

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nazan BÜYÜKYILMAZ

**SENTETİK ANTİOKSİDANLARIN BİTKİSEL YAĞLARIN
OKSİDATİF VE TERMAL STABİLİTESİNE ETKİSİNİN
BELİRLENMESİ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2018

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SENTETİK ANTİOKSİDANLARIN BİTKİSEL YAĞLARIN OKSİDATİF VE TERMAL STABİLİTEYE ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

Nazan BÜYÜKYILMAZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
Yıl: 2018, Sayfa: 35
Jüri : Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
: Prof. Dr. Serkan SELLİ
: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

Bu araştırmada, aspir, ayçiçek, kanola ve pamuk yağı ve bu yağlara sentetik antioksidanlardan BHA, BHT, PG ve TBHQ 50-150 ppm arasında ilave edilerek hazırlanan yağların oksidatif ve termal stabiliteleri araştırılmıştır. İndüksiyon zamanı yönünden kanola yağının diğer yağlar ile karşılaştırıldığında en iyi, aspir yağının ise en düşük olduğu bulunmuştur ($p \leq 0,05$). Antioksidan olarak kanola yağına TBHQ ve PG ilavesinin yağın indüksiyon süresi artırılması bakımından en etkili antioksidan olduğu bulunmuştur ($p \leq 0,05$). Sentetik antioksidanlar arasında TBHQ, PG ve BHA'nın yağın oksidasyon hızının yavaşlatılması ve antioksidan aktivitesinin artırılması bakımından oldukça etkili olduğu bulunmuştur ($p \leq 0,05$). Thermal stabilite yönünden ise en uygun yağın kanola yağı olduğu tespit edilmiştir. Kızartma işlemi sırasında toplam polar madde miktarına ulaşılmasındaki süreyi uzatması bakımından en etkili sentetik antioksidanın PG ve TBHQ olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak bitkisel yağların oksidatif ve termal stabilitesi bakımından en elverişli yağın kanola yağı olduğu, en etkili sentetik antioksidanların ise optimum 90 ve 130 ppm konsantrasyondaki TBHQ ve PG olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidan olarak TBHQ ve PG'nin likit kanola ve kızartma yağlarının oksidatif ve termal stabilitesini arttırmada potansiyel antioksidanlardır.

Anahtar Kelimeler: Sentetik Antioksidan, Oksidatif Stabilite, Aspir Yağı, Kanola Yağı, Ayçiçek Yağı, Pamuk Yağı

ABSTRACT

MSc THESIS

DETERMINATION THE EFFECT OF SYNTHETIC ANTIOXIDANTS ON OXIDATIVE AND THERMAL STABILITY OF OILS

Nazan BÜYÜKYILMAZ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF FOOD ENGINEERING

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
Year: 2018, Pages:35
Jury : Assoc. Prof. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU
: Prof. Dr. Serkan SELLİ
: Prof. Dr. Haşim KELEBEK

In this study, oxidative and thermal stability of bulk and frying oils such as safflower, sunflower oil oil, canola oil and cottonseed oil and with or without BHA, BHT, PG and TBHQ at levels between 50-150 ppm under accelerated conditions were investigated. Canola oil showed highest and safflower oil showed the lowest induction time among bulk oils with no antioxidants added ($p \leq 0,05$). When antioxidants are added and the oils analysed both rancimat test and schall oven test ($p \leq 0,05$). It was found that canola oil containing 90 ppm TBHQ and 130 ppm PG showed the best oxidative stability ($p < 0,05$). The results showed that TBHQ, PG and BHA were at slowing oxidation rate and therefore increasing oxidative stability in especially canola oil ($p \leq 0,05$). It was found that canola oil and cottonseed oil with no antioxidant added showed best thermal stability. When antioxidants are added it was found that canola oil containing PG and TBHQ had the longest time to reach critical TPM values. In conclusion, canola oil were best choice for the oxidative and thermal stability and PG and TBHQ at optimum levels of 90 and 130 ppm were the best synthetic antioxidants inceresing thermal stability of canola oil by extending the time to reach critical TPM values. It was concluded that PG and TBHQ as an antioxidant had a great potential for canola bulk and frying oils

Key words: Synthetic Antioxidants, Oxidative and Thermal Stability, Safflower Oil, Canola Oil, Sunflower Oil, Cotttenseed Oil

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada, yağ endüstrisinde büyük önem taşıyan ve yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidanların (BHA, BHT, PG, TBHQ), aspir, ayçiçek, kanola ve pamuk yağları oksidatif ve termal stabilitesi üzerine antioksidan özellikleri araştırılmıştır.

