

BİTKİSEL YAĞLARIN STABİLİZASYONUNDA DOĞAL ANTIOKSİDANLARIN ROLÜ

THE ROLE OF NATURAL ANTIOXIDANTS IN STABILIZATION OF VEGETABLE OILS

Mustafa KIRALAN^{1*}, Ali BAYRAK²

¹Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bolu

²Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Oksidasyon, yağların bozulmasında en önemli reaksiyonlardan biridir. Oksidasyonu önlemek için en yaygın ve en etkili yöntem antioksidan kullanımıdır. Sentetik antioksidanların sağlık üzerine birçok olumsuz etki göstermesi doğal antioksidanlara olan ilgiyi artırmaktadır. Doğal antioksidanlarca zengin kaynaklar baharat, tıbbi bitki, çay, yağ, tohum, protein, sebze, tahıl ve meyvelerdir. Bu çalışmada, bitkisel yağların stabilizasyonunda kullanılan çeşitli doğal antioksidanlar ve bunların antioksidatif etkileri irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bitkisel yağlar, doğal antioksidanlar, stabilizasyon

ABSTRACT: Lipid oxidation is a major reaction in the deterioration of fats and oils. Use of antioxidants is the most common and effective method to prevent of lipid oxidation. They have been gaining interest due to some adverse effects of the synthetic antioxidants on health. The sources rich in naturel antioxidants are spices, herbs, teas, oils, seeds, vegetables, cereals, fruits and proteins. In this review, some naturel antioxidants used to stabilize the vegetable oils and their antioxidative effects were summarized.

Keywords: Vegetable oils, natural antioxidants, stabilisation

GİRİŞ

Oksidasyon, yağların bozulmasında temel etkenlerden biridir. Lipit oksidasyonu gıdaların rengini, lezzetini, tekstürünü ve özellikle besin değeri gibi gıdanın kalitesini olumsuz yönde etkileyen ve istenmeyen ürünlerin oluşmasına yol açan bir reaksiyondur.

Doğada en yaygın bulunan antioksidanları tokoferoller temsil eder ve bitkisel yağlardaki başlıca antioksidanları oluştururlar. Hayvansal yağlarda az miktarda tokoferol bulunur. Bu tokoferoller de hayvanlara tükettikleri yem ve bitkilerinden geçer (Nawar 1996). Endüstriyel olarak işlenmiş yağlar, doğal hallerine kıyasla daha düşük miktarda tokoferol içerir. Çünkü ham yağların endüstriyel olarak işlenip, değişik modifiye yağlara dönüştürülmeleri sırasında, izlenen teknoloji ve işlem koşulları, kimi araştırmacılara göre %10–15, kimi araştırmacılara göre ise %30–40 tokoferol kaybı olmaktadır (Kayahan 2003).

Teknolojik işlemlerin yanı sıra, depolama, taşıma, satış koşulları gibi birçok faktör bitkisel yağların oksidasyon stabilitesini azaltabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı antioksidanların kullanımı zorunludur. Antioksidanlar kaynağına göre yapay ve doğal antioksidanlar şeklinde kullanılmaktadır. Yapay antioksidanların sağlık üzerine olumsuz etkiler göstermesi yüzünden doğal antioksidanların kullanımına yönelik çalışmalar yoğun bir şekilde sürmekte ve uygulama alanı gün geçtikçe artmaktadır.

OTOKSİDASYON MEKANİZMASI

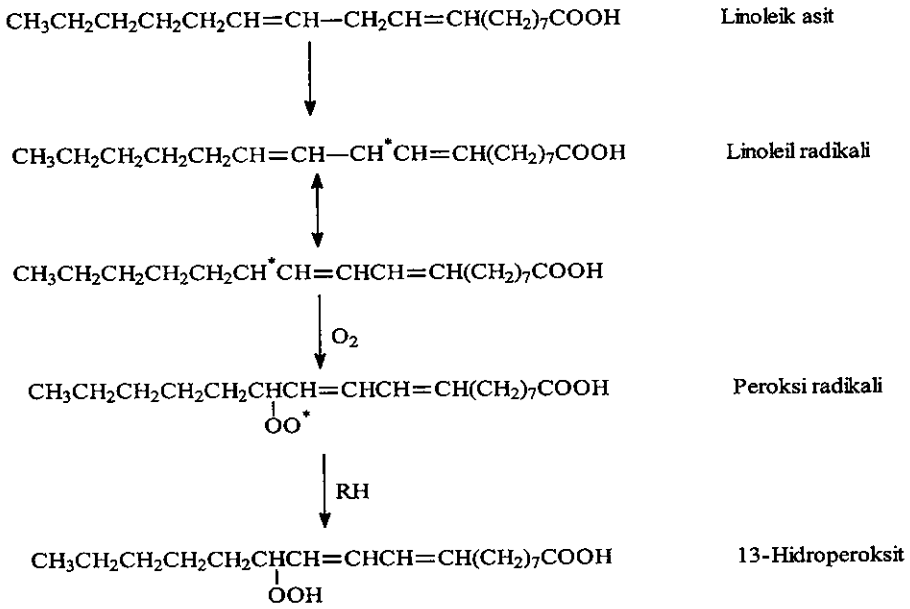
Lipit oksidasyonu başlangıç, yayılma ve parçalanma olmak üzere üç aşamada meydana gelmektedir. Bu reaksiyon ışığa, ısıya, ağır metal iyonlarına ve oksijene maruz kalan yağ asitinden (RH) hidrojen ayrılması ile baş-

* E-posta: mustafakiralani@yahoo.com

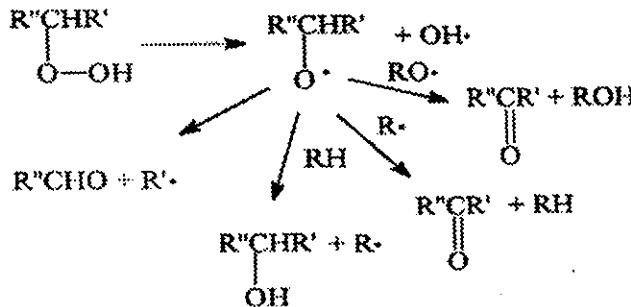
lar. Böylece serbest (aktif) radikal oluşur (R^{\cdot}). Aktif radikallerin bu şekilde oluşumundan sonra, oksidasyon tepkimesi, aktif radikallere oksijenin moleküler formda bağlanması ve aktif peroksi radikallerinin (ROO^{\cdot}) oluşması ile gelişir. Oluşan aktif peroksi radikalleri, nötr duruma gelebilmek için, ya aynı zincir üzerindeki, ya da başka bir yağ asiti molekülünün zincirinden labil olan hidrojenlerden birini kendine çekerek bağlar ve böylece oluşan ilk oksidasyon ürünleri hidroperoksitler olur. Hidroperoksitler kararlı değildir ve ikinci derecedeki oksidasyon ürünlerine, çoğunlukla da karbonillere parçalanırlar. Peroksitler lezzetin bozulmasında önemli bir etki göstermezler. Bunlar ikinci derece oksidasyon ürünlerinin oluşumuna neden olurlar. Reaksiyonun son basamağında, kararsız bileşikler olan hidroperoksitler aldehit, keton, asit, hidrokarbon ve epoksi asitler gibi oksidasyon ürünlerine parçalanırlar. Bu parçalanma ürünleri, yağlara özgü acılaşmış koku ve lezzeti meydana getirir. Bu mekanizma linoleik asit esas alınarak Şekil 1 ve Şekil 2'de gösterilmiştir (Pokorny vd 2001, Kayahan 2003).

ANTIOKSIDANLARIN AKTİVİTELERİNİN ÖLÇÜMÜNDE KULLANILAN BAZI PARAMETRELER

Antioksidan aktivite özellikleri iki kinetik parametre ile karakterize edilir. Bunlardan birincisi etkinliktir. Etkinlik, inhibitörün peroksi radikalleri ile etkileşimi ve zincir reaksiyonun bloke etme olasılığını oluşturmada olup IP'nin süresinden sorumlu tutulmaktadır. Bu etkileşim, yukarıda reaksiyon (1) olarak gösterilmektedir. İkincisi ise kuvvettir ve inhibitörün, IP süresince oksidasyonda değişime yol açan oksidasyon mekanizmasında yer alan peroksi radikalleri dışındaki diğer reaksiyonlarda yer alma olasılığı ile ilişkilidir ve IP üzerine etkilidir (Yanishlieva ve Marinova 1992). Farklı lipit sistemleri ve farklı oksidasyon koşullarında, çeşitli antioksidanların aktivitelerinin (etkinliklerinin) kıyaslanmasında stabilizasyon faktörü (F) kullanılmaktadır. F değeri;



Şekil 1. Linoleik asitin otoksidasyon mekanizması



Şekil 2. Hidroperoksitlerin parçalanmasıyla ikincil oksidasyon ürünlerinin oluşumu

$$F=IP_{inh}/IP_0 \quad \text{şeklinde ifade edilir.}$$

Burada,

IP_{inh} : İnhibitör (antioksidan) varlığında indüksiyon periyodu (zaman)

IP_0 : İnhibitör etkisi olmayan durumdaki indüksiyon periyodu (zaman) dur (Yanishlieva vd 1999).

Oksidasyon hız oranı (ORR), oksidasyon süresinin uzunluğu hakkında fikir verir. Oksidasyon hız oranı eğer 1'den büyükse, oksidasyon inhibitör varlığında, yokluğuna göre daha hızlı gelişir. Düşük ORR değeri gösteren, yüksek antioksidan aktivite gösterir (Marinova ve Yanishlieva 1992). ORR değeri;

$$ORR=W_{inh}/W_0 \quad \text{şeklinde ifade edilir.}$$

Burada,

W_{inh} : İnhibitör varlığında oksidasyon hızı ($M s^{-1}$)

W_0 : İnhibitör yokluğunda oksidasyon hızı ($M s^{-1}$) dir (Yanishlieva vd 1999).

Genel antioksidan aktivitesi (A), etkinlik ve kuvvet değerleri olan yani stabilizasyon faktörü F ve oksidasyon hız oranı olan ORR'ye oranıdır.

$$A=F/ORR \quad \text{şeklinde ifade edilir.}$$

Burada,

A: Genel antioksidan aktivitesi

F: Stabilizasyon faktörü

ORR: Oksidasyon hız oranıdır.

