

# EKSTRAKSİYON VE PRESİYON YÖNTEMLERİYLE ELDE EDİLEN AYÇİÇEK VE MISIRÖZÜ YAĞLARININ TOKOFEROL VE TOKOTRIENOL İÇERİKLERİNİN HPLC İLE TAYİNİ<sup>1</sup>

## DETERMINATION OF TOCOPHEROL AND TOKOTRIENOL CONTENTS OF SUNFLOWER AND CORN OILS OBTAINED BY EXTRACTION AND PRESSION BY HPLC

Melahat Ülkü ÇAKIR<sup>2</sup>, Ali BAYRAK<sup>3\*</sup>

<sup>2</sup>Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü, Ankara

<sup>3</sup>Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

**ÖZET:** Bu çalışmada, presiyon ve çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ham ayçiçek ve mısırözü yağlarının tokoferol ve tokotrienol içerikleri HPLC ile tespit edilmiştir. Presiyon ve çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ayçiçek yağlarındaki  $\alpha$ -tokoferol,  $\beta$ + $\gamma$ -tokoferol ve  $\delta$ -tokoferole oranla daha fazla iken, tokotrienol düzeylerinin 4.0 ppm ve 9.1 ppm gibi oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Presiyon ile elde edilen mısırözü yağındaki  $\beta$ + $\gamma$ -tokoferol,  $\alpha$ -tokoferol ve  $\delta$ -tokoferolden daha fazladır. Diğer yandan tokotrienol miktarının 0.2 ppm ve 0.8 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, presiyon ve çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen ham ayçiçek yağındaki tokoferol seviyeleri birbirine yakındır. Ayçiçek yağında hakim tokoferol,  $\alpha$ -tokoferol iken mısırözü yağında  $\beta$ + $\gamma$ -tokoferoldür.

**Anahtar kelimeler:** Tokoferol, tokotrienol, ayçiçek yağı, mısırözü yağı, presiyon ve ekstraksiyon

**ABSTRACT:** In this research, tocopherol and tocotrienol contents of crude sunflower and corn oils obtained by pression and solvent extraction were determined by HPLC.  $\alpha$ -tocopherol in sunflower oils obtained by pression and solvent extraction were higher than  $\beta$ + $\gamma$ -tocopherol and  $\delta$ -tocopherol. Whereas the tocotrienol levels were considerably low, was between 4.0 ppm and 9.1 ppm.  $\beta$ + $\gamma$ - tocopherol in corn oils obtained by pression were higher than  $\alpha$ -tocopherol and  $\delta$ -tocopherol. On the other hand, the amount of tocotrienol was determined between 0.2 ppm and 0.8 ppm. In conclusion, the tocopherol levels of crude sunflower oils after pression and solvent extraction were similar. The dominant tocopherol was  $\alpha$ -tocopherol in sunflower oil, however;  $\beta$ + $\gamma$ - tocopherol in corn oil.

**Key words :** Tocopherol, tocotrienol, sunflower oil, corn oil, pression and extraction

### GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artışı ve buna paralel olarak meydana gelen gıda dar boğazı, gelişmekte olan ülkelerde açlık boyutlarına varan sorunlara neden olmaktadır. Gelişmiş ülkelerde görülen aşırı tüketim ve bunun yanında dengesiz beslenme sonucunda, değişik hastalıklar yaygın bir şekilde görülmektedir. Son yıllarda bilim adamları bir taraftan yeni gıda kaynaklarının bulunması, diğer taraftan da yeterli ve dengeli beslenme olanaklarının araştırılması üzerine yönelmek zorunda kalmıştır. Bu sorunlar özellikle, protein ve karbonhidratlarla birlikte günlük diyetin en önemli besin öğelerinden birini oluşturan yağlar dikkate alındığında, daha da belirgin olarak ortaya çıkmaktadır (Kayahan 1981).

Yağların insan beslenmesinde önemli bir yeri vardır. Vücut için yoğun enerji kaynağıdır; kişilerin günlük kalori ihtiyacının yaklaşık üçte biri yağlarla sağlanır. Bu olgunun yanısıra yemek pişirme sırasında gıdalara ısı transfer ortamı sağlarlar, onlara hoş tat, renk, koku ve istenen tekstürü verirler. Tüm bu nedenlerden ötürü yağlar, gerek mutfaklarımızın gerekse gıda üretim işletmelerinin vazgeçilmez teknolojik bir öğesi olmuşlardır (Karaali 1987).

