

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR(II)-KATALİZLİ LİNOLEİK ASİT PEROKSİDASYONUNUN HİDROFİLİK
VE LİPOFİLİK ANTİOKSİDANLAR VARLIĞINDA KİNETİK İNCELENMESİ**

TEMEL KAN BAKIR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. İNCİ SÖNMEZOĞLU

EŞ DANIŞMAN
PROF. DR. FİLİZ İMER

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR(II)-KATALİZLİ LİNOLEİK ASİT PEROKSİDASYONUNUN HİDROFİLİK
VE LİPOFİLİK ANTİOKSİDANLAR VARLIĞINDA KİNETİK İNCELENMESİ**

Temel kan BAKIR tarafından hazırlanan tez çalışması 24.09.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Filiz İMER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa L. BERKEM
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Reşat APAK
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Zekiye ÇINAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 29-01-02-03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora ve yüksek lisans öğrenimim süresince bana bilimsel düşünme yeteneği aşılayan ve hayata yeni bir bakış açısı kazandıran insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim değerli danışman hocam Sayın Prof.Dr. İnci SÖNMEZOĞLU'na bu çalışmanın oluşturulmasındaki öncülüğünden ve bu süreçte tecrübelerinden ve ilminden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yine bu süreçte her aşamada sorunumla yakından ilgilenen benden maddi manevi desteğini esirgemeyen çok değer verdiğim ikinci tez danışman hocam Sayın Prof.Dr. Filiz İMER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya ve Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanlıklarına ve Prof. Dr. Abdürrezzak Bozdoğan ve Prof. Dr. Zekiye Çınar'a teşekkürlerimi sunarım.

Gıda ve sağlık sektörüne bir destek niteliği oluşturacağını düşündüğümüz çalışmamızın oluşturulmasında bana yol gösteren ve büyük yardımlarını gördüğüm İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim dalı başkanı Prof. Dr. Reşat APAK ve çalışanlarına teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tez izleme jürisinde yer alan sayın hocalarım Prof.Dr. Ferdane KARAMAN ve Prof.Dr. Mustafa Lütfi BERKEM'e tez çalışmalarına verdikleri katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen ve anlayış gösteren sevgili eşim Gülay BAKIR'a ve aileme gösterdikleri sabır için yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos,2012

Temel Kan BAKIR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xviii
ABSTRACT	xx
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	7
1.3 Orjinal Katkı.....	8
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ.....	9
2.1 Serbest Radikaller.....	9
2.1.1 Oksidatif Stres ve Reaktif Oksijen Türleri.....	11
2.1.1.1 Süperoksit Anyon Radikali ($O_2^{\bullet-}$).....	12
2.1.1.2 Hidrojen peroksit (H_2O_2).....	13
2.1.1.3 Hidroksil radikali ($\bullet OH$).....	14
2.2 Lipit Oksidasyon ve Mekanizması.....	16
2.2.1 Linoleik Asitin (LA) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	20
2.3 Antioksidanlar.....	22
2.3.1 Antioksidanların Etki Mekanizması.....	22
2.3.2 Antioksidanların sınıflandırılması.....	25
2.3.2.1 Primer antioksidanlar.....	25
2.3.2.2 Sekonder Antioksidanlar.....	29
2.3.3 Antioksidan Aktivite Ölçümü.....	32

2.4 Emülsiyonlar.....	34
2.4.1 Yağ/Su Emülsiyonlarında Oksidasyon.....	35
2.4.2 Lipofilik ve Hidrofilik Antioksidanlar.....	36
2.4.2.1 Çalışmada Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Antioksidanlar.....	37
2.4.3 Polarite Paradoksu Teorisi.....	42
2.4.3.1 Polarite Paradoksuna İtirazlar.....	47
2.5 Lipid Oksidasyon Ölçüm Yöntemleri.....	48
2.5.1 Lipit Hidroperoksitlerin Tayini.....	50
2.5.2 TBARS Yöntemi (MDA ölçümü).....	52
2.6 Lipid Peroksidasyon Kinetiği.....	53

BÖLÜM 3

DENEYSEL BÖLÜM.....	56
3.1 Kullanılan Maddeler	57
3.1.1 Emülsiyon ve İnkübasyon Çözeltisi Hazırlamada Kullanılan Maddeler.....	57
3.1.2 Fe(III)-SCN Reaktifi ile Primer Ürün (Lipit Hidroperoksitlerin) Tayininde Kullanılan Maddeler.....	57
3.1.3 TBA Reaktifi ile Sekonder Ürün (Malondialdehid) Tayininde Kullanılan Maddeler.....	58
3.2 Araç ve Gereçler.....	58
3.3 Çözeltiler.....	61
3.3.1 Emülsiyon ve İnkübasyon Ortamı İçin Hazırlanan Çözeltiler.....	61
3.3.2 Fe(III)SCN Yöntemi İçin Hazırlanan Çözeltiler.....	62
3.3.3 TBA Yöntemi İçin Hazırlanan Çözeltiler.....	63
3.4 Standart ve Örnek Çözeltilerin Hazırlanması.....	63
3.4.1 Birinci Bölüm Standart ve Örnek Çözeltilerin Hazırlanması	63
3.4.1.1 { Cu(II) / AA / H ₂ O ₂ / α-ToCH } Başlatıcılı Sistemler İçin Standart ve Örnek Çözeltilerin Hazırlanması.....	64
3.4.1.2 { Cu(II) /α-ToCH } Başlatıcılı Sistemler İçin Standart ve Örnek Çözeltilerin Hazırlanması	64
3.4.2 İkinci Bölüm Standart ve Örnek Çözelti Hazırlanması.....	64
3.5 Örnek Hazırlama ve Kinetik Ölçümler.....	65
3.5.1 Lipit Hidroperoksitlerin Ölçümü.....	65
3.5.2 Malondialdehit Ölçümü.....	66
3.6 Verilerin Kinetik Analizi	66
3.7 İstatistiksel Analiz.....	68

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	69
4.1 Reaksiyon Mekanizmaları ve Hız Sabitleri.....	70
4.2 Kinetik Bulgular ve Hız Sabitleri.....	71
4.2.1 Birinci Bölüm ile İlgili Bulgular ve Hız Sabitleri.....	71
4.2.1.1 {Linoleik Asit + Bakır(II) + α-Tokoferol} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	71

4.2.1.2	{Linoleik Asit + Bakır(II) + Askorbik Asit + α -Tokoferol}	
	Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	71
4.2.1.3	{ α -Tokoferol }'ün Antioksidan ve Prooksidan Aktivitesi.....	72
4.2.1.4	{Linoleik Asit + Bakır(II) + Kuersetin}	
	Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	73
4.2.1.5	{Linoleik Asit + Bakır(II) + α -Tokoferol + Kuersetin}	
	Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	74
4.2.1.6	{Linoleik Asit + Bakır(II) + H ₂ O ₂ } Emülsiyonlarında	
	Peroksidasyon Çalışmaları.....	74
4.2.1.7	{Linoleik Asit +Bakır(II)+ H ₂ O ₂ + α -Tokoferol / Kuersetin}	
	Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	74
4.2.2	İkinci Bölüm ile İlgili Kinetik Bulgular ve Hız Sabitleri.....	75
4.2.2.1	{Linoleik Asit + Bakır(II) + Troloks / α -Tokoferol}	
	Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	75
4.2.2.2	{Linoleik Asit + Bakır(II) + Askorbik Asit / Askorbil Palmitat}	
	Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	76
4.2.2.3	{Linoleik Asit + Bakır(II) + Hidrokinon / <i>Tert</i> -bütilhidrokinon}	
	Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	76
4.2.2.4	{Linoleik Asit + Bakır(II) + Gallik Asit / Propil Galat}	
	Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları.....	76
4.2.2.5	Polarite Paradoksu ve Hidrofilik / Lipofilik	
	Antioksidanların Antioksidan Aktivitesi.....	77
4.3	Tartışma.....	159
KAYNAKLAR.....		161
ÖZGEÇMİŞ.....		171

SİMGE LİSTESİ

A	$A_{500\text{ nm}}$ ya da $A_{532\text{ nm}}$ deki absorbans değerleri, hidroperoksitler ya da sekonder ürünler (aldehit ve keton) konsantrasyonları ile orantılı
A_0	Başlangıç absorbansı
$A_{\max}$	A parametresinin LA oksidasyonunun bitiminde ulaşılabilceği maksimum değer
AH	Antioksidan
AO	Antioksidan
Asc H^-	Askorbat mono anyon
Asc $\bullet^-$	Askorbat serbest radikali
C	Otoksidasyon boyunca oluşan oksidasyon ürünlerinin toplam konsantrasyonu
$C_{\max}$	Lipit otoksidasyonun bitiminde C parametresinin ulaşılabilceği maksimum değer
C_{AO}	Toplam antioksidan konsantrasyonu
E^0	Standard indirgenme potansiyeli
$E^{0'}$	Formal potansiyel
$HO\bullet$	Hidroksil radikali
$HO_2\bullet$	Hidroperoksil radikali
I_s	Spesifik inhibisyon
k_1	Yalancı birinci derece reaksiyon hız sabiti (hidroperoksit oluşumuna göre, Fe(III)-tiyosiyanat yöntemi ile ölçülen)
k_1'	Yalancı birinci derece reaksiyon hız sabiti (aldehit ve keton oluşumuna göre, TBARS yöntemleri ile ölçülen)
k_0	Yalancı birinci derece, kontrol reaksiyonunun hız sabiti (antioksidan yokken)
$L\bullet$	Lipit radikali
$LO\bullet$	Lipit alkoksil radikali
$LOO\bullet$	Lipit peroksil radikali
LOH	Alkol
LHO	Aldehit
LOOH	Hidroperoksit
$O_2\bullet^-$	Süperoksit anyon radikali
O_3	Ozon
1O_2	Singlet oksijen
$R\bullet$	Organik radikal

$\text{RCOO}^\bullet$	Organik peroksit radikali
$\text{RO}^\bullet$	Alkoksil radikali
$\text{ROO}^\bullet$	Peroksil radikali
ROOH	Lipit hidroperoksit
S_k	k değerlerinin standart sapması
t	İnkübasyon süresi
$\alpha\text{-Toc}^\bullet$	Tokoferoksil radikali

KISALTMA LİSTESİ

AA	Askorbik asit
AO	Antioksidan
AP	Askorbil palmitat
ATP	Adenozin trifosfat
BHA	Bütillendirilmiş hidroksianisol
BHT	Bütillendirilmiş hidroksitoluen
CAT	Katalaz
DNA	Deoksiribonükleik asid
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
GA	Gallik asit
HLB	Hidrofilik- lipofilik denge
HQ	Hidrokinon
HSV	Yığın yağların yüksek yüzey/hacim oranı (high surface/volume)
LA	Linoleik asit
LDL	Düşük yoğunluklu lipoprotein (Low density lipoprotein)
LH	Yağ asidi
LSV	Yığın yağların düşük yüzey/hacim oranı (low surface/volume)
MDA	Malondialdehit
nm	Nanometre
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PG	Propil gallat
PG	Propil galat
PUFA	Çoklu doymamış yağ asidi
QR	Kuersetin
ROS	Reaktif oksijen türleri
SOD	Süperoksit dismutaz
TBA	Tiyobarbitürik asit
TBARS	Tiyobarbitürik asit reaktif maddeleri (Thiobarbituric acid reactive substances)
TCA	Trikloroasetik asit
TEAC	Troloks ekivalent antioksidan kapasite (Trolox equivalent antioxidant capacity)
TBHQ	Tersiye bütıl hidrokinon
Toch	α - Tokoferol
TR	Troloks (6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametilkroman-2-karboksilik asit)
UV	Ultraviole
YAM	Yüzey aktif madde

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Klasik hidrojen ayrılması ile oluşmuş, bir çok yan reaksiyon içeren, lipid oksidasyonun basit şeması.....	19
Şekil 2. 2	Fenolik antioksidanın fenoksi radikalının kararlı rezonans hibritleri.....	24
Şekil 2. 3	Gıdalardaki lipid oksidasyon yolları ile primer ve sekonder antioksidanların olası etkileşimleri.....	26
Şekil 2. 4	Katı ve sıvı yağlarda sıklıkla kullanılan sentetik fenolik antioksidanların kimyasal yapıları.....	28
Şekil 2. 5	Dihidroksi benzen türevlerinin antioksidan aktivitelerinin olası mekanizması.....	29
Şekil 2. 6	Yığın yağ (A ve B) ve yağ/su (C) emülsiyonunda polar paradoksa göre antioksidan dağılımları.....	45
Şekil 2. 7	Çalışmada, Fe(III)-tiyosiyanat yöntemine göre 500 nm de kaydedilmiş bir spektrum örneği (Kümen hidroperoksit kalibrasyonu).....	51
Şekil 3. 1	Deney düzeneği.....	60
Şekil 4. 1 (A, B)	Farklı α - tokoferol içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi.....	104
Şekil 4. 2 (A, B)	Farklı α - tokoferol içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II)-askorbat sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 5 \times 10^{-5} \text{ M AA}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi.....	105
Şekil 4. 3	[Bakır (II)] ve [Bakır (II)-askorbat] sistemleri ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, α - tokoferolün antioksidan / prooksidan aktivitesi.....	106
Şekil 4. 4	Farklı kuersetin içeriklerinde, linoleik asit-Cu(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: Fe(III)-SCN yöntemi.....	106

Şekil 4. 5	Farklı kuersetin içeriklerinde, kuersetin'in (linoleik asit-Cu(II)- α -ToCH) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + \alpha\text{-ToCH [(A):} 6 \times 10^{-7} \text{ M ve (B):} 1 \times 10^{-5} \text{ M}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: Fe(III)-SCN yöntemi107
Şekil 4. 6	(1) [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş, linoleik asit oksidasyonunda kuersetinin antioksidan aktivitesi ve tokoferolün prooksidan aktivitesi,(2) [Bakır (II) –ToCH] sistem ile indüklenmiş, linoleik asit oksidasyonunda, kuersetinin antioksidan aktivitesi. Oksidasyon ürünlerinin tayini: (Fe(III)-SCN) yöntemi.....108
Şekil 4. 7 (A, B)	Farklı hidrojen peroksit içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi,B) TBA yöntemi.....109
Şekil 4.8	[Bakır (II))] sistem ile indüklenmiş, linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, hidrojen peroksidin antioksidan / prooksidan aktivitesi.....110
Şekil 4. 9 (A, B)	Farklı tokoferol içeriklerinde, linoleik asit-Cu(II)-H ₂ O ₂ sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{O}_2\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi,B) TBA yöntemi.....111
Şekil 4. 10	Bakır(II)- H ₂ O ₂ ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN metotları ile ölçülmüş olan, tokoferolün antioksidan aktivitesi.....112
Şekil 4. 11 (A, B)	Farklı kuersetin içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II)-H ₂ O ₂ sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{O}_2\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini A) Fe(III)-SCN yöntemi,B) TBA yöntemi.....113
Şekil 4.12	Bakır(II)- H ₂ O ₂ ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN metotları ile ölçülmüş olan, kuersetinin antioksidan aktivitesi.....114
Şekil 4. 13 (A, B)	Farklı troloks içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi.....149
Şekil 4. 14 (A, B)	Farklı α -tokoferol içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri.Oksidasyon ürünlerinin tayini:A) Fe(III)-SCN yöntemi,B) TBA yöntemi.....150
Şekil 4. 15 (A, B)	Farklı askorbik asit içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri.Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi,B) TBA yöntemi.....151
Şekil 4. 16 (A, B)	Farklı askorbil palmitat içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri.Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi,B) TBA yöntemi.....152

Şekil 4. 17 (A, B) Farklı hidrokinon içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi.....	153
Şekil 4. 18 (A, B) Farklı tert-bütildihidrokinon içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi.....	154
Şekil 4. 19 (A, B) Farklı gallik asit içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi.....	155
Şekil 4. 20 (A, B) Farklı propil gallat içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi.....	156
Şekil 4. 21 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, troloks / α - tokoferol çiftine ait antioksidan / prooksidan aktivite.....	157
Şekil 4. 22 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)- SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, askorbik asit / askorbil palmitat çiftine ait antioksidan / prooksidan aktivite.....	157
Şekil 4. 23 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, hidrokinon / tert-bütildihidrokinon çiftine ait antioksidan / prooksidan aktivite.....	158
Şekil 4. 24 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, gallik asit / propil galat çiftine ait antioksidan / prooksidan aktivite.....	158

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1	Seçilmiş radikal çiftlerinin pH 7'de bir-elektron indirgeme potansiyelleri.....	10
Çizelge 2. 2	Serbest radikaller türleri ve benzer şekilde etki eden metabolitleri....	10
Çizelge 2. 3	Linoleik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	21
Çizelge 2. 4	Lipit içeren gıdalarda yaygın olarak kullanılan primer antioksidanlar..	27
Çizelge 2. 5	Sekonder antioksidan özellik gösteren bileşikler.....	30
Çizelge 2. 6	Çalışmada Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Antioksidanlar.....	38
Çizelge 2. 7	Primer oksidasyon ürünlerin ölçüm yöntemleri.....	49
Çizelge 2. 8	Sekonder oksidasyon ürünlerin ölçüm yöntemleri.....	50
Çizelge 4. 1	Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi].....	78
Çizelge 4. 2	Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntemi].....	83
Çizelge 4. 3	Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi].....	86
Çizelge 4. 4	Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntemi].....	89
Çizelge 4. 5	Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri,[Fe(III)-SCN yöntemi].....	91

Çizelge 4. 6	Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 6×10^{-7} M ToCH } ve { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 1×10^{-5} M ToCH }'ün kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi].....	92
Çizelge 4. 7	Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi].....	93
Çizelge 4. 8	Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntemi].....	94
Çizelge 4. 9	Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H_2O_2 }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntemi].....	95
Çizelge 4. 10	Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H_2O_2 }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntemi].....	96
Çizelge 4. 11	Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H_2O_2 }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntemi].....	97
Çizelge 4. 12	Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H_2O_2 }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntemi].....	98
Çizelge 4. 13	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α -tokoferolün etkisi. Farklı α -tokoferol içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } ve { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA } sistemleri ile kinetik çalışmalar.....	100
Çizelge 4. 14	Linoleik asitten oluşan primer oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α -tokoferol ve kuersetinin etkisi. Farklı α -tokoferol ve kuersetin içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemleri ile kinetik çalışmalar [Fe(III)-SCN yöntem] (* Değerleri, Çizelge 4.13' den).....	101
Çizelge 4. 15	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, hidrojen peroksitin etkisi. Farklı H_2O_2 içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemleri ile kinetik çalışmalar.....	102

Çizelge 4. 16	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α -tokoferol ve kuersetin'in etkileri. $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{O}_2\}$ sistemi ile kinetik çalışmalar.....103
Çizelge 4. 17	Farklı troloks konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntem]115
Çizelge 4. 18	Farklı troloks konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem].....117
Çizelge 4. 19	Farklı askorbik asit konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntem].....118
Çizelge 4. 20	Farklı askorbik asit konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem].....120
Çizelge 4. 21	Farklı askorbil palmitat konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntem].....122
Çizelge 4. 22	Farklı askorbil palmitat konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem].....124
Çizelge 4. 23	Farklı hidrokinon konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntem].....125
Çizelge 4. 24	Farklı hidrokinon konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem].....127
Çizelge 4. 25	Farklı tersiyer bütıl hidrokinon konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntem].....129
Çizelge 4. 26	Farklı tersiyer bütıl hidrokinon konsantrasyonlarında $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)'$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem].....131

Çizelge 4. 27	Farklı gallik asit konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntem].....133
Çizelge 4. 28	Farklı gallik asit konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem]135
Çizelge 4. 29	Farklı propil gallat konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntem].....137
Çizelge 4. 30	Farklı propil gallat konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem].....139
Çizelge 4. 31	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, troloks'un etkisi. Farklı troloks içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar.....141
Çizelge 4. 32	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α - tokoferol'ün etkisi. Farklı α - tokoferol içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar, (*Değerleri Çizelge 4.13' den).....142
Çizelge 4. 33	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, askorbik asit 'in etkisi. Farklı askorbik asit içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar143
Çizelge 4. 34	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, askorbil palmitat ' in etkisi. Farklı askorbil palmitat içeriklerinde,{ 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar.....144
Çizelge 4. 35	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, hidrokinon'un etkisi. Farklı hidrokinon içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar.....145
Çizelge 4. 36	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, tert- bütildihidrokinon'un etkisi. Farklı tert- bütildihidrokinon içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar.....146
Çizelge 4. 37	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, gallik asit'in etkisi. Farklı gallik asit içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar147
Çizelge 4. 38	Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, propil gallatın etkisi. Farklı propil gallat içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar.....148

**BAKIR(II)-KATALİZLİ LİNOLEİK ASİT PEROKSİDASYONUNUN HİDROFİLİK
VE LİPOFİLİK ANTİOKSİDANLAR VARLIĞINDA KİNETİK İNCELENMESİ**

Temel Kan BAKIR

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU

Eş Danışman : Prof. Dr. Filiz İMER

Antioksidanlar, lipid oksidasyonunu geciktirebilen ya da inhibe edici (engelleyici) maddelerdir. Askorbik asid (AA) ve α - tokoferol (α - ToCH), bir prooksidan olarak da davranabilen antioksidanlardır. Literatürde hidrofilik ve lipofilik antioksidanların aktiviteleri ve polarite paradoksu ile ilgili çok az çalışma vardır.

Bu çalışmanın birinci bölümünde, linoleik asidin (LA) peroksidasyonu; sadece Cu(II) iyonu varlığı ve Cu(II)-askorbat, Cu(II)-tokoferol ve Cu(II)-H₂O₂ kombinasyonlarında, α -tokoferol (α - ToCH) ve kuersetin (QR) gibi potansiyel antioksidanlarla, havalandırılmış ve inkübe edilmiş emülsiyonlarda, 37°C ve pH 7 de araştırıldı. Bakır (II) iyonu ya da farklı prooksidanlar ile bakır (II) nin oluşturduğu sistemlerde, LA nın oksidasyonu, oluşmuş hidroperoksit konsantrasyonuna ve aldehid, ya da keton gibi ürünlerin konsantrasyonuna göre, yalancı birinci derece kinetik izledi. Bir LA sistemde ferrik tiyosiyanat metot ile, bakır başlatıcılı peroksit ürünlerinin miktarı ve aynı anda TBARS

testleri ile sekonder ürünlerin oluşumları, ilave edilen flavonoid (QR), ve α -tokoferolün olası antioksidan ve prooksidan aktivitelerini saptamak için kullanıldılar. Primer ve sekonder ürün oluşum hızları arasındaki farklılıkların, α -tokoferolün konsantrasyonlarına bağlı olduğu görüldü. α -Tokoferol, keza, aynı anda Cu(II) ve askorbatın varlığında da konsantrasyonuna bağlı olarak hem prooksidan hem de antioksidan olarak davrandı. Bakır(II)-askorbat kombinasyonları, genellikle, α -tokoferolün düşük konsantrasyonlarında farklı bir antioksidan davranışa yol açtı. Yüksek α -ToCH konsantrasyonlarında hafifçe bir prooksidan davranış görüldü. Bu da, α -tokoferolün olasılıkla askorbat ile asosiyeye olduğunu ve askorbatın tokoferoksil radikali ile reaksiyona girmesiyle çevrimi sürdürdüğünü göstermektedir. Böylece α -tokoferol lipid oksidasyonunda, askorbat bulunduğu sürece, radikalleri temizlemeye devam edecektir. Diğer taraftan askorbatsız Cu(II) çözeltilerinde, α -tokoferolün antioksidan davranışı, daha yüksek konsantrasyonları gerektirir. Çünkü, onu rejenere edecek gerekli askorbat yoktur.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde, LA'nın peroksidasyonu, havalandırılmış ve inkübe edilmiş emülsiyonlarda 37°C ve pH 7 de, hem tek başına Cu(II) iyonu varlığında hem de Cu(II) iyonu- ve hidrofilik antioksidanlar [trolloks (TR), askorbik asit (AA), hidrokinon (HQ), ve gallik asit], ve lipofilik antioksidanlar [α -tokoferol (α -ToCH), askorbil palmitat (AP), *tert*-butil hidrokinon (TBHQ), ve propil galat (PG)] ile ayrı ayrı, incelendi. Bakır (II) - başlatıcılı LA peroksidasyonu, primer oksidasyon ürünlerine (hidroperoksitler) ve sekonder oksidasyon ürünlerine (aldehitler ve ketonlar) göre yalancı birinci derece kinetik izledi. İlave edilen hidrofilik ve lipofilik antioksidanların olası antioksidan ve prooksidan aktivitelerinin tayininde, hidroperoksitler demir (III)-tiyosiyanat ve aldehitler de aynı anda tiyobarbitürik asit-reaktif maddeler (TBARS) yöntemleri kullanıldılar. α -Tokoferolün bazı konsantrasyonları dışında diğerleri kendi polaritelerine bağlı olarak antioksidan etkiler gösterdiler. Sonuçlar, Hidrofilik ve lipofilik antioksidanlar için, yapısal gereksinim ve polarite paradoksu ışığında değerlendirildi.

Primer ve sekonder oksidasyon ürünlerine dayanılarak yapılan bu çalışmanın sonuçları, polarite paradoksu hipotezini, suda yağ emülsiyonlarındaki sınırlı denemeler ve keza uygulanan antioksidanın konsantrasyonuna bağlı olarak, geçerliliğini, kısmen teyit etmektedir.

Anahtar kelimeler: Linoleik asit peroksidasyonu, bakır-başlatıcılı prooksidan aktivite, hidroperoksitler, hidrofilik ve lipofilik antioksidanlar, polarite paradoksu, TBARS metot

ABSTRACT

KINETIC INVESTIGATION OF LINOLEIC ACID PEROXIDATION CATALYZED BY THE COPPER (II) IN THE PRESENCE OF HYDROPHILIC AND LIPOPHILIC ANTIOXIDANTS

Temel Kan BAKIR

Department of Chemistry

PhD Thesis

Advisor: Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU

Co-advisor: Prof. Dr. Filiz İMER

Antioxidants are compounds that can delay or inhibit lipid oxidation. Ascorbic acid and α -tocopherol can act both as the debatable prooxidant activity and a potent antioxidants. There are very few data in literature regarding the activities of hydrophilic or lipophilic antioxidants and polar paradox.

In the first part of this study, the peroxidation of linoleic acid (LA) in the presence of Cu(II) ions alone, and Cu(II)-ascorbate, Cu(II)- α -tocopherol and Cu(II)-H₂O₂ combinations with the potent antioxidant, α -tocopherol (ToCH) and quercetin (QR), was investigated in aerated and incubated emulsions at 37 °C and pH 7. LA peroxidation induced by copper(II) or copper (II)-different systems followed pseudo-first order kinetics with respect to hydroperoxides concentration and secondary (aldehydes- and ketones-like) oxidation products, detected by ferric-thiocyanate and TBARS tests, respectively. The differences between the rate constants for primary and secondary product formation were dependent on α -tocopherol concentrations. α -Tocopherol showed both antioxidant and prooxidant effects depending on concentration and also on the simultaneous presence of Cu(II) and ascorbate. Copper(II)-ascorbate combinations generally led to distinct antioxidant behavior at low concentrations of α -tocopherol and slight prooxidant behavior at high concentrations of α -tocopherol, probably associated with the recycling of tocopherol by ascorbate through reaction with tocopheroxyl radical, while the scavenging effect of

α -tocopherol on lipid peroxidation was maintained as long as ascorbate was present. On the other hand, in Cu(II) solutions without ascorbate, the antioxidant behavior of tocopherol required higher concentrations of this compound because there was no ascorbate to regenerate it.

In the second part of this study, the peroxidation of linoleic acid (LA) in the presence of either Cu(II) ions alone or Cu(II) – ions with Trolox (TR), ascorbic acid (AA), hydroquinone (HQ), gallic acid (GA) as hydrophilic antioxidants, or with α -tocopherol (Toch), ascorbyl palmitate (AP), *tert*- butyl hydroquinone (TBHQ), propyl gallate (PG), as their lipophilic homologues, was investigated in aerated and incubated emulsions at 37°C and pH 7. LA peroxidation induced by copper(II) system followed pseudo first order kinetics with respect to primary (hydroperoxides) and secondary (aldehydes– and ketones–like) oxidation products. The extent of copper–initiated peroxide and aldehyde production in a LA system assayed by ferric thiocyanate and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) methods were used to determine possible antioxidant and prooxidant activities of the added hydrophilic and lipophilic antioxidants. Except some concentrations of α -Tocopherol, the others showed antioxidant effects depending on their polarities. The results were evaluated in the light of structural requirements and polar paradox for hydrophilic and lipophilic antioxidants.

In conclusion, the results from this study partly confirm the hypothesis that polar paradox experiences limitations in oil- in-water and its validity is also dependent on the concentration of the antioxidants employed. The results in this study are based on primer and secondary oxidation products

Key words: Linoleic acid peroxidation, copper–initiated prooxidant activity, hydroperoxides, hydrophilic and lipophilic antioxidants, polar paradox, TBARS method.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Otooksidasyon, oksidatif bozulmaya neden olan bir süreç olup, lipitlerle oksijenin doğal bir reaksiyonu olarak tanımlanır (Shahidi ve Zhong [1]). Bu süreç karışıktır ve serbest radikaller ile doymamış çoklu yağ asitlerinin zincir reaksiyonunu gerektirir (Scoccia vd. [2]). Lipid oksidasyonu ile oluşan serbest radikallerin canlıda, özellikle hücre membranlarında ciddi hasarlara sebep olduğu bilinmektedir (Cillard vd. [3], Cillard vd. [4]). Sonuç olarak, lipit oksidasyonunun yaşlanma, koroner kalb hastalıkları, ateroskleroz, ve kanserde önemli bir rol oynadığına inanılmaktadır.

Antioksidanlar, lipit oksidasyonunu; serbest radikalleri temizleme, singlet oksijeni söndürme, peroksitleri ve diğer reaktif oksijen türlerini (ROS) inaktive etme, prooksidan metal iyonlarını kelatlama, ve sekonder oksidasyon ürünlerini sönmleme gibi çeşitli mekanizmalarla geciktirebilir ya da önleyebilir. Antioksidanların etkinlikleri, antagonist ve sinerjistlerin varlığı yanı sıra, onların kimyasal yapılarına ve konsantrasyon, temperatur, substratın oksidasyon türü ve ortamın fiziksel haline bağlıdır (Shahidi ve Zhong [5]).

Günümüzde bitkisel kaynaklı antioksidanlar, besinlerde ve insan sağlığında büyük ilgi görmektedir (Gülçin [6]). α -Tokoferol, hidrofobik bir ortamda serbest radikallerin bir temizleyicisi olarak davranan, yağda çözünen klasik bir antioksidandır (Niki vd. [7]).

Bakır iyonlarının lipit peroksidasyonunu, eritrositlerde (Chan vd. [8]), metil linoleatta (Yoshida ve Niki [9], Yoshida vd. [10]), liposomlarda (Esterbauer vd. [11]) ve düşük yoğunluklu lipoproteinlerde (LDL) (Neuzil vd. [12]) başlattığı gösterilmiştir. Linoleik asit (LA) emülsiyonları, lipit peroksidasyonun fizikokimyasal çalışmaları için iyi bir model oluştururlar. LA, oksidasyonu sürecinde, peroksit test reaktifine [Fe(II)-tiyosiyanat] pozitif olarak cevap veren iki hidroperoksit izomeri; 9-hidroperoksi-oktadekadienoik asit ve 13- hidroperoksi-oktadekadienoik asit, oluşturur (Nogala-Kalucka vd. [13]). Eğer, bakır (II) tuzu ilavesi ile, bir linoleik asit emülsiyon sisteminden oksijen geçirilirse, lipid gıdaların bayatlamasına neden olan oksidasyon boyunca, primer ürünler olarak hidroperoksitler (LOOH) (Yıldığan-Beker vd. [14]) ve sekonder ürünler olarak malondialdehit (yani TBARS) oluşturulur.

Bu primer ve sekonder oksidasyon ürünleri, sırasıyla, ferrik tiyosiyanat (Lea 1952 [15]) ve tiyobarbütirik asit reaktif maddeler: TBARS (Pryor ve Castle [16] , Gutteridge ve Halliwell [17]) testleri ile saptanabilmektedir.

Redoks–aktif bir metal ionu olan bakır, hidroperoksitlerle reaksiyona girer ve daha ileri otooksidasyonu başlatarak ve istenmeyen bozunma ürünlerinin oluşmasına neden olur.



Cu(II) nin α - tokoferol ve askorbat ile redüksiyonu, insan plazmasının Cu(II)-katalizli oksidasyonunda önemli bir başlatıcı olaydır (Katren vd. [18]).



α -Tokoferol E vitamininin en aktif şeklidir ve insan LDL sinde en bol bulunan yağda çözünür bir antioksidandır (Esterbauer vd. [19]). Keza α -tokoferol, radikal temizleme sayesinde, koruyucu etkisine ilaveten, Cu(II) nin Cu(I) 'e redüksiyonu yoluyla, bir prooksidan olarak davranabilir. α -Tokoferolün lipit peroksidasyonunu, Cu(II) iyonları

varlığında, α -tokoferoksil ($\alpha\text{-Toc}^\bullet$) radikalleri üzerinden desteklediği ifade edilmiştir (Abuja vd. [20]).



(1.2) reaksiyonu Cu^+ ile gerçekleştirilen, Fenton reaksiyonunu andıran, bir reaksiyondur, ($\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$), ve oldukça yüksek bir hızda, kesin hız sabiti ile, uygulanan belli bakır kompleksine bağımlı olarak, ilerlediğine inanılır (Burkitt [21]).



α -tokoferoksil ile askorbat radikalleri arasındaki (1.8) reaksiyonu, hafif oksidatif koşullarda, α -tokoferolün antioksidan aktivitesinin yenilenmesinden sorumlu olabilir. Kontush vd. [22], bu durumu, $\alpha\text{-Toc}^\bullet$ nin olduğu (1.3) reaksiyonunda göstermişlerdir. Suda çözünebilir askorbik asit, tokoferole bir hidrojen atomunu vererek, α -tokoferoksil ($\alpha\text{-Toc}^\bullet$) radikallerini tokoferole geri indirgerler, oysa askorbik asit (1.8) reaksiyonuna göre dehidroaskorbik asite dönüştürülmektedir (Kiokias vd. [23]).



burada AscH^- ve $\text{Asc}^{\bullet-}$ askorbat mono anyon ve onun serbest radikalini göstermektedir.

Çeşitli prooksidanların etkisi ile lipid oksidasyon mekanizmasına daha kapsamlı bir anlayış getirmek için, Yen vd. [24], birkaç model sistem uygulamışlardır. Örneğin; LA emülsiyonlarının peroksidasyonunu, redoks döngüsü ve Fenton-tipi reaktiflerle başlatan, demir iyonlarını içeren çeşitli prooksidanlarla çalışmışlardır.

Askorbik asit in vitro koşullarda metallerin varlığında, prooksidan olarak davranabilir (Yıldıoğan Beker vd.[14]) ancak bu etki, metal iyonlarının tecrid edildiği in vivo koşullar altında muhtemelen önemli değildir (Pavlovic vd. [25]).

α -Tokoferolün (α -ToCH) prooksidan aktivitesi, çeşitli bileşiklerle antioksidan aktiviteye azaltılabilir ya da dönüştürülebilir. α -ToCH ün sistein, BHT, hidrokinon ve askorbil palmitat ile asosiasyonu ile önemli bir antioksidan aktivite elde edilmiştir. Kuvvetli asitler, α -ToCH siz hiçbir antioksidan aktivite göstermemelerine rağmen, EDTA 10^{-4} M, fosforik, malonik, ve sitrik asitler, α -ToCH ün prooksidan etkisini kısmen azaltabilirler. Glisin ve alanin gibi diğer amino asitler, α -ToCH siz kuvvetli bir antioksidan aktivite gösterirken, α -ToCH ün prooksidan davranışını biraz azaltırlar. α -ToCH ün prooksidan aktivitesinin inhibitörleri iki farklı yol ile hareket edebilirler: prooksidan eser metalleri kelatlayarak (yani, amino asitler ve EDTA), ve ya da α -ToCH ü, böylece prooksidan aktiviteye dahil olacak chromanoxyl radikalini konsantrasyonunu azaltarak, rejenere ederler (Chillard ve Chillard [26]).

Antioksidanların, asosiasyonu ile önemli bir sinerjistik etki elde edilebilir. Cu(II)- ile indüklenmiş LDL oksidasyonunda, urat ve kuersetinin etkileşimi model olarak çalışılmıştır. Yalnızken kısmen antioksidan olan uratin, az çok düşük konsantrasyonlarda, Cu(II) nin düşük ve yüksek konsantrasyonları için, bir prooksidan olarak davrandığı, fakat LDL oksidasyonu üzerine, tek başına kuersetin ile olandan daha büyük bir toplam koruyucu etki uyguladığı, ifade edilmiştir (Filipe vd. [27]).

Düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) nin oksidasyonu, aterosklerozun büyümesinde önemli bir rol oynayabilir. α -ToCH (E vitaminin temel şekli), LDL yi oksidasyondan koruyan, primer bir antioksidandır. Flavonoidler ise, insan diyetinde, sebze, meyve, çay ve şarabın tüketilmesi ile esas olarak türetilen düzenli bileşiklerdir. Flavonoidler, LDL oksidasyonunu kuvvetli bir şekilde, aşağıdaki olasılıklardan biri ya da daha fazlası ile inhibe ederler. Bu olasılıklar; (1) Flavonoidler, primer antioksidanlar olarak, Cu(II) iyonları tarafından oluşturulmuş serbest radikalleri doğrudan indirgeyerek işlev görürler, (2) α -Tokoferöl yeniden üreterek, yedek olarak koruyabilir ya da, (3) Bunlar, serbest radikallerin başlatılmasında içerilen diğer katyonlar ve Cu(II) iyonlarını inaktive etmek için, kelatörler olarak işlev görürler (Zhu vd. [28]). α -Tokoferölün, flavonoidler tarafından yenilenmesi özelliği benzersiz değildir. Keza, çeşitli sistemlerde, askorbik asit, glutatyon, (GSH), ve yeşil çay epikateşinlerinin de α -tokoferölü rejenere etme yeteneğinde olduğunu göstermişlerdir (Chan vd. [29], Kagan vd. [30], Terao vd. [31]). Flavonoidler keza, mevcut deneysel koşullar altında, insan LDL sinde α -tokoferölü

tamir yeteneğine de sahiptir. Hem suda çözünebilen, hem de yağda çözünebilen antioksidanları içeren bir karışımın, tek antioksidandan daha etkili olduğu bilinmektedir. Çünkü önceki karışım, hem sulu hem de lipit fazlarda serbest radikalleri söndürme yeteneğindedir (Chen ve Tappel [32]).

Emülsiyonlarda antioksidanların aktivitesi, bulk yağ sistemlerdeki ile karşılaştırıldığında, “polarite paradoksu” ile karakterize edilmişlerdir. Buna göre polar antioksidanlar, apolar bulk yağlarda, apolar antioksidanlar ise, daha polar olan suda-yag emülsiyonlarında daha etkindirler (Shahidi ve Zhong [5]). Nensis vd. [33], BHA, BHT, TBHQ, α -tokoferol, kafeik asit, ve lesitin liposomlarında ve suda-yag emülsiyonlarındaki troloksun, etkinliklerini çalıştılar. Polaritesi düşük BHA ve BHT nin dağınık, dispers, sistemlerde en fazla etkin olduğunu ve α -tokoferolün bu sistemlerde aktivitesinin arada olduğunu buldular. Emülsiyonların daha ileri bir çalışmasında, Chaiyasit vd. [34], polar ve apolar iki çift antioksidanın etkinliklerini, α - ve δ - tokoferolü ve BHT ve 4-hidroksimetil-2,6-di-tert-bütilfenol’ü, hem bulk yağlarda, hem de bir suda yağ emülsiyonunda, karşılaştırarak, araştırdılar. Benzer serbest radikal sönmeme kapasitelerine sahip, yukarıdaki tüm antioksidanların aktiviteleri saptanmıştır (Seppanen vd.[35]). Emülsifiye olmuş, demir / askorbik asit indüklü linoleik aside, antioksidanların etkisi ve onların aktivitelerini nasıl analiz edeceğimiz onların yapıları ile açıklanabilir (Cuvelier vd. [36]). Antioksidanlar, farklı koşullar altında (bulk yağlar, emülsifiye olmuş ya da sulu ortamlar gibi) aynı davranışı göstermezler. Bu durum, Porter’ın, polarite paradoksu ile gösterilir. Porter vd.[37], polar antioksidanların bulk yağlarda daha etkin olduğunu, oysa apolar antioksidanların ise emülsifiye ortamlarda daha aktif olduğunu gözlemlediler. Bu paradoks, antioksidanların arayüzey özellikleri ve onların ortamlardaki bölünmesi ile açıklanabilir (Frankel vd. [38], Frankel [39]). Çoğu besin ve kozmetik ürünler, emülsifiye olmuş sistemlerden ibarettir.

α - Tokoferol ve troloks, polar paradoks tezi için, güzel bir örnektir. Troloks α -tokoferolün, bir ptil zinciri olmayan ve apolarite faktörü önemli ölçüde azaltılmış olan, bir şeklidir. Frankel’in hipotezine göre, kuersetin gibi, hidrofilik (polar) antioksidanlar, bir bulk yağ ortamında, hava- yağ arayüzeyinde yönelmek suretiyle, α - tokoferol gibi, yağ fazındaki çözeltide kalan, lipofilik (apolar) antioksidanlardan daha aktiftirler. Mevcut misel sisteminde, lipofilik antioksidanlar misellerde yerleşir, oysa hidrofilik

antioksidanlar su fazında kalır. Ancak kuersetin gibi bazı bileşikler, bu polarite paradoksu kuralına uymazlar. Bundan dolayı, polarite, sadece yapısal parametrelerin dikkate alınmasını gerektiren, monofenol ve *orto*-difenol sınıfları için, polarite paradoksunu onaylarlar (Cuvelier vd. [36]).

Bütillenmiş hidroksi anisol (BHA), bütillenmiş hidroksi toluen (BHT), propil gallat (PG), ve *tert*-bütıl hidrokinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanlar, et endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Askorbik asit (AA) ve α -tokoferol, etin parakende ömrünün uzatılmasında ve hayvan besisinde önemlidir (Haak vd. [40]).

Askorbik asit (AA) ve askorbil palmitat (AP) biyolojik sistemler ve besinlerde önemli antioksidanlardır. Bunlar, sulu serbest radikallerin mükemmel temizleyicileridir ve tokoferoksil radikallerini rejenere ederek, tokoferol ile sinerjik olarak davranırlar (Makinen vd. [41]). L- Askorbik asit, endiol-lakton rezonans yapısından dolayı, yüksek indirgeme kapasiteli bir hidrofilik vitamindir. Besin ve kozmetiklerde bir katkı olarak kullanılır. Linoleik asidin oksidasyon kinetiği, 6-*O*-palmitoil ve 6-*O*-stearoil L-askorbat gibi uzun açıl zincirli, lipofilik türevleri ile, Watanabe vd.[42], tarafından çalışılmıştır. Keza, sentetik fenolik antioksidanlar (SPA) yağların oksidasyonunun önlenmesinde önemli bir role sahiptir ve otooksidasyon sırasında oluşan peroksi- ya da oksiradikallerinin serbest radikal temizleyicisi olarak işlev görürler (Belitz ve Grosch [43], Perin ve Meyer [44]).

Gallik asit ve onun etil-, bütıl-, oktil- ve lauril-gallatlar gibi alkil esterlerinin antioksidan ve prooksidan etkileri Murakami vd. [45], tarafından çalışılmıştır. Alkil zincir uzunluğunun artması, demir başlatıcılı lipit peroksidasyonu üzerine, inhibitör etkisini geliştirmiştir. Keza prooksidan etki gösteren gallik asit bileşikleri, düşük yoğunluklu lipoproteinin, bakır başlatıcılı oksidasyonunu uyarak, bir prooksidan etki göstermişlerdir. Polifenoller ve geçiş metalleri arasındaki etkileşimler, kompleksleşme, redoks ve polimerizasyon ile sonuçlanabilir (Severino vd. [46]). Araştırmacılar, elektron spin rezonans (EPR) ve UV / görünür spektroskopi kullanarak, çeşitli relatif konsantrasyonlar ve pH değerleri için, gallik asidin (GA) Cu(II) ile reaksiyonundan sonuçlar çıkardılar. Cu(II) nin GA ile redüksiyonu kuvvetli asidik ve bazik koşullar altında meydana gelmemektedir. GA nın karboksilat grupları ile Cu(II) arasındaki dimerizasyon ya da polimerizasyon reaksiyonları asidik pH de baskın olurken, mono nükleer

kompleksler daha yüksek pH ve GA konsantrasyonlarında artmıştır. H_2O_2 ve Fe(III) içeren Fenton-tipi sistemlerde GA'nın anti- ve prooksidatif özellikleri pH 3-10 reaksiyon ortamında, 20-50°C sıcaklık aralığında Strlic vd. [47], tarafından çalışıldı. Gallik asit, serbest radikal temizleyicisi olmasına rağmen, demir ile kelat verebilmesi ve hidroksil radikallerinin üretimini desteklemesi yüzünden, prooksidatif özellikler gösterebilmektedir. Yen vd. [48], GA ve AA'nın antioksidan ve prooksidan özelliklerini, 1.65 mM GA ve AA konsantrasyonunda, çalışarak, Fe(III)-EDTA- H_2O_2 ile indüklenmiş deoksiribozun oksidasyonunun hızlandığını görmüşlerdir. AA ve GA için prooksidan mekanizma, en fazla kuvvetli indirgen gücü ve zayıf metal kelatlama yeteneği yüzündendir. GA'nın bakır(II) ile üçlü komplekslerinin oluşumu, farklı pH değerlerinde, bileşenlerin eşit molar konsantrasyonları kullanılarak, spektrofotometrik ve pH titrasyon yöntemleri ile çalışıldı (Abu-Bakr vd. [49]). Belirli flavonoidler, AA'nın oksidasyonunu inhibe ederler. Bu durum, flavonoidlerin serbest radikal tutucusu olarak davranması ve keza kompleksleşme ile katalitik metal iyonlarını uzaklaştırmasına atfedilir (Thompson vd. [50]).

1.2 Tezin Amacı

Bu tezin birinci bölümünde, linoleik asidin (LA) peroksidasyonuna; farklı Cu(II)-başlatıcıların etkisi, ve ikinci bölümünde de, seçilen hidrofilik-lipofilik antioksidan çiftlerin, Cu(II) başlatıcılı LA peroksidasyonunu nasıl etkilediğini araştırmak ve antioksidanların aktivitelerinin polarite paradoksu ile ilişkisinin ortaya konulması, hedeflendi. Bunun için yalnız Cu(II), Cu(II)-askorbat, Cu(II)-tokoferol ve Cu(II)- H_2O_2 sistemlerinde, tokoferol (α -Toch) ve kuersetin (QR) gibi potansiyel antioksidanların etkileri, havalandırılmış ve inkübe edilmiş emülsiyonlarda, 37°C ve pH 7 de araştırıldı. Çalışmanın ikinci bölümünde de LA'nın peroksidasyonuna, aynı koşullarda, Cu(II) iyonu ile birlikte hidrofilik antioksidanlar; [troloks (TR), askorbik asit (AA), hidrokinon (HQ), ve gallik asit], ve lipofilik antioksidanlar; [α - tokoferol (α -Toch), askorbil palmitate (AP), *tert*- butil hidrokinon (TBHQ), ve propil gallat (PG)]'ın etkileri, ayrı ayrı araştırıldı.

1.3 Orjinal Katkı

α -Tokoferolün, antioksidan aktivitesi bir çok çalışmaya konu olmasına rağmen, tartışılabilir prooksidan aktivitesi ile ilgili çok az literatür çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmanın, daha önce yayınlanmış, flavonoid koruyucuları ile olan LA- peroksidasyonu sistemine (Yıldıoğan-Beker vd. [14]) ait verilere, bir takım yenilikler katmasının sebebi;

- (i) Cu(II) ile stabil kompleksler veren ve böylece prooksidan olan flavonoidlerdeki durumun aksine, α -Tokoferolün prooksidan geçiş metal iyonları ile kompleks vermemesi (Yoshida vd. [51]).
- (ii) Askorbatın, α -tokoferoksil radikali ile reaksiyonu sayesinde, α -tokoferolün geri döngüsü yeteneği, iki bileşiğin relatif redoks potansiyellerine dayanan benzersiz bir özelliğe dayanmaktadır (flavonoidlerde gözlenemiyen, Cu(II)-askorbat- α -tokoferol sisteminin antioksidan / prooksidan davranışları, ilginç sonuçlara sebebiyet verir).
- (iii) Flavonoidlerin aksine, E vitamini fizyolojik olarak, insan hücre membranlarının yağda çözünen en önemli zincir kıran antioksidanı olarak kabul edilir ve bundan dolayı bu çalışmanın sonuçları canlıda lipid oksidasyonundan korunmaya kadar uzatılabilir.

Polarite paradoksu teorisi, son 20 yılda çeşitli ortamlardaki antioksidanların farklı davranışlarını başarıyla açıklamıştır. Ancak, polarite paradoksu teorisi ile önerilmiş olan aktivite-polarite ilişkisinin gözden geçirilmesine ihtiyaç vardır. Bir yandan daha çelişkili sonuçlar yayınlanmaktadır. Buna göre polarite paradoksu teorisi daha geniş bir global resmin belirli bir durumudur. Bundan dolayı, farklı ortamlarda antioksidanların davranışlarını daha iyi anlamak için, daha ileri çalışmalara gerek vardır.

Bu araştırmada, seçilen hidrofilik-lipofilik antioksidan çiftlerin, Cu(II) başlatıcılı LA peroksidasyonundaki etkileri, polarite paradoksu ile ilişkilendirildi. Bu nedenle bu çalışmanın bulgularının lipid emülsiyonları gibi heterojen gıda örneklerinin korunmasında, prooksidan olarak hareket edebilen α -tokoferol, askorbik asit, gallik asit ve flavonoidlerin bulunduğu gerçek şartların daha iyi anlaşılmasında yardımcı olacağına inanılmaktadır.

2.1 Serbest Radikaller

Serbest radikaller, dış yörüngelerinde kısa bir süre için bir veya daha fazla eşleşmemiş elektrona sahip, çok etkin atom veya atom gruplarıdır. Eşleşmemiş elektronlar sıklıkla yüksek reaktiviteli gruplarla reaksiyona girerek sonlanırlar. Genel olarak bu reaksiyonlar, elektron transferi ve kovalent bağ oluşumu ile sonuçlanan katılma reaksiyonları olmak üzere, iki şekilde gerçekleşir. Serbest radikaller indirgen, (bir alıcıya elektron veren-donör), veya yükseltgen (bir vericiden elektron alan-akseptör) olarak sınıflandırılabilir. Radikallerin reaktiviteleri geniş aralıkta değişir. Radikallerin, elektron transfer reaksiyonlarının standard indirgenme potansiyelleri, termodinamiksel olarak sıralanırsa, Çizelge 2.1’de en üstte en yükseltgen radikaller ve en altta en indirgen radikaller olarak gösterilmiştir. Bu termodinamik sıralama hangi türlerin diğerleri ile reaksiyon vereceğini önceden belirlemede yardımcı olur (Buettner ve Schafer [52]).

Serbest radikal oluşumları, endojen veya eksojen kaynaklı olabilir. Eksojen kaynaklar radyasyon, alkol ve uyuşturucular, çevresel ajanlar (ksenobiyotikler, hava kirliliğine neden olan fotokimyasallar, pestisitler, sigara dumanı, solventler, anestezi maddeleri, aromatik hidrokarbonlar), stres (katekolamin düzeyinin artması ve oksidasyonu sonucunda serbest radikal oluşumu) gibi kaynaklardır (Akkuş [53]).

Çizelge 2.1 Seçilmiş radikal çiftlerinin pH 7'de bir-elektron indirgeme potansiyelleri

Redoks çifti	E°/mV
HO•, H ⁺ /H ₂ O	+2310
RO•, H ⁺ /ROH (alifatik alkoksil radikal)	+1600
ROO•, H ⁺ /ROOH (alkil peroksil radikal)	+1000
PUFA•, H ⁺ /PUFA-H	+600
HU•, H ⁺ /UH ₂ (urat)	+590
Toc•, H ⁺ /TocH (tokoferol)	+480
H ₂ O ₂ , H ⁺ /H ₂ O, HO•	+320
Askorbat ^{•-} , H ⁺ / askorbat ⁻	+282
O ₂ /O ₂ ^{•-}	+120

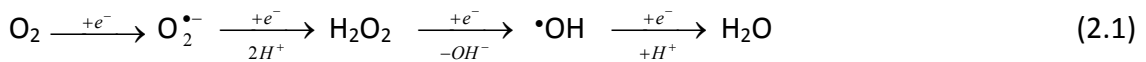
Çizelge 2.2 Serbest radikaller türleri ve benzer şekilde etki eden metabolitleri

A.OKSİJEN MERKEZLİ SERBEST RADİKALLER	
Moleküler Oksijen Triplet Singlet (tekil)	³ O ₂ ¹ O ₂
Süperoksit radikali	O ₂ ^{•-}
Hidroksil radikali	•OH
Alkoksil radikali	RO•
Peroksi radikali	ROO•
B.Oksijen merkezli olmayan serbest radikaller	
Karbon merkezli olanlar Lipid radikalleri Alkil radikalleri	L• R•
Kükürt merkezli olanlar	RS•
Hidrojen merkezli olanlar Hidrojen atomu	H•
Demir merkezli olanlar Perferil radikali	Fe ³⁺ + O ₂ ⁻ → O ₂ + Fe ²⁺
C.Radikal olmayan toksik metabolitler	
Ozon	O ₃
Hidroperoksitler Hidrojen peroksit Lipidperoksit	H ₂ O ₂ LOOH
Hipokloroz asit	HOCl
Kloraminler	R ¹ RNCl

Endojen kaynaklar ise küçük moleküllerin otooksidasyonu, enzimler ve proteinler, mitokondrial elektron taşınması, endoplazmik retikulum ve membran elektron taşınması, plazma membranı, oksidatif stres yapıcı durumlar (iskemi, travma, intoksikasyon gibi), geçiş metal iyonları, aktive olmuş fagositler gibi çoğaltılabilirler. Çizelge 2.2’de serbest radikal türleri kısaca özetlenmiştir.

2.1.1 Oksidatif Stres ve Reaktif Oksijen Türleri

Aerobik organizmalar için serbest radikallerin başlıca kaynağı moleküler oksijendir. Çünkü oksijen, ortamda sürekli bulunan ve elektrofilik ataklara en müsait olan moleküldür (Adalı vd. [54]). Oksijen, insan yaşamı için hem gerekli hem de toksik etkiye sahip bir moleküldür (Akkuş [53]). Moleküler oksijen dış orbitallerinde, temel enerji düzeyinde, aynı yönde eşleşmemiş iki adet elektron içerir. Bu elektronlar paylaşılmadığında, ayrı ayrı orbitallerde bulunduklarında ve spinleri aynı yönde olduğu zaman en düşük enerji seviyesindedirler. Bu dış orbitallerden her biri birer elektron daha kabul edebilir (Akkuş [53], Frei [55]). Reaktif oksijen türleri, oksijen molekülüne elektron veya enerji sağlanması durumunda ortaya çıkar. Solvate elektronun moleküler oksijene transferi ile, oksijene göre daha reaktif olan, süperoksit anyon radikali oluşur. Bu radikale de bir elektron katılması sonucunda nötral bir molekül olan hidrojen peroksit, ve daha sonraki aşamalarda hidroksil radikali ve son olarak bunun indirgenmesi ile OH⁻ iyonu meydana gelir (Nordberg ve Arner [56]). Böylece, moleküler oksijenin belirli koşullarda kısmen indirgenmesi sonucunda, çok kısa ömürlü ve güçlü oksidan nitelikli, serbest oksijen radikalleri (oksijen metabolitleri) oluşmaktadır.



Bir çok radikal türü olmasına karşın, biyolojik sistemlerde en çok görülen tür oksijenden oluşan ve ortak olarak reaktif oksijen türleri (ROS) olarak adlandırılan radikallerdir. ROS tanımı sadece süperoksit anyon radikali (O₂^{•-}), hidroperoksil radikali (HO₂[•]), hidroksil radikali (•OH), peroksil radikali (ROO[•]) ve alkoksi radikali (RO[•]) gibi serbest radikalleri kapsamaz. Ayrıca radikalik olmayan hidrojen peroksit (H₂O₂), singlet oksijen (¹O₂), hipokloröz asit (HOCl) ve ozon (O₃) gibi reaktif türleri de içermektedir.

Reaktif oksijen türleri (ROS) yaşam için gereklidir ve birçok biyolojik fonksiyonlarda ve hücre içi yapılarda farklı görevlerde bulunurlar. Bazıları hücre içi enerji üretiminde, fagositozlarda hücre gelişimini düzenlemede, hücreler arası sinyalizasyonda ve biyolojik olarak önemli bileşiklerin üretilmesinde, pozitif rol oynar. Buna rağmen ROS, hücre membranlarındaki lipidlere, proteinlere, dokulara veya enzimlere, karbohidratlara ve DNA'ya saldırarak, membranlarda oksidasyonu indüklemek suretiyle, protein modifikasyonuna (çeşitli enzimler içeren) ve DNA'ya zarar verici de olabilir (Pietta [57]). Oksidatif zararlar, kanser, anfiyem, siroz, damar sertliği ve eklem iltihabı gibi hastalıklarda, önemli bir patolojik rol oynar. Ayrıca aşırı ROS üretimi çeşitli uyarıcıları indükleyerek iltihap, diyabet, genotoksidite gibi bazı patolojik proseslere öncülük eder (Gülçin vd. 58).

Son yıllarda, serbest oksijen radikalleri yerine, reaktif oksijen türleri terimi kullanılmaktadır. Çünkü bu ifade yalnız oksijen merkezli serbest radikalleri değil, yeterince enerji yüklenmiş, oksijenin radikal olmayan, fakat organizma için potansiyel tehlike oluşturduğu, türevlerini de kapsamaktadır. Reaktif oksijen türleri aerobik canlılar için gerekli birçok reaksiyonda yer alır ve endojen antioksidan sistemler ile ortamdan uzaklaştırılırlar. Normal koşullarda, reaktif oksijen bileşiklerinin oluşumu ile antioksidan sistemler arasında bir denge bulunmaktadır. Bu denge reaktif oksijen türleri lehine değişir ve antioksidanlar azalırsa oksidatif stres meydana gelir. Oksidatif stres aerobik metabolizmanın kaçınılmaz bir sonucudur ve metabolizma arttıkça reaktif türler artarak oksidatif hasar oluşturur (Reiter [59]). Sonuç olarak oksidatif stres, oksidan lehine değişen ve potansiyel hasara neden olabilecek, oksidan-antioksidan dengesizliğidir.

2.1.1.1 Süperoksit Anyon Radikali ($O_2^{\bullet -}$)

Süperoksit radikali oksijen molekülünün bir elektron alması ile oluşur. Bu durum, oksijen toksisitesinin temel nedenidir. Aerobik canlılarda süperoksit radikali oluşmasına neden olan faktörler iki grupta incelenir; çevresel faktörler ve enzimatik veya non-enzimatik reaksiyonlar. Çevresel faktörlerden bütün yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar (alfa, beta, gamma), oksijenden süperoksit radikali oluşumuna neden olurlar. Ayrıca organik moleküllerin bulunduğu ortamda süperoksit radikali oluşumu iki kat

artar. Bir çok metal iyonu, moleküler oksijenle reaksiyona girerek ($O_2^{\bullet-}$) radikali oluşturmaktadır. Bu metal iyonlarının bazıları : Ag^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ve biyolojik sistemlerde oldukça önemli olan Fe^{2+} , Fe^{2+} – EDTA kompleksi ve Cu^{2+} iyonlarıdır.



Biyolojik sistemlerde en önemli süperoksit anyon radikali kaynağı semikinon-tip radikallerin oksidasyonudur. Süper oksit anyon radikali oluşumunun bu şekli sadece normal metabolizmada değil, aynı zamanda kinon halkası içeren sistemlerden bazı ksenobiyotiklerin metabolizmasında da önemlidir (İlan vd. [60]). Bir diğer süperoksit anyon radikalini oluşturma yöntemi ise, TBHQ nun otoksidasyonu sonucu süperoksit anyon radikallerinin oluşumudur (Bergmann vd. [61]).



Süperoksit anyon radikale proton katılması iki adımlı bir prostestir. Bir proton katılması durumunda perhidroksil radikale dönüşür. Perhidroksil radikali ise, birçok bileşikten (hidrokinon, α - tokoferol, linoleik asit) proton alarak yükseltgen olarak davranır.



Sonuç olarak süperoksit radikali, en kolay ve en çok oluşan radikaldır fakat aktivitesi düşüktür. Ancak diğer radikallerin oluşmasına yol açması bakımından önemlidir. Diğer radikallerin oluşması süperoksit radikalinin birikmesine bağlıdır.

2.1.1.2 Hidrojen peroksit (H_2O_2)

Hidrojen peroksit radikali, oksijen molekülüne iki adet elektron katılması ile oluşur. Süperoksit radikali sulu ortamlarda dismutasyona uğrayarak hidrojen peroksit radikalini oluştururken (Gutteridge [62]), İki süperoksit molekülü, süperoksitin dismutasyonu reaksiyonunda, iki proton alarak, hidrojen peroksit ve moleküler oksijeni

oluştururlar. Bu reaksiyon, radikal olmayan ürünler meydana geldiğinden dolayı, dismutasyon reaksiyonu olarak bilinir, ya spontan gerçekleşir ya da süperoksit dismutaz (SOD) enzimi tarafından katalizlenir (Ohta vd. [63]).



Hidrojen peroksit radikali serbest elektron içermediği için gerçek bir radikal değildir. Ancak çeşitli hücre gruplarına toksik etkileri olduğu gösterilmiştir. Bu toksisite, demir ve bakır gibi, geçiş metalleri ile ilişkiye girdiği zaman ortaya çıkar. Hidrojen peroksit radikali hücreye nüfuz eder, adenosin trifosfat (ATP) düzeyini azaltır, hücre membranı, deoksiribonükleik asid (DNA), kalsiyum depoları ve mitokondri gibi hedef yapıların hasarına neden olur. Bu tür radikaller, yüksek konsantrasyonda oldukları zaman hücrenin parçalanmasına yol açarlar (Reiter [59], Al Omar vd. [64]). Potansiyel yükseltgen özelliği nedeni ile, biyolojik sistemlerde oluşan hidrojen peroksitin ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Bu görevi hücredeki önemli antioksidan enzimler olan katalaz ve glutatyon peroksidaz enzimleri yerine getirirler (Michiels vd. [65]).



Hidrojen peroksit, bir serbest radikal olmadığı halde, reaktif oksijen türleri kapsamına girer ve serbest radikal biyokimyasında önemli bir rol oynar. Çünkü demir veya bakır gibi metal iyonları varlığında yükseltgen özellik gösterip, hidroksil radikallerini oluşturur (Fenton Reaksiyonu) (Özyürek vd. [66]).



2.1.1.3 Hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$)

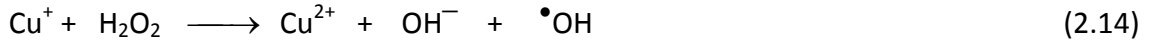
Hidroksil radikali serbest oksijen radikalleri içinde en aktif ve en toksik olanıdır (Al Omar vd. [64]). Biyolojik ve kimyasal sistemlerde üretilen hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) farklı mekanizmalar ile oluşabilir:

1) İyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile sulu ortamda su moleküllerinin iyonlaşması sonucu hidroksil radikallerinin oluşum prosesi aşağıdadır (Draganic ve Draganic [67]).

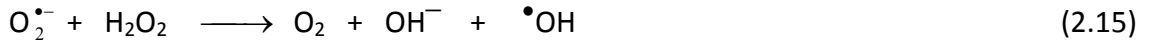




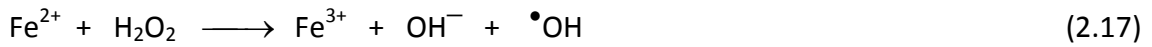
2) Hidrojen peroksitin eksik indirgenmesi ile $\bullet\text{OH}$ yapımı, vücutta bu radikalin en önemli kaynağıdır. H_2O_2 nin iki elektron ile indirgenmesi ile su oluşurken, tek elektron ile indirgenmesi $\bullet\text{OH}$ üretilmesine neden olur. Bu tür indirgenme, Fe ve Cu gibi metal iyonları tarafından katalizlenir. Askorbik asit, süperoksit gibi indirgeyici bileşiklerin de bulunduğu ortamda oksitlenen metal iyonu tekrar indirgendiğinden, H_2O_2 den $\bullet\text{OH}$ yapımı sürekli bir duruma gelir.



3) Hidrojen peroksit radikalini süperoksit radikali ile reaksiyona girerek hidroksil radikalini oluşturduğu, 1934'de Haber ve Weiss tarafından gösterilmiştir (Akkuş [53], Reiter [69], Al Omar vd. [64]).



Bu reaksiyon (Haber Weiss reaksiyonu) katalizörsüz ortamda oldukça yavaş iken, demirin katalizörlüğünde çok hızlıdır.



Katalizörlü tepkimede, demir önce Fe(III) şeklinden süperoksit ile Fe(II) şekle indirgenir. Daha sonra Fe(II), Fenton reaksiyonu ile tekrar Fe(III) şekline yükseltgenirken, $\bullet\text{OH}$ ve OH^- üretilir (Akkuş [53], Gutteridge [62]). Biyolojik sistemlerin tanıdığı en reaktif tür olan $\bullet\text{OH}$ radikali, su dahil ortamda rastladığı her biyomolekülle tepkimeye girer. Hidroksil radikalini verdiği tepkimeler;

- Elektron transfer tepkimeleri,
- Hidrojen çıkarma tepkimeleri,
- Katılma tepkimeleridir.

Bütün bu tepkimeler, $\bullet\text{OH}$ radikalinin, paylaşılmamış elektron içeren, dış orbitaline elektron alma ilgisinden kaynaklanır. Hidroksil radikali ile oluşan en iyi tanımlanmış biyolojik hasar, lipid peroksidasyonu olarak bilinen serbest radikal zincir reaksiyonudur. Her biyolojik molekül türü $\bullet\text{OH}$ radikalinin bir hedefi ise de, özellikle elektronca zengin bileşikler tercihli hedeflerdir. Nükleik asitler, proteinler ve lipidlerde başlatılan radikalik tepkimelerde binlerce farklı ara ürünler oluşabilir.

2.2 Lipit Oksidasyon ve Mekanizması

Lipitler, bazı serbest radikal ve oksijen türlerinin meydana geldiği koşullar altında otooksidasyon, fotooksidasyon, termal oksidasyon ve enzimatik oksidasyona uğrayabilirler (Shahidi ve Zhong [1]). Lipit oksidasyonu, oksijen ile lipitlerin etkileşmesi sonucunda, kompleks bir dizi kimyasal değişikliği tanımlamak için kullanılan genel bir kavramdır (Nawar [68], Frankel [69], Min [70]). Diğer bir deyişle lipid peroksidasyonu, doymamış yağ asitleri ile serbest radikallerin zincir reaksiyonlarına yol açan çok kompleks bir prosestir (Scoccia vd.[2]).

Bir gıdadaki lipit oksidasyonunun kesin mekanizması, mevcut reaktif türlerin tabiatına ve fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Lipid oksidasyonu mekanizması üç farklı aşamada gerçekleşir. Lipid oksidasyonunun klasik serbest radikal zincir reaksiyon mekanizması, Schaich [71], tarafından aşağıdaki reaksiyon zinciri ile gösterilmiştir. Burada i-başlama; o-oksidasyon; $\beta\text{-O}_2$ ayrılması; p-gelişme; t-sonlanma; t_s -sonlanma/ayrılma basamaklarını sembolize etmektedir (Schaich [71]).

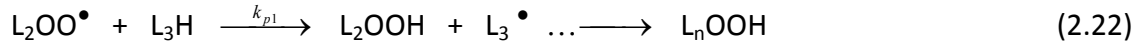
- Başlama; serbest radikallerin oluşması,
- İlerleme; serbest radikal zincir reaksiyonları,
- Sonlanma; radikal olmayan ürünlerin oluşması

Başlama - (Lipid serbest radikal oluşumu)

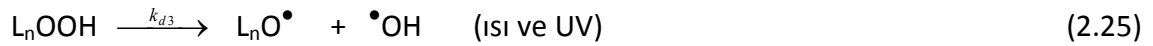
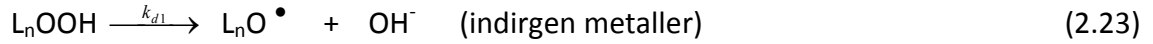


Gelişme - (Serbest radikal zincir gelişmesi)



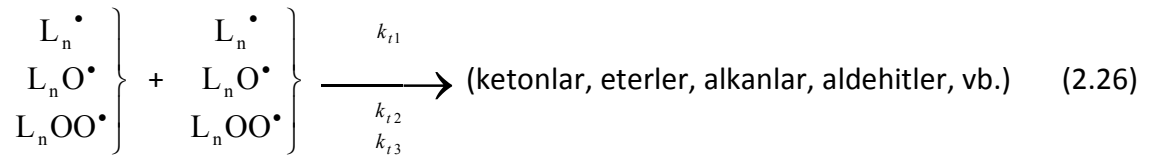


(Serbest radikal zincir dallanması)

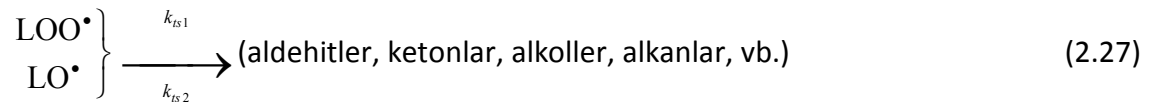


Sonlanma - (Non radikal ürün oluşumu)

Tekrar radikal bağlanması



Radikal ayrılması



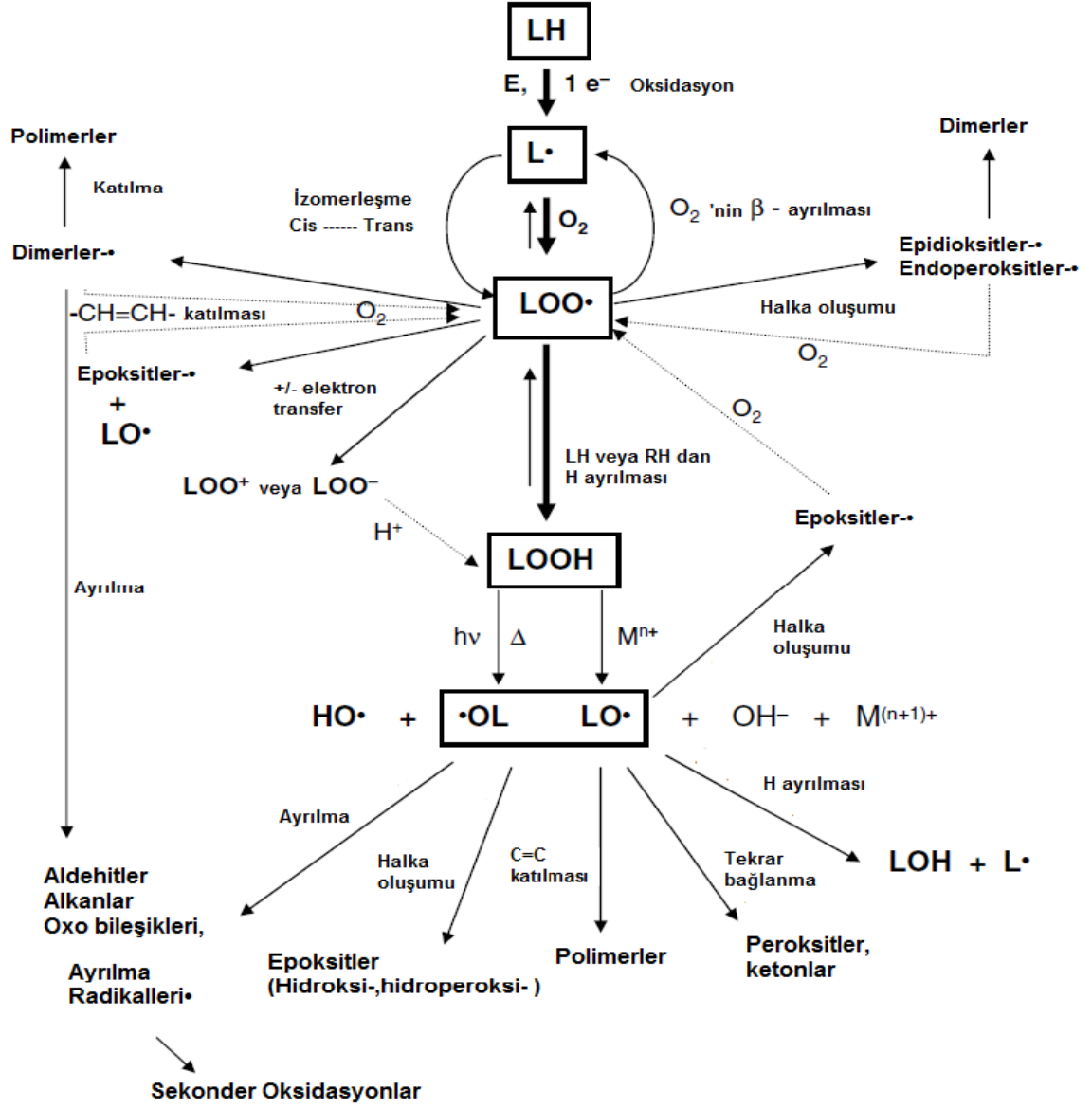
Başlama basamağı sıcaklığa, ısıya, metal iyonlarına ve oksijene maruz kalan yağ asidinin (LH) bir hidrojen kaybederek aktif radikal forma ($L^\bullet$) dönüşmesi ile gerçekleşir. Başlama reaksiyonu, enerji ihtiyacı ve etkin sitelerin oluşma şeklinden dolayı çok ilginçtir. Reaksiyon daha sonra, oluşan aktif radikallerin ortamda bulunan oksijen ile bağlanması sonucu aktif peroksi radikallerinin $ROO^\bullet$ oluşması ile devam eder ve gelişir. Oluşan aktif peroksi radikallerinin nötr yapıya geçebilmeleri için, ya ortamda bulunan hidrojenlerden, ya da yağ asidi üzerindeki stabil yapıdaki hidrojenlerden birini kendine çekerek bağlanması gerekir. Böylece ilk oksidasyon ürünü hidroperoksitler (primer ürünler) oluşur. Oluşan bu hidroperoksitler kararsız yapıda olup ikinci derecedeki oksidasyon ürünlerine ve karbonilli bileşiklere (sekonder ürünler) parçalanırlar. Bunlar;

aldehit, keton, asit, hidrokarbon ve epoksi asitlerdir. Bunlardan doymamış aldehit ve ketonlar en düşük doyum eşiğine sahiptir ve bu nedenle oksidasyonla oluşan aromalardan (koku ve tat) sorumludurlar. Tüm bu parçalanma ürünleri, yağlara özgü acılaşmış koku ve lezzete neden olurlar.

Lipid oksidasyon mekanizması genellikle, oksijen tüketimi, spesifik ürünlerin (örneğin LOOH) veya karbonillerin (örneğin malondialdehit) ortaya çıkması veya standart radikal zincir reaksiyon dizilerini öngörme gibi kinetik temellere dayanılarak tanımlanır. Bozunma prosesinin başlama gelişme ve sonlanma basamağında, olası sayısız yolun birbirini izlemesi, sonuçların kinetik incelenmesini de güçleştirmektedir. Yan reaksiyonlar önemslenmediği zaman, veya reaksiyonlar ölçülenlerden farklı yollarla ilerlediğinde, kolayca hatalı sonuçlar bulunabilir. Metaller üzerindeki çalışmalar, katalitik mekanizmanın da aynı şekilde yan reaksiyonların varlığında yürüdüğünü göstermiştir (Schaich [71]). Lipid oksidasyonda, kısmen hidrojen ayrılma, halkalanma veya bölünme reaksiyonları sonunda, genelde gözlenen ürünlerin hız sabitleri ikincil bir öncelik gösterir. Fakat $LOO^{\bullet}$ radikallerinin halkalanma için olan hız sabitlerinin, ayrılma için olan hız sabitinden dikkate değer şekilde yüksek olması, çelişkili bir durum olarak gözlenir.

Bütün bu gözlemlerden ortaya çıkan resim; birçok yan reaksiyonun olduğu lipid oksidasyonunda, çözücü, yağ asidi bileşimi, konsantrasyon, başlama basamağının mekanizması ve katalizör, sıcaklık, oksijen basıncı, ve özellikle lipidlerden ve diğer kaynaklardan ayrılan hidrojenin mevcudiyeti, sistemlerdeki alınan yolların dengesinde önemli birer etkindirler. Gıdaların stabilizasyonu çalışmalarında ve canlı içinde patolojik proseslerde, lipid oksidasyon incelemelerinde kullanılan analizlerde bu etkenler dikkate alınmalıdır. Şekil 2. 1' deki şemada, lipid oksidasyonu için tanımlanmış, içinde klasik serbest radikal zincirine eklenmiş önemli alternatif yan yollar görülmektedir.

LİPİD OKSİDASYON İÇİN BİRLEŞTİRİLMİŞ ŞEMA



Şekil 2. 1 Klasik hidrojen ayrılması ile oluşmuş, bir çok yan reaksiyon içeren, lipid oksidasyonun basit şeması (Schaich [71])

Yukarıdaki şemada, hidrojen ayrılmasının yol açtığı geleneksel reaksiyon dizileri, şemanın merkezinden aşağıya doğru sıralanmıştır. Çünkü hidrojen ayrılması sonucu, zincir geliştirici basamaklar bir çok radikal için, reaksiyonlar dizini şeklinde düzenlenir. Bu düzenleme oksidasyon prosesinin çekirdeğini oluşturur. H ayrılması ile yarışan yollar, alkoksi ve peroksi radikallerinin oluşumu için gösterilmiştir. H ayrılmaları bu alternatif reaksiyonlara benzetilerek, gelişmiş oksidasyon zinciri ya özel olarak tanımlanmış (noktalı çizgi) ya da reaktif radikallerin üretimi ile gerçekleştirilmiştir.

Halkalanma ve katılma, yeni merkezlerde radikallerle yeni ara ürünleri oluştururlar. Bu radikaller oksijene katılabilir ve peroksit şekline düzenlenebilir. Her ikisi de, geleneksel H ayrılma şeklinde gerçekleşir (kesikli çizgi ile gösterilmiştir). Diğer katılımlar, şema dışında, kesilme bağ kopma reaksiyonlarıdır. Alkoksil radikallerinin oluşumu, ayrıca β -bölünmesi reaksiyonlarına yol açar. Bunun sonucunda aldehitler, ketonlar, alkoller dahil olmak üzere farklı içerikte birçok çeşit molekül oluşur. Bu moleküller okside yağların karakteristik fizikokimyasal ve tat-koku gibi özelliklerinden sorumludurlar. Bu alternatif yan yollar sonucunda oluşan bazı ürünler aldehitler vb. olması beklenir, ama bazıları değildir. Böylece, alternatif yollar lipid oksidasyonun ürün karışımının ve kinetiğinin karmaşıklığını arttırır. Bu şema, lipid oksidasyon çalışmalarında dikkate alınmalıdır (Schaich [71]).

2.2.1 Linoleik Asitin (LA) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

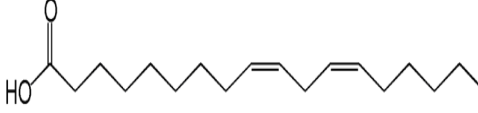
Oksidasyon için kullanılmayan mevcut oksijenin konsantrasyon ve miktarı, gıdalardaki oksidasyon hızını etkileyen kritik faktörlerden diğer bir tanesidir. Bir çok araştırma yapılmış olsa da çeşitli gıdalar için oksijen türlerini ve oksijen seviyesinin toleransı hakkında çok az bilgi mevcuttur (Andersson ve Lingnert [72]).

Lipid oksidasyonu doymamış lipidlerle oksijen arasındaki bir reaksiyondur. Oksijen besinlerdeki yağlarda sudan üç kez daha fazla çözünür. Böylece yağ fazında lipit oksidasyonu için yeterli oksijen her zaman vardır (Ke ve Ackman [73]).

Tween 20 ile stabilize edilmiş linoleik asit yağ-su emülsiyonlarında, oksijen konsantrasyonunun lipit oksidasyon kinetiğine etkisi araştırılmıştır (Marcuse ve Frederiksson [74], [75], [76]).

Düşük oksijen konsantrasyonlarında lipit oksidasyonu için hız belirleyici basamak, sulu faz içinden oksijenin difüzlenme hızıdır. Yüksek oksijen konsantrasyonlarında ise, bu difüzyon hızı lipit oksidasyon hızından daha fazla olduğu için, mevcut oksijen konsantrasyonunu azaltmakla lipit oksidasyonu geciktirilebilir (örneğin; besinlerin vakum ya da azot atmosferi altında paketlenmesi gibi) (McClements ve Decker [77]). Linoleik asidin Cu(II) kompleksleri ile oksidasyonu da hava ile doyurulmuş çözeltilerde çalışılmıştır (Ueda vd. [78]).

Çizelge 2. 3 Linoleik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Linoleik Asit (LA)		
	Kimyasal Sınıfı	: Doymamış n-6 yağ asidi
IUPAC adlandırması : <i>cis, cis-9,12-Octadecadienoic acid</i>	Molekül Formülü	: C ₁₈ H ₃₂ O ₂
	Molekül ağırlığı	: 280.45 g mol ⁻¹
	Görünüş özellikleri	: Renksiz yağ
	Yoğunluğu	: 0.902 g / mL (25 °C'de)
	Erime noktası aralığı	: -5 °C
	Kaynama noktası	: 230 °C (16 mmHg)
	Çözünürlüğü (suda)	: 0,139 mg/L
Parlama noktası	: 112 °C	
Saflığı	: %99	

Linoleik asit, bir karboksilik asit olup, 18-karbon zinciri ve birinci çift bağ metil ucundan altıncı karbondan olmak üzere iki cis çift bağdan oluşmaktadır. Etanolde çözünür. Haşhaş tohumu, aspir, ayçiçeği ve mısır yağları gibi pek çok bitkisel yağlarda bol miktarda bulunmaktadır. Linoleik asit sabunlar, emülgatörler ve hızlı kuruyan yağların yapımında kullanılır. Cilt üzerinde antienflamatuar, akne giderici ve nem tutucu özellikleri vardır. Linoleik asit cilt üzerindeki yararlı özellikleri nedeniyle güzellik ürünleri sektöründe giderek daha popüler hale gelmiştir (Merck Index [79]).

Oda sıcaklığında okside olmuş linoleik asidin bölünme ürünleri:		
Önemli Ürünler	Ürün sınıfları	Zincir uzunluğu
Hexanal	Hidrokarbonlar	3-5
2,4-decadienal	Alkanlar	3,4,5,6,7,8
2-octenal	Alkenallar	7,8,9,10
2-heptenal	Dienallar	9,10
	Oxo alkanallar	7,8,9
	Ketonlar	7,8
	Alkoller	3,4,5,6,7,8
	Asitler	1,5,6,7,9
	Esterler	1,6,7,8

2.3 Antioksidanlar

Yüksek reaktivitedeki serbest radikaller ve oksijen türleri, biyolojik sistemlerde genişçe bir kaynak kitlesi tarafından oluşturulabilir (Miller vd. [80]). Antioksidanlar serbest radikallerin yıkıcı etkilerini engelleyen, pek çok hastalığa ve erken yaşlanmaya neden olabilecek zincir reaksiyonları önleyen moleküllerdir (Elik vd. [81]). Bir başka deyişle antioksidanlar, serbest radikalleri toplama, singlet oksijeni söndürme, peroksitleri ve diğer aktif oksijen türlerini etkisiz hale getirme, prooksidan metal iyonlarını bastırma, ikincil oksidasyon ürünlerini bastırma ve prooksidatif enzimleri inhibe etme gibi yollarla oksidasyonu önleyebilir veya geciktirebilir (Shahidi ve Zhong [5]).

Gıdalarda doğal olarak bulundukları gibi, gıda sanayinde ürünlerin raf ömrünü uzatmak, besinsel değerini korumak amacı ile üretim sırasında eklenirler. Özellikle yağlardaki otooksidasyonun sebep olduğu tat, koku, renk gibi kalite düşürücü olumsuz etkileri engellemek amacı ile kullanılmaktadırlar. Tokoferoller, askorbik asit, karotenoidler, flavonoidler, aminoasitler, fosfolipidler ve steroller gıdalardaki doğal antioksidanlardır (Choe ve Min [82]). Antioksidanlar ayrıca sağlıkla ilişkili alanlarda da vücuda zarar veren reaktif oksijen türlerine(ROS) ve bunun yanı sıra reaktif azot türlerine (RNS) karşı ve bütün reaktif klorür türlerine (RCS) karşı koruyucu yeteneklerinden dolayı kullanılırlar (Shahidi [83], Shahidi ve Zhong [1]). Biyolojik sistemlerde antioksidan, okside olabilen substrata göre çok düşük konsantrasyonlarda bile oksidasyonu önemli ölçüde önleyebilen yada erteleyen maddeler olarak tanımlanır. Okside olabilen substratlar gıdalarda yada biyolojik sistemlerde karbohidratlar, DNA, lipidler ve proteinler gibi yapılar olabilir (Wanasundara ve Shahidi [84]).

Beslenme sisteminde diğer değişiklikleri başlatan lipid oksidasyonu, besinlerin kalitesi, besleyiciliği, rengi, kokusu, yapısı ve güvenilirliğini etkiler. Antioksidanlar (AO); beslenmenin temel bir maddesi olan lipidlerin oksidatif bozulmasını önleme yoluyla gıda kalitesini korurlar (Burak ve Çimen [85]).

2.3.1 Antioksidanların Etki Mekanizması

Antioksidanların etkinliği onların kimyasal yapıları ile saptanır ve antogonist ve sinerjistlerin varlığı kadar, sıcaklık, oksidasyon substratının tipi ve ortamının fiziksel

durumuna bağılı olarak değişebilir (Yanishlieva-Maslarova [86]). Ayrıca antioksidanların polaritesi, pH, antioksidan konsantrasyonu ve gıdaların fiziksel özellikleri gibi bir çok faktör de antioksidanların etkinliğini değiştirebilir. Gerçekte bazı antioksidanlar, belirli şartlar altında lipid oksidasyonunu geciktirir oysa, başka koşullar altında da ilerleterek, prooksidan gibi hareket eder (Chaiyasit vd. [34]). Prooksidanlar lipidler, proteinler ve nükleik asitler ile oksidatif hasara sebep olan ve bunun sonucunda çeşitli patolojik olaylar ve /veya hastalıklara yol açan toksik maddelerdir (Cao ve Prior [87]). Antioksidanların etkileri, lipidlerin oksidasyonunu önleme amacındaki araştırmaların hızla gelişmesini sağlamıştır. Antioksidanların aktiviteleri, farklı oksidasyon ölçüm yöntemleri ile farklı lipid sistemlerde çalışılmıştır. Antioksidanların bağılı etkinliği lipid substratların, test sistemine, konsantrasyona, oksidasyon zamanına ve lipid oksidasyonunu inceleme için kullanılan yöntemle bağılıdır (Chipault vd. [88], Lea ve Ward [89], Pryor vd. [90], Frankel vd. [38], Huang vd. [91]). Antioksidanlar, serbest radikallerin meydana getirdiğı hasarı önlemek için, dört ayrı şekilde etki ederler :

- 1) Serbest oksijen radikallerini etkileyerek onları tutma veya daha zayıf yeni moleküle dönüştürme (toplayıcılık) etkisi. Antioksidan enzimler bu tip etki gösterirler.
- 2) Serbest oksijen radikalleri ile etkileşip onlara bir hidrojen atomu veya elektron aktararak aktivitelerini azaltma veya inaktif şekle dönüştürme (bastırıcılık) etkisi. Askorbik asit, alfa tokoferol ve flavanoidler bu tarz etkiye sahiptir.
- 3) Serbest oksijen radikallerini bağlayarak zincirlerini kırıp fonksiyonlarını engelleyici (zincir kırıcı) etki.
- 4) Serbest radikallerin oluşturdukları hasarın onarılması (onarıcı etkisi) (Halliwell ve Aruoma [92]).

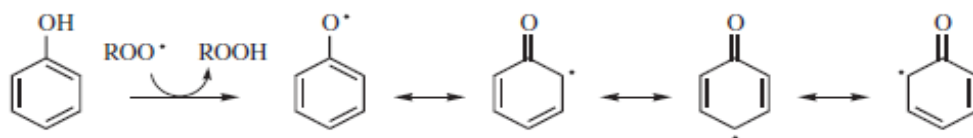
Otooksidasyon, doymamış yağ asitlerinin serbest radikal zincir mekanizması üzerinden yürüyen, otokatalitik bir oksidatif bozunmasıdır. Bu zincir reaksiyonu, başlama, gelişme ve sonlanma basamaklarında oluşur. Başlama basamağı substrattan serbest radikallerin üretilmesidir. Bir başlatıcı (I) vasıtası ile, doymamış lipid molekülünün (R), α -metilenik H atomu, lipid alkil radikali ($R^\bullet$) oluşturmak üzere, koparılır (2.28) reaksiyonu. Lipid radikali oldukça aktiftir ve oksijen molekülünün diradikal yapısından dolayı, atmosferik oksijen ile reaksiyona girebilir ve peroksi radikali ($ROO^\bullet$) üretilir (2.29) reaksiyonu. Gelişme basamağında peroksi radikalleri, hidroperoksit vermek üzere, başka bir doymamış lipid molekülü ile reaksiyona girip, yeni bir kararsız radikal üretirler (2.30) reaksiyonu. Her

aşamada serbest yeni bir radikal üretilirken daha fazla oksijen sisteme dahil olur. Yeni oluşan lipid radikalleri de oksijenle yeni bir peroksi radikal oluşturmak üzere reaksiyona girer [alkoksi radikali ($RO^\bullet$) oluşumu]. Böylece, kendi kendini katalizleyen bu sistem, bir çember mekanizması şeklinde devam eder (2.31), (2.32) reaksiyonları (Wanasundara ve Shahidi [84]).



Antioksidanların aktivitesi, hidrojen bağ enerjisi içeren bileşiklerin kimyasal özellikleri ile, rezonans delokalizasyonu ve otooksidasyona duyarlılığından etkilenir. Serbest radikallere hidrojen atomunu vermesi, primer antioksidan molekülünün bir yeteneğidir. Serbest radikal süpürücüsünün radikallere hidrojen atomu sağlama yeteneği Çizelge 2.1 deki standart elektron potansiyellerinden önceden öngörülebilir. Buettner'e göre listedeki her okside tür, onun altında listelenen indirgenmiş türlerden bir elektron (veya bir H atomu) çalma kabiliyetindedir. Bunun anlamı; bir elektron indirgenme potansiyeli düşünüldüğünde, peroksi radikalının ($ROO^\bullet$) altındaki indirgeme potansiyeline sahip serbest radikal süpürücüler peroksi radikallerine bir H atomu verme ve peroksit şekline dönüştürme yeteneğine sahiptirler.

Antioksidan radikal sonlanması düşük enerjili olmalı ve diğer moleküllerin oksidasyonunu katalizleme olasılığını azaltmalıdır. Antioksidan radikaller fenol halkasının çevresinde çiftleşmemiş elektronların delokalizasyonu ile kararlı ve düşük enerjili bir rezonans hibriti şeklinde düzenlenirler (Şekil 2. 2).



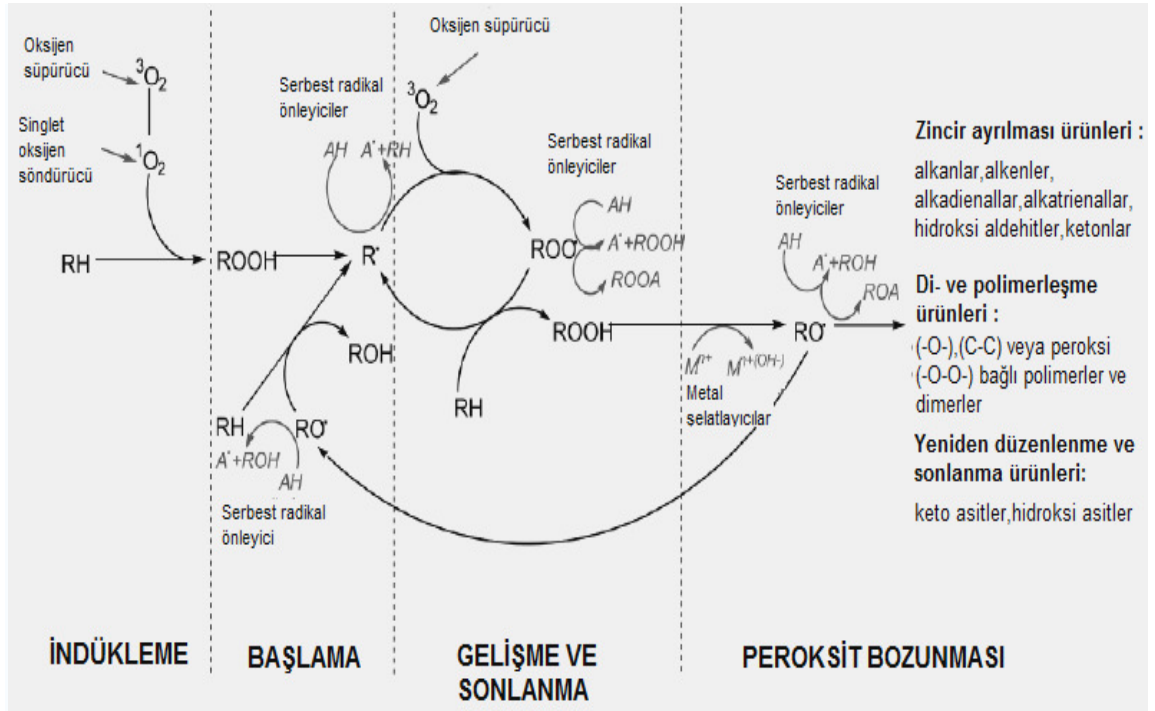
Şekil 2. 2 Fenolik antioksidanın fenoksi radikalının kararlı rezonans hibritleri (Wanasundara ve Shahidi [84]).

2.3.2 Antioksidanların sınıflandırılması

Antioksidanlar etki mekanizmalarına göre primer antioksidanlar (zincir kırıcı) ve sekonder antioksidanlar (önleyici) olarak geniş bir şemsiye altında sınıflandırılabilirler. Primer antioksidanlar, hidrojen vererek oksidasyon zincir reaksiyonunu kırar ve daha kararlı radikaller üretirler. Sekonder antioksidanlar, metalleri kelatlaması, primer antioksidanları rejenere etmesi, hidroperoksitleri bozma ve oksijen ve diğer türleri sönmüleme gibi birçok mekanizma ile oksidasyon reaksiyon hızını yavaşlatırlar (Shahidi ve Zhong [93]). Bu sınıflandırmaya göre bazı antioksidanlar birden fazla aktivite mekanizması gösterirler, bu nedenle çok fonksiyonlu antioksidanlar olarak adlandırılırlar. Diğer yaygın olarak kullanılan sınıflandırma, primer için de kullanılan oksijen süpürücü antioksidanlar ve sekonder için enzimatik ve kelatlayıcı / ayırıcı antioksidanlar şeklindedir.

2.3.2.1 Primer antioksidanlar

Primer antioksidanlar ayrıca tip 1 veya zincir kırıcı antioksidanlar olarak da adlandırılırlar. Bu moleküllerin kimyasal doğasından dolayı serbest radikal alıcı /süpürücü olarak davranabilir ve erteleyebilir veya başlama basamağını inhibe eder veya otooksidasyonun gelişme basamağını keser (Şekil 2.3), primer ve sekonder antioksidanların lipid ototoksidasyon boyunca muhtemel davranışlarını sergiler. Primer antioksidanlar fotoseçicili oksidasyonları inhibe edemez veya singlet oksijeni süpüremez.



Şekil 2. 3 Gıdalardaki lipit oksidasyon yolları ile primer ve sekonder antioksidanların olası etkileşimleri (Shahidi ve Zhong [93])

Antioksidan aktivitesi ile ilgili ilk kinetik çalışmada, Boland ve ten Have (Boland ve ten Have [94]) (2.33) ve (2.34) reaksiyonlarını tanımladılar. Primer antioksidanlar (AH) lipit peroksi radikalleri ($ROO^\bullet$) ile reaksiyon vererek onları daha kararlı hale ve nonradikal ürünlere kadar dönüştürebilir (2.35), (2.36) reaksiyonları. Bu antioksidanlar H atomu verme yeteneği ile lipit radikallerini kararlı türevlerine dönüştürürler. Bunun yanı sıra kendileri, daha kararlı ve daha az kolaylıkta katılma reaksiyonu verebilen antioksidan radikallerine, $A^\bullet$ dönüşebilirler (2.35) reaksiyonu. Ayrıca antioksidan radikalleri, peroksil radikalleri ve alkoksil radikalleri ile reaksiyona girerek lipit oksidasyonunu engelleme yeteneğine sahiptirler. Primer antioksidan aktivitesinin mekanizması aşağıda verilmiştir.





Bu işlem ile meydana gelen antioksidan radikalleri ($A^{\bullet}$), lipid ve peroksil radikallerinden daha az reaktiftir ve oksidasyonu ilerletmede daha az etkindir. Zincir kıran antioksidanlar, peroksil radikallerinde yağlara nazaran daha yüksek bir affiniteye sahiptir. Onların bu yüksek afinitesinin nedenleri şu şekilde sıralanabilir;

1) Lipid oksidasyon prosesinde, yavaş basamak gelişmedir; bu nedenle peroksi radikalleri nispeten diğer radikallere göre daha fazla miktardadır.

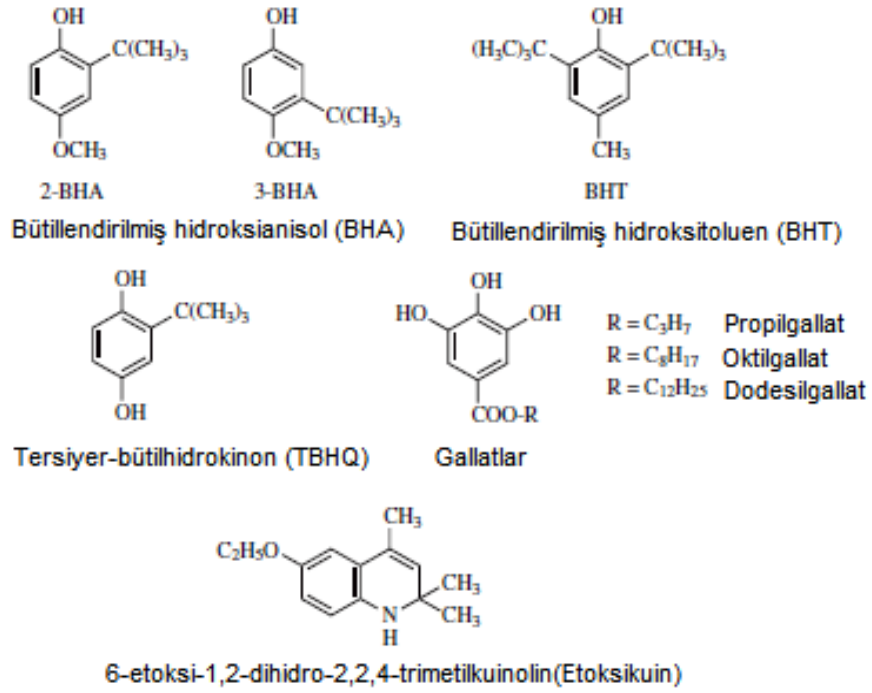
2) Buna ek olarak peroksi radikalleri, alkoksi radikallerine göre daha düşük enerjiye sahiptir. Bu nedenle onlar primer antioksidanların daha düşük enerjili hidrojenleri ile doymamış yağ asitlerine göre daha kolay reaksiyona girer.

3) Serbest radikal süpürücüleri düşük konsantrasyonda oldukları zaman etkili biçimde başlangıç radikalleri ile yarışamaz (örneğin, hidroksil radikalleri), (Decker [95]). Bu nedenle primer antioksidanlar, peroksi radikalleri için diğer bileşiklerle yarışarak, lipid oksidasyonunu daha etkili biçimde inhibe ederler ve peroksi- ve alkoksi – serbest radikal formlarını gelişme basamağı süresince süpürebilirler. Hidrojen atomunu vermesi ile üretilen antioksidan radikal, doymamış lipitlere veya oksijene göre, çok daha düşük bir reaktiviteye sahiptir; bu nedenle, gelişme basamak hızı çok yavaştır. Antioksidan radikalleri nispeten kararlıdır. Bundan dolayı çok yüksek miktarda bulunmadığı sürece, bir zincir reaksiyonunu veya serbest radikal gelişimini, otooksidasyon reaksiyonunu başlatmazlar. Bu serbest radikal önleyiciler, alkoksi radikalleri ile reaksiyona girerek, (2.36) reaksiyonuna göre, hidroperoksitlerin zararlı bozunma ürünlerini azaltmış olurlar.

Çizelge 2. 4 Lipit içeren gıdalarda yaygın olarak kullanılan primer antioksidanlar

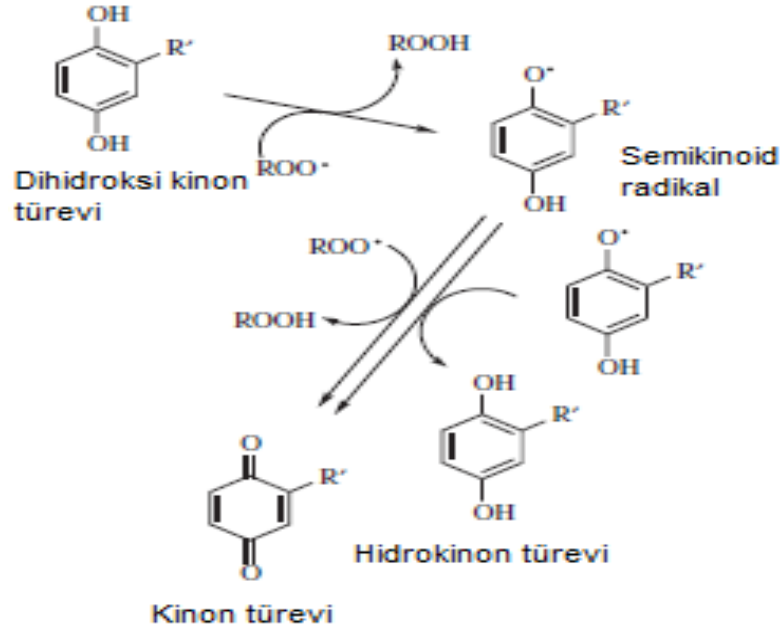
Doğal	Sentetik
Karotenoidler	Bütil hidroksianisol (BHA)
Flavonoidler	Bütil hidroksitoluen (BHT)
Fenolik Asitler	Etoksikuin
Tokoferoller ve Tokotrienoller	Propil galat (PG)
	Tersiyer bütilhidrokinon (TBHQ)

Primer antioksidanların bir çoğu zincir kırıcı olarak veya serbest radikal yakalayıcılar olarak davranan çeşitli halka süstitüsyonlu mono veya polihidroksi fenollerdir (Şekil 2.4). Primer antioksidan aktivitesi gösteren bileşikler, engellenmiş fenolik grupların yanısıra poli hidroksi fenolik gruplar içerirler (Çizelge 2. 4, Şekil 2. 4).



Şekil 2. 4 Katı ve sıvı yağlarda sıklıkla kullanılan sentetik fenolik antioksidanların kimyasal yapıları

Fenollerin hidroksi gruplarına, orto ve para pozisyonundaki bir elektron vericili grup ile süstitüsyon (yer değıştirme), indüktif etki ile bileşiklerin antioksidan etkisini artırır. Böylece ikinci hidroksil grup, 2-orto pozisyonunda veya fenolün 4-para pozisyonunda antioksidan aktiviteyi artırır (örneğin, TBHQ). Dihidroksi benzen türevleri, başlangıçta semikinoit radikali üreten bir kinona okside olur ve başka bir lipid radikali ile reaksiyon verir (Şekil 2.5). Semikinon radikali bir kinona ve bir hidrokinon molekülüne dönüşebilir ve bu prosesin çevrimi peroksi radikallerinin sönmleme potansiyeli gibi antioksidan aktiviteye katkıda bulunur (Shahidi ve Wanasundara [96], Gordon [97]).



Şekil 2. 5 Dihidroksi benzen türevlerinin antioksidan aktivitelerinin olası mekanizması

2.3.2.2 Sekonder Antioksidanlar

Sekonder antioksidanlar ayrıca önleyici veya 2.sınıf antioksidanlar olarak da adlandırılırlar. Oksidasyon hızını yavaşlatmak için antioksidan aktivitelerini, çeşitli mekanizmalar üzerinden ortaya çıkarırlar. Primer antioksidanlarla temel farkı, sekonder antioksidanların serbest radikalleri kararlı moleküller haline dönüştürmemeleridir. Onlar prooksidanlar veya kataliz görevindeki metal iyonları kelatlayıcı gibi davranırlar. Primer antioksidanlara H sağlar, hidroperoksiti nonradikal türlere parçalar, singlet oksijeni deaktive eder, ultraviole radyasyonu absorblar veya oksijen süpürücü gibi davranırlar. Sekonder antioksidanlar, sıklıkla primer antioksidanların antioksidan aktivitelerini yükseltirler. Çizelge 2.5 sekonder antioksidan aktivite gösteren bu bileşiklerden bazı örnekleri göstermektedir. Sekonder antioksidanların gösterdiği özellikler de, üç grupta toplanabilir.

1) Ayırma/kelatlama ajanları veya metal deaktivatörler

Su içinde yağ emülsiyonları açısından ikincil antioksidanların en önemli türü geçiş metal iyonlarının kelatlarıdır. Demir ve bakır gibi geçiş metallerinin varlığı, sulu fazdaki yağ emülsiyonlarında lipit oksidasyonunu ilerletmede önemli bir rol oynar. Geçiş metallerinin lipit oksidasyonunu önemli derecede arttırma etkinliği, damlacık

yüzeyinde yer aldıklarında olur, çünkü bu durumda lipit substratlarına daha yakın olurlar. Sonuç olarak, herhangi bir geçiş metali ile sulu faz bileşeninin bulunduğu sulu fazda damlacık yüzeyi civarında olanların lipit oksidasyonunu geciktirmesi beklenir.

Çizelge 2.5 Sekonder antioksidan özellik gösteren bileşikler

Aktivite şekilleri	Kullanılan bileşik
Metal kelatlama	Sitrik, malik, suksinik ve tartarik asitler, Etilen diamintetra asetik asit, fosfatlar
Oksijen süpürme ve indirgeme ajanları	Askorbik asit, askorbil palmitat, eritorbik asit, sodyum eritorbat, sulfitler
Singlet oksijeni bastırma	Karotenoidler (β -karoten, likopen ve lutein)

Antioksidan görevi gören kelat yapıcılar, metal katalizli reaksiyonları inhibe edebilir, bu olay farklı türdeki mekanizmalar tarafından katalizlenir. Bu da metal redoks döngüsünü önleme, çözünmeyen metal komplekslerin oluşumu, metal koordinasyon merkezlerinin işgali, metal ve lipit substratları arasında sterik engellenmeyi içerir. Unutulmamalıdır ki, bazı kelat ajanları geçiş metallerinin prooksidan aktivitelerini arttırabilir. Bu olay, onların yağda veya suda çözünürlüğünün arttırılması ya da redoks potansiyellerinin değiştirilmesiyle mümkündür. Günümüzde kelat ajanların çoğu gıdada katkı maddeleri olarak lipit oksidasyonunu engellemek için kullanılır. Bunlardan sentetik olanlar; örneğin EDTA, fosforik asit ve polifosfatlardır.

Uygun oksidasyon-redüksiyon potansiyelli iki veya daha çok değerlikli ağır metaller (örneğin Co, Cu, Fe, Mn, vb.) indüksiyon periyodunu daha da kısaltır ve lipit oksidasyon hızını maksimuma arttırır. Bakırın etkinliği, hidroperoksit bozunması için katalizör olarak çalışılmıştır (Uri [98], Pokorny [99]). Demir gibi geçiş metalleri, nötral pH değerleri civarında, düşük çözünürlük gösterdikleri için, gıdalarda diğer bileşikler kelatlayabilir ve bu metal komplekslerden bir çok bileşik, onların katalitik aktivitelerini değiştirebilir. Kelatlama geçiş metallerinin prooksidan aktivitesini arttırabilir ve ortamı daha fazla apolar (yani lipitlerdeki çözünürlüğü arttırabilir) yapabilir. Bazıları metal çözünürlüğünü arttırarak ya da redoks potansiyelini değiştirerek, oksidatif reaksiyonları arttırabilir. Graf ve Eaton'a (Graf ve Eaton [100]) göre kelatlayıcılar, metal redoks

döngüsünü önleyerek, bütün metal koordinasyon merkezlerini kullanırlar. Çözünmeyen metal komplekslerin oluşumu ve metal-lipit arasındaki etkileşimin sterik engellenmesi ya da oksitleyiciler (peroksitler) ile metal arasındaki etkileşimin engellenmesi ile antioksidan aktiviteyi kullanırlar. Bu metal iyonlarının kelatlama ajanı ya da metal deaktivatörü olarak kullanılması, başlama basamağı reaksiyonlarında aktivasyon enerjisinin yükselmesi ile prooksidan aktiviteyi azaltır. En etkili kelatlama ajanları metal iyonları ile sigma bağı ile bağlanan sekonder antioksidanlardır. Çünkü bunlar redoks potansiyelini azaltır ve metal iyonunun okside şeklini kararlı kılar. Heterosiklik temelli kelatlama ajanları ise, pi bağı ile kompleks oluştururlar ve redoks potansiyelini yükselterek metal katalizli hidroperoksit bozunmasını hızlandırabilir ve prooksidan etki gösterebilir.

2) Oksijen süpürücü ve indirgeyici ajan

Oksijen, otooksidasyon prosesinde gerekli reaktanlardan bir tanesidir. Antioksidan aktivite gösterme, o antioksidanın oksijen molekül türlerini süpürme gücünde saklıdır. Singlet oksijen, oksijenin uyarılmış durumudur ve onun pasifleştirilmesi lipit peroksidasyonunun başlamasını önlemenin yollarından biridir.

3) Sinerjizm ve sinerjistler

Gerçekte bazı antioksidanlar, belirli şartlar altında lipit oksidasyonunu geciktirebilir, ancak farklı şartlar altında da oksidasyonu ilerletebilir, ve böylece prooksidan gibi hareket edebilirler (Chaiyasit vd. [34]).

Antioksidanlar birbirleri ile, sinerjik etki (destekleyici etki, tokoferoller ve askorbik asitler arasında olduğu gibi), antagonist etki (rekabetçi etki, α tokoferol ve kafeik asit arasında olduğu gibi) ve kolay katılma gibi etkileşimler içindedirler. Sinerjik etki, bir antioksidanın, diğerleri tarafından rejenere edilmesi ve korumak amacıyla diğerlerinin de kendini oksidasyona feda etmesi sonucunda, farklı antioksidan mekanizmaları ile ortaya çıkar (Choe ve Min [82]).

İki veya daha fazla serbest radikal süpürücünün bileşimi, bağ ayrışma enerjilerindeki farklılıktan ya da, serbest radikal süpürücüleri/ $ROO^{\bullet}$ etkileşimlerinin sterik engellemesinin farklılığından dolayı, serbest radikallerle hızlı reaksiyon meydana getirir. Bu farklılıklar bir süpürücünün diğerinden daha hızlı olması ile sonuçlanır. Ayrıca,

radikallerini diğer süpürücüye aktararak primer antioksidanları rejenere edebilirler. Askorbik asit tokoferoroksil radikalini tekrar rejenere ederek alfa tokoferol ile iyi bir sinerjik etki gösterir (Scrimgeour [101]). Örneğin; hafif oksidatif şartlar altında, suda çözünebilen askorbik asit, tokoferole bir hidrojen atomunu vererek, α -tokoferoksil (α -Toc $^{\bullet}$) radikallerini tokoferole geri indirgerler (Kontush vd. [22]).



burada AscH^{-} ve $\text{Asc}^{\bullet-}$ askorbat mono anyon ve onun serbest radikalini göstermektedir. Böylece AscH^{-} , vitamin E'nin serbest radikal zincir kırıcı antioksidan özelliğinin tekrar geri kazanmasına izin verir (Buettner ve Schafer [52]).

2.3.3 Antioksidan Aktivite Ölçümü

Antioksidan aktivite ve kapasite sıklıkla birbirinin yerine kullanılan kavramlardır. Ancak farklı anlamlara sahiptirler. Antioksidan aktivite, spesifik bir antioksidan ile spesifik bir oksidan arasındaki reaksiyona ait hız sabitini ifade eder. Bir antioksidanın aktivitesi, radikal süpürme yeteneğine, redüksiyon potansiyeline bağlı olarak hidrojen ya da elektron donör aracı olarak göstermiş olduğu reaktiviteye, metal kelatlama potansiyeline, ve diğer antioksidanlarla olan etkileşimine bağlıdır.

Antioksidan kapasite ise, antioksidan içeren bir örneğin serbest radikal süpürme yeteneğinin, stökiyometrik olarak tayinine dayanır. Yani aktivite, reaksiyon kinetiğini, kapasite ise termodinamik anlamda reaksiyon verimini ifade eder (Rice–Evans vd. [102]). Antioksidan aktivite ölçüm yöntemleri aşağıdaki, hızlandırılmış stabilite testlerini ve serbest radikal temelli metotları kapsar.

1) Lipit substrat oksidasyonuna dayanan yöntemler (Stabilite testleri)

Gıda lipitlerinde meydana gelen oksidasyonun analizleri özeldir. Bu yöntemler, lipit (substrat) oksidasyonuna dayanmaktadır.

- a) Raf ömrü testi: Test materyali benzer şartlar altında depolanır ve antioksidanların, ürünün kalitesindeki etkinliği hesaplanır. Lipit oksidasyon ürünlerinin (primer ve sekonder ürünler) periyodik olarak kimyasal testleri (peroksit değeri, konjuge dien değeri, 2- tiobarbitürik asit reaktif türleri,

hexagonal kapsam değeri) yapılarak analizi sonucunda oksidasyon hesaplamaları yapılabilir..

- b) Aktif oksijen metot: Hesaplamalarda genişçe kullanılan bir metottur. Bu test ısıtılmış lipid örneklerinden hava kabarcıkları geçirilerek, oksidasyonu hızlandırmaya dayanır. Peroksit değerinin periyodik analizi ile, okside şartlar altındaki yağlar için, gerekli zaman süresince incelenmesi ile gerçekleştirilir.
- c) Fırınlama /depolama testi: Antioksidanlı ya da antioksidansız lipidler, bir elektrikli fırında 60-70 °C de konveksiyonel ısıtma ile okside edilirler. Yağdaki kütleli değişim ve primer oksidasyon ürünlerinin peroksit değerleri ve konjuge dien değerleri ya da, sekonder oksidasyon ürünlerinin, 2-tiyobarbitürik asit reaktif türleri, TBARS tayinleri ile, aldehitler, hexanal, dialdehitlerin periyodik olarak ölçülmesi ile gerçekleştirilir.
- d) Çok fazlı sistemler: Antioksidan aktivite ölçümü, kullanılan lipid substrat yüzeyine ve antioksidan bileşiğin hidrofilik /lipofilik doğasına çok bağlıdır. Çok fazlı sistemler içeren, çeşitli koşullardaki farklı oksidasyon ürünlerini ölçmek için, bir çok yöntem kullanılır. Özellikle biyolojik sistemler ya da gıdalardaki antioksidanların bulunduğu doğal bileşiklerdeki ölçümler önemlidir.

2) Radikal süpürme yeteneğine dayanan yöntemler (Serbest radikal testleri):

Bu metotlarda kullanılan radikallerin, lipid oksidasyonundan kaynaklı olmasına gerek yoktur. Genelde bu yöntemlerde, iki yaklaşım kullanılır. Birincisi, serbest radikal türlerinin üretimi ve test bileşiği tarafından inhibisyonunun doğrudan ölçümünün yapılmasıdır. Bu yöntem, diğerlerinin olduğu gibi okside olabilen bir substrat gerektirmez. Diğer yaklaşım ise, üretilen serbest radikaller ile çiftleştirilen substratın oksidasyonudur.

- a) DPPH serbest radikal: Askorbik asit, tokoferol ve kinon gibi antioksidanların aktivitelerini inceleme için kullanılabilir.
- b) Oksijen radikalleri: Oksijen radikal absorpsiyon kapasitesi metodu (ORAC) antioksidan bileşiklerinin oksijen radikallerini süpürme yeteneğini temel alarak geliştirilmiştir.
- c) Hidroksi radikalleri: Genellikle TBARS, EPR yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir.
- d) Süperoksit radikalleri: Genellikle enzimatik reaksiyonlar kullanılarak gerçekleştirilir (Wanasundara ve Shahidi [84]).

2.4 Emülsiyonlar

Emülsiyonlar ,birbiriyle karışmayan iki sıvının birbiri içinde dağılmasından oluşmuş, homojen görünümlü heterojen sistemlerdir. Termodinamik olarak dayanıklı değildirler. Birbiri ile karışmayan iki likit arasında bir arayüzey gerilimi vardır. Bir likitin, diğeri içinde küçük damlacıklar şeklinde dağılabilmesi için, emülsifiye edici ajanın (emülsifier) küçük bir miktarının ortama katılması gereklidir. Bu ilave, arayüzey geriliminin düşürülmesini sağlar. Örneğin; benzin-su arayüzey gerilimi 35 din.cm^{-1} iken, sodyum oleatın, az bir miktar ilavesi bu değeri 2 din. cm^{-1} 'e düşürür. Böylece dağılım kolaylıkla sağlanmış olur (Daniels ve Alberty [103]). Emülsiyonlar, yağ ve su fazları arasındaki yüzey alanını arttırmak için gerekli olan pozitif serbest enerjiden ve yağ ve suyun farklı yoğunluklarda olmasından dolayı termodinamik olarak kararsız sistemlerdir. Bu sebepten emülsiyon, daha yüksek yoğunluklu su tabakası üzerindeki, daha düşük yoğunluklu yağ tabakasından oluşan bir sistemde, yağ ve su arasındaki teması mümkün olduğunca küçültmek için, ayrılmaya meyillidir. Belli bir zaman periyodunda (birkaç hafta, ay veya yıllar) emülsiyonları kinetik olarak sabit tutabilmek için, homojenizasyondan önce kimyasal maddeler olarak bilinen emülsifierler katılmalıdır. Emülsifierler, homojenizasyon boyunca yeni oluşan damlacıkların yüzeyinde adsorplanan, yüzey aktif maddelerdir (YAM). Bu YAM ler, damlacık yüzeyinde bulunduğu anda, katılan damlacıkların çökmesine ve damlacıkların toplanmasını önleyen, koruyucu membran oluşturmaya yardımcı olurlar. Besin endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan emülsifierler; amfifilik proteinler, fosfolipitler, ve küçük molekül yüzey aktif maddelerdir. Bu emülsifierler ile oluşan ara yüzey membranların doğası, emülsiyonlarda lipit oksidasyonunun hızı üzerine büyük etki yapabilir. Yani, farklı emülsifierler kullanılıp yüzey karakteristikleri değiştirilerek, emülsiyonların oksidatif stabilitesi arttırılabilir. Emülsiyonlar farmasötik, kozmetik, tarım ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bir emülsiyon formülasyonunun gerçekleşebilmesi için en az üç bileşene; yağ fazı, sulu faz ve yüzey aktif maddeye, ihtiyaç vardır.

Farmasötik veya kozmetik amaçla kullanılan emülsiyonlar, fazlarına göre Y/S ve S/Y tipi emülsiyonlar olarak sınıflandırılırlar. Eğer emülsiyon, yağ damlacıklarını su içinde içeriyorsa Y/S (su içinde yağ) emülsiyonu ve su damlacıklarını yağ içinde içeriyorsa, S/Y (yağ içinde su) emülsiyonu olarak tanımlanır.

Emülsifier seçiminde en çok kullanılan yöntem Griffin tarafından önerilen hidrofilik-lipofilik denge (HLB-Hydrophilic lipophilic Balance) sistemidir. HLB değeri emülsifierin hidrofilik-lipofilik eğilimini göstererek numaralandırılır. Bu değer hidrofilik grubun mol yüzdesinin beşe bölünmesi ile elde edilen değer olarak ifade edilir. Sıfır ile yirmi arasında derecelendirilir. 20'ye yaklaştıkça hidrofilik özellik artar (Salager [104]).

Emülsifierler düşük HLB değerinde <6 daha çok yağ fazında çözünebilmekte ve dayanıklı S/Y emülsiyonu; yüksek HLB değerinde >8 ise dayanıklı Y/S emülsiyonları oluşturmaktadır.

Hidrofilik ve lipofilik emülsifier karışımlarının kullanılması ile daha dayanıklı Y/S emülsiyonlar elde edilebilir. İki emülsifier, (a) ve (b), karışımı kullanılarak emülsiyonun oluşması için istenen HLB değeri aşağıdaki verilen eşitlikte hesaplanabilir (Im-Emsap ve Siepman [105]).

$$HLB = f_a HLB_a + (1 - f_a) HLB_b \quad (2.39)$$

Burada; f_a karışımdaki (a) emülsifierinin ağırlık kesridir.

Emülsiyonların görünüşünün bozulması doymuş hidrokarbonların kolaylıkla oksidasyona uğramasındandır. Oluşan oksidasyon, yağın acılaşmasına ve emülsiyonun bozulmasına neden olmaktadır. Antioksidanlar genellikle % 0.001-0.1 konsantrasyonlarda kullanılırlar (Idson [106]).

2.4.1 Yağ/Su Emülsiyonlarında Oksidasyon

Suda yağ emülsiyonları; su (dispersiyon ortamı, dağıtıcı faz), yağ (disperse olmuş likit, dağılan faz) ve yüzey aktif madde (YAM) (arayüzey fazı) olmak üzere üç farklı bileşenden oluşur. Bir emülsiyonda yağ fazının bileşimi ve miktarı, oksidatif kararlılığı, uçucu oluşumunu ve su ve yağ fazı arasındaki bozunma ürünlerinin ayrılmasını etkileyen, önemli faktörlerdendir (Ponginebbi vd. [107]).

Emülsiyon damlacıklarındaki hidroperoksitler genellikle yüzey aktiftir ve bu nedenle damlacıkların yüzeyinde birikirler. Lipit oksidasyonunu hızlandırmaktan sorumlu birçok moleküler tür, örneğin; geçiş metalleri ya da enzimler, ise, sulu faz kaynaklıdır. Hızlandırılmış lipit oksidasyonu için, damlacık yüzeyindeki çeşitli reaktif türlerin özelliklerine bağlı olarak, lipit ile prooksidanların yakın temasta olması gerekir. Bir defa serbest radikaller damlacık yüzeyinde oluşturulduğunda, onların yakın çevresindeki

lipitleri ya da damlacıkları kendi içinde etkileştirebilirler. Emülsiyonlarda lipit oksidasyon hızı, serbest radikallerin, hidroperoksitler ya da yağların damlacık içinde bir bölgeden bir başka bölgeye difüzlenmesi ile sınırlanır. Bir damlacık içindeki moleküllerin hareketi için geçen zaman, kabaca belli tür moleküllerin yarısının damlacık dışına tamamen difüzyonu için geçen sürenin tayini ile saptanabilir.

Geçiş metalleri doymamış yağları alkil radikallerine (örneğin, $Fe^{2+} + RH \rightarrow Fe^{3+} + R^{\bullet} + H^+$) doğrudan parçalama yeteneğine sahiptir, fakat bu tepkime son derece yavaş meydana gelir ve bu nedenle lipit oksidasyonunu ilerletmede önemi yoktur. Emülsiyonlarda lipit oksidasyonunun hızlanması için en olası mekanizma; lipit hidroperoksitlerin (ROOH) geçiş metalleri ile ya da diğer prooksidanlarla oldukça reaktif peroksil ($ROO^{\bullet}$) ve alkoksil ($RO^{\bullet}$) radikallerine bozunmasıdır.

2.4.2 Lipofilik ve Hidrofilik Antioksidanlar

Antioksidan davranışları, emülsiyon sistemlerde incelendiğinde, yığın yağ sistemlerindeki çok daha fazla karışıktır. Bunun sebebi, lipit oksidasyonunu etkileyen, emülsifier, pH ve tampon sistem gibi, çok çeşitli etmenin bulunmasıdır (Cillard vd. [3], [4]; Pryor vd. [90], Barclay ve Vinqvist [108]). Bu konuda antioksidan aktivite tayinlerini içeren, sistematik olarak sınırlı sayıda araştırma yapılmıştır (Huang vd. [109]). Bir çok çalışmada, lipid oksidasyonuna karşı emülsiyon ve kolloidal sistemlerde etkisiz olan, ama yığın yağ sistemlerinde güçlü aktivite gösteren bileşikler bulunmuştur.

Lipit peroksidasyonuna antioksidanların etkisi, çoğunlukla substratların, düzenli ya da dağınık fazlardaki fiziksel durumuna bağlıdır. Arayüzey olayları, dağınık alandaki oksidasyon reaksiyonlarının merkezindedir. Bunun sonucu olarak, daha fazla doymamış yağ asidi daha az doymamış yağ asitlerinden çok daha yavaş okside olurlar, yığın yağlarda ise bu durumun tersi söz konusudur (Bondet vd.[110]).

Farklı antioksidanların, değişik oksidasyon şartları altında değişik lipit sistemlerdeki aktiviteleri üzerinde, çok sayıda araştırma yapılmıştır. Porter, yüzeyi, miktarına göre düşük olan yığın yağ gıda sistemlerinde, PG, TBHQ ve troloks C gibi yüksek hidofilik – lipofilik balanslı (HLB) polar antioksidanların; BHA, BHT ve tokoferoller gibi lipofilik antioksidanlardan daha etkili olduklarını ileri sürmüştür. Aksine, yüzey alanının hacme

oranı yüksek olan gıdalarda (yağın sudaki emülsiyonu gibi) düşük HLB'li lipofilik antioksidanlar daha fazla etkilidir.

Lipofilik antioksidanlar, apolardır, hidrofobiktir ve suda çözünmezler. Yağ ya da etanol gibi, çözücülerde çözünme özellikleri vardır. Hidrofilik antioksidanlar ise polardır ve suda çözünebilirler.

Emülsiyonlarda kullanılan antioksidanlar: askorbik asit, gallik asit, propil gallat, α - tokoferol, bütillenmiş hidroksitoluen, bütillenmiş hidroksianisol, sülfidler (sodyum sülfid, sodyum meta bi sülfid), etilen diamintetraasetik asit, fenil alanin, triptofan, tiyoller (sistein HCl, tiyogliserol) gibi maddelerdir.

Ayrıca sentetik lipofilik (apolar) antioksidanların, bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), emülsiyonlarda kuru yağ ya da bitkisel yağlardakinden daha aktif olduğu bulunmuştur; α -, β -, γ -, ve δ - tokoferoller ise liposomlar ve yağlarda ters bir durum sergilemişlerdir (Lea ve Ward, [89]).

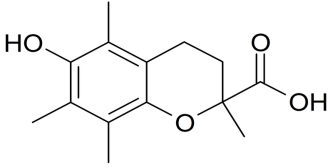
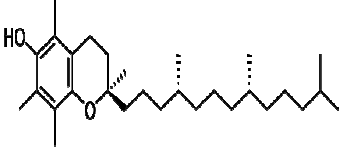
Gallatların homolog bir serisi içinde, bu ilişkinin tersine bir durumu da söz konusudur. Yani daha az alkillenmiş gallatlar kuru yağlarda daha etkin, oysa uzun alkil zincirli gallatlar emülsiyonlarda daha etkindir (Porter vd. [37]).

Hidrofilik ve lipofilik antioksidanların ayrılmaları mayonez içinde ölçüldüğünde, polar antioksidanların genellikle sulu fazda ve arayüzey bölgelerde yerleştiği ve antioksidanların polaritesinin arttığında, bunların sulu fazdaki kesrinin de arttığı görülür. Polar olmayan antioksidanlar genelde yağ fazında ve arayüzey bölgede yerleşirler ve antioksidan polaritesi azalırken, yağ fazdaki kesri artmaktadır. Buradan, bir antioksidanın lipid oksidasyonunu engellemedeki etkinliğinin onun moleküler yapısına bağlı olarak, bir besin emülsiyonu içindeki lokasyonu ile önemli ölçüde değiştiği görülür.

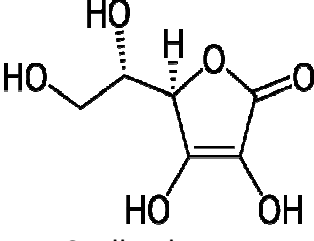
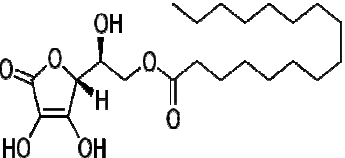
2.4.2.1 Çalışmada Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Antioksidanlar

Çalışmada kullanılan hidrofilik ve lipofilik antioksidanların [Troluks (TR), α -Tokoferol (ToCH), Askorbik asit (AA), Askorbil palmitat (AP), Hidrokinon (HQ), *Tert*-bütillidrokinon (TBHQ), Gallik asit (GA) ve Propil Gallat (PG)], fiziksel ve kimyasal özellikleri ve kullanıldığı yerler Çizelge 2.6 da verilmiştir (Wikipedia [111]).

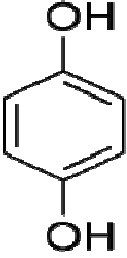
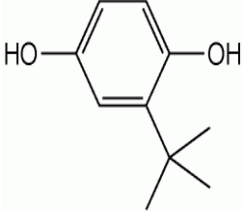
Çizelge 2.6. Çalışmada Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Antioksidanlar

Troloks (TR)	
 IUPAC adlandırması : 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid	Antioksidan Sınıfı : Doğal/Primer/Hidrofilik Molekül Formülü : C₁₄H₁₈O₄ Molekül ağırlığı : 250.29 g mol⁻¹ Görünüş özellikleri : Açık kahverengi toz Yoğunluğu : 1.7 g cm⁻³, (anhidrat) Erime noktası aralığı : 250 °C Kaynama noktası : 287 °C Çözünürlüğü : Suda yavaşça çözünür : Etanolde kolay çözünür
Troloks, α-tokoferolün suda çözünür bir türevidir. Troloks genellikle biyolojik ve biyokimyasal uygulamalarda oksidatif stresi ve hasarı azaltmak için kullanılan bir antioksidandır. <u>Trolox eşdeğeri antioksidan kapasite</u> (TEAC) Trolox Eşdeğer (TE), örneğin micromolTE/100 g denilen birimlerle ölçülen troloksa dayalı antioksidan gücünün bir ölçüsüdür. Genellikle troloks eşdeğerlik antioksidan karışımların kapasite tayinini ölçmek referans değer olarak kullanılmaktadır.	
α-Tokoferol (Toch)	
 IUPAC adlandırması : (2R)-2,5,7,8-Tetramethyl-2-[(4R,8R)-(4,8,12-trimethyltridecyl)]-6-chroman-ol	Antioksidan Sınıfı : Doğal/Primer/Lipofilik Molekül Formülü : C₂₉H₅₀O₂ Molekül ağırlığı : 430.71 g/mol Görünüş özellikleri : Parlak turuncu viskoz sıvı Yoğunluğu : 0.950 g/cm³ Erime noktası aralığı : 2.5–3.5 °C Çözünürlüğü : Etanolde kolay çözünür Sinergistleri : Askorbik asit, askorbil palmitat
α-Tokoferol, önemli bir lipit-çözünür antioksidandır. Doymamış yağ asitleri (PUFAs.) 'nin oksidasyonunu önler. Özellikle hücre zarında üretilen lipit radikalleri ile reaksiyona girerek, oksidasyonu önler. Ayrıca nörolojik fonksiyonlarda rol oynar ve trombosit agregasyonunu inhibe eder. En çok buğday tohumu yağı, ayçiçeği yağı, aspir yağı, badem ve fındık yağı, palm yağı ve ıspanak, şalgam, pancar gibi yeşil yapraklı sebzelerde bulunur.	

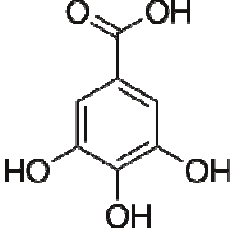
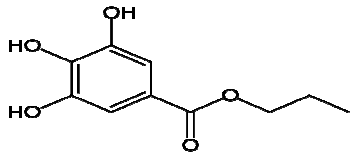
Çizelge 2.6. Çalışmada Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Antioksidanlar (Devam)

Askorbik asit (AA)	
 IUPAC adlandırması : (5R)-[(1S)-1,2-dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxyfuran-2(5H)-one	Antioksidan Sınıfı : Doğal/Sekonder/Hidrofilik Molekül Formülü : C₆H₈O₆ Molekül ağırlığı : 176.12 g mol⁻¹ Görünüş özellikleri : açık sarı - beyaz katı Yoğunluğu : 1.65 g/cm³ Erime noktası aralığı : 190-192 °C Kaynama noktası : 287 °C Çözünürlüğü(20°C'de) : 33 g /100 mL (suda) : 2g/100 mL (etanolde) Asitlik sabiti pKa1 : 4.10 pKa2: 11.6 Sinerjistleri : İsoaskorbik asit
Askorbik asit <u>omurilik</u>, <u>akciğer</u> ve <u>göz</u> gibi pek çok hayvansal dokunun sulu bölümlerinde, oldukça yüksek yoğunlukta bulunur. <u>Enediol</u> yapısından ötürü, hayli düşük bir ilk <u>pKa</u> sergiler ve buna bağlı olarak da çoğu dokularda monoanyon olarak varolur. 3- pozisyonundaki <u>hidrojen</u> de, ki en asidik olanıdır, tek <u>elektronlu</u> oksidasyon reaksiyonlarında çıkarılan hidrojen <u>atomudur</u>. Askorbik asit kuvvetli bir indirgeyici ajandır. <u>Demir</u> ve <u>bakır</u> tuzlarının <u>askorbattan</u> H₂O₂ ve hidroksil radikallerinin oluşumunu desteklediği iyi bilinir ki, bu muhtemelen onun bazı koşullarda sitotoksik olabilmesi veya prooksidan olarak davranmasıyla ilgilidir.	
Askorbil palmitat (AP)	
 IUPAC adlandırması : [(2S)-2-[(2R)-4,5-Dihydroxy-3-oxo-2-furyl]-2-hydroxy-ethyl] hexadecanoate	Antioksidan Sınıfı : Doğal/Sekonder/Lipofilik Molekül Formülü : C₂₂H₃₈O₇ Molekül ağırlığı : 414.533 g/mol Görünüş özellikleri : Beyaz sarı toz kristal Erime noktası aralığı : 116–117 °C Kaynama noktası : bozunur,ayırışır Çözünürlüğü : Suda çok az çözünür : Etanolde kolay çözünür Parlama noktası : 178.1 °C
Yağ asiti palmitat ile askorbik asidin (vitamin C, doğal asit) kombinasyonu, meyvelerde ve sebzelerde doğal olarak meydana gelir. Palmitik asit yağdan üretilir.Yağlı ürünlerde antioksidan, özellikle, bitkisel yağlarla çoklu doymamış yağ asitlerinde acılaşmayı önlemek için eklenir. Ayrıca gıda renklendiricisi olan E160 ve E161'i oksidasyondan korumak için kullanılır.	

Çizelge 2.6. Çalışmada Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Antioksidanlar (Devam)

Hidrokinon (HQ)	
 IUPAC adlandırması : Benzen-1,4-diol	Antioksidan Sınıfı : Doğal / Primer / Hidrofilik Molekül Formülü : C₆H₆O₂ Molekül ağırlığı : 110.11 g mol⁻¹ Görünüş özellikleri : Beyaz toz kristal Yoğunluğu : 1.3 g cm⁻³, katı Erime noktası aralığı : 172–175 °C Kaynama noktası : 287 °C Çözünürlüğü : 15 °C de 5.9 g / 100 mL suda Parlama noktası : 165 °C Saflığı : %99
İçerdiği –OH gruplarıyla diğer fenollere benzer şekilde zayıf asidiktir. Hidrokinon suda çözünebilir indirgeyici ajan olarak kullanılır. Bir polimerizasyon inhibitörü olarak kullanılan hidrokinon, akrilik asit, metil metakrilat, siyanoakrilat ve diğer monomerler tarafından yapılan polimerizasyonu önler. Bu uygulama hidrokinonun antioksidan özelliğini ön plana çıkarır. Hidrokinon, fotoğraf film banyo ilacı, bazı cilt ilaçlarında ve böcek savunma sistemlerinde kullanılır.	
Tert-bütilhidrokinon (TBHQ)	
 IUPAC adlandırması : 2-(1,1-Dimethylethyl)-1,4-benzenediol	Antioksidan Sınıfı : Sentetik / Primer / Lipofilik Molekül Formülü : C₁₀H₁₄O₂ Molekül ağırlığı : 166.22 g mol⁻¹ Görünüş özellikleri : Beyaz-tan renkli toz kristal Yoğunluğu : 1.050 g/mL Erime noktası aralığı : 126.5–128.5 °C Kaynama noktası : 273 °C Çözünürlüğü : 20 °C de <%1 (suda) : 20 °C de % 10 (mısır yağında) : 20 °C de % 25 (etanolde) Asitlik sabiti pKa : 10.80±0.18 Parlama noktası : 171°C Saflığı : %99 Sinerjistleri : BHA; sitrik asit
Özellikle doymamış bitkisel yağların kızartma uygulamalarında kullanılır. Isıya karşı kararlıdır. Askorbil palmitat (AP) ve monoasit gliserol sitrat (MGC) ile birlikte kullanımları yüksek sıcaklıkta optimum termal kararlılık gösterir. Margarinde, bitkisel yağlarda, patates cipslerinde ve soslarda, serbest radikal oluşumunda, oksidatif bozulmayı önlemek amacı ile kullanılır. Ayrıca biyodizellerde aşınma önleyici, parfümlerde buharlaşma hızını azaltmak amacı ile sabitleştirici olarak kullanılır. Ayrıca vernik, laklar, reçineler ve petrol sahası katkısı olarak kullanılır. Difenolik antioksidan olarak TBHQ, bitkisel yağlarda BHT ve BHA dan daha etkilidir.	

Çizelge 2.6. Çalışmada Kullanılan Hidrofilik ve Lipofilik Antioksidanlar (Devam)

Gallik asit (GA)	
 IUPAC adlandırması : 3,4,5-trihydroxybenzoic acid Gallic acid Gallate 3,4,5-trihydroxybenzoate	Antioksidan Sınıfı : Doğal/Sekonder/Hidrofilik Molekül Formülü : C₇H₆O₅ Molekül ağırlığı : 188,14 g mol⁻¹(monohidrat) Görünüş özellikleri : Açık kahverengi toz kristaller Yoğunluğu : 1.7 g cm⁻³, (anhidrat) Erime noktası aralığı : 250 °C Kaynama noktası : 287 °C Çözünürlüğü(20°C'de):.5g(monohidrat) /100 mL (suda) Asitlik sabiti pKa : 4.5 Parlama noktası : 165°C Saflığı : % 99 Sinerjistleri : Lesitin,sitrik asit
Gallik asit mazi, sumak, çay yaprağı, meşe kabuğu gibi bitkilerde bulunur. Farmasötik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Anti-fungal ve anti-viral özellikleri vardır. Gallik asit antioksidan görevi görür ve oksidatif hasara karşı insan hücrelerini korumaya yardımcı olur. Sağlıklı hücrelere zarar vermeden, kanser hücrelerine karşı sitotoksikite göstermek için bulunmuştur. Gallik asit iç kanama durumlarında uzak bir büzücü olarak kullanılmaktadır. Gallik asit, aynı zamanda albüminüri ve diyabet tedavisi için kullanılmaktadır. Sedef ve dış hemoroit tedavisinde bazı merhemler gallik asit içerir.	
Propil Gallat (PG)	
 IUPAC adlandırması : Propyl 3,4,5-trihydroxybenzoate Gallic acid, propyl ester <i>n</i>-Propyl gallate	Antioksidan Sınıfı : Sentetik/Primer/Lipofilik Molekül Formülü : C₁₀H₁₂O₅ Molekül ağırlığı : 212.20 g/mol Görünüş özellikleri : Beyaz toz kristal Erime noktası aralığı : 146–150150 °C Kaynama noktası : bozunur,ayrışır Çözünürlüğü(20°C'de): <%1 (suda) : % 1 (soya yağında) : 25°C'de >% 60 (etanolde) Parlama noktası : 187 °C Saflığı : %98 Sinerjistleri : BHA,BHT
Propil gallat gıdalar, kozmetikler, saç ürünleri, yapıştırıcılar ve yağlarda oksidasyondan korumak için kullanılır. Sakız hammaddesinde, margarinlerde, et ürünlerinde lipid içeren gıdalarda, oksidatif bozunmayı önlemek için kullanılır.	

2.4.3 Polarite Paradoksu Teorisi

Lipit oksidasyonunu yağlarda geciktirmekte etkili olan antioksidanlar, emülsiyonlarda aynı etkiyi gösteremiyebilirler. Örneğin, hidrofilik antioksidanlar su içinde yağ emülsiyonlarında lipofilik antioksidanlardan daha az etkili iken, lipofilik antioksidanlar yağların içinde hidrofilik antioksidanlardan daha az etkilidirler. Bu gözlem (yağlarda mısır yağı ve su içinde yağ emülsiyonlarındaki polar ve polar olmayan antioksidanların oksidasyona etkileri incelenerek) yakın zamanda yapılan bazı çalışmalarla desteklenmiştir. Çoğunlukla polar olmayan antioksidanlar (α -tokoferol, askorbil palmitat ve karnosol) su içinde yağ emülsiyonlarında yağlara göre daha etkilidir. Bunun tersi ise, çoğunlukla polar antioksidanlarda (troloks, askorbik asit, karnosik asit ve rosmarinik asit) gözlenir. Antioksidanların yağlarda ve emülsiyonlardaki etkilerinin farklı olması, genelde yağ-hava ve yağ-su sistemlerinde arayüzeydeki affinitelerinin farklılıklarından dolayıdır. Polar antioksidanlar yağlar içinde çok etkilidirler, çünkü bunlar hava–yağ arayüzeylerinde birikirler. Oksijen, genellikle yağın tüm hacmi içinde dağıtılmıştır, fakat oksidasyon ilerledikçe yağ içinde tüketilmiş olabilir. Yine de yağın üzerinde yüksek bir oksijen konsantrasyonu görülür, bundan dolayı lipit oksidasyonu daha hızlı meydana gelir. Buna ilaveten hidroperoksitler lipit oksidasyonunun ilk basamaklarını ilerletmekten sorumludurlar, çoğunlukla da polar olup ve bundan dolayı hava–yağ arayüzeyinde birikmeleri olasıdır. Sonuç olarak lipit oksidasyonu bir yağ–hava arayüzeyinde, yağdakinden daha hızlı gerçekleşir. Bu yüzden oksidasyonu geciktirmede tercihen arayüzeylerde yerleşmiş olan antioksidanlar, yağ yüzeyi boyunca eşit şekilde dağıtılmış olan antioksidanlardan daha fazla etkilidirler. Yağların tersine, ağırlıklı olarak polar olmayan antioksidanlar emülsiyonlarda daha etkindir. Çünkü onlar yağ damlacığının içinde muhafaza edilir veya yağ-su arayüzeyinde birikirler. Bunların yerleri ise, hidroperoksitlerin damlacık yüzeyinde kendi aralarında etkileştikleri ve sulu fazda prooksidanların meydana geldiği yerdir. Aynı sebepten dolayı zincir kıran antioksidanların lipit oksidasyonunu geciktirici etkileri onların polaritelerinin azalmasıyla veya yüzey aktivitelerinin artmasıyla artar. Çünkü bunların oksidasyonun meydana geldiği yağ-su ara yüzeyinde yerleşmeleri daha muhtemeldir. Yine de bu alanda başarılı olmak için, iyi karakterize edilmiş emülsiyon-prooksidan-antioksidan sistemlerinde daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Özellikle, bir emülsiyon içindeki

farklı tip moleküllerin kesin yeri hakkında nicel bilgiye sahip olmamız, lipit oksidasyonu üzerine fiziksel konumun etkisini daha iyi anlamamızı sağlar.

Doymamış bir yağ asidinde çifte bağın pozisyonu, keza koloidal dispersiyonlarda lipit oksidasyonuna yatkınlığı gösterir. Doymamış yağ asitlerindeki geometriksel ve pozisyonel izomerler, iyonik olmayan yüzey aktif misellerde pH 7.4'de çözülür (Tween 20) ve oksidasyon, Fe(II)/askorbik asit sistemi ile katalizlenir. Bu ölçümlerden görülmüştür ki; bir yağ asidinin metil ucu, çifte bağa yaklaştıkça oksidasyona dayanıklılığı artmaktadır. Bu durum muhtemelen yağ asitlerinin misellere yönelmesiyle olur. Böylece hidrokarbon kuyrukları iç tarafta yer edinirken, karboksil grubu sulu faz içine girer. Fe(II)/askorbik asit sistemi sulu fazda çalışır ve bu yüzden misellerin içinde bulunan doymamış yağ asitlerinde, iç kısımlara gömülmüş olan çifte bağlarda oksidasyon olma olasılığı çok artar. Deneylerle onaylanması gerekmesine rağmen, bu etkinin ayrıca suyun içinde yağ emülsiyonlarında önemli olması beklenir.

Lipit moleküllerinin polaritesi, onların damlacık emülsiyonundaki yerini ve oksidasyona olan hassasiyetini belirler. Yüzey aktif etil linoleat içeren su içindeki yağ emülsiyonları ile yapılan denemelerde, yağ damlacık içi yerine yağ yüzeyinde bulunduğunda, oksidasyona daha yatkın olduğunu göstermiştir. Bir oksidasyonun belirlenmesi için bazı çalışmaların gerekliliğine rağmen, yine de yüksek derecede polar olmayan lipit ya da antioksidanların, daha polar ve amfifilik yapıda olanlardan, daha az lipit oksidasyonuna yatkın olması beklenir (McClements ve Decker [77]).

Bundan dolayı, özel bir uygulama için antioksidan seçerken, ya da dizayn ederken bütün ilgili faktörleri dikkate almak gerekir. Örneğin, antioksidanların çeşitli ortamlarda kullanıldığında, farklı olarak davrandığı görülür. Antioksidanların aktiviteleri (bulk oil) yağlarda (oil-in-water) suda yağ emülsiyonlarındakinden farklıdır. Farklı lipit ortamlarında antioksidanların etkinliğine göre, polarite paradoksu teorisi şunu önermekte ve ifade etmektedir. Polar antioksidanlar yağ gibi daha az polar ortamlarda daha etkili olurken, apolar antioksidanlar göreceli olarak, yağda su emülsiyonları ya da liposamlar gibi, daha polar ortamlarda daha etkindir (Porter [112]).

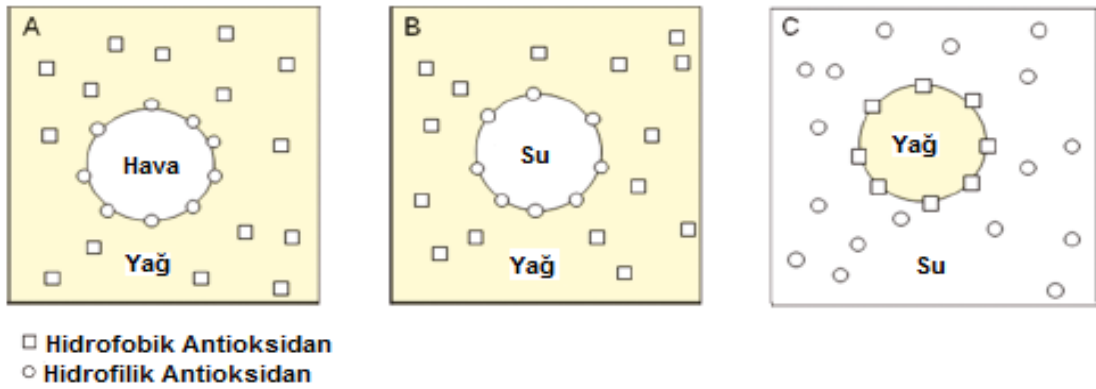
Polarite paradoksu hipotezi, farklı polaritede antioksidanların kullanımı ve arayüzey olayları ile gerçekleştirilmiş çok sayıda çalışma ile teyit edilmiştir. Teori genel olarak kabul görmekte ve antioksidan çalışmalarını yorumlamada kullanılmaktadır.

Tokoferoller gıdalarda kullanılan ve bitkisel yağlarda bulunan önemli doğal antioksidanlardır. Bu antioksidanlar, lipid otooksidasyonunu zincir çoğalması yada bozulması proseslerine müdahale etme yoluyla kesebilir. Askorbik asit α -tokoferolü rejenere edebilir, metal başlatıcıları inaktive edebilir ve hidroperoksitleri azaltabilir. Doğal antioksidanların aktivitesi çoğunlukla emülsiyonlar ve multi bileşenli gıdalarda karmaşık arayüzey olaylarıyla etkilenebilir. Suda bir yağ emülsiyon sisteminde, lipofilik antioksidanlar, α -tokoferol ve askorbil palmitat, yığın yağdakinden çok daha etkilidir, bunun aksine hidrofilik antioksidanlar ise, trolox ve askorbik asit için geçerlidir (Frankel [113]).

Emülsiyonu üç ayrı bölgeye ayırmak mümkündür: Damlacıkların içi, devamlı faz ve ara yüzey bölge. Arayüzey, bütün emülsiyon damlacıkları ile çevrili olan dar bölgedir ve genel olarak, yüzey aktif moleküllerden oluşur, ayrıca diğer molekülerde olduğu gibi yağ ve su moleküllerini de içerebilirler. Arayüzey karakteristiği, mevcut moleküllerin çeşit ve konsantrasyonuna bağlıdır. Arayüzey, genellikle yalnızca birkaç nanometre kalınlıktadır ve özellikleri, emülsifier moleküllerin hidrofobik kısmından hidrofilik kısmına gittikçe farklılık gösterir. Kalın arayüzey tabakaları toplam damlacık hacminin önemli bir kısmını kapsar. Emülsiyon içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan moleküllerin bazı türlerinin büyük bir kısmı, bu arayüzeyde bölünebilir. Birçok hidroperoksitler, prooksidanlar ve antioksidanlar emülsiyonlarda, birkaç μM ile birkaç mM konsantrasyon aralığında bulunabilir. Örneğin; 0.2 mM tipik antioksidan konsantrasyonu, % 0,02'den daha az emülsiyonun toplam hacmine ekivalenttir ve bu yüzden tümüyle arayüzey bölge içine yerleşebilecektir. Emülsiyonları stabil kılmak için yüzey aktif maddeler (sürfaktan) kullanıldığında bunlardan yalnızca bir kısmı gerçekten damlacıkları kuşatır, kalanı sürfaktan miselleri olarak sulu fazda kalır. Amfifilik ve polar olmayan moleküller, sürfaktan misel varlığında olduğu gibi, sürfaktan moleküllerle birleşerek emülsiyon damlacıklarını kuşatır. Böylece sürfaktanların toplam konsantrasyonu artmış olur, damlacıklar ve miseller arasında dağılımında olduğu gibi, emülsiyon içinde moleküllerin dağılımı üzerine önemli etkisi olabilir.

Emülsiyonun bazı bölgelerindeki çeşitli moleküller, polaritelerine ve yüzey aktivitelerine göre kendi aralarında üç farklı bölgede bulunur. Polar olmayan moleküller çoğunlukla yağ fazında, polar moleküller su fazında ve amfifilik moleküller ara yüzeyde bulunur. Emülsiyondaki molekülün moleküler çevresinin, kimyasal

reaktivite üzerine önemli etkisi vardır. Besin emülsiyonlarındaki lipit oksidasyonu için diğer bir önemli faktör, lipit moleküllerinin ara yüzeye paralel veya dikey yönelmesidir, çünkü bu faktör, suda çözünen prooksidanlara veya antioksidanlara erişebilirliği etkiler. Oksidasyon ilerledikçe, emülsiyonda yerleşme ve yönelmeyi değiştiren farklı reaksiyon ürünlerinin karışımı üretilir ve sonuç olarak oluşan bu ürünler, yeni çevrelerinde bulunan diğer moleküllerin çeşitliliğine bağlı olarak lipit oksidasyonuna etki ederler.



Şekil 2.6 Yığın yağ (A) ve (B) ve yağ/su (C) emülsiyonunda polar paradoksa göre antioksidan dağılımları (Shahidi ve Zhong [5])

Yukarıdaki şekilde, suda yağ ve yağda su emülsiyonlarında hidrofilik (su seven, polar) ve hidroforbik (sudan kaçan, apolar yada lipofilik) antioksidanların ortamda nasıl dağıldıkları görülmektedir { Şekil 2. 6 }.

Lipit ortamın fiziksel tabiatı, antioksidan etkinliğinde önemli bir role sahiptir. Bulk yağlardaki eski oksidasyon çalışmaları, oksidasyonun homojen bir ortamda oluştuğu varsayımına dayanmakta idi. Hava-yağ arayüzünün, oksidasyonun başladığı ve yağın iç kısımlarına doğru ilerlediği, bir yer olduğu düşünülmüştür.

Yağda kısmen çözünebilen polar antioksidanlar kendilerini, yüzey oksidasyonunun olduğu hava-yağ arayüzüne yönlendirirler {Şekil 2.6 (A)} ve bundan dolayı, sistemi oksidatif değişimlerden korumuş olurlar. Ancak, hava yağdan daha az polar olsa bile, hava-yağ arayüzündeki polar antioksidanların dağılımı sorgulanmaktadır. Yenilebilir yağlarda bulunan mikro ve nanoçevre, lipid oksidasyonunu ve lipit substrat ve antioksidanların fiziksel yerleşimini değiştirerek etki yaparlar . Örneğin lamellar yapı ve revers misel içeren çeşitli türde (atmosfer neminde bulunan az miktarda sudaki) asosye kolloidler, lipit bileşenleri olarak (örneğin; fosfolipitler) doğal oluşan amfilik

bileşiklerin kendilerinden oluşabilir ya da oksidasyon ürünleri (örneğin; hidroperoksit, aldehid ve keton) olarak oluşabilirler. Şimdi hipotezi destekleyen önemli bir kanıt; yağın yağlarda lipit oksidasyonunun yerinin asosye koloitler olduğudur. Polar antioksidanlar, daha önce inanıldığı gibi, hava-yag ara yüzeyinde dağılmak yerine, gerçekte tercihen kolloitlerin ara yüzeyinde (örneğin; su- yağ ara yüzeyi) yerleşirler. Bu şekilde yağ fazında çözünmüş olan apolar bir antioksidandan daha fazla etkili bir inhibisyon sağlarlar { Şekil 2.6 (B) }. Bu hipotez; polar antioksidanların yüzey gerilimini azaltmakta yetersiz, fakat arayüzey gerilimini düşürmekte yeterli olabileceği gerçeği ile desteklenmiştir.

Bununla birlikte bulk yağların düşük yüzey/hacim (low surface/volume [LSV]) oranları, oksidasyon mekanizmaları ve antioksidan davranışları etkileyebilen emülsiyon, misel, liposom, biyolojik membran, ve tüm dokuların yüksek yüzey/hacim (high surface/volume [HSV]) oranlarını kesin olarak ifade etmez. Porter, [114], kuru yağlarda ve emülsiyonlarda antioksidanların etkinliklerini, onların (ince tabaka kromatografisi testlerinden elde edilmiş) polaritelerine bağlı olarak özetlemiştir. Daha sonra polarite paradoksu hipotezini; yani polar ya da yüksek hidrofilik-lipofilik balanslı (HLB) amfilik primer antioksidanlar yağlarda (bulk oils) (LSV), (apolar bir ortamda), daha fazla aktif olmaya meyil eder. Oysa düşük hidrofilik-lipofilik balanslı (HLB) apolar ya da amfilik antioksidanlar polar emülsiyonlar (HSV) ve polar lipitlerde daha aktif olmaya çalışırlar. Yağlarda daha fazla etkinlik gösteren troloks, askorbik asit, gallik asit, kafeik asit, ve ferulik asitler, bunların arasındadır. Bu antioksidanlar yağlarda, onların apolar karşılık alkil esterlerinden, daha yüksek ve emülsiyonlarda ise daha düşük antioksidan etkiler gösterdiler.

Polarite paradoksu hipotezi, antioksidanların besinlerdeki ve tıptaki uygulamalarında önemlidir, özellikle emülsiyon, liposom ve diğer biyolojik ortamlarda kullanımı için. Antioksidanların doğal olarak oluşan apolar (lipofilik) türevlerinin üretilmesi, yeni antioksidan stratejilerini geliştirmeye yönelik olmalıdır, çünkü çok az sayıda doğal kaynaklardan elde edilen apolar ya da düşük HLB antioksidan vardır.

Bir suda yağ emülsiyonu genel olarak üç temel kısımdan oluşur: lipit (yağ) damlası, sürekli sulu faz, ve su-yag ara yüzeyi ki emülsifiye edici ve diğer yüzey aktif bileşikler burada yerleşmiştir. Bir emülsiyondaki çeşitli lipit ya da lipit olmayan bileşenler (prooksidan ve antioksidanlar) üç farklı kısım arasında; sırasıyla onların kimyasal

yapıları ve polariteleri ile tayin edilen, çözünürlük karakteristikleri ve yüzey aktivitelerine göre dağılırlar. Bir suda yağ emülsiyonuna ilave edilen antioksidanlar, yağın yağlar içermesi hali ile karşılaştırıldığında, iki sistemin fiziksel yapılarındaki mevcut farklılıklar nedeni ile, farklı etkinlikler gösterirler. Polarite paradoksuna göre, suda-yag emülsiyonları, yağın yağların aksine, apolar antioksidanlarla (polar olanlara göre) oksidasyondan daha iyi korunurlar.

Suda yağ emülsiyonlarındaki apolar antioksidanların daha yüksek etkinliği, onların yağ-su arayüzeyi için birincil olarak daha büyük ilgisine atfedilir. Düşük HLB li apolar ve amfilik antioksidanlar lipid damlası etrafında koruyucu bir membran oluştururken, polar antioksidanlar ağırlıklı olarak sulu fazda çözünürler (Şekil 2. 5C). Serbest radikaller arayüzeyde, damlacık membranını geçmeden ve yağ fazına girmeden önce, lipofilik antioksidanlarla temizlenir. Onların polariteleri ile ilgili olarak çoklu faz sistemlerinin arayüzeylerinde antioksidanların yerleşmesi; dodesil klorogenat' ın (suda hegzadekan) arayüzey gerilimini, oktil ve butil esterlerden daha fazla azalttığı gerçeğini teyit etmiştir (Shahidi ve Zhong [5]).

Heterojen lipid sistemlerde, hidrofilik antioksidanlarla karşılaştırıldığında, göreceli olarak daha yüksek etkinliğe sahip lipofilik antioksidanlarla, polarite paradoksunu destekleyen, pek çok çalışma bulunmaktadır. Cuvelier ve arkadaşları (Cuvelier vd. [36]) demir/askorbik asit sistemi ile indüklenmiş linoleik asit emülsiyonunda, 17 tane fenolik antioksidanın aktivitesini araştırdılar ve bu aktivitelerin, polarite, fenolik hidroksil grupları ve metal kelatasyon sitlerinin varlığına bağlı olduğunu gösterdiler. Bu sonuçlar, lipofilik antioksidanların, α - tokoferol, BHA, ve BHT gibi, moleküllerde tek fenolik hidroksil grubuna ve kelatasyon sitine bakmaksızın, antioksidanların polarite ve ortamda dağılmasını önermektedir. Yazarlar; kuersetin ve izokuersetinin son derece yüksek antioksidan aktivitesine rağmen, dağılma ortamındaki fenolik antioksidanların verimini ekileyen en kuvvetli etkenin polarite paradoksu olduğu sonucuna varmışlardır.

2.4.3.1 Polarite Paradoksuna İtirazlar

Polarite paradoksu, antioksidan aktivitesi üzerine lipid ortamın fiziksel yapısının etkisini aydınlatmıştır. Antioksidan etkinliğini, yağın yağlardan emülsiyonlara ekstrapole etmenin yersiz olduğuna dikkat çekmede önemli pozitif bir rol üstlenmiştir. Ancak,

teoriye günümüzde, bazıları açıklanmamış tutarsız sonuçlar ve polarite paradoksu ile çelişkili sonuçlar nedeni ile, itirazlar vardır.

Torres de Pinedo ve arkadaşları (Torres de Pinedo vd. [115]), primer alkollere bağlı fenil halkasına sahip farklı uzunlukta alkil zincir içeren bir seri hidroksitirosol'ün antioksidan aktivitelerini çalıştılar. Yığın yağlarda onların antioksidan aktivite eğilimlerinin polarite paradoksu ile çeliştiğini buldular. Keza lipofilik antioksidan türevlerinin, suda-yag emülsiyonlarında onların hidrofilik karşılıklarına göre, her zaman avantajlı olmadıklarını gösterdiler. Fenolik antioksidanlar ve onların klorogenik, rosmarinik ve gallik asitler içeren alkil esterleri için, polarite ile antioksidan verimi arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Polarite paradoksunu destekleyen ve onunla çelişen verilerin herikisi de güvenilirliktir. Polarite paradoksu teorisinin, çok geniş bir global kuralın bir parçası olabileceği ileri sürüldü. Diğer bir deyişle, antioksidan aktiviteye polaritenin doğrusal etkisi, doğrusal olmayan bir cevabın daha geniş bir belirli parçasıdır. Antioksidanın davranışı muhtemelen daha kompleks olaylar ve diğer faktörlerle yönetilmektedir. Verimi açıklayabilmek için, bu faktörlere ilaveten, polaritenin dikkate alınması gereklidir. Sistemde emülsifierlerin türü ve mevcudiyeti kadar, antioksidanların mobilite ve miselizasyonunun kapsadığı örnekler de, dikkate alınmalıdır (Shahidi ve Zhong [5]).

Özetle; Polarite paradoksu teorisi, son 20 yılda çeşitli ortamlardaki antioksidanların farklı davranışlarını başarıyla açıklamıştır. Ancak, polarite paradoksu teorisi ile önerilmiş olan aktivite-polarite ilişkisinin gözden geçirilmesine ihtiyaç vardır. Bir yandan daha çelişkili sonuçlar yayınlanmaktadır. Buna göre polarite paradoksu teorisi daha geniş bir global resmin belirli bir durumudur. Bundan dolayı, farklı ortamlarda antioksidanların davranışlarını daha iyi anlamak için, daha ileri çalışmalara gerek vardır.

2.5 Lipid Oksidasyon Ölçüm Yöntemleri

Lipit peroksidasyonunun ilerleme basamakları, lipit peroksit ürünleri olarak konjuge dienler, lipid hidroperoksitler, aldehitler, aldehit-protein yakınlaşmalı ürünler, alkenler, poli doymamış yağ asitleri ya da antioksidanlar gibi azalan substratların ölçülmesi ile izlenebilir (Devasagayam vd. [116]). Gıdalardaki lipid oksidasyonunu ölçmek amacıyla çok sayıda analitik metot kullanılmasına rağmen, bütün oksidatif değişimleri belirlemek için standart ve tekdüze bir metot yoktur. Bu nedenle özel uygulamalar için yeterli ve

uygun metot seçmeye gereksinim vardır. Gıdalardaki lipid oksidasyonunu resmedecek geçerli metotlar (ne ölçtüğü üzerine dayanan) beş grup içinde sınıflandırılabilir; oksijen absorpsiyonu, başlangıç substratlarının kaybı, serbest radikal oluşumu ve primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin oluşumu gibi.

Aletli analizleri kapsayan bir çok fiziksel ve kimyasal testler, çeşitli lipid oksidasyon parametrelerin ölçümü için, endüstri ve laboratuvarlar çalışmasını gerektirir. Bu testler; oksijen absorpsiyonu için, ağırlık kazanımı ve 'headspace' oksijen kavrama metodu; reaktanlardaki değişimler için, kromatografik analizler; peroksit değeri için, iyodometrik titrasyon, demir iyon kompleksleri ve fourier transform infrared (FTIR) metot; konjuge dien ve trien, 2-tiyobarbitürik asit (TBA), p-anisidin (p-AnV) ve karbonil değeri için, spektrometri; yağ stabilite indeksi için, bozunma ve oksidatif kararlılık aracı (OSI) metodu; serbest radikal çeşidi ve konsantrasyonu için, elektron spin rezonans (ESR) spektrometrik çalışmalarıdır. DSC ve nükleer manyetik rezonans, NMR, gibi farklı prensipler üzerine kurulu teknikler içinde kullanılır.

Bu yöntemlerden primer ve sekonder ürün oluşumları için uygulanan testlerden bazıları Çizelge 2.7 ve Çizelge 2.8 de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Primer oksidasyon ürünlerin ölçüm yöntemleri

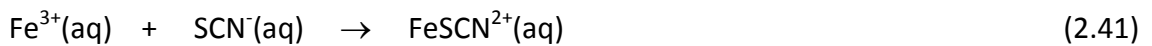
Yöntem	Prensip	Ölçüm
İyodometrik titrasyon	KI ile ROOH indirgenmesi	Na ₂ S ₂ O ₃ ile titrasyon
Demir iyon kompleks	Fe ²⁺ ile ROOH indirgenmesi	500-510 nm de absorpsiyon SCN ⁻ ile kırmızı kompleks
FTIR	TPP ile ROOH indirgenmesi	TPPO nun 542 cm ⁻¹ de absorpsiyonu
Kemilüminesans	Demir katalizörü varlığında luminol ile reaksiyon	Oksitlenmiş luminol'ün kemilüminesans emisyonu
GC-MS	ROOH in ROH indirgenmesi ve ROH türevlerinin kantitasyonu	ROH türevleri
UV spektrometri	Konjuge dien ve trien için	230-234nm ve 268 nm de absorpsiyon

Çizelge 2.8 Sekonder oksidasyon ürünlerin ölçüm yöntemleri

Yöntem	Bileşikler	Açıklama
TBA	TBARS, malondialdehit	Bütün örnek üzerine uygulanabilen spektrometrik teknik
p-Anisidin	Aldehitler ve aklenler	350 nm de absorpsiyon
Karboniller	Toplam karbonil	Toplam karbonil için spektrometrik teknik veya HPLC
OSI metot	Uçucu organik asitler	İletkenlikteki değişimlerin gösterilmesi
Gaz kromotografi	Uçucu karbonil ve hidrokarbonlar	Dolaysız headspace hızlı analizler

2.5.1 Lipit Hidroperoksitlerin Tayini

Yağlarda oksidasyon esnasında meydana gelen hidroperoksitler çeşitli yöntemlerle saptanır. Lipit hidroperoksitlerin spektrofotometrik olarak tayininde en duyarlı yöntem Fe(III)- tiyosiyanat yöntemidir. Cu(II) tuzu ilavesi ile, bir linoleik asit (LA) emülsiyon sisteminden oksijen geçirilirse, yağlı gıdaların acılaşmasına neden olan, oksidasyon sürecinde oluşan hidroperoksitler, asidik Fe(II)-tiyosiyanat ile reaksiyonu sayesinde kolorimetrik olarak kırmızı renkte Fe(III)–tiyosiyanat kompleks şekli ile incelenebilirler (Lea [15], Mihaljevic vd. [117]). Bu yöntem, oksidasyon boyunca oluşan peroksitlerin, Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonuna ve daha sonra tiyosiyanat ile, absorbansı ölçülen, renkli bir kompleks (Fe(III)-tiyosiyanat) vermesine dayanır (2.40 ve 2.42 eşitlikleri). Ortama ilave edilen koruyucu bileşiklerin antioksidan aktivitesi, birim zamanda oluşan Fe(III)- tiyosiyanat kompleksi miktarı ile ters orantılıdır

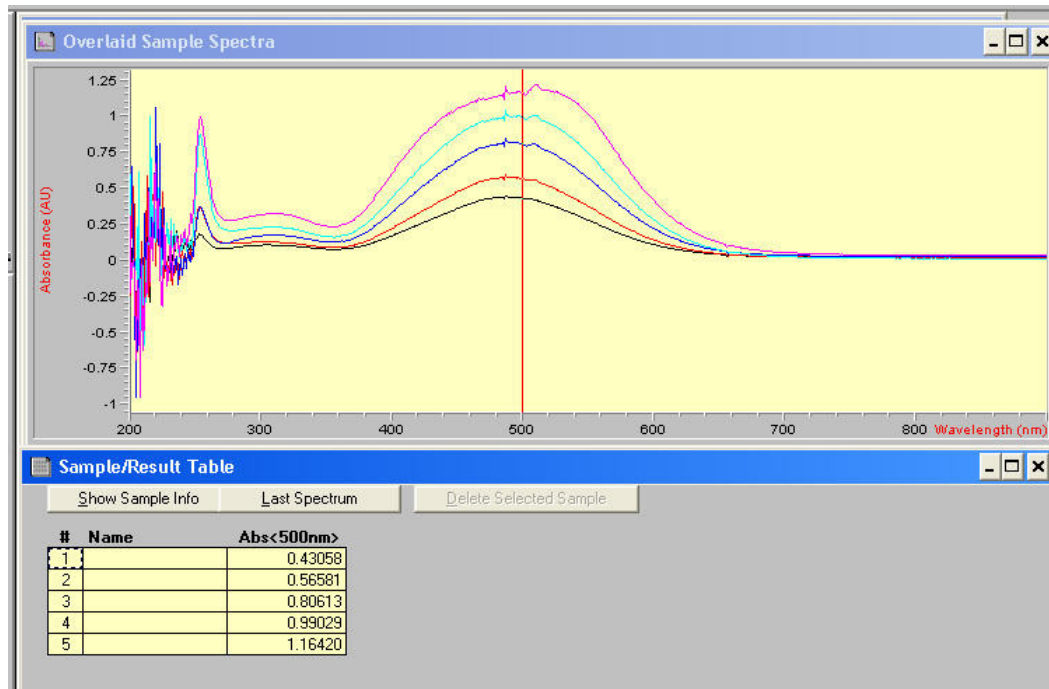


Açık sarı renksiz kırmızı

Demir (III)- tiyosiyanat, 500-510 nm de güçlü absorpsiyon gösteren kırmızı–violet bir komplekstir. Demir (III)- tiyosiyanatın kolorimetrik belirlenmesi ile peroksit değerlerin incelenmesi yöntemi, basit, tekrarlanabilir ve standart iyodometrik denemelere göre çok daha seçici olan bir yöntemdir. Süt ürünlerinde, gıda lipidlerinde ve liposomlardaki lipid oksidasyon ölçümleri için kullanılabilir.

Metal katalizör başlatıcılı oksidasyonda antioksidan ve prooksidan aktivitelerini tayin için, LA sistemdeki oluşan peroksit demir(III)-tiyosiyanat metotla saptanmıştır (Fukumoto ve Mazza [118]).

Oksidasyonun derecesi, yani peroksit değeri, ferrik tiyosiyanat yöntemi (Yen ve Hsieh [119], Yıldıoğan-Beker vd.[14]) kullanılarak spektrofotometrik olarak 500 nm’de ölçümler yapılarak saptanır. Bunun için, bir tüpe sırasıyla % 75’lik 4.7 mL etanol, %30’luk 0.1 mL amonyum tiyosiyanat, 0.1 mL inkübasyon örnek çözeltisi ve 0.1 mL % 3.5 HCl içinde hazırlanan 0.02 M demir(II)-klorür çözeltileri konulur. Toplam 5 mL’lik karışım 3 dakika bekletildikten sonra 500 nm’deki absorbanı, yine içinde LA dışındaki tüm bileşenleri aynı oranda içeren 0.1 mL blank ile hazırlanmış ve 3 dakika bekletilmiş çözeltiye karşı okunur. Aşağıda, 500 nm de kaydedilmiş olan bir absorbanı spektrumu örneğı verilmiştir (Şekil 2.7).

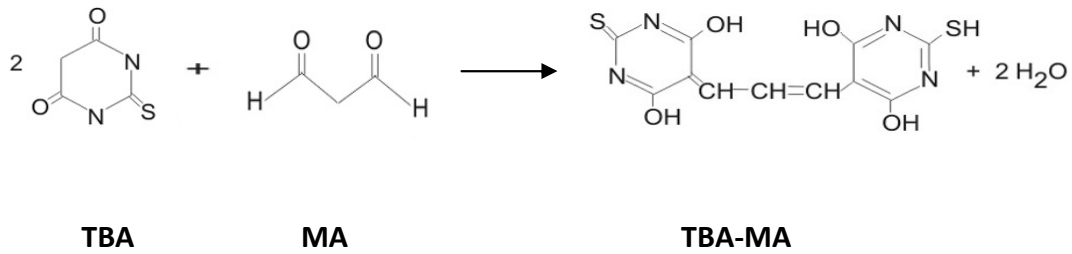


Şekil 2.7 Çalışmada, Fe(III)-tiyosiyanat yöntemine göre 500 nm de kaydedilmiş bir spektrum örneğı (Kümen hidroperoksit kalibrasyonu)

2.5.2 TBARS Yöntemi (MDA ölçümü)

Tiyobarbitürik asit reaktif maddeler (TBARS) ile inceleme, temelde üç veya daha fazla çifte bağlı doymamış yağ asitlerinin hidroperoksitlerinden türeyen malondialdehit (MDA) ölçümlerine dayanır (Scoccia vd. [2]).

Malondialdehit, lipid peroksidasyonunun sekonder ürünü olup, lipidlere ait peroksidasyonun belirlenmesinde kullanılan önemli bir göstergedir. Malondialdehit, aerobik koşullarda pH 3.4 de TBA ile 95°C de 30 dakika inkübasyon sonucu pembe renkli bir kompleks oluşturur. Bu kompleksin verdiği absorpsiyon 532 nm dalga boyunda ölçülür (Ohkawa vd. [120]).



Oksidasyon derecesi TBA değeri olarak gösterilir ve kg örnek başına MA'ın mg eşdeğeri veya MA'ın mikromol eşdeğeri olarak açıklanır. Ayrıca alkenler ve alkandienaller de TBA reaktifi ile pembe renk oluşturur. Bu nedenle tiyobarbitürik asit reaktif maddeler (TBARS), MA'ın yerine kullanılır. TBA testi dört büyük tip prosedür arasından çeşitli prosedürlerde uygulanabilir. Bunlar sulu veya asit ekstraktlı örnek, buhar distilatı ve örnekten lipid ekstraktı, üzerine testleri içerir. Buhar distilatı üzerine test (distilasyon metodu) TBA değerini incelemek için çok kullanılan bir metottur. Distilasyon yöntemi en popüler TBA metodu olmasına rağmen, gıda ekstraktları için uygulanan yöntemlerden daha az kesin ve daha az tekrarlanabilirliğe sahiptir. TBA testinin, spesifik ve hassas olmaması gibi sınırlamalarına rağmen, sıklıkla gıda sistemlerinin oksidatif durumunu açıklamak için kullanıldığı bilinmektedir. Belirtildiği gibi bir çok madde TBA reaktifi ile reaksiyona girebilir ve absorpsiyon verebilir ve böylece renkli kompleksin tahminlerden farklı sonuç vermesine neden olur. Girişimde bulunan maddeler diğer alkenlerin, 2-alkenalların, 2,4-alkandienalların, ketonların, ketosteroidlerin, asitlerin, esterlerin, proteinlerin, sukrozun, ürenin, pridin ve primidinlerin fazladan absorpsiyonundan meydana gelir. Örneğin çeşitli aldehitlerle

TBA sarı bir kompleks oluşturur ve bu kompleksin 450 nm de max absorbans vermesi 532 nm deki pembe pikin uygun olmayan hatalı sonuçlar oluşturmalarına neden olur. Ayrıca TBA reaktifinde tiyobarbitürik asit safsızlıkları, 513 nm ve 490 nm de absorbansa neden olur. Tiyobarbitürik asit kullanılmadan önce saflaştırılması önerilir. Bir de sülfanilamid, TBA testinde nitrit girişimini önlemek için kullanılabilir. TBA testinin spesifikliği ve hassaslığını düzeltmek için, orijinal TBA test yöntemine ilaveten bir çok değişiklikler (modifikasyon) yapılır. Bunlar test süresince oksidasyonu engellemek amacıyla örneğe antioksidan ilavesi, kromojen şeklinde MA'ı öncelikle ayırma, TBARS'ın dolaylı FTIR analizi ve ölçümden önce veya sonra kompleksi ayırmada HPLC kullanımı ile gerçekleştirilebilir (Shahidi ve Zhong [1]).

TBARS yönteminde, inkübasyon çözeltilerinden belirli zaman aralıklarında alınan, 0.1 mL örnek numunesi, tayin yapılmak üzere; % 2.8'lik 0.15 mL trikloroasetik asit (TCA), % 1'lik 0.1 mL tiyobarbitürik asit (TBA) ve 2.65 mL saf su içeren test tüplerine, toplam 3 mL olacak şekilde, ilave edilir. Bu test tüpleri 95°C daki su banyosuna yerleştirilir, 20 dakika sonra oluşan, pembe renkli kompleksin 532 nm dalga boyundaki absorbansı kontrol örneğe, [blank= 0.1 mL inkübasyon blanki + 0.15 mL % 2,8'lik TCA + 0.1 mL % 1'lik TBA + 2.65 mL saf su], karşı okunarak, yöntem uygulanmış olur.

2.6 Lipid Peroksidasyon Kinetiği

Özilgen ve Watanabe (Özilgen ve Özilgen [121], Watanabe vd. [42]) gıda ve hayvanlardaki lipid oksidasyonunu açıklamak amacıyla, başlama, gelişme ve sonlanma reaksiyonlarına yol açan serbest radikal zincir reaksiyon mekanizmaları üzerine kurulu biçimsel bir eşitlik olan genel bir matematiksel model öne sürdüler. Bu model ardışık otokatalitik lipid oksidasyon reaksiyonuna benzetilebilir ve ilgili lojistik diferansiyel eşitlik şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{dC}{dt} = kC \left(1 - \frac{1}{C_{\max}} \cdot C \right) \quad (2.42)$$

Burada, C, otoksidasyon boyunca oluşan oksidasyon ürünlerinin toplam konsantrasyonu (Fe(III)-tiyosiyanat spektrofotometrik denemede kaydedilen A_{500nm} ile orantılı); $C_{\max}$, lipid otoksidasyonun bitiminde C parametresinin ulaşılacağı maksimum değer; k, reaksiyon hız sabiti ve t, oksidasyon (yani inkübasyon) zamanı.

$t = 0$ 'da $C = C_0$ ve $t = T$ 'de $C = C_T$ sınır koşulları altında eşitliğin integrasyonu :

$$\ln \frac{1 - \frac{C_T}{C_{\max}}}{1 - \frac{C_0}{C_{\max}}} = \ln \frac{1 - \frac{C_0}{C_{\max}}}{1 - \frac{C_T}{C_{\max}}} - k \cdot t \quad (2.43)$$

verir. C_0 , oksidasyon ürünlerinin (hidroperoksitler ya da aldehitlerin) toplam başlangıç konsantrasyonudur. Absorbans, hidroperoksit ya da aldehitlerden kaynaklandığından, toplam hidroperoksit ya da aldehit konsantrasyonlarıyla orantılıdır. Eşitlik (2.43) integre edilmiş formu tekrardan yazılabilir:

$$\ln \frac{1 - \frac{A_T}{A_{\max}}}{1 - \frac{A_0}{A_{\max}}} = \ln \frac{1 - \frac{A_0}{A_{\max}}}{1 - \frac{A_T}{A_{\max}}} - k \cdot t \quad (2.44)$$

Burada A_0 , başlangıç absorbansı; A_T , T zamanında hidroperoksitlerin ya da aldehitlerin toplam konsantrasyonuyla orantılı absorbans (yani A_{500nm}) ve $A_{\max}$, A parametresinin LA oksidasyonunun bitiminde ulaşılabilceği maksimum değerdir. Eğer maksimum absorbans 1'e yaklaşırsa ($A_{\max} = 1$), Eşitlik (2.44) tekrardan yazılabilir:

$$\ln \left(\frac{1 - A_T}{1 - A_0} \right) = \ln \left(\frac{1 - A_0}{1 - A_T} \right) - k \cdot t \quad (2.45)$$

Burada A_0 başlangıç absorbansı, A_T , t zamanında ölçülen absorbanstır (yani $A_{500 nm}$ ya da A_{532nm} , sırasıyla; hidroperoksit ya da aldehitlerin toplam konsantrasyonu ile orantılıdır). Eşitlik (2.45) yalancı birinci mertebeye hız eşitliğidir. k, $\ln ((1-A)/A)$ 'nın inkübasyon zamanına (t) karşı çizilen grafiğinden hesaplanır. Grafik, eğimi (-k) ve kesim noktası $\ln ((1-A_0)/A_0)$ olan bir doğru verir. (Yıldıoğan-Beker vd. [14], [122]).

Lipit peroksidasyonun yüzde inhibisyonu [%] ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$\text{Yüzde İnhibisyon} = \left[\frac{(k_0 - k_1)}{k_0} \right] \times 100 \quad (2.46)$$

Burada k_0 , kontrol reaksiyonun birinci derece hız sabiti (yani, antioksidan yok iken); k_1 , örnek varlığındaki hız sabitidir (yani, antioksidan varlığında).

Spesifik inhibisyon yüzdesi (I_s), antioksidanın (AO) birim konsantrasyonu başına yüzde inhibisyon olarak tanımlanır, yani $I_s = 100 I / C_{AO}$. I_s parametresi daha önce yazarlar tarafından, askorbik asit ve linoleik asidin geçiş metal-iyon katalizli oksidasyonu üzerine, seçilmiş bakır ile kompleks veren asitlerin değişen inhibisyon etkilerini tanımlamak için, kullanılmıştır (İmer vd. [123], Akbıyık vd. [124], Yıldığan-Beker vd. [14], [122]). Spesifik inhibisyon, I_s , değerinin pozitif ya da negatif olmasına bağlı olarak, bir antioksidanın, linoleik asit peroksidasyonuna sırasıyla, antioksidan ya da prooksidan etki yaptığı anlaşılabilir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL BÖLÜM

Bir çok reaktif radikalin reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, gıdalarda bozulma veya saklama koşullarını etkileyen ve hücre içi önemli etkilere sahip olan, lipid peroksidasyon sürecinin aydınlatılması açısından büyük önem taşımaktadır. Reaktivitelerinden dolayı bir çok radikal, basit birinci ve ikinci derece reaksiyonlar vererek, radikallerin temel reaksiyonlarının oldukça açık ve tahmin edilebilir olduğunu göstermektedirler (Buettner [125]).

Bu nedenle bu çalışmada 37°C de ve pH 7 de çeşitli başlatıcılarla indüklenmiş, havalandırılmış ve inkübe edilmiş linoleik asid (LA) emülsiyonlarında polar ve apolar antioksidanların etkileri, kinetik olarak iki analitik yöntem kullanılarak, Demir(III)-tiyosiyanat ve TBARS ile araştırıldı.

Bu çalışma iki bölümden oluşturulmuştur.

I) Birinci bölümde; LA' nın peroksidasyonuna, aşağıdaki çeşitli başlatıcı sistemlerin varlığında, Toc H ve QR nin etkilerinin araştırılması gerçekleştirildi.

- 1- { LA + Cu(II) + Toc H }
- 2- { LA + Cu(II) + AA + Toc H }
- 3- { LA + Cu(II) + QR }
- 4- { LA + Cu(II) + Toc H (0.6 ve 10 µM) + QR }
- 5- { LA + Cu(II) + H₂O₂ }
- 6- { LA + Cu(II) + H₂O₂ (50 µM) + Toc H }
- 7- { LA + Cu(II) + H₂O₂ (50 µM) + QR }

Linoleik asid oksidasyonunun indükleyici başlatıcı sistemlerinin değerlendirilmesi ile, çalışmanın ikinci bölümünde kullanılacak en uygun başlatıcı sistem ve buna uygun konsantrasyon aralığı belirlendi.

II) İkinci bölümünde; LA' nın peroksidasyonuna, Cu(II) varlığında, hidrofilik ve lipofilik antioksidanların etkilerinin araştırılması gerçekleştirildi. Bu amaçla aşağıda sıralanan polar ve apolar (hidrofilik ve lipofilik) antioksidan çiftler, (0.05 - 1.6 µM konsantrasyon aralığında), kullanıldı.

1- { Troloks (TR) /α-tokoferol (Toc H) } çifti

2- { Askorbik asit (AA) / Askorbil palmitat (AP) } çifti

3- { Hidrokinon (HQ) / Tersiyerbütıl hidrokinon (TBHQ) } çifti

4- { Gallik asit (GA) / Propil gallat (PG) } çifti

Linoleik asid (LA) peroksidasyonu Cu(II) iyonu varlığında havalandırılmış ve inkübe edilmiş emülsiyonlarda 37°C de ve pH 7 de farklı konsantrasyonlardaki hidrofilik ve lipofilik antioksidanlar kullanılarak, aynı anda paralel olarak, hem primer ürün olarak kümen hidroperoksit oluşumu, demir(III)-tiyosiyanat metodu ile ve hem de sekonder ürün olarak malondialdehid oluşumu, TBA metodu ile kinetik olarak incelendi.

3.1 Kullanılan Maddeler

Bütün kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta alındı ve ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Emülsiyon ortamı için pH 7 de 80 mM fosfat tamponu hazırlandı. Fe(III)-SCN ve TBA yöntemleri için kullanılan reaktif çözeltiler günlük hazırlandı. TBA yönteminde pH 3.5 için triklorasetik asit(TCA) çözeltisi kullanıldı. Çözelti hazırlama işlemlerinde deiyonize su kullanıldı. Linoleik asid (LA) saklama koşulları maksimum +4°C olacak şekilde ayarlandı. Askorbik asid ve gallik asid deiyonize su ile, diğer hidrofilik antioksidanlar ise %75'lik etanolde hazırlandı. Lipofilik antioksidanların hazırlanmasında mutlak etil alkol kullanıldı.

3.1.1 Emülsiyon ve İnkübasyon Çözeltisi Hazırlamada Kullanılan Maddeler

Linoleik asit % 97'lik (C₁₈H₃₂O₂) Alfa Easer, Tween-20 (C₅₈H₁₁₄O₂₆) Merck, Sodyum primer fosfat (NaH₂PO₄.2H₂O) Riedel, Sodyum sekonder fosfat (Na₂HPO₄.2H₂O) Riedel, Mutlak Etil Alkol (C₂H₅OH) Riedel, Bakır nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂.3 H₂O), Kuersetin

dihidrat % 97'lik ($C_{15}H_{10}O_7$) Alfa-Easer, Hidrojen peroksit (H_2O_2), α -Tokoferol ($C_{29}H_{50}O_2$)(ToCH) Sigma, Troloks (TR) ($C_{14}H_{18}O_4$) Aldrich, Askorbik asit ($C_6H_8O_6$) (AA) Sigma, Askorbil palmitat ($C_{22}H_{38}O_7$)(AP) Alfa-Easer, Gallik asit ($C_7H_6O_5$) (GA) Merck , Propil galat % 98' lik ($C_{10}H_{12}O_5$) (PG) Alfa-Easer , Hidrokinon ($C_6H_6O_2$) (HQ)Merck, Tersiyerbütıl hidrokinon ($C_{10}H_{14}O_2$) (TBHQ) Aldrich.

3.1.2 Fe(III)-SCN Reaktifi ile Primer Ürün (Lipit Hidroperoksitlerin) Tayininde Kullanılan Maddeler

Demir(II) klorür tetrahidrat ($FeCl_2.4H_2O$) Merck, Amonyum Tiyosiyanat (NH_4SCN) Merck, Hidroklorik asit % 37 lik (HCl) Merck, Mutlak Etil Alkol (C_2H_5OH) Riedel.

3.1.3 TBA Reaktifi ile Sekonder Ürün (Malondialdehid) Tayininde Kullanılan Maddeler

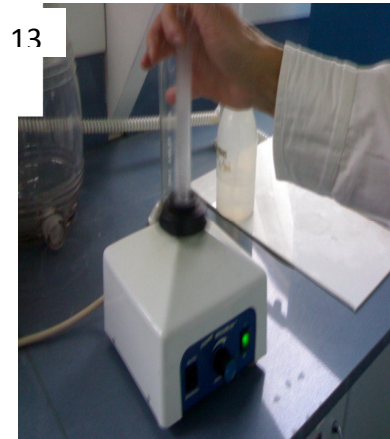
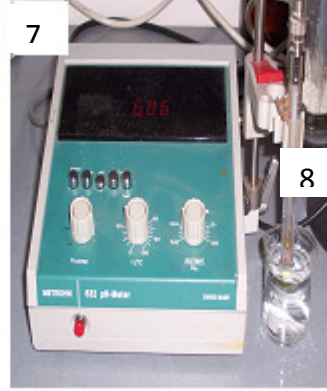
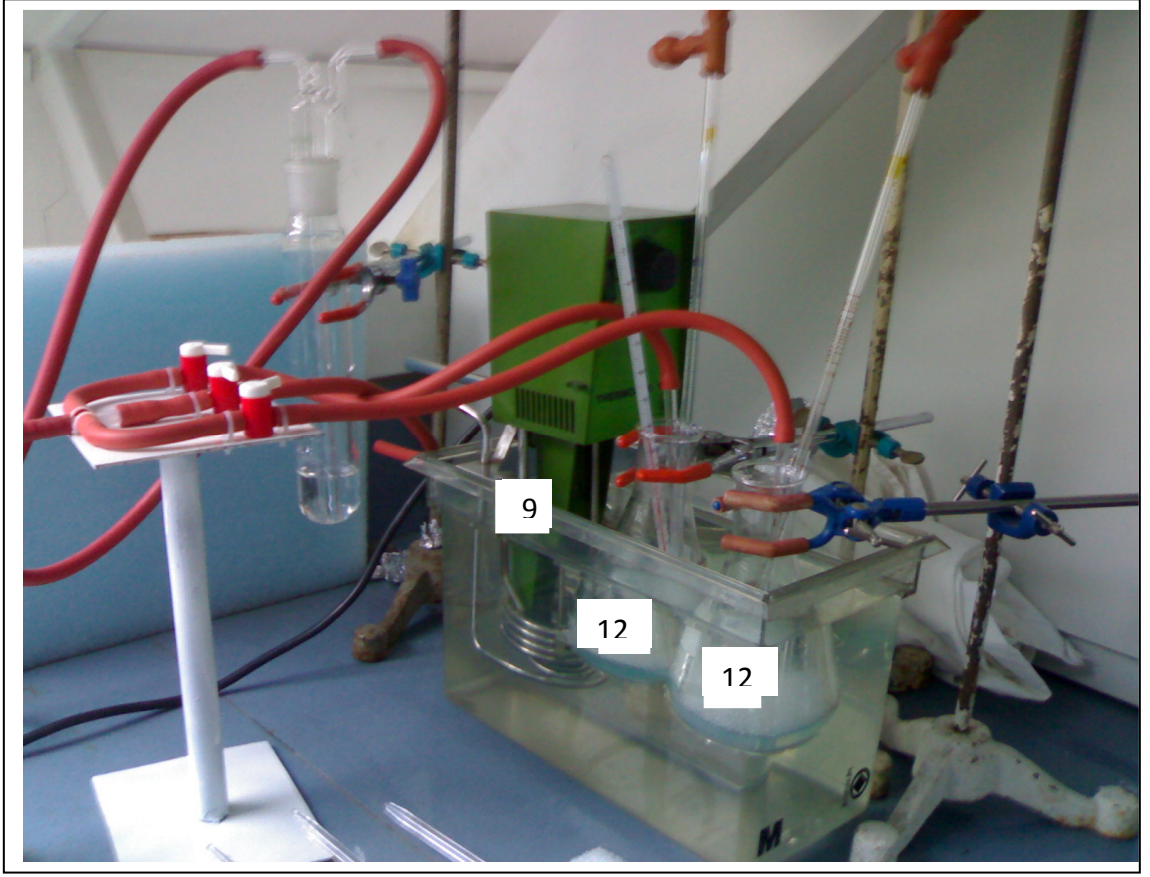
2-Tiyobarbitürik Asit ($C_4H_4N_2O_2S$) (TBA) Fluka, Triklorasetik Asit ($C_2HCl_3O_2$) (TCA), Sodyum Hidroksit (NaOH), Mutlak Etil Alkol (C_2H_5OH) Riedel.

3.2 Araç ve Gereçler

LA'nın Cu katalizli otoksidasyonu incelenirken deneyler 37 °C'de sıcaklığı kontrol edilen ($\pm 0.5^\circ C$) termostat sistemi içinde yapıldı. Absorbans ölçümleri için kalınlığı 1 cm olan kuartz küvetler kullanıldı. pH ölçümleri kombine bir pH elektrot ile gerçekleştirildi. 100°C lik su banyosu için nüve marka ısıtıcı kullanıldı. TBA ve Fe(III)-SCN yöntemi ile linoleik asit peroksidasyon kinetik çalışması için aşağıdaki araç ve gereçler kullanıldı.

Absorbanslar, ferrik tiyosiyanat yönteminde 500 nm'de, TBARS yönteminde 532 nm'de ölçüldü ve spektrumlar bir Agilent 8453 UV-Vis spektrofotometre ile (Agilent teknoloji, Almanya), 1cm kalınlığında, bir çift denk kuartz küvet kullanılarak alındı. pH ölçümleri, kombine cam elektrotlu Metrohm 632 dijital pH metre (CH-9100 Herisau,İsviçre) kullanılarak yapıldı. Bütün deneyler 37°C da, daldırmalı bir devir ettirici (Thermomix 1419 B.Braun model,AG Melsungen, Almanya) termostatik bir sistem ($\pm 0,5^\circ C$) ile gerçekleştirildi. Ayrıca, TBA yöntemi için, Nüve marka ısıtıcı ve magnetik karıştırıcı 100 °C lik bir daldırma banyosu olarak kullanıldı. LA emülsiyon hazırlama için otomatik pipet kullanıldı. Aşağıda araç ve gereçler toplu olarak gösterilmiştir.

- 1) Nüve marka ısıtıcı ve karıştırıcı
- 2) Spektrofotometre SHIMADZU UVmini-1240(UV – Visible)
- 3) 1 cm’ lik Kuvartz Küvetler 1,000 cm ışık yolu
- 4) Analitik Terazı SARTORIUS BASIC (0,0001 g)
- 5) Yazıcı HP DESKJET 3650
- 6) Su Arıtma Cihazı KATTERMANN D 3165
- 7) pH-metre METROHM 632
- 8) Cam Elektrot METROHM AG CH – 9100
- 9) Termostat Sistem THERMOMIX 1419 B BRAUN Model
- 10) Hava Pompası RAMBO EP–3500 Hi–Tec and Stil / Powerful Air Pump
- 11) Kronometre
- 12) Reaksiyon Kabı
- 13) Ekstraksiyon cihazı VORTEX (TBA reaktifi ile malondialdehit tayininde)



Şekil 3. 1 Deney düzeneği

3.3 Çözeltiler

3.3.1 Emülsiyon ve İnkübasyon Ortamı İçin Hazırlanan Çözeltiler

0.2 M Fosfat Tamponu

0.2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan 8.89 g tartılıp su ile 250 mL'ye tamamlandı. 0.2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'dan 3.12 g tartılıp su ile 100 mL'ye tamamlandı. 0.2 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /0.2 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karışımı (pH 7) kullanılarak hazırlandı.

Tween 20 Stok Çözeltisi

Tween 20'den 7.0 g tartım alınıp 25 mL hacimli balonjojede suda çözölmüştür.

Linoleik Asit Emülsiyonu

0.02 M stok linoleik asit emülsiyonu hazırlamak için, 50 mL'lik bir balonjoje içine 0.2804 g linoleik asit tartıldı. Üzerine, emülsifier olarak 0.2804 g Tween 20 stok çözeltisinden (stok çözeltinin 1 mL si = 0.2804 g olacak şekilde hazırlandı) 1 mL ilave edildi. Üzerine 50 mL (0.2 M, pH 7) tampon çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek, bir magnetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırmak suretiyle homojenize edildi (Yen ve Hsieh [119]).

H_2O_2 Çözeltisinin Hazırlanması

% 35'lik H_2O_2 çözeltisinden 0.43 mL alınarak saf su ile 100 mL'lik 5.0×10^{-2} M stok 1, çözeltisi hazırlandı. Ayrıca bu stoktan, 5.0×10^{-3} M stok 2 çözeltisi hazırlandı.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Stok Çözeltisi

Bakır nitratin stok çözeltisi 5.0×10^{-2} M konsantrasyonda hazırlandı. Bunun için 1.208 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzundan tartılıp 100 mL hacimli balonjojede suda çözöldü. 1.0×10^{-3} M konsantrasyonda Cu^{2+} çalışma çözeltisi deney zamanında 0.05 M stok çözeltisinden uygun olarak seyreltilerek hazırlandı.

Kuersetin Stok Çözeltisi

% 96'lık 100 mL mutlak etanol içinde 0.1691 g çözünmesiyle 5×10^{-4} M stok 1, çözeltisi ve ayrıca 2.5×10^{-3} M stok 2 çözeltisi hazırlandı.

Askorbik Asit Çözeltisi

Askorbik asit çözeltisi (stok 1: 2.5×10^{-3} M) 100 mL saf su içinde 0.044 gr çözünmesiyle her gün taze olarak hazırlandı. Ayrıca (stok 2: 2.5×10^{-6} M, stok 3: 1.0×10^{-5} M, stok 4: 4.0×10^{-5} M) çözeltileri hazırlandı.

Askorbil Palmitat Çözeltisinin Hazırlanması

Askorbil palmitat çözeltisi (stok 1: 2.5×10^{-3} M) % 96'lık 100 mL mutlak etanol içinde 0.1036 g çözünmesiyle hazırlandı. Ayrıca (stok 2: 2.5×10^{-6} M, stok 3: 1.0×10^{-5} M , stok 4: 4.0×10^{-5} M) çözeltileri hazırlandı.

α -Tokoferol Çözeltisinin Hazırlanması

α -Tokoferol çözeltisi (örneğin stok 1: 5.0×10^{-3} M) % 96'lık 100 mL mutlak etanol içinde 0.2153 g çözünmesiyle hazırlandı. Ayrıca (stok 2: 5.0×10^{-4} M, stok 3: 2.0×10^{-5} M) çözeltileri hazırlandı.

Troloks Çözeltisinin Hazırlanması

Troloks çözeltisi (stok 1: 2.0×10^{-3} M) % 75'lik 100 mL mutlak etanol içinde 0.05 g çözünmesiyle hazırlandı. Ayrıca (stok 2: 2.0×10^{-6} M, stok 3: 1.0×10^{-5} M , stok 4: 4.0×10^{-5} M) çözeltileri hazırlandı.

Hidrokinon Çözeltisinin Hazırlanması

Hidrokinon çözeltisi (stok 1: 2.5×10^{-3} M) % 75'lik 100 mL etanol içinde 0.0275 g çözünmesiyle hazırlandı. Ayrıca (stok 2: 2.5×10^{-6} M, stok 3: 1.0×10^{-5} M , stok 4: 4.0×10^{-5} M) çözeltileri hazırlandı.

TBHQ Çözeltisinin Hazırlanması

Tersiyerbütil hidrokinon çözeltisi (stok 1: 2.5×10^{-3} M) % 96'lık 100 mL mutlak etanol içinde 0.04155 g çözünmesiyle hazırlandı. Ayrıca (stok 2: 2.5×10^{-6} M, stok 3: 1.0×10^{-5} M , stok 4: 4.0×10^{-5} M) çözeltileri hazırlandı.

Gallik Asit Çözeltisinin Hazırlanması

Gallik asit çözeltisi (stok 1: 2.5×10^{-3} M) deiyonize su içinde 0.04704 g çözünmesiyle hazırlandı. Ayrıca (stok 2: 2.5×10^{-6} M, stok 3: 1.0×10^{-5} M , stok 4: 4.0×10^{-5} M) çözeltileri hazırlandı.

Propil Gallat Çözeltisinin Hazırlanması

Propil gallat çözeltisi (stok 1: 2.5×10^{-3} M) % 96'lık 100 mL mutlak etanol içinde 0.05305 g çözünmesiyle hazırlandı. Ayrıca (stok 2: 2.5×10^{-6} M, stok 3: 1.0×10^{-5} M , stok 4: 4.0×10^{-5} M) çözeltileri hazırlandı.

3.3.2 Fe(III)SCN Yöntemi İçin Hazırlanan Çözeltiler

% 75' lik Etil Alkol Çözeltisi

750 mL mutlak etil alkol ve 250 mL destile su karıştırıldı.

% 30' luk NH_4SCN Çözeltisi

30 g NH_4SCN tartılarak 100 mL'ye su ile tamamlandı.

% 3.5' lik HCl Çözeltisi

33.5 mL su üzerine 3.5 mL % 37'lik HCl ilave edilerek hazırlandı.

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisi

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan 0.099 g tartım alınıp % 3.5 lik HCl çözeltisi ile 25 mL'ye tamamlandı (Stok 1: 2.0×10^{-2} M).

3.3.3 TBA Yöntemi İçin Hazırlanan Çözeltiler

50 mM NaOH Çözeltisi

0.1 g NaOH 50 mL deiyonize suda çözünerek hazırlandı.

% 2.8'lik TCA Çözeltisi Hazırlanması

0.7 g TCA 25 mL deiyonize suda çözünerek hazırlandı.

% 1'lik TBA Çözeltisinin Hazırlanması

0.1 g TBA 10 mL 0.05 M NaOH çözeltisi içinde çözünerek günlük olarak hazırlandı.

3.4 Standart ve Örnek Çözeltilerin Hazırlanması

3.4.1 Birinci Bölüm Standart ve Örnek Çözeltilerin Hazırlanması

Stok linoleik asit emülsiyonu fosfat tampon içinde 0.02 M konsantrasyonda hazırlandı. Bakır nitratın stok çözeltisi 5.0×10^{-2} M konsantrasyonda hazırlandı. α -tokoferolden 2.0×10^{-5} M ve 5.0×10^{-4} M stok çözeltileri hazırlandı. 0.2 M fosfat tampon (pH 7 de) kullanıldı. 50 mL'lik bir çalışma çözeltisi 0.01 M linoleik asit, 80 mM fosfat tampon, 1 mM Cu^{2+} , 10-1000 μM konsantrasyon aralığında kuersetin ile, 6.0×10^{-7} M ile 1.0×10^{-5} M α -tokoferol varlığında, ve α -tokoferol olmadan, 250 mL lik erlemayerler içerisinde hazırlandı ve 37°C'de termostat ayarlı su banyosuna yerleştirildi {Deney düzeneği şekilde (Şekil 3.1) verilmiştir}. Örnek çözeltinin pH sı ölçüldü. İnkübasyon süresince, çözeltiyi oksijen ile doyurmak amacıyla kap içersinden bir hava akımı (akış hızı=60L/h) geçirildi. Hava, bir yıkama şişesinden geçirilerek su buharı ile doyuruldu. Reaksiyon hızı, oksijenin çözünme hızına kıyasla düşük olduğundan, reaksiyon süresince oksijen ile doyurulduğu göz önüne alındı.

3.4.1.1 { Cu(II) / AA / H₂O₂ / α-ToCH } Başlatıcılı Sistemler İçin Standart ve Örnek Çözeltilerin Hazırlanması

Standart 1: { LA+Cu(II) /AA / H₂O₂ } Sistem Çözeltisi

Bu çözelti 25 mL (Stok 0.02 M) LA + 20 mL (Stok 0.2 M) fosfat tampon (pH 7) + x =1 mL (stok 0.05 M) Cu(II) + y= 1 mL (stok 2.5x10⁻³ M) AA ya da, y=0.5 mL (stok 5.0x10⁻³ M) H₂O₂ + (5-(x+y)) mL mutlak etanol; toplam hacim =50 mL reaksiyon karışımı olarak hazırlandı.

Örnek 1: { LA+Cu(II) /AA / H₂O₂ + Tokoferol / Kuersetin } Sistem Çözeltisi

Bu çözelti 25 mL (Stok 0.02 M) LA + 20 mL (Stok 0.2 M) fosfat tampon (pH 7) + x =1 mL (stok 0.05 M) Cu(II) / y=1 mL (stok 2.5x10⁻³ M) AA ya da y=0.5 mL (stok 5.0x10⁻³ M) H₂O₂ + z mL (stok 2.5x10⁻³ M, 2.5x10⁻⁴ M, 2.0x10⁻⁵ M, 1.0x10⁻⁵ M, 5.0x10⁻⁴ M, 5.0x10⁻⁶ M) Tokoferol ya da z=1mL (stok 1: 2.5x10⁻³M, stok 2: 5.0x10⁻⁴ M) Kuersetin + (5-(x+y+z)) mL mutlak etanol; toplam hacim =50 mL reaksiyon karışımı olarak hazırlandı.

3.4.1.2 { Cu(II) /α-ToCH } Başlatıcılı Sistemler İçin Standart ve Örnek Çözeltilerin Hazırlanması

Standart 1: { LA+Cu(II)/ α-ToCH } Sistem Çözeltisi

Bu çözelti 25 mL (Stok 0.02 M) LA + 20 mL (Stok 0.2 M) fosfat tampon (pH 7) + x=1 mL (stok 0.05 M) Cu(II) / y mL (stok 5.0x10⁻⁴ M, 2.0x10⁻⁵ M) Tokoferol + (5-(x+y)) mL mutlak etanol; toplam hacim =50 mL reaksiyon karışımı olarak hazırlandı.

Örnek 1: { LA+Cu(II)/ α-ToCH +Kuersetin } Sistem Çözeltisi

Bu çözelti 25 mL (Stok 0.02 M) LA + 20 mL (Stok 0.2 M) fosfat tampon (pH 7) + x =1 mL (stok 0.05 M) Cu(II) / y mL (stok 5.0x10⁻⁴ M, 2.0x10⁻⁵ M) Tokoferol + ya da y=1 mL (stok 1: 2.5x10⁻³M, stok 2: 5.0x10⁻⁴ M) Kuersetin + (5-(x+y)) mL mutlak etanol; toplam hacim =50 mL reaksiyon karışımı olarak hazırlandı.

3.4.2 İkinci Bölüm Standart ve Örnek Çözelti Hazırlanması

50 mL'lik bir çalışma çözeltisi; 0.01 M linoleik asit emülsiyonu, 80 mM fosfat tampon, 1 mM Cu(II), 0.05-1.0 µM konsantrasyon aralığında hidrofilik antioksidanlar ya da bunların lipofilik analogları, 250 mL lik erlenmayer içerisinde hazırlandı ve 37°C da termostat ayarlı su banyosuna yerleştirildi. Örnek çözeltinin pH'ı ölçüldü. İnkübasyon

süresince, çözeltiyi oksijen ile doyumak amacıyla kap içersinden bir hava (akış hızı=60L/saat) geçirildi. Hava, bir yıkama şişesinden geçirilerek su buharı ile doyuruldu. Reaksiyon hızı, oksijenin çözünme hızına göre düşük olduğu için reaksiyon çözeltisinin oksijenle doyurulmuş olduğu kabul edildi (Ke ve Ackman [73], Ueda vd. [78]). Spektrofotometrik ölçümler için, inkübasyon boyunca farklı zaman aralıklarında 0.1 mL örnekler alındı.

Standart 1: { LA+Cu(II) } sistem çözeltisi

Bu çözelti 25 mL (Stok 0.02 M) LA + 20 mL (Stok 0.2 M) fosfat tampon (pH 7) + x=1mL (stok 0.05 M) Cu(II) + (5-x) mL mutlak etanol; toplam hacim =50 mL reaksiyon karışımı olarak hazırlandı.

Örnek 1: { LA+Cu(II) + Lipofilik / Hidrofilik Antioksidan } sistem çözeltisi

Bu çözelti 25 mL (Stok 0.02 M) LA + 20 mL (Stok 0.2 M) fosfat tampon (pH 7) + x=1mL (stok 0.05 M) Cu(II) + y mL (stok 2.5×10^{-6} M, 1.0×10^{-5} M, 4.0×10^{-5} M, 5.0×10^{-4} M, 2.5×10^{-3} M) Antioksidan + (5-(x+y)) mL mutlak etanol; toplam hacim =50 mL reaksiyon karışımı olarak hazırlandı.

3.5 Örnek Hazırlama ve Kinetik Ölçümler

Oksidasyon aynı anda çift deney yapılarak ve iki yöntemin paralel olarak uygulanması ile izlendi. Buna göre; aynı anda çalışma çözeltisinden çift numune alınarak hem Fe(III)-SCN yöntemi ve hem de TBA yöntemi uygulandı. Absorbanslar zamana karşı kaydedildi.

3.5.1 Lipit Hidroperoksitlerin Ölçümü

Oksidasyonun derecesi, yani peroksit değeri, ferrik tiyosiyanat yöntemi (Yen ve Hsieh [119], Lea [15], Mihaljevic [117], Yıldıoğan-Beker vd. [14]) kullanılarak spektrofotometrik olarak 500 nm’de ölçümler yapılarak saptandı. Bir tüpe sırasıyla % 75’lik 4.7 mL etanol, % 30’luk 0.1 mL amonyum tiyosiyanat, 0.1 mL inkübasyon örnek çözeltisi ve 0.1 mL % 3.5 HCl içinde hazırlanan 0.02 M demir(II)-klorür çözeltileri konuldu. Toplam 5 mL’lik karışım 3 dakika bekletildikten sonra, 500 nm’deki absorbansı yine içinde LA dışındaki tüm bileşenleri aynı oranda içeren 0,1 mL blank ile hazırlanmış ve 3 dakika bekletilmiş çözeltiye karşı okundu. Bütün çözeltiler günlük hazırlandı.

Linoleik asitin oksidasyonu boyunca oluşan hidroperoksitler, asidik demir(II) reaktifi ile reaksiyona girerek, Fe^{2+} nin, Fe^{3+} e okside olmasını sağlar. Son oluşan, SCN^- li kırmızı

renkli kompleks [yani $\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$] 500nm'de maksimum absorbansa sahiptir (Harvey ve Manning [126]). Böylece oksidasyon, zamana karşı absorbansın kaydedilmesiyle incelendi. Oksidasyon boyunca çift deney yapıldı. Örneğin (Linoleik asit+Cu(II)) içeren standart bir çözeltinin oksidasyonu, her biri sadece kuersetin ve kuersetin + α -tokoferol içeren benzer bir çözeltiyi kıyaslama ile izlendi. Demir(III)-tiyosiyanattan kaynaklanan absorbans değişimi, inkübasyon zamanının bir fonksiyonu olarak sigmoidal eğriler verdi (Özilgen ve Özilgen [121], Watanabe vd.[42]).

3.5.2 Malondialdehit Ölçümü

Linoleik asit emülsiyonunda malondialdehit olarak sembolize edilen sekonder oksidasyon ürünleri TBA metot ile tayin edilmiştir (Ohkawa vd. [120]). Bunun için saf su, 0.15 mL trikloroasetik asit (% 2,8'lik TCA) ve 0.1 mL tiyobarbütirik asit (% 1'lik TBA) reaktifi ile malondialdehit tayininde kullanıldı. Bütün çözeltiler günlük hazırlandı.

İnkübe edilen standart ve örnek çözeltilerinden belirli zaman aralıklarında, 0.1 mL örnek numunesi, tayin yapılmak üzere, 0.15 mL Trikloroasetik Asit (TCA, % 2,8'lik), 0.1 mL Tiyobarbütirik Asit (TBA, % 1'lik) ve 2,65 mL saf su içeren, test tüplerine, toplam hacim 3 mL olacak şekilde ilave edildi. Malondialdehit, aerobik koşullarda pH 3.4 de TBA ile 95°C da 30 dakika inkübasyon sonucu, pembe renkli bir kompleks oluşturur (Ohkawa vd.[120]). Bu nedenle standart ve örnek çözeltilerinin pH'ı ölçüldü. pH 3.4 olacak şekilde standart ve örnek tüplerine, belirlenen miktarlarda TCA ilavesi yapıldı. Karışım 20 dakika 95 °C'lik su banyosunda ısıtıldıktan sonra, oluşan pembe renkli MDA-TBA kompleksi, oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 532 nm dalga boyundaki absorbansı kontrol örneğe, [blank= 0.1 mL inkübasyon blanki + 0.15 mL % 2,8'lik TCA + 0.1 mL % 1'lik TBA + 2.65 mL saf su], karşı okundu.

3.6 Verilerin Kinetik Analizi

Bu çalışmanın deneysel verilerinin değerlendirilmesi, daha önceki çalışmamıza dayanmaktadır (Yıldıoğan-Beker vd. [14]). Buna göre Özilgen [121] ve Watanabe [42], hayvansal besinlerin, başlama, ilerleme ve sonlanma basamaklarını içeren, serbest radikal zincir temelli lipid oksidasyonunu açıklamak için, lojistik eşitlik ile ilişkilendirilmiş genel bir matematik model ileri sürmüşlerdir. Bu model ardışık otokatalitik lipid oksidasyon reaksiyonuna benzetilebilir. Oksidasyonda oluşan primer ya da sekonder

ürünlerin (hidroperoksitler ya da aldehitler) toplam konsantrasyonları, Fe(III)-tiyosiyanat ya da TBARS spektrofotometrik yöntemleri ile izlenenerek kaydedilen, absorbans değerleri $A_{500\text{ nm}}$ ya da $A_{532\text{ nm}}$ ile orantılıdır. Absorbans / zaman grafiklerinde, sigmoidal slojistik 1 model için uyumlu eğriler (korelasyon katsayısı R^2) elde edilmiştir. Bu eğrilerden yola çıkarak, yalancı birinci mertebe hız sabiti (k), (korelasyon katsayısı r^2) (2.45) no'lu eşitlik yardımıyla, $\ln((1-A)/A)$ 'nın inkübasyon zamanına (t) karşı, grafiğinden, ölçülen, A, absorbans üst sınırı 1.0 olarak ayarlanmak suretiyle, çizilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır (Yıldıoğan-Beker vd. [14]).

$$\ln\left(\frac{1-A_T}{A_T}\right) = \ln\left(\frac{1-A_0}{A_0}\right) - k \cdot t \quad (2.45)$$

Burada A_0 başlangıç absorbansı, A_T , t zamanında ölçülen absorbanstır (yani $A_{500\text{ nm}}$ ya da $A_{532\text{ nm}}$, sırasıyla; hidroperoksit ya da aldehitlerin toplam konsantrasyonu ile orantılıdır). Fe(III)-tiyosiyanat ve TBARS yöntemleri ile ölçülen, yalancı birinci mertebe hız sabitleri spesifik olarak, k_1 ve k_1' şeklinde adlandırılmışlardır {Çizelge (4.31 – 4.16) ve Çizelge (4.31 – 4.38)}.

Lipit peroksidasyonun yüzde inhibisyonu [%I] aşağıdaki eşitlikten hesaplandı:

$$\text{Yüzde İnhibisyon} = \left[\frac{(k_0 - k_1)}{k_0} \right] \times 100 \quad (2.46)$$

Burada k_0 , kontrol reaksiyonun birinci derece hız sabiti (yani, antioksidan yok iken); k_1 , örnek varlığındaki hız sabitidir (yani, antioksidan varlığında).

Spesifik inhibisyon yüzdesi (I_s), antioksidanın (AO) birim konsantrasyonu başına yüzde inhibisyon olarak tanımlanır, yani $I_s = 100 I / C_{AO}$. I_s parametresi daha önce yazarlar tarafından, askorbik asit ve linoleik asidin geçiş metal-iyon katalizli oksidasyonu üzerine, seçilmiş bakır ile kompleks veren asitlerin değişen inhibisyon etkilerini tanımlamak için, kullanılmıştır (İmer vd. 2008 [123], Akbıyık vd. [124], Yıldıoğan-Beker vd. [14], [122]). Spesifik inhibisyon, I_s , değerinin pozitif ya da negatif olmasına bağlı olarak, bir antioksidanın, linoleik asit peroksidasyonuna sırasıyla, antioksidan ya da prooksidan etki yaptığı saptanmıştır. Çizelge 4.13 de Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α -tokoferolün etkisi, farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında hesaplanmıştır. % İnibisyon (%I) ve spesifik % inhibisyon (% I_s) için örnek bir hesaplama aşağıda verilmiştir.

Hesaplama : Çizelge 4.13 ' de: $0.1 \times 10^{-6} M$ ToCH etkisi için (Fe(III)-SCN yöntem)

$$k_0 = 2.16 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1} \quad , \quad k_1 = 1.97 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$$

$$\% I = \left[\frac{(2.16 - 1.97)}{2.16} \right] \times 100 = 8.8 \quad \quad \% Is = \frac{8.80}{0.1 \times 10^{-6}} = 8.8 \times 10^7$$

Hesaplama: Çizelge 4.13' de : $0.1 \times 10^{-6} M$ ToCH etkisi için (TBA yöntem)

$$k_0 = 0.38 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1} \quad , \quad k_1' = 0.19 \times 10^{-2} \text{ dak}^{-1}$$

$$\% I = \left[\frac{(0.38 - 0.19)}{0.38} \right] \times 100 = 50 \quad \quad \% Is = \frac{50}{0.1 \times 10^{-6}} = 5.0 \times 10^8$$

3.7 İstatistiksel Analiz

Tanımlayıcı istatistiksel analizler, ortalama ve standart sapma hesaplamak için MICROCAL ORIGIN 8.0 (Origin Lab Corp., Northampton, MA, USA) kullanılarak gerçekleştirildi. Sonuçlar, ortalama $\pm$ standart sapma olarak belirtildi. Veriler, windows version 13 için SPSS software (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) kullanılarak değerlendirildi (Miller ve Miller[127]).

SONUÇ VE ÖNERİLER

LA'nın peroksidasyonuna, çeşitli bakır (II)-başlatıcı sistemlerin etkilerinin araştırılması için, daha önceki çalışmamızda olduğu gibi (Yıldıoğan-Beker vd. [14]), en kuvvetli prooksidan etkisinden dolayı, Cu(II) konsantrasyonu 1.0×10^{-3} M olarak seçildi (yani, LA/Cu(II) molar oranı = 10, [LA] : 1.0×10^{-2} M ve [Cu(II)] : 1.0×10^{-3} M). Cu(II), askorbik asit ile sadece düşük metal konsantrasyonlarında, bir prooksidan sistem oluşturduğu ve bakır konsantrasyonu arttırıldığında (Kanner vd. [128]), bakır(II)-askorbik asit sisteminin, koruyucu antioksidan üzerine bir stabilizasyon eylemi yapması nedeni ile, denemelerde bakır(II) / askorbik asit oranının özenle seçilmesi gerekti. Çünkü araştırmacılar, α -tokoferolün antioksidan etkisini değerlendirmek için, genellikle AA'yı, geçiş metali iyonları ile karşılaştırıldığında, 5-20 katını kullandılar. Bizim denemelerimizde de en kuvvetli prooksidan etkisi yüzünden, Cu(II) / AA molar oranı =20 olarak seçildi (yani, [Cu(II)] : 1.0×10^{-3} M; [AA]: 5.0×10^{-5} M) (Yıldıoğan-Beker vd.[14]). Oksidasyonun ilk iki saatinde hidroperoksit oluşum hızının, bozunma hızından daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Bondet vd. [110]).

Ayrıca farklı linoleik asit-bakır(II)- α -tokoferol sistemlerinde, prooksidan etkisi için, (denemelerden yararlanarak) α -tokoferol konsantrasyonları 0.6 ve 10 μ M olarak seçildi ve keza hidrojen peroksitin interferansından kaçınmak için de, en düşük prooksidan etkisi için, (yine denemelerden yararlanarak), bakır(II)-H₂O₂ sisteminde, hidrojen peroksit konsantrasyonu, 0.05 mM (yani 5×10^{-5} M) olarak seçildi.

Çalışmanın ikinci bölümünde, LA'nın peroksidasyonuna, Cu(II): 1.0×10^{-3} M varlığında, hidrofilik ve lipofilik antioksidanların etkileri araştırıldı. Seçilen hidrofilik antioksidanlar ve bunların lipofilik analoglarının, LA'nın oksidasyonunu önlemeleri ya da geriletmeleri ile polarite paradoksu ilişkisi araştırıldı.

4.1 Reaksiyon Mekanizmaları ve Hız Sabitleri

Bu çalışmada, ferrik tiyosiyanat ve MDA-TBA kompleksi nedeni ile olan, absorbans değişimleri, inkübasyon zamanının fonksiyonu olarak sigmoidal eğriler gösterdiler (Yıldıoğan-Beker vd. [14], Özilgen ve Özilgen, [121], Watanabe vd. [42]). Denemeler esnasında, lineer olmayan sigmoidal absorbans-zamana eğrileri, (2.45) eşitliği ile verilen regresyon fonksiyonuna, istatistiksel olarak, uygun bir hale getirildi. Çizelgelerde yer alan (R^2) değerleri, sigmoidal slojistik 1 model için ve (r^2) değerleri, ise (2.45) eşitliğine uygun doğruların regresyon katsayılarıdır.

Aşağıdaki otokatalitik (paralel ve ardışık) reaksiyonlar sonucunda, linoleik asit oksidasyonu sırasında, primer oksidasyon ürünleri olarak, hidroperoksitler, k_1 yalancı-birinci mertebe reaksiyon hız sabiti ile, ve sekonder ürünler olarak, aldehit ketonlar, k_1' hız sabiti ile, oluşurlar {Çizelge (4.13 – 4.16) ve Çizelge (4.31 – 4.38)}.



Reaksiyon hız sabitleri, k_1 ve k_1' , sigmoidal eğrilerin kullanılması ile (2.45) eşitliğinden, lipid peroksidasyonunun yüzde inhibisyonu, %I, ise (2.46) eşitliği yardımı ile hesaplanmıştır. TBA yöntemi ile bulunan hız sabitlerinin, (k_1'), Fe(III)-SCN yöntem ile bulunan hız sabitlerinden, (k_1), daha düşük bulunmasının nedeni, başlangıçta oluşan hidroperoksitlerinin, ardışık olarak, sekonder ürünlere (aldehit ve ketonlar) bozunması yüzündendir.

Spesifik inhibisyon yüzdesi, I_s , antioksidanın (AO) birim konsantrasyonu başına yüzde inhibisyon olarak tanımlanır, yani $I_s = 100 I / C_{AO}$ dir. Spesifik inhibisyon, I_s , değerinin pozitif ya da negatif olmasına bağlı olarak, bir antioksidanın, linoleik asit peroksidasyonuna sırasıyla, antioksidan etki mi yoksa prooksidan etki mi yaptığı saptanmıştır {Çizelge (4.13 – 4.16) ve Çizelge (4.31 – 4.38)}.

4. 2 Kinetik Bulgular ve Hız Sabitleri

4.2.1 Birinci Bölüm ile İlgili Bulgular ve Hız Sabitleri

Bu çalışmanın birinci bölümünde, linoleik asidin (LA) peroksidasyonu; sadece Cu(II) iyonu varlığı ve Cu(II)-askorbat, Cu(II)-tokoferol ve Cu(II)-H₂O₂ kombinasyonlarında, α -tokoferol (α -ToCH) ve kuersetin (QR) gibi potansiyel antioksidanlarla, havalandırılmış ve inkübe edilmiş emülsiyonlarda, 37°C ve pH 7 de, Fe (III)-tiyosiyanat ve TBARS yöntemleri ile araştırıldı. Oksidasyon sırasında, zamana karşı okunan absorbans değerleri ile çizilen sigmoidal eğriler, Şekil (4.1 - 4.12)' de ve (2.45) eşitliğinde hesaplanan hız sabitleri de Çizelge (4.1 – 4.16)' da gösterilmiştir.

4.2.1.1 { Linoleik Asit + Bakır(II) + α -Tokoferol } Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

Bu bölümde α -tokoferol'ün, Cu(II) sistemle indüklenmiş linoleik asit peroksidasyonuna etkileri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1.0x10⁻³ M Cu(II) ile indüklenmiş LA peroksidasyonunda, Fe(III)- SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerin ve TBARS yöntemi ile saptanan sekonder ürünlerin oluşumu, 0.1 ve 0.8 - 1.0 μ M tokoferol konsantrasyonlarında inhibe edildiler (antioksidan etki). 0.2- 0.6 μ M tokoferol konsantrasyonlarında ise reaksiyonu ilerlettiler (prooksidan etki) {Şekil 4.1(A, B) ve Çizelge (4.1 - 4.2)} . TBA metot ile bulunan reaksiyon hız sabitleri (k_1') değerleri, Fe(III)-SCN metot ile bulunan hız sabitleri (k_1) değerlerinden daha küçüktür. Çünkü başlangıçta oluşan hidroperoksitler ardışık olarak aldehit ve keton gibi sekonder ürünlere bozunurlar.

4.2.1.2 {Linoleik Asit + Bakır(II) + Askorbik Asit + α -Tokoferol} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

1.0x10⁻³ M Cu(II) ve 5x10⁻⁵ M AA ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)- SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerin ve TBARS yöntemi ile saptanan sekonder ürünlerin oluşumu, 0.1-0.4 μ M tokoferol konsantrasyonlarında inhibe edildiler (antioksidan etki). 0.6- 1.0 μ M tokoferol konsantrasyonlarında ise reaksiyonu ilerlettiler (prooksidan etki) {Şekil 4.2 (A, B) ve Çizelge(4.3 - 4.4) }. Bu sonuçlar, Cillard

vd.[3] in daha önceki sonuçları ile uyumludur. Cillard vd., özellikle α -tokoferolün, konsantrasyonu arttığında, hidrojen peroksit oluşumuna göre, antioksidan aktivitesinin, bir prooksidan aktiviteye dönüşebileceğini gösterdiler.

Tüm otokatalitik (paralel ve ardışık) reaksiyonları içeren, linoleik asitten sekonder ürünlerin oluşumu ve TBARS testleri, (Malondialdehit ile sembolize edilen: MDA), bu sekonder oksidasyon ürünlerinin bir ölçümüdür. TBARS testi, oksidatif hasarın bir işaretleyicisi olarak, geniş ölçüde kullanılmasına rağmen, hem de, diğer kaynaklardan da ortaya çıkabilecek renk dolayısı ile, (örneğin; bu çalışmada TBARS tüm örnekler için önemli bir başlangıç değerine sahipti, fakat 4 saatlik sınırlı ölçüm periyodu sırasında, daha sonradan çok az bir değişim gösterdi), halen spesifik olmayan bir test olarak kabul edilir (Halliwell ve Chirico [129], Bektaşoğlu vd. [130]). Sekonder oksidasyon ürünlerinin oluşumu, daha karışık bir mekanizma ile oluşmakta iken, böyle ürünler için, konsantrasyon –zaman arasında kesin bir korelasyon (bağıntı) ya yansıtılan stokiyometrik bir hız eşitliğini izlemesi zordur. Ferrik tiyosiyanat testi ile ölçülen, oluşan linoleik asit-türevleri, hidroperoksitler, primer oksidasyon reaksiyonlarının daha kolay ve bundan dolayı daha basit bir hız eşitliği ile, TBARS testlerindeki daha yüksek bir korelasyon katsayısı, (r^2), (1'e yakın) ile ifade edilebilir olduğunu gösterir (Çizelge 4.13).

4.2.1.3 { α -Tokoferol }'ün Antioksidan ve Prooksidan Aktivitesi

Çalışmanın bu kısmında, linoleik asidin peroksidasyonu, havalandırılmış ve inkübe edilmiş LA-emülsiyonlarında 37°C ve pH 7 de , α -tokoferol varlığında ve sadece Cu(II) varken ya da Cu(II)-askorbat (AA) sisteminde incelendi. Bu koşullarda α -tokoferol , konsantrasyonuna bağlı olarak, hem antioksidan hem de prooksidan etki gösterdi.

Bir antioksidan bileşik ile sağlanan lipit peroksidasyonunun relatif hız artışı (yani hız sabiti artışı), bir antioksidan bileşiğin, onun yokken ki durumu ile karşılaştırılması ile prooksidan aktivitenin ölçülmesi, daha önce yazarlar (Yıldıoğan-Beker vd. [14]) tarafından yayınlanmıştır. α -Tokoferolün antioksidan ya da prooksidan aktivitesi, α -tokoferol konsantrasyonuna karşılık yüzde inhibisyon olarak, {(Çizelge 4.13) ve (Şekil 4.3)}' de, kullanılan her iki yöntem ile (Fe(III)-SCN ve TBA) gösterilmiştir. Primer ve sekonder ürün oluşum hız sabitleri, α -tokoferol konsantrasyonlarından etkilendiler. {Sadece Cu(II)} li formülasyonun aksine, {Cu(II)-askorbat} kombinasyonu, genellikle düşük α -tokoferol konsantrasyonlarında, farklı antioksidan davranışa ve α -tokoferolün

yüksek konsantrasyonlarında hafif prooksidan davranışa, yol açmıştır (Şekil 4.3). Bu durum olasılıkla, α -tokoferolün askorbat ile α -tokoferoksil radikali üzerinden geri dönüşümü ile ilişkilidir. Lipit peroksidasyonu AA mevcut olduğu sürece, α -tokoferolün temizleme etkisi ile korunur (Scarpa vd. [131]) (pH 7 de, ilgili redoks çiftlerin, E° formal potansiyelleri; α -tokoferoksil $^{\bullet}$, H^+ / α -tokoferol : 0.500 V ve askorbat $^{\bullet}$, H^+ / askorbat $^-$: 0.282 V). Diğer taraftan, {sadece Cu(II)}li formülasyonlarda, pozitif inhibisyon % ile yansıtılan, α -tokoferolün antioksidan davranışı, bu bileşiğin daha yüksek konsantrasyonlarına gereksinim gösterir. (Şekil 4.3) çünkü ortamda onu rejenere edecek AA yoktur.

E vitamini (α -tokoferol) ile C vitamini (askorbik asit) arasındaki, bir serbest radikal etkileşimini, ilk kez doğrudan Packer vd. [132]) gözlemlediler. Önerileri doğrultusunda; iki vitamin sinerjistik olarak davranır, burada E vitamininin bir primer antioksidan olarak davranırken, çıkan E vitamini radikalinin (α -tokoferoksil) de, C vitamini ile reaksiyona girerek, E vitaminini rejener ettiği düşünülür. Daha sonra plazmada, serbest radikal stres esnasında, C vitamini ile E vitaminin etkileşimi ESR ölçümleri ile doğrulanmıştır (Sharma ve Buetner [133]). α -Tokoferol, membran ve lipoproteinlerdeki radikallerin temizlenmesinde, askorbik asitten daha etkilidir; askorbik asit, α -tokoferolü rejenere etmek için, çıkan α -tokoferoksil radikalini verimli bir şekilde indirger ve olasılıkla, α -tokoferoksil radikalleri ile indüklenmiş oksidasyon inhibe edilmiş olur (Niki vd. [134]). Mevcut bulgular, bu literatür raporları ile uyumludur.

4.2.1.4 {Linoleik Asit + Bakır(II) + Kuersetin} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

Çalışmanın bu bölümünde 1.0×10^{-3} M Cu(II) ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)-SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerinin oluşumu, 1.0 - 100 μ M kuersetin konsantrasyonlarında inhibe edildiler (antioksidan etki) {(Şekil 4.4) ve (Çizelge 4.5)}.

4.2.1.5 {Linoleik Asit + Bakır(II) + α -Tokoferol + Kuersetin} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

Bakır (II) (1.0×10^{-3} M) ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)-SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerinin oluşumu, kuersetin yokken, 0.6 ve 10 μ M tokoferol konsantrasyonlarında ilerletildi (prooksidan etki) (Çizelge 4.6). Oysa, 0.6 ve 10 μ M α -tokoferol ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)-SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerinin oluşumu, 10 ve 50 μ M kuersetin konsantrasyonları için artan bir şekilde inhibe edildiler (antioksidan etki) {(Şekil 4.5-4.6) ve Çizelge (4.6 , 4.14)}.

Cu(II)-sistem ile indüklenmiş linoleik asit peroksidasyonunda, kuersetinin antioksidan aktivitesi ve α -tokoferolün prooksidan aktivitesi, ve Cu(II)-ToCH sistemi ile indüklenmiş LA oksidasyonunda kuersetinin (Fe(III)-tiyosiyanat yöntemi ile ölçülen) antioksidan aktivitesi Şekil 4.6 ve Çizelge 4.14' de topluca gösterilmiştir. (pH 7 de, ilgili redoks çiftlerin, E° formal potansiyelleri; α -tokoferoksil $^{\bullet}$, H^+ / α -tokoferol : 0.500 V ve $^{\bullet}QH^+$, H^+ / QH_2^+ : 0.33 V olarak verilmiştir (Filipe vd. [27])). Buna göre kuersetinin tıpkı askorbik asit gibi, α -tokoferolü rejenere etme özelliği görülmektedir.

4.2.1.6 {Linoleik Asit + Bakır(II) + H_2O_2 } Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

Farklı hidrojen peroksit içeriklerinde, linoleik asit-bakır (II) sistemindeki çalışmalarda; Şekil {4.7(A, B), 4.8} ve Çizelge (4.7, 4.8 ve 4.15)' de görüldüğü gibi, 1.0×10^{-3} M Cu(II) ve 0.5, 0.1, 0.05 ve 1.0 mM H_2O_2 ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)-SCN metodu yardımı ile saptanan, primer oksidasyon ürünlerin ve TBARS yöntemi ile saptanan, sekonder ürünlerin oluşumu, 1mM H_2O_2 konsantrasyonunda inhibe edildi (antioksidan etki). 0.5, 0.1, 0.05 mM H_2O_2 konsantrasyonlarında ise reaksiyon ilerletildi (prooksidan etki). Hidrojen peroksitin antioksidan ve prooksidan etkileri toplu olarak Şekil 4.8 ve Çizelge 4.15 de gösterildi.

4.2.1.7 {Linoleik Asit + Bakır(II) + H_2O_2 + α -Tokoferol / Kuersetin} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

Bakır(II)- H_2O_2 sistemi ile indüklenen LA peroksidasyonunda, α -tokoferol ya da kuersetinin etkileri araştırmak için, hidrojen peroksit, (interferensinden kaçınmak için),

en düşük prooksidan etkisinin olduğu, 0.05 mM (yani 5×10^{-5} M) H_2O_2 konsantrasyonda kullanıldı.

1.0×10^{-3} M Cu(II) ve 5×10^{-5} M H_2O_2 ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)- SCN yöntemi yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerin ve TBARS yöntemi ile saptanan sekonder ürünlerin oluşumu, 0.2-1.0 μ M tokoferol konsantrasyonlarında inhibe edildiler (antioksidan etki) {Şekil 4.9 (A, B), 4.10} ve {Çizelge (4.9, 4.10)}. α -Tokoferol antioksidan aktivitesi ise, Çizelge 4.16'da gösterilmiştir. Aynı koşullarda kuersetin için, LA oksidasyonu 0.2-1.0 μ M kuersetin konsantrasyonlarında, (α -tokoferol'ün yaptığı inhibisyonundan) daha fazla inhibe edildiler {Şekil 4.11 (A,B), 4.12} ve {Çizelge 4.11, 4.12}. Cu(II)- H_2O_2 sistemi ile indüklenen LA peroksidasyonunda, kuersetinin {TBA ve Fe(III)-SCN metotlar ile saptanan} antioksidan aktivitesi de Çizelge 4.16' da verilmiştir.

4.2.2 İkinci Bölüm ile İlgili Kinetik Bulgular ve Hız Sabitleri

Bu çalışmanın ikinci bölümünde, LA nın peroksidasyonu, havalandırılmış ve inkübe edilmiş emülsiyonlarda 37°C ve pH 7 de, hem tek başına Cu(II) iyonu varlığında hem de Cu(II) iyonu- ve hidrofilik antioksidanlar [troloks (TR), askorbik asit (AA), hidrokinon (HQ), ve gallik asit], ve lipofilik analogları [α - tokoferol (α - ToCH), ascorbyl palmitate (AP), *tert*- butil hidrokinon (TBHQ), ve propil galat (PG)] ile ayrı ayrı, incelendi. Oksidasyon sırasında, zamana karşı okunan absorbans değerleri ile çizilen sigmoidal eğriler, Şekil {4.13 (A, B) - 4.20 (A, B)}' de ve (2.45) eşitliğinden hesaplanan hız sabitleri de, Çizelge (4.17 - 4.30)' da verilmiştir. Ayrıca, hidrofilik ve lipofilik antioksidan çiftlerin her birine ait aktivite sonuçları, % inhibisyon - konsantrasyon grafikleri içinde, Şekil (4.21- 4.24) ve Çizelge (4.31- 4.38)' de gösterilmiştir

4.2.2.1 {Linoleik Asit + Bakır(II) + Troloks / α -Tokoferol} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

(1.0×10^{-3} M) Cu(II) ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)- SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerin oluşumu, 0.05 – 1.6 μ M troloks konsantrasyon aralığında, artan_bir şekilde inhibe edilirken, (artan antioksidan etki), {Şekil 4.13 (A) ve Çizelge 4.17}, oysa, TBARS yöntemi ile saptanan sekonder ürünlerin oluşumu, aynı aralıkta, azalan bir şekilde inhibe edildiler (azalan antioksidan etki) {Şekil 4.13 (B) ve

Çizelge (4.18, 4.31) }. Verileri, çalışmanın I. Bölümünde Çizelge 4.1' de verilen α - tokoferol için; 1.0×10^{-3} M Cu(II) ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)- SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerin ve TBARS yöntemi ile saptanan sekonder ürünlerin oluşumu, 0.05, 0.1, 0.8 ve 1.6 μ M α -tokoferol konsantrasyonlarında inhibe edildiler (antioksidan etki) ve 0.2 ve 0.4 μ M tokoferol konsantrasyonlarında ise reaksiyonu ilerlettiler (prooksidan etki) {Şekil 4.14 (A, B)} ve {Çizelge 4.32 }. Çizelge 4.32' deki bazı değerler, (0.1, 0.2, 0.4 ve 0.8 μ M gibi), Çizelge 4.13' den alınmıştır.

4.2.2.2 {Linoleik Asit + Bakır(II) + Askorbik Asit / Askorbil Palmitat} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

1.0×10^{-3} M Cu(II) ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)- SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerin ve TBARS yöntemi ile saptanan sekonder ürünlerin oluşumu, 0.05 – 1.6 μ M askorbik asit konsantrasyon aralığında, inhibe edildiler, (antioksidan etki) {Şekil 4.15 (A, B)} ve Çizelge {(4.19 - 4.20) ve 4.33}. Keza askorbil palmitat da, aynı konsantrasyon aralığında, (0.05 – 1.6 μ M), LA oksidasyonunu inhibe etti (antioksidan etki) {Şekil 4.16 (A, B)} ve {Çizelge (4.21- 4.22) ve 4.34}.

4.2.2.3 {Linoleik Asit + Bakır(II) + Hidrokinon / Tert-bütildidrokinon} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

1.0×10^{-3} M Cu(II) ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)- SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerin ve TBARS yöntemi ile saptanan sekonder ürünlerin oluşumu, 0.05 – 1.6 μ M hidrokinon_konsantrasyon aralığında, artan bir şekilde inhibe edildiler (antioksidan etki) {Şekil 4.17 (A, B) ve Çizelge (4.23 - 4.24)}.

Aynı şekilde, *tert*-bütildidrokinon için, LA oksidasyonu 0.05 – 1.6 μ M *tert*-bütildidrokinon_konsantrasyon aralığında, azalan bir şekilde inhibe edildiler (antioksidan etki) { Şekil 4.18 (A, B) ve Çizelge (4.25 - 4.26)}.

4.2.2.4 {Linoleik Asit + Bakır(II) + Gallik Asit / Propil Galat} Emülsiyonlarında Peroksidasyon Çalışmaları

1.0×10^{-3} M Cu(II) ile indüklenmiş LA oksidasyonunda, Fe(III)- SCN metot yardımı ile saptanan primer oksidasyon ürünlerin ve TBARS yöntemi ile saptanan sekonder

ürünlerin oluşumu, 0.05 – 1.6 μ M gallik asit konsantrasyon aralığında, 1.6 μ M gallik asit konsantrasyonu dışında azalan, bir şekilde inhibe edildiler (antioksidan etki) {Şekil 4.19 (A, B) ve Çizelge (4.27 - 4.28)}.

Aynı şekilde, propil gallat da, LA oksidasyonunu 0.05 – 1.6 μ M propil gallat konsantrasyon aralığında, 1.6 μ M propil gallat konsantrasyonu dışında azalan, bir şekilde, inhibe ettiler (antioksidan etki) { Şekil 4.20 (A, B) ve Çizelge (4.29 - 4.30)}.

4.2.2.5 Polarite Paradoksu ve Hidrofilik / Lipofilik Antioksidanların Antioksidan Aktivitesi

Çalışmanın ikinci bölümünde araştırılan, her antioksidan serisine ait aktivite sonuçları Şekil (4.21–4.24)' de toplu olarak verilmiştir. Şekil 4.21, *troloks / α - tokoferol* çiftinin emülsifiye linoleik asit içerisindeki AO etkinliklerini göstermektedir. Primer oksidasyon ürünleri için, troloks AO aktivitesi, konsantrasyon artışı ile artmaktadır, oysa α - tokoferol için, 0.2 μ M konsantrasyona kadar, bunun tersi gözlenmiştir. Sekonder oksidasyon ürünleri için, troloks aktivitesi, artan konsantrasyon ile azalmakta, oysa α - tokoferol AO aktivitesi, 0.2 μ M konsantrasyona kadar azalma ve daha sonra artış göstermektedir. Askorbik asit / askorbil palmitat serisinden farklı olarak, polar troloks, apolar α -tokoferolden daha etkindir. Bu da, linoleik asitin primer oksidasyon ürünleri için, polarite paradoksu ile uyumlu olmadığını gösterir (Huang vd. [109]).

Linoleik asidin hem primer hem de sekonder oksidasyon ürünleri için, *askorbik asit / askorbil palmitat* serisinde (Şekil 4.22), askorbik asit, onun apolar analogu askorbil palmitat'dan, 0.4-1.6 μ M konsantrasyon aralığında, daha büyük AO aktivite gösterdi. Bu eğilim, polarite paradoksu teorisinin tahminleri ile uyumlu değildir (Porter [110]).

Linoleik asidin hem primer hem de sekonder oksidasyon ürünleri için, *hidrokinon / tert-bütil hidrokinon* serisinde (Şekil 4.23), *tert*-bütil hidrokinon, 0.05-0.2 μ M konsantrasyon aralığında, hidrokinon'dan daha büyük, ve 0.4-1.6 μ M konsantrasyon aralığında, hidrokinon'dan daha küçük, AO aktivite gösterdiler. Hidrokinon ya da *tert*-bütil hidrokinon konsantrasyonuna bağlı olarak, polarite paradoksu tahmini değişmiş olabilir.

Gallik asit / propil gallat çiftinde, propil galat, LA nın hem primer hem de sekonder oksidasyon ürünleri için, gallik asitten daha yüksek bir AO aktivite sergiledi (Şekil 4.24). Bu eğilim, polarite paradoksun öngörülleri ile uyum içindedir.

Çizelge 4.1 Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
0	7	0.23008	0.942	1.20786	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.929
	15	0.22030		1.26392		
	25	0.35351		0.60365		
	35	0.21096		1.31915		
	45	0.35231		0.60890		
	55	0.40533		0.38331		
	65	0.38274		0.47793		
	73	0.55021		-0.20152		
	82	0.51519		-0.06078		
	96	0.61938		-0.48692		
	105	0.70901		-0.89058		
	115	0.72216		-0.95520		
	123	0.62855		-0.52600		
	135	0.82540		-1.55337		
	148	0.74448		-1.06939		
	165	0.86022		-1.81712		
	173	0.94056		-2.76151		
	180	0.91774		-2.41203		
3×10^{-8}	8	0.29915	0.726	0.85135	$(0.68 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.756
	20	0.32082		0.75001		
	35	0.31413		0.78088		
	47	0.41743		0.33333		
	62	0.41559		0.34090		
	77	0.44954		0.20253		
	100	0.29500		0.87122		
	112	0.36645		0.54748		
	130	0.60477		-0.42538		
	145	0.42419		0.30559		
	168	0.60051		-0.40759		
	195	0.65415		-0.63733		
	210	0.61862		-0.48369		
5×10^{-8}	15	0.53441	0.903	0.13786	$(0.82 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.850
	25	0.54465		0.17908		
	35	0.63339		0.54679		
	45	0.61072		0.45034		
	60	0.62120		0.49464		
	75	0.73481		1.01917		
	105	0.74420		1.06791		
	120	0.69441		0.82082		
	135	0.78615		1.30187		
	150	0.87105		1.91027		
	165	0.82397		1.54348		
	180	0.86558		1.86243		
	195	0.86862		1.88881		
	210	0.82795		1.57117		
	225	0.89538		2.14691		
	240	0.84150		1.66943		

Çizelge 4.1 (Devam 1), Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} LA+ 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
1×10^{-7}	6	0.24700	0.967	1.11468	$(1.97 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.935
	15	0.27159		0.98657		
	24	0.35168		0.61166		
	33	0.32104		0.74899		
	60	0.53137		-0.12565		
	70	0.55726		-0.23005		
	77	0.57613		-0.30691		
	90	0.60698		-0.43464		
	98	0.60700		-0.43472		
	108	0.65208		-0.62819		
	120	0.66429		-0.68247		
	130	0.75927		-1.14868		
	143	0.74270		-1.06005		
	180	0.90456		-2.24895		
	188	0.95774		-3.12074		
2×10^{-7}	6	0.28264	0.965	0.93140	$(2.63 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.980
	15	0.35034		0.61755		
	24	0.36166		0.56817		
	33	0.44799		0.20879		
	43	0.45905		0.16417		
	60	0.55621		-0.22579		
	70	0.56617		-0.26624		
	78	0.69030		-0.80152		
	90	0.67710		-0.74048		
	98	0.77924		-1.26124		
	108	0.83875		-1.64896		
	120	0.88965		-2.08717		
	130	0.93356		-2.64271		
	155	0.94551		-2.85371		
3×10^{-7}	6	0.21808	0.906	1.27689	$(2.56 \pm 0.29) \times 10^{-2}$	0.833
	16	0.11272		2.06325		
	24	0.40458		0.38642		
	36	0.46227		0.15121		
	48	0.48436		0.06258		
	58	0.50961		-0.03844		
	67	0.42267		0.31182		
	76	0.59367		-0.37916		
	88	0.72414		-0.96509		
	97	0.72332		-0.96099		
	111	0.76917		-1.20363		
	120	0.75328		-1.11618		
	142	0.85463		-1.77139		
	155	0.87862		-1.97943		
	170	0.79472		-1.35361		
	178	0.96308		-3.26138		
	191	0.99253		-4.88936		

Çizelge 4.1 (Devam 2), Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} LA+ 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
4×10^{-7}	7	0.30428	0.930	0.82699	$(2.31 \pm 0.34) \times 10^{-2}$	0.821
	17	0.39994		0.40572		
	37	0.39227		0.43778		
	50	0.50377		-0.01508		
	59	0.58032		-0.32409		
	68	0.53022		-0.12103		
	77	0.64615		-0.60216		
	87	0.69281		-0.81329		
	98	0.70480		-0.87026		
	155	0.78974		-1.32336		
	179	0.98424		-4.13439		
6×10^{-7}	5	0.33622	0.888	0.68019	$(2.24 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	0.789
	14	0.03290		3.38083		
	21	0.33943		0.66584		
	30	0.39538		0.42475		
	41	0.43331		0.26836		
	51	0.43193		0.27398		
	59	0.43559		0.25908		
	73	0.48309		0.06767		
	84	0.56692		-0.26930		
	92	0.63602		-0.55813		
	108	0.75106		-1.10427		
	120	0.61151		-0.45366		
	135	0.80759		-1.43443		
	144	0.70998		-0.89529		
	154	0.83401		-1.61432		
	160	0.88835		-2.07400		
	168	0.88172		-2.00882		
	178	0.96862		-3.42970		
	183	0.90678		-2.27494		
8×10^{-7}	5	0.36501	0.884	0.55369	$(1.68 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	0.867
	14	0.33250		0.69690		
	22	0.45077		0.19756		
	42	0.59453		-0.38272		
	52	0.60449		-0.42421		
	60	0.59038		-0.36554		
	74	0.61418		-0.46492		
	85	0.66177		-0.67119		
	93	0.72866		-0.98783		
	109	0.76926		-1.20414		
	121	0.69674		-0.83182		
	135	0.88752		-2.06566		

Çizelge 4.1 (Devam 3), Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} LA+ 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
1×10^{-6}	5	0.27298	0.737	0.97956	$(1.17 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	0.704
	15	0.39907		0.40934		
	25	0.41726		0.33403		
	37	0.54937		-0.19813		
	50	0.54769		-0.19134		
	58	0.49265		0.02940		
	72	0.47678		0.09295		
	86	0.53656		-0.14650		
	96	0.51441		-0.05766		
	110	0.66425		-0.68229		
	121	0.51053		-0.04213		
	132	0.73300		-1.00990		
	146	0.67644		-0.73746		
	155	0.70206		-0.85713		
	165	0.88860		-2.07652		
1.6×10^{-6}	8	0.45811	0.888	0.16795	$(0.68 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.802
	20	0.37296		0.51954		
	35	0.49978		0.00088		
	47	0.48614		0.05545		
	62	0.57660		-0.30883		
	77	0.65870		-0.65751		
	100	0.60052		-0.40763		
	112	0.66181		-0.67137		
	130	0.77879		-1.25863		
	145	0.83961		-1.65533		
	168	0.86951		-1.89663		
	195	0.94533		-2.85022		
	210	0.87556		-1.95104		
1×10^{-5}	5	0.39136	0.872	0.44159	$(2.55 \pm 0.42) \times 10^{-2}$	0.734
	16	0.38428		0.47142		
	25	0.44727		0.21171		
	38	0.46947		0.12227		
	50	0.58916		-0.36049		
	58	0.56938		-0.27932		
	72	0.61711		-0.47730		
	87	0.67481		-0.73002		
	97	0.60023		-0.40642		
	110	0.55321		-0.21365		
	122	0.86677		-1.87270		
	133	0.86508		-1.85814		
	147	0.96850		-3.42576		
	155	0.98663		-4.30128		

Çizelge 4.1 (Devam 4), Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} LA+ 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	R^2
5×10^{-5}	2	0.37046	0.895	0.53024	$(1.59 \pm 0.18) \times 10^{-2}$	0.797
	13	0.13068		1.89496		
	23	0.28146		0.93723		
	31	0.33580		0.68207		
	40	0.28546		0.91754		
	48	0.43842		0.24758		
	59	0.37356		0.51697		
	74	0.47043		0.11842		
	89	0.35374		0.60264		
	99	0.47606		0.09583		
	114	0.42632		0.29688		
	131	0.62517		-0.51155		
	143	0.54441		-0.17811		
	154	0.54376		-0.17549		
	165	0.62675		-0.51830		
	182	0.84144		-1.66898		
	188	0.72666		-0.97774		
	197	0.92369		-2.49357		
	206	0.82351		-1.54031		
	215	0.95692		-3.10066		
	220	0.91438		-2.36833		
1×10^{-4}	3	0.28512	0.909	0.91921	$2.16 \pm 0.23) \times 10^{-2}$	0.830
	14	0.07701		2.48368		
	32	0.38229		0.47984		
	41	0.21055		1.32161		
	49	0.40505		0.38447		
	60	0.41125		0.35880		
	75	0.44513		0.22037		
	90	0.43795		0.24949		
	100	0.37000		0.53222		
	115	0.55810		-0.23345		
	132	0.70441		-0.86839		
	144	0.69553		-0.82610		
	155	0.74053		-1.04873		
	166	0.80970		-1.44806		
	183	0.91702		-2.40253		
	189	0.96244		-3.24353		
	198	0.87395		-1.93634		
	207	0.97807		-3.79773		

Çizelge 4.2 Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (TBA yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1'(\text{dak}^{-1})$	R^2
0	6	0.30886	0.874	0.80545	$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.849
	30	0.26096		1.04099		
	60	0.34670		0.63358		
	90	0.37778		0.49898		
	120	0.42644		0.29639		
	150	0.41116		0.35917		
	180	0.45128		0.19550		
	210	0.48697		0.05213		
	240	0.47161		0.11368		
5×10^{-8}	15	0.46453	0.555	0.14212	$(0.17 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.598
	25	0.43989		0.24161		
	45	0.47546		0.09824		
	60	0.46747		0.13030		
	75	0.43353		0.26746		
	120	0.48461		0.06158		
	150	0.47514		0.09952		
	180	0.49638		0.01448		
	195	0.56659		-0.26795		
	210	0.55204		-0.20892		
	240	0.51753		-0.07015		
1×10^{-7}	15	0.37119	0.711	0.52712	$(0.19 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.749
	30	0.40447		0.38687		
	45	0.39852		0.41164		
	60	0.39815		0.41318		
	78	0.41479		0.34419		
	95	0.44954		0.20253		
	115	0.42811		0.28957		
	180	0.45890		0.16477		
	220	0.44158		0.23475		
	245	0.52468		-0.09880		
2×10^{-7}	30	0.14496	0.776	1.77469	$(0.66 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.730
	60	0.16918		1.59145		
	90	0.38825		0.45467		
	150	0.43194		0.27394		
	180	0.40107		0.40101		
	210	0.40852		0.37009		
	240	0.41611		0.33876		
	255	0.46930		0.12296		
	275	0.56469		-0.26022		

Çizelge 4.2 (Devam 1) Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (TBA yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	R^2
3×10^{-7}	30	0.29455	0.876	0.87339	$(0.51 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.866
	60	0.30734		0.81259		
	100	0.33811		0.67173		
	120	0.40656		0.37821		
	150	0.47320		0.10730		
	170	0.52482		-0.09936		
	210	0.48294		0.06827		
	225	0.52633		-0.10542		
	240	0.51925		-0.07704		
4×10^{-7}	30	0.29715	0.897	0.86091	$(0.54 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.900
	60	0.26022		1.04483		
	90	0.35989		0.57584		
	120	0.39932		0.40830		
	150	0.44333		0.22766		
	180	0.43058		0.27949		
	210	0.50783		-0.03132		
	240	0.53901		-0.15636		
6×10^{-7}	45	0.27470	0.655	0.97091	$(0.42 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.707
	60	0.24057		1.14956		
	115	0.29483		0.87204		
	135	0.34425		0.64441		
	160	0.34080		0.65973		
	180	0.41772		0.33214		
	200	0.32606		0.72606		
	220	0.37324		0.51834		
8×10^{-7}	245	0.48980	0.780	0.04087	$(0.32 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.814
	8	0.35607		0.59246		
	60	0.32772		0.71852		
	120	0.44267		0.23033		
	180	0.44152		0.23499		
	210	0.47734		0.09070		
	240	0.53107		-0.12444		

Çizelge 4.2 (Devam 2) Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (TBA yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	R^2
1×10^{-6}	8	0.32590	0.455	0.72679	$(0.31 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	0.586
	30	0.43038		0.28030		
	120	0.41344		0.34976		
	150	0.54018		-0.16107		
	180	0.45868		0.16566		
	240	0.54097		-0.16425		
1.6×10^{-6}	15	0.46611	0.625	0.13577	$(0.25 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.632
	25	0.41659		0.33679		
	35	0.39226		0.43782		
	45	0.41428		0.34630		
	60	0.38246		0.47912		
	90	0.44289		0.22944		
	105	0.45742		0.17073		
	120	0.43307		0.26934		
	135	0.50692		-0.02768		
	150	0.42706		0.29386		
	165	0.45883		0.16505		
	180	0.50675		-0.02700		
	195	0.53337		-0.13368		
	225	0.53055		-0.12235		
	240	0.56801		-0.27374		

Çizelge 4.3 Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	R^2
0	14	0.38376	0.951	0.47362	$(2.81 \pm 0.24) \times 10^{-2}$	0.922
	25	0.36223		0.56570		
	38	0.45780		0.16920		
	42	0.42464		0.30375		
	50	0.46012		0.15986		
	58	0.59370		-0.37928		
	67	0.62552		-0.51304		
	76	0.68393		-0.77189		
	90	0.70525		-0.87242		
	105	0.90132		-2.21198		
	120	0.82855		-1.57539		
	126	0.91053		-2.32012		
	137	0.95064		-2.95800		
1×10^{-7}	5	0.13451	0.925	1.86166	$(1.91 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	0.911
	15	0.10780		2.11341		
	25	0.07375		2.53046		
	37	0.10040		2.19279		
	47	0.13919		1.82203		
	63	0.22687		1.22607		
	75	0.32866		0.71425		
	85	0.31703		0.76746		
	97	0.38653		0.46192		
	110	0.41761		0.33259		
	120	0.44392		0.22527		
	135	0.49847		0.00612		
	150	0.30788		0.81005		
	165	0.68298		-0.76750		
	175	0.61606		-0.47286		
	185	0.58281		-0.33432		
	195	0.80715		-1.43160		
	208	0.83036		-1.58818		
	220	0.76648		-1.18854		
	230	0.90830		-2.29305		
	240	0.93813		-2.71885		
2×10^{-7}	5	0.29606	0.933	0.86613	$(2.45 \pm 0.21) \times 10^{-2}$	0.916
	15	0.32991		0.70859		
	25	0.38329		0.47561		
	38	0.62235		-0.49953		
	48	0.54922		-0.19752		
	64	0.60398		-0.42208		
	76	0.82759		-1.56864		
	85	0.77761		-1.25179		
	98	0.76231		-1.16539		
	110	0.90939		-2.30621		
	120	0.90713		-2.27909		
	135	0.90306		-2.23170		
	150	0.91856		-2.42294		

Çizelge 4.3 (Devam 1) Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
3×10^{-7}	15	0.14169	0.945	1.80132	$(2.53 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	0.855
	25	0.24525		1.12411		
	35	0.24180		1.14284		
	45	0.13391		1.86682		
	55	0.25974		1.04732		
	65	0.25306		1.08236		
	79	0.34684		0.63296		
	96	0.44064		0.23857		
	107	0.45327		0.18748		
	119	0.50206		-0.00824		
	132	0.47360		0.10569		
	142	0.79062		-1.32867		
	150	0.80618		-1.42538		
	158	0.84161		-1.67026		
	165	0.83461		-1.61866		
	174	0.95990		-3.17545		
4×10^{-7}	5	0.29827	0.929	0.85555	$(2.76 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	0.913
	15	0.24264		1.13826		
	25	0.35944		0.57779		
	36	0.39297		0.43485		
	45	0.43034		0.28046		
	55	0.44692		0.21312		
	65	0.45323		0.18763		
	80	0.62725		-0.52044		
	97	0.84293		-1.68019		
	108	0.87476		-1.94372		
	132	0.89348		-2.12679		
6×10^{-7}	12	0.16225	0.935	1.64158	$(2.90 \pm 0.42) \times 10^{-2}$	0.836
	24	0.18590		1.47687		
	39	0.15096		1.72709		
	59	0.23269		1.19318		
	67	0.29596		0.86661		
	93	0.45390		0.18493		
	109	0.39212		0.43841		
	125	0.76820		-1.19818		
	139	0.74872		-1.09180		
	160	0.96018		-3.18275		

Çizelge 4.3 (Devam 2) Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
8×10^{-7}	13	0.50638	0.906	-0.02552	$(2.99 \pm 0.33) \times 10^{-2}$	0.883
	20	0.42285		0.31109		
	30	0.39647		0.42019		
	38	0.45291		0.18892		
	50	0.56195		-0.24908		
	60	0.59241		-0.37394		
	70	0.74062		-1.04919		
	85	0.81803		-1.50306		
	95	0.81599		-1.48941		
	108	0.95349		-3.02046		
	118	0.89007		-2.09146		
	130	0.95449		-3.04325		
1×10^{-6}	15	0.25188	0.962	1.08861	$(3.09 \pm 0.29) \times 10^{-2}$	0.911
	25	0.29950		0.84968		
	32	0.26927		0.99833		
	43	0.43442		0.26384		
	53	0.50830		-0.03320		
	63	0.49154		0.03384		
	73	0.53898		-0.15624		
	87	0.59000		-0.36397		
	102	0.78749		-1.30986		
	113	0.84568		-1.70111		
	125	0.83957		-1.65503		
	135	0.96184		-3.22706		

Çizelge 4.4 Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (k_1') değerleri (TBA yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	R^2
0	6	0.22883	0.819	1.21493	$(0.61 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.720
	30	0.21614		1.28830		
	60	0.20838		1.33472		
	90	0.40879		0.36897		
	120	0.47274		0.10915		
	150	0.50590		-0.02360		
	180	0.43491		0.26185		
	210	0.57600		-0.30637		
	240	0.52962		-0.11862		
	270	0.50752		-0.03008		
1×10^{-7}	15	0.50445	0.743	-0.01780	$(0.12 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.642
	75	0.57159		-0.28834		
	90	0.54171		-0.16723		
	165	0.57757		-0.31281		
	180	0.56580		-0.26474		
	210	0.57642		-0.30809		
	245	0.58748		-0.35356		
2×10^{-7}	17	0.50705	0.625	-0.02820	$(0.16 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.713
	40	0.45468		0.18178		
	180	0.54856		-0.19485		
	210	0.53497		-0.14011		
	240	0.58643		-0.34923		
	270	0.57709		-0.31084		
3×10^{-7}	30	0.37191	0.780	0.52403	$(0.50 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.800
	60	0.34031		0.66191		
	90	0.43061		0.27936		
	120	0.55044		-0.20245		
	165	0.53854		-0.15447		
	180	0.53239		-0.12974		
	195	0.50943		-0.03772		
	210	0.60100		-0.40963		
	245	0.61869		-0.48399		

Çizelge 4.4 (Devamı 1) Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (TBA yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	r^2
4×10^{-7}	17	0.45298	0.652	0.18864	$(0.58 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	0.710
	40	0.42602		0.29811		
	90	0.56421		-0.25827		
	120	0.63495		-0.55351		
	150	0.59231		-0.37352		
	180	0.57462		-0.30073		
	210	0.75318		-1.11564		
6×10^{-7}	15	0.50001	0.983	-0.00004	$(0.72 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.824
	30	0.55246		-0.21062		
	90	0.74922		-1.09446		
	150	0.76922		-1.20391		
	210	0.80346		-1.40806		
8×10^{-7}	15	0.43591	0.492	0.25778	$(0.74 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	0.621
	60	0.40247		0.39518		
	90	0.61686		-0.47624		
	210	0.60960		-0.44563		
	240	0.85180		-1.74879		
1×10^{-6}	15	0.63386	0.774	-0.54881	$(0.82 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	0.880
	30	0.62943		-0.52977		
	60	0.64102		-0.57979		
	90	0.78396		-1.28889		
	185	0.85953		-1.81139		

Çizelge 4.5 Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, (Fe(III)-SCN yöntemi)

Kuersetin (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
10^{-6}	9	0.47259	0.951	0.10975	$(1.45 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.922
	20	0.58506		-0.34358		
	36	0.60285		-0.41735		
	50	0.63475		-0.55265		
	66	0.72995		-0.99437		
	80	0.79516		-1.35631		
	93	0.83737		-1.63879		
	106	0.84825		-1.72094		
	123	0.82107		-1.52361		
	175	0.91139		-2.33073		
10^{-5}	9	0.43405	0.832	0.26535	$(1.24 \pm 0.19) \times 10^{-2}$	0.797
	14	0.31671		0.76893		
	24	0.38212		0.48056		
	33	0.46280		0.14908		
	51	0.54905		-0.19683		
	65	0.66667		-0.69316		
	75	0.68101		-0.75842		
	87	0.74167		-1.05467		
	105	0.62978		-0.53127		
	119	0.64431		-0.59412		
	152	0.83914		-1.65184		
	182	0.81041		-1.45268		
10^{-4}	10	0.23111	0.874	1.20205	$(1.11 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.755
	15	0.27321		0.97839		
	25	0.27912		0.94883		
	34	0.26611		1.01445		
	52	0.22956		1.21079		
	65	0.32683		0.72256		
	88	0.30435		0.82667		
	120	0.34730		0.63093		
	135	0.37604		0.50639		
	153	0.43976		0.24214		
	166	0.42726		0.29304		
	183	0.47307		0.10782		
	197	0.53186		-0.12761		
	213	0.80970		-1.44806		
	225	0.86806		-1.88391		
	241	0.83998		-1.65808		

Çizelge 4.6 Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 6×10^{-7} M ToCH } ve { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 1×10^{-5} M ToCH }'ün kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	Kuersetin (M)	t (dak.)	Abs.(A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1 (dak ⁻¹)
6×10^{-7}	1×10^{-5}	6	0.52239	0.827	-0.08962	$(1.21 \pm 0.19) \times 10^{-2}$
		15	0.55806		-0.23329	
		23	0.44509		0.22053	
		49	0.61624		-0.47362	
		56	0.70649		-0.87840	
		79	0.78124		-1.27291	
		96	0.78828		-1.31459	
		114	0.85146		-1.74610	
		125	0.75213		-1.11000	
		174	0.87283		-1.92622	
	5×10^{-5}	7	0.21446	0.938	1.29825	$(1.73 \pm 0.20) \times 10^{-2}$
		24	0.36010		0.57493	
		50	0.49118		0.03528	
		57	0.52816		-0.11276	
		65	0.48431		0.06278	
		81	0.58378		-0.33831	
		97	0.64410		-0.59320	
		115	0.80070		-1.39068	
		126	0.82811		-1.57229	
		145	0.77127		-1.21550	
1×10^{-5}	1×10^{-5}	6	0.43635	0.842	0.25599	$(1.64 \pm 0.24) \times 10^{-2}$
		16	0.41723		0.33416	
		26	0.48656		0.05377	
		45	0.54910		-0.19703	
		66	0.67724		-0.74112	
		78	0.59081		-0.36731	
		88	0.60068		-0.40830	
		100	0.61547		-0.47036	
		110	0.81816		-1.50393	
		118	0.86459		-1.85395	
		127	0.86854		-1.88811	
	5×10^{-5}	7	0.38058	0.828	0.48709	$(2.05 \pm 0.27) \times 10^{-2}$
		17	0.54076		-0.16340	
		27	0.57178		-0.28912	
		36	0.59445		-0.38239	
		46	0.59017		-0.36467	
		68	0.81842		-1.50568	
		80	0.75615		-1.13169	
		89	0.80013		-1.38711	
		101	0.65163		-0.62621	
		111	0.82821		-1.57299	
		119	0.94683		-2.87963	
		128	0.85769		-1.79623	
		138	0.93850		-2.72525	
		150	0.94271		-2.80063	

Çizelge 4.7 Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında $\{ 1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} \}$ 'in kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri (Fe(III)-SCN yöntemi)

H_2O_2 (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\text{Ln}((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
10^{-3}	8	0.51019	0.644	-0.04077	$(0.94 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	0.632
	20	0.35109		0.61425		
	45	0.68898		-0.79536		
	60	0.52023		-0.08096		
	90	0.65323		-0.63327		
	105	0.75414		-1.12082		
	120	0.77613		-1.24325		
	135	0.68891		-0.79503		
	150	0.84882		-1.72538		
	165	0.74864		-1.09137		
	180	0.77181		-1.21856		
5×10^{-4}	8	0.06145	0.917	2.72620	$(2.54 \pm 0.34) \times 10^{-2}$	0.876
	45	0.26163		1.03751		
	87	0.56923		-0.27871		
	100	0.75088		-1.10331		
	130	0.71633		-0.92633		
	145	0.71085		-0.89952		
	160	0.74506		-1.07244		
	175	0.93494		-2.66517		
	190	0.90514		-2.25569		
10^{-4}	8	0.25864	0.870	1.05305	$(2.40 \pm 0.33) \times 10^{-2}$	0.824
	20	0.21004		1.32468		
	35	0.20681		1.34426		
	45	0.40316		0.39232		
	60	0.43859		0.24689		
	75	0.67603		-0.73559		
	90	0.48775		0.04901		
	105	0.74467		-1.07038		
	120	0.78286		-1.28241		
	150	0.95521		-3.05995		
	165	0.75075		-1.10262		
	180	0.95204		-2.98824		
5×10^{-5}	9	0.14513	0.872	1.77332	$(2.30 \pm 0.30) \times 10^{-2}$	0.813
	30	0.17994		1.51675		
	45	0.35587		0.59334		
	55	0.37910		0.49337		
	65	0.36839		0.53913		
	77	0.53092		-0.12384		
	87	0.49703		0.01188		
	100	0.59580		-0.38800		
	115	0.79943		-1.38274		
	130	0.52627		-0.10518		
	145	0.73289		-1.00934		
	160	0.96427		-3.29538		
	175	0.82826		-1.57335		
	190	0.90692		-2.27659		

Çizelge 4.8 Farklı H_2O_2 konsantrasyonlarında $\{ 1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} \}$ 'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\text{Ln}((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, (TBA yöntemi)

H_2O_2 (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\text{Ln}((1-A)/A)$	$k_1' \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	r^2
10^{-3}	5	0.51180	0.611	-0.04721	$(0.13 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.649
	30	0.52940		-0.11774		
	60	0.49003		0.03989		
	150	0.58212		-0.33148		
	180	0.58195		-0.33078		
	240	0.59485		-0.38405		
	280	0.57675		-0.30945		
5×10^{-4}	5	0.33005	0.741	0.70796	$(0.49 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.786
	30	0.34359		0.64734		
	90	0.52305		-0.09227		
	126	0.49828		0.00688		
	180	0.46699		0.13223		
	210	0.66242		-0.67410		
	240	0.58035		-0.32421		
	280	0.67939		-0.75097		
10^{-4}	20	0.33319	0.757	0.69379	$(0.45 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.780
	90	0.48517		0.05934		
	120	0.49043		0.03829		
	150	0.46870		0.12536		
	210	0.56580		-0.26474		
5×10^{-5}	20	0.33079	0.906	0.70461	$(0.41 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.932
	120	0.45893		0.16465		
	150	0.49468		0.02128		
	180	0.47396		0.10425		
	270	0.59116		-0.36876		

Çizelge 4.9 Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H₂O₂ }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, (Fe(III)-SCN yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
2×10^{-7}	5	0.05615	0.805	2.82199	$(1.22 \pm 0.23) \times 10^{-2}$	0.799
	30	0.22927		1.21244		
	68	0.26322		1.02930		
	125	0.34146		0.65679		
	140	0.52727		-0.10919		
	170	0.38907		0.45122		
	200	0.50556		-0.02224		
	240	0.70576		-0.87488		
4×10^{-7}	5	0.06248	0.830	2.70846	$(1.26 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	0.746
	30	0.25477		1.07333		
	55	0.42641		0.29651		
	68	0.31588		0.77277		
	106	0.40254		0.39489		
	125	0.53488		-0.13975		
	140	0.62793		-0.52335		
	155	0.58684		-0.35092		
	170	0.56727		-0.27072		
	185	0.75954		-1.15016		
	200	0.56272		-0.25221		
	240	0.72526		-0.97071		
8×10^{-7}	15	0.06986	0.814	2.58878	$(1.31 \pm 0.29) \times 10^{-2}$	0.743
	30	0.31622		0.77119		
	110	0.50762		-0.03048		
	140	0.47679		0.09291		
	170	0.60004		-0.40563		
	185	0.74534		-1.07391		
	205	0.59876		-0.40030		
	220	0.68390		-0.77175		
1×10^{-6}	15	0.16417	0.913	1.62752	$(1.63 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	0.914
	30	0.39168		0.44026		
	55	0.42476		0.30326		
	110	0.52126		-0.08509		
	125	0.66013		-0.66387		
	140	0.58657		-0.34980		
	160	0.76811		-1.19767		
	170	0.76340		-1.17141		
	185	0.85883		-1.80561		
	220	0.90932		-2.30536		

Çizelge 4.10 Farklı α -tokoferol konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H₂O₂ }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, (TBA yöntemi)

α -Tokoferol (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak ⁻¹)	R^2
2×10^{-7}	6	0.23019	0.753	1.20724	$(0.28 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.782
	30	0.24367		1.13266		
	60	0.23134		1.20076		
	90	0.27739		0.95745		
	120	0.33362		0.69186		
	150	0.29392		0.87642		
	210	0.36819		0.53999		
	240	0.33879		0.66869		
4×10^{-7}	6	0.20434	0.473	1.35939	$(0.31 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	0.572
	60	0.29673		0.86292		
	90	0.30053		0.84478		
	120	0.32697		0.72192		
	180	0.26318		1.02951		
	210	0.36643		0.54756		
	240	0.41807		0.33070		
8×10^{-7}	15	0.28828	0.398	0.90375	$(0.32 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	0.532
	120	0.36920		0.53565		
	150	0.33216		0.69843		
	180	0.36022		0.57441		
	220	0.37682		0.50307		
	240	0.52138		-0.08557		
1×10^{-6}	30	0.27269	0.448	0.98102	$(0.40 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	0.540
	90	0.23216		1.19616		
	120	0.36014		0.57476		
	150	0.28877		0.90137		
	180	0.41003		0.36384		
	240	0.42915		0.28532		

Çizelge 4.11 Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H_2O_2 }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, (Fe(III)-SCN yöntemi)

Kuersetin (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	R^2
2×10^{-7}	15	0.70751	0.800	-0.88332	$(0.40 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.748
	25	0.67369		-0.72492		
	35	0.68689		-0.78562		
	45	0.78251		-1.28035		
	60	0.76078		-1.15696		
	75	0.77325		-1.22675		
	90	0.78812		-1.31363		
	105	0.80337		-1.40749		
	120	0.82696		-1.56423		
	135	0.77174		-1.21816		
	150	0.82902		-1.57870		
	165	0.81443		-1.47906		
	180	0.86353		-1.84492		
	210	0.82736		-1.56703		
	225	0.83818		-1.64475		
	240	0.85406		-1.76681		
4×10^{-7}	25	0.70193	0.574	-0.85651	$(0.48 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.646
	35	0.60365		-0.42070		
	75	0.74209		-1.05686		
	105	0.78419		-1.29025		
	120	0.74609		-1.07787		
	165	0.81798		-1.50272		
	195	0.79684		-1.36666		
8×10^{-7}	35	0.53145	0.850	-0.12597	$(0.62 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	0.701
	45	0.61254		-0.45800		
	75	0.73619		-1.02626		
	105	0.76004		-1.15290		
	135	0.71157		-0.90302		
	165	0.82994		-1.58520		
	180	0.79349		-1.34609		
	195	0.83631		-1.63102		
	210	0.82809		-1.57215		
	225	0.77833		-1.25596		
1×10^{-6}	35	0.56206	0.781	-0.24953	$(0.46 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.717
	45	0.61702		-0.47692		
	75	0.70412		-0.86699		
	90	0.67780		-0.74368		
	105	0.66316		-0.67741		
	135	0.72948		-0.99199		
	165	0.71972		-0.94307		
	180	0.79906		-1.38043		
	225	0.75621		-1.13201		

Çizelge 4.12 Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H_2O_2 }'nın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, (TBA yöntemi)

Kuersetin (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	r^2
2×10^{-7}	15	0.48439	0.669	0.06246	$(0.17 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.691
	25	0.49714		0.01144		
	35	0.46193		0.15258		
	45	0.46886		0.12472		
	60	0.49490		0.02040		
	75	0.50851		-0.03404		
	90	0.50907		-0.03628		
	105	0.49940		0.00240		
	120	0.54372		-0.17533		
	135	0.52481		-0.09932		
	165	0.50115		-0.00460		
	180	0.55042		-0.20237		
	210	0.52268		-0.09078		
	225	0.58933		-0.36120		
	240	0.57627		-0.30748		
4×10^{-7}	15	0.44727	0.782	0.21171	$(0.22 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.798
	35	0.45600		0.17647		
	45	0.42603		0.29807		
	60	0.47599		0.09611		
	75	0.50477		-0.01908		
	105	0.48017		0.07936		
	120	0.49153		0.03388		
	135	0.52647		-0.10598		
	180	0.54033		-0.16167		
	210	0.53101		-0.12420		
	225	0.59064		-0.36661		
	240	0.54463		-0.17900		
8×10^{-7}	15	0.38310	0.774	0.47641	$(0.24 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.760
	25	0.37227		0.52249		
	35	0.35548		0.59504		
	45	0.33851		0.66994		
	60	0.38986		0.44790		
	75	0.35356		0.60343		
	90	0.35616		0.59207		
	105	0.37997		0.48968		
	120	0.39466		0.42777		
	135	0.37360		0.51680		
	165	0.41635		0.33777		
	180	0.42311		0.31002		
	195	0.44928		0.20358		
	210	0.45530		0.17928		
	225	0.49339		0.02644		
	240	0.49413		0.02348		

Çizelge 4.12 (Devamı 1) Farklı Kuersetin konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H_2O_2 }'nin kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, (TBA yöntemi)

Kuersetin (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak ⁻¹)	r^2
1×10^{-6}	15	0.36732	0.606	0.54373	$(0.20 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.635
	35	0.40123		0.40034		
	60	0.36531		0.55239		
	90	0.34507		0.64078		
	105	0.39454		0.42827		
	135	0.43732		0.25205		
	150	0.39347		0.43275		
	180	0.45567		0.17779		
	195	0.48711		0.05157		
	210	0.44728		0.21167		
	225	0.44797		0.20888		
	240	0.46623		0.13529		

Çizelge 4.13 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α -tokoferolün etkisi. Farklı α -tokoferol içeriklerinde, $\{ 1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} \}$ ve $\{ 1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 5 \times 10^{-5} \text{ M AA} \}$ sistemleri ile kinetik çalışmalar.

	LA/Cu(II)	Cu(II)/AA	α -Tokoferol (μM)	Fe(III)-SCN			TBARS		
				$k_1 \pm S_k$ (dak^{-1})	(%) İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k$ (dak^{-1})	(%) İnhibisyon	(%) I_s
1x10 ⁻² M LA + 1x10 ⁻³ M Cu(II)	10	0	0	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-	-	$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	-	-
			0.1	$(1.97 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	8.80	8.8×10^7	$(0.19 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	50.0	5.0×10^8
			0.2	$(2.63 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-21.8	-1.1×10^8	$(0.66 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-73.7	-3.7×10^8
			0.3	$(2.56 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-18.5	-6.2×10^7	$(0.51 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	-34.2	-1.1×10^8
			0.4	$(2.31 \pm 0.34) \times 10^{-2}$	-6.94	-1.7×10^7	$(0.54 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	-42.1	-1.0×10^8
			0.6	$(2.24 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	-3.70	-6.2×10^6	$(0.42 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	-10.5	-1.8×10^7
			0.8	$(1.68 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	22.2	2.8×10^7	$(0.32 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	15.8	2.0×10^7
			1.0	$(1.17 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	45.8	4.6×10^7	$(0.31 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	18.4	1.8×10^7
1x10 ⁻² M LA + 1x10 ⁻³ M Cu(II) + 5x10 ⁻⁵ M AA	10	20	0	$(2.81 \pm 0.23) \times 10^{-2}$	-	-	$(0.61 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	-	-
			0.1	$(1.91 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	32.0	3.2×10^8	$(0.12 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	80.3	8.0×10^8
			0.2	$(2.45 \pm 0.21) \times 10^{-2}$	12.8	6.4×10^7	$(0.16 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	73.8	3.7×10^8
			0.3	$(2.53 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	9.96	3.3×10^7	$(0.50 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	18.0	6.0×10^7
			0.4	$(2.76 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	1.78	4.4×10^6	$(0.58 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	4.92	1.2×10^7
			0.6	$(2.90 \pm 0.42) \times 10^{-2}$	-3.20	-5.3×10^6	$(0.72 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	-18.0	-3.0×10^7
			0.8	$(2.99 \pm 0.32) \times 10^{-2}$	-6.40	-8.0×10^6	$(0.74 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	-21.3	-2.7×10^7
			1.0	$(3.09 \pm 0.29) \times 10^{-2}$	-9.96	-1.0×10^7	$(0.82 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	-34.4	-3.4×10^7

Çizelge 4.14 Linoleik asitten oluşan primer oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α -tokoferol ve kuersetinin etkisi. Farklı α -tokoferol ve kuersetin içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemleri ile kinetik çalışmalar. [LA/Cu(II) =10].
(Fe(III)-SCN yöntem) (* Değerleri Çizelge 4.13' den alınmıştır)

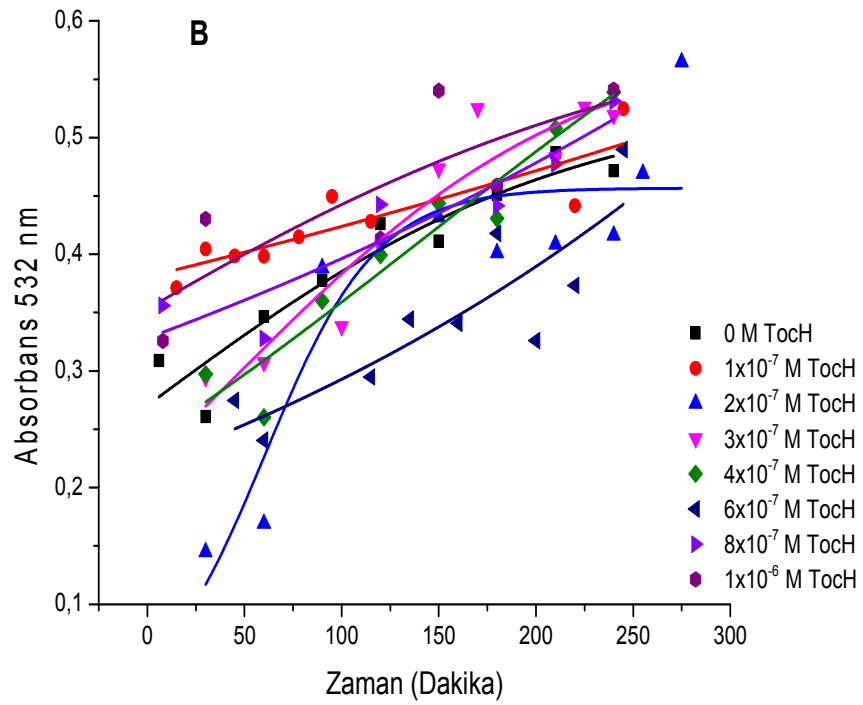
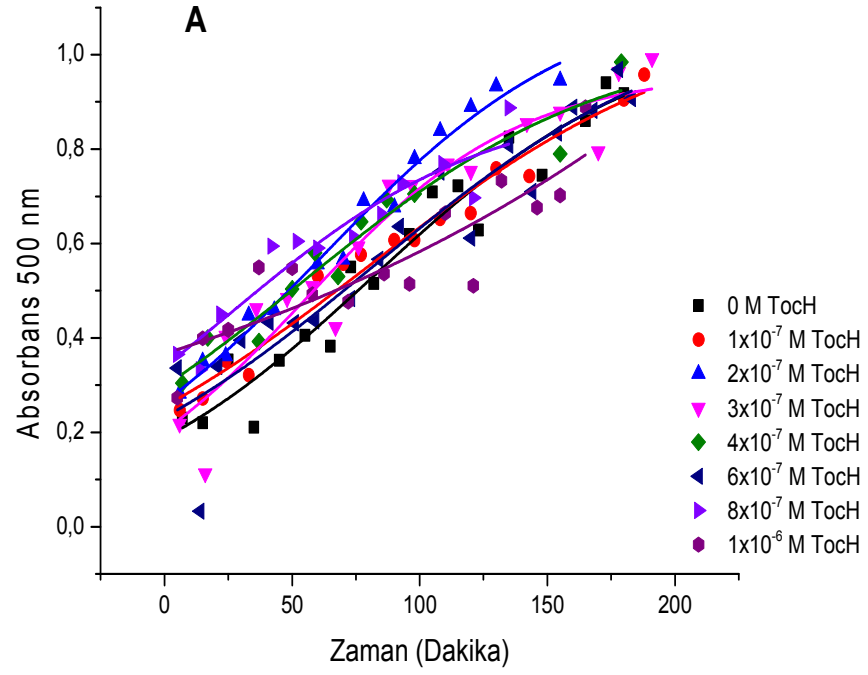
	Cu(II) /QR	Tokoferol (μ M)	Kuersetin (QR) (μ M)	$k_2 \pm S_x$ (dak ⁻¹) Fe(III)-SCN	r^2	(%) İnhibisyon	(%) I_2
1x10 ⁻² M LA + 1x10 ⁻³ M Cu(II)		0	0*	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0,929	.*	.*
	1000		1	$(1.45 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.922	32.9	3.3×10^7
	100		10	$(1.24 \pm 0.19) \times 10^{-2}$	0.797	42.6	4.3×10^6
	10		100	$(1.11 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.755	48.6	4.9×10^5
		0.6	0*	$(2.24 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	0.789	-3.70*	-6.1×10^6
	100		10	$(1.21 \pm 0.19) \times 10^{-2}$	0.817	46.0	4.6×10^6
	20		50	$(1.73 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	0.879	22.8	4.6×10^5
		10	0*	$(2.54 \pm 0.42) \times 10^{-2}$	0.734	-17.6*	-1.76×10^6
	100		10	$(1.64 \pm 0.24) \times 10^{-2}$	0.807	35.4	3.5×10^6
	20		50	$(2.05 \pm 0.27) \times 10^{-2}$	0.809	19.3	3.9×10^5

Çizelge 4.15 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, *hidrojen peroksitin* etkisi. Farklı *hidrojen peroksit* içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemleri ile kinetik çalışmalar

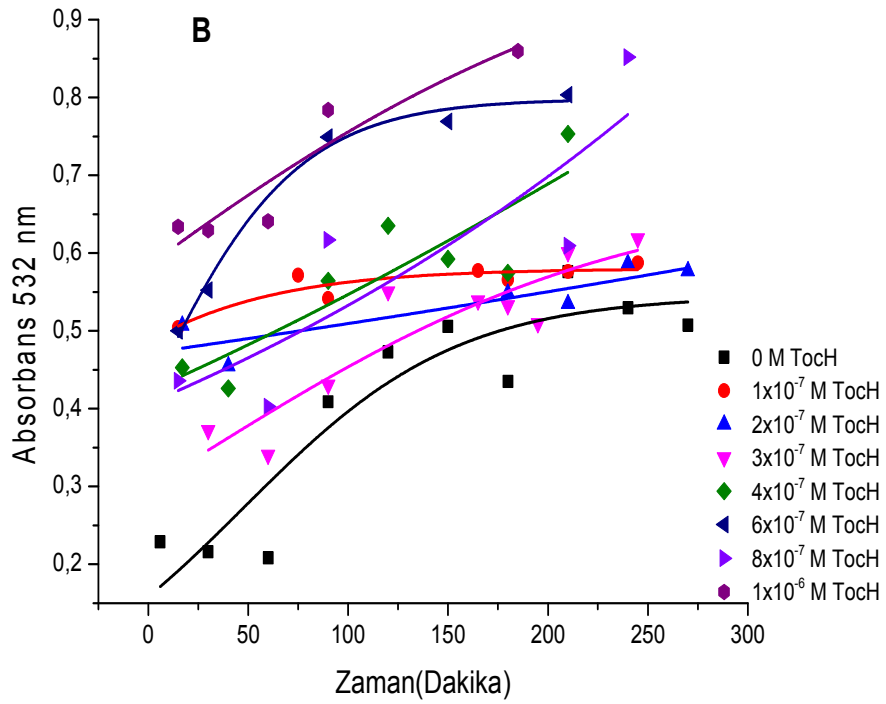
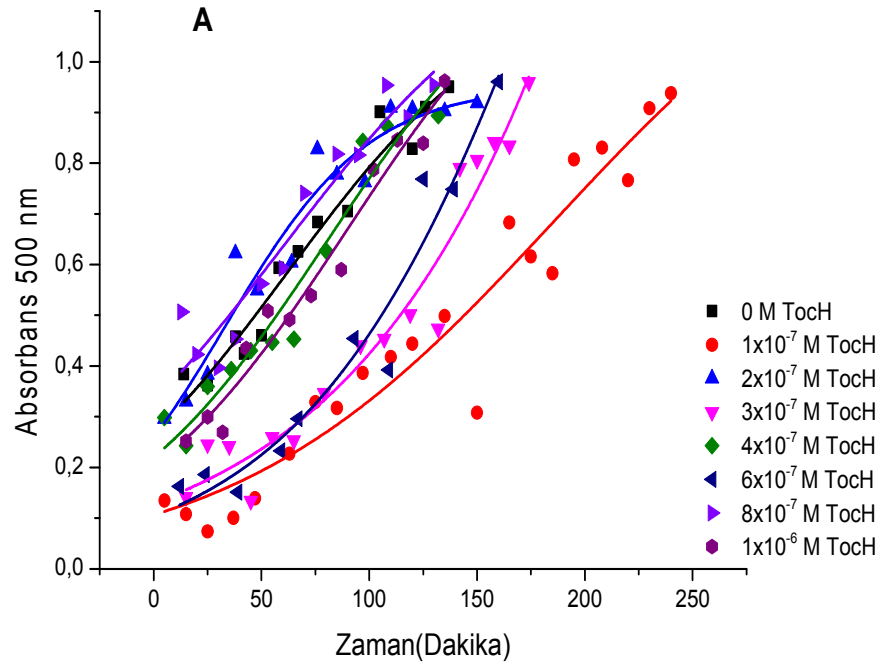
	LA/Cu(II)	Cu(II)/ H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ (10 ³ M)	$k_1 \pm S_k$ (dak ⁻¹) Fe(III)-SCN	r ²	(%) İnhibisyon	(%) I _s	$k_1' \pm S_k$ (dak ⁻¹) TBARS	r ²	(%) İnhibisyon	(%) I _s
1x10 ⁻² M LA + 1x10 ⁻³ M Cu(II)	10	-	0	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.929	-	-	$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.849	-	-
		1	1.0	$(0.94 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	0.632	56.5	5.6×10^4	$(0.13 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.649	65.8	6.6×10^4
		2	0.5	$(2.54 \pm 0.34) \times 10^{-2}$	0.876	-17.6	-3.5×10^4	$(0.49 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.786	-29.0	-5.8×10^4
		10	0.1	$(2.40 \pm 0.33) \times 10^{-2}$	0.824	-11.1	-1.1×10^5	$(0.45 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.780	-18.4	-1.8×10^5
		20	0.05	$(2.30 \pm 0.30) \times 10^{-2}$	0.813	-6.48	-1.3×10^5	$(0.41 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.932	-7.89	-1.6×10^5

Çizelge 4.16 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α -tokoferol ve kuersetin'in etkileri $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ hidrojen peroksit içinde, $(1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{O}_2)$ sistemi ile kinetik çalışmalar

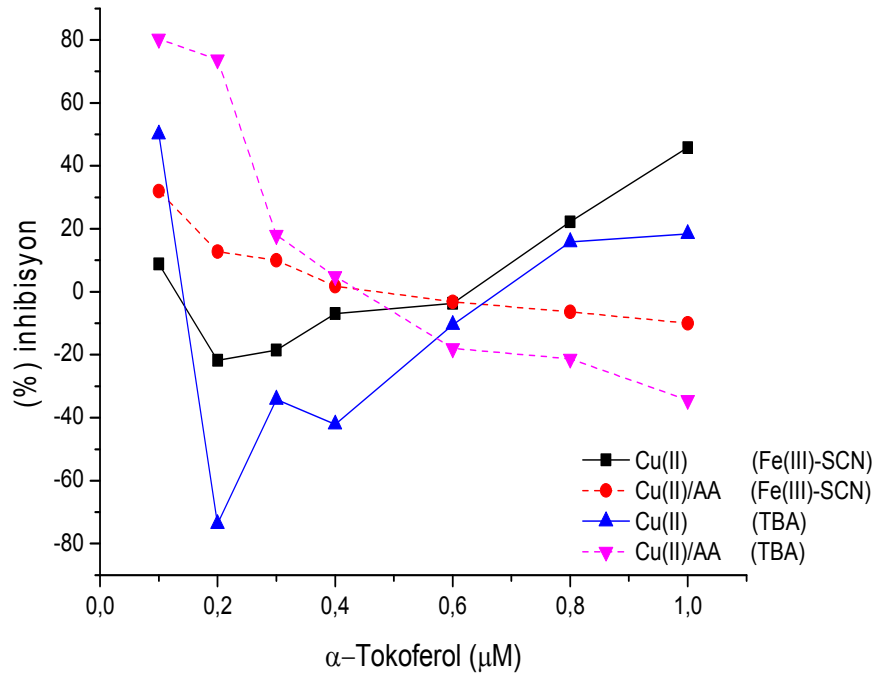
	LA/Cu(II)	Cu(II)/H ₂ O ₂	α -Tokoferol (μM)	$k_1 \pm S_k$ (dak ⁻¹) Fe(III)-SCN	r ²	(%) İnhibisyon	(%) I _s	$k_1' \pm S_k$ (dak ⁻¹) TBARS	r ²	(%) İnhibisyon	(%) I _s
$1 \times 10^{-2} \text{ M LA}$ + $1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}$ + $5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{O}_2$	10	20	0	$(2.30 \pm 0.30) \times 10^{-2}$	0.813	-	-	$(0.41 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.932	-	-
			0.2	$(1.22 \pm 0.23) \times 10^{-2}$	0.799	47.0	2.3×10^8	$(0.28 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.782	31.7	1.6×10^8
			0.4	$(1.26 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	0.746	45.2	1.1×10^8	$(0.31 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	0.572	24.4	6.1×10^7
			0.8	$(1.31 \pm 0.29) \times 10^{-2}$	0.743	43.0	5.4×10^7	$(0.32 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	0.532	22.0	2.7×10^7
			1.0	$(1.63 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	0.914	29.1	2.9×10^7	$(0.40 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	0.540	2.44	2.4×10^6
			Kuersetin (μM)								
			0	$(2.30 \pm 0.30) \times 10^{-2}$	0.813	-	-	$(0.41 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.932	-	-
			0.2	$(0.40 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.748	82.6	4.1×10^8	$(0.17 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.691	58.5	2.9×10^8
			0.4	$(0.48 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.646	79.1	2.0×10^8	$(0.22 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.798	46.3	1.2×10^8
			0.8	$(0.62 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	0.700	73.0	9.1×10^7	$(0.24 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.760	41.5	5.2×10^7
			1.0	$(0.46 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.717	80.0	8.0×10^7	$(0.20 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.635	51.2	5.1×10^7



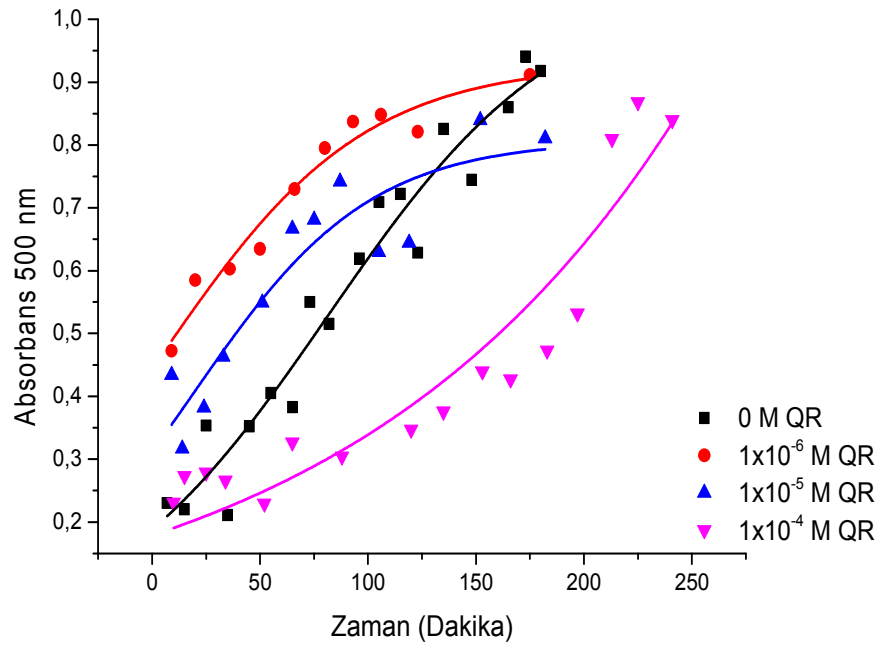
Şekil 4. 1 (A, B) Farklı α -tokoferol içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2}$ M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) $\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



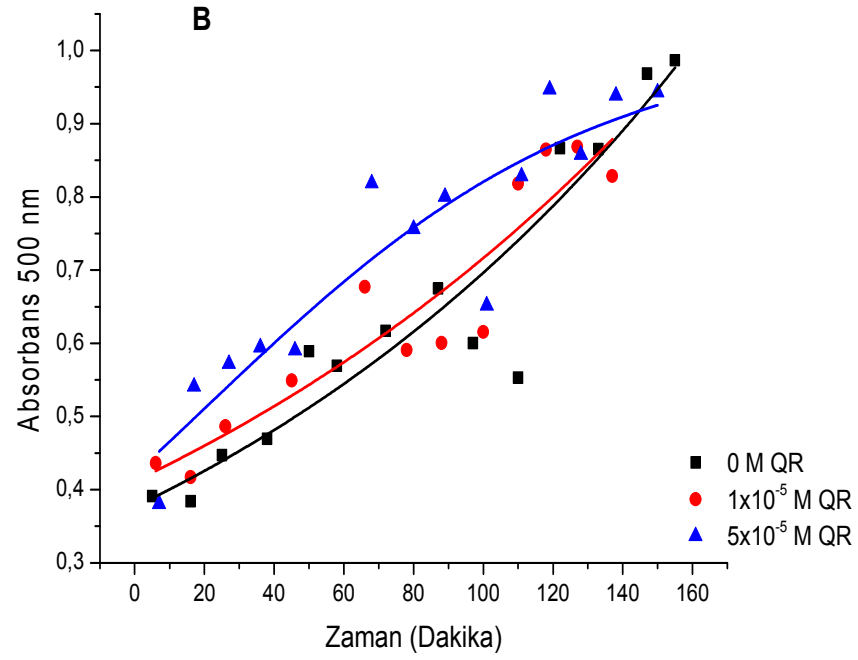
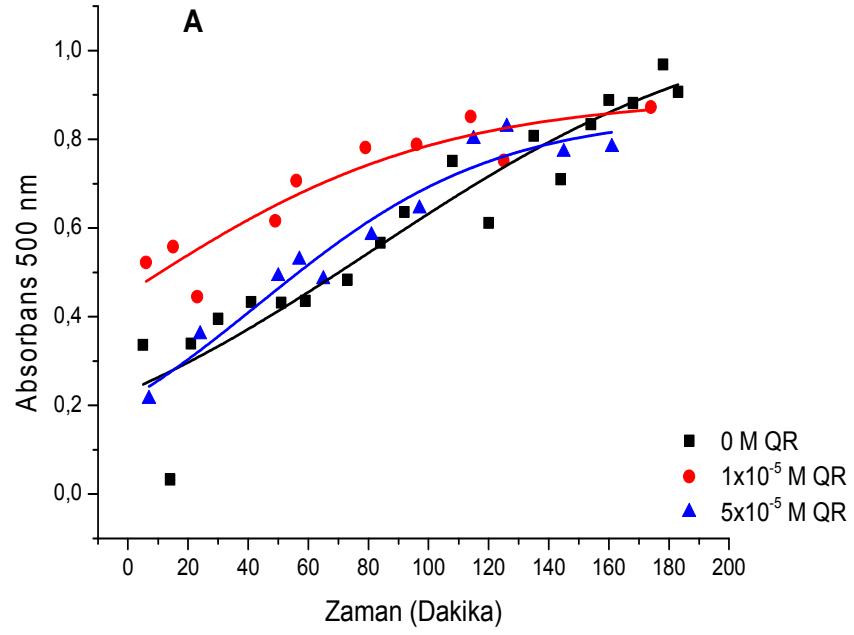
Şekil 4. 2 (A, B) Farklı α -tokoferol içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II)-askorbat sistemindeki $\{1 \times 10^{-2}$ M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M AA $\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



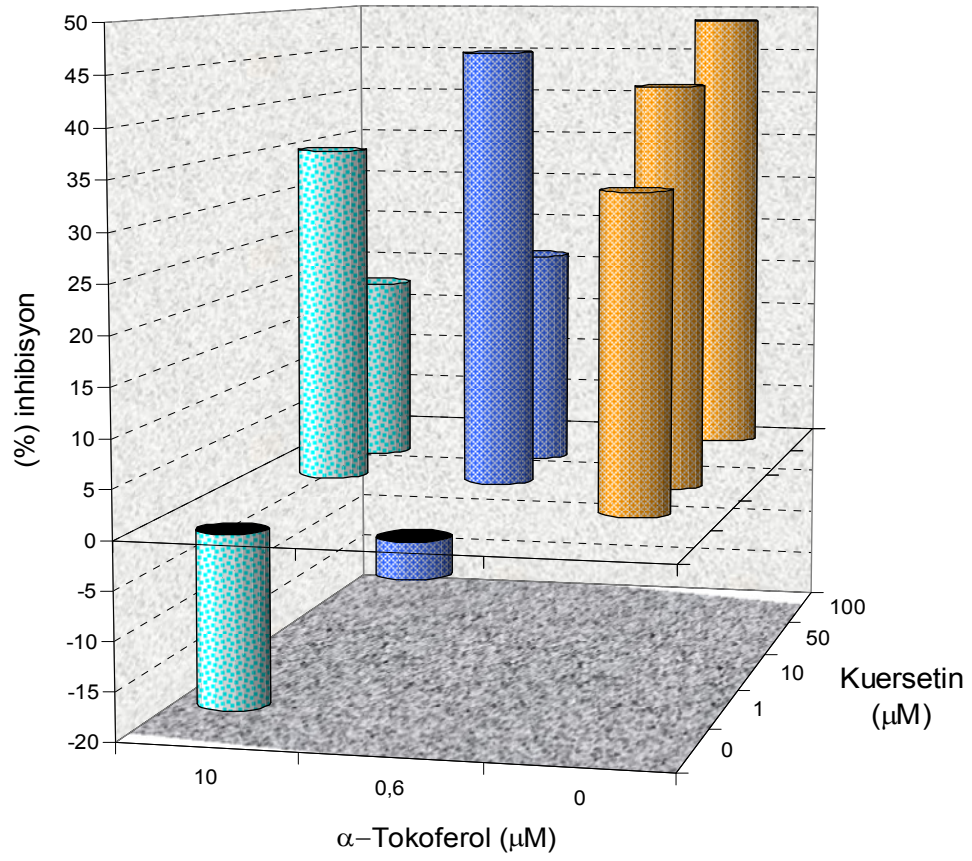
Şekil 4. 3 [Bakır (II)] ve [Bakır (II)-askorbat] sistemleri ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, α -tokoferolün antioksidan / prooksidan aktivitesi



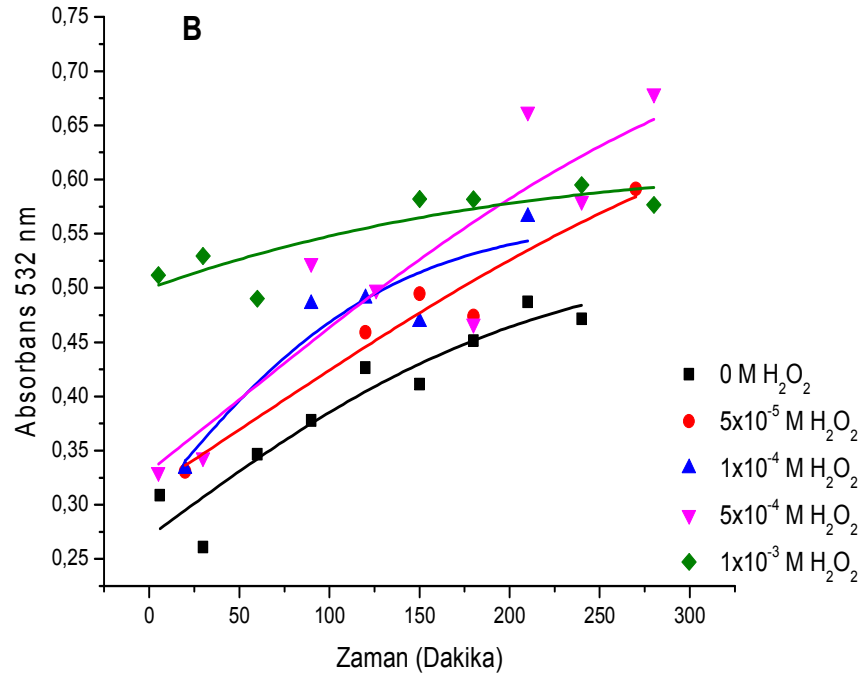
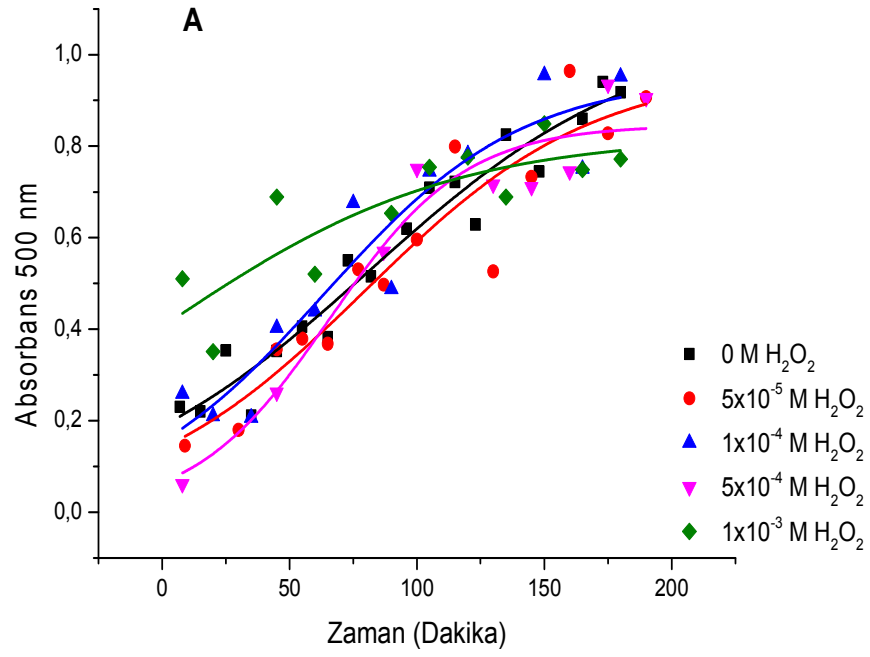
Şekil 4. 4 Farklı *kuersetin* içeriklerinde, linoleik asit-Cu(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2}$ M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) $\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: Fe(III)-SCN yöntemi



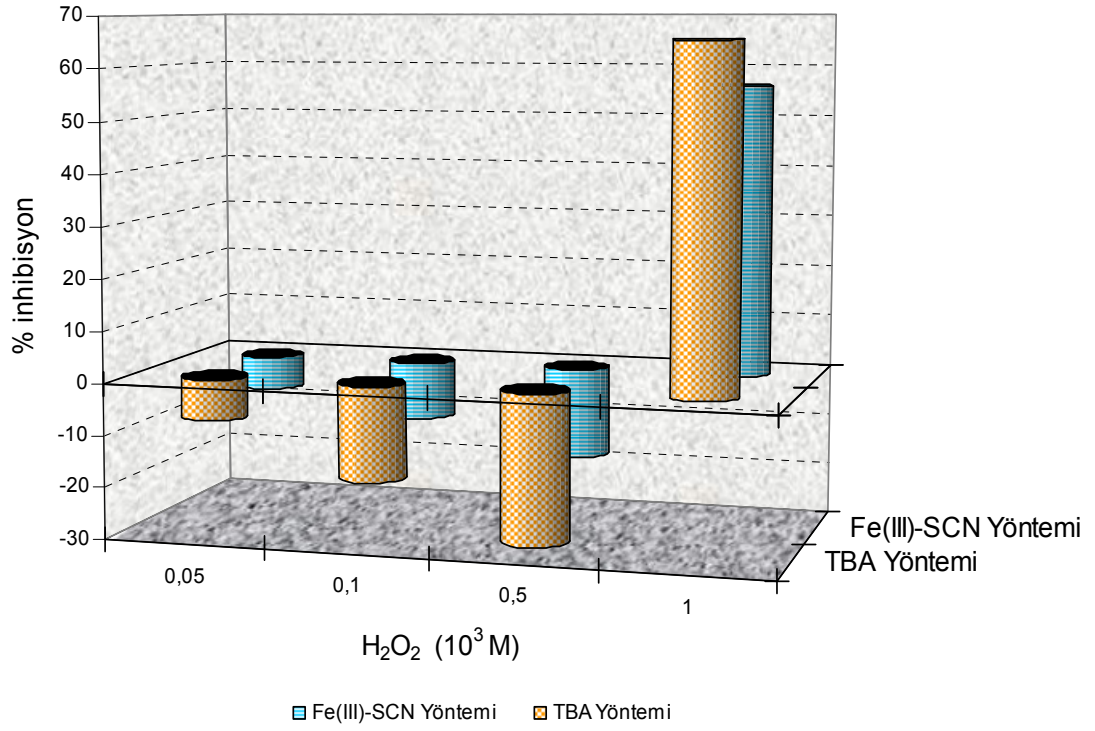
Şekil 4. 5 Farklı *kuersetin* içeriklerinde, *kuersetin*'in (linoleik asit - Cu(II) - α -TocH) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2}$ M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + α -TocH [(A): 6×10^{-7} M ve (B): 1×10^{-5} M} oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: Fe(III)-SCN yöntemi



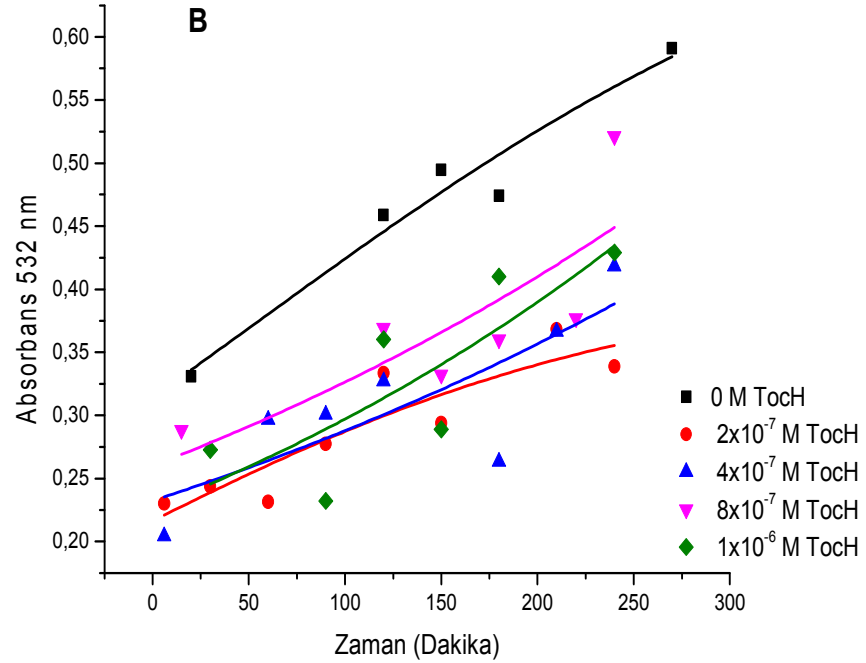
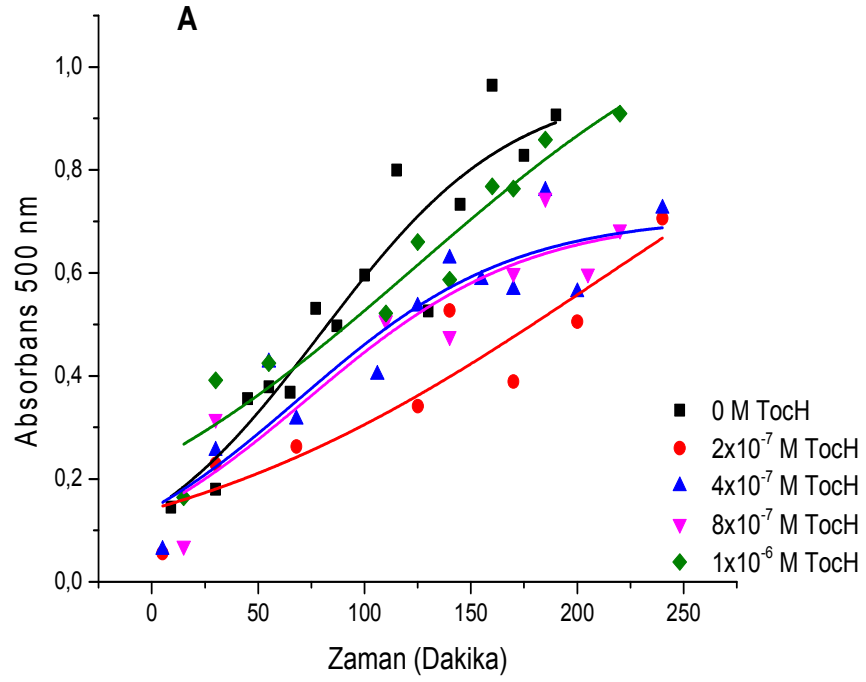
Şekil 4. 6 (1) [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş, linoleik asit oksidasyonunda *kuersetinin* antioksidan aktivitesi ve *tokoferolün* prooksidan aktivitesi, (2) [Bakır (II) –Toch] sistem ile indüklenmiş, linoleik asit oksidasyonunda, *kuersetinin* antioksidan aktivitesi.
Oksidasyon ürünlerinin tayini: (Fe(III)-SCN) yöntemi



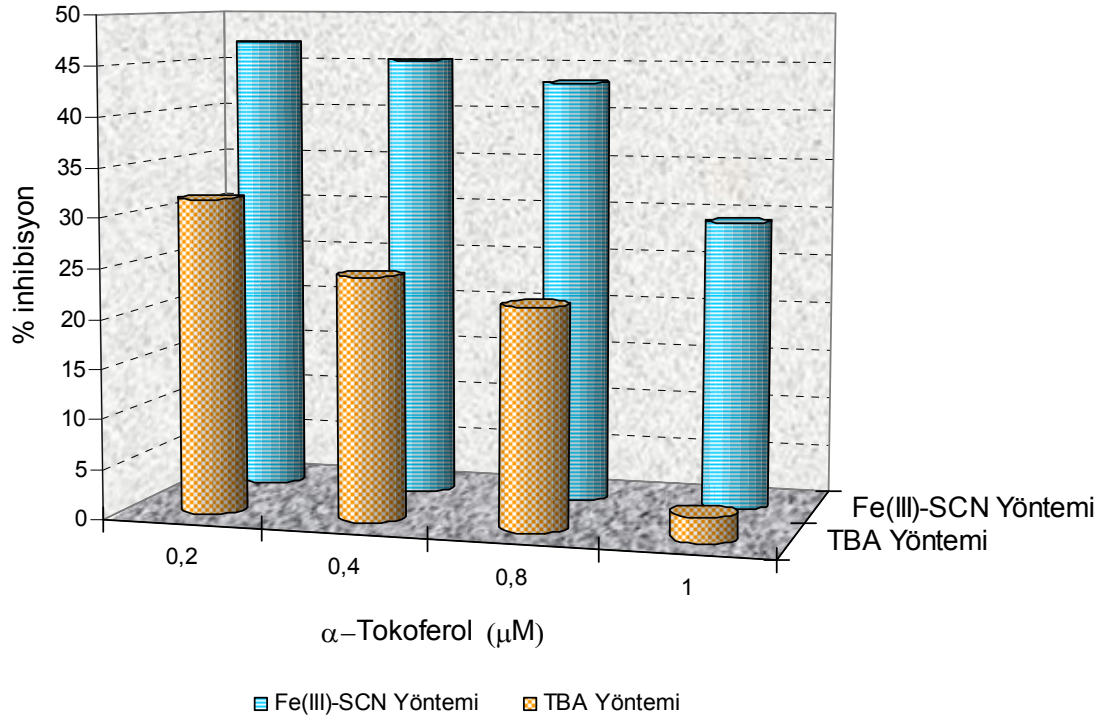
Şekil 4.7 (A, B) Farklı *hidrojen peroksit* içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2}$ M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) $\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



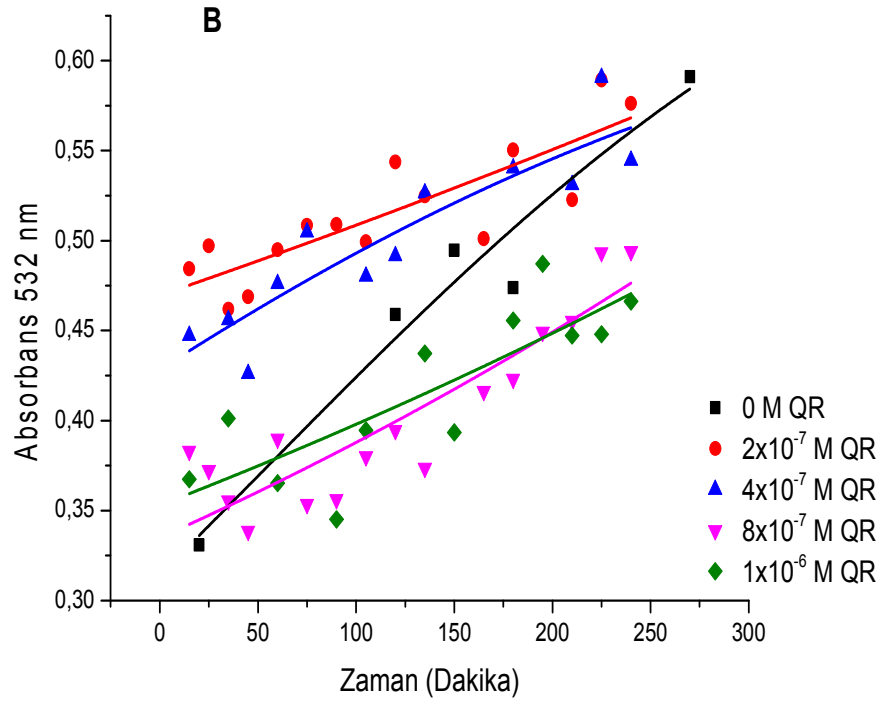
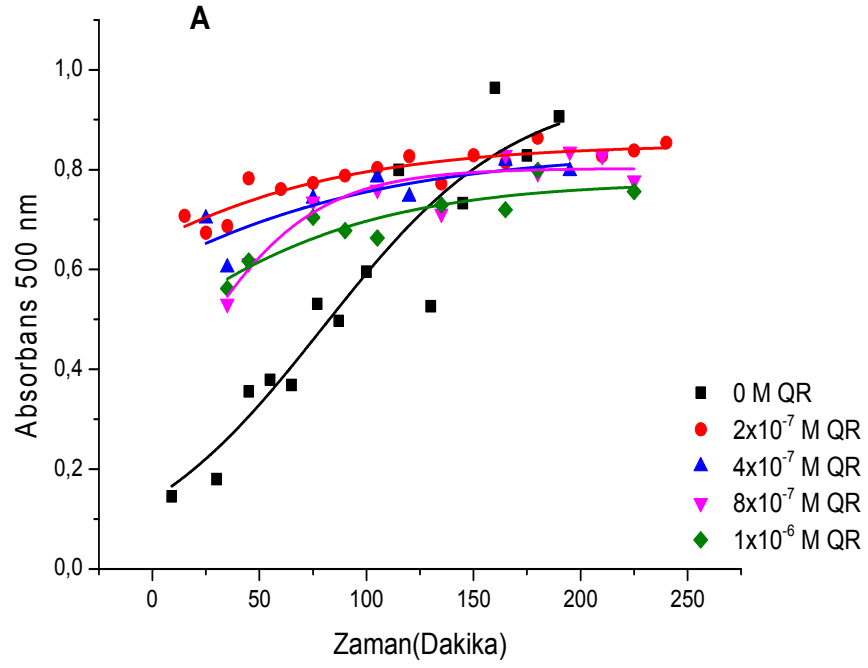
Şekil 4.8 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş, linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, *hidrojen peroksitin* antioksidan / prooksidan aktivitesi



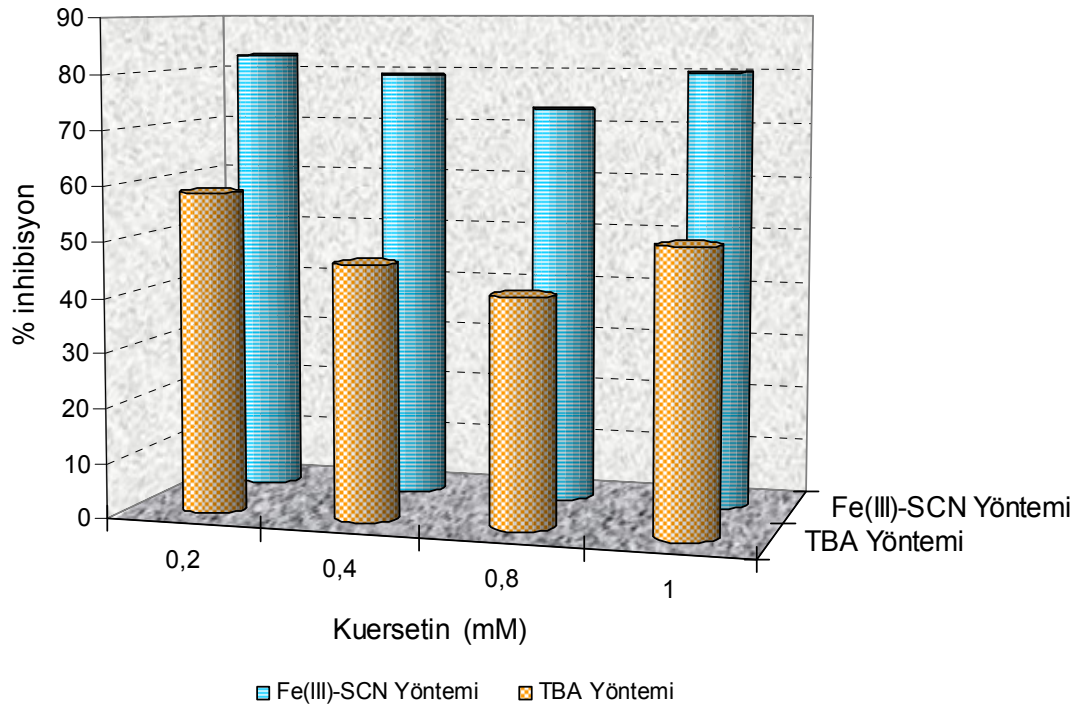
Şekil 4.9 (A, B) Farklı *tokoferol* içeriklerinde, linoleik asit-Cu(II)-H₂O₂ sistemindeki { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H₂O₂} oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



Şekil 4. 10 Bakır(II)- H_2O_2 ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN metotları ile ölçülmüş olan, *tokoferolün* antioksidan aktivitesi



Şekil 4.11 (A,B) Farklı *kuersetin* içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II)-H₂O₂ sistemindeki { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) + 5×10^{-5} M H₂O₂} oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



Şekil 4.12 Bakır(II)- H_2O_2 ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN metotları ile ölçülmüş olan, *kueretin*in antioksidan aktivitesi.

Çizelge 4.17 Farklı *troloks* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi]

Troloks (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
5×10^{-8}	8	0.29820	0.798	0.85588	$(1.15 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.800
	25	0.47816		0.08742		
	45	0.41042		0.36223		
	63	0.45233		0.19126		
	75	0.60651		-0.43267		
	90	0.68401		-0.77226		
	105	0.80337		-1.40749		
	120	0.55375		-0.21583		
	135	0.80591		-1.42365		
	150	0.71656		-0.92746		
	185	0.83041		-1.58854		
	200	0.75964		-1.15071		
	210	0.85304		-1.75865		
	240	0.91091		-2.32480		
1×10^{-7}	9	0.45491	0.945	0.18085	$(1.05 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.901
	26	0.48066		0.07739		
	45	0.56121		-0.24607		
	63	0.65043		-0.62093		
	75	0.63294		-0.54485		
	90	0.64154		-0.58205		
	105	0.75841		-1.14398		
	120	0.82582		-1.55629		
	135	0.75895		-1.14693		
	150	0.80853		-1.44049		
	165	0.85465		-1.77155		
	185	0.86340		-1.84382		
	200	0.86593		-1.86544		
	210	0.83472		-1.61946		
2×10^{-7}	20	0.36806	0.728	0.54055	$(1.01 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.752
	35	0.48811		0.04757		
	50	0.70288		-0.86105		
	65	0.45091		0.19699		
	80	0.68228		-0.76427		
	95	0.51531		-0.06126		
	110	0.68178		-0.76196		
	130	0.68465		-0.77522		
	145	0.83998		-1.65808		
	160	0.79812		-1.37459		
	175	0.81854		-1.50649		
	190	0.87156		-1.91482		
	225	0.86397		-1.84866		
	248	0.84510		-1.69668		

Çizelge 4.17 (Devamı 1) Farklı *troloks* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi]

Troloks (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
4×10^{-7}	20	0.52555	0.698	-0.10229	$(0.96 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.724
	35	0.53587		-0.14373		
	50	0.55226		-0.20981		
	65	0.60877		-0.44214		
	80	0.63051		-0.53441		
	95	0.44256		0.23078		
	110	0.70986		-0.89470		
	130	0.74740		-1.08479		
	145	0.83106		-1.59316		
	160	0.72420		-0.96539		
	175	0.69138		-0.80658		
	208	0.91482		-2.37396		
	225	0.81635		-1.49181		
	248	0.90912		-2.30294		
8×10^{-7}	8	0.43916	0.754	0.24457	$(0.91 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.781
	25	0.40630		0.37928		
	45	0.53180		-0.12737		
	55	0.58029		-0.32396		
	70	0.53146		-0.12601		
	88	0.69107		-0.80513		
	102	0.54005		-0.16054		
	120	0.50547		-0.02188		
	155	0.77387		-1.23029		
	190	0.87233		-1.92172		
	220	0.81507		-1.48330		
	240	0.82979		-1.58414		
$1,6 \times 10^{-6}$	8	0.42312	0.827	0.30998	$(0.86 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	0.713
	25	0.53835		-0.15370		
	45	0.62379		-0.50567		
	55	0.46881		0.12492		
	70	0.74398		-1.06676		
	88	0.67098		-0.71262		
	102	0.73744		-1.03271		
	120	0.82454		-1.54741		
	135	0.80073		-1.39086		
	175	0.82842		-1.57447		
	190	0.89557		-2.14894		
	205	0.88703		-2.06076		
	220	0.81501		-1.48290		
	240	0.80438		-1.41390		

Çizelge 4.18 Farklı *troloks* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem]

Troloks (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	r^2
5×10^{-8}	15	0.43141	0.685	0.27610	$(0.14 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.719
	60	0.41568		0.34053		
	75	0.42275		0.31149		
	90	0.45710		0.17202		
	135	0.43225		0.27268		
	165	0.46868		0.12544		
	195	0.46711		0.13175		
	225	0.50601		-0.02404		
	240	0.49102		0.03592		
1×10^{-7}	25	0.39831	0.629	0.41251	$(0.23 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.659
	35	0.48882		0.04473		
	75	0.45481		0.18126		
	90	0.43771		0.25046		
	105	0.48137		0.07456		
	150	0.48693		0.05229		
	180	0.50316		-0.01264		
	195	0.51535		-0.06142		
	210	0.55315		-0.21341		
	225	0.50675		-0.02700		
	240	0.59315		-0.37700		
2×10^{-7}	20	0.46456	0.586	0.14199	$(0.26 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.646
	35	0.42997		0.28197		
	65	0.42616		0.29754		
	130	0.52764		-0.11067		
	160	0.54419		-0.17722		
	190	0.58786		-0.35513		
	225	0.52793		-0.11184		
4×10^{-7}	35	0.48586	0.817	0.05658	$(0.33 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.840
	65	0.45195		0.19279		
	95	0.51369		-0.05477		
	130	0.48482		0.06074		
	190	0.59095		-0.36789		
	225	0.61644		-0.47446		
	248	0.62916		-0.52861		
8×10^{-7}	8	0.38966	0.458	0.44874	$(0.34 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.562
	25	0.52989		-0.11970		
	55	0.45813		0.16787		
	120	0.61365		-0.46268		
	190	0.51439		-0.05758		
	220	0.62997		-0.53209		
	240	0.66858		-0.70177		
$1,6 \times 10^{-6}$	8	0.53069	0.534	-0.12291	$(0.36 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.579
	25	0.37017		0.53149		
	55	0.45335		0.18714		
	88	0.45513		0.17996		
	120	0.51514		-0.06058		
	155	0.57097		-0.28581		
	190	0.51990		-0.07964		
	220	0.66585		-0.68947		
	240	0.63784		-0.56600		

Çizelge 4.19 Farklı *askorbik asit* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntemi]

Askorbik Asit (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
5×10^{-8}	10	0.50308	0.839	-0.01232	$(0.71 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.755
	25	0.56939		-0.27936		
	40	0.45697		0.17255		
	60	0.65865		-0.65728		
	95	0.68831		-0.79223		
	110	0.72673		-0.97809		
	125	0.76142		-1.16048		
	140	0.76555		-1.18335		
	155	0.83519		-1.62287		
	185	0.80449		-1.41460		
	205	0.76862		-1.20054		
	230	0.79841		-1.37639		
1×10^{-7}	10	0.39538	0.654	0.42475	$(1.04 \pm 0.18) \times 10^{-2}$	0.722
	25	0.67221		-0.71820		
	40	0.26793		1.00515		
	60	0.59966		-0.40405		
	78	0.57155		-0.28818		
	95	0.70828		-0.88705		
	125	0.75666		-1.13445		
	140	0.77242		-1.22203		
	155	0.83629		-1.63088		
	170	0.76211		-1.16428		
	185	0.78920		-1.32011		
	205	0.85303		-1.75857		
	230	0.87861		-1.97933		
2×10^{-7}	10	0.37874	0.930	0.49490	$(1.20 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.931
	20	0.42423		0.30543		
	35	0.41090		0.36025		
	48	0.56006		-0.24141		
	85	0.68120		-0.75929		
	105	0.73301		-1.00995		
	140	0.68240		-0.76482		
	155	0.79499		-1.35527		
	168	0.79866		-1.37794		
	190	0.83011		-1.58641		
	215	0.90656		-2.27234		

Çizelge 4.19 (Devamı 1) Farklı *askorbik asit* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntem]

Askorbik Asit (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
4×10^{-7}	10	0.44894	0.906	0.20495	$(0.92 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.912
	20	0.38229		0.47984		
	35	0.39415		0.42990		
	48	0.38397		0.47273		
	65	0.45153		0.19449		
	85	0.59612		-0.38932		
	105	0.65687		-0.64938		
	125	0.65193		-0.62753		
	140	0.69383		-0.81809		
	155	0.72101		-0.94948		
	168	0.69720		-0.83400		
	190	0.70332		-0.86316		
	203	0.76167		-1.16186		
	215	0.77725		-1.24971		
	245	0.86847		-1.88750		
8×10^{-7}	10	0.54911	0.802	-0.19708	$(0.60 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.774
	25	0.48607		0.05573		
	43	0.58078		-0.32598		
	55	0.58829		-0.35690		
	72	0.62474		-0.50972		
	85	0.62582		-0.51433		
	98	0.66716		-0.69537		
	115	0.75220		-1.11038		
	133	0.74164		-1.05451		
	150	0.71224		-0.90629		
	165	0.68273		-0.76635		
	190	0.76037		-1.15471		
$1,6 \times 10^{-6}$	10	0.49303	0.733	0.02788	$(0.52 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.743
	25	0.60338		-0.41957		
	55	0.52371		-0.09491		
	72	0.61093		-0.45122		
	85	0.57958		-0.32105		
	115	0.73169		-1.00321		
	133	0.67506		-0.73116		
	165	0.77170		-1.21794		
	210	0.71981		-0.94352		
	245	0.77774		-1.25254		

Çizelge 4.20 Farklı *askorbik asit* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem].

Askorbik Asit (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak ⁻¹)	r^2
5×10^{-8}	25	0.44160	0.756	0.23467	$(0.12 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	0.756
	45	0.46236		0.15085		
	75	0.47959		0.08169		
	90	0.45021		0.19982		
	105	0.48797		0.04813		
	135	0.49041		0.03837		
	150	0.49403		0.02388		
	180	0.49023		0.03909		
	195	0.51220		-0.04881		
	210	0.50325		-0.01300		
	225	0.52162		-0.08653		
	240	0.50133		-0.00532		
1×10^{-7}	15	0.37687	0.719	0.50286	$(0.23 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.737
	25	0.44353		0.22685		
	35	0.44111		0.23666		
	75	0.47520		0.09928		
	90	0.45799		0.16844		
	120	0.43683		0.25404		
	135	0.45288		0.18904		
	150	0.51274		-0.05097		
	165	0.48908		0.04369		
	180	0.49291		0.02836		
	210	0.54455		-0.17867		
	225	0.51359		-0.05437		
	240	0.56565		-0.26412		
2×10^{-7}	35	0.37722	0.625	0.50137	$(0.26 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.706
	65	0.33050		0.70593		
	95	0.36353		0.56008		
	190	0.47501		0.10004		
	215	0.42699		0.29414		
	245	0.48521		0.05918		
4×10^{-7}	35	0.41174	0.974	0.35678	$(0.27 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	0.964
	65	0.42782		0.29075		
	125	0.49449		0.02204		
	155	0.49612		0.01552		
	215	0.53811		-0.15274		
	245	0.55085		-0.20411		

Çizelge 4.20 (Devamı 1) Farklı *askorbik asit* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem]

Askorbik asit (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak ⁻¹)	r^2
8×10^{-7}	15	0.44654	0.866	0.21466	$(0.21 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	0.868
	25	0.44693		0.21308		
	35	0.43262		0.27117		
	45	0.40451		0.38671		
	60	0.45585		0.17706		
	75	0.46233		0.15097		
	90	0.45216		0.19195		
	105	0.47706		0.09182		
	120	0.45838		0.16687		
	135	0.49185		0.03260		
	150	0.49203		0.03188		
	180	0.50442		-0.01768		
	195	0.52584		-0.10345		
	220	0.53857		-0.15459		
	225	0.54572		-0.18339		
	240	0.53316		-0.13283		
$1,6 \times 10^{-6}$	10	0.49923	0.675	0.00308	$(0.32 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.717
	33	0.50457		-0.01828		
	55	0.54414		-0.17702		
	85	0.51856		-0.07427		
	150	0.53072		-0.12303		
	245	0.70047		-0.84954		

Çizelge 4.21 Farklı *askorbil palmitat* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi].

Askorbil Palmitat (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
5×10^{-8}	10	0.27333	0.944	0.97779	$(1.05 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.903
	25	0.36033		0.57393		
	38	0.44448		0.22300		
	55	0.47702		0.09199		
	75	0.47627		0.09499		
	90	0.59232		-0.37356		
	105	0.68454		-0.77472		
	120	0.62152		-0.49600		
	135	0.66053		-0.66566		
	155	0.68846		-0.79293		
	173	0.72921		-0.99062		
	192	0.79876		-1.37856		
	205	0.85814		-1.79993		
	223	0.88039		-1.99613		
	240	0.81329		-1.47153		
	248	0.80157		-1.39614		
1×10^{-7}	10	0.34774	0.922	0.62899	$(0.86 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.847
	25	0.33712		0.67616		
	38	0.44085		0.23771		
	55	0.43313		0.26909		
	75	0.52273		-0.09098		
	105	0.59533		-0.38604		
	120	0.63075		-0.53544		
	135	0.70579		-0.87502		
	155	0.70063		-0.85030		
	173	0.80376		-1.40996		
	192	0.67900		-0.74918		
	205	0.75801		-1.14180		
	223	0.75304		-1.11489		
	240	0.85591		-1.78173		
	248	0.72076		-0.94823		
2×10^{-7}	10	0.30443	0.956	0.82629	$(1.08 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.919
	25	0.30409		0.82789		
	40	0.32047		0.75161		
	75	0.43556		0.25920		
	90	0.53875		-0.15531		
	105	0.56853		-0.27586		
	120	0.57486		-0.30171		
	135	0.66309		-0.67709		
	150	0.71028		-0.89674		
	165	0.73755		-1.03327		
	180	0.80160		-1.39632		
	215	0.73104		-0.99991		
	225	0.75051		-1.10133		
	245	0.84393		-1.68776		

Çizelge 4.21 (Devamı 1) Farklı *askorbil palmitat* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntem]

Askorbil Palmitat (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
4×10^{-7}	10	0.15477	0.919	1.69767	$(1.11 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.870
	25	0.17310		1.56381		
	40	0.28474		0.92107		
	60	0.36662		0.54675		
	90	0.49336		0.02656		
	105	0.46156		0.15406		
	120	0.56827		-0.27480		
	135	0.54503		-0.18061		
	150	0.67356		-0.72433		
	165	0.52565		-0.10269		
	195	0.71183		-0.90429		
	215	0.62934		-0.52939		
	225	0.75581		-1.12984		
	245	0.74332		-1.06330		
8×10^{-7}	10	0.18873	0.949	1.45828	$(1.30 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.945
	25	0.33308		0.69429		
	53	0.38781		0.45653		
	65	0.36555		0.55136		
	80	0.58383		-0.33852		
	90	0.49635		0.01460		
	105	0.63060		-0.53479		
	120	0.60403		-0.42229		
	135	0.65672		-0.64871		
	150	0.71131		-0.90175		
	170	0.72807		-0.98485		
	180	0.78069		-1.26969		
	195	0.74697		-1.08252		
	210	0.81536		-1.48522		
	225	0.85231		-1.75283		
	240	0.87624		-1.95730		
1.6×10^{-6}	10	0.25262	0.869	1.08469	$(0.99 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	0.846
	25	0.28471		0.92122		
	53	0.35817		0.58332		
	65	0.45222		0.19171		
	80	0.38664		0.46146		
	90	0.50458		-0.01832		
	105	0.52380		-0.09527		
	120	0.64721		-0.60680		
	135	0.55412		-0.21733		
	150	0.55526		-0.22195		
	170	0.68521		-0.77782		
	180	0.59298		-0.37630		
	195	0.82495		-1.55025		
	225	0.70620		-0.87700		
	240	0.76635		-1.18781		

Çizelge 4.22 Farklı *askorbil palmitat* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem]

Askorbil Palmitat (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	r^2
5×10^{-8}	10	0.39310	0.823	0.43430	$(0.15 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.691
	38	0.46280		0.14908		
	75	0.47736		0.09062		
	105	0.47214		0.11156		
	155	0.48616		0.05537		
	205	0.49582		0.01672		
	223	0.49808		0.00768		
	240	0.52275		-0.09106		
1×10^{-7}	10	0.38757	0.858	0.45754	$(0.25 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.658
	38	0.47403		0.10397		
	75	0.48988		0.04049		
	105	0.51312		-0.05249		
	135	0.54051		-0.16240		
	155	0.50314		-0.01256		
	223	0.54870		-0.19542		
2×10^{-7}	10	0.49179	0.635	0.03284	$(0.33 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.701
	35	0.52947		-0.11802		
	60	0.43817		0.24859		
	90	0.52272		-0.09094		
	180	0.65164		-0.62626		
	215	0.59575		-0.38779		
	245	0.67372		-0.72506		
4×10^{-7}	10	0.42765	0.722	0.29145	$(0.34 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.770
	35	0.51434		-0.05738		
	60	0.50294		-0.01176		
	90	0.44660		0.21442		
	150	0.56013		-0.24169		
	180	0.62266		-0.50085		
	215	0.63655		-0.56042		
	245	0.62076		-0.49278		
8×10^{-7}	10	0.36102	0.518	0.57094	$(0.37 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.574
	40	0.32178		0.74560		
	65	0.33264		0.69627		
	135	0.47978		0.08092		
	150	0.50990		-0.03961		
	180	0.51603		-0.06414		
	210	0.43771		0.25046		
1.6×10^{-6}	10	0.38549	0.680	0.46631	$(0.30 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.722
	40	0.36764		0.54236		
	65	0.36975		0.53329		
	120	0.49224		0.03104		
	135	0.43173		0.27479		
	150	0.46302		0.14819		
	180	0.49926		0.00296		
	210	0.45839		0.16683		
	240	0.56561		-0.26396		

Çizelge 4.23 Farklı *hidrokinon* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi]

Hidrokinon(M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
5×10^{-8}	14	0.31930	0.952	0.75699	$(1.13 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.955
	30	0.46866		0.12553		
	45	0.44961		0.20225		
	60	0.39893		0.40993		
	75	0.49062		0.03752		
	90	0.54232		-0.16969		
	105	0.54962		-0.19914		
	120	0.55463		-0.21940		
	135	0.66496		-0.68548		
	150	0.71931		-0.94104		
	165	0.76064		-1.15619		
	180	0.75800		-1.14175		
	195	0.76216		-1.16456		
	218	0.83448		-1.61772		
	235	0.88861		-2.07662		
	250	0.88115		-2.00337		
1×10^{-7}	14	0.26943	0.740	0.99752	$(1.02 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.712
	30	0.32619		0.72547		
	45	0.46755		0.12998		
	60	0.44802		0.20867		
	75	0.45928		0.16324		
	90	0.60348		-0.41999		
	105	0.46363		0.14574		
	120	0.55841		-0.23471		
	135	0.75961		-1.15054		
	150	0.69698		-0.83296		
	165	0.57990		-0.32236		
	180	0.78823		-1.31429		
	195	0.73082		-0.99879		
	218	0.81135		-1.45881		
	235	0.59661		-0.39136		
	250	0.91814		-2.41734		
2×10^{-7}	15	0.33289	0.816	0.69514	$(0.92 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	0.782
	30	0.30776		0.81061		
	45	0.23856		1.16059		
	60	0.40352		0.39082		
	75	0.52404		-0.09623		
	90	0.49919		0.00324		
	105	0.52312		-0.09255		
	120	0.50413		-0.01652		
	135	0.64024		-0.57641		
	150	0.62873		-0.52677		
	165	0.73543		-1.02235		
	180	0.55567		-0.22361		
	200	0.74688		-1.08204		
	235	0.82124		-1.52477		
	250	0.68131		-0.75980		

Çizelge 4.23 (Devamı 1) Farklı *hidrokinon* konsantrasyonlarında 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) 'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntem]

Hidrokinon(M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
4×10^{-7}	15	0.36777	0.833	0.54179	$(0.82 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.771
	30	0.22513		1.23602		
	45	0.36335		0.56085		
	60	0.48422		0.06314		
	75	0.53420		-0.13701		
	90	0.54536		-0.18194		
	105	0.50118		-0.00472		
	120	0.59760		-0.39548		
	135	0.54725		-0.18957		
	150	0.67061		-0.71095		
	165	0.63416		-0.55011		
	180	0.73442		-1.01716		
	200	0.76028		-1.15422		
	235	0.65058		-0.62159		
	250	0.75372		-1.11855		
8×10^{-7}	15	0.41988	0.876	0.32327	$(0.74 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.818
	30	0.41554		0.34111		
	45	0.44716		0.21215		
	60	0.49117		0.03532		
	80	0.63467		-0.55230		
	95	0.58585		-0.34684		
	108	0.66817		-0.69992		
	120	0.66031		-0.66468		
	135	0.76256		-1.16677		
	150	0.69054		-0.80265		
	165	0.68524		-0.77796		
	180	0.74894		-1.09297		
	200	0.65308		-0.63261		
	215	0.80767		-1.43494		
	233	0.78655		-1.30425		
	240	0.78494		-1.29469		
1.6×10^{-6}	15	0.44592	0.779	0.21717	$(0.66 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	0.705
	30	0.46539		0.13866		
	45	0.45758		0.17009		
	60	0.56631		-0.26681		
	80	0.51779		-0.07119		
	95	0.58948		-0.36182		
	108	0.54697		-0.18844		
	120	0.66300		-0.67669		
	135	0.77705		-1.24856		
	150	0.72492		-0.96900		
	165	0.76359		-1.17246		
	180	0.74292		-1.06120		
	215	0.78512		-1.29576		
	233	0.65049		-0.62119		
	240	0.78150		-1.27443		

Çizelge 4.24 Farklı *hidrokinon* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem]

Hidrokinon (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak ⁻¹)	r^2
5×10^{-8}	30	0.35565	0.625	0.59429	$(0.32 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.679
	90	0.33308		0.69429		
	120	0.33150		0.70141		
	180	0.43730		0.25213		
	218	0.50818		-0.03272		
	235	0.47707		0.09178		
	250	0.45500		0.18049		
1×10^{-7}	30	0.40379	0.776	0.38969	$(0.22 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.829
	90	0.39846		0.41189		
	120	0.42772		0.29116		
	180	0.49042		0.03833		
	235	0.51419		-0.05678		
	250	0.49161		0.03356		
2×10^{-7}	35	0.37127	0.645	0.52677	$(0.21 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.584
	45	0.39291		0.43509		
	60	0.42703		0.29398		
	105	0.41919		0.32609		
	120	0.45786		0.16896		
	135	0.43233		0.27235		
	150	0.50333		-0.01332		
	210	0.50474		-0.01896		
	240	0.46077		0.15724		
4×10^{-7}	25	0.39350	0.562	0.43262	$(0.20 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.607
	35	0.38604		0.46399		
	45	0.44138		0.23556		
	60	0.44185		0.23366		
	105	0.44348		0.22705		
	120	0.44945		0.20289		
	135	0.44273		0.23009		
	150	0.45586		0.17702		
	195	0.45875		0.16538		
	210	0.50683		-0.02732		
	225	0.57105		-0.28614		
	240	0.47239		0.11055		
8×10^{-7}	25	0.43787	0.705	0.24981	$(0.19 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.722
	60	0.45269		0.18981		
	75	0.47340		0.10650		
	90	0.46843		0.12645		
	120	0.49676		0.01296		
	135	0.53064		-0.12271		
	150	0.49063		0.03748		
	180	0.49689		0.01244		
	195	0.56038		-0.24270		
	210	0.51284		-0.05137		
	240	0.54432		-0.17775		

Çizelge 4.24 (Devamı 1) Farklı *hidrokinon* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem]

Hidrokinon (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak ⁻¹)	r^2
1.6×10^{-6}	15	0.46337	0.729	0.14678	$(0.17 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.754
	35	0.47378		0.10498		
	60	0.52840		-0.11372		
	75	0.51315		-0.05261		
	105	0.52467		-0.09876		
	135	0.52414		-0.09664		
	150	0.50383		-0.01532		
	180	0.53211		-0.12862		
	195	0.54881		-0.19586		
	210	0.55032		-0.20196		
	225	0.56358		-0.25570		
	240	0.59117		-0.36880		

Çizelge 4.25 Farklı *tersiyer bütül hidrokinon* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ 'ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntem]

TBHQ (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
5×10^{-8}	15	0.35290	0.789	0.60632	$(0.71 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	0.776
	30	0.49413		0.02348		
	45	0.49265		0.02940		
	60	0.58297		-0.33498		
	75	0.64379		-0.59185		
	90	0.46074		0.15736		
	130	0.72648		-0.97684		
	145	0.66128		-0.66900		
	165	0.70907		-0.89087		
	185	0.76357		-1.17235		
	210	0.79652		-1.36468		
	225	0.71804		-0.93476		
	240	0.77704		-1.24850		
1×10^{-7}	15	0.40754	0.795	0.37414	$(0.79 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	0.686
	30	0.50131		-0.00524		
	45	0.59384		-0.37986		
	60	0.61180		-0.45488		
	75	0.49918		0.00328		
	130	0.77810		-1.25463		
	145	0.81230		-1.46502		
	185	0.84919		-1.72826		
	200	0.82395		-1.54334		
	210	0.78087		-1.27074		
	225	0.71430		-0.91636		
2×10^{-7}	15	0.44965	0.839	0.20209	$(0.84 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	0.772
	45	0.49949		0.00204		
	60	0.45622		0.17557		
	75	0.59079		-0.36723		
	90	0.53716		-0.14891		
	110	0.69797		-0.83765		
	125	0.72870		-0.98804		
	140	0.76221		-1.16483		
	155	0.82398		-1.54355		
	195	0.77296		-1.22510		
	210	0.76852		-1.19997		
	225	0.78099		-1.27144		

Çizelge 4.25 (Devamı 1) Farklı *tersiyer bütıl hidrokinon* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntem]

TBHQ (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
4×10^{-7}	15	0.48294	0.865	0.06827	$(0.90 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.897
	30	0.62223		-0.49902		
	45	0.52171		-0.08689		
	60	0.65049		-0.62119		
	75	0.70767		-0.88409		
	90	0.58623		-0.34840		
	110	0.68289		-0.76709		
	140	0.72771		-0.98303		
	155	0.81391		-1.47562		
	170	0.85101		-1.74254		
	180	0.79411		-1.34988		
	195	0.83476		-1.61975		
	210	0.87506		-1.94646		
	225	0.86551		-1.86183		
	240	0.89095		-2.10048		
8×10^{-7}	15	0.56377	0.934	-0.25648	$(0.94 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.879
	30	0.54986		-0.20011		
	40	0.59234		-0.37365		
	50	0.63411		-0.54989		
	60	0.60715		-0.43535		
	75	0.69279		-0.81320		
	85	0.67977		-0.75272		
	95	0.75057		-1.10165		
	105	0.78608		-1.30146		
	120	0.77176		-1.21828		
	135	0.80950		-1.44676		
	155	0.85456		-1.77082		
	170	0.87302		-1.92793		
	225	0.84980		-1.73303		
1.6×10^{-6}	15	0.54773	0.825	-0.19150	$(1.02 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.862
	30	0.40053		0.40326		
	40	0.53514		-0.14079		
	50	0.65480		-0.64021		
	60	0.62865		-0.52643		
	85	0.68648		-0.78371		
	95	0.67693		-0.73970		
	120	0.77011		-1.20893		
	135	0.73924		-1.04202		
	155	0.79040		-1.32734		
	170	0.86540		-1.86088		
	210	0.85837		-1.80182		

Çizelge 4.26 Farklı *tersiyer bütıl hidrokinon* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem]

TBHQ (M)	t(dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1' \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	r^2
5×10^{-8}	30	0.43008	0.837	0.28153	$(0.25 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.843
	45	0.44157		0.23479		
	60	0.47505		0.09988		
	75	0.42858		0.28765		
	90	0.45688		0.17291		
	110	0.47851		0.08601		
	130	0.48474		0.06106		
	165	0.47248		0.11019		
	210	0.53680		-0.14747		
	225	0.56488		-0.26099		
	240	0.56243		-0.25103		
1×10^{-7}	15	0.31773	0.789	0.76422	$(0.29 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.702
	30	0.33598		0.68126		
	45	0.39099		0.44315		
	90	0.46715		0.13159		
	130	0.46691		0.13255		
	145	0.44741		0.21114		
	165	0.46925		0.12316		
	185	0.45394		0.18476		
	210	0.43056		0.27957		
	225	0.51732		-0.06931		
	240	0.51935		-0.07744		
2×10^{-7}	15	0.41171	0.697	0.35690	$(0.34 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.720
	30	0.38017		0.48883		
	60	0.48493		0.06029		
	90	0.39441		0.42881		
	140	0.42437		0.30486		
	210	0.55325		-0.21381		
	225	0.58478		-0.34243		
	240	0.59366		-0.37912		
4×10^{-7}	15	0.42706	0.770	0.29386	$(0.33 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.789
	45	0.40059		0.40301		
	60	0.47222		0.11124		
	90	0.44973		0.20176		
	110	0.46215		0.15169		
	125	0.48083		0.07672		
	140	0.49763		0.00948		
	170	0.57890		-0.31826		
	195	0.53623		-0.14517		
	210	0.56681		-0.26885		

Çizelge 4.26 (Devamı 1) Farklı *tersiyer bütıl hidrokinon* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem]

TBHQ (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	r^2
8×10^{-7}	15	0.48325	0.630	0.06703	$(0.32 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.660
	30	0.43043		0.28009		
	60	0.42633		0.29684		
	75	0.47094		0.11637		
	85	0.44321		0.22814		
	105	0.50357		-0.01428		
	120	0.57655		-0.30863		
	135	0.52980		-0.11934		
	155	0.49690		0.01240		
	210	0.58354		-0.33732		
	225	0.61506		-0.46863		
1.6×10^{-6}	15	0.39326	0.661	0.43363	$(0.35 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.649
	50	0.40380		0.38966		
	75	0.45830		0.16719		
	105	0.53408		-0.13653		
	120	0.51603		-0.06414		
	155	0.56833		-0.27504		
	195	0.48678		0.05289		
	225	0.59827		-0.39826		

Çizelge 4.27 Farklı *gallik asit* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi]

Gallik Asit (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
5×10^{-8}	15	0.54292	0.881	-0.17210	$(0.76 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.846
	25	0.57630		-0.30760		
	35	0.68446		-0.77434		
	45	0.62731		-0.52069		
	60	0.60232		-0.41514		
	75	0.74346		-1.06403		
	90	0.70150		-0.85445		
	105	0.74083		-1.05029		
	120	0.83233		-1.60223		
	135	0.79574		-1.35988		
	150	0.76916		-1.20357		
	165	0.85567		-1.77978		
	180	0.87505		-1.94637		
	195	0.86154		-1.82814		
	210	0.85768		-1.79615		
	225	0.86346		-1.84433		
	240	0.84907		-1.72733		
1×10^{-7}	15	0.53402	0.704	-0.13629	$(0.82 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	0.699
	35	0.64923		-0.61566		
	60	0.49563		0.01748		
	75	0.62153		-0.49605		
	105	0.73336		-1.01174		
	120	0.77978		-1.26438		
	150	0.74662		-1.08067		
	165	0.83594		-1.62832		
	180	0.86962		-1.89760		
	195	0.87311		-1.92874		
	225	0.77962		-1.26345		
2×10^{-7}	15	0.43536	0.912	0.26002	$(0.87 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	0.819
	45	0.51635		-0.06542		
	60	0.65110		-0.62388		
	75	0.68636		-0.78316		
	90	0.74397		-1.06671		
	105	0.72680		-0.97845		
	120	0.77825		-1.25550		
	140	0.70999		-0.89534		
	150	0.79482		-1.35423		
	180	0.86909		-1.89294		
	195	0.84552		-1.69989		
	215	0.84761		-1.71598		
	225	0.82263		-1.53427		

Çizelge 4.27 (Devamı 1) Farklı *gallik asit* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [Fe(III)-SCN yöntem]

Gallik Asit (M)	t (dakika)	Abs.(A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
4×10^{-7}	15	0.32846	0.808	0.71516	$(0.94 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	0.709
	30	0.59655		-0.39111		
	45	0.57517		-0.30298		
	60	0.66835		-0.70073		
	75	0.62011		-0.49002		
	90	0.60735		-0.43619		
	105	0.75590		-1.13033		
	120	0.79035		-1.32704		
	140	0.86072		-1.82128		
	150	0.76654		-1.18888		
	180	0.84243		-1.67642		
	195	0.88075		-1.99955		
	215	0.86355		-1.84509		
	225	0.77211		-1.22026		
8×10^{-7}	15	0.61268	0.934	-0.45859	$(0.92 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	0.872
	25	0.56706		-0.26987		
	35	0.61664		-0.47531		
	45	0.64324		-0.58945		
	60	0.69364		-0.81719		
	75	0.72170		-0.95291		
	90	0.78315		-1.28412		
	105	0.82172		-1.52804		
	120	0.82117		-1.52429		
	135	0.83399		-1.61417		
	150	0.85162		-1.74736		
	165	0.87848		-1.97811		
	180	0.86133		-1.82638		
	210	0.82857		-1.57553		
	225	0.92847		-2.56342		
1.6×10^{-6}	15	0.56596	0.856	-0.26539	$(0.78 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.884
	25	0.62700		-0.51937		
	35	0.58905		-0.36004		
	45	0.68336		-0.76926		
	60	0.76010		-1.15323		
	90	0.70707		-0.88120		
	105	0.81585		-1.48848		
	120	0.74227		-1.05780		
	135	0.77227		-1.22117		
	165	0.82496		-1.55032		
	180	0.83269		-1.60481		
	210	0.86666		-1.87174		
	240	0.90946		-2.30706		

Çizelge 4.28 Farklı *gallik asit* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem]

Gallik Asit (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak ⁻¹)	r^2
5×10^{-8}	15	0.46305	0.763	0.14807	$(0.18 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.787
	30	0.42779		0.29087		
	75	0.44007		0.24088		
	90	0.43882		0.24595		
	105	0.47933		0.08273		
	150	0.49657		0.01372		
	210	0.52280		-0.09126		
	225	0.54481		-0.17972		
	240	0.52302		-0.09215		
1×10^{-7}	30	0.45279	0.647	0.18940	$(0.21 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.681
	60	0.45453		0.18238		
	75	0.51031		-0.04125		
	90	0.49802		0.00792		
	105	0.47671		0.09323		
	120	0.47710		0.09166		
	135	0.53254		-0.13034		
	150	0.50528		-0.02112		
	165	0.56176		-0.24831		
	225	0.53854		-0.15447		
	240	0.57018		-0.28259		
2×10^{-7}	30	0.48246	0.848	0.07019	$(0.22 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.795
	45	0.45398		0.18460		
	75	0.50018		-0.00072		
	90	0.52261		-0.09050		
	105	0.53452		-0.13830		
	140	0.55805		-0.23325		
	150	0.56438		-0.25896		
	195	0.57250		-0.29206		
	225	0.55397		-0.21672		
	240	0.59626		-0.38991		
4×10^{-7}	45	0.49864	0.558	0.00544	$(0.25 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	0.603
	60	0.51356		-0.05425		
	75	0.50418		-0.01672		
	90	0.53620		-0.14505		
	120	0.47842		0.08637		
	140	0.56712		-0.27011		
	150	0.55072		-0.20358		
	165	0.56375		-0.25640		
	180	0.57471		-0.30109		
	195	0.64027		-0.57654		
	240	0.59206		-0.37249		

Çizelge 4.28 (Devamı 1) Farklı *gallik asit* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem]

Gallik Asit (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1' \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	r^2
8×10^{-7}	15	0.54105	0.674	-0.16457	$(0.29 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.696
	25	0.47902		0.08397		
	35	0.54931		-0.19788		
	45	0.48954		0.04185		
	60	0.59151		-0.37021		
	90	0.56324		-0.25432		
	105	0.55474		-0.21984		
	120	0.60405		-0.42237		
	135	0.55408		-0.21717		
	150	0.62536		-0.51236		
	165	0.58936		-0.36132		
	180	0.58541		-0.34502		
	225	0.67649		-0.73769		
	240	0.68625		-0.78265		
1.6×10^{-6}	15	0.36790	0.622	0.54124	$(0.33 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.593
	25	0.53130		-0.12536		
	35	0.41869		0.32815		
	60	0.52540		-0.10169		
	75	0.54373		-0.17537		
	90	0.53956		-0.15857		
	105	0.54066		-0.16300		
	120	0.54633		-0.18585		
	135	0.51760		-0.07043		
	150	0.58542		-0.34506		
	165	0.60342		-0.41974		
	180	0.62592		-0.51475		
	195	0.55509		-0.22126		
	210	0.56991		-0.28148		
	225	0.64031		-0.57671		

Çizelge 4.29 Farklı *propil gallat* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntemi]

Propil galat (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
5×10^{-8}	15	0.69502	0.722	-0.82369	$(0.46 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	0.741
	25	0.75477		-1.12422		
	35	0.72837		-0.98637		
	45	0.76416		-1.17562		
	60	0.78532		-1.29694		
	75	0.72777		-0.98334		
	90	0.82523		-1.55219		
	105	0.74600		-1.07739		
	120	0.81799		-1.50279		
	135	0.81916		-1.51067		
	150	0.78811		-1.31357		
	165	0.86359		-1.84543		
	180	0.85597		-1.78221		
	210	0.85507		-1.77493		
	225	0.90203		-2.21999		
	240	0.85174		-1.74831		
1×10^{-7}	15	0.77792	0.695	-1.25359	$(0.52 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.669
	25	0.75369		-1.11839		
	35	0.77247		-1.22231		
	45	0.75294		-1.11435		
	60	0.78934		-1.32095		
	75	0.83409		-1.61490		
	90	0.83438		-1.61699		
	105	0.79037		-1.32716		
	120	0.80493		-1.41740		
	150	0.91201		-2.33843		
	180	0.91414		-2.36527		
	195	0.87086		-1.90858		
	210	0.85252		-1.75450		
	225	0.90919		-2.30378		
2×10^{-7}	15	0.63575	0.836	-0.55696	$(0.55 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	0.823
	25	0.73513		-1.02081		
	45	0.74919		-1.09430		
	60	0.74585		-1.07660		
	75	0.78329		-1.28494		
	105	0.79203		-1.33721		
	120	0.84065		-1.66307		
	135	0.82327		-1.53866		
	150	0.79855		-1.37726		
	180	0.86123		-1.82554		
	210	0.86130		-1.82613		

Çizelge 4.29 (Devamı 1) Farklı *propil gallat* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [Fe(III)-SCN yöntem]

Propil Galat (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	$k_1(\text{dak}^{-1})$	r^2
4×10^{-7}	15	0.63729	0.746	-0.56362	$(0.59 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	0.804
	35	0.75416		-1.12092		
	60	0.68486		-0.77620		
	90	0.79898		-1.37993		
	120	0.83260		-1.60417		
	135	0.77022		-1.20955		
	165	0.84261		-1.67778		
	210	0.86121		-1.82538		
	225	0.88069		-1.99898		
8×10^{-7}	15	0.71133	0.735	-0.90185	$(0.62 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	0.742
	25	0.71496		-0.91960		
	35	0.74303		-1.06178		
	75	0.73498		-1.02004		
	90	0.71822		-0.93565		
	120	0.87493		-1.94527		
	135	0.83302		-1.60718		
	150	0.77948		-1.26264		
	180	0.89166		-2.10781		
	195	0.84945		-1.73029		
	210	0.87972		-1.98978		
	225	0.90630		-2.26927		
1.6×10^{-6}	15	0.69338	0.846	-0.81597	$(0.43 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	0.852
	25	0.68433		-0.77374		
	35	0.72019		-0.94540		
	60	0.77743		-1.25075		
	75	0.77478		-1.23550		
	90	0.75031		-1.10027		
	105	0.76188		-1.16301		
	120	0.76265		-1.16726		
	135	0.79841		-1.37639		
	165	0.80931		-1.44553		
	180	0.83222		-1.60144		
	195	0.85795		-1.79837		
	225	0.83412		-1.61511		

Çizelge 4.30 Farklı *propil gallat* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ' ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri, [TBA yöntem]

Propil Galat (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak $^{-1}$)	r^2
5×10^{-8}	15	0.47172	0.758	0.11324	$(0.09 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	0.728
	45	0.49370		0.02520		
	60	0.49306		0.02776		
	90	0.49414		0.02344		
	105	0.51164		-0.04657		
	135	0.50636		-0.02544		
	165	0.53456		-0.13846		
	180	0.53159		-0.12653		
	195	0.50812		-0.03248		
	225	0.53004		-0.12030		
	240	0.52679		-0.10726		
1×10^{-7}	15	0.42923	0.593	0.28499	$(0.16 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.630
	35	0.49424		0.02304		
	60	0.50348		-0.01392		
	75	0.46431		0.14300		
	90	0.51179		-0.04717		
	120	0.50655		-0.02620		
	135	0.48602		0.05594		
	150	0.49210		0.03160		
	180	0.50801		-0.03204		
	195	0.52516		-0.10073		
	225	0.55451		-0.21891		
	240	0.55944		-0.23889		
2×10^{-7}	15	0.43707	0.691	0.25306	$(0.18 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	0.716
	45	0.41549		0.34132		
	60	0.40161		0.39876		
	105	0.45494		0.18073		
	120	0.44523		0.21996		
	150	0.47496		0.10024		
	165	0.44059		0.23877		
	195	0.51152		-0.04609		
	210	0.49789		0.00844		
	225	0.51886		-0.07548		
	240	0.49566		0.01736		
4×10^{-7}	15	0.42317	0.692	0.30977	$(0.20 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.718
	25	0.39061		0.44475		
	35	0.41822		0.33009		
	45	0.45667		0.17376		
	75	0.44877		0.20564		
	105	0.44736		0.21134		
	135	0.50408		-0.01632		
	150	0.45552		0.17839		
	165	0.51761		-0.07047		
	180	0.46307		0.14799		
	195	0.50777		-0.03108		
	210	0.50148		-0.00592		
	225	0.52586		-0.10353		

Çizelge 4.30 (Devamı 1) Farklı *propil gallat* konsantrasyonlarında { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) }'ın kinetik çalışmaları. Uygun sigmoidal eğri için korelasyon katsayıları (R^2) ve $\ln((1-A)/A)$ ya karşı (t) eğrisinin, eşitlik (2.45)'den hesaplanan eğimi için (r^2) değerleri [TBA yöntem]

Propil galat (M)	t (dakika)	Abs (A)	R^2	$\ln((1-A)/A)$	k_1' (dak ⁻¹)	r^2
8×10^{-7}	15	0.45965	0.769	0.16175	$(0.21 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.767
	35	0.43623		0.25648		
	60	0.45570		0.17767		
	75	0.51576		-0.06306		
	90	0.50559		-0.02236		
	105	0.53681		-0.14751		
	150	0.54154		-0.16654		
	165	0.51998		-0.07996		
	195	0.53956		-0.15857		
	210	0.54868		-0.19534		
	240	0.58057		-0.32511		
1.6×10^{-6}	15	0.40719	0.696	0.37559	$(0.23 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	0.703
	35	0.47934		0.08269		
	45	0.47812		0.08758		
	60	0.43130		0.27655		
	75	0.50423		-0.01692		
	90	0.45743		0.17069		
	120	0.51651		-0.06606		
	135	0.49643		0.01428		
	150	0.53889		-0.15587		
	165	0.55907		-0.23739		
	180	0.51639		-0.06558		
	210	0.55515		-0.22150		
	225	0.52750		-0.11011		
	240	0.57507		-0.30257		

Çizelge 4.31 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, *troloks*'un etkisi. Farklı *troloks* içeriklerinde, $\{ 1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} \}$ sistemi ile kinetik çalışmalar

	Troloks (μM)	Fe(III)-SCN			TBARS		
		$k_1 \pm S_k \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	% İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k \text{ (dak}^{-1}\text{)}$	(%) İnhibisyon	(%) I_s
$1 \times 10^{-2} \text{ M LA}$ + $1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}$	0	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-	-	$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	-	-
	0.05	$(1.15 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	46.8	9.4×10^8	$(0.14 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	63.2	1.3×10^9
	0.1	$(1.05 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	51.4	5.1×10^8	$(0.23 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	39.5	4.0×10^8
	0.2	$(1.01 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	53.2	2.7×10^8	$(0.26 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	31.6	1.6×10^8
	0.4	$(0.96 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	55.6	1.4×10^8	$(0.33 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	13.2	3.3×10^7
	0.8	$(0.91 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	57.9	7.2×10^7	$(0.34 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	10.5	1.3×10^7
	1.6	$(0.86 \pm 0.15) \times 10^{-2}$	60.2	3.8×10^7	$(0.36 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	5.26	3.3×10^6

Çizelge 4.32 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, α - tokoferol'ün etkisi. Farklı α - tokoferol içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar (* Değerleri Çizelge 4.13' den alınmıştır)

	Tokoferol (μ M)	Fe(III)-SCN			TBARS		
		$k_1 \pm S_k$ (dak^{-1})	(%) İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k$ (dak^{-1})	(%) İnhibisyon	(%) I_s
1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II)	0	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-		$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$		
	0.05	$(0.82 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	62.0	1.2×10^9	$(0.17 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	55.3	1.1×10^9
	0.1*	$(1.97 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	8.80	8.8×10^7	$(0.19 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	50.0	5.0×10^8
	0.2*	$(2.63 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-21.8	-1.1×10^8	$(0.66 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-73.7	-3.7×10^8
	0.4*	$(2.31 \pm 0.34) \times 10^{-2}$	-6.94	-1.7×10^7	$(0.54 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	-42.1	-1.0×10^8
	0.8*	$(1.68 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	22.2	2.8×10^7	$(0.32 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	15.8	2.0×10^7
	1.6	$(0.68 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	68.5	4.3×10^7	$(0.25 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	34.2	2.1×10^7

Çizelge 4.33 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, askorbik asit 'in etkisi. Farklı askorbik asit içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar

	Askorbik Asit (μ M)	Fe(III)-SCN			TBARS		
		$k_1 \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s
1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II)	0	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-		$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	-	
	0.05	$(0.71 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	67.1	1.3×10^9	$(0.12 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	68.4	1.4×10^9
	0.1	$(1.04 \pm 0.18) \times 10^{-2}$	51.9	5.2×10^8	$(0.23 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	39.5	4.0×10^8
	0.2	$(1.20 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	44.4	2.2×10^8	$(0.26 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	31.6	1.6×10^8
	0.4	$(0.92 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	57.4	1.4×10^8	$(0.27 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	28.9	7.2×10^7
	0.8	$(0.60 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	72.2	9.0×10^7	$(0.21 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	44.7	5.6×10^7
	1.6	$(0.52 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	75.9	4.7×10^7	$(0.32 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	15.8	9.9×10^6

Çizelge 4.34 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, *askorbil palmitat* ' in etkisi. Farklı askorbil *palmitat* içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar

	Askorbil Palmitat (μ M)	Fe(III)-SCN			TBARS		
		$k_1 \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s
1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II)	0	(2.16 ± 0.14) $\times 10^{-2}$	—		(0.38 ± 0.06) $\times 10^{-2}$	—	
	0.05	(1.05 ± 0.09) $\times 10^{-2}$	51.4	1.0×10^9	(0.15 ± 0.04) $\times 10^{-2}$	60.5	1.2×10^9
	0.1	(0.86 ± 0.10) $\times 10^{-2}$	60.2	6.0×10^8	(0.25 ± 0.07) $\times 10^{-2}$	34.2	3.4×10^8
	0.2	(1.08 ± 0.09) $\times 10^{-2}$	50.0	2.5×10^8	(0.33 ± 0.08) $\times 10^{-2}$	13.2	6.6×10^7
	0.4	(1.11 ± 0.12) $\times 10^{-2}$	48.6	1.2×10^8	(0.34 ± 0.07) $\times 10^{-2}$	10.5	2.6×10^7
	0.8	(1.30 ± 0.08) $\times 10^{-2}$	39.8	4.9×10^7	(0.37 ± 0.12) $\times 10^{-2}$	2.63	3.3×10^6
	1.6	(0.99 ± 0.11) $\times 10^{-2}$	54.2	3.4×10^7	(0.30 ± 0.06) $\times 10^{-2}$	21.0	1.3×10^7

Çizelge 4.35 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, *hidrokinon*'un etkisi. Farklı *hidrokinon* içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar

	Hidrokinon (μ M)	Fe(III)-SCN			TBARS		
		$k_1 \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s
1x10 ⁻² M LA + 1x10 ⁻³ M Cu(II)	0	(2.16±0.14) x 10 ⁻²	-		(0.38±0.06) x 10 ⁻²	-	
	0.05	(1.13±0.06) x 10 ⁻²	47.7	9.5 x 10 ⁸	(0.31±0.08) x 10 ⁻²	18.4	3.7 x 10 ⁸
	0.1	(1.01±0.16) x 10 ⁻²	53.2	5.3 x 10 ⁸	(0.22±0.04) x 10 ⁻²	42.1	4.2 x 10 ⁸
	0.2	(0.92±0.13) x 10 ⁻²	57.4	2.9 x 10 ⁸	(0.21±0.06) x 10 ⁻²	44.7	2.2 x 10 ⁸
	0.4	(0.81±0.12) x 10 ⁻²	62.5	1.6 x 10 ⁸	(0.20±0.05) x 10 ⁻²	47.4	1.2 x 10 ⁸
	0.8	(0.74±0.09) x 10 ⁻²	65.7	8.2 x 10 ⁷	(0.19±0.04) x 10 ⁻²	50.0	6.3 x 10 ⁷
	1.6	(0.66±0.11) x 10 ⁻²	69.4	4.3 x 10 ⁷	(0.17±0.03) x 10 ⁻²	55.3	3.5 x 10 ⁷

Çizelge 4.36 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, *tert- bütildidrokinon*'un etkisi. Farklı *tert- bütildidrokinon* içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar

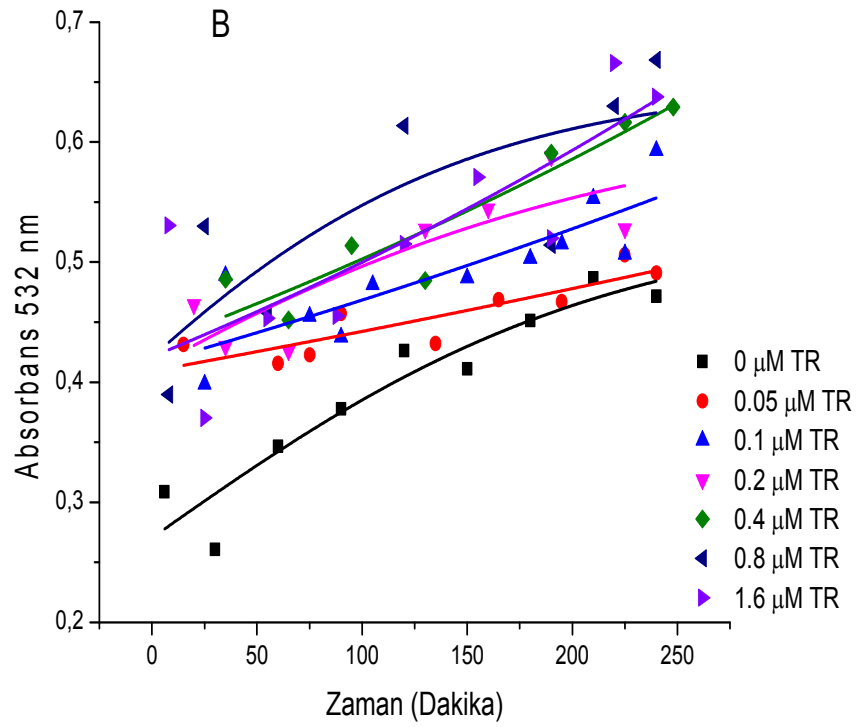
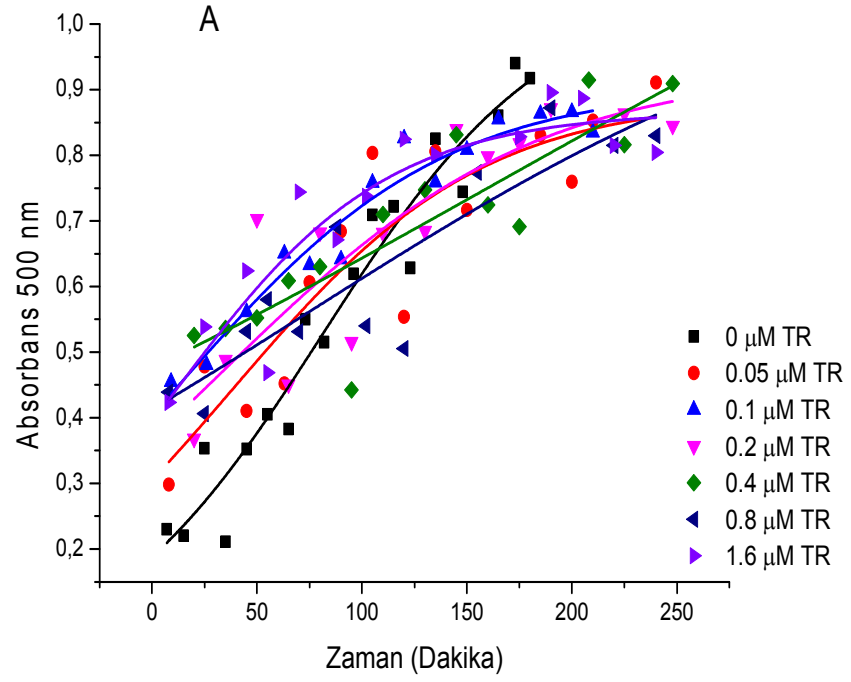
	TBHQ (μ M)	Fe(III)-SCN			TBARS		
		$k_1 \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s
1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II)	0	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-		$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$		
	0.05	$(0.71 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	67.1	1.3×10^9	$(0.25 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	34.2	6.8×10^8
	0.1	$(0.79 \pm 0.16) \times 10^{-2}$	63.4	6.3×10^8	$(0.29 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	23.7	2.4×10^8
	0.2	$(0.84 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	61.1	3.1×10^8	$(0.34 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	10.5	5.3×10^7
	0.4	$(0.90 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	58.3	1.5×10^8	$(0.33 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	13.2	3.3×10^7
	0.8	$(0.94 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	56.5	7.1×10^7	$(0.32 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	15.8	2.0×10^7
	1.6	$(1.02 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	52.8	3.3×10^7	$(0.35 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	7.90	5.0×10^6

Çizelge 4.37 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, *gallik asit*'in etkisi. Farklı *gallik asit* içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar

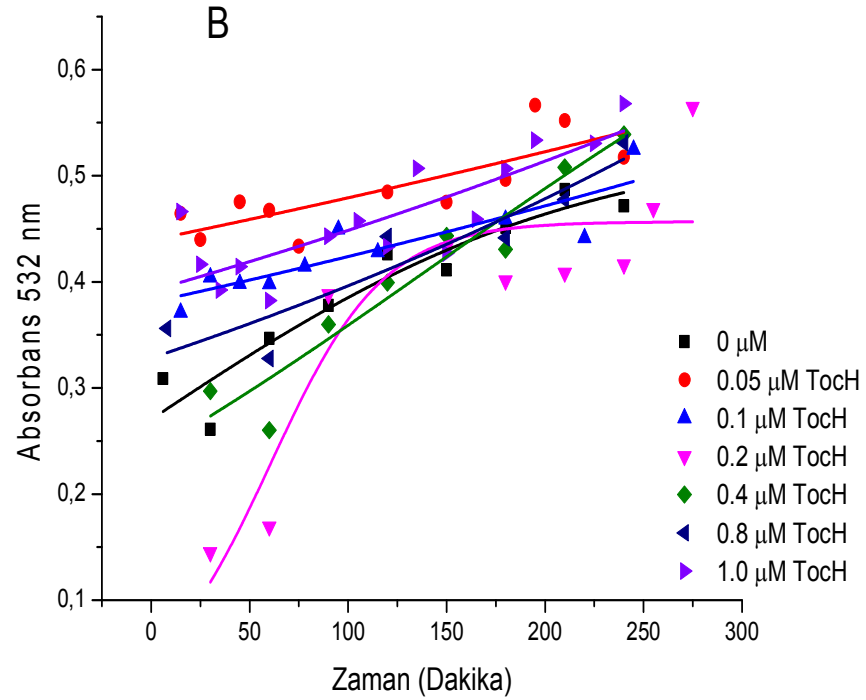
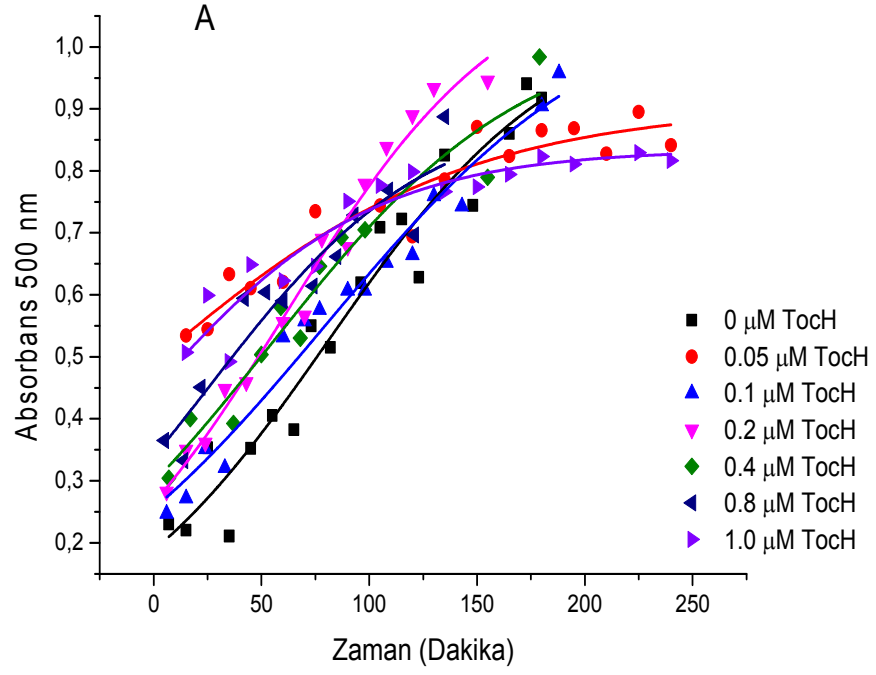
1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II)	Gallik Asit (μ M)	Fe(III)-SCN			TBARS		
		$k_1 \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s
	0	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-		$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	-	
	0.05	$(0.76 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	64.8	1.3×10^9	$(0.18 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	52.6	1.0×10^9
	0.1	$(0.82 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	62.0	6.2×10^8	$(0.21 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	44.7	4.5×10^8
	0.2	$(0.87 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	59.7	3.0×10^8	$(0.22 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	42.1	2.1×10^8
	0.4	$(0.94 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	56.5	1.4×10^8	$(0.25 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	34.2	8.6×10^7
	0.8	$(0.92 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	57.4	7.2×10^7	$(0.29 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	23.7	3.0×10^7
	1.6	$(0.78 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	63.9	4.0×10^7	$(0.33 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	13.2	8.3×10^6

Çizelge 4.38 Linoleik asitten oluşan primer ve sekonder oksidasyon ürünlerinin hız sabitlerine, *propil gallat*'ın etkisi. Farklı *propil gallat* içeriklerinde, { 1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) } sistemi ile kinetik çalışmalar

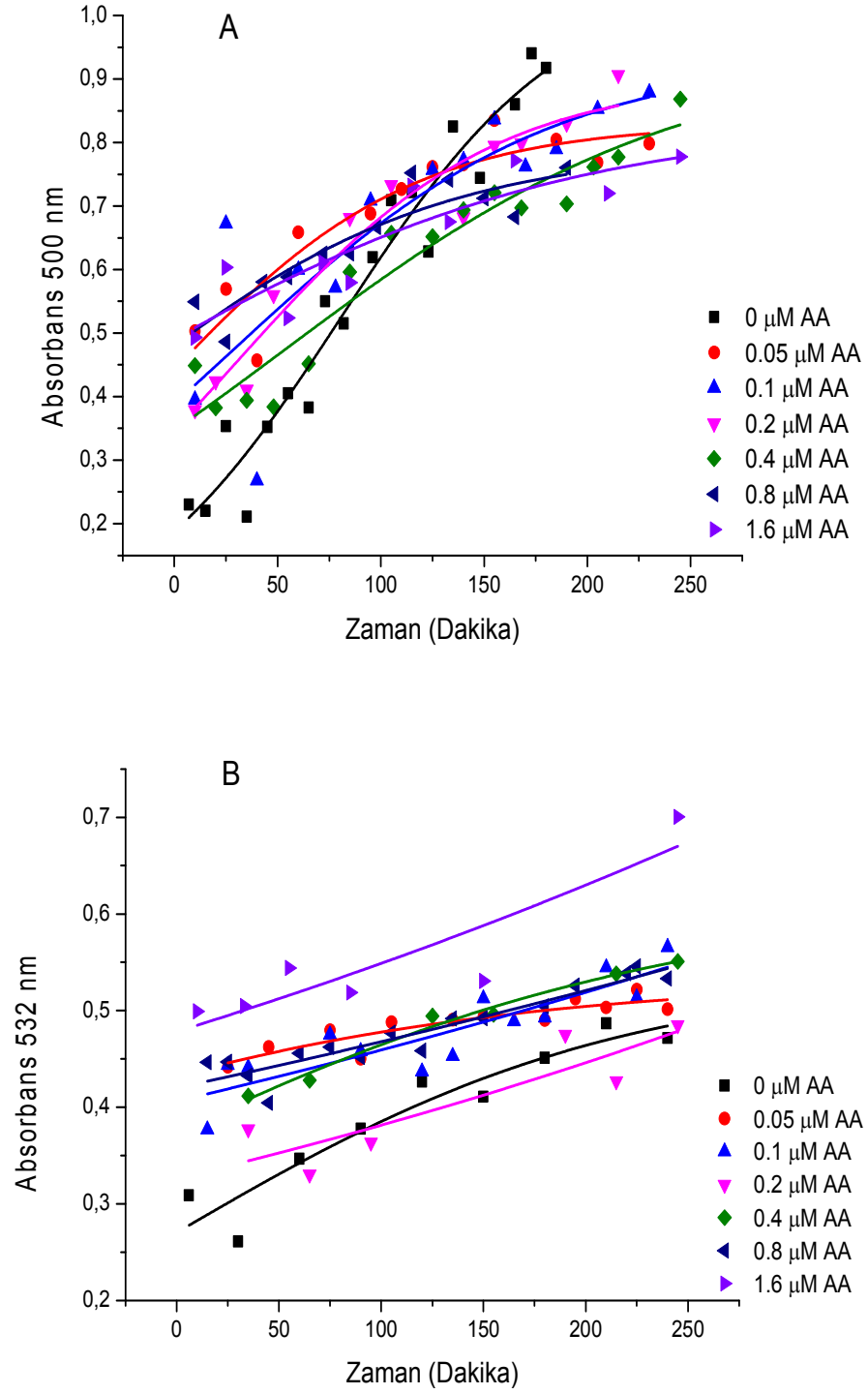
	Propil Gallat (μ M)	Fe(III)-SCN			TBARS		
		$k_1 \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s	$k_1' \pm S_k$ (dak ⁻¹)	(%) İnhibisyon	(%) I_s
1×10^{-2} M LA + 1×10^{-3} M Cu(II)	0	$(2.16 \pm 0.14) \times 10^{-2}$	-	-	$(0.38 \pm 0.06) \times 10^{-2}$	-	-
	0.05	$(0.46 \pm 0.07) \times 10^{-2}$	78.7	1.6×10^9	$(0.09 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	76.3	1.5×10^9
	0.1	$(0.52 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	75.9	7.6×10^8	$(0.16 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	57.9	5.8×10^8
	0.2	$(0.55 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	74.5	3.7×10^8	$(0.18 \pm 0.03) \times 10^{-2}$	52.6	2.6×10^8
	0.4	$(0.59 \pm 0.10) \times 10^{-2}$	72.7	1.8×10^8	$(0.20 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	47.4	1.2×10^8
	0.8	$(0.62 \pm 0.11) \times 10^{-2}$	71.3	8.9×10^7	$(0.21 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	44.7	5.6×10^7
	1.6	$(0.43 \pm 0.05) \times 10^{-2}$	80.1	5.0×10^7	$(0.23 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	39.5	2.5×10^7



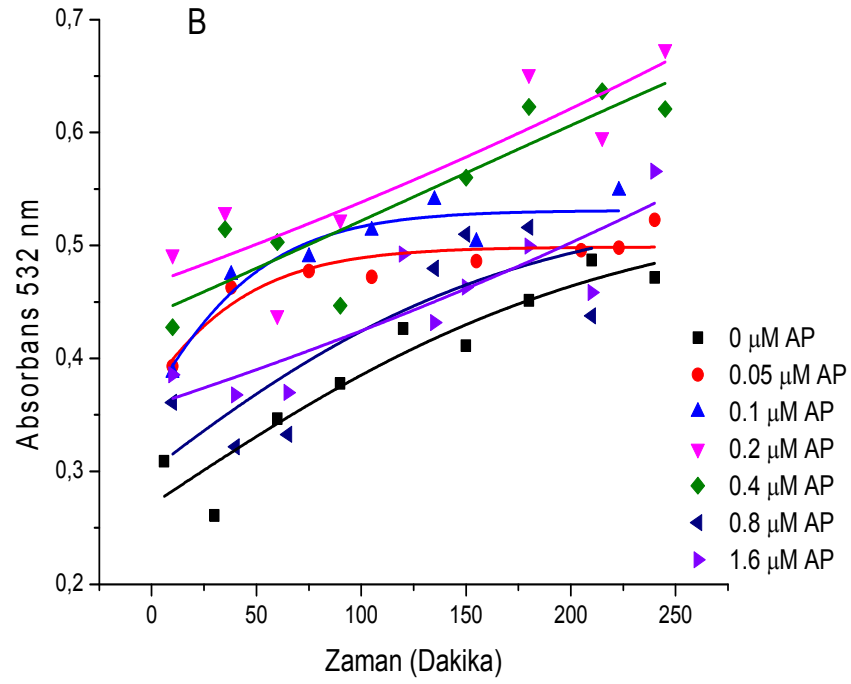
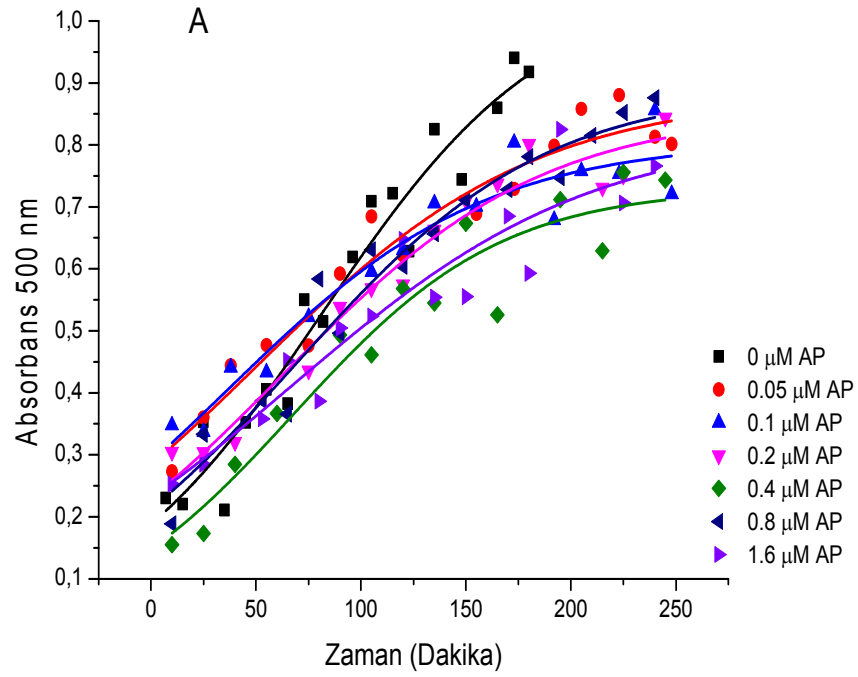
Şekil 4. 13 (A, B) Farklı *trolox*s içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



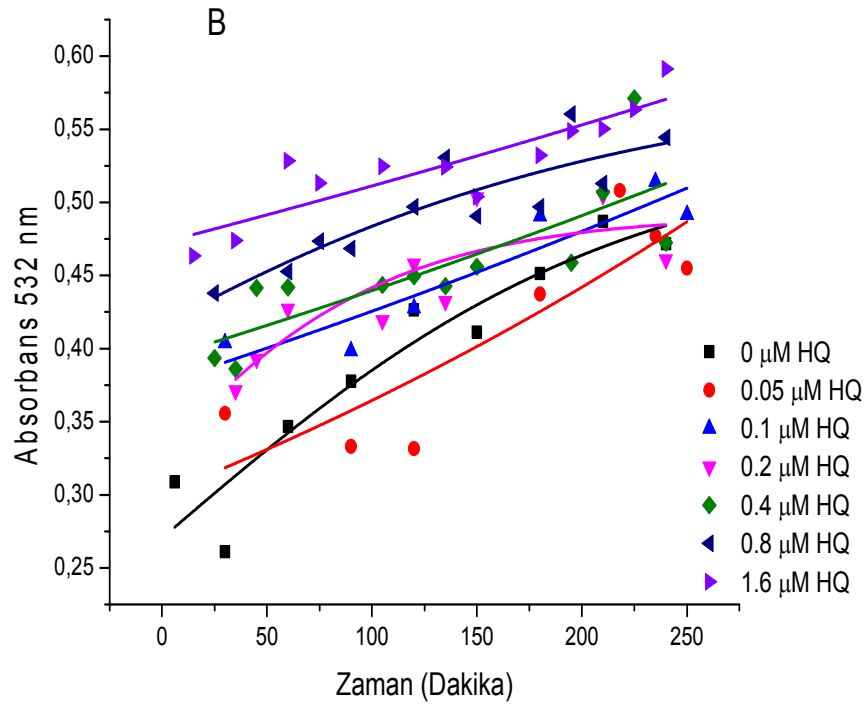
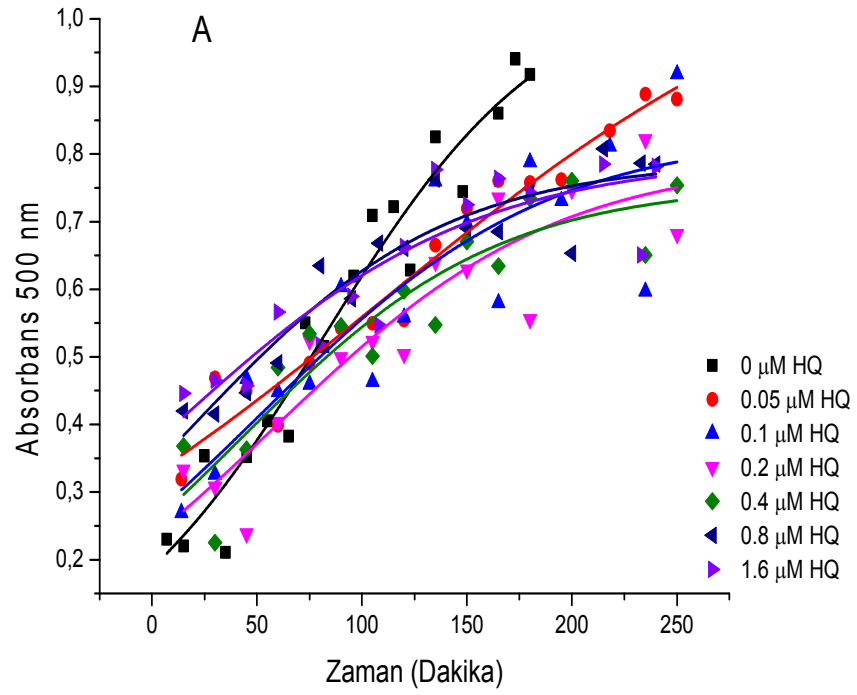
Şekil 4. 14 (A, B) Farklı α -tokoferol içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



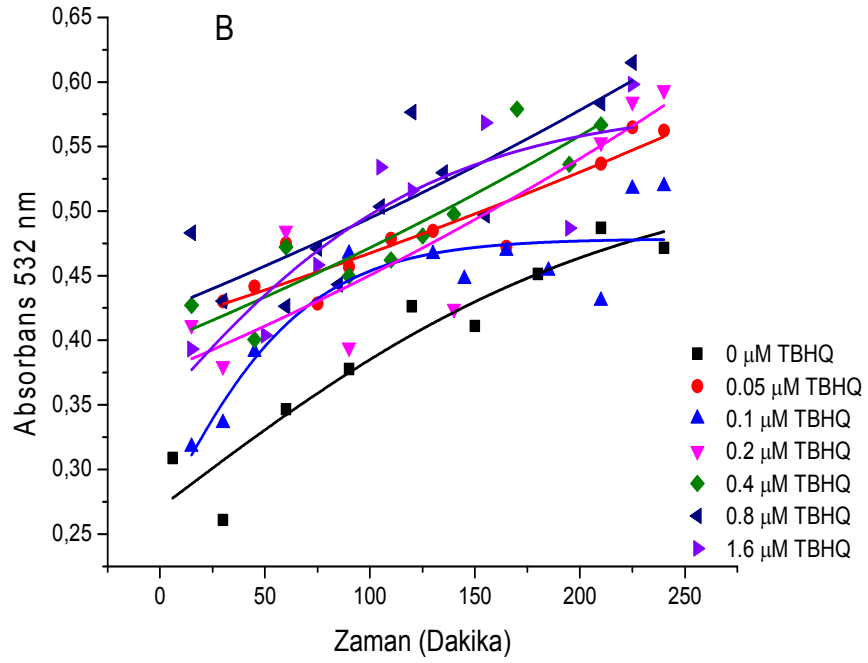
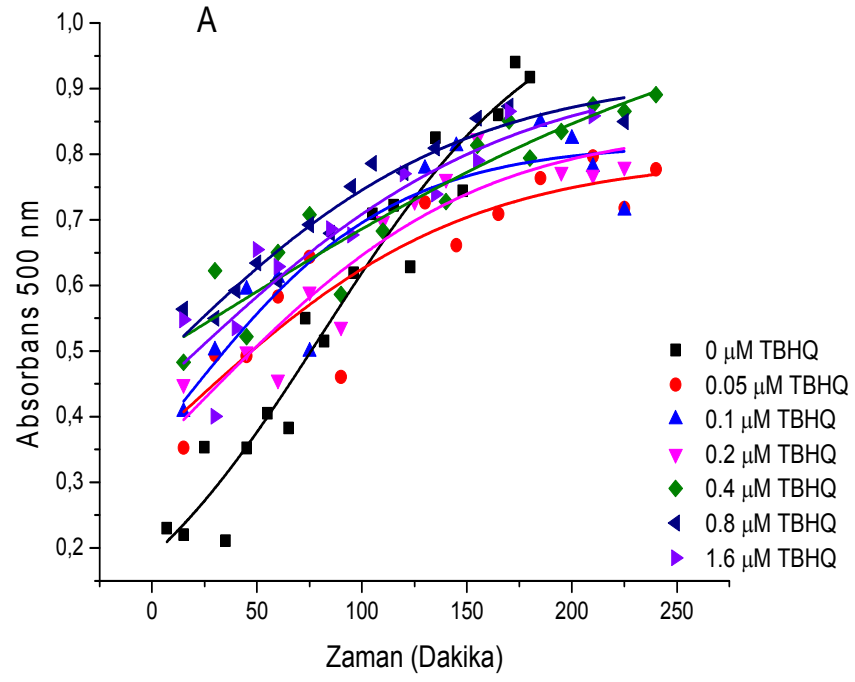
Şekil 4. 15 (A, B) Farklı *askorbik asit* içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



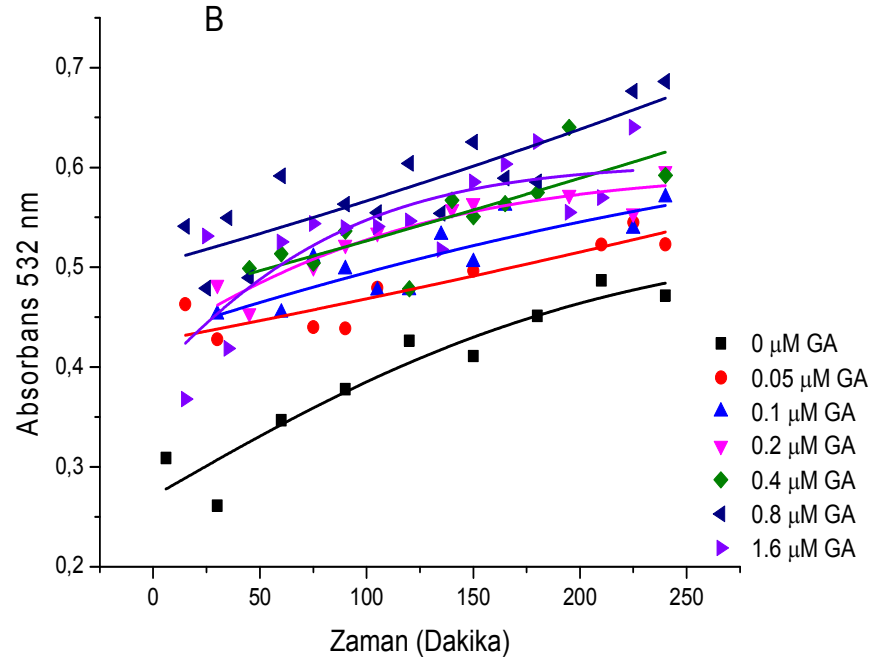
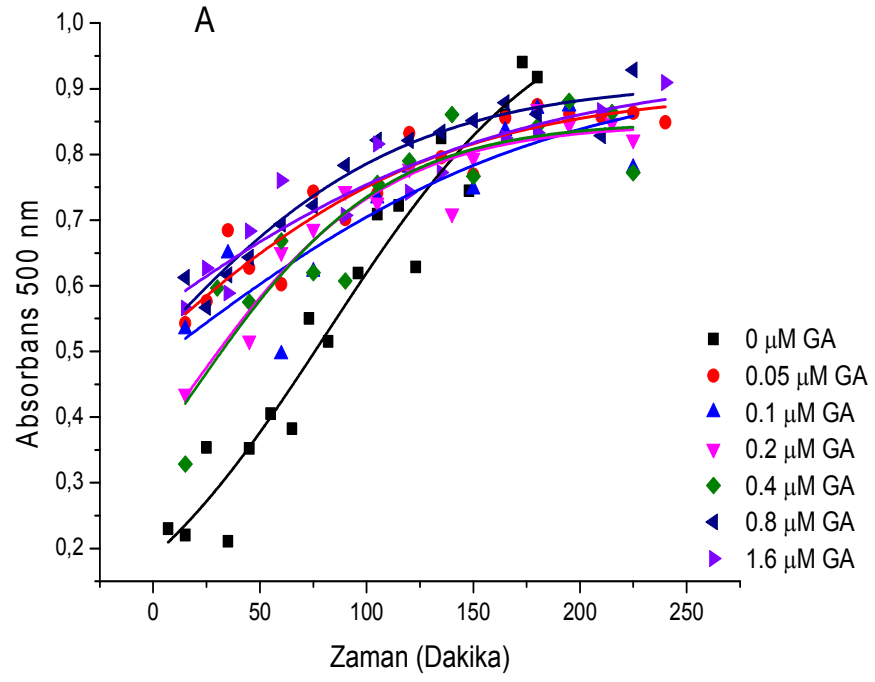
Şekil 4. 16 (A, B) Farklı *askorbil palmitat* içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



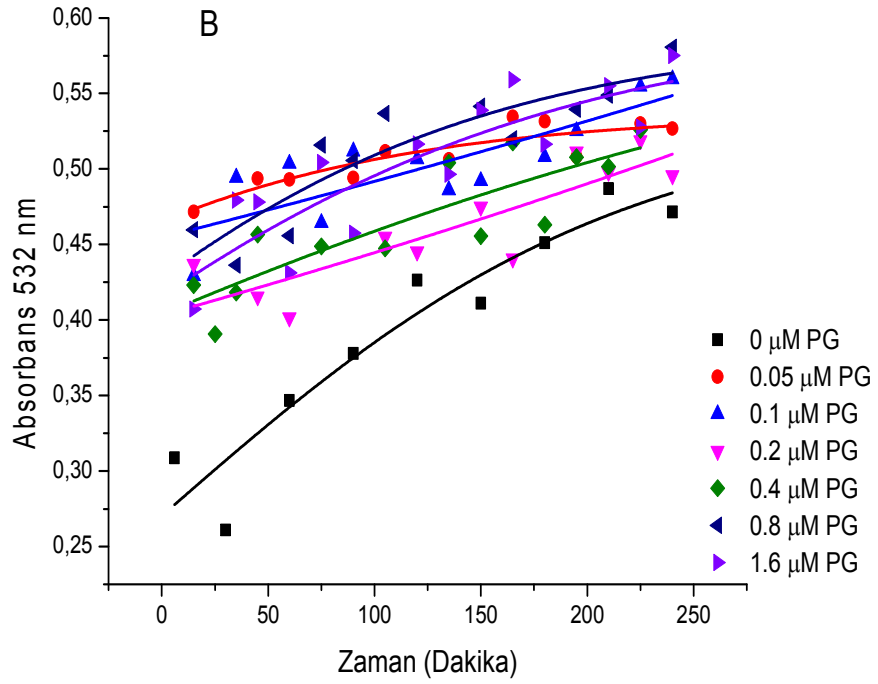
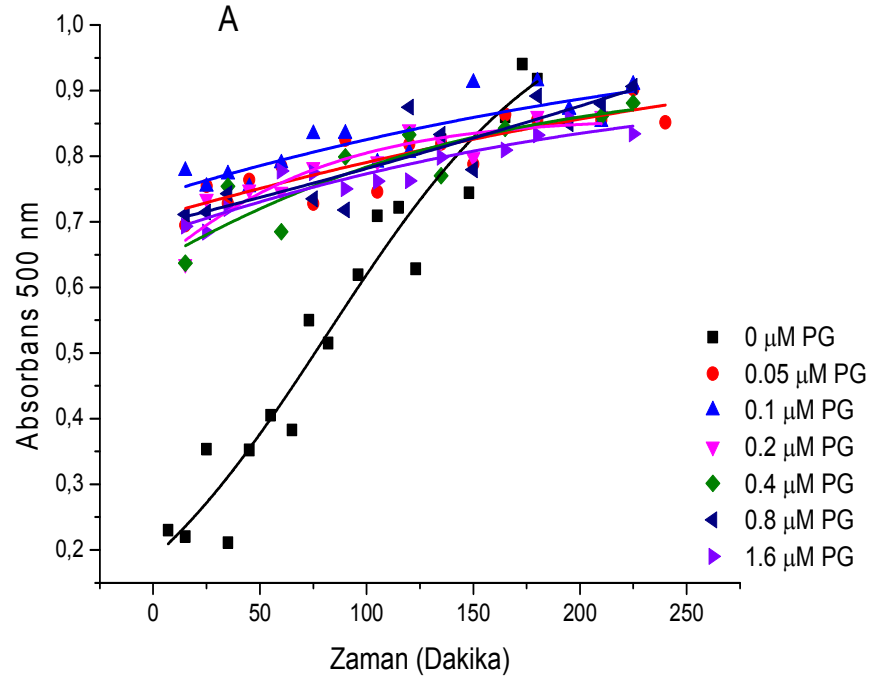
Şekil 4. 17 (A, B) Farklı *hidrokinon* içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



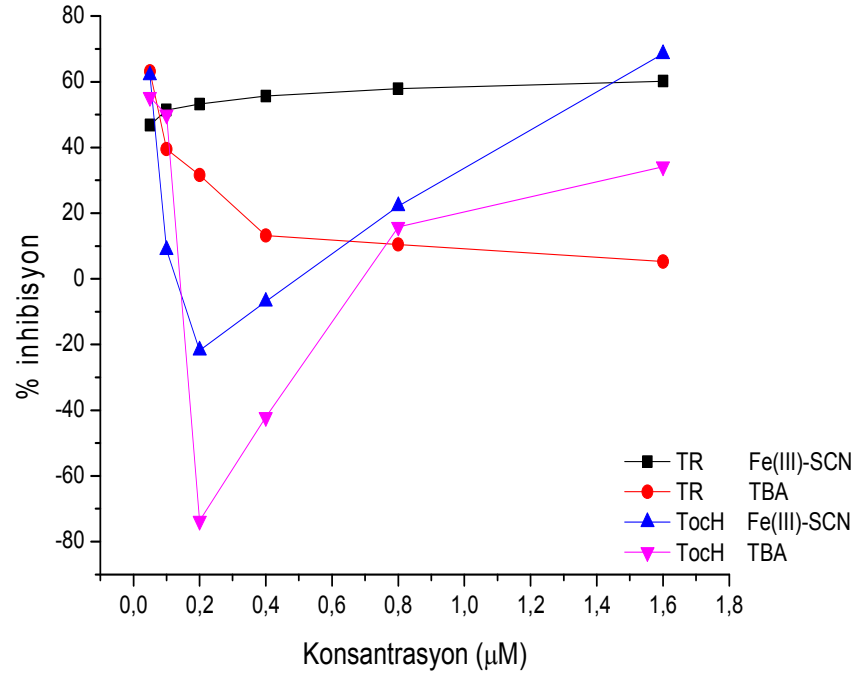
Şekil 4. 18 (A, B) Farklı *tert*-bütildidrokinon içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



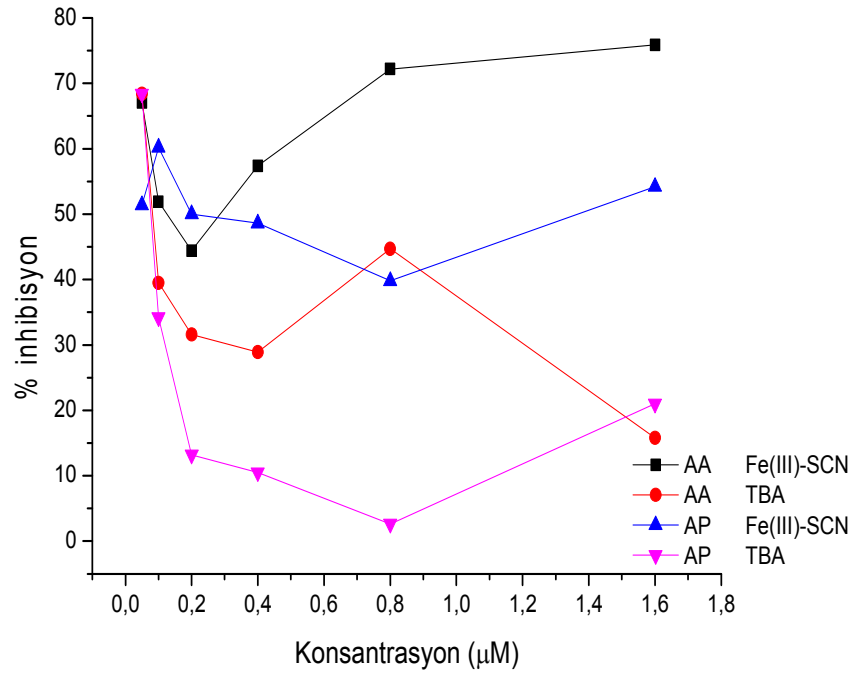
Şekil 4. 19 (A, B) Farklı *gallik asit* içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2}$ M LA + 1×10^{-3} M Cu(II) $\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



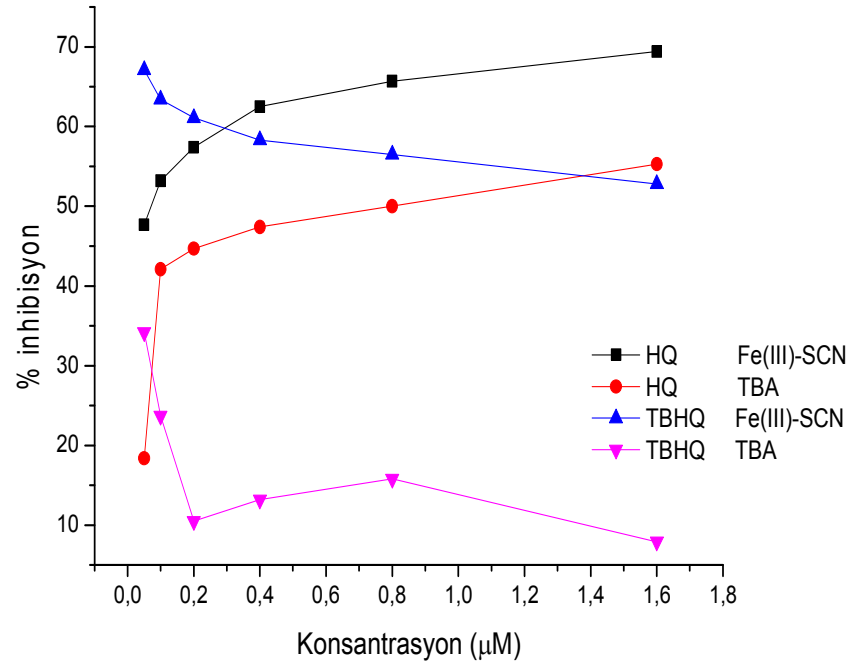
Şekil 4. 20 (A, B) Farklı *propil gallat* içeriklerinde, linoleik asit-bakır(II) sistemindeki $\{1 \times 10^{-2} \text{ M LA} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)}\}$ oksidasyonun kinetik eğrileri. Oksidasyon ürünlerinin tayini: A) Fe(III)-SCN yöntemi, B) TBA yöntemi



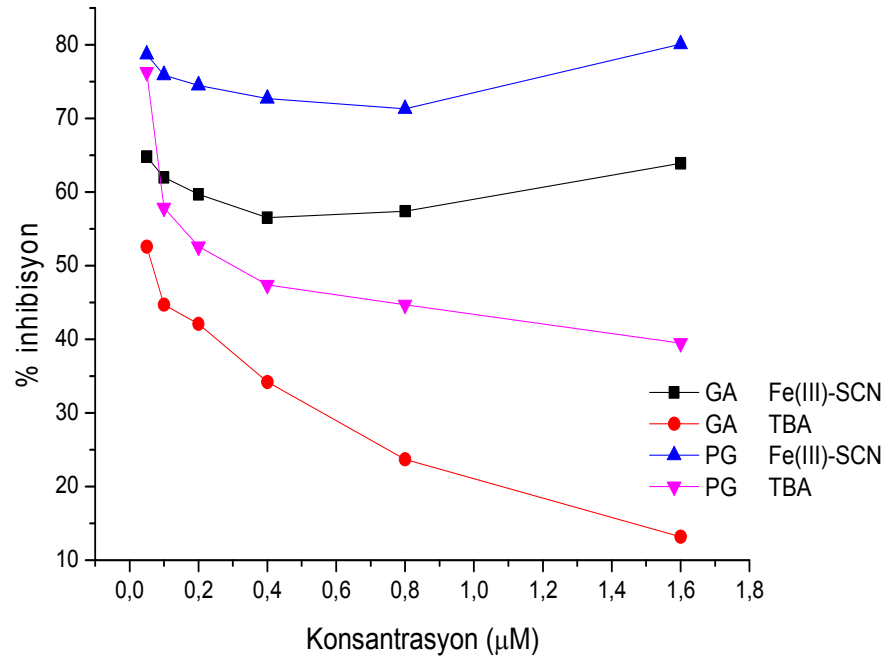
Şekil 4. 21 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, *troloks* / α -*tokoferol* çiftine ait antioksidan / prooksidan aktivite



Şekil 4. 22 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, *askorbik asit* / *askorbil palmitat* çiftine ait antioksidan / prooksidan aktivite



Şekil 4. 23 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, *hidrokinon / tert-bütıl hidrokinon* çiftine ait antioksidan / prooksidan aktivite



Şekil 4. 24 [Bakır (II)] sistem ile indüklenmiş linoleik asit oksidasyonunda, TBA ve Fe(III)-SCN yöntemleri ile ölçülmüş olan, *gallik asit / propıl gallat* çiftine ait antioksidan / prooksidan aktivite

4.3 Tartışma

Bu çalışmanın birinci bölümünde, linoleik asidin (LA) peroksidasyonu; sadece Cu(II) iyonu varlığı ve Cu(II)-askorbat, Cu(II)-tokoferol ve Cu(II)-H₂O₂ kombinasyonlarında, α -tokoferol (α -Toch) ve kuersetin (QR) gibi potansiyel antioksidanlarla, havalandırılmış ve inkübe edilmiş emülsiyonlarda, 37°C ve pH 7 de araştırıldı. Bakır (II) iyonu ya da farklı prooksidanlar ile bakır (II) nin oluşturduğu sistemlerde, LA nın oksidasyonu, oluşmuş hidroperoksit konsantrasyonuna ve aldehid, ya da keton gibi ürünlerin konsantrasyonuna göre, yalancı birinci derece kinetik izledi. Bir LA sistemde ferrik tiyosiyanat metot ile, bakır başlatıcılı peroksit ürünlerinin miktarı ve aynı anda TBARS testleri ile sekonder ürünlerin oluşumları, ilave edilen flavonoid (QR), ve α -tokoferolün olası antioksidan ve prooksidan aktivitelerini saptamak için kullanıldılar. Primer ve sekonder ürün oluşum hızları arasındaki farklılıkların, α -tokoferolün konsantrasyonlarına bağlı olduğu görüldü. α -Tokoferol, keza, aynı anda Cu(II) ve askorbatın varlığında da konsantrasyonuna bağlı olarak hem prooksidan hem de antioksidan olarak davrandı. Bakır(II)-askorbat kombinasyonları, genellikle, α -tokoferolün düşük konsantrasyonlarında farklı bir antioksidan davranışa yol açtı. Yüksek α -Toch konsantrasyonlarında hafifçe bir prooksidan davranış görüldü. Bu da, α -tokoferolün olasılıkla askorbat ile asosiyeye olduğunu ve askorbatın tokoferoksil radikali ile reaksiyona girmesiyle çevrimi sürdürdüğünü göstermektedir. Böylece α -tokoferol lipid oksidasyonunda, askorbat bulunduğu sürece, radikalleri temizlemeye devam edecektir. Diğer taraftan askorbatsız Cu(II) çözeltilerinde, α -tokoferolün antioksidan davranışı, daha yüksek konsantrasyonları gerektirir. Çünkü, onu rejenere edecek gerekli askorbat yoktur.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde, LA nın peroksidasyonu, havalandırılmış ve inkübe edilmiş emülsiyonlarda 37°C ve pH 7 de, hem tek başına Cu(II) iyonu varlığında hem de Cu(II) iyonu- ve hidrofilik antioksidanlar {troloks (TR), askorbik asit (AA), hidrokinon (HQ), ve gallik asit}, ve lipofilik antioksidanlar { α -tokoferol (α -Toch), ascorbyl palmitate (AP), *tert*-butil hidrokinon (TBHQ), ve propil galat (PG) } ile ayrı ayrı, incelendi. Bakır (II) - başlatıcılı LA peroksidasyonu, primer oksidasyon ürünlerine (hidroperoksitler) ve sekonder oksidasyon ürünlerine (aldehitler ve ketonlar) göre, yalancı birinci derece kinetik izledi. İlave edilen hidrofilik ve lipofilik antioksidanların

olası antioksidan ve prooksidan aktivitelerini tayin etmek için, hidroperoksitler demir (III)-tiyosiyanat ve aldehitler de aynı anda tiyobarbitürik asit-reaktif maddeler (TBARS) yöntemleri ile tayin edildiler. α -Tokoferolün bazı konsantrasyonları dışında diğerleri kendi polaritelerine bağlı olarak antioksidan etkiler gösterdiler. Sonuçlar, Hidrofilik ve lipofilik antioksidanlar için, yapısal gereksinim ve polarite paradoksu ışığında değerlendirildi.

Bu çalışmanın sonuçları, polarite paradoksu hipotezini, suda yağ emülsiyonlarındaki sınırlı denemeler ve keza uygulanan antioksidanın konsantrasyonuna bağlı olarak geçerliliğini, kısmen teyit etmektedir. Bu sonuçlar, primer ve sekonder oksidasyon ürünlerine dayanmaktadır.

Özetle; Polarite paradoksu teorisi, son 20 yılda çeşitli ortamlardaki antioksidanların farklı davranışlarını başarıyla açıklamıştır. Ancak, polarite paradoksu teorisi ile önerilmiş olan aktivite-polarite ilişkisinin gözden geçirilmesine ihtiyaç vardır. Bir yandan daha çelişkili sonuçlar yayınlanmaktadır. Buna göre polarite paradoksu teorisi daha geniş bir global resmin belirli bir durumudur. Bundan dolayı, farklı ortamlarda antioksidanların davranışlarını daha iyi anlamak için, daha ileri çalışmalara gerek vardır.

KAYNAKLAR

- [1] Shahidi F. ve Zhong Y., (2005), "Lipid Oxidation :Measurement Methods" 1:357-382.; Derleyen: Shahidi F., (2005), Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects, John Wiley and Sons, Inc., USA.
- [2] Scoccia, A.E., Molinuevo, M.S., McCarthy, A.D. ve Cortizo, A.M., (2001), "A simple method to assess the oxidative susceptibility of low density lipoproteins", BMC Clinical Pathology 1:1, http: // www. Biomedcentral.com./ 1472-689071/1.
- [3] Cillard J., Cillard P., Cormier M. ve Gire, L., (1980), " α -Tocopherol Prooxidant Effect in Aqueous Media: Increased Autoxidation Rate of Linoleic acid", J Am Oil Chem Soc., 57: 252-255.
- [4] Cillard J., Cillard, P. ve Cormier, M., (1980), "Effect of Experimental Factors on the Prooxidant Behavior of α -Tocopherol", J Am Oil Chem Soc., 57: 255-261.
- [5] Shahidi F. ve Zhong Y., (2011), "Revisiting the Polar Paradox Theory: A Critical Overview ", J Agric Food Chem., 59: 3499-3504.
- [6] Gülçin, İ., (2012), "Antioxidant Activity of Food Constituents-An Overview", Archives of Toxicology, 86(3): 345-396.
- [7] Niki, E., Saito, T., Kawakami, A. ve Kamiya, Y., (1984), "Inhibition of Oxidation of Methyl Linoleate in Solution by Vitamin E and Vitamin C", J Biol Chem., 259: 4177-4182.
- [8] Chan, P.C., Peller, O.G. ve Kesner, L., (1982), "Copper(II)-Catalyzed Lipid Peroxidation in Liposome and Erythrocyte Membranes ", Lipids, 17: 331-337.
- [9] Yoshida, Y. ve Niki, E., (1992), "Oxidation of Methyl Linoleate in Aqueous Dispersions Induced by Copper and Iron", Arch Biochem Biophys., 295: 107-114.
- [10] Yoshida, Y., Furuta, S. ve Niki, E. (1993), "Effects of Metal Chelating Agents on the Oxidation of Lipids Induced by Copper and Iron", Biochim Biophys Acta, 1210: 81-88.

- [11] Esterbauer, H., Gebicki, J., Puhl, H. ve Jurgens, G., (1992), "The Role of Lipid Peroxidation and Antioxidants in Oxidative Modification of LDL", *Free Radic Biol Med.*, 13: 341-390.
- [12] Neuzil, J., Thomas, S.R. ve Stocker, R., (1997), "Requirement for, Promotion or Inhibition by α -Tocopherol of Radical-Induced Initiation of Plasma Lipoprotein Lipid Peroxidation", *Free Radic Biol Med.*, 22: 57-71.
- [13] Nogala-Kalucka, M., Kupczyk B., Polewski, K., Siger A. ve Dwiecki K., (2007), "Influence of Native Antioxidants on the Formation of Fatty Acid Hydroperoxides in Model Systems", *Eur J Lipid Sci Technol.*, 109: 1028–1037.
- [14] Yıldıoğan-Beker, B., Bakır, T., Sönmezoğlu, İ., İmer, F. ve Apak, R., (2011), "Antioxidant protective effect of flavonoids on linoleic acid peroxidation induced by copper(II)/ascorbic acid system", *Chem Phys Lipids*, 164: 732-739.
- [15] Lea CH.,(1952), "Methods for Determining Peroxide in Lipids", *J Sci Food Agric.*, 12(3): 586-594.
- [16] Pryor, W. A. ve Castle, L., (1984), "Chemical methods for the detection of lipid hydroperoxides", *Methods Enzymol.*, 105: 293-299.
- [17] Gutteridge, J.M.C., Halliwell, B., (1990), "The Measurement and Mechanism of Lipid Peroxidation in Biological Systems", *Trends Biochem Sci.*, 15: 129-135.
- [18] Katren, B., Beisiegel, U., Gercken, G. ve Kontush, A., (1997), "Mechanisms of Lipid Peroxidation in Human Blood Plasma: A Kinetic Approach", *Chem Phys Lipids*, 88(2): 83-96.
- [19] Esterbauer, H., Jurgens, G., Quehenberger, O. ve Koller, E., (1987), "Autoxidation of Human Low Density Lipoprotein: Loss of Polyunsaturated Fatty Acids and Vitamin E and Generation of Aldehydes", *J Lipid Res.*, 28: 495–509.
- [20] Abuja, P.M., Albertini, R. ve Esterbauer, H., (1997), "Simulation of the Induction of Oxidation of Low-density Lipoprotein by High Copper Concentrations: Evidence for a Nonconstant Rate of Initiation", *Chem Res Toxicol.*, 10: 644–651.
- [21] Burkitt, M.J., (2001), "A Critical Overview of the Chemistry of Copper-dependent Low Density Lipoprotein Oxidation: Roles of Lipid Hydroperoxides, α -Tocopherol, and Cu(II)", *Arch Biochem Biophys*, 394: 117-135.
- [22] Kontush A., Finckh B., Karten B., Kohlschütter A., ve Beisiegel U., (1996), "Antioxidant and Prooxidant Activity of α -Tocopherol in Human Plasma and Low Density Lipoprotein", *J. Lipid Res.*, 37: 1436-1448.
- [23] Kiokias, S., Varzakas, T. ve Oreopoulou, V., (2008), "In Vitro Activity of Vitamins, Flavonoids, and Natural Phenolic Antioxidants Against the Oxidative Deterioration of Oil Based Systems", *Critical Reviews in Food Sci Nutr.*, 48: 78-93.
- [24] Yen, G.-C., Chen, H.-Y. ve Lee, C.-E., (1999), "Measurement of Antioxidative Activity in Metal ion-induced Lipid Peroxidation Systems", *J Sci Food Agric.*, 79: 1213-1217.

- [25] Pavlovic, V., Cekic, S., Rankovic, G. ve Stoiljkovic, N., (2005), "Antioxidant and Pro-oxidant Effect of Ascorbic acid", *Acta Medica Medianae*, 44(1): 65-68.
- [26] Cillard, J. ve Cillard, P., (1986), "Inhibitors of the Prooxidant Activity of α -Tocopherol", *J Am Oil Chem Soc.* , 63(9): 1165-1169.
- [27] Filipe, P., Haigle, J., Silva, J.N., Freitas, J., Fernandes, A., Maziere, J-C., Maziere, C., Santus, R. ve Morliere, P., 2004, "Anti- and Pro-oxidant Effects of Quercetin in Copper- induced Low Density Lipoprotein Oxidation" , *Eur J Biochem.*, 271: 1991- 1999.
- [28] Zhu, Q.Y., Huang, Y. ve Chen, Z-Y., (2000), "Interaction Between Flavonoids and α -Tocopherol in Human Low Density Lipoprotein", *J Nutr Biochem.*, 11: 14 –21.
- [29] Chan, A.C., Tran, K., Raynor, T., Ganz, P.R. ve Chow, C.K., (1990), "Regeneration of Vitamine E in Human Platelet " *J Biol Chem.*, 266: 17290-17295.
- [30] Kagan, V.E., Serbinova, E.A., Forte, T., Scita, G. ve Packer, L., (1992), "Recycling of Vitamine E in Human Low Density Lipoproteins", *J Lipid Res.*, 33: 385-397.
- [31] Terao, J., Piskula, M. ve Yao, Q. (1994), "Protective Effect of Epicatechin, Epicatechin gallate and Quercetin on Lipid Peroxidation Phospholipid Bilayers", *Arch Biochem Biophys.*, 308: 278-284.
- [32] Chen, H. ve Tappel, A., (1996), "Protection of Multiple Antioxidants Against Lipid Peroxidation in Rat liver Homogenates", *Lipids*, 31: 47-50.
- [33] Nenadis, N., Zafiropoulou, I. ve Tsimidou, M., (2003), "Commonly Used Food Antioxidants: A Comparative Study in Dispersed Systems", *Food Chem.*, 82: 403–407.
- [34] Chaiyasit,W., McClements, D.J. ve Decker, E.A., (2005), "The Relationship Between the Physicochemical Properties of Antioxidants and Their Ability to Inhibit Lipid Oxidation in Bulk Oil and Oil-in-Water Emulsions " , *J Agric Food Chemistry*, 53: 4982-4988.
- [35] Seppanen, C.M., Song, Q. ve Csallany, A.S., (2010), "The Antioxidant Function of Tocopherol and Tocotrienol Homologues in Oils, Fats, and Food Systems", *J Am Oil Chem Soc.*, 87: 469-481.
- [36] Cuvelier,M.E., Bondet,V. ve Berset, C.,(2000), "Behavior of Phenolic Antioxidants in a Partitioned Medium: Structure-Activity Relationship", *J Am Oil Chem Soc.*,77: 819-824.
- [37] Porter, W. L., Black, E. D. ve Drolet, A. M., (1989), "Use of Polyamide Oxidative Fluorescence Test on Lipid Emulsions: Contrast in Relative Effectiveness of Antioxidants in Bulk versus Dispersed Systems", *J Agric Food Chem.*, 37: 615– 624.
- [38] Frankel, E.N., Huang, S., Kanner, J. ve German, J.B.,(1994), "Interfacial Phenomena in the Evaluation of Antioxidants: Bulk oils vs Emulsions", *J Agric Food Chem.*, 42: 1054-1059.
- [39] Frankel, E., (2001), "Interfacial Lipid Oxidation and Antioxidation" *J Oleo Sci.*, 50(5): 387-391.

- [40] Haak, L., Raes, K. ve De Smet, S., (2009), "Effect of Plant Phenolics, Tocopherol and Ascorbic Acid on Oxidative Stability of Pork Patties", J Sci Food Agric., , 89: 1360-1365.
- [41] Makinen, M., Kahkonen, M. ve Hopia, A., (2001), "Ascorbic Acid and Ascorbyl Palmitate have only Minor Effect on the Formation and Decomposition of Methyl Linoleate Hydroperoxides", Eur J Lipid Sci Technol., 103: 683-687.
- [42] Watanabe Y, Ishido E, Xu Fang, Adachi S. ve Matsuno R.,(2005), "Oxidation Kinetics of Linoleic Acid in the Presence of Saturated Acyl L-Ascorbate", J Am Oil Chem Soc., 82 : 389-392.
- [43] Belitz, H.-D. ve Grosch, W., (1999), "Lipids", Çeviren: Burghagen, M.M., Hadziyev, D., Hessel, P., Jordan, S., Sprnz, C., Springer-Verlag, Heidelberg, Food Chemistry, 2:207-210.
- [44] Perin, C. ve Meyer, L., (2003), "Simultaneous determination of ascorbyl palmitate and nine phenolic antioxidants in vegetable oils and edible fats by HPLC", J Am Oil Chem Soc., 80 (2): 115-118.
- [45] Murakami, K., Ito, M., Htay H.H., Tsubouchi, R., Iwata, S. ve Yoshino, M., (2000), "Antioxidant and Prooxidant Actions of Gallic Acid Derivatives. Effect on Metal-Dependent Oxidation of Lipids and Low Density Lipoprotein", Biomed Res., 21(5): 291-296.
- [46] Severino J. F., Goodman B.A., Reichenaur T.G. ve Pirker, K.F., (2011), "Is There a Redox Reaction Between Cu(II) and Gallic acid ? Free Radic Res., 45(2): 115-124.
- [47] Strlic, M., Radovic, T., Kolar, J. ve Pihlar, B., (2002), "Anti- and Prooxidative Properties of Gallic Acid in Fenton-type Systems", J Agric Food Chem., 50(22): 6313-6317.
- [48] Yen, G-C., Duh, P-D. ve Tsai, H-L., (2002), "Antioxidant and Pro-oxidant Properties of Ascorbic Acid and Gallic acid", Food Chemistry, 79(3): 307-313.
- [49] Abu-Bakr, M.S., Rageh, H.M., Hashem, E.Y. ve Moustafa, M.H., (1994), "Studies on the Mixed-ligand Complexes of Copper (II) with Gallic Acid and Pyridine Carboxylic Acids and Their Benzologues", Monatshefte für Chemie, 125: 1197-1205.
- [50] Thompson, M., Williams, C.R. ve Eliot, G.E.P., (1976), "Stability of Flavonoid Complexes of Copper (II) and Flavonoid Antioxidant Activity", Anal Chim Acta, 85(2): 375-381.
- [51] Yoshida, Y., Tsuchiya, J. ve Niki, E., (1994), "Interaction of α -Tocopherol with Copper and its Effect on Lipid Peroxidation", Biochim Biophys Acta, 1200: 85-92.
- [52] Buettner, G.R. ve Schafer, F.Q.,(2000), "Free Radicals, Oxidants, and Antioxidants", Teratology, 62: 234-234.
- [53] Akkuş, İ., (1995), Serbest Radikalleri ve Fizyopatolojik Etkileri, Mimoza Yayınları, 1-15.

- [54] Adalı, M., İnal, E.M., Akalın A. ve Efe B., (1999), "Effects of Propylthiouracil, Propranolol, and Vitamin E on Lipid Peroxidation and Antioxidant Status in Hyperthyroid Patients", *Clin Biochemistry*, 32(5): 363–67.
- [55] Frei, B., (2004), "Efficacy of Dietary Antioxidants to Prevent Oxidative Damage and Inhibit Chronic Disease", *J Nutr.*, 134: 3196-3198.
- [56] Nordberg, J. ve Arner, E.S.J., (2001), "Reactive Oxygen Species, Antioxidants and The Mammalian Thioredoxin System", *Free Radic Biol Med.*, 31(11): 1287-1317.
- [57] Pietta, P-G., (2000), "Flavonoids as Antioxidants", *J Nat Prod.*, 63: 1035-1042.
- [58] Gülçin, İ., Alıcı, H.A. ve Cesur, M., (2005), "Determination of in Vitro Antioxidant and Radical Scavenging Activities of Profol", *Chem Pharm Bull.*, 53(3): 281-285.
- [59] Reiter, JR., (1998), "Oxidative Damage in the Central Nervous System: Protection by Melatonin", *Neurobiology*, 56: 359-84.
- [60] Ilan, Y.A., Czapski, G. ve Meisel, D., (1976), "The One-electron Transfer Redox Potentials of Free Radicals. I. The Oxygen /Superoxide System", *Biochim Biophys Acta*, 430: 209-224.
- [61] Bergmann, B., Dohrman, J.K. ve Kahl, R., (1992), "Formation of the Semiquinone Anion Radical from Tert-butylquinone and from Tert-butylhydroquinone in Rat Liver Microsomes", *Toxicology*, 74: 127-133.
- [62] Gutteridge JMC., (1995) , "Lipid Peroxidation and Antioxidants as Biomarkers of Tissue Damage", *Clin Chem* ; 41(12): 1819-1828.
- [63] Ohta, Y., Shiraishi, N., Nishikawa, T. ve Nishikimi, M., (2000) "Copper-Catalyzed Autoxidations of GSH and L- Ascorbic Acid: Mutual Inhibition of the Respective Oxidations by Their Coexistence", *Biochim Biophys Acta*, 1474: 378–382.
- [64] Al Omar, M., Beedham, C. ve Alsarra, I., (2004), "Pathological Roles of Reactive Oxygen Species and Their Defence Mechanisms", *Saudi Pharm J*, 12(1): 1-18.
- [65] Michiels, C., Raes, M., Toussaint, O. ve Remacle, J., (1994), "Importance of Se-glutathione Peroxidase, Catalase and Cu/Zn-SOD for Cell Survival Against Oxidative Stress", *Free Radic Biol Med.*, 17: 235-248.
- [66] Özyürek, M., Güçlü, K., Bektasoğlu, B. ve Apak, R., (2007), "Spectrophotometric Determination of Ascorbic Acid by the Modified CUPRAC Method With Extractive Separation of Flavonoids–La(III) Complexes", *Anal Chim Acta*, 588: 88-95.
- [67] Draganic, I.G. ve Draganic, Z.D., (1979), *The Radiation Chemistry of Water* , Academic Press, New York.
- [68] Nawar, W.W., (1996), *Lipids*, Chap. 5. In: Fennema OR (ed) *Food Chemistry*, 3rd edn. Marcel Dekker, New York, 225–319.
- [69] Frankel, E.N., (1998), *Lipid Oxidation*, Dundee, Scotland: The Oil Press, 300

- [70] Min, D.B., (1998), "Lipid Oxidation of Edible Oil", In: Akoh CC, Min DB, editors. Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology, New York: Marcel Dekker, 283-296.
- [71] Schaich, K.M. ,(2005), "Lipid Oxidation: Theoretical Aspects", Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6: 269-355.
- [72] Andersson K. ve Lingnert H.,(1998), "Influence of Oxygen and Copper Concentration on Lipid Oxidation in Rapeseed Oil", JAOCS, 75: 1041-1046.
- [73] Ke Pj ve Ackman Rg., (1973), "Bunsen Coefficient for Oxygen in Marin Oils at Various Temperatures Determined by Exponentials Dilution Method with a Polarographic Oxygen electrode", J Am Oil Chem Soc., 50: 429-435.
- [74] Marcuse, R. ve Frederiksson, P., (1968), "Fat Oxidation at Low Oxygen Pressure I. Kinetic Studies on the Rate of Fat Oxidation in Emulsions", J Am Oil Chem Soc., 45: 400-407.
- [75] Marcuse, R. ve Frederiksson, P., (1969), "Fat Oxidation at Low Oxygen Pressure II. Kinetic Studies on Linoleic Acid Oxidation in Emulsions in the Presence of Antioxidants", J Am Oil Chem Soc., 46: 262-268.
- [76] Marcuse, R. ve Frederiksson, P., (1971), "Fat Oxidation at Low Oxygen Pressure III. Kinetic Studies on Linoleic Acid Oxidation in Emulsions in the Presence of Added Metal Salts", J Am Oil Chem Soc., 48: 448-451.
- [77] McClements, D.J. ve Decker, E.A., (2000), "Lipid Oxidation in Oil in Water Emulsions: Impact of Molecular Environment on Chemical Reactions in Heterogeneous Food Systems", J Food Science, 65(8): 1270-1282.
- [78] Ueda, J., Anzai, K., Miura,Y. ve Ozawa, T.,(1999),"Oxidation of Linoleic Acid by Copper Complexes: Effects of Ligand ", J Inorg Biochem., 76: 55- 62.
- [79] Merck Index, (1989), (11th Ed.), Merck and Co., Inc. Rahway, New York.
- [80] Miller, H.E., Rigelhof, F., Marquart, L., Parakash, A. ve Kanter, M., (2000) "Analytical Progress-Antioxidant Activity", J Am Coll Nutr., 19(3): 312-319.
- [81] Elik, M., Serdaroğlu, G. ve Özkan, R.,(2007), "Mirisetin ve Kuersetin Bileşiklerinin Antioksidan Etkinliklerinin DFT Yöntemi ile İncelenmesi", CÜ, Fen Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, (28),2.
- [82] Choe, E. ve Min, D.B., (2009), "Mechanisms of Antioxidants in the Oxidation of Foods", Food Science and Food Safety (CRFSFS), 8: 346-358.
- [83] Shahidi,F.,(1997), "Natural Antioxidants: Chemistry, Health Effects and Applications", AOCS Press, Champaign, Illinois, 1–11.
- [84] Wanasundara, P.K.J.P.D. ve Shahidi, F., (2005), Antioxidants: Science, Technology, and Applications, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, 6, 431-489.
- [85] Burak, M. ve Çimen,Y.,(1999), "Flavonoids and Their Antioxidant Properties", T Klin J Med Sci, 19: 296-304.

- [86] Yanishlieva-Maslarova, N.V., (2001), Inhibiting Oxidation. In: Antioxidants in Food. Practical Applications, Pokorny, J., Yanishlieva, N., ve Gordon, M., (Ed.), Woodhead Publishing, Ltd, Cambridge, U.K.; 22-70.
- [87] Cao,G. ve Prior,R.L.,(1999), "In Vivo Antioxidant Capacity: Comparison of Different Analytical Methods ", Free Radic Biol Med., 27: 1173-1181.
- [88] Chipault, J.R., Mizuno G.R. ve Lundberg W.O.,(1955), Antioxidant Properties of Species in Oil in Water Emulsions , 20: 443-448.
- [89] Lea C.H. ve Ward R.J., (1959). "Relative Activities of the Seven Tocopherols", J Sci Food Agric., 10: 537-548.
- [90] Pryor W.A., Strickland T. ve Church D.F.,(1988), "Comparison of the Efficiencies of Several Natural and Synthetic Antioxidants in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Micelle Solutions", J Am Chem Soc., 10: 2224-2229.
- [91] Huang, S., Frankel, E.N. ve German, J.B., (1994), "Antioxidant Activity of Alpha and Gama Tocopherols in Bulk Oils and in Oil in Water Emulsions", J Agric Food Chem., 42: 2108-2114.
- [92] Halliwell, B. ve Aruoma, O.I., (1991), "DNA Damage by Oxygen –Derived Species: Its Mechanisms and Measurement in Mammalian Systems", FEBS Letters, 281: 9-19.
- [93] Shahidi F. ve Zhong Y., (2005), Antioxidants: Regulatory Status, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6: 491-512.
- [94] Boland, J.L. ve tenHave, P.,(1947), Discuss Farad Soc, 2: 252.
- [95] Decker, E. A. (2002), Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology, in C. C. Akoh and D. B. Min, Marcel Dekker Inc., New York, 2: 517.
- [96] Shahidi F. ve Wanasundara, P.K.J.P.D., (1992), "Phenolic Antioxidants", Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 32: 67-103.
- [97] Gordon, M. H. , (1990), Food Antioxidants, Elsevier Applied Science, in B. J. F. Hudson, ed.,New York, 1.
- [98] Uri, N., (1958), "Problems of Lipids", in H.M. Sinclair, ed., Proceedings of International Conference in Biochemistry, Academic Press, New York, 30.
- [99] Pokorny, J.,(1987), "Autooxidation of Unsaturated Lipids", Ed. H.W.S. Chan, Academic Press, New York,141.
- [100] Graf, E. ve Eaton, J.W.,(1990), Free Rad Biol Med.,8: 61.
- [101] Scrimgeour ,C., (2005), Chemistry of Fatty Acids , Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Wiley and Sons NJ, USA, Sixth Edition, 6: 1-43.
- [102] Rice–Evans, C.,A., Miller, N.J. ve Paganga, G., (1997), "Antioxidant Properties of Phenolic Compounds", Trends in Plant Science, 2: 152-159.
- [103] Daniels, F. ve Alberty, R.A., (1966), "Physical Chemistry, third edition, 281. Wiley Inc., New York.

- [104] Salager, J.L., (2000), Formulation Concepts for the Emulsion Maker, In Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, (Eds: Nielloud F., MartiMestres G.), Marcel Decker, Inc. New York, 2: 19-72.
- [105] Im-Emsap, W. ve Siepmann, J., (2002), Disperse Systems , Modern Pharmaceutics, (Eds: G.S.Banker ve C.T Rhodes), 4th ed., Marcel Dekker Inc., New York, 237-285.
- [106] Idson , B.,(1988), Pharmaceutical Emulsions, Pharmaceutical Dosage Forms: Disperse Systems , Vol.1, (Eds: H.A.Lieberman, M.A. Rieger ve G.B., Banker), Marcel Dekker Inc., New York, 199-243.
- [107] Ponginebbi, L., Nawar, W. ve Chinachoti, P., (1999), "Oxidation of Linoleic Acid in Emulsions: Effect of Substrate, Emulsifier, and Sugar Concentration", JAOCS, 76: 131-138.
- [108] Barclay L.R.C. ve Vinqvist M.R., (1994), "Membrane Peroxidation; Inhibiting Effects of Water Soluble Antioxidants on Phospholipids of Different Charge Types", Free Radical Biol.Med, 16: 779-788.
- [109] Huang, S., Hopia, A., Schwarz, K., Frankel, E.N. ve German J.B., (1996), "Antioxidation Activity of Tocopherol and Trolox in Different Lipid Substrates: Bulk Oil vs Oil in Water Emulsions", J Agric Food Chem. 44: 444-452.
- [110] Bondet V., Cuvelier, M.-E. ve Berset, C., (2000), "Behavior of Phenolic Antioxidants in a Partitioned Medium: Focus on Linoleic Acid Peroxidation Induced by Iron/Ascorbic Acid System", JAOCS, 77: 813–818.
- [111] Wikipedia, the free encyclopedia, (<http://en.wikipedia.org/wiki/>), 20 Mayıs 2012
- [112] Porter,W.L., (1993), "Paradoxical Behavior of Antioxidants in Food and Biological Systems".Derleyen: Williams, G.M., In Antioxidants: Chemical, Physiological, Nutritional and Toxicological Aspects;, Ed. Princeton , NJ: Princeton Scientific, 93-122.
- [113] Frankel, N.E., (1996), "Antioxidants in Lipid Foods and Their Impact on Food Quality", Food Chem., 57: 51-55.
- [114] Porter, W.L., (1980), "Recent Trends in Food Applications of Antioxidants", In Autoxidation in Food and Biological Systems; Simic, M.G., Karel, M., Eds; Plenum Press: New York, 295-365.
- [115] Torres de Pinedo, A., Penalver, P. ve Morales, M.J., (2007), "Synthesis and Evaluation of New Phenolic-based Antioxidants: Structure-activity Relationship", Food Chem. 103: 55-61.
- [116] Devasagayam T.P.A., Bloor K.K. ve Ramasarma T.,(2003), "Methods for Estimating Lipid Peroxidation: An Analysis of Merits and Demerits", Indian J Biochem Biophys, 40: 300-308.
- [117] Mihaljevic B, Katusin-Razem B ve Razem D., (1996), "The Reevaluation of the Ferric Thiocyanate Assay for Lipid Hydroperoxides with Special Considerations of the Mechanistic Aspects of the Response", Free Radic Biol Med., 21(1): 53-63.

- [118] Fukumoto, L.R. ve Mazza, G.,(2000), "Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds", J Agric Food Chem., 48 (8): 3597–3604.
- [119] Yen, G-C ve Hsieh, C.L.,(1998), "Antioxidant Activity of Extracts from du-zhong (*Eucommia ulmoides*) toward Various Lipid Peroxidation Models in Vitro", J Agric Food Chem., 46: 3952- 3957.
- [120] Ohkawa H., Ohishi N. ve Tagi K., (1979), "Assay for Lipid Peroxides in Animal Tissues by Thiobarbituric Acid Reaction", Anal Biochem., 95: 351-358.
- [121] Özilgen S. ve Özilgen M.,(1990), "Kinetic Model of Lipid Oxidation in Foods", J Food Sci., 55: 498–536.
- [122] Yıldıoğan-Beker, B., Sönmezoğlu, İ., İmer, F. ve Apak, R., (2011), "Protection of Ascorbic Acid from Copper (II)–Catalyzed Oxidative Degradation in the Presence of Flavonoids: Quercetin, Catechin and Morin", Int J Food Sci Nutr, 62(5): 504-512.
- [123] İmer, F., Sonmezoglu, I., Aldemir, E., Kılıç, H. ve Apak, R., (2008), "The Protective Effect of Amino Acids on the Copper(II)-Catalyzed Autoxidation of Ascorbic Acid", J Food Drug Anal, 16: 46-53.
- [124] Akbıyık, T., Sönmezoğlu, İ., Güçlü, K., Tor, İ. ve Apak, R., (2012), "Protection of Ascorbic Acid from Copper(II)-Catalyzed Oxidative Degradation in the Presence of Fruit Acids: Citric, Oxalic, Tartaric, Malic, Malonic and Fumaric Acids", Int J Food Prop, 15: 398-411.
- [125] Buettner, G.R., (1993), "The Pecking Order of Free Radikals and Antioxidants; Lipid Peroxidation, alfa Tocopherol, and Ascorbate", Arch Biochem and Biophys, 300: 535-543.
- [126] Harvey, A.E. ve Manning, D.L., (1950), "Spectrophotometric Methods of Establishing Empirical Formulas of Colored Complexes in Solution", J Am Chem Soc. 72: 4488–4493.
- [127] Miller, J.C. ve Miller, J.N., (1993), Statistics for Analytical Chemistry, 3rd. Ed. Ellis Horwood, Prentice.
- [128] Kanner, J., Mendel, H. ve Budowski, P., (1977) "Prooxidant and Antioxidant Effects of Ascorbic Acid and Metal Salts in a β -Carotene-Linoleate Model System", J Food Sci., 42: 60-64.
- [129] Halliwell, B. ve Chirico, S., (1993), "Lipid Peroxidation: Its Mechanism, Measurement, and Significance", Am J Clin Nutr., 57(7): 15-25.
- [130] Bektasoglu, B., Çelik, S. E., Özyürek, M., Güçlü, K. ve Apak, R., (2006), "Novel Hydroxyl Radical Scavenging Antioxidant Activity Assay for Water-soluble Antioxidants Using a Modified CUPRAC Method", Biochem Biophys Res Commun, 345: 1194-1200.
- [131] Scarpa, M., Rigo, A., Maiorino, M., Ursini, F. ve Gregolin, C., (1984), "Formation of α -Tocopherol Radical and Recycling of α -Tocopherol by Ascorbate during Peroxidation of Phosphatidylcholine Liposomes: An Electron Paramagnetic Resonance Study", Biochim Biophys Acta, 801: 215-219.

- [132] Packer, J. E. Slater, T. F. ve Willson, R. L., (1979) "Direct Observation of a Free Radical Interaction Between Vitamin E and Vitamin C ", *Nature*, 278: 737-738.
- [133] Sharma, M. K. ve Buettner, G. R., (1993), "Interaction of Vitamin C and Vitamin E during Free Radical Stress in Plasma: An ESR Study ", *Free Rad Biol Med.*, 14: 649-653.
- [134] Niki, E., Noguchi, N., Tsuchihashi, H. ve Gotoh, N., (1995), "Interaction Among Vitamin C, Vitamin E, and β -Carotene", *Am J Clin Nutr.*, 62: 1322S - 1326S.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Temel Kan BAKIR
Doğum Tarihi ve Yeri :20.07.1978/ Azdavay
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :temelkan@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya/Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2002
Lisans	Kimya Öğretmenliği	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	2000
Lise	Sayısal	Kastamonu Göl Anadolu Öğretmen Lisesi	1996

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008-(Devam ediyor)	Temel kan Bakır (Şahıs firması)	Kimyager-Satış sonrası teknik destek
2003-2008	Ertek Kimya San ve LDT.ŞTİ	Kimyager-Labaratuar Çalışanı-Satış sonrası teknik destek
2001-2002	Anadolu Fen Dershanesi, Pendik, İstanbul	Kimya Öğretmeni
2000-2001	Nilşen Dershanesi ,Kastamonu	Kimya Öğretmeni (Stajer)

YAYINLARI

Makale

1. Sönmezoğlu (Çetin) İ., İmer F. ve **Bakır T.**, “A Study on Conductivity Behaviour in Cellulose Gum Solutions” Proceedings of the Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, pp.1611-1614, (2003).
2. Yıldıoğan-Beker B., **Bakır T.**, Sönmezoğlu İ., İmer F. ve Apak R., “Antioxidant Protective Effect of Flavonoids on Linoleic Acid Peroxidation Induced by Copper(II)/Ascorbic Acid System”, Chemistry and Physics of Lipids, 164: 732-739, (2011).
3. **Bakır T.**, Yıldıoğan Beker B, Sönmezoğlu İ., İmer F. ve Apak R., “Antioxidant and Prooxidant Effects of α -Tocopherol in a Linoleic Acid-Copper(II)-Ascorbate System” European Journal of Lipid Science and Technology (ejlt.201200124.R2) accepted (05.09.2012)

Bildiri

1. Sönmezoğlu (Çetin) İ., İmer F., **Bakır T.** ve Kozcaz M., “ Influence of Concentration and Cation Size on The Titration Curve of Carboxymethylcellulose”, Chemical Physics V., The Fifth International Conference on Chemical Physics, Yıldız Technical University, İstanbul, Turkey, 31 October- 1 November 2002.
2. Sönmezoğlu, (Çetin) İ., İmer F., Kozcaz M. ve **Bakır T.**, “ A Potentiometric Study on Gum Arabic ”, Chemical Physics V.,The Fifth International Conference on Chemical Physics,Yıldız Technical University, İstanbul, Turkey, 31 October- 1 November 2002.
3. Yıldıoğan B., **Bakır T.**, Sönmezoğlu İ., İmer F. ve Apak R., “Antioxidant Protective Effect of α -Tocopherol on the Lipid Peroxidation Induced by Copper/Ascorbic Acid System” Chemical Physics Congress IX, Çeşme, İzmir/Türkiye, (14-16 Ekim 2010).
4. **Bakır T.**, Sönmezoğlu İ., İmer F., Apak R., “Bakır (II) / H₂O₂ Başlatıcılı Lipid Peroksidasyonu Üzerine α -Tokoferolün Antioksidan Etkisi” VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Hatay, Türkiye, (3-7 Eylül 2012).
5. **Bakır T.**, Sönmezoğlu İ., İmer F., Apak R., “ Linoleik Asit-Bakır(II)- α Tokoferol Sisteminde Kuersetinin Antioksidan Etkisi”, 26.Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, /Türkiye, (1-6 Ekim 2012).
6. **Bakır T.**, Sönmezoğlu İ., İmer F. ve Apak R., “Antioxidant Effect of Quercetin on the Linoleic Acid-Copper(II)-H₂O₂ System” Chemical Physics Congress X, Ankara / Türkiye, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniv.(10-12 Ekim 2012).

Proje

1. Askorbik Asidin Antioksidan Ve Prooksidan Özelliklerinin Ve Diğer Antioksidanlarla Etkileşimlerinin Araştırılması, 2009-2011, BAP tarafından desteklenmiştir.