



## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

Selin ŞAHİN\*

1

### Özet

Yemeklik yağların çeşitli saklama koşulları altında ya da ısınmaya aşırı maruz kalması gibi durumlarda, zincir reaksiyonlarının neden olduğu oksidasyon reaksiyonlarından kaynaklanan acılaşıma gibi bir problem ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, söz konusu bozulmayı önlemek veya geciktirmek için ilgili ürünlere antioksidatif katkıları uygulanır. BHA (butillenmiş hidroksianisol), BHT (butillenmiş hidroksitoluen) ve TBHQ (tersiyer bütül hidrokinon) gibi sentetik antioksidanlar uzun yıllardan beri lipid oksidasyonunun sebep olduğu bozulmanın gelişimini geciktirmek için gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte son zamanlarda yapılan araştırmalar sentetik antioksidanların kullanımıyla ilgili olarak güvenlik kaygılarını ve sağlık risklerini (toksik ve kanserojen etkiler) göstermektedir. Yemeklik bitkilerin fitokimyasallarından elde edilen doğal antioksidan maddelerin, daha güvenli olduğuna ve sentetik antioksidanlara kıyasla ek sağlık yararları ve daha etkili olabileceğine inanılmaktadır. Doğal antioksidanların insanların yiyeceklerle karıştırdığı ve yüzyıllarca tükettiği katkı maddeleri olması nedeniyle, tüketici tarafından güvenli olduğu zaten bilinmektedir. Sonuç olarak, yemeklik yağ ürünlerinin stabilitesinin incelenmesi tüketici ile ilgili sağlık endişeleri nedeniyle araştırmaya değer bir alandır.

**Anahtar kelimeler:** Gıda güvenliği, bitkisel yağlar, oksidatif stabilite, lipid oksidasyonu, doğal katkı maddeleri, sentetik antioksidanlar.

## Effects of Natural Additives on The Stability of Vegetable Oils

### Abstract

In the event that edible oils are exposed to various storage conditions or overheating, there exists a problem of *rancidity* caused by oxidation reactions caused by chain reactions. Therefore, antioxidative additives are applied to the respective products to prevent or delay the relevant degradation. Synthetic antioxidants such as BHA (butylated hydroxyanisole), BHT (butylated hydroxytoluene) and TBHQ (tertiary butyl hydroquinone) have been used for many years as a food additive to delay the development of degradation caused by lipid oxidation. However, recent researches have shown safety concerns and health risks (toxic and carcinogenic effects) associated with the use of synthetic antioxidants. It is believed that natural antioxidants from the phytochemicals of edible plants are safer and have additional health benefits and are more effective than synthetic antioxidants. It is already known that natural antioxidants are safe for the consumer because they are mixed with food and consumed for centuries. As a result, the investigation of the stabilization of edible oil products is a field worthy of research due to consumer health concerns.

**Keywords:** Food safety, vegetable oils, oxidative stability, lipid oxidation, natural additives, synthetic antioxidants.

Yayın Kuruluna Geliş Tarihi: 12.06.2019

Kabul Tarihi: 28.06.2019

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul

\* [selins@istanbul.edu.tr](mailto:selins@istanbul.edu.tr)

## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

### Giriş

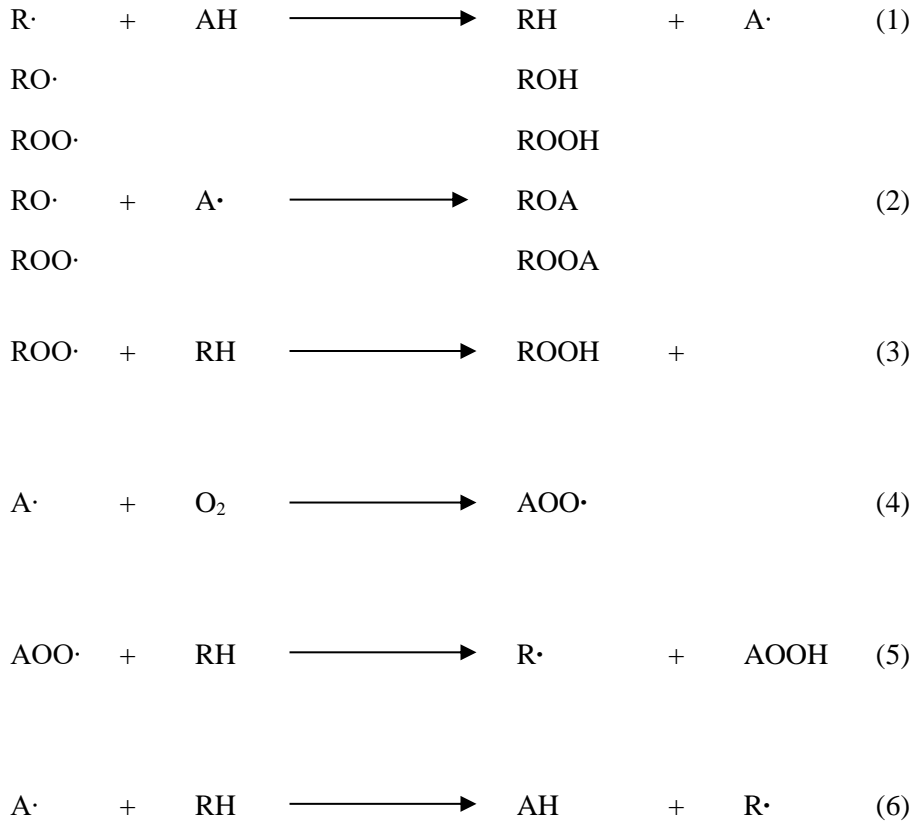
Bitkisel yağlar diğer yemeklik yağlara (hayvansal kaynaklı) göre sağlık üzerinde olumsuz etkileri daha az olduğundan dünya çapında tüketimi artan gıda ürünleridir. Bununla beraber söz konusu yağ ihtiva eden gıdalar sevkiyat ve muhafaza şartlarına bağlı olarak sıcaklık, ışık ve oksijenden dolayı oksitlenmeye ve toksik maddelerin oluşmasına ve tatsızlığa neden olma (acılaşma) eğiliminde olan ürünlerdir (Frega, Mozzon, & Lercker, 1999; Selin Şahin, Bilgin, Sayım, & Güvenilir, 2017a).