<sup>1</sup> Bu çalışma M. Ülkü Çakır'ın Yüksek Lisans Tezinden hazırlanmıştır.

\* E-posta: abayrak@eng.ankara.edu.tr

Yağların özelliklerini genellikle yapısında yer alan yağ asitlerinin çeşit ve miktarları ile birlikte gliserit molekülündeki yerleşim yerleri belirlese de, basta fosfolipitler olmak üzere, steroller, yağda çözünen vitamin ve renk maddeleri, doğal antioksidanlar olarak sayılabilen minör komponentler de, çok az miktarlarda oldukları halde, antioksidan, provitamin ve esansiyel karakterli bileşiklerden yeterince ve gerektiğince faydalanmayı sağlayan etkilere sahiptirler. Bu nedenle de özellikle beslenme fizyolojisi açısından buldukları yağlara önemli özellikler kazandırmaktadırlar.

Yağlar elde edildikleri kaynaklara ve işlenme şekillerine göre, minör komponentleri değişik oranlarda içermektedirler. Bitkisel yağlar sözkonusu olduğunda, sinir ve beyin dokusu için gerekli olan fosfolipitleri, yağda stabiliteyi artıran ve vücudun esas yağasitlerinden gerektiğince faydalanmasını sağlayan tokoferoller,  $\beta$ -karo-ten ve steroller gibi A ve D grubu provitaminleri içermeleri (Wachs 1964), beslenme fizyolojisi açısından vücuttaki işlevlerini açıkça ortaya koymaktadır (Kayahan 1981).

Gıda maddelerinin ısı yöntemleriyle işlenmeleri sırasında yağda kalmasını istediğimiz ve önemli fonksiyonları olan bazı maddelerin miktarlarında da değişimler meydana gelmektedir. Tokoferoller bu önemli maddelerden birisidir (Cabı 1982, Pongracz ve Hoffman 1988). Antioksidan olarak bitkisel ve hayvansal yağları dayanıklı hale getirmede yaygın olarak tokoferoller kullanılır (Keskin 1975).

Yağlarda stabiliteyi etkileyen antioksidan olarak bilinen maddeler tokoferol, sesamol, gossipol ve telurik asit gibi bileşiklerdir. Nötral katı ve sıvı yağlar yapılarında bulunan bu bileşiklerden dolayı saf trigliseritlere göre oksidatif bozulmaya karşı dayanıklıdır. Tokoferoller pek çok bitkisel yağda doğal olarak bulunan önemli eser bileşenlerdir. Bunlar ransiditeyi geciktirici (antioksidan) olarak görev yaparlar. Ayrıca yağda çözünen E vitamini olarak etkilidirler.

Tokoferollerin en zengin kaynakları yeşil yapraklı bitkiler, yağlı tohumlar ve bunlardan elde edilen yağlar, tahıllar ve kurubaklagillerdir (Baysal 1990, Miyagawa, Hirai ve Takezoe 1991). Bunlar suda çözünmez, etanolde her oranda çözünür ve sarıdan kahve rengine kadar değişen tonlarında, kokusuz, berrak ve viskoz bir yapı gösterirler. Uzun zincirli yapılarına rağmen yağlarda çok kolay çözünürler (Trost 1989).

Vitamin etkinlikleri ve antioksidan özelliklerinden dolayı, insan yaşamı için gerekli bileşenler olan tokoferollerin iki tipi vardır. Doymuş yan zincirli olanlara tokoferol, doymamış yan zincirli olanlara ise tokotrienol adı verilir. Doymuş tokoferollerin 4 izomeri vardır. Bunlar  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -tokoferollerdir. Toplam tokoferol terimi, tokoferol ve tokotrienollerini içerir (Wong, Timms ve Goh 1988).

Bu çalışmada, iki bitkisel ham yağ (ayçiçek ve mısırözü yağı) ele alınarak, bitkisel yağ eldesinde kullanılan ekstraksiyon ve presyon yöntemlerinden hangisiyle, toplam tokoferol içeriği daha yüksek ham yağ üretildiği saptanmaya çalışılmıştır.

## MATERYAL ve YÖNTEM

### Materyal

Bu çalışmada Afyon ve Balıkesir'de kurulu yağ fabrikalarından temin edilen, 6 adet ayçiçek ve 9 adet mısırözü yağı kullanılmış olup, yağlar ekstraksiyon ve presyon yöntemleriyle elde edilmişlerdir. Alınan örnekler kahverengi şişelerde Ankara'ya getirilmiş ve analize kadar buz dolabında muhafaza edilmişlerdir. Analizlerde  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$  ve  $\delta$  tokoferol standartları, toluen,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve 2,2'-bipiridin, n-hekzan, metanol (Merck, Almanya), etil alkol (Delta, Ankara) kullanılmış olup, kullanılan maddeler kromatografik kalitede, su ise analitik safıktadır.

### Yöntem

Yağ elde etme yöntemlerine göre (presyon, ekstraksiyon) alınan yağların tokoferol içeriği, Shimadzu Photo Diode Array detektörlü HPLC kullanılarak, Balz, Schulte ve Thier (1993)'in önerdikleri yöntemde bazı modifikasyonlar yapılarak analiz edilmiştir. Tokoferol izomerleri, yağ örneklerine herhangi bir ön işlem uygulanmadan, 0,5 g yağ 5 mL n-hekzanda çözülmüş ve elde edilen bu çözeltiden 20  $\mu\text{L}$  alınıp cihaza enjekte edilerek sonuçlar belirlenmiştir.

Yağ örneklerinin analizinde, LC 10 AD Shimadzu LC cihazı kullanılmıştır. Bunun için çalışma şartları aşağıda verilmiştir.

Cihaz	: LC 10 AD Schimadzu LC
Kolon fırını	: CTO 10 A
Çalışma sıcaklığı	: 25 °C
Dedektör	: Schimadzu Photo Diode Array, 290 nm-295 nm'de tarama yapıldı.
Kolon	: C18- Zorbax, 250 mm uzunluğunda, 4,6 mm iç çapında, 5 mm film kalınlığında (tanecik büyüklüğünde),
Mobil faz	: Metanol / su (97/3) (v/v)
Enjeksiyon hacmi	: 20 µL
Akış hızı	: 2 mL/dakika, izokratik

Tokoferol standartlarıyla (konsantrasyon-pik yüksekliği) bir kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve örneklerdeki toplam tokoferol miktarları bu eğriden yararlanılarak aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır. Çalışmada, tokotrienol miktarlarının belirlenmesinde Wong, Timms ve Goh (1988)'in kullandığı Emmerie- Engel kolorimetrik yöntemi uygulanmıştır.

$$\text{Toplam Tokoferol} = \frac{(A - B)}{M \times W}$$

Burada;

A = Örneğin absorbanı (10 mL'lik cam küvetteki),

B = Tanığın absorbanı (10 mL'lik cam küvetteki),

M = α- tokoferol kalibrasyonu için, absorban-miktar grafiğinin eğimi, absorban/µg α- tokoferol,

W = Örnek miktarı, g

dir.

## SONUÇ ve TARTIŞMA

Toplam tokoferol, tokoferol izomerleri ve tokotrienol miktarları ekstraksiyon ve presyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçek ve sadece presyonla elde edilen mısırozü yağlarında ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre, ayçiçek ekstraksiyon yağı örneklerindeki toplam tokoferol miktarının en düşük 291.0 ppm ile en yüksek 310.0 ppm düzeyinde, ortalama 301.2 ppm olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1). Tokoferol izomerlerinden alfa tokoferol miktarı en düşük 146.9 ppm, en yüksek 167.8 ppm ve ortalama 158.4 ppm olarak bulunmuştur. Beta+gamma tokoferol miktarları ise birlikte tespit edilmiş olup sonuçlar en düşük 65.0 ppm, en yüksek 66.2 ppm ve ortalama 65.4 ppm olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde ayçiçek ekstraksiyon yağlarındaki delta tokoferol miktarları ise sırasıyla en düşük 69.5 ppm, en yüksek 71.6 ppm ve ortalama 70.6 ppm olarak tespit edilmiştir. Tokotrienol miktarları ise 4.0-9.0 ppm değerleri arasında olup ortalama 6.8 ppm olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Ekstraksiyonla elde edilen ayçiçek yağı örneklerindeki tokoferol miktarları

Örnek No	Tokoferol izomerleri (ppm)				Toplam tokoferol (ppm)
	α-tokoferol	β+γ tokoferol	δ-tokoferol	Tokotrienol	
1	167,2	65,5	71,6	4,0	308,3
2	167,8	66,2	69,5	6,5	310,0
3	146,9	65,0	70,1	9,0	291,0
4	151,6	65,1	70,9	7,4	295,0
5	-	-	-	-	-
6	158,7	65,2	70,9	7,0	301,8
<b>Ortalama</b>	<b>158,4</b>	<b>65,4</b>	<b>70,6</b>	<b>6,8</b>	<b>301,2</b>

Toplam tokoferolde olduğu gibi tokoferol izomerlerinde de aynı şekilde 5 numaralı örnekte herhangi bir değer bulunamamıştır (Çizelge 1). Bu sonuçlar kendi aralarında değerlendirildiklerinde ayçiçek ekstraksiyon yağı örneklerinde alfa tokoferol miktarının diğer tokoferol izomerlerinden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.

Presle elde edilmiş ayçiçek yağı örneklerindeki toplam tokoferol miktarının en düşük 270.2 ppm ile en yüksek 304.0 ppm düzeyinde, ortalama 292.4 ppm olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2). Tokoferol izomerlerinin Çizelge 2. Presyonla elde edilen ayçiçek yağı örneklerindeki tokoferol miktarları

Örnek No	Tokoferol izomerleri (ppm)				Toplam tokoferol (ppm)
	$\alpha$ -tokoferol	$\beta+\gamma$ tokoferol	$\delta$ -tokoferol	Tokotrienol	
1	197,1	66,1	-	7,0	270,2
2	155,3	65,4	70,2	9,1	300,0
3	162,6	65,7	71,1	4,6	304,0
4	157,1	65,5	71,0	7,4	301,0
5	158,0	66,0	71,2	4,1	299,3
6	138,2	64,8	70,8	6,2	280,0
<b>Ortalama</b>	<b>161,4</b>	<b>65,6</b>	<b>70,9</b>	<b>6,42</b>	<b>92,4</b>

den alfa tokoferol miktarı en düşük 138.2 ppm, en yüksek 197.1 ppm ve ortalama 161.4 ppm olarak bulunmuştur. Beta+gama tokoferol miktarları ise birlikte tespit edilmiş olup sonuçlar en düşük 64.80 ppm, en yüksek 66.1 ppm ve ortalama 65.6 ppm olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde ayçiçek presyon yağlarındaki delta tokoferol miktarları ise sırasıyla en düşük 70.2 ppm, en yüksek 71.2 ppm ve ortalama 70.9 ppm olarak tespit edilmiştir. Tokotrienol miktarları ise 4.1-9.1 ppm değerleri arasında olup ortalama 6.4 ppm olarak belirlenmiştir. Bir numaralı örnekte delta tokoferol miktarı tespit edilebilecek sınırlar dahilinde olmadığı için pik elde edilememiştir. Bunun sonucu olarak da toplam tokoferol sadece alfa tokoferol, beta+gama tokoferol ile tokotrienol miktarlarının toplamı olarak verilmiştir. Bu sonuçlar kendi aralarında değerlendirildiklerinde ayçiçek presyon yağı örneklerinde alfa tokoferol miktarının diğer tokoferol izomerlerinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Daha önceki bölümlerde belirtilen nedenlerden dolayı mısırozü ekstraksiyon yağı örneği temin edilemediği için sadece mısırozü presyon yağı örneklerindeki tokoferol düzeyi incelenebilmiştir. Buna göre Çizelge 3'ten de görüldüğü gibi mısırozü presyon yağı örneklerindeki toplam tokoferol miktarının en düşük 436.0 ppm ile en yüksek 502.0 ppm düzeyinde, ortalama 473.1 ppm olduğu tespit edilmiştir. Tokoferol izomerlerinden alfa tokoferol miktarı en düşük 161.6 ppm, en yüksek 190.9 ppm ve ortalama 177.2 ppm olarak bulunmuştur. Beta+gama tokoferol miktarları ise birlikte tespit edilmiş olup sonuçlar en düşük 205.1 ppm, en yüksek 241.5 ppm ve ortalama 226.4 ppm olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde mısırozü presyon yağlarındaki delta tokoferol miktarları ise sırasıyla en düşük 68.8 ppm, en yüksek 69.3 ppm ve ortalama 69.1 ppm olarak tespit edilmiştir. Örneklerin tokotrienol miktarları ise 0.2-0.8 ppm değerleri arasında olup ortalama 0.5 ppm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar kendi aralarında değerlendirildiklerinde mısırozü presyon yağı örneklerinde beta+gama tokoferol miktarının diğer tokoferol izomerlerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Presyon ve ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçek yağı örnekleri karşılaştırıldığında presyonla elde edilen yağdaki alfa tokoferol düzeyinin ekstraksiyon yöntemiyle elde edilene göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre ayçiçek presyon yağı alfa tokoferol miktarı ortalaması 6 örnekte 161.4 ppm iken, ayçiçek ekstraksiyon yağı örneklerinde alfa tokoferol miktarı ortalaması 5 örnekte 158.4 ppm olarak bulunmuştur. Beta +gama tokoferol ve delta tokoferol miktarları ortalamaları ise ayçiçek presyon ve ekstraksiyon yağı örneklerinde sırasıyla 65.6 ppm, 70.9 ppm, 65.4 ppm ve 70.6 ppm olarak tespit edilmiştir. Çizelge 1 ve Çizelge 2'nin incelenmesinden de görüleceği gibi ayçiçek presyon yağlarındaki tokoferol izomerlerinin ortalama değerleri daha yüksek bulunmuştur.

Ayçiçek presyon ve ekstraksiyon yağı örneklerindeki tokotrienol miktarları, daha önce de değinildiği gibi, spektrofotometrik yöntem ile elde edilen değerlerden HPLC ile yapılan analiz sonucunda elde edilen değerlerin çıkarılması ile bulunmuştur. Çizelge 1 ve Çizelge 2'de de görüldüğü gibi ayçiçek presyon yağında tokotrienol mik-

tarları ortalamasının 6.4 ppm olduğu tespit edilmiştir. Ayçiçek ekstraksiyon yağında bulunan tokotrienol miktarları ortalaması ise 6.8 ppm'dir. Bu sonuçlar kendi aralarında değerlendirildiklerinde ayçiçek presyon ve ekstraksiyon yağı sonuçlarına göre tokotrienol değerleri arasında büyük bir fark görülmemektedir. Bu da, presyon ve ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçek yağlarında çok fazla bir kaybın olmadığını göstermektedir.

Ham yağlar işlenmiş yağlara göre daha stabildir (Kwon 1984). Yağın stabilitesi tokoferoller, metal iyonu ve fosfolipitler gibi minör bileşenlerin varlığına bağlıdır (Gordon ve Rahman 1991).

Yağlarda bulunan tokoferoller çok değişik faktörlere bağlı olarak nicelik bakımından değişkenlik göstermektedirler (Coors ve Montag 1988, Gordon ve Rahman 1991). Ayçiçek yağının tokoferol miktarının büyük bir kısmının  $\alpha$ -tokoferol formunda olduğu bilinmektedir. Çizelge 2'den de görüleceği üzere ayçiçek presyon yağının  $\alpha$ -tokoferol değerleri 138-197 ppm arasında değişirken, ayçiçek ekstraksiyon yağının  $\alpha$ -tokoferol değerleri ise 151-167 ppm'dir. Presyon ve ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçek yağlarındaki  $\alpha$ -tokoferol miktarı arasındaki farkın çok fazla olmadığı düşünülmektedir.

Ayçiçek yağındaki  $\alpha$ -tokoferol miktarı toplam tokoferol miktarının en büyük kısmını oluşturması Warner ve Mounts (1990)'un sonuçlarına uyum göstermektedir. Bunun yanında Syvaaja, Piironen, Varo, Koivistoinen ve Salminen (1986)'ya göre ham ve rafine yağdaki toplam tokoferol içerisindeki tokoferol kayıp oranları da göz önünde bulundurulmalıdır.

Araştırmada elde edilen verilere ilişkin Çizelge 1 ve Çizelge 2'de açıkça görüldüğü gibi ayçiçek yağının presyon ve ekstraksiyon yağlarında  $\beta$ - ve  $\gamma$ - tokoferol düzeylerinin çok düşük olması sebebiyle HPLC'de ayrı ayrı belirlenememiştir. Warner ve Mounts (1990)  $\beta$ - ve  $\gamma$ - tokoferol miktarlarının ayçiçek yağında düşük olduğunu, bunun da bulunan sonuçlarla paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Buna karşılık ayçiçek yağının ekstraksiyon ve presyon yağındaki  $\beta$ - ve  $\gamma$ - tokoferol miktarları arasında büyük bir fark görülmemektedir. Bu yağların büyük bir olasılıkla beklenmiş yağ olabileceği düşünülmektedir.

Ayçiçek yağının ekstraksiyon ve presyon yağlarının analizi sonucunda d-tokoferol miktarının  $\beta$ +  $\gamma$ - tokoferol miktarından yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç, Warner ve Mounts (1990)'a göre ayçiçek yağında  $\beta$  +  $\gamma$ - tokoferol miktarının çok düşük olduğu ve  $\delta$ -tokoferolün ise ayçiçek ve mısır yağlarında 1-2 mg/100g olduğu sonucu ile uyumlu, Speek, Schrijver ve Schreurs (1985)'un ayçiçek ve mısır yağlarından soğuk ve sıcak pres yöntemleriyle elde ettiği tokoferol miktarları ile uyumlu olmadığı anlaşılmaktadır. Bu farklılığın ayçiçeği bitkisinin yetiştirildiği bölge, yetiştirilme şartları, hasat zamanı ile ayçiçek yağının işlenme koşulları ve depolanması gibi çeşitli faktörlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Wong, Timms ve Goh (1988) tarafından ifade edildiği üzere, toplam tokoferol terimi, tokoferol ve tokotrienollerini içermektedir.

Ayçiçek ve mısırözü yağında tokotrienol, referans maddeler bulunmadığından HPLC ile analizi yapılamamıştır. Bu nedenle, Wong, Timms ve Goh (1988) tarafından uygulanan Emmerie-Engel yöntemi ile spektrofotometrik olarak elde edilen toplam tokoferol miktarından HPLC ile yapılan analiz sonucunda elde edilen  $\alpha$ -,  $\beta$ + $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferol değerlerinin toplamı çıkarılarak tokotrienol sonuçlarına ulaşılmıştır.

Çizelge 1'de görüleceği üzere ayçiçek ve mısırözü yağlarında tokotrienol miktarı, toplam tokoferol içerisinde çok düşük bir % ile yer almaktadır. Syvaaja, Piironen, Varo, Koivistoinen ve Salminen (1986)'ya göre ham yağın rafinasyonundan sonra bu bileşiklerde kayıp oranının arttığı, zaten az olan bu oranın daha da azaldığı vurgulanmıştır.

Çizelge 3. Presyonla elde edilen mısırözü yağı örneklerindeki tokoferol miktarları

İşleme yöntemi ve no	Tokoferol izomerleri (ppm)				Toplam tokoferol (ppm)
	$\alpha$ -tokoferol	$\beta$ + $\gamma$ -tokoferol	$\delta$ -tokoferol	Tokotrienol	
1	161,6	205,1	69,1	0,2	436,0
2	179,0	232,6	69,3	0,4	481,3
3	190,9	241,5	68,8	0,8	502,0
Ortalama	177,2	226,4	69,1	0,5	473,1

Presyonla elde edilen mısırözü yağının analiz sonucuna göre  $\gamma$ -tokoferol miktarının toplam tokoferol miktarı içerisinde çok oluşu bir çok araştırmacının (Speek, Schrijver ve Schreurs 1985, Warner ve Mounts 1990, Kajimoto, Kanomi, Kozono, Tamura ve Taguchi 1991) sonuçları ile uyumludur.

Mısırözü yağında  $\gamma$ -tokoferol miktarının yüksek oluşunun mısır bitkisinin yetiştiği bölgeye, iklim şartlarına, hasat olgunluğuna ve mısırözü yağının elde edilme yöntemlerine göre değişebileceği yani bir çok faktörden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada ulaşılan bulgular, presyon ve ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen ayçiçek ve mısırözü ham yağlarının tokoferol ve tokotrienol miktarları bazı araştırmacıların buldukları sonuçlardan farklı olmasına rağmen, diğer bazılarının sonuçları uyumludur (Speek, Schrijver ve Schreurs 1985, Warner ve Mounts 1990, Kajimoto, Kanomi, Kozono, Tamura ve Taguchi 1991).

Bu çalışmada ekstraksiyon ve presyon yöntemleriyle elde edilen ham ayçiçek ve mısırözü ham yağlarının tokoferol ve tokotrienol miktarları HPLC ve spektrofotometrik yöntemlerle tespit edilmiştir. Presyon yöntemiyle elde edilen ayçiçek ve mısırözü ham yağlarının tokoferol ve tokotrienol içerikleri ekstraksiyon yöntemiyle elde edilene göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda, yağ üretiminde kullanılan yöntemlerin yağın tokoferol miktarında az ya da çok kayıplara neden olduğu anlaşılmaktadır.

Bu çalışmanın sonucunda, üretimin belirli aşamalarında yapılan tokoferol analizleri ile yağlardaki tokoferol kayıplarının belirlenerek bu kayıpların en aza indirilmeye çalışılması ve son ürüne bu bileşiklerden ilave edilerek düzeylerinin yükseltilmesi yağ üreticilerine önerilebilir. Tokoferol analizlerinde yöntemin hassasiyeti bakımından her ne kadar HPLC tercih edilse de, bu yöntem diğer kromatografik yöntemlerle de desteklenmelidir.

## KAYNAKLAR

- Balz M, Schulte E and Thier HP. 1993. Simultaneous determination of  $\alpha$ -tocopherol acetate, tocopherols and tocotrienols by HPLC with fluorescence detection in foods. *Fett Wiss. Technol.* 95, 215 – 220
- Baysal A. 1990. Beslenme. Hacettepe Üniversitesi Yayınları: A/61, 5. Baskı, Öztekin Matbaası, 481 s, Ankara,
- Cabi O. 1982. İşlemede meydana gelen gıda kayıpları ve gıdaların katkılarla zenginleştirilmesi. Gıda Teknolojisi Derneği, Yayın No:4, San. Mat. , Ankara.
- Coors UU and Montag A. 1988. Stability of tocopherols in vegetable oils. *Fat Sci. Technol.*, 90, 4, 129-136.
- Gordon MH and Rahman IA. 1991. Effect of processing on the composition and oxidative stability of coconut oil. *Journal Of American Oil Chemists Society*, 68, 8, 574-576.
- Kajimoto G, Kanomi Y, Kozono S, Tamura K and Taguchi N. 1991. Influence of blend ratio of vegetable oils on their thermal oxidation and decomposition of tocopherol. *Nippon Eiyo Shokuryo Gakkaishi*, 44, 6, 499-505.
- Karaali A. 1987. Yemeklik yağ sanayiinde yeni ürünler. *Gıda Sanayii Dergisi*, 2, 49-52.
- Kayahan M. 1981. Trigliseritlerdeki asit köklerinin yerdeğişimi tepkimelerinden yararlanılarak hayvansal yağların margarin hammaddelerine işlenebilmeleri üzerine bir araştırma. *Ege Üniv. Gıda Fak. Yayınları*: 2, 99 s., İzmir.
- Keskin H. 1975. Gıda Kimyası 3. Baskı, İ.Ü. Yayınları, 147s., İstanbul.
- Kwon TW. 1984. Oxidative stability of soybean oil at different stages of refining. *Journal Of American Oil Chemists Society*, 61, 12, 1843-1846.
- Miyagawa K, Hirai K and Takezoe R. 1991. Tocopherol and fluorescence levels in deep-frying oil and their measurement for oil assessment. *Journal Of American Oil Chemists Society*, 68, 3, 163-166
- Pongracz VG and Hoffmann F. 1988. Hitzestabilität der Tocopherole. *Fat Sci. Technol.*, 90, 7, 247-251.
- Speek AJ, Schrijver J and Schreurs WHP. 1985. Vitamin E composition of some seed oils as determined by high-performance liquid chromatography with fluorometric detection. *Journal Of Food Science*, 50, 121-124.
- Syvaoja EL, Piironen V, Varo P, Koivistoinen P and Salminen K. 1986. Tocopherols and tocotrienols in finnish foods. *Oils and fats*, *Journal Of American Oil Chemists Society* , 63, 3, 328-329.
- Trost WN. 1989. Characterization of Corn Oil, Soybean Oil And Sunflower Seed Oil Nonpolar Material. *Journal Of American Oil Chemists Society*, 66, 3 325-333.
- Wachs W. 1964. Öle und Fette. II. Teil Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungs Fetten, 68-73.
- Warner K and Mounts TL. 1990. Analysis of tocopherols and phytoosterols in vegetable oils by HPLC with evaporative light-scattering dedection. *Journal Of American Oil Chemists Society*, 67, 827-831.
- Wong ML, Timms RE and Goh EM. 1988. Colorimetric determination of total tocopherols in palm oil, olein and stearin. *Journal Of American Oil Chemists Society*, 65, 2, 258-261.