

Baharatların Antioksidatif Etkileri

Pelin Aksu¹ - Yaşar Hışıl²

¹Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü Yenimahalle/ANKARA

²E.Ü. Müh. Fak. Gıda Müh. Bölümü Bornova/ İZMİR

ÖZET

Gıdaları korumak amacıyla kullanılan BHT, BHA ve TBHQ gibi sentetik antioksidan maddelerin yüksek dozda kullanımı bazı hastalıklara neden olup, sağlık açısından riskli bulunmuştur. Tüketici tercihinin de doğal maddelerin kullanımından yana olması doğal antioksidanlar üzerinde yapılan çalışmaları arttırmıştır. Baharatlar, yüksek antioksidatif etkiye sahiptirler. Bu inceleme, baharatların antioksidatif etkileri üzerindeki literatürleri özetleyen bir yayındır.

Anahtar kelimeler: antioksidant baharatlar, biberiye, adaçayı

THE ANTIOXIDATIVE EFFECTS OF SPICES

ABSTRACT

The excess use of synthetic antioxidants, which are used to retard lipid oxidation, such as BHT, BHA and TBHQ cause some diseases which are harmful for human health. The consumer preference for natural products has result in increased research on natural antioxidants. Spices, have shown an antioxidative effect in foods. This study summarizes the literature on the antioxidative effects of spices.

Key words: antioxidant spices, rosemary, sage

GİRİŞ

Gıdalara lezzet vermek amacıyla kullanılan bitkisel ürünler ya da başka bir deyişle baharatlar, binlerce yıldan beri bilinmektedir. İnsanlık tarihi kadar eski olan baharatlar, ilk olarak hastalıkların tedavisinde, daha sonraları da dini törenlerde ve koku maddeleri üretiminde kullanılmıştır. Değişen ve gelişen beslenme alışkanlıkları, etnik yemeklere ve ilginç damak zevklerine olan yöneliş, yeni gıda ürünlerinin ortaya çıkması ve bazı teknolojik gereksinimler çeşitli formlarda ve alanlarda baharatlardan yararlanılmasına yol açmıştır.

Baharatların birden çok özelliği ve kullanım amacı vardır. Gıda ürünlerinde kullanılan baharatların kullanım amacı, lezzet ve bazen de renk vermek, ayrıca gıdaları korumak ve dayanıklılık sağlamaktır. Baharatlar tek başlarına temel gıda değillerdir ve tat, koku veya renk maddelerince zenginleştirir ve bu özelliği kazandıran bileşikler, yapılarındaki uçucu yağlardır.

Birçok kullanım amacına ve özelliğe sahip olan baharatların son zamanlarda belki de üzerinde durulması gereken en önemli özelliği olan antioksidan özelliği ile ilgili çalışmalar, 1950'li yıllarda başlamıştır. Sentetik antioksidanlar yerine doğal antioksidan özelliği gösteren maddelerin kullanılması, tüketicilerin önem verdikleri konulardan olduğundan, antioksidan özelliğe sahip olan baharatlar için konu üzerinde çalışmalar hızlanmış ve pek çok baharatın gıda maddelerindeki koruyucu etkileri denenmiş ve diğer sentetik antioksidanlarla elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır.

Belli zaman aralıklarıyla peroksit sayısı ölçümüyle belirlenen antioksidan etki, özellikle Labiatae familyasının üyeleri olan biberiye, adaçayı, kekik, mercanköşk, yabani mercanköşk gibi baharatlar için diğer sentetik antioksidanlarla da karşılaştırılarak denenmiş ve daha yüksek bulunmuştur.

OKSİDANLAR

Oksijenin canlı organizmalar için hayati bir element olmasına karşın oksidanlar insanlarda bir dizi hastalığı başlatan faktörlerdendir. Başka moleküllerle kolaylıkla reaksiyona girip elektron alışverişiyle onların yapısını kolaylıkla bozan, eksik elektronlu moleküllere **serbest radikaller, aktif oksijen türüleri, oksidan moleküller** ya da **oksidanlar** adı verilmektedir. Bu moleküller; kararsız, yani serbest radikaller oluşturmak için pek çok zincir reaksiyonu başlatan reaktif moleküllerdir [1].

Sağlıklı bir organizmada oksidanlar ile antioksidanlar belirli bir denge içinde olmasına **homeostasis** denir. Doğal denge bozulup oksidanlar fazla, antioksidanlar yetersiz olursa hastalık prosesi başlayıp hücrelerin yapı taşları lipit, protein, nükleik asitlerle enzimler inaktive olur [1]. Başta yemeklik bitkisel yağlar olmak üzere çok çeşitli gıda ürünleri sıcaklık, ısı, ışık, enzimler, oksijen, su, iz metaller gibi dış etkenlerle bozulmaya yatkındırlar. Hava oksijeni etkisi ile oluşan lipit oksidasyonunu etkileyen faktörler Çizelge 1' de verilmiştir [1].

Çizelge 1. Lipid oksidasyonunu etkileyen faktörler [1]

HIZLANDIRICI FAKTÖRLER	ENGELLEYİCİ FAKTÖRLER
Yüksek Sıcaklık	Dondurma
Işık (U.V.)	Mat ya da Renkli Kaplar
İyonize Radyasyon	Oksijeni Engelleme
Peroksitler	Ağartma
Lipoksidaz Enzimi	Antioksidanlar
Organik Demir Katalizörü	Metal Deaktivatörleri
İz Metal Katalizörleri (Cu, Fe vb.)	