Yağ ihtiva eden gıdaların bozulması çeşitli şartlar (ısı, ışık, oksijen gibi) altında meydana gelen oto-oksidasyon zincir reaksiyonlarının neden olduğu oksidasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu durum, *acılaşma* (rancidity) olarak bilinmektedir. Yemeklik yağ endüstrisinin karşılaştığı problemlerden biri olan acılaşma, üründe sadece renk, tat ve besin değeri kaybına :

neden olmaz. Aynı zamanda üründe toksik maddelerin oluşmasına da sebep olur. Bu nedenle, söz konusu bozulmayı önlemek veya geciktirmek için ilgili ürünlere antioksidatif katkıları ilave edilmektedir (Oroian & Escriche, 2015).

Antioksidan katkıları, bitkisel ve hayvansal yağ içeren maddelerin üretimi ve sevkiyatı sırasında oluşabilecek oto-oksidasyon kaynaklı zararları önlemede kullanılan en önemli maddelerdir. Söz konusu maddeler, yağ içeren gıdalara tat bozulmasının ve lipid oksidasyonundan ileri gelen toksik bileşenlerin oluşmaması için ilave edilmektedir. Bu biyoaktif maddeler hidrojen verici olarak davranırlar ve toksik maddeleri daha az reaktif türlerle dönüştürürler (Tablo 1). Başlama (1), gelişme (2 ve 3) ve sonlanma (4, 5 ve 6) adımlarını içeren zincir reaksiyonu şu şekilde özetlenebilir (Aluyor & Ori-Jesu, 2002; Yanishlieva & Marinova, 2001):

**Tablo 1.** Yağ içeren gıda ürünlerinde lipit oksidasyon sürecinin aşamaları



## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

Reaksiyon 6'da da görüldüğü gibi, bu şekilde oluşturulan antioksidan radikali (A $\cdot$ ), çiftlenmemiş elektronun, aromatik halka üzerindeki oksijen atomu ile yer değiştirmesiyle dengelenir.

Oksidasyon reaksiyonları gıdalarda vitamin ve tat kaybına neden olmanın yanı sıra serbest radikaller gibi oksitleyici ürünlerin oluşmasına da yol açmaktadır. Serbest radikaller bir veya birden fazla eşleşmemiş elektron içeren moleküllerdir. Eşleşmemiş elektronları sebebiyle oldukça kararsız ve reaktiflerdir. Bu sebeple de gıdalarda istenmeyen oksidasyon reaksiyonlarına yol açmaktadır. Bu oto-oksidasyon reaksiyonlarını önlemek için doğal ve yapay antioksidanlar kullanılabilir (Selin Şahin, Bilgin, Sayım, & Güvenilir, 2017b). Son zamanlarda BHA (butillenmiş hidroksianisol), BHT (bütilenmiş hidroksitoluen), PG (propil gallat) ve TBHQ (tersiyer bütil hidrokinon) gibi sentetik antioksidanların yerini alabilmek adına fitokimyasallar (fenolik maddeler, flavonoidler ve karotenoidler gibi) çok popüler olmuşlardır (Bodoira, Penci, Ribotta, & Martínez, 2017). Zira bu sentetik katkı maddelerinden TBHQ kansorejen etkilerinden dolayı Japonya, Kanada ve bazı Avrupa ülkelerinde yasaklanmıştır. BHA da yine Japonya'da gıda formülasyonlarına uygulanmamaktadır (Shahidi, 2000). Dolayısıyla, sentetik antioksidanların yerini doğal katkı maddelerinin almasına yönelik olarak genel bir tercih söz konusudur. Zaten son yıllarda bu konulardaki araştırma faaliyetlerinin artışı da bundandır.

### Bitkisel Yağların Kalite Parametreleri

Yemeklik yağların kalitesi ve stabilitesi, yağın tüketici tarafından kabul edilebilirliğini ve piyasa değerini etkileyen başlıca parametrelerdendir. Bu nedenle, yağ endüstrisinde tüketici tarafından kabul edilebilir yağın üretilmesi ve yağ kalitesinin korunması için yağın kalite kontrolünün gerçekleştirilmesi çok önemlidir (S. Şahin, Bilgin, Sayım, & Güvenilir, 2017).

Oksidatif stabilite, yemeklik yağların kalitesini belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Yağ ihtiva eden ürünlerin oksidatif stabilitelerinin ölçülmesi normal koşullarda aylar süren bir çalışmayı gerektirir. Buna karşılık endüstriyel proseslerde zaman ve sonuç büyük önem arz etmektedir. Dolayısıyla, yağ içeren ürünlerin oksidasyona karşı dirençlerini hidroperoksit bozulmasına bağlı olarak

hızlandırılmış şartlar altında ve artan sıcaklıklarda (24 saatten az ve > 100 °C) ölçmeye yönelik bazı enstrümental yöntemler geliştirilmiştir (Farhoosh & Hoseini-Yazdi, 2014; Farhoosh, Niazmand, Rezaei, & Sarabi, 2008; Kowalski, Ratusz, Kowalska, & Bekas, 2004; Ostrowska-Ligeza et al., 2010; Polavka, Paligová, Cvengroš, & Simon, 2005; Joaquín Velasco, Andersen, & Skibsted, 2004). Uçucu asitlerin oluşumu nedeniyle iletkenlikte ani bir artış meydana getirmek için gereken süre, yağın stabilizasyonunun bir ölçüsü olarak tanımlanabilen *indüksiyon süresini* belirler. Başka bir deyişle, indüksiyon süresi yağların oksidasyona karşı direncini karakterize etmek için kullanılan bir kalite parametresidir (Jannat et al., 2010; Yang et al., 2016).

Ayrıca, yağların kalitesini değerlendirmek amacıyla oksidatif stabilite dışında fenolik profil, antioksidan aktivite, peroksit değeri, karoten ve tokoferol içerikleri gibi parametreler de kullanılmaktadır (Selin Şahin, Sayım, & Bilgin, 2017).

### Yağın Oksidasyona Karşı Direncinin Ölçülmesi

Yağlardaki lipid oksidasyonunun belirlenmesi için hızlandırılmış koşullarda bazı enstrümental analizler geliştirilmiştir (Farhoosh & Hoseini-Yazdi, 2014; Farhoosh et al., 2008; Kowalski et al., 2004; Ostrowska-Ligeza et al., 2010; Polavka et al., 2005; Joaquín Velasco et al., 2004). Bilindiği gibi *Peroksit Değeri* genel olarak birincil lipid oksidasyonunun belirteci olarak kullanılmaktadır. Fakat söz konusu yağ ürünü ikincil bir oksidasyona doğru giderek acılaşıma olayı baş gösterdiğinde bu belirteç yetersiz kalmaktadır. Aslında, peroksit değeri primer oksidasyon reaksiyonlarının derecesinin bir ölçüsüdür, ancak primer reaksiyonlar yağdaki acılaşmayı önlemez (Adhvaryu, Erhan, Liu, & Perez, 2000).

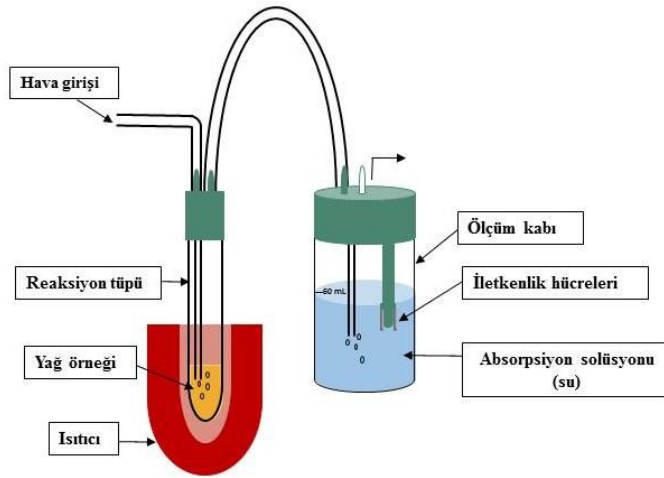
*Diferansiyel Taramalı Kalorimetri* (DSC) olarak bilinen bir termal analiz metodu, lipid içeren ürünlerdeki termal oksidasyon işlemini değerlendirmek için elli yıldan daha eski bir süredir kullanılan bir diğer yöntemdir (Chiavaro, n.d.; Qi et al., 2016). *Aktif Oksijen Yöntemi* (AOM), yağ içeren numunenin oksidasyona direncini ölçmenin başka bir yoludur (Aktaş, Uzlaşır, & Tunçil, 2018; Läubli & Bruttel, 1986). Yağ stabilitesini analiz etmek için oksidografik yöntemler de uygulanmıştır (Joaquín Velasco & Dobarganes, 2002). *Termogravimetrik Analiz* (TGA) de ilgili

## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

numunenin kütesinin termal bozulma yoluyla değiştiğini tespit ederek yağlardaki ve yağlardaki oksidatif stabiliteyi değerlendirmek için kullanılabilir (Tengku-Rozaina & Birch, 2016). Ayrıca, *Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrumları* (FTIR) da yağlardaki bozulmada sonucu oluşan oksidatif stabilitenin tespiti için değerlendirilebilir (Guillén & Cabo, 2002). *Schaal Fırın* ve *Oksijen Bomba* testleri de yine yağın oksidasyona direncinin ölçmek

için kullanılan hızlandırılmış yöntemlerdendir (Liang & Schwarzer, 1998).

Son olarak, *Ransimat* yöntemi titrasyon gibi analitik bir analiz içermeyen ve sürekli yapılan basit bir hızlandırılmış yöntemdir (Hasenhuettl & Wan, 1992). Bu yöntem yağ içeren ürünlerin oksidatif stabilitesini incelerken ürün miktarı, hava akış hızı ve sıcaklık olmak üzere sadece üç operasyonel değişken içermektedir (Farhoosh, 2007)



Şekil 1: Ransimat cihazının şematik olarak gösterimi

Şekil 1'de de görüldüğü gibi belirli sıcaklıkta tutulan yağ numunesinden hava geçirilir. Isınma sonucu yağdan ayrılan uçucu organik asitler yağ numunesinden geçen ince kapiler borular yardımıyla saf su içeren kaplara taşınır. Yağdaki oksidasyon ile suyun iletkenliği arasında doğrusal bir ilişki gözlenir. Hızlandırılmış oksidasyon şartlarına ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) getirilen cihazda, iletkenliğe karşı zaman grafiğindeki ani değişimin olduğu dönüm noktası otomatik olarak tayin edilir ve indüksiyon süresi olarak kaydedilir.

### Bitkisel Yağlarda Doğal Antioksidanların Kullanımı

Son yıllarda doğal antioksidanlarla zenginleştirilerek yağların kalitesini artırmak

için yeşil bir sürece dayalı yeni prosedürler geliştirilmektedir (Achat et al., 2012; Castañeda Peñalvo et al., 2016; Delfanian, Kenari, & Sahari, 2015; Farag, Mahmoud, & Basuny, 2007; Fátima Paiva-Martins, Rui Correia, Susana Félix, Pedro Ferreira, & Gordonl, 2007; Franco et al., 2016; Jaber et al., 2012; R. Japón-Luján & Luque de Castro, 2008; Rafael Japón-Luján, Janeiro, & Castro, 2008; Jimenez, Masson, Barriga, Chávez, & Robert, 2011; Karoui, Msaada, Abderrabba, & Marzouk, 2016; Mei et al., 2014; Rafiee, Jafari, Alami, & Khomeiri, 2012; Salta, Mylona, Chiou, Boskou, & Andrikopoulos, 2007; Sánchez de Medina, Priego-Capote, Jiménez-Ot, & Luque de Castro, 2011; Taghvaei & Jafari, 2015; Yang et al., 2016). Sonikasyon (Achat et al., 2012; Rafael

## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

Japón-Luján et al., 2008), homojenizatör (Salta et al., 2007), manyetik karıştırma (Jaber et al., 2012; R. Japón-Luján & Luque de Castro, 2008; Sánchez de Medina et al., 2011) ve dikey karıştırma (Castañeda Peñalvo et al., 2016) gibi türlü yöntemler uygulanarak yemeklik yağların doğal antioksidanlar ile zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir.

Ultrason-destekli ekstraksiyon ile zeytin yaprağının içeriğindeki fitokimyasalların zeytinyağı içerisinde çözünmesi sağlanarak katı-sıvı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir (Achat et al., 2012; Rafael Japón-Luján et al., 2008). Başka bir çalışmada, zeytin, ayçiçek ve hurma yağının zeytin yaprağı ekstraktı ile zenginleştirilmesi ile oksidatif stabilitesi ve antioksidan kapasitesi artırılmıştır (Salta et al., 2007). Diğer taraftan, Paiva-Martins ve arkadaşları, sıvı fenolik ekstrakt kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyon ile rafine zeytinyağının stabilitesini güçlendirmişlerdir (Fátima Paiva-Martins et al., 2007). Peñalvo ve arkadaşları, zeytinyağının stabilitesini kekik ile artırıp raf ömrünü uzatmak için manyetik karıştırma, sonikasyon, dikey karıştırma ve sonikasyon kombinasyonu gibi çeşitli metodlar kullanmışlardır (Castañeda Peñalvo et al., 2016). Zeytinyağının kalite parametrelerinin iyileştirilmesi üzerine yapılan başka bir çalışmada da ağırlıkça %0.15 oranında zeytin yaprağı ekstraktı katkı maddesi olarak kullanılmış ve yağın raf ömründe yaklaşık olarak %46 oranında bir artış gözlenmiştir (Selin Şahin, Sayım, et al., 2017). Bununla beraber yağın serbest radikalleri süpürme kapasitesi de 2.5 kat artış göstermiştir. Ayrıca, zeytinyağı tokoferol, karotenoid ve klorofil içerikleri ve peroksit değerleri açısından da işlem görmemiş yağa göre önemli derecelerde iyileşmiştir.

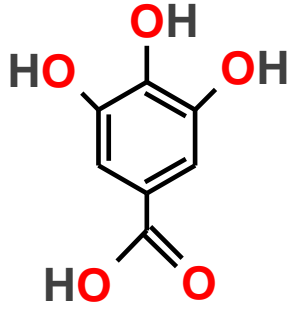
Ayçiçek yağının oksidatif stabilitesi ise rambutan ekstraktı ile doğal antioksidan olarak uygulanması ile incelenmiştir (Mei et al., 2014). Şahin ve ark. (Selin Şahin, Sayım, & Samli, 2017) tarafından ayçiçek yağının kalitesini doğal bir antioksidan kaynağı olan zeytin yaprağı ekstraktı ile arttırmaya yönelik bir çalışmada yağın antioksidan kapasitesi yaklaşık 10 kat artmış ve peroksit değeri işlem görmemiş ayçiçek yağına göre yarıya düşürülmüştür. %0.14 oranında bir ekstrakt katkısının yağın raf ömrünü yaklaşık olarak %24 oranında arttırdığı da gözlenmiştir. Yine ayçiçek yağının araştırıldığı başka bir çalışmada da 120 ppm seviyesinde fenolik madde içeren bir zeytin yaprağı ekstraktı katkısının, yağın stabilitesini

benzer şekilde %20 oranında arttırdığı görülmüştür (Chiou, Kalogeropoulos, Salta, Efstathiou, & Andrikopoulos, 2009).

Soya yağının lipid oksidasyonuna karşı antioksidan kaynağı olarak patates kabuğunun katkı maddesi olarak kullanılabilirliği de araştırılmıştır (Franco et al., 2016). Yine soya yağı ile ilgili başka bir çalışmada da yenidoğuş meyvesinin kabuk ve posa ekstraktları yağın depolanma sürecinde stabilitesini güçlendirmek amacıyla kullanılmıştır (Delfanian et al., 2015). Mısırözü yağının doğal katkı maddeleri ile oksidasyona karşı kararlılığının arttırıldığı bir araştırmada kekik ekstraktı yağı zenginleştirmek amacıyla kullanılmış ve yağın fenolik madde içeriği iki kat artmıştır (Karoui et al., 2016). Başka bir çalışmada da zeytin yaprağı ve oğul otu ekstraktları mısırözü yağının oksidasyona karşı kararlılığının ve diğer kalite parametrelerinin (antioksidan aktivite ve fenolik madde miktarı gibi) arttırılmasında kullanılmıştır. Yağın antioksidan aktivitesi zeytin yaprağı ile 14 kez, oğul otu ile 6 kez yükselmiştir. %0.12 ve 0.15 arasındaki bir doğal katkı ilavesinin yağın stabilitesini yaklaşık olarak %18 oranında arttırdığı gözlenmiştir.

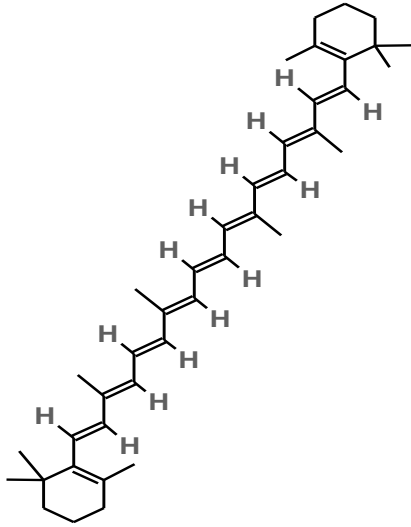
Kurtulbaş ve ark. (Kurtulbaş, Bilgin, & Şahin, 2018) pamuk yağının raf ömrünü çeşitli fitokimyasallar (gallik asit, rutin ve karoten) ile uzatmışlar ve kontrol maksadı ile TBHQ'nun performansını da değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak, litre yağ başına 200 mg'lık bir gallik asit katkısının pamuk yağının raf ömrünü 46 günden 639 güne çıkardığı gözlenmiştir. Sentetik bir katkı maddesi olan TBHQ kullanıldığında ise pamuk yağının raf ömrünün 235 gün olacağı tahmin edilmiştir. Artajo ve ark. (Artajo, Romero, Morelló, & Motilva, 2006) da gallik asidi katkı maddesi olarak değerlendirmiş ve zeytinyağına uygulamışlardır. Yine benzer şekilde pek çok fitokimyasal değerlendirilmiş ve en iyi performans gallik asit göstermiştir. Bu durum, gallik asidin moleküler yapısında bulunan fenolik halkasındaki bir 3,4,5-trihidroksi fonksiyonel grubun varlığı ile açıklanmaktadır (**Şekil 2**). Zira bu yapı diğer fitokimyasallardan daha kolay bir şekilde proton değişimine izin vermektedir.

## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri



Şekil 2. Gallik asidin moleküler yapısı

$\beta$ -karotenin bir önceki çalışmada pamuk yağının raf ömrünü uzatmada başarısız olması da söz konusu fitokimyasalın moleküler yapısı ile ilgilidir (Şekil 3). Çünkü, fitokimyasalların serbest radikalleri süpürme yeteneği fenolik bileşiğin aromatik halkalarındaki -OH guruplarının yer değiştirebilmesi ile ilgilidir ki bu durum bu biyoaktif bileşiklerin hidrojen verebilme yeteneğine katkıda bulunmaktadır.



Şekil 3.  $\beta$ -karotenin moleküler yapısı

Diğer taraftan, karotenin miktarını arttırmak da stabiliteyi arttırabilirdi (Flora, 2009), fakat bu durum yağ renginin değişmesine neden olurdu ki bu da yağın fiziksel kalitesi açısından tercih edilecek bir sonuç değildir (Warner & Frankel, 1987). Sonuç olarak, bu alanda yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, ilave edilen doğal

katkı madde miktarının arttırılmasıyla söz konusu yağların oksidasyona direncinin daha da artmış olduğu gözlenmiştir. Fakat yasal gıda ve sağlık komitelerinin (Gıda ve Tarım Örgütü-FAO ve Dünya Sağlık Örgütü-WHO gibi) gıda katkı maddeleri konusundaki sınırlamaları da unutulmamalıdır (Taghvaei & Jafari, 2015). Zira katkı miktarının toksik etkiler açısından güvenli olup olmayacağı bilinemez.

### Doğal Antioksidanların Isıl Kararlılığı

Doğal bir antioksidanın herhangi bir gıda ürünündeki kullanımının onaylanabilmesi için birçok gereksinimi karşılaması gerekmektedir. Bir antioksidan, 25 ile 30 °C sıcaklık aralığında en az 1 yıl etkili olmalıdır. Nem, atmosferik oksijen ve yüksek sıcaklıkların varlığı antioksidanlarda çeşitli kimyasal değişikliklere neden olmaktadır (Taghvaei & Jafari, 2015).

Iqbal ve Bhangar tarafından yapılmış olan bir çalışmada, farklı saklama koşulları altında sarımsak ekstraktının ayçiçek yağının oksidasyona karşı direncine etkisi incelenmiş ve sonuçlar sentetik antioksidanların etkisi ile karşılaştırılmıştır (Iqbal & Bhangar, 2007). Sarımsak ekstraktının kayda değer derecede yüksek termal stabilitesi, sentetik antioksidanların aksine, yüksek işlem sıcaklıklarında ilave bir avantaj göstermektedir. Bu nedenle sarımsak, doğal kaynaklı potansiyel bir antioksidan kaynağı olarak önerilmiştir. Yine doğal bir antioksidan olan gallik asidin pamuk ve fındık yağlarının raf ömürlerini arttırmak için incelendiği bir çalışmada, söz konusu maddenin TBHQ gibi termal kararlılığı çok yüksek olan (Santos et al., 2012) bir katkı maddesine karşı bile gözle görülür bir farkla termal olarak kararlılık göstererek, ürünlerin raf ömürlerini arttırdığı gözlenmiştir (Gülmez & Şahin, 2019; Kurtulbaş et al., 2018).

Kısacası, bazı doğal antioksidanların, sentetik antioksidanlardan daha güçlü bir oksidasyon önleme kapasitesine sahip oldukları gibi aynı zamanda daha fazla termal stabiliteye sahip oldukları ve ısıl işlemlerden sonra sentetik antioksidanlarla karşılaştırıldığında daha aktif kalabilecekleri sonucuna da varılabilir (Taghvaei & Jafari, 2015).

### Sonuç

Sonuç olarak, fitokimyasallarla zenginleştirilen bir bitkisel yağ, ürünün kalite ve değerinin artmasıyla, günümüz insanın

## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

doğal, sağlıklı ve güvenilir gıda talebini karşılayan *fonksiyonel gıda* olarak kabul edilebilir. Doğal gıda katkı maddeleri ekstra sağlığa faydalı özellik sağlamalarına ilave olarak, bitkisel yağların raf ömrünün uzamasına da katkı sağlamaktadırlar. Diğer taraftan, oksidatif stabilite ile ilgili yağdaki muhtemel antioksidatif özellikleri olan bileşikler arasında bir bağlantı olup olmadığını belirlemek için ek çalışmalar da gereklidir. Kısacası, yeni geliştirilmiş doğal katkı maddelerine duyulan ihtiyaç çok nettir, fakat dikkat edilmesi gereken en önemli mesele de gıda ürününün güvenilir olmasıdır. Bu durum da doğal maddelerin gıda formülasyonlarındaki uygulamalarını ölçeklendirmek ve ticarileştirmek için daha fazla çalışmanın yapılması gerektiği söylenebilir. Doğal antioksidanların birbirleriyle olan sinerjistik etkileri de ayrıca incelenmelidir.

### Teşekkür

Bu araştırmanın yürütülmesinde katkı sağlayan İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: BEK-2017-26410) teşekkür ederim.

### Kaynaklar

Achat, S., Tomao, V., Madani, K., Chibane, M., Elmaataoui, M., Dangles, O., & Chemat, F. (2012). Direct enrichment of olive oil in oleuropein by ultrasound-assisted maceration at laboratory and pilot plant scale. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 777–786. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.12.006>

Adhvaryu, A., Erhan, S. Z., Liu, Z. S., & Perez, J. M. (2000). Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, 364(1–2), 87–97. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00626-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00626-2)

Aktaş, N., Uzlaşır, T., & Tunçil, Y. E. (2018). Pre-roasting treatments significantly impact thermal and kinetic characteristics of pumpkin seed oil. *Thermochimica Acta*, 669, 109–115. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2018.09.012>

Aluyor, E., & Ori-Jesu, M. (2002). *African*

*journal of biotechnology. African Journal of Biotechnology* (Vol. 7). Academic Journals. Retrieved from <https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/59677>

Artajo, L. S., Romero, M. P., Morelló, J. R., & Motilva, M. J. (2006). Enrichment of Refined Olive Oil with Phenolic Compounds: Evaluation of Their Antioxidant Activity and Their Effect on the Bitter Index. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(16), 6079–6088. <https://doi.org/10.1021/jf060874q>

Bodoira, R. M., Penci, M. C., Ribotta, P. D., & Martínez, M. L. (2017). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: Study of the effect of natural antioxidants. *LWT - Food Science and Technology*, 75, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.031>

Castañeda Peñalvo, G., Rodríguez Robledo, V., Sánchez-Carnerero Callado, C., Santander-Ortega, M., Castro-Vázquez, L., Victoria Lozano, M., & Arroyo-Jiménez, M. (2016). Improving green enrichment of virgin olive oil by oregano. Effects on antioxidants. *Food Chemistry*, 197, 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.002>

Chiavaro, E. (n.d.). *Differential Scanning Calorimetry: Applications in Fat and Oil Technology*.

Chiou, A., Kalogeropoulos, N., Salta, F. N., Efstathiou, P., & Andrikopoulos, N. K. (2009). Pan-frying of French fries in three different edible oils enriched with olive leaf extract: Oxidative stability and fate of microconstituents. *LWT - Food Science and Technology*, 42(6), 1090–1097. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2009.01.004>

Delfanian, M., Kenari, R. E., & Sahari, M. A. (2015). Antioxidant Activity of Loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) Fruit Peel and Pulp Extracts in Stabilization of Soybean Oil During Storage Conditions. *International Journal of Food Properties*, 18(12), 2813–2824. <https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1013635>

Farag, R. S., Mahmoud, E. A., & Basuny, A. M. (2007). Use crude olive leaf juice as a natural antioxidant for the stability of sunflower oil during heating. *International Journal of Food Science & Technology*,

## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

- 42(1), 107–115.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01374.x>
- Farhoosh, R. (2007). The Effect of Operational Parameters of the Rancimat Method on the Determination of the Oxidative Stability Measures and Shelf-Life Prediction of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(3), 205–209. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1030-4>
- Farhoosh, R., & Hoseini-Yazdi, S.-Z. (2014). Evolution of Oxidative Values during Kinetic Studies on Olive Oil Oxidation in the Rancimat Test. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(2), 281–293. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2368-z>
- Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., & Sarabi, M. (2008). Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(6), 587–592. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800004>
- Fátima Paiva-Martins, \*, †, ‡, Rui Correia, †, Susana Félix, ‡, Pedro Ferreira, § and, & Gordonl, M. H. (2007). Effects of Enrichment of Refined Olive Oil with Phenolic Compounds from Olive Leaves.
- Flora, S. J. S. (2009). Structural, chemical and biological aspects of antioxidants for strategies against metal and metalloid exposure. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2(4), 191–206. <https://doi.org/10.4161/oxim.2.4.9112>
- Franco, D., Pateiro, M., Amado, I. R., López Pedrouso, M., Zapata, C., Vázquez, J. A., & Lorenzo, J. M. (2016). Antioxidant ability of potato (*Solanum tuberosum*) peel extracts to inhibit soybean oil oxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500419>
- Frega, N., Mozzon, M., & Lercker, G. (1999). Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(3), 325–329. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0239-4>
- Guillén, M. D., & Cabo, N. (2002). Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*, 77(4), 503–510. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00371-5)
- Gülmez, Ö., & Şahin, S. (2019). Evaluation of oxidative stability in hazelnut oil treated with several antioxidants: Kinetics and thermodynamics studies. *LWT*, 111, 478–483. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2019.05.077>
- Hasenhuettl, G. L., & Wan, P. J. (1992). Temperature effects on the determination of oxidative stability with the metrohm rancimat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69(6), 525–527. <https://doi.org/10.1007/BF02636102>
- Iqbal, S., & Bhangar, M. I. (2007). Stabilization of sunflower oil by garlic extract during accelerated storage. *Food Chemistry*, 100(1), 246–254. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2005.09.049>
- Jaber, H., Ayadi, M., Makni, J., Rigane, G., Sayadi, S., & Bouaziz, M. (2012). Stabilization of refined olive oil by enrichment with chlorophyll pigments extracted from Chemlali olive leaves. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(11), 1274–1283. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201100176>
- Jannat, B., Oveisi, M., Sadeghi, N., Behfar, A., Hajimahmoodi, M., Jannat, F., & Khoshnamfar, S. (2010). Shelf Life Prediction of Infant Formula by Using Rancidity Test. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 0(0), 269–273.
- Japón-Luján, R., & Luque de Castro, M. D. (2008). Liquid–Liquid Extraction for the Enrichment of Edible Oils with Phenols from Olive Leaf Extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(7), 2505–2511. <https://doi.org/10.1021/jf0728810>
- Japón-Luján, Rafael, Janeiro, P., & Castro, M. D. L. de. (2008). Solid–Liquid Transfer of Biophenols from Olive Leaves for the Enrichment of Edible Oils by a Dynamic Ultrasound-Assisted Approach.
- Jimenez, P., Masson, L., Barriga, A., Chávez, J., & Robert, P. (2011). Oxidative stability of oils containing olive leaf extracts obtained by pressure, supercritical and solvent-extraction. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(4), 497–505. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000445>



## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

- Karoui, I. J., Msaada, K., Abderrabba, M., & Marzouk, B. (2016). Bioactive Compounds and Antioxidant Activities of Thyme- Enriched Refined Corn Oil. *J. Agr. Sci. Tech*, 18, 79–91.
- Kowalski, B., Ratusz, K., Kowalska, D., & Bekas, W. (2004). Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat measurements. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(3), 165–169. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300915>
- Kurtulbaş, E., Bilgin, M., & Şahin, S. (2018). Assessment of lipid oxidation in cottonseed oil treated with phytonutrients: Kinetic and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 124, 593–599. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2018.08.039>
- Läubli, M. W., & Bruttel, P. A. (1986). Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(6), 792–795. <https://doi.org/10.1007/BF02541966>
- Liang, C., & Schwarzer, K. (1998). Comparison of four accelerated stability methods for lard and tallow with and without antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(10), 1441–1443. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0196-3>
- Mei, W., Ismail, A., Esa, N., Akowuah, G., Wai, H., & Seng, Y. (2014). The Effectiveness of Rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) Extract in Stabilization of Sunflower Oil under Accelerated Conditions. *Antioxidants*, 3(2), 371–386. <https://doi.org/10.3390/antiox3020371>
- Oroian, M., & Escriche, I. (2015). Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis. *Food Research International*, 74, 10–36. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2015.04.018>
- Ostrowska-Ligeza, E., Bekas, W., Kowalska, D., Lobacz, M., Wroniak, M., & Kowalski, B. (2010). Kinetics of commercial olive oil oxidation: Dynamic differential scanning calorimetry and Rancimat studies. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(2), 268–274. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900064>
- Polavka, J., Paligová, J., Cvengroš, J., & Simon, P. (2005). Oxidation stability of methyl esters studied by differential thermal analysis and rancimat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(7), 519–524. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1103-4>
- Qi, B., Zhang, Q., Sui, X., Wang, Z., Li, Y., & Jiang, L. (2016). Differential scanning calorimetry study—Assessing the influence of composition of vegetable oils on oxidation. *Food Chemistry*, 194, 601–607. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2015.07.148>
- Rafiee, Z., Jafari, S. M., Alami, M., & Khomeiri, M. (2012). Antioxidant Effect of Microwave-assisted Extracts of Olive Leaves on Sunflower Oil. *J. Agr. Sci. Tech*, 14, 1497–1509.
- Şahin, S., Bilgin, M., Sayım, E., & Güvenilir, B. (2017). Effects of natural antioxidants in the improvement of corn oil quality: olive leaf vs. lemon balm. *International Journal of Food Science and Technology*, 52(2). <https://doi.org/10.1111/ijfs.13291>
- Şahin, Selin, Sayım, E., & Samli, R. (2017). Comparative study of modeling the stability improvement of sunflower oil with olive leaf extract. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(8), 2284–2292. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0106-1>
- Şahin, Selin, Sayım, E., & Bilgin, M. (2017). Effect of olive leaf extract rich in oleuropein on the quality of virgin olive oil. *Journal of Food Science and Technology*, 54(6), 1721–1728. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2607-7>
- Salta, F. N., Mylona, A., Chiou, A., Boskou, G., & Andrikopoulos, N. K. (2007). Oxidative Stability of Edible Vegetable Oils Enriched in Polyphenols with Olive Leaf Extract. *Food Science and Technology International*, 13(6), 413–421. <https://doi.org/10.1177/1082013208089563>
- Sánchez de Medina, V., Priego-Capote, F., Jiménez-Ot, C., & Luque de Castro, M. D. (2011). Quality and Stability of Edible

## Doğal Katkı Maddelerinin Bitkisel Yağların Stabilitelerine Etkileri

- Oils Enriched with Hydrophilic Antioxidants from the Olive Tree: The Role of Enrichment Extracts and Lipid Composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(21), 11432–11441. <https://doi.org/10.1021/jf2020528>
- Santos, N. A., Cordeiro, A. M. T. M., Damasceno, S. S., Aguiar, R. T., Rosenhaim, R., Carvalho Filho, J. R., ... Souza, A. G. (2012). Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. *Fuel*, 97, 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.074>
- Shahidi, F. (2000). Antioxidants in food and food antioxidants. *Nahrung/Food*, 44(3), 158–163. [https://doi.org/10.1002/1521-3803\(20000501\)44:3<158::AID-FOOD158>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3803(20000501)44:3<158::AID-FOOD158>3.0.CO;2-L)
- Taghvaei, M., & Jafari, S. M. (2015). Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. *Journal of Food Science and Technology*, 52(3), 1272–1282. <https://doi.org/10.1007/s13197-013-1080-1>
- Tengku-Rozaina, T. M., & Birch, E. J. (2016). Thermal oxidative stability analysis of hoki and tuna oils by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(7), 1053–1061. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500310>
- Velasco, Joaquín, & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9–10), 661–676. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200210\)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<661::AID-EJLT661>3.0.CO;2-D)
- Velasco, Joaquín, Andersen, M. L., & Skibsted, L. H. (2004). Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 85(4), 623–632. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2003.07.020>
- Warner, K., & Frankel, E. N. (1987). Effects of  $\beta$ -carotene on light stability of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 64(2), 213–218. <https://doi.org/10.1007/BF02542004>
- Yang, Y., Song, X., Sui, X., Qi, B., Wang, Z., Li, Y., & Jiang, L. (2016). Rosemary extract can be used as a synthetic antioxidant to improve vegetable oil oxidative stability. *Industrial Crops and Products*, 80, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.044>
- Yanishlieva, N. V., & Marinova, E. M. (2001). Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 103, 752–767.