BITKİSEL YAĞLARIN STABİLİZASYONU

Günümüzde birçok çeşit ve nitelikte bitkisel yağ üretilmektedir. Bunlardan en fazla üretilen ve tüketilenler; mısırözü, pamuk, zeytin, yerfıstığı, kolza ve kanola, soya ve ayçiçek yağlarıdır. Bu yağların oksidasyon stabiliteyi genel olarak yetiştirdiği bölgenin coğrafi ve iklim koşullarına bağlıdır.

Mısırözü Yağı

Rafine mısır özü yağı, yüksek oranda doymamış yağ asiti yapısına sahip olmasına karşın lezzet ve oksidasyon kararlılığı oldukça iyidir. Bu yağ; salata, kızartma yağı ve ayrıca margarinin bir bileşeni olarak kullanılmaktadır (Gunstone vd 1994).

Mısırözü yağına % 0.2 sesamol ilave edilerek, sesamol içermeyen diğer örneklerle beraber 180°C'da 3 saat süresince sıcaklığa tabi tutulmuş ve sesamol ilave edilen mısırözü yağının stabilitesinin sesamol içermeyene göre daha fazla olduğu belirlenmiştir (Fukuda vd 1986). Kuzu kulağı (*Rumex japonicus* Hoult.) bitkisi ekstraktından elde edilen 2-asetil-1,8-dihidroksi-3-metil naftalin %0.02 oranında mısırözü yağına ilave edilerek 60 °C'daki oksidasyon stabilitesi incelenmiş ve mısırözü yağının oksidatif stabilitesini 1.8 kat artırmıştır (Nishina vd 1991).

Frankel vd (1996), biberiye ekstraktı, karnosik ve rosmarinik asitin mısırözü yağında karnasolenden daha etkili olduğu bildirilmiştir. Buna karşın, mısırözü yağı/su emülsiyonunda biberiye ekstraktı, karnosik asit ve karnasolün, rosmarinik asitten daha etkili olduğu belirlenmiştir. Polar antioksidanlar sadece yağlı ortamlarda daha aktif iken, polar olmayan antioksidanlar polar paradox olarak adlandırılan polar ortamlarda daha fazla antioksidan aktivite göstermektedir.

Çörek otunun (*Nigella sativa* L.) hem su hem de etanol ekstraktlarının mısırözü yağında antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Atta ve Imaizumi 1998). Etanolü ekstrakt sulu ekstrakta göre daha güçlü antioksidan aktivite göstermiştir.

Pamuk Yağı

Rafine pamuk yağı, margarin ve şorteninglerin (lif kısaltıcı) üretiminde, kızartma ve salata yağı olarak kullanılmaktadır. Pamuk yağını diğer yağlardan ayıran özelliklerden biri araşidik (C_{20}), behenik (C_{22}) ve lignoserik (C_{24}) doymuş yağ asiti içerikleridir (Gunstone vd. 1994).

Tian ve White (1994) yulafın metanol ekstraktını % 0.03 oranında pamuk yağına ilave ederek oksidasyonu 30°C'da aydınlıkta ve 60 °C'da karanlıkta izlemişler ve karanlıkta 60°C ve 30°C'da güçlü antioksidan aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. 30 °C aydınlıkta ve 60°C karanlıkta %0.005 yulaf ekstraktının %0.02 ve

%0.03 ekstraktı içerenlere göre daha az etkili olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca yulaf antioksidanlarının 60°C karanlıkta sentetik antioksidan olan tersiyer bütül hidrokinon (TBHQ)'na göre daha güçlü antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Lagouri ve Boskou (1996), farklı mercanköşk (*Origanum vulgare*) türlerinin hekzan ekstraktlarını pamuk yağına ilave ederek 60°C'da oksidasyonu izlemişlerdir. Subs. *Origanum onites*'den elde edilen hekzan ekstraktının % 0.1 konsantrasyonda ilave edildiğinde pamuk yağının oksidatif stabilitesini 1.4 kat artırdığını gözlemişlerdir.

Zeytin Yağı

İşlem görmemiş zeytin yağı diğer bitkisel yağlara göre daha uzun raf ömrüne sahiptir. Bu durum, yağ asiti bileşimi yanında oldukça etkili antioksidan bileşikler içermesiyle açıklanmaktadır. Zeytin yağının güçlü oksidatif stabilitesi kendine özgü triasilgliserol gruplarına ve polar fenolik antioksidanların varlığına bağlanmaktadır (Boskou 1996, Papadopoulou vd 1993, Blekas ve Boskou 1998).

Wagner ve Elmadfa (2000), α -, γ - ve δ -tokoferollerin (Tok) antioksidan etkilerini tek başına veya karışım halinde soğuk preslenmiş zeytin yağında ve oksidasyonu 120 °C'da Methronom Ransimatta değerlendirmişlerdir. Tokoferoller %0.01-0.2 arasında ilave edilmiştir. İlave edilen tokoferoller ve karışımlarının (100 mg/100g yağ) antioksidan etkileri en güçlüden düşüğe doğru γ/δ -Tok > γ -Tok > δ -Tok > γ/α -Tok > δ/α -Tok > α -Tok şeklindedir.

Nergiz (1991), 97.8 °C'da aktif oksijen yöntemini (AOM) kullanarak rafine zeytin yağında bazı zeytin yağı fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitelerini araştırmıştır. 3,4-Dihidroksifenil asetik asit, BHA ve BHT'ye kıyasla daha fazla antioksidan aktivite göstermiştir. Protokateşik ve kafeik asitler de güçlü antioksidan aktivite göstermiştir. Farklı konsantrasyonlarda bazı fenolik bileşiklerin aktif oksijen yöntemi kullanılarak oksidasyonu izlenen rafine zeytin yağı üzerine etkileri Çizelge 1'de verilmiştir.

Yerfıstığı Yağı

Yerfıstığı yağı ekonomik yönden önemlidir. Yerfıstığı yağının yağ asiti bileşimi büyük oranda yerfıstığıнын yetiştirildiği bölgeye göre değişmektedir. Afrika yerfıstığıнын aksine Güney Amerika fıstıkları oleik asit yerine linoleik asitçe zengindir. Yerfıstığı yağı, araşidik (C_{20:0}), eikosenoik (C_{20:1}), behenik (C_{22:0}), erusik (C_{22:1}) ve lignoserik (C_{24:0}) asit bileşimi açısından kendine özgüdür (Belitz ve Grosch 1987).

Askorbil palmitatın konsantrasyonu (%0.006-0.036) arttıkça yerfıstığı yağının 115 °C'da otoksidasyonun inhibisyonunda buna paralel olarak artış göstermiştir (Somogyi ve Kündig-Hegedüs 1961. Chu ve Hsu (1999), antioksidanlar (fosfolipitler (FL), askorbil palmitat (AP), biberiye (BİB), tokoferol (TOK), kateşin (KAT)) ve bunlar arasındaki sinerjizmi 'yağ stabilite indeksi' (YSİ) yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Kateşin tek başına ve diğer antioksidanlarla birlikte kullanıldığında yerfıstığı yağının oksidasyon stabilitesini önemli derecede artırmıştır.

He vd (1999), yerfıstığı yağında değişik baharatların antioksidan etkilerini araştırmışlardır. Zencefillin metanol ekstraktı, BHT gibi ticari antioksidanlara göre daha iyi inhibitör görevi gördüğü belirlenmiştir. 65°C'da

Çizelge 1. Aktif oksijen yöntemi kullanılarak farklı derişimlerde bazı fenolik bileşiklerin rafine zeytin yağı üzerine etkileri* (Nergiz 1991).

Fenolik bileşikler	Stabilizasyon faktörü F**		
	%0.0025	%0.005	%0.01
p-Hidroksibenzoik asit	1.0	1.0	1.00
Protokateşik asit	1.36	1.55	1.86
Vanilik asit	1.30	1.30	0.80
Syringic asit	1.05	0.92	0.92
o-kumarik asit	1.05	0.97	1.00
p-kumarik asit	0.97	1.00	0.94
Kafeik asit	1.08	1.16	1.55
Ferulik asit	1.05	1.03	1.16
3,4-Dihidroksifenil asetik asit	1.69	1.97	2.44
BHA	1.38	1.75	2.08
BHT	1.19	1.47	1.86

*Aktif oksijen metodu (AOM, 97.8 °C)

**Hiçbir ilave yapılmamış rafine zeytin yağının stabilite değeri 3.6 saattir.

rafine yerfıstığı yağında kakule (*Aframomum danielli*) tohumlarından elde edilen etil eter ve metanol ekstraktları 200 ppm düzeyinde kullanıldığında güçlü antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Adegoke ve Gopala Krishna 1998).

Kolza/Kanola Yağı

Kolza yağının α -linolenik asit içeriği (%8-12) oldukça yüksektir ve bu yüzden stabilitesi oldukça düşük, erusik asit miktarı da oldukça yüksektir. Erusik asitin sağlık üzerine olumsuz etkisi nedeniyle, erusik asit miktarı düşük kolza türlerinin yetiştirilmesine neden olmuştur. Erusik asit içeriği düşük kolza türlerine kanola denilmektedir. Kolza/kanola yağları, salata ve kızartma yağı olarak ve bunun yanı sıra margarin ve şortening (lif kısaltıcı) üretiminde kullanılır.

Biberiye ve adaçayı kolza yağında oldukça güçlü antioksidan aktivite göstermiştir (Korcak vd 1990, Tacksova vd 1995). Biberiye ve adaçayının hekzan ekstraktları etanol (Pokorny vd 1997), etilasetat veya aseton ekstraktlarına nazaran daha etkilidir (Pokorny vd 1998). Biberiye ekstraktları kolza yağında ayçiçek yağına kıyasla daha fazla antioksidan etki göstermiştir (Pokorny vd 1997, Nguyen vd 1999). Kolza yağında biberiye ve adaçayının farklı ekstraktlarının antioksidan aktivitesi doza bağlı (%0.01-0.10 arasında, 40 °C'da Schaal oven testinde) olarak değişmektedir. Çeşitli baharatlardan elde edilen etanol ekstraktlarının antioksidan aktivitesi 60 °C'da kolza yağında değerlendirilmiştir. Antioksidan etkilerine göre baharatlar; yenibahar>karanfil>Hindistan cevizi olarak sıralanmaktadır (Nguyen vd 2000a, 2000b).

Wanasundra ve Shahidi (1994), kanola unu ve etanol ekstraktlarını %0.05 ve %0.10 konsantrasyonlarda kullandıklarında, %0.02 konsantrasyonda BHA ve BHT'ye nazaran kanola yağının 65°C'da oksidasyonunu daha fazla geciktirmişlerdir.

Kanola yağının oksidasyonunda çeşitli Çin çaylarının etanol ekstraktlarının BHT ile kıyaslandıklarında daha fazla antioksidan aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Chen vd 1996). Yeşil çay kateşinleri 95 °C'da kanola yağında oldukça güçlü antioksidan aktivite göstermiştir (Chen ve Chan 1996).

Soya Yağı

Soya yağı, çoklu doymamış yağ asitlerince (%60'ın üzerinde) zengindir. % 6-10 arasında α -linolenik asit içermektedir ve bu da insan için gerekli esansiyel yağ asitidir. Linolenik asit, linoleik asite göre oldukça hızlı okside olmakta ve linolenik asitin hidroperoksitleri linoleik asite nazaran oldukça labildir. Böylece kolaylıkla parçalanmakta ve yağa daha fazla olumsuz etkide bulunan oksidasyon ürünlerini oluşturabilmektedir (Medina-Juarez vd 1998)

Richheimer vd (1996), 25-100 ppm konsantrasyon aralığında karnasol, karnosik asit, 12-metoksikarnosik asit, 7-metoksirosmanol, 7-epimetoksirosmanol ile BHT, BHA ve TBHQ'nun etkilerini kıyaslamışlardır. Karnosik asit, BHT ve BHA'ya nazaran daha etkili olmasına karşın TBHQ'na kıyasla daha az etkilidir. Karnosik asitin antioksidan aktivitesi 1 olarak alındığında, karnasol 0.44, 7-epimetoksirosmanol 0.42, 12-metoksikarnosik asitin 0.1 aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

α -tokoferolün soya yağına %0.05 oranında ilavesi AOM kullanılarak değerlendirilmiş ve oksidatif stabiliteyi etkilemediği belirlenmiştir. Buna karşın %0.05 sesamol ilavesi IP (indüksiyon periyodu)'nin 1.7 kat artmasına neden olmuştur (Kikugawa vd 1987). %0.02 konsantrasyonda α -tokoferol 60°C'da değerlendirildiğinde oksidatif stabiliteyi artırmamasına karşın %0.02 konsantrasyonda musizin kullanıldığında F değeri 1.3 olarak tespit edilmiştir (Nishina vd 1991).

Warner ve Frankel (1987), düşük miktarda β -karotenin (5-20 ppm) ışık katalizli bozulmaya karşı soya yağının önemli oranda koruduğunu gözlemişlerdir. Rosmarikinin 25°C'da soya yağının ışık katalizli oksidasyonunu inhibe ettiği belirlenmiştir. Bu bileşik antioksidan maddelerden arındırılmamış yağda arındırılmış olana nazaran daha fazla antioksidan aktivite göstermiştir. Bu durum ise, yağdaki mevcut doğal tokoferol ve β -karotenle sinerjist etki göstermesi ile açıklanmaktadır (Hall III vd 1994).

Metanol yulaf ekstraktları (%0.01-%0.03) 60°C'da karanlıkta bulk soya yağında TBHQ'dan daha fazla antioksidan aktivite göstermiştir (Tian ve White 1994). Soya yağı emülsiyonunda yulaf ekstraktı TBHQ'dan çok daha fazla antioksidan aktivite göstermektedir. Bunun nedeni, yulaf ekstraktında bazı bileşenlerin farklı sistemlerde çözünmesi ve aktivite göstermesidir. Bazı bileşikler yağ-su yüzeyinde oldukça aktif iken bazıları ise su fazında oldukça aktiftir. Buna karşın TBHQ yağ fazında daha fazla çözünmekte ve aktivite göstermektedir.

Rafine soya yağının 25 ve 45°C'da 60 gün depolanması sırasında patates kabuğu ekstraktlarının antioksidan etkileri incelenmiş, antioksidan aktiviteyi incelemek için serbest yağ asitliği (SYA) değeri, peroksit değeri (PD), iyot sayısı (IS) baz alınmıştır. 45°C'da 60 gün depolamadan sonra, 1600 ve 2400 ppm patates kabuğu petrol eter ekstraktı veya 200 ppm BHA, BHT ilave edildiğinde soya yağının oksidasyon stabilitesini önemli derecede artırdığı belirlenmiştir. Bu verilere dayanarak yeterli konsantrasyonda patates kabuğu ekstraktının BHT ve BHA'ya eş değer antioksidan aktivite gösterebileceği belirtilmiştir (Zia-ur-Rehman vd 2004).

Ayçiçek Yağı

Yanishlieva ve Marinova (1996), kafeik asit, eskuletin ve fraksetin gibi iki fenolik gruba sahip antioksidanların etkisini incelemiştir. 25°C ve 100°C'da farklı konsantrasyonlar kullanarak ayçiçek yağının stabilizasyonunu değerlendirilmiştir. Hem 100°C ve 25°C'da %0.02 konsantrasyonunda BHT kullanıldığında F değeri 1.2 olarak belirlenmiştir. Fraksentinin etkinliği sıcaklık arttıkça artarken, kafeik asitin etkinliği hemen hemen aynı kalmaktadır.

β -karoten (%0.001-0.002) yüksek oksijen konsantrasyonu (kinetik rejim) yanında düşük oksijen konsantrasyonunda (difüzyon rejimi) gün ışığı altında ve oda sıcaklığında ayçiçek yağının oksidasyon stabilitesini artırmıştır (Yanishlieva vd 2001). Çizelge 1'de gün ışığı altında oda sıcaklığında ayçiçek yağında β -karotenin F değeri üzerine oksijen konsantrasyonunun etkisi gösterilmektedir.

Gamel ve Kiritsakis (1999), %0.02 konsantrasyonda biberiye metanol ekstraktının 63°C ve 120°C'da, ayçiçek yağının oksidatif stabilitesini artırdığını belirlemiştir. 120 °C'da %0.02 biberiye ekstraktının F değeri 1.6'dır. 100°C'da ayçiçek yağında %0.1-0.5 konsantrasyonlarda sater bitkisi (*Satureja hortensis* L.) etanol ekstraktının F değerleri 1.8-2.3 arasında hesaplanmasına karşın, %0.02 BHT kullanıldığında F değeri 1.2 olarak saptanmıştır (Marinova ve Yanishlieva 1997). Saterin etanol ekstraktı (%0.1-0.5) tasarlanan kızartma koşullarında ayçiçek yağında termal ve oksidatif değişimleri geciktirdiği saptanmıştır. Ayrıca ekstraktın oksidatif işlemlerde termal işlemlere nazaran daha fazla etki gösterdiği bildirilmiştir (Yanishlieva vd 1997).

Adaçayı (*Salvia officinalis* L.), yabani mercanköşk (*Origanum vulgare* L.), kekik (*Thymus vulgaris* L.), kedinanesi (*Nepeta cataria* L.), çördük (*Hyssopus officinalis* L.), oğulotu (*Melissa officinalis* L.) gibi 6 bitki ekstraktının 600 ve 1200 ppm konsantrasyondaki antioksidan aktiviteleri, ayçiçek yağı ve %20 ayçiçek yağı/su emülsiyonunda 60 °C'da ve karanlıkta değerlendirilmiştir. Oksidasyon işlemi, oksidasyonla oluşan primer (konjuge dien hidroperoksitler) ve sekonder (uçucu bileşikler) oksidasyon ürünlerinin ölçümüyle irdelenmiştir. Adaçayı ekstraktları ayçiçek yağında ve ayçiçek yağı/su emülsiyonunda uçucu bileşiklerin (hekzanal ve pentanal) ve konjuge dienlerin oluşumunu 300 ppm BHT'ye nazaran daha etkili şekilde inhibe etmiştir. Kekik ve oğulotu ekstraktları hem yağ hem de emülsiyonda hekzanal oluşumunu konjuge dien oluşumuna nazaran daha fazla inhibe etmiştir. Yabani mercanköşk ekstraktı yağda emülsiyona kıyasla daha fazla aktivite göstermiştir. Kedinanesi ve çördük ekstraktları (600 ppm) 60°C'da ayçiçeği yağında prooksidan etki göstermiştir. Bu iki ekstrakt

Çizelge 2. Gün ışığı altında oda sıcaklığında ayçiçek yağında β -karotenin (β -kar) F değeri üzerine oksijen konsantrasyonunun etkisi (Yanishlieva vd 2001)

Koşullar	β -karoten konsantrasyonu		F
	(β -kar) (%)	(β -kar) $\times 10^5$ (M)	
Yüksek oksijen konsantrasyonu *	0.001	1.86	2.0
	0.005	9.30	3.0
	0.010	18.60	4.1
	0.020	37.20	6.3
Düşük oksijen konsantrasyonu **	0.001	1.86	1.3
	0.005	9.30	1.4
	0.010	18.60	1.4
	0.020	37.20	1.5

* Kinetik rejimi; $IP_0=2.2$ gün

** Difüzyon rejimi; $IP_0=21.0$ gün

kontrol örneğine kıyasla konjuge dien oluşumunu artırmıştır. Emülsiyonda, kedinanesi ekstraktı (600 ppm) BHT'den daha fazla aktivite göstermiş ve konjuge dien oluşumunu önemli derecede inhibe etmiştir (Abdalla ve Roozen 1999).

BHA, BHT ve zencefilden diklorometan kullanılarak elde edilen ekstrakt rafine ayçiçek yağına ilave edilmiş ve 25 ve 45°C'da 6 ay süre ile depolanarak antioksidan aktiviteleri; serbest yağ asiti (SYA) içeriği, peroksit değeri (PD) ve iyot sayıları (IS) dikkate alınarak değerlendirilmiştir. 45°C'da 6 ay depolamadan sonra, 1600 ve 2400 ppm zencefil ekstraktı veya 200 ppm BHA, BHT ilave edildiğinde ayçiçek yağında güçlü antioksidan aktivite göstermişlerdir (Zia-ur-Rehman vd 2003). Bu verilere dayanarak yeterli konsantrasyonda zencefil ekstraktının BHT ve BHA'ya eşdeğer antioksidan aktivite gösterebileceği belirtilmiştir.

SONUÇLAR

Sentetik antioksidanların gıdalarda kullanılmasının sağlık açısından birçok olumsuz etkisi olması nedeniyle, kullanımları sınırlandırılmaktadır. Bunun aksine doğal antioksidanların sağlık üzerine olumlu etkileri ve gıdalarda etkin rol oynamaları onlara olan ilgiyi artırmaktadır.

Bitkisel yağlar, α -, β -, δ -, γ -tokoferoller farklı oran ve miktarlarda içermektedirler. Rafinasyon işlemleri sırasında antioksidan etkili tokoferollerin bir kısmı kaybolmakta ve dolayısıyla yağların oksidasyona karşı direnci azalmaktadır. Bu kaybolan direnci tekrar kazandırabilmek için antioksidan kullanılması gerekmektedir. Kullanılan antioksidanlar eskiden sentetik olmasına karşın günümüzde doğal antioksidanlar sentetik antioksidanların yerini almaya başlamıştır. Genellikle tokoferol karışımları, çeşitli baharatlar, tıbbi bitkiler gibi doğal antioksidanlar kullanılmaktadır. Doğal antioksidanlar kullanıldığı konsantrasyon, lipit sistemi, elde edilmiş yöntemine göre farklı aktivite göstermektedir.

Doğal antioksidanların bitkisel yağların stabilizasyonunda verdiği olumlu sonuçlar üreticiyi doğal antioksidan kullanmaya yöneltebilir. Ülkemizde bol miktarda bulunan biberiye, adaçayı gibi antioksidan olarak kullanılan baharatların da bitkisel yağların stabilizasyonunda endüstriyel ölçekte kullanılabilirliği beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdalla AE, Roozen J P. 1999. Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsions. *Food Chemistry* 64, 323-329.
- Adegoke GO, Gopala Krishna AG. 1998. Extraction and identification of antioxidants from the spice *Aframomum danielli*. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 1047-1052.
- Atta MB, Imaizumi K. 1998. Antioxidant activity of nigella (*Nigella sativa* L.). *Nihon Yukagakkaiishi.* 47, 475-480.
- Belitz H-D, Grosch W. 1987. *Food Chemistry*. Springer Verlag, Berlin (Germany).
- Blekas G, Boskou D. 1998. Antioxidative activity of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid and α -tocopherol on the triglyceride matrix of olive oil. Effect of acidity. *Grasas y Acetas* 49, 34-37.
- Boskou D. 1996. *Olive Oil: Chemistry and Technology*. AOCS Press, Champaign, Illinois (USA).
- Chen ZY, Chan PT, Ma HM, Fung KP, Wang J. 1996. Antioxidative effect of ethanol tea extracts on oxidation of canola oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73, 375-380.
- Chen ZY, Chan PT. 1996. Antioxidative activity of green tea catechins in canola oil. *Chem. Phys. Lipids.* 82, 163-172.
- Chu YH, Hsu, H.-F. 1999. Effects of antioxidants on peanut oil stability. *Food Chem.* 66, 29-34.
- Frankel EN, Huang S-W, Aeschbach R, Prior E. 1996. Antioxidant activity of rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion. *J. Agric. Food Chem.* 44, 131-135.
- Fukuda T, Nagata M, Osawa T, Namiki M. 1986. Chemical aspects of the antioxidative activity of roasted sesame oil, and the effect of using the oil for frying. *Agric. Biol. Chem.* 50, 857-862.
- Gamel TH, Kiritsakis A. 1999. Effect of methanol extracts of rosemary and olive oil vegetable water on the stability of olive oil and sunflower oil. *Grasas y Aceitas.* 50, 345-350.
- Gunstone FD, Harwood JL, Padley FB. 1994. *The Lipid Handbook*. Chapman & Hall, London (UK).
- Hall III C, Cuppett S, Wheeler D, Fu X. 1994. Effects of bleached and unbleached rosemary oleoresin and rosmariquinone on light-sensitized oxidation of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 533-535.
- He W, Li Y, Jiang J, Li L, Guo S. 1999. Spice extracts as antioxidants for oil. *Jinan Daxue Xuebao, Ziranhexue Yu Yixueban.* 20, 94-99.
- Kayahan M. 2003. Yağ Kimyası, Bölüm 1 Lipitlerin Kimyasal Yapısı. ODTÜ Geliştirme Vakfı, Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayınları, 220 S.

- Kikugawa K, Nakahara T, Tanaka M. 1987. A sensitive test to evaluate antioxidants in oils and fatty esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64, 862–864.
- Korczak J, Pazola Z, Gogolewski M. 1990. Antioxidant properties of spices from the labiatae family. I. Evaluation of antioxidative activity in model systems. *Rocz. Acad. Roln. Pozn. CCXIII*, 61–74.
- Lagouri V, Boskou D. 1996. Nutrient antioxidants in oregano. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 47, 493–497.
- Marinova EM, Yanishlieva NV. 1992. Effect of temperature on the antioxidative action of inhibitors in lipid autoxidation. *J. Sci. Food Agric.* 60, 313–318.
- Marinova EM, Yanishlieva NV. 1997. Antioxidative activity of extracts from selected species of the family Lamiaceae in sunflower oil. *Food Chem.* 58, 245–248.
- Medina-Juarez LA, Gonzalez-Diaz P, Gamez-Meza N, Ortega-Garcia J, Moreno-Valera AB, Bringas-Alvarado L, Angulo-Guero O. 1998. Effect of processing on the oxidative stability of soybean oil produced in Mexico. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75, 1729–1733.
- Nawar WW. 1996. *Lipids in Food Chemistry*. 4th ed. O. R. Fennema (Ed), Marcel Dekker, Inc, New York, 1067s, USA.
- Nergiz C. 1991. Antioxidant activity of some phenolic compounds in refined olive oil. *Riv. Ital. Sost. Grasse.* 68, 553–554.
- Nguyen NTT, Pokorny J, Korczak J. 1999. Antioxidant activities of rosemary and sage extracts in rapeseed and sunflower oils. *Czech. J. Food Sci.* 17, 121–126.
- Nguyen DV, Takacsova M, Dang MN, Kristianova K. 2000a. Stabilization of rapeseed oil with allspice, clove and nutmeg extracts. *Nahrung.* 44, 281–282.
- Nguyen DV, Takacsova M, Dang MN, Kristianova K. 2000b. Antioxidant activity of allspice extracts in rapeseed oil. *Czech. J. Food Sci.* 18, 49–51.
- Nishina A, Kubota K, Kameoka H, Osawa T. 1991. Antioxidizing component, musizin, in *Rumex japonicus* Houtt. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 68, 735–739.
- Papadopoulos G, Tsimodou M, Boskou D. 1993. Stability of virgin olive oil: Assessment of natural antioxidants and other related factors. In: *Food Flavors, Ingredients and Composition*. Ed. G. Charalambous, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (Holland), pp. 321–326.
- Pokorny J, Nguyen HTT, Korczak J. 1997. Antioxidant activities of rosemary and sage extracts in sunflower oil. *Nahrung.* 41, 176–177.
- Pokorny J, Reblova Z, Troiakova L, Nguyen HTT, Korczak J, Janitz W. 1998. Antioxidant activities of spices and herbs in rapeseed oil. *Proceedings of the World Conference on Oil Seed and Edible Oils Processing*, 6–10 October, 1996, Istanbul, Turkey, Vol. II, Eds. S. S. Koseoglu, K. C. Rhee, R. F. Wilson, Champaign, Illinois (USA), pp. 265–269.
- Pokorny J, Yanishlieva N, Gordon M. 2001. *Antioxidants in food*. Woodhead Publishing Ltd., 365 p., England.
- Richheimer SL, Bernart MW, King GA, Kent MC, Bailey DT. 1996. Antioxidant activity of lipid-soluble phenolic diterpenes from rosemary. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73, 507–514.
- Somogyi JC, Kündig-Hegedüs H. 1961. Die Stabilisierung von polyensäurereichen Ölen und weiteren Nahrungsfetten. *Mitt. Geb. Lebensm. Unters. Hyg.* 52, 104–115.
- Takacsova M, Pribela A, Faktorova M. 1995. Study of the antioxidative effects of thyme, sage, juniper and oregano. *Nahrung.* 39, 241–243.
- Tian LL, White PJ. 1994. Antioxidant activity of oat extract in soybean and cottonseed oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 1079–1086.
- Wagner K-H, Elmadaf I. 2000. Effect of tocopherols and their mixtures on the oxidative stability of olive oil and linseed oil under heating. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 102, 624–629.
- Wanasundra UN, Shahidi F. 1994. Canola extract as an alternative natural antioxidant for canola oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 817–822.
- Warner K, Frankel EN. 1987. Effect of β -carotene on light stability of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64, 213–218.
- Yanishlieva, N. V., Marinova, E. M. 1992. Inhibited oxidation of lipids I. Complex estimation and comparison of the antioxidative properties of some natural and synthetic antioxidants. *Fats Sci. Technol.* 94, 374–379.
- Yanishlieva NV, Marinova EM. 1996. Antioxidative effectiveness of some natural antioxidants in sunflower oil. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 203, 220–223.
- Yanishlieva NV, Marinova EM, Marekov IN, Gordon MH. 1997. Effect of an ethanol extract from summer savory (*Satureja hortensis* L.) on the stability of sunflower oil at frying temperature. *J. Sci. Food Agric.* 74, 524–530.
- Yanishlieva NV, Marinova EM, Gordon MH, Raneva, VG. 1999. Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems. *Food Chemistry.* 64, 59–66.
- Yanishlieva NV, Raneva, VG, Marinova EM. 2001. β -Carotene in sunflower oil oxidation, *Grassas y Aceitas.* 52, 10–16.
- Zia-ur-Rehman, Salariya A, Habib F. 2003. Antioxidant activity of ginger extract in sunflower oil. *J. Sci. Food Agric.* 83, 624–629.
- Zia-ur-Rehman, Habib F, Shah WH. 2004. Utilization of potato peels extract as a natural antioxidant in soybean oil. *Food Chem.* 85, 215–220.