

**TÜRKİYE'DE YETİŞEN BİTTİM (*PISTACIA TEREBINTHUS* L.) VE FISTIK (*PISTACIA VERA*) YAĞLARININ YAĞ ASİDİ, STEROL, TOKOL KOMPOZİSYONLARI, TOPLAM FENOLİK MADDE MİKTARLARI VE ANTİOKSİDAN AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ**

**Ebru Pelvan\*, İlknur Demirtaş**

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Gıda Enstitüsü Gebze, Kocaeli, Türkiye

Geliş / Received: 11.01.2018; Kabul / Accepted: 04.03.2018; Online baskı / Published online: 24.03.2018

Pelvan, E., Demirtaş, İ. (2018). Türkiye'de yetişen bittim (*Pistacia terebinthus* L.) ve fıstık (*Pistacia vera*) yağlarının yağ asidi, sterol, tokol kompozisyonları, toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. *GIDA* (2018) 43 (3): 384-392 doi: 10.15237/gida.GD18017

*Pelvan, E., Demirtaş, İ. (2018). Determination of fatty acid, sterol, tocol compositions, total phenolic contents and antioxidant activities of turpentine (*Pistacia terebinthus* L.) and pistachio (*Pistachio vera*) oils grown in Turkey. GIDA (2018) 43 (3): 384-392 doi: 10.15237/gida.GD18017*

**ÖZ**

Antep, Siirt ve Mardin yörelerinde yetişen bittim ve fıstık örnekleri toplam yağ içeriği, yağ asidi, sterol, tokol kompozisyonları, toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktiviteleri (oksijen radikali absorban kapasitesi-ORAC) yönünden incelenmiştir. Örneklerin yağ miktarlarının 50.33 ile 54.00 g/100 g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Tanımlanan sekiz yağ asidi arasında sırasıyla, en fazla 18:1ω9 (%55.78-75.10), 18:2ω6c, 16:0 ve 18:0 bulunmuştur. Dokuz sterol ve yedi tokol izoformu (4 tokoferol ve 3 tokotrienol) arasında ise β-sitosterol (148.40-205.90 mg/100 g) ve γ-tokoferolün (33.57-43.94 mg/100 g) ilk sırada yer aldığı saptanmıştır. Örneklerin, toplam fenolik madde içeriğinin ise 3.03 - 4.52 mg galik asit eşdeğer (GAE)/100 g yağ aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Örnekler antioksidan aktivite açısından değerlendirildiğinde, ORAC değerlerinin 371.23-736.48 μmol Trolox eşdeğer (TE)/100 g yağ aralığında değiştiği gözlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre; farklı fıstık türlerinden elde edilen yağların, yağda çözünür biyoaktif bileşikler açısından zengin birer kaynak olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Fıstık, bittim, yağ asitleri, tokoller, steroller, toplam fenolik madde, antioksidan aktivite

**DETERMINATION OF FATTY ACID, STEROL, TOCOL COMPOSITIONS, TOTAL PHENOLIC CONTENTS AND ANTIOXIDANT ACTIVITIES OF TURPENTINE (*PISTACIA TEREBINTHUS* L.) AND PISTACHIO (*PISTACIA VERA*) OILS GROWN IN TURKEY**

**ABSTRACT**

Oils of turpentines and pistachios from Antep, Siirt and Mardin regions were evaluated for their fatty acid, tocol, and sterol compositions as well as total phenolic contents and oxygen radical absorbance capacities (ORAC). The oil content of the samples varied between 50.33 and 54.00 g/100 g nuts. Eight fatty acids were identified, among which 18:1ω9 predominated (55.78 - 75.10 %) in all samples, followed by 18:2ω6c, 16:0, and 18:0. Among nine phytosterols and seven tocol isoforms, β-sitosterol (148.40-205.90 mg/100 g) and γ-tocopherol (33.57-43.94 mg/100 g) were predominant in samples. Total phenolic contents ranged from 3.03 to 4.52 mg of gallic acid equivalents (GAE)/100 g oil. With regard to antioxidant activity, ORAC values were in the range of 371.23-736.48 μmol of Trolox equivalents (TE)/100 g oil. According to the results of the study, these oils extracted from different species, serve as a good source of nutrients, fat-soluble bioactives, and health-promoting components.

**Keywords:** Pistachio, turpentine, fatty acids, tocols, sterols, total phenols, antioxidant activity

\* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ ebru.pelvan@tubitak.gov.tr,

☎ (+90) 262 677 3262,

☎ (+90) 262 641 2309

## GİRİŞ

Fıstık, sakız ağacı ailesinde bulunan, 11 türe sahip, yaklaşık 80 milyon yıllık bir meyvedir (Kafkas, 2006; Parfitt ve Badenes, 1997), Türkiye’de yetişen *Pistacia vera* (Antep fıstığı) ve *Pistachio terebinthus* L. (bittim, çitlembik ya da menengiç) bu fıstık türlerindedir (Bozorgi vd. 2013). Antep fıstığı olarak bilinen *Pistacia vera* ekonomik açıdan değerlendirildiğinde familya içindeki en önemli türdür (AL-Saghir, 2012). Türkiye’de fıstık türleri genellikle Güneydoğu Anadolu bölgesinde yetiştirilmektedir. FAO (2016)’ya göre yıllık ortalama 170.000 MT üretim ile Türkiye dünyada fıstık üretimi yapan ve ihraç eden öncü ülkelerden biridir. Fıstık sahip olduğu ekonomik önemin yanı sıra besin değeri çok yüksek olan bir meyvedir. Fıstık %50-62 oranıyla, doymamış yağ asitleri bakımından zengin yağ içeriğine sahip olup, sterol miktarı ve antioksidan kapasitesi de diğer kuru yemişlerle kıyaslandığında oldukça yüksektir (Yıldız vd., 1998). Türkiye’de yetişen fıstıkların tekli doymamış yağ asidi olan oleik asit içeriğinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu da yağın oksitlenmeye karşı daha dayanıklı olmasını sağlamaktadır (Yazicioglu ve Karaali, 1983).

Fıstık yağları gıda alanında çoğunlukla şekerlemelerde tereyağı ve margarinin yerine kullanılmaktadır. Bunun dışında deriye ve saça olan olumlu etkilerinden dolayı kozmetik endüstrisinde sabun, krem ve şampuanların formülasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır (Catalan vd., 2017; Durmaz ve Gokmen, 2011; Gogus vd., 2011). Fıstık yağları biyoaktif bileşenler yönünden çok zengindir ve sağlığa olan etkileri birçok çalışmada araştırılmıştır. Örneğin; fıstık ilaç endüstrisinde antioksidan özellikteki aktif katkı maddelerinin elde edilmesinde kaynak olarak kullanılmaktadır (Zhang vd., 2010). Fıstığın bazı bağırsak hastalıklarının iyileştirilmesinde, apse tedavisinde, dolaşım sistemindeki rahatsızlıklarda ve diğer hastalıklarda tedavi amaçlı kullanıldığı belirtilmiştir (AL-Saghir, 2012; Barbour vd. 2014).

Fıstık yağları çok sayıda biyoaktif ve sağlığa yararlı bileşikler içermektedir (Alasalvar ve Pelvan, 2011; Alasalvar ve Shahidi, 2009; Matthäus ve Ozcan, 2006; Miraliakbari ve Shahidi, 2008a; Miraliakbari ve Shahidi, 2008b; Ternus vd., 2009). Fıstık yağları tekli doymamış yağ asitleri, çoklu

doymamış yağ asitleri, tokoller ve steroller bakımından oldukça zengindir ve bu bileşenler insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir (Alasalvar ve Pelvan, 2011; Ertas vd., 2013; Matthäus ve Ozcan, 2006; Seeram vd., 2009; Bolling vd. 2011). Dolayısıyla, Türkiye’de yetişen fıstık yağlarının içeriklerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu sebeple, mevcut çalışmada, ülkemizde Antep, Siirt ve Mardin’de yetişen 4 çeşit fıstığın (Antep fıstığı, Siirt fıstığı, Mardin bittimi ve Siirt bittimi) toplam yağ içerikleri, yağ asidi, sterol, tokol kompozisyonları, toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan kapasiteleri belirlenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### Materyal

Aksi belirtilmediği takdirde kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich-Fluka Co. Ltd. (Prolab, İstanbul, Türkiye)’den temin edilmiştir. Potasyum hidroksit (KOH) ve susuz sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) Carlo Erba (Milano, İtalya)’dan, N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroasetamid, trimetil klorosilan, 5 $\alpha$ -kolasten-3- $\beta$ -ol, tokoferol, ve tokotrienoller Merck’den (Darmstadt, Almanya) ve yağ asitlerinin metil esterleri standart karışımı Supelco’dan (Bellefonte, PA, Amerika) temin edilmiştir.

### Örneklerin Hazırlanması

Türkiye’nin güneydoğu bölgesinde (Antep, Siirt ve Mardin) yetişmiş fıstık örnekleri Dicle Kalkınma Ajansı (DİKA) tarafından temin edilmiştir. Örnekler, homojenliğin sağlanması için yöre içerisinde 5 farklı coğrafik noktadan toplanmıştır. Laboratuvara ulaşan örnekler analiz edilene kadar  $4 \pm 1$  °C’de ve karanlıkta saklanmıştır.

### Yağ Ekstraksiyonu

Yağ ekstraksiyonu pilot ölçekli, 3 kW ayarlanabilir hızlı elektrik motora sahip vida pres ekstraktör ile gerçekleştirilmiştir (KMS Soğuk Pres Yağ, İzmir, Türkiye). Vida dönüş hızı, toplam yağın %80’ini ekstrakte edecek şekilde 60 rpm olarak ayarlanmıştır. Elde edilen yağ örneklerinin yağ asidi, tokol, sterol kompozisyonlarının yanı sıra toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktiviteleri belirlenmiştir. Toplam yağ miktarı ise ISO 659 (2009)’a göre dietil eter çözgeni kullanılarak tespit edilmiştir.

### Yağ Asitleri Kompozisyonun Belirlenmesi

Örneklerin yağ asidi kompozisyonu ISO:12966-2 (2011) yöntemi modifiye edilerek belirlenmiştir. 0.1 g yağ örneği vida kapaklı tüpe tartılıp, üzerine 0.5 mL 2.0 N KOH ve 5 mL *n*-heptan eklenerek vorteks ile karıştırılmıştır. Daha sonra, susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulmuştur. Hazırlanan örnekler gaz kromatografisi-alev iyonlaşma detektörü (GC-FID) (Perkin Elmer, Autosystem GLX, Shelton, ABD) ve SP™ - 2560 (100 m x 0.25 mm x 0.2 µm (Supelco, Bellefonte, ABD) kolonu ile analiz edilmiştir. GC-FID çalışma koşulları: taşıyıcı gaz, helyum; akış hızı 0.5 mL/dk; enjeksiyon sıcaklığı, 280 °C; detektör sıcaklığı, 260 °C; fırın sıcaklık programı, başlangıç sıcaklığı 120 °C'de 2 dk tutulup 5 °C/dk ile 220 °C'ye çıkartılıp bu sıcaklıkta 10 dk kalacak şekilde ayarlanmıştır. Sonuçlar TotalChrom Navigator ile değerlendirilmiştir.

### Sterol Kompozisyonun Belirlenmesi

Örneklerin sterol kompozisyonu ISO:12228 (1999) yöntemi modifiye edilerek belirlenmiştir. Bu yöntem göre 1 mL iç standart 5 $\alpha$ -kolesten-3 $\beta$ -ol (1000 mg/L) ve 0.5 g yağ örneği vida kapaklı tüpe tartılıp 10 mL doymuş metanollü KOH çözeltisi ile 80°C'de 1 saat boyunca sabunlaştırılmıştır. Sonrasında, 5 mL *n*-hekzan ile 3 kez ekstrakte edilmiştir. Ekstraktın hacmi 10 mL'nin altına düşecek şekilde azot altında uçurulduktan sonra 5 mL saf su ile 3 kez ekstrakte edilmiş ve organik faz *n*-hekzan ile 10 mL'ye tamamlanarak susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulmuştur. 0.5 mL ekstrakt vial içerisine alınıp, üzerine 250 µL bis(trimetilsilil) trifluoroasetamid / trimetilklorosilan (4:1, v/v) ve 250 µL saf piridin eklenip 60 °C'de 15 dakika türevlendirilmiştir. Hazırlanan örnekler gaz kromatografisi-alev iyonlaşma detektörü (GC-FID) (Perkin Elmer, Autosystem GLX, Shelton, ABD) ve SE-54 [5%-phenyl-1%-vinylmethylpolysiloxane, 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm (Agilent, Santa Clara, CA, ABD)] kolonu kullanılarak analiz edilmiştir. GC-FID çalışma koşulları: taşıyıcı gaz, helyum; akış hızı 0.8 mL/dk; enjeksiyon sıcaklığı, 280 °C; detektör sıcaklığı, 300 °C; fırın sıcaklık programı, başlangıç sıcaklığı 60 °C'de 2 dk tutulup 40 °C/dk ile 220 °C'ye çıkartılıp 1 dakika tutulup, 5 °C/dk ile 310 °C'ye arttırılıp bu sıcaklıkta 30 dk kalacak şekilde

ayarlanmıştır. Sonuçlar TotalChrom Navigator ile değerlendirilmiştir.

### Tokol (Tokoferol ve Tokotrienol) Kompozisyonunun Belirlenmesi

Tokoferol ve tokotrienoller ISO:9936 (2006) metodu kullanılarak tespit edilmiştir. Metoda göre hazırlanan örnek floresans detektörlü yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC-FLD) ve normal-faz kolon [5µm LiCrosorb Si60 25 cm x 4.6 mm i.d. (HiChrom Ltd., Theale, İngiltere)] ile analiz edilmiştir. Kromatografik ayırma isokratik tetrahidrofuran / *n*-heptan (% 3.8, v/v) taşıyıcı ile 1 mL/dk akış hızı uygulanarak yapılmıştır. Kolon sıcaklığı 40 °C'de tutulmuştur. Detektörün dalga boyu uyarılma için 270 nm, emisyon için 310 nm olarak ayarlanmıştır.

### Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi

Toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu yöntemi ile tayin edilmiştir. Yağdaki fenolik bileşenlerin ekstraksiyonu için Capannes vd. (2000)'nin belirttiği üzere 2.5 g yağ 2.5 mL *n*-hekzan ile seyreltikten sonra metanol / su (80:20, v/v) karışımı ile 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında 5000 g'de (Hettich Zentrifugen Rotina 420 R, Tuttlingen, Almanya) santrifüj edilen örneğe aynı işlem iki kez daha uygulanmıştır. Yöntemde belirtildiği üzere metanollü ekstraktlara Folin-Ciocalteu ve sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) eklendikten sonra 765 nm'de (FLUOstar Omega, BMG Labtech, Ortenberg, Almanya) absorbans değerleri okunup sonuçlar 100 g yağda gallik asit eşdeğer (GAE) olarak verilmiştir.

### Antioksidan Aktivitenin Belirlenmesi

Örneklerin antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi için, toplam fenolik madde miktarı tespitinde hazırlanan metanollü ekstraktlar fosfat tamponu (75 mM, pH 7.4) ile seyreltilip oksijen radikali absorbans kapasitesi (ORAC) yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Hidrofilik ORAC değerleri Huang vd. (2002)'nin belirttiği üzere mikropilaka okuyucu kullanılarak (FLUOstar Omega, BMG Labtech, Ortenberg, Almanya), floresanın azalma eğrisi altında kalan alana göre hesaplanmış olup 100 g yağda Trolox eşdeğer (TE) olarak verilmiştir.

### İstatistiksel Analizler

Sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma olarak verilmiştir ( $n=3$ ). Sonuçların değerlendirilmesinde SPSS istatistiksel bilgisayar programı (SPSS, Inc., Chicago, IL, ABD) kullanılmış ve analiz sonuçlarının varyans analizleri (ANOVA) yapılarak istatistiksel olarak %95 güven aralığında değerlendirilmiştir.

### SONUÇ VE TARTIŞMA

#### Yağ Asitleri

Fıstık örneklerinin yağ içerikleri 50.33-54.00 g/100 g arasında değişmekte olup sonuçlar literatürdeki değerlerle uyumludur (Alasalvar ve Pelvan, 2011; Kashaninejad vd., 2006; Matthäus ve Ozcan, 2006; Miraliakbari ve Shahidi, 2008b; Venkatachalam ve Sathe, 2006). Çizelge 1 incelendiğinde Antep fıstığının en düşük, Sürt bittiminin ise en yüksek toplam yağ değerine sahip olduğu görülmektedir. Yağ örneklerinde toplam sekiz adet yağ asidi tanımlanmış olup, örneklerde %55.78-75.10 oranıyla en fazla oleik asit (18:1 $\omega$ 9) tespit edilmiştir. Diğer yağ asitlerinin miktarları sırasıyla; linoleik asit (18:2 $\omega$ 6c) %12.66-31.00, palmitik asit (16:0) %8.02-9.19 ve stearik asit (18:0) %1.41-3.51 arasında değişmektedir (Çizelge 1). Sürt bittiminin diğer örneklerle kıyasla çok daha

fazla 18:2 $\omega$ 6c içerdiği saptanmıştır. Toplam doymamış yağ asitleri (DYA) oranının %10.64-11.83 aralığında olduğu, tekli doymamış yağ asitlerinin (TDYA) ise %56.85-76.10 aralığı ile en yüksek orana sahip olduğu tespit edilmiştir. Çoklu doymamış yağ asitleri oranının (ÇDYA) %12.91-31.40 arasında değiştiği, doymamış yağ asitlerinin toplamının ise (TDYA+ÇDYA) toplam yağ asitlerinin %87.58-89.12'sini oluşturduğu belirlenmiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak incelendiğinde örnekler arasında farklılıklar ( $P < 0.05$ ) gözlenmiştir (Çizelge 1). Analiz edilen tüm örneklerin yüksek oranda doymamış yağ asidi içeriğine sahip oldukları belirlenmiştir. Ertas vd. (2013) bittim ve fıstığın tohum ve zarında yaptıkları çalışmada, %51.2-67.5 oranıyla en fazla oleik asit (18:1 $\omega$ 9) tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada diğer yağ asitlerinin sırasıyla, linoleik asit (18:2 $\omega$ 6c) %11.5-31.6, palmitik asit (16:0) %7.7-25.8 ve stearik asit (18:0) %2.0-5.6 arasında değiştiği vurgulanmıştır. Matthäus ve Ozcan, (2006)'ın yabancı bittimlerde yaptığı çalışmada en çok bulunan yağ asitleri sırasıyla; %46.9 ile oleik asit (18:1 $\omega$ 9), %21.7 ile linoleik asit (18:2 $\omega$ 6c) ve %21.6 ile palmitik asittir (16:0). Çalışmamızda elde edilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 1. Bittim ve fıstık örneklerinin yağ oranları (g/100 g) ve yağ asidi kompozisyonları.

Table 1. Oil content (g/100 g) and fatty acid compositions (%) of pistachios and turpentines.

	Antep Fıstığı <i>Antep Pistachio</i>	Sürt Fıstığı <i>Sürt Pistachio</i>	Mardin Bittimi <i>Mardin Turpentine</i>	Sürt Bittimi <i>Sürt Turpentine</i>
Yağ Oranı <i>Oil Content</i>	50.33 $\pm$ 0.11	51.52 $\pm$ 0.57	52.44 $\pm$ 0.19	54.00 $\pm$ 0.07
Yağ Asitleri <i>Fatty Acids</i>				
16:0	8.16 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>	8.02 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	8.08 $\pm$ 0.22 <sup>b</sup>	9.19 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>
16:1	0.55 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup>	0.40 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup>	0.39 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.56 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>
18:0	2.27 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	2.56 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	3.51 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup>	1.41 $\pm$ 0.02 <sup>d</sup>
18:1 $\omega$ 9	71.71 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>	75.10 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>	66.76 $\pm$ 0.54 <sup>c</sup>	55.78 $\pm$ 0.28 <sup>d</sup>
18:2 $\omega$ 6c	16.07 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup>	12.66 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>	19.30 $\pm$ 0.50 <sup>b</sup>	31.00 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup>
20:0	0.21 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup>	0.21 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup>	0.24 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>	0.14 $\pm$ 0.01 <sup>d</sup>
18:3 $\omega$ 3	0.29 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.25 $\pm$ 0.00 <sup>c</sup>	0.38 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>	0.40 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>
20:1 $\omega$ 9	0.50 $\pm$ 0.00 <sup>c</sup>	0.60 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup>	0.75 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>	0.51 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>
$\Sigma$ DYA $\Sigma$ SFA	10.64	10.79	11.83	10.74
$\Sigma$ TDYA $\Sigma$ MUFA	72.76	76.10	67.90	56.85
$\Sigma$ ÇDYA $\Sigma$ PUFA	16.36	12.91	19.68	31.40

Sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma olarak verilmiştir ( $n=3$ ).

Aynı satırda verilen farklı harfler istatistiksel açıdan fark olduğunu göstermektedir ( $P < 0.05$ ).

Kısaltmalar: DYA, doymuş yağ asitleri; TDYA, tekli doymamış yağ asitleri; ve ÇDYA, çoklu doymamış yağ asitleri.

Data are expressed as mean  $\pm$  SD ( $n=3$ ).

Means  $\pm$  SD followed by different letters, within a row, are significantly different ( $P < 0.05$ ).

Abbreviations: SFA, saturated fatty acids; MUFA, monounsaturated fatty acids; and PUFA, polyunsaturated fatty acids.

**Steroller**

Fıstık örneklerinden elde edilen yağlarda dokuz adet, bittim örneklerinde ise yedi adet sterol tespit edilmiştir (Çizelge 2). Örnekten bağımsız olarak,  $\beta$ -sitosterolün (Antep fıstığı: 173.50 mg/100g, Siirt fıstığı: 205.90 mg/100g, Siirt bittimi: 148.40 mg/100g ve Mardin bittimi: 152.80 mg/100g) en çok bulunan sterol olduğu; diğer sterollerinse sırasıyla şu şekilde azaldığı:  $\Delta 7$ -stigmastenol,  $\Delta 5$ , 24-stigmastadienol,  $\Delta 5$ -avenasterol+sitostanol, kampesterol,  $\Delta 5,23$ -stigmastadienol, ve  $\Delta 7$ -avenasterol gözlenmiştir. 24-Metilen kolesterol ve stigmasterol ise bittimden elde edilen yağlarda tespit edilmemiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak incelendiğinde örnekler arasında farklılıklar ( $P <$

0.05) olduğu gözlenmiştir (Çizelge 2). Örneklerdeki toplam sterol miktarı 205.87 mg/100 g yağ (Siirt bittimi) ve 279.12 mg/100 g yağ (Siirt fıstığı) aralığında tespit edilmiştir. Amerika'da çok tüketilen kuruyemiş ve tohumlarda yapılan çalışmada Antep fıstığı için sterol miktarı 279.00 mg/100 g yağ olarak bulunmuştur (Phillips vd., 2005). Örneklerin sterol miktarı ve kompozisyonundaki değişimlerin; tür, coğrafik orijin, yetiştirme koşulları, olgunluk seviyesi, gübrenin etkisi, hasat zamanı, sezon, toprak türü, iklim, yükseklik ve depolama koşulları gibi pek çok koşula bağlı olduğu önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Alasalvar ve Pelvan, 2011; Matthäus ve Ozcan, 2006).

Çizelge 2. Bittim ve fıstık örneklerinin sterol kompozisyonları (mg/100 g).

Table 2. Sterol compositions (mg/100 g) of pistachios and turpentines.

Sterol Kompozisyonu <i>Sterol composition</i>	Antep Fıstığı <i>Antep Pistachio</i>	Siirt Fıstığı <i>Siirt Pistachio</i>	Mardin Bittimi <i>Mardin Turpentine</i>	Siirt Bittimi <i>Siirt Turpentine</i>
24-Metilen Kolesterol <i>24-Methylene Cholesterol</i>	5.14 $\pm$ 0.64 <sup>a</sup>	4.00 $\pm$ 0.15 <sup>b</sup>	nd	nd
Kampesterol <i>Campesterol</i>	5.49 $\pm$ 0.30 <sup>c</sup>	6.85 $\pm$ 0.36 <sup>b</sup>	7.94 $\pm$ 0.18 <sup>a</sup>	5.87 $\pm$ 0.07 <sup>c</sup>
Stigmasterol <i>Stigmasterol</i>	3.11 $\pm$ 0.10 <sup>a</sup>	1.46 $\pm$ 0.17 <sup>b</sup>	nd	nd
$\Delta 5,23$ -Stigmastadienol <i><math>\Delta 5,23</math>-Stigmastadienol</i>	4.26 $\pm$ 0.24 <sup>c</sup>	3.36 $\pm$ 0.16 <sup>d</sup>	4.93 $\pm$ 0.10 <sup>b</sup>	6.99 $\pm$ 0.12 <sup>a</sup>
$\beta$ -Sitosterol <i><math>\beta</math>-Sitosterol</i>	173.50 $\pm$ 21.90 <sup>b</sup>	205.90 $\pm$ 8.00 <sup>a</sup>	152.80 $\pm$ 11.20 <sup>b</sup>	148.40 $\pm$ 10.60 <sup>b</sup>
$\Delta 5$ -Avenasterol + Sitostanol <i><math>\Delta 5</math>-Avenasterol + Sitostanol</i>	12.08 $\pm$ 0.28 <sup>a</sup>	9.83 $\pm$ 0.51 <sup>b</sup>	10.54 $\pm$ 0.53 <sup>b</sup>	12.23 $\pm$ 0.71 <sup>a</sup>
$\Delta 5,24$ -Stigmastadienol <i><math>\Delta 5,24</math>-Stigmastadienol</i>	9.32 $\pm$ 1.39 <sup>b</sup>	18.12 $\pm$ 1.12 <sup>a</sup>	18.21 $\pm$ 1.15 <sup>a</sup>	17.34 $\pm$ 0.11 <sup>a</sup>
$\Delta 7$ -Stigmastenol <i><math>\Delta 7</math>-Stigmastenol</i>	27.33 $\pm$ 1.72 <sup>a</sup>	24.29 $\pm$ 1.16 <sup>b</sup>	19.42 $\pm$ 1.04 <sup>c</sup>	11.87 $\pm$ 0.51 <sup>d</sup>
$\Delta 7$ -Avenasterol <i><math>\Delta 7</math>-Avenasterol</i>	4.63 $\pm$ 0.38 <sup>a</sup>	5.28 $\pm$ 0.46 <sup>a</sup>	nd	3.11 $\pm$ 0.56 <sup>b</sup>
$\Sigma$ Sterol <i><math>\Sigma</math> Sterols</i>	244.82 $\pm$ 24.32 <sup>b</sup>	279.12 $\pm$ 9.61 <sup>a</sup>	213.84 $\pm$ 11.53 <sup>c</sup>	205.87 $\pm$ 10.60 <sup>d</sup>

Sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma olarak verilmiştir ( $n = 3$ ).

Aynı satırda verilen farklı harfler istatistiksel açıdan fark olduğunu göstermektedir ( $P < 0.05$ ).

nd: tespit edilemedi  $< 0.01$  mg/kg.

Data are expressed as mean  $\pm$  SD ( $n = 3$ ).

Means  $\pm$  SD followed by different letters, within a row, are significantly different ( $P < 0.05$ ).

nd: not detected  $< 0.1$  mg/kg.

**Tokoller**

Fıstık örneklerinden elde edilen yağlarda yedi tokol izomeri tespit edilmiştir (Çizelge 3). Tanımlanan tokoller arasında en fazla  $\gamma$ -tokoferol (33.57-43.94 mg/100g) olduğu; diğer tokollerinse sırasıyla  $\gamma$ -tokotrienol ve  $\alpha$ -tokoferol şeklinde azaldığı görülmüştür.  $\beta$ -tokotrienol ise örneklerde tespit edilmemiştir. Tokotrienollerin toplam

tokollerin sadece %2.40-19.10'unu oluşturduğu belirlenmiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak incelendiğinde örnekler arasında farklılıklar ( $P < 0.05$ ) gözlenmiştir (Çizelge 3). Toplam tokol miktarlarının Siirt fıstığında 42.73 mg/100 g, Antep fıstığında 47.94 mg/100 g; Mardin bittiminde 57.81 mg/100 g, Siirt bittiminde ise 63.32 mg/100 g olduğu saptanmıştır.

Çizelge 3. Bittim ve fıstık örneklerinin tokol kompozisyonları (mg/100 g).

Table 3. Tocol compositions (mg/100 g) of pistachios and turpentines.

Tokol Kompozisyonu <i>Tocol composition</i>	Antep Fıstığı <i>Antep Pistachio</i>	Siirt Fıstığı <i>Siirt Pistachio</i>	Mardin Bittimi <i>Mardin Turpentine</i>	Siirt Bittimi <i>Siirt Turpentine</i>
$\alpha$ -Tokoferol <i><math>\alpha</math>-Tocopherol</i>	1.01 $\pm$ 0.02 <sup>c</sup>	1.80 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	4.83 $\pm$ 0.12 <sup>a</sup>	4.92 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>
$\beta$ -Tokoferol <i><math>\beta</math>-Tocopherol</i>	0.67 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>	0.73 $\pm$ 0.07 <sup>c</sup>	1.38 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	1.18 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>
$\gamma$ -Tokoferol <i><math>\gamma</math>-Tocopherol</i>	43.57 $\pm$ 0.13 <sup>a</sup>	33.57 $\pm$ 0.20 <sup>b</sup>	43.24 $\pm$ 0.65 <sup>a</sup>	43.94 $\pm$ 0.40 <sup>a</sup>
$\delta$ -Tokoferol <i><math>\delta</math>-Tocopherol</i>	1.52 $\pm$ 0.04 <sup>a</sup>	1.30 $\pm$ 0.04 <sup>b</sup>	1.18 $\pm$ 0.32 <sup>c</sup>	1.18 $\pm$ 0.03 <sup>c</sup>
$\alpha$ -Tokotrienol <i><math>\alpha</math>-Tocotrienol</i>	0.14 $\pm$ 0.02 <sup>d</sup>	0.22 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	0.45 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.70 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>
$\beta$ -Tokotrienol <i><math>\beta</math>-Tocotrienol</i>	nd	nd	nd	nd
$\gamma$ -Tokotrienol <i><math>\gamma</math>-Tocotrienol</i>	1.03 $\pm$ 0.03 <sup>d</sup>	4.30 $\pm$ 0.04 <sup>c</sup>	5.83 $\pm$ 0.10 <sup>b</sup>	9.80 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>
$\delta$ -Tokotrienol <i><math>\delta</math>-Tocotrienol</i>	nd	0.81 $\pm$ 0.03 <sup>c</sup>	0.90 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	1.60 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>
$\Sigma$ Tokoferol <i><math>\Sigma</math> Tocopherols</i>	46.77 (%97.60)	37.40 (%87.50)	50.63 (%87.60)	51.22 (%80.90)
$\Sigma$ Tokotrienol <i><math>\Sigma</math> Tocotrienols</i>	1.17 (%2.40)	5.33 (%12.50)	7.18 (%12.40)	12.10 (%19.10)
$\Sigma$ Tokol <i><math>\Sigma</math> Tocols</i>	47.94	42.73	57.81	63.32

Sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma olarak verilmiştir ( $n = 3$ ).

Aynı satırda verilen farklı harfler istatistiksel açıdan fark olduğunu göstermektedir ( $P < 0.05$ ).

nd: tespit edilemedi  $< 0.01$  mg/kg.

Parantez içindeki değerler toplam tokol miktarı içindeki yüzdesini belirtmektedir.

Data are expressed as mean  $\pm$  SD ( $n = 3$ ) on a fresh weight basis.

Means  $\pm$  SD followed by different letters, within a row, are significantly different ( $P < 0.05$ ).

nd: not detected  $< 0.01$  mg/kg.

Numbers in parentheses indicate the percentage in the total amount of tocals.

Miraliakbari ve Shahidi (2008b) yaptığı çalışmada kuruyemiş ve tohum yağlarındaki tokoferol miktarlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada  $\alpha$ -ve  $\gamma$ - tokoferoller, kuruyemiş ve tohum yağlarında en çok bulunan tokoferoller olarak belirtilmiştir. Fıstık yağında  $n$ -hekzan ve kloroform / metanol

ile yapılan ekstraksiyonda toplam tokol miktarları sırasıyla, 33.43 mg/100 g yağ ve 39.77 mg/100 g yağ olarak tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları arasındaki farklılığa neden olan tür, sezon, olgunluk seviyesi, lokasyon, hasat zamanı, toprak tipi gibi pek çok faktör bulunmaktadır.

Matthäus ve Ozcan (2006), 14 bittım yağında tokoferol miktarını incelemiştir. Sonuçlar,  $\alpha$ - ve  $\gamma$ -tokoferolün sırasıyla, ortalama 13.49 mg/100 g ve 13.56 mg/100 g ile en çok bulunan tokoferoller olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada ise  $\alpha$ -tokoferolün (Mardin bittımı: 4.83 mg/100 g yağ ve Siirt bittımı: 4.92 mg/100 g yağ);  $\gamma$ -tokoferole göre (Mardin bittımı: 43.24 mg/100 g yağ ve Siirt bittımı: 43.94 mg/100 g yağ) daha düşük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

### Toplam Fenolik Madde ve Antioksidan Aktivite

Fıstık örneklerinden elde edilen yağların toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktiviteleri (hidrofilik ORAC yöntemi

kullanılarak) belirlenmiştir (Çizelge 4). Toplam fenolik madde miktarları 3.03-4.52 mg GAE/100 g yağ arasında değişirken, en az Siirt fıstığında en çoksa Mardin bittımında tespit edilmiştir. Miraliakbari ve Shahidi (2008a)'nin kuruyemiş ve tohum yağlarının toplam fenolik madde miktarlarını karşılaştırdıkları çalışmada, Antep fıstığının *n*-hekzan ve kloroform / metanol ile elde edilen ekstraktlarında toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 15.80 ve 37.90 mg GAE/100 g yağ olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerin Çizelge 4'te yer alan değerlerden çok yüksek olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon yöntemi, kullanılan çözümler, tür, sezon, olgunluk seviyesi, lokasyon, hasat zamanı, toprak tipi gibi faktörler yağlardaki toplam fenolik madde miktarını etkileyebilmektedir.

Çizelge 4. Bittım ve fıstık örneklerinin toplam fenolik madde miktarları ve ORAC değerleri.

Table 4. Total phenolic contents and ORAC values of pistachios and turpentines.

	Toplam Fenolik Madde Total Phenolics (mg GAE/100 g)	ORAC Değeri ORAC Value ( $\mu$ mol TE/ 100 g)
Antep Fıstığı <i>Antep Pistachio</i>	3.07 $\pm$ 0.28 <sup>a</sup>	736.48 $\pm$ 34.14 <sup>c</sup>
Siirt Fıstığı <i>Siirt Pistachio</i>	3.03 $\pm$ 0.36 <sup>a</sup>	557.19 $\pm$ 36.57 <sup>b</sup>
Mardin Bittımı <i>Mardin Turpentine</i>	4.52 $\pm$ 0.59 <sup>b</sup>	710.26 $\pm$ 55.38 <sup>c</sup>
Siirt Bittımı <i>Siirt Turpentine</i>	3.38 $\pm$ 0.32 <sup>a</sup>	371.23 $\pm$ 33.87 <sup>a</sup>

Sonuçlar ortalama  $\pm$  standart sapma olarak verilmiştir ( $n = 3$ ).

Aynı sütunda verilen farklı harfler istatistiksel açıdan fark olduğunu göstermektedir ( $P < 0.05$ ).

Toplam fenolik madde sonuçları, 100 gram yağda milligram gallik asit eşdeğer (GAE) olarak verilmiştir.

ORAC değerleri, 100 gram yağda mikromol Trolox eşdeğer (TE) olarak verilmiştir.

Data are expressed as mean  $\pm$  SD ( $n = 3$ ).

Means  $\pm$  SD follow by the same letter, within a column, are not significantly different ( $P < 0.05$ ).

Total phenolics are expressed as milligrams of gallic acid equivalents (GAE) per 100 gram pistacia species oil.

ORAC values are expressed as milligrams of Trolox equivalents (TE) per 100 gram pistacia species oil.

Örneklerin antioksidan aktiviteleri değerlendirildiğinde ise (en düşük değer 371.23  $\mu$ mol TE/100 g ile Siirt bittımı ve en yüksek değer 736.48  $\mu$ mol TE/100 g ile Antep fıstığı) türler arasında istatistiksel farklılıklar tespit edilmiştir ( $P < 0.05$ ). Miraliakbari ve Shahidi (2008a) tarafından kuruyemiş ve tohum yağlarının (badem, fındık, Pikan cevizi, Brezilya fındığı, çam fıstığı, Antep

fıstığı ve ceviz) ORAC değerlerinin belirlendiği çalışmada Antep fıstığı yağı 224  $\mu$ mol  $\alpha$ -tokoferol eşdeğer sonucu ile dördüncü sırada yer aldığı bildirilmiştir (ilk üç sırasıyla Pikan cevizi, ceviz ve fındık yağı). Birim farklılıkları sebebiyle yapılan çalışmanın sonuçları ile çalışmamızın sonuçları kıyaslanamamıştır.

USDA (2010)'ın zeytinyağında yaptığı çalışmada ORAC değerleri ve toplam fenolik madde miktarları sırasıyla 106-766 µmol TE/100 g ve 0-10 mg GAE/100 g aralığında değiştiği bildirilmiştir. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında; analiz edilen yağların hidrofilik ORAC değerlerinin zeytinyağının değerleri ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçların daha önce literatürde verilen değerler ile benzer olduğu görülmüştür. Antep, Siirt ve Mardin yörelerinde yetişen fıstık ve bittimlerden elde edilen yağların, yağda çözünür biyoaktif bileşikler açısından zengin birer kaynak olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple bu yağlar, fonksiyonel gıda ya da kozmetik üretiminde hammadde olarak kullanılabilir.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Dicle Kalkınma Ajansı (DİKA) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı DİKA'ya teşekkürlerimizi sunarız.

### KAYNAKLAR

AL-Saghir, M.G., Porter, M.D. (2012). Taxonomic revision of the genus pistacia L. (*Anacardiaceae*). *Am J Plant Sci*, 3: 12-32.

Alasalvar, C., Pelvan, E. (2011). Fat-soluble bioactives in nuts. *Eur J Lipid Sci Technol*, 113(8): 943-949.

Alasalvar, C., Shahidi, F. (2009). Natural antioxidants in tree nuts. *Eur J Lipid Sci Technol*, 111(11): 1056-1062.

Barbour, J.A., Howe, P.R.C., Buckley, J.D., Bryan, J., Coates, A.M. (2014). Nut consumption for vascular health and cognitive function. *Nutr Res Rev*, 27: 131-158.