ANTIOKSİDANLAR

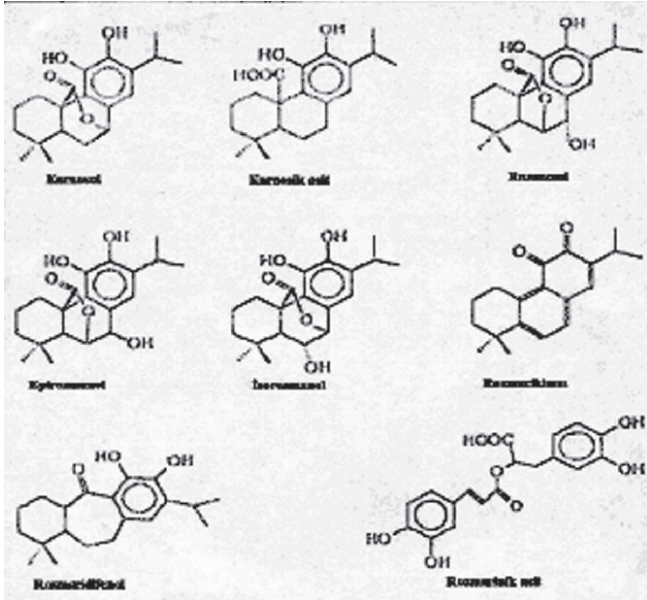
Gıdalarda yağların oksidasyonu aroma kaybına sebep olmakta ve insan tüketimi için kabul edilmeyen ürüne dönüşmektedir. Gıdaların yapısı işleme sırasında değişmekte ve sonuç olarak lipitler oksijene daha duyarlı olabilmektedirler. Oksidasyon ürünleri aroma kaybına neden olmakta, ve işlenmiş gıda ürünlerinin raf ömrünü sınırlandırmaktadır [2]. Bu yüzden yemeklik sıvı yağlar ve fazla miktarda yağ ihtiva eden gıda ürünlerinin oksidasyonunun önlenmesinde fiziksel ve teknolojik yöntemler yetmediği durumlarda "**antioksidanlar**" ve "**sinerjistler**" kullanılmaktadır [3].

Gıda ürünlerinde bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve tersiyer bütillenmiş hidroksikinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanlar uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda sentetik antioksidan maddeler üzerinde sağlık açısından ciddi tereddütler ortaya çıkmış ve hatta bazı ülkelerde bu gibi maddelerin kullanımı sınırlandırmakta veya yasaklanmaktadır. Araştırmacılar, özellikle gıda olarak tüketilenler başta olmak üzere doğal kaynaklardan, etkili antioksidan maddeler elde etmeye yönelmişlerdir. Doğal ürünlerden elde edilen bileşiklerin tamamıyla sağlıklı ve

güvenilir olacağı da kesin değildir; ancak en azından sentetik bir kimyasal koruyucuya oranla, bitkisel materyallerden elde edilen koruyucunun daha çok tercih edileceği de kaçınılmazdır [4].

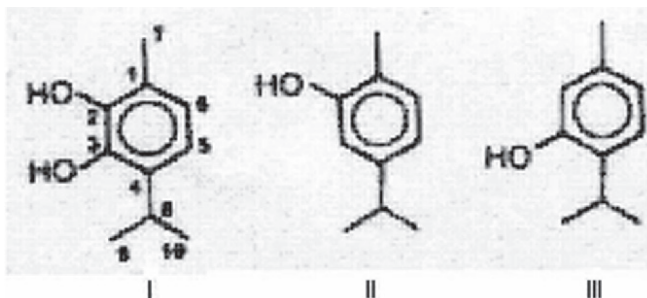
BAHARATLARDA ANTIÖKSİDAN MADDELER

Baharatların antioksidan etkileri özellikle fenolik bileşiklerden ileri gelmektedir. En fazla bulunanlar ise flavonoidler ve fenolkarbonik asittir. Flavonoid adı verilen bileşiklerin esas yapısını difenilpropanlar oluşturmaktadır [4]. Başlıca flavonoidler, flavon, flavanol, flavanon, kateşin, antosiyanidindir [5]. Flavonoidlerden olan kuersetin özellikle kimyon, rezene, dereotu, anason, kişniş, karabiber ve kırmızıbiberde önemli miktarda bulunur, karanfildeki miktarı toplam olarak % 0.25'tir. Kamferol ise özellikle karabiber, kimyon, rezene, karanfil ve kırmızıbiberde bulunur [4]. Adaçayı, biberiye ve mercanköşkte apigenin, lutedin, kamferol, kuersetin gibi flavonlar belirlenmiştir [4, 5]. Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ve adaçayının (*Salvia officinalis* L.) antioksidatif aktivitelerinden sorumlu bileşikler Şekil 1'de görülmektedir [2].



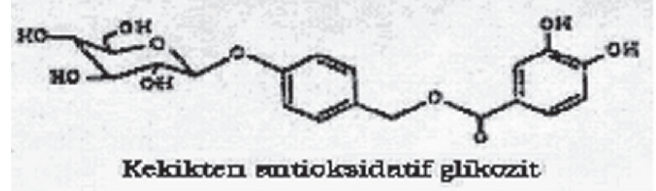
Şekil 1. Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) veya adaçayından (*Salvia officinalis* L.) izole edilen antioksidatif bileşiklerin yapıları (2)

Kekiğin (*Thymus vulgaris* L.) esansiyel yağdaki temel fenolik bileşikler karvakrol, timol ve p-simen-2,3-diol'dur ve Şekil 2' de yapıları açık bir şekilde gösterilmektedir [6]. Öjenol ve gallik asit, karanfilin (*Eugenia caryophyllata* Thunb) güçlü ve karakteristik aromasına sahiptirler. Zerdeçaldan (*Curcuma longa* L.) suda çözünen peptid turmerin ve yağda çözünür kurkumin ve renksiz, ısıya dayanıklı tetrahidrokurkumin izole edilmiştir ve hepsi antioksidatif aktiviteye sahiptir [2; 7]. Kurkumin zencefilde de bulunmaktadır [2].



Şekil 2. Antioksidatif bileşiklerin yapıları: p-simen-2,3-diol (I), karvakrol (II) ve timol (III) [6]

Yabani mercanköşkünün (*Origanum vulgare* L.) başlıca antioksidatif bileşiği bir fenolik glikozit olarak tanımlanmıştır. Yapılan çalışmalar bileşiğin 2-kafeoiloksi-3-(2-(4-hidroksibenzoil)-4,5-dihidroksi) fenil propiyonik asit olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 3). Besbasenin (*Myristica argentea*) güçlü antioksidan aktivitesi 2-allilfenol'ün ve bir miktar liganların varlığı ile ilgilidir [7].



Şekil 3. Kekikte bulunan antioksidatif bileşiğin kimyasal yapısı [7]

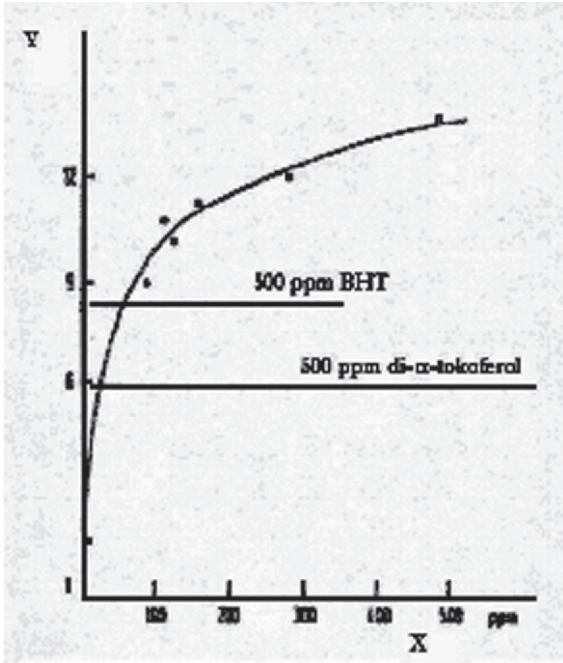
Kekikten yabani mercanköşkteki benzeyen antioksidatif bileşikler izole edilmiş, bunlar timol ve flavonoidin dimerleri olarak tanımlanmıştır. Karabiberin antioksidatif aktivitesi flavonoid kamferol, ramnerin ve kuersetin ve 5 farklı fenolik amidin glikozitlerinin varlığı ile bilinmektedir [8]. Terpenoid, timol, karvakrol, öjenol, karvon ve tuyon gibi farklı uçucu bileşikler çeşitli antioksidatif aktiviteye sahiptirler, ama bu bileşiklerin antioksidan olarak farklı gıdalarda kullanımı özel karakteristik aromaları sebebiyle sınırlıdır [8].

BAHARATLARIN GIDALARDAKİ ANTIÖKSİDAN ETKİLERİ

Gıdalara tat ve koku vermek ya da onları daha iyi muhafaza etmek amacıyla kullanılmakta olan baharatlarla yapılan çalışmalar sonucunda, hemen bütün şartlarda en etkili baharatların biberiye ve adaçayı olduğu bulunmuştur [4, 5]. Değişik gıda maddeleri üzerindeki deneylerden elde edilen sonuçların özeti Çizelge 2' de verilmiştir. Gıda maddelerinin dayanma süreleri "antioksidan indeksi" şeklindedir. Antioksidan indeksi değerlerinin yükselmesi, gıda maddelerinin raf ömrünün arttığını ifade etmektedir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi biberiye, adaçayı, mercanköşk, karanfil, kırmızıbiber ve kekik bütün gıda maddelerinde etkili bulunmuştur [4].

Çizelge 2. Değişik Gıda Ortamlarında Baharatların Antioksidan İndeksleri [4]

Gıda Ürünü	Domuz Yağı	Fırın Ürünü (pasta)	Su+Sıvı Yağ Emülsiyonu	Domuz Kıyması	Mayonez
Depolama Sıcaklığı (°C)	99	63	40	-5	20
Yağdaki Baharat Konsantrasyonu (%)	0.2	0.2	0.1	0.25	0.2
Kırmızıbiber	1.8	1.1	16.7	<5.3	1.4
Karanfil	1.8	1.3	85.8	<5.3	2.0
Biberiye	17.6	4.1	10.2	<5.3	2.2
Adaçayı	14.2	2.7	7.8	<5.3	2.4
Mercanköşk	3.8	2.7	7.9	<7.2	8.5
Sater	1.6	1.2	7.9	1.0	1.5
Kekik	3.0	1.9	6.8	6.0	1.8
Zencefil	1.8	1.1	8.8	1.3	1.0
Zerdeçal	2.9	1.3	15.9	4.5	0.9
Besbase	2.6	1.4	12.8	2.6	0.9
Küçük hindistancevizi	3.1	1.4	9.2	5.3	0.9



x: x ppm fenolik diterpenlerin ilavesi

y: koruma faktörü= $\frac{\text{karışımli indüksiyon zamanı}}{\text{karışimsız indüksiyon zamanı}}$

Şekil 4. Kararsız domuz içyağında CO₂ - biberiye ekstraktının koruma aktivitesi [9]

Farklı fenolik diterpen miktarına sahip biberiyenin eşit miktarlarından elde edilen ekstraktlar dayanıksız domuz içyağına eklenmiştir. Aktif bileşenlerin konsantrasyonlarının artmasıyla kesin bir kararlılık olduğu rahatça görülmüştür. Biberiyenin CO₂-ekstraktının aktivitesi, 500 ppm BHT ve 500 ppm dl-α-tokoferol ile karşılaştırılmıştır ve sonuç Şekil 4'de görülmektedir [9].

Biberiye ekstraktı ön pişirmeden hemen sonra ve ısı sterilizasyondan önce etlere eklendiği takdirde daha etkilidir [10]. Biberiye yapraklarında tanımlanan rozmaridifenol (% 0.02 konsantrasyonda) domuz yağında aynı miktarda BHT ile benzer antioksidan aktiviteyi göstermiştir. Hayvansal yağlarda, karnosik asit biberiyenin en aktif antioksidatif bileşeni olarak tanımlanmıştır [7].

Zencefil de bitkisel yağlarda en aktif antioksidan kaynağı olarak görünmektedir. Buna rağmen, biberiye ve adaçayı ekstraktları en etkili olanlardır. Birçok ekstrakt güçlü bir koku ve acı tat verirler; bu yüzden birçok gıda ürünüde kullanımları sınırlıdır [7]. Chang ve ark. (1977)' ları, adaçayı ve biberiyeden kokusuz ve aromasız doğal bir antioksidan hazırladılar [7]. Bu antioksidanlar benzen, kloroform, dietileter ve metanol gibi organik çözücülerle başarılı bir şekilde ekstrakte edilebilmektedir. Biberiyenin dietileter ekstraktı saflaştırılmış ve patates cipsi, ayçiçek yağı ve mısır yağına % 0.02 konsantrasyonda ilave edilmiş ve antioksidan aktivite tayini için peroksit değeri saptanmıştır. Ölçülen peroksit değerinin çok düşük olduğu görülmüş ve deneylerde kullanılan ürünlerde en mükemmel aromayı sağlamıştır [7].

11 farklı baharatın eklenmesinden sonra yerfıstığı yağının depolama stabilitesinin arttığı rapor edilmiş ve en etkili baharat olarak kırmızıbiber ve tarçın yaprakları bulunmuştur. Mayonezde 17 farklı baharatın antioksidan aktivitesi incelenmiş ve yabancı mercanköşk en yüksek aktiviteyi göstermiştir [2]. Yapılan bir başka çalışmada kekiğin polar ve apolar fraksiyonları için antioksidatif aktivitesi rapor edilmiştir.

Buna göre, domuz yağının oksidasyonunda alkolde çözünen polar fraksiyonu petrol eterinde çözünen apolar fraksiyonundan daha güçlü bir inhibitör olduğu sonucuna varılmıştır. Apolar fraksiyonunun antioksidatif aktivitesinin diğer antioksidanlar (BHA, -tokoferol ve karnosik asit) ile karşılaştırılmasını test etmek için Ransimat metodu ve Schaal testi kullanılmıştır. 100°C' de gerçekleşen Ransimat testinin sonuçları Çizelge 3' de verilmiştir. Buna göre, domuz yağının oksidasyonunda p-simen-2,3-diol' un koruma faktörü, BHA' nın koruma faktörü değerinden 1.7 kat daha büyük oranda inhibisyon göstermekte, -tokoferolün değerinden ise 2.9 kat daha güçlüdür. Karnosik asit ile karşılaştırıldığında p-simen-2,3-diol' un antioksidan aktivitesi 1.9 kat düşüktür ve Schaal testi sonuçlarıyla yakın sonuçlar vermiştir. Schaal testinin sonuçları Şekil 5' de gösterilmiştir [6].

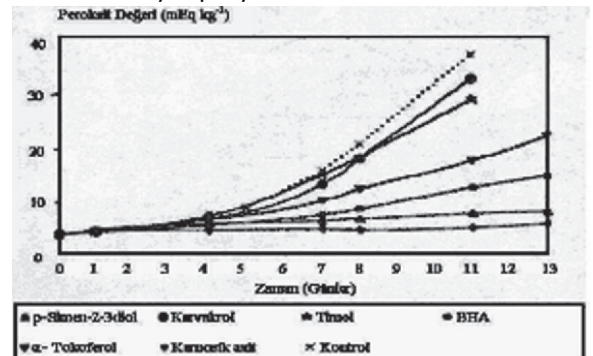
Rozmaridifenol ve rozmarikonun antioksidatif etkileri domuz yağında ölçülmüştür, her iki diterpenin antioksidan aktivitesi BHA ve BHT' nininkine benzerlik göstermiştir. Karnosik asitin antioksidatif aktivitesi karnosolunkinden daha iyidir, ikisi de bir metil linoleat emülsiyonunda ölçülmüştür. Domuz yağında rozmanolun karnosol ile karşılaştırılması rozmanolun antioksidatif aktivitesinin karnosolunkinden üstün olduğunu göstermiştir. Domuz yağı veya linoleik asitin bir emülsiyonuna % 0.01 konsantrasyonda doğal antioksidanların (karnosol, karnosik asit, rozmanol, epirozmanol ve izorozmanol) eklenmesi aynı konsantrasyonda veya % 0.02 konsantrasyonda eklenen sentetik antioksidanlar BHA ve BHT' nin aktivite seviyesine benzerdir [2].