Denemelerde, aspir yağı, kanola yağı, ayçiçek yağı ve pamuk yağı Marsa yağ fabrikasından 2016 yılında deodorize çıkışından alınıp 1'er litrelik pet şişelerde Ç.Ü. Gıda Mühendisliği Bölümü Bitkisel Yağ Teknolojisi Laboratuvarı'na getirilmiş ve sentetik antioksidanlar BHA, BHT, TBHQ ve Propil Gallat likit yağlara ve kızartma yağlarına ilave edilerek zenginleştirilmiştir.

Denemelerde kullanılacak antioksidan konsantrasyonları ön denemeler ile optimum konsantrasyon olarak BHA ve PG 130, BHT 90 ve TBHQ için 50 ppm belirlenmiştir. Antioksidanlar ilave edilerek katkılı ve katkısız yağlar oksidatif stabilitenin belirlenmesi için Ransimat testi ve Schal oven testi (60 °C 21 gün süre) tabii tutulmuştur. Oksidatif sabileteb yönüfen ransimat testi ile antioksidan katkılı ve katkısız yağların indüksiyon süreleri belirlenmiştir. Schal oven testi sonucu alınan yağlarda peroksit, konjuge dien, trien ve pe-anisidin değerleri ölçülmüş ve sentetik antioksidanların oksidatif stabilizeye olan etkileri belirlenmiştir. Sentetik antioksidanların katkılı ve katkısız yağların antioksidan aktivitesine yaptığı katkı, aynı zamanda DPPH serbest radikal tutma özellikleri belirlenerek ölçülmüştür. Benzer şekilde aynı oranda zenginleştirilerek hazırlanan kızartma yağları da tekrarlamalı kızartma işlemine tabii tutularak yağların termal stabiltelerinin belirlenmesi için % 25 Toplam polar maddeye ulaşılması için gereken süreler ile tayin edilmiştir.

Araştırma sonucu elde edilen sonuçlara göre, ransimat tayini ile belirlenen süreler incelendiğinde en dayanıklı yağın kanola (10 saat) oksidatif stabilize yönünden en dayanıklı yağın kanola yağı olduğu en dayanıksız yağın ise aspir yağı (3,5 saat) olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidanlar arasında en etkili

antioksidanın 90 ppm oranında optimum konsantrasyonda kanola yağında kullanılan TBHQ olduğu (15,6, saat) ve TBHQ'nun kanola yağının stabilitesini %36 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. PG ransimat değerinde ölçülen indüksiyon sürelerinin artışına sağladığı etki bakımından ikinci sırada yer alan antioksidan olmuştur. PG 130 ppm oranında yağlara ilave edildiğinde aspir yağında oksidatif stabilitesini % 34, ayçiçek yağını % 25, kanola yağını % 16, pamuk yağını % 5 oranında arttırdığı bulunmuştur.

Schall oven testi sonucu belirlenen peroksit değerleri bakımından, en düşük peroksit değerleri 88 ve 90 meq O₂/kg yağ ile katkısız kanola ve ayçiçek yağında olduğu ve 90 ppm oranında kullanılan TBHQ katkılı aspir, kanola ve ayçiçek yağında sırasıyla 12, 20 ve 27 meq O₂/kg olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidan ilaveli yağlar 60°C de 21 gün süre ile bekletildikten sonra, oksidasyon stabilitesi değerleri incelendiğinde konjuge diene değerlerinin katkısız aspir ve kanola yağlarında % 17 ile 25 arasında değiştiği bulunmuştur. Sentetik antioksidanların yağlara ilavesi ile konjuge diene değerlerinin ayçiçek+BHT, PG ile aspir+PG, BHA ve ayçiçek+BHA örneklerinde sırası ile 10 ve 12 % arasında olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidanlardan özellikle PG ve BHA'nın bitkisel yağların konjuge yağ asitlerinin azatılması yönünden önemli katkılar yaptığı ve oksidasyon hızını böylece yavaşlattığı bulunmuştur. Schall oven testi sonrası oksidasyonun ikincil ürünlerinin oluşumunu gösteren konjuge triene değerleri bakımından, kontrol yağları arasında en fazla oksidasyona uğrayan yağın aspir ve ayçiçek yağı olduğu (% 33 ve 39), en az oksidasyona uğrayan yağın ise kanola ve pamuk yağı (%3 ve 6) olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidan ilavesinin yağın konjugetrien değerini azaltılması yönünden en etkili antioksidanın, kanola ve pamuk yağında BHA ve PG (% 1 ve 2,3) olduğu bulunmuştur. P-anisidin değerlerinin kontrol grubu katkısız yağlarda aspir (22,3 mg/kg yağ) ve kanola 36 mg/kg yağ arasında değiştiği bulunmuştur. Ancak aspir ve ayçiçek yağında TBHQ ilavesinin yağların p-anisidin değerini 3 mg/kg'a kanola ve pamuk yağında ise PG'nin p-anisidin değerinin 6 ve 9 mg/kg'a kadar azalttığı bulunmuştur. DPPH radