, I. K., 2004, Variation in major antioxidants and total antioxidant activity of Yuzu (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) during maturation and between cultivars, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (19), 5907-5913.
- Zhang, Z.-S., Wang, L.-J., Li, D., Jiao, S.-S., Chen, X. D. ve Mao, Z.-H., 2008, Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed, *Separation and Purification Technology*, 62 (1), 192-198.
- Zheljazkov, V. D., Vick, B. A., Baldwin, B. S., Buehring, N., Coker, C., Astatkie, T. ve Johnson, B., 2011, Oil productivity and composition of sunflower as a function of hybrid and planting date, *Industrial crops and products*, 33 (2), 537-543.