Çizelge 3. 100 mg g⁻¹ konsantrasyonlu domuz yağında p-simen-2,3-diol, karvakrol, timol, -tokoferol ve BHA' nın antioksidatif aktivitesi (100°C'de Ransimat test) [6]

	İndüksiyon Periyodu (saat) ^a	Koruma Faktörü ^b
p-simen-2,3-diol	28.6(0.77)a	10.6
Karvakrol	4.6(0.13)b	1.7
Timol	4.7(0.09)b	1.7
tokoferol	9.7(0.01)c	3.6
BHA	16.6(0.28)d	6.1
Karnosik asit	55.0(1.96)e	20.4
Kontrol	2.7(0.09)f	1

^a farklı harflerle gösterilen değerler birbirinden kayda değer bir şekilde farklıdır (P<0.05)

^b Koruma faktörü = Katkılı domuz yağının indüksiyon periyodu / kontrolün indüksiyon periyodu



Şekil 5. Domuz içyağında 100µg g⁻¹ konsantrasyonda p-simen-2,3-diol, karvakrol, timol, BHA, -tokoferol ve karnosik asitin antioksidatif aktiviteleri (60°C'de Schaal testi) [6]

Fenolik diterpenlerin kantitatif analizi için HPLC metodu geliştirilmiştir. Karnosik asit ve karnosol biberiye ve adaçayıdaki başlıca fenolik diterpen olarak gösterilmiştir. Analizler karnosol ve karnosik asitin 1:10 oranında bulunduğunu göstermektedir. -lakton rozmanol, epirozmanol ve 7-metil-epirozmanol çok az miktarlarda bulunmaktadır. -laktonlar oksijen varlığında oluşan kararsız karnosik asitin tüm oksidasyon ürünleridir. Elektron Spin Resonans çalışmasında oksijen yokluğunda karnosik asit yükseltgenmiş, metil oleatla temasta olduğu zaman bir serbest radikal meydana gelmiştir. Serbest radikal 110C' ye kadar kararlıdır. Bir ikinci serbest radikal 110C'den daha yüksek bir sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu serbest radikal için ESR spektrumu, yükseltgenmiş lipit varlığında karnosol için görünen spektrumla aynıdır [2]. Yabani mercanköşkün metanol ekstraktından izole edilen 5 farklı fenolik bileşiğin tümü antioksidatif aktivite göstermiş ve bileşiklerden birisi rozmarinik asit olarak tanımlanmıştır [2].

Mısır yağında, karnosik asit, rosmarinik asit ve -tokoferol; karnosoldan daha aktiftir. Buna karşın suda-mısır yağı emülsiyonunda biberiye ekstraktı, karnosik asit, karnosol ve -tokoferol; rosmarinik asitten daha aktif bulunmuştur. Antioksidan harekette bu farklılıklar aynı ara faz teorileri tarafından açıklanabilmektedir. Buna göre, polar hidrofilik biberiye bileşikler emülsiyon sisteminde daha az aktiftir. Çünkü su fazına ayrılırlar ve yağ sisteminde oldukları durumdan daha az koruyucu hale gelirler [11].

Suda yağ emülsiyonunda en etkili baharat karanfildir [2]. Baharatlardan antioksidatif bileşiklerin ekstraksiyonu için birçok farklı organik çözeltili kullanılmış ve metanolun en etkili olduğu tesbit edilmiştir. Etanol ve petrol eteri 32 baharattan ekstrakt hazırlamak için kullanılmış ve etanolla elde edilen ekstrakt petrol eteri ile elde edilenden daha yüksek antioksidatif aktiviteye sahip bulunmuştur. Bir başka çalışma ile asetonun biberiyedeki antioksidatif bileşiklerin ekstraksiyonu için en etkili çözeltili olduğu sonucuna varılmıştır [2].

DEPOLAMANIN ANTIOKSİDATİF AKTİVİTE ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Antioksidanların etkinliği gıdanın işleme ve depolama koşullarına bağlı olarak değişmektedir (12). Gordon ve Kourimska (12) Rancimat metoduna göre 100°C'de antioksidan içeren yağda stabilite testi yapmışlar ve biberiye ekstraktının BHA, BHT ve D--tokoferolden daha etkili olduğunu rapor etmişlerdir, ancak biberiye ekstraktı ile BHT'nin aktiviteleri arasında çok az bir fark olduğunu da eklemişlerdir. Isıtma sırasında antioksidan aktivite sıralamasını da şu şekilde vermişlerdir: TBHQ > lesitin > askorbil palmitat > biberiye ekstraktı > BHT, BHA ve D--tokoferol. Askorbik asit palmitat, biberiye ekstraktı ile sinerjistik aktivite göstermektedir. Aynı zamanda kızartma yağında askorbil palmitat ve biberiye ekstraktının, dimerlerin oluşumunu azalttığı da saptanmıştır (12).

Depolama deneyleri çok zaman alıcı olmasına rağmen, özel bir gıda ürününde gerçek depolama koşulları altında deneyler bir baharatın ya da baharat ekstraktının antioksidan etkisinin son kanıtını elde etmek için gereklidir. Et ve et ürünlerinde yapılan depolama deneylerinin çoğunda biberiye ya da biberiye ekstraktıyla çalışılmıştır (Çizelge 4). Oksidatif stabilite bu deneylerde TBARS (tiobarbitirikasit reaktif bileşiği)'in saptanması ile ölçülmüştür ve bir çok durumda TBARS' da önemli bir azalma gözlenmiştir. Duyusal kontrol sadece depolama deneylerinin bazılarında yapılmıştır; duyusal kontrol, baharatın tadı veya genelde baharat ekstraktı olarak uygulanmasını sınırlamada kritiktir. Çizelge 4' de belirtilen bazı

gıdalar için yapılan bir panelde duyusal açıdan kabul edilebilir miktarda eklenen biberiye(% 0.05), lipit oksidasyonunu % 20 azaltmıştır [2].

Çizelge 4. TBARS'ın belirlenmesi ile ölçülen Oksidatif stabilite üzerine baharatların etkileri [2]

Baharat	Gıda maddesi	Depolama koşulları	TBARS' da azalma (%)
Biberiye oleorezini	Çiğ tekrar şekillendirilmiş sığır eti biftekleri	-20°C, 6 ay	39
Biberiye oleorezini	Pişmiş tekrar şekillendirilmiş sığır eti biftekleri	4°C, 6 gün	14
Kıyılmış hardal	Pişmiş domuz kıyması	4°C, 20 gün	34
Biberiye ekstraktı	Frankfurterler	4°C, 18- 35 gün	0- 72
Biberiye oleorezini	Şekillendirilmiş tavuk nugetleri	4°C, 6 gün	11
Biberiye oleorezini	Şekillendirilmiş tavuk nugetleri	-20°C, 6 ay	1
Biberiye W tipi	Pişmiş sığır köfteleri	4°C, 2 gün	56
Biberiye O tipi	Pişmiş sığır köfteleri	4°C, 2 gün	31
Biberiye oleorezini	Sosis	-18°C, 20 gün	46
Biberiye	Pişmiş köfteler	4°C, 5 gün	35
Biberiye	Pişmiş köfteler	5°C, 10 gün	20
Biberiye	Kemiksiz hindi eti	3°C, 13 gün	82
Adaçayı	Pişmiş köfte	4°C, 5- 8 gün	0- 35

Yapılan bir başka çalışmada biberiyeden izole edilen rozmarinik asidin antioksidan etkisi domuz içyağında ve 20, 50, 80°C depolama sıcaklıklarında incelenmiştir. %0.005 ve %0.01 rozmarinik asit, %0.01 kafeik asit, %0.1 öğütülmüş adaçayı, biberiye, kekik ve mercanköşkün ayrı ayrı katıldığı substratta 5'er gün aralıklarla 45. güne kadar Peroksit Sayısı ölçülmüştür. Sonuçlara göre, %0.1 adaçayı ve biberiye yaklaşık aynı etkiye sahiptir. Sıcaklık artışına paralel olarak antioksidan etki azalmaktadır. Rozmarinik ve kafeik asitlerin etkileri, benzer ve önemlidir (4). Patates cipsiyle yapılan denemelerde, biberiye antioksidanının linoleik asit bozunmasını geciktirdiği, karotenoid kaybını azalttığı ve otooksidasyonu daha uzun süre önlediği belirlenmiştir (Çizelge 5) (4).

Bir çalışmada farklı bileşiklerin, soğutma ve dondurma koşullarında et ve et ürünleri için etkisi açıklanmıştır. 3°C'de soğutarak depolamada 2,4,6 ve 8. günler için ortalama TBARS değerleri bulunmuş ve Çizelge 6' da sonuçlar gösterilmiştir. Çizelge 7'de ise -20°C dondurarak depolamada 2, 4 ve 6 ay sonraki etkileri gösteren değerler verilmiştir. Tuz ve sitrat içeren uygulama TBARS' ı düşürmede hem soğutarak hem de dondurarak depolamada diğer kombinasyonlara nazaran etkili değildir. Tuz + sitrata biberiyenin eklenmesi ile olan uygulamada TBARS' n artışını önlemede güçlü ve yararlı etkiye

sahip olduğu bulunmuştur. Ancak bu yararlı etki soğutarak depolamada gözlenmemiştir [13].

Çizelge 5. Saflaştırılmış Biberiye Antioksidanının Patates Cipsinde Antioksidan Etkisi (4)

Ayçiçek Yağında Kızartılmış 60°C'de Depolanmış patates cipslerinden ekstrakte edilen yağın peroksit sayısı (meq/kg)	0. gün	2. gün	7. gün
Antioksidansız	5.1	5.4	92.3
Biberiye Antioksidanlı (%0.02)	5.4	5.1	25.1
Tenox IV *(%0.02)	5.8	8.1	67.6

* Tenox IV: BHA+ propil gallat+ sitrik asit

Çizelge 6. 3°C'de Soğutarak Depolama Sırasında Antioksidanların Et Dilimlerinin TBARS değerleri üzerinde Etkisi [13]

Uygulamalar	0. gün	2. gün	4. gün	6. gün	8. gün
Tuz + fosfat	0.3	0.5	0.6	1.0	1.1
Tuz + fosfat + biberiye (%0.05)	0.1	0.2	1.1	1.2	1.6
Tuz + fosfat + biberiye (%0.1)	0.1	0.5	1.0	1.5	2.1
Tuz + fosfat + BHA/ BHT	0.1	0.3	0.6	0.9	1.0
Tuz + sitrat	0.9	1.1	2.2	4.4	5.8
Tuz + sitrat + biberiye (%0.1)	0.1	1.2	2.7	4.5	3.7
Tuz + fosfat + sitrat + biberiye (%0.1)	0.1	0.1	0.5	1.0	1.1
Herhangi iki uygulama arasındaki standart sapma	0.4	0.2	0.4	0.5	0.7
Önem derecesi	P>0.05	P<0.001	P<0.001	P<0.001	P<0.001

Çizelge 7. Et Dilimlerinin -20°C'de Depolanmasında Antioksidanların TBARS değerleri üzerinde Etkisi [13]

Uygulamalar	0. ay	2. ay	4. ay	6. ay
Tuz + fosfat	0.3	0.8	1.1	0.8
Tuz + fosfat + biberiye (%0.05)	0.1	0.5	0.5	0.3
Tuz + fosfat + biberiye (%0.1)	0.1	0.5	0.7	0.3
Tuz + fosfat + BHA/ BHT	0.1	0.4	0.5	0.3
Tuz + sitrat	0.9	1.7	1.9	2.0
Tuz + sitrat + biberiye (%0.1)	0.1	1.2	1.0	1.0
Tuz + fosfat + sitrat + biberiye (%0.1)	0.1	0.3	0.3	0.4
Herhangi iki uygulama arasındaki standart sapma	0.4	0.2	0.3	0.3
Önem derecesi	P>0.05	P<0.001	P<0.005	P<0.001

SC-CO₂ ekstraksiyonu ile elde edilmiş biberiye ekstraktlarının 9 aylık depolamada ayçiçek yağındaki antioksidan aktivitesinin tespiti ve etkilerinin BHA ve BHT ile karşılaştırılması amacı ile bir çalışma yapılmıştır. Biberiye ekstraktının konsantrasyonu arttıkça antioksidan aktivite artmaktadır. %0.02 biberiye ekstraktlı örnek %0.02 BHA içeren örneklerle benzer etkide, %0.05 biberiye ekstraktlı örnek %0.02 BHT içeren örneklerle benzer etkide saptanmıştır [17].

BAHARATLARIN SİNERJİZMİ

-tokoferol ve biberiye ekstraktı arasında sinerjizm olduğu belirtilen çalışmada -tokoferolün biberiye ekstraktıyla kullanımı ile antioksidan aktivitesinin arttığı ifade edilmiştir. Sinerjizm farklı baharatlar ve BHA üzerinde denenmiş ve sinerjistik etkinin, adaçayı, biberiye ve besbase de en fazla olduğu gözlenmiştir. Adaçayı ve bir miktar sentetik antioksidanın sinerjistik etkisi araştırılmıştır. En etkili karışım adaçayı ve BHA' dır. Adaçayı ve BHT orta aktiviteli ve adaçayı, -tokoferol antioksidanı ve TBHQ için zayıf sinerjizm elde edilmiştir [2]. Aynı çalışmada biberiye ekstraktı ve askorbik asit arasında hiç sinerjizm saptanmadığı belirtilmiş; ancak bir diğer kaynakta domuz yağına askorbik asit ilavesi ile (500 ppm askorbik asit + 200 ppm biberiye ekstraktı) biberiye ekstraktının antioksidatif aktivitesinin arttığı söylenmiştir [7]. Çok etkili bir antioksidan olan kekik, mercanköşk, nane, lavanta ya da fesleğenin yabancı mercanköşkü ile kombinasyonu sinerjizm göstermemiş, sadece kekik ve mercanköşk ya da kekik ve nane kombinasyonları az sinerjizm göstermiştir [2].

SONUÇ

Bugüne kadar baharatların antioksidan özellikleri üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar kısaca şu şekilde özetlenebilir:

-Hemen hemen tüm koşullarda en etkili baharatlar, biberiye ve adaçayıdır. Biberiye ve adaçayıdan elde edilen ekstraktların başlıca avantajları şunlardır:

- ✎ Düşük konsantrasyonlarda etkilidirler.
- ✎ Düşük konsantrasyonlarda ilave edildikleri için gıdanın renk, aroma, lezzet ve yapısını değiştirmezler.
- ✎ Fırınlama ve kızartma gibi proseslerde uçarak etkilerini kaybetmezler.
- ✎ Etiketle baharat ekstraktı veya lezzet verici olarak belirtilebilir.
- ✎ Tüketici tarafından daha fazla kabul görmektedir.

- Mercanköşk, kekik, zencefil, küçük hindistancevizi ve besbase de oldukça etkili bulunmuştur.

- Diğer baharatlar ya az etkili ya da etkisizdirler.

- Baharatın veya ekstraktlarının antioksidan etkileri arasında önemli bir fark bulunmamıştır.

- %0.1 BHA ilavesi ile elde edilen etki ile, % 0.1 biberiye, adaçayı ve besbasenin etkileri aynıdır. % 0.1 kekik, mercanköşk ve karanfil, % 0.02 BHA kadar etkilidir. % 0.1 tokoferol konsantrasyonu adı geçen baharatlardan daha az etkili bulunmuştur.

-Baharatların çözücülerle ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktları öğütülmüş baharat yerine kullanılabilir; ekstraksiyonda en uygun çözücü metanoldür. Ancak metanolün sağlık açısından zararlı bir kimyasal oluşu nedeni ile elde edilen ekstrakta çözgen kalıntısı olmamalıdır.

İKAYNAKLAR

1. Ötles, S.; Akçiçek, E.; Atlı, Y. 1996. Antioksidan Karakterli Gıda Bileşenlerinin Sağlık Üzerine Etkileri I, Gıda- Dünya Yayıncılık, Sayfa 32-34, Eylül 96.

2. Madsen, H. L.; Bertelsen, G. 1995. Spices as Antioxidants, Trends in Food Science & Tech. Vol. 6, sayfa 271- 277.

3. İlbilge, S. 1998. Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Sayfa Ankara.

4. Akgül, A. 1993. Baharat Bilimi ve Teknolojisi, Gıda Teknolojisi Derneği, Sayfa Ankara.

5. Ünlü, Z. N. 1999. Adaçayının Süperkritik Karbondioksit ile Ekstraksiyonu Üzerinde Araştırmalar, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Müh. Anabilim Dalı, Sayfa İzmir.

6. Schwarz, K.; Ernst, H. 1996. Evaluation of Antioxidative Constituents from Thyme, J. of Science of Food & Agriculture, 70, Sayfa 140-146.

7. Shahidi, F.; Naczk, M. 1995. Food Phenolics- Sources- Chemistry- Effects- Applications, Technomic Publishing Company, Inc., Sayfa 267-270, USA.

8. Risch, S. J.; Ho, C. T. 1997. Spices Flavor Chemistry and Antioxidant Properties, ACS Symposium Series 660, Sayfa 176-187, Washington, DC.

9. Gerard, D.; Quirin, K. W.; Schwarz, E. 1995. Carbondioxide- Extracts from Rosemary and Sage- Effective Natural Antioxidants, International Food Marketing & Technology, Sayfa 46-54.

10. Güntensperger, B.; Hammerli, D. E.; Escher, F. E. 1998. Rosemary Extract and Precooking Effects on Lipid Oxidation in Heat- Sterilized Meat, J. of Food Science, Vol. 63, No. 6, Sayfa 955-957.

11. Frankel, E. N.; Huang, S. 1996. Evaluation of Antioxidant Activity of Rosemary Extracts, Carnosol and Carnosic acid in Bulk Vegetable oils and Fish oil and Their Emulsions, J. of Science of Food & Agriculture, 72, Sayfa 201-208.

12. Gordon, M. H.; Kourimska, L. 1995. The Effects of Antioxidants on Changes in Oils during Heating and Deep Frying, J. of Science of Food & Agriculture, 68, Sayfa 347-353.

13. Murphy, A.; Kerry, J. P.; Buckley, J.; Gray, I. 1998. The Antioxidative Properties of Rosemary Oleoresin and Inhibition of Off-Flavours in Precooked Roast Beef Slices, J.

of Science of Food & Agriculture, 77, Sayfa 235-243.

14. Ötles, S.; Akçiçek, E.; Atlı, Y. 1996. Antioksidan Karakterli Gıda Bileşenlerinin Sağlık Üzerine Etkileri II, Gıda- Dünya Yayıncılık, Ekim 96, Sayfa 32-37.

15. Kılıç, G. 1998. Biberiyenin Doğal Gıda Antioksidanı Olarak Kullanımı, Gıda- Dünya Yayıncılık, Mayıs 98, Sayfa 25.

16. Dapkevicius, A.; Venskutonis, R.; Beek, T.A.; Linsen, J. P. H. 1998. Antioxidant Activity of Extracts Obtained by Different Isolation Procedures From some Aromatic Herbs Grown in Lithuania, J. of Science of Food & Agriculture, 77, Sayfa 140-146.

17. Şengün, P. 2001. SC-CO₂ ekstraksiyonu ile elde edilmiş biberiye ekstraktının ayçiçek yağındaki antioksidan aktivitesinin araştırılması, E.Ü. Fen Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 118 s.

www.foodsektor.com ISSN 1303 - 1821

FOOD SEKTÖR

market - otel - otomasyon dergisi

OCAK - ŞUBAT 2005 YIL : 5 SAYI : 23
6 YTL - 6.000.000 TL (KDV Dahil)

4 YAŞINDAYIZ

- Ambalaj Yarışması ●
- Orkide'den Eğitime Yatırım ●
- Türkiye'de Perakende Sektörü ●
- Turizm İşletmelerinde Sanitasyon ●

Teşekkürler



*Yardamazan her köşesinde
sağlığını ve damak zevkine önem verenler,
yıllardır Orkide'yi seçiyorlar.
Teroitiniz için teşekkürler*

Türkiye!



İs Kâğıtçıyaz ve İnterjetan San. A. Ş. Ankara Caddesi No: 107 Beşiktaş - İZMİR - TÜRKİYE
TEL: (0312) 288 22 57 FAKS: (0312) 288 37 51 www.orkide.com.tr E-mail: iletisim@orkide.com.tr