Bolling, B.W., Chen, C-Y. O., McKay, D.L., Blumberg, J.B., (2011). Tree nut phytochemicals: Composition, antioxidant capacity, bioactivity, impact factors. A systematic review of almonds, Brazils, cashews, hazelnuts, macadamias, pecans, pine nuts, pistachios and walnuts. *Nutr Res Rev*, 24: 244-275.

Bozorgi, M., Memariani, Z., Mobli, M., Surmaghi, M.H.S., Shams-Ardekani, M., Rahimi, R. (2013). Five Pistacia species (*P. vera*, *P. atlantica*, *P.*

*terebinthus*, *P. khinjuk*, and *P. lentiscus*: a review of their traditional uses, phytochemistry, and pharmacology. *Sci World J*, 2013: 1-33.

Capannesi, C., Palchetti, I., Mascini, M., Parenti, A. (2000). Electrochemical sensor and biosensor for polyphenols detection in olive oils. *Food Chem*, 71(4): 553-562.

Catalan, L., Alvarez-Orti, M., Pardo-Gimenez, A., Gomez, R., Rabadan, A., Pardo, J.E (2017). Pistachio oil: A review on its chemical composition, extraction systems, and uses. *Eur J Lipid Sci Technol*, 119(5): 1-8.

Durmaz, G., Gokmen, V. (2011). Changes in oxidative stability, antioxidant capacity and phytochemical composition of Pistacia terebinthus oil with roasting. *Food Chem*, 128(2): 410-414.

Ertas, E., Bekiroglu, S., Ozdemir, I., Demirtas, I. (2013). Comparison of fatty acid, sterol, and tocol compositions in skin and kernel of turpentine (*Pistacia terebinthus* L.) Fruits. *J Am Oil Chem Soc*, 90(2): 253-258.

FAO (2016). FAOSTAT. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Accessed: 09 January 2018).

Gogus, F., Ozel, M., Kocak, D., Hamilton, J., Lewis, A. (2011). Analysis of roasted and unroasted Pistacia terebinthus volatiles using direct thermal desorption-GCxGC-TOF/MS. *Food Chem*, 129(3): 1258-1264.

Huang, D., Ou, B., Hampsch-Woodill, M., Flanagan, J.A., Prior, R.L. (2002). High-throughput assay of oxygen radical absorbance capacity (ORAC) using a multichannel liquid handling system coupled with a microplate fluorescence reader in 96-well format. *J Agric Food Chem*, 50: 4437-4444.

ISO 659 (2009). Oilseeds-Determination of oil content.

ISO 9936 (2006). Animal and vegetable fats and oils-determination of tocopherol and tocotrienol contents by high-performance liquid chromatography.



- ISO 12228 (1999). Animal and vegetable fats and oils-determination of individual and total sterols contents Gas chromatographic method.
- ISO 12966-2 (2011). Animal and vegetable fats and oils-Gas chromatography of fatty acid methyl esters-Part 2: Preparation of methyl esters of fatty acids.
- Kafkas, S. (2006). Phylogenetic analysis of the genus *Pistacia* by AFLP markers. *Plant Syst Evol*, 262(1-2): 113-124.
- Kashaninejad, M., Mortazavi, A., Safekordi, A., Tabil, L. (2006). Some physical properties of Pistachio (*Pistacia vera* L.) nut and its kernel. *J Food Eng*, 72(1): 30-38.
- Matthäus, B., Ozcan, M.M. (2006). Quantitation of fatty acids, sterols, and tocopherols in turpentine (*Pistacia terebinthus* Chia) growing wild in Turkey. *J Agric Food Chem*, 54(20): 7667-7671.
- Miraliakbari, H., Shahidi, F. (2008a). Antioxidant activity of minor components of tree nut oils. *Food Chem*, 111(2): 421-427.
- Miraliakbari, H., Shahidi, F. (2008b). Lipid class compositions, tocopherols and sterols of tree nut oils extracted with different solvents. *J Food Lipids*, 15(1): 81-96.
- Parfitt, D., Badenes, M. (1997). Phylogeny of the genus *Pistacia* as determined from analysis of the chloroplast genome. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 94(15): 7987-7992.
- Phillips, K., Ruggio, D., Ashraf-Khorassani, M. (2005). Phytosterol composition of nuts and seeds commonly consumed in the United States. *J Agric Food Chem*, 53(24): 9436-9445.
- Seeram, N.P., Zhang, Y., Bowerman, S., Heber, D. (2009). Phytochemicals and health aspects of pistachio (*Pistacia vera* L.). In: *Tree Nuts: Composition, Phytochemicals, and Health Effects*, Alasalvar, C., Shahidi, F. (Eds.), FL (USA): CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Ternus, M.E., Lapsley, K., Geiger, C.J. (2009). Health benefits of tree nuts. In: *Tree Nuts: Composition, Phytochemicals, and Health Effects*, Alasalvar, C., Shahidi, F. FL (USA): CRC Press, Taylor & Francis Group.
- USDA (2010), Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) of Selected Foods, Release 2, May 2010; U.S. Department of Agriculture, Beltsville, MD.
- Venkatachalam, M., Sathe, S. (2006). Chemical composition of selected edible nut seeds. *J Agric Food Chem*, 54(13): 4705-4714.
- Yazicioglu, T., Karaali, A. (1983). On the fatty acid composition of Turkish vegetable oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, 85(1): 23-29.
- Yildiz, M., Gurcan, S., Ozdemir, M. (1998). Oil composition of pistachio nuts (*Pistacia vera* L.) from Turkey. *Eur J Lipid Sci Technol*, 100(3): 84-86.
- Zhang, J., Kris-Etherton, P., Thompson, J., Heuvel, J. (2010). Effect of pistachio oil on gene expression of IFN-induced protein with tetratricopeptide repeats 2: A biomarker of inflammatory response. *Mol Nutr Food Res*, 54: 83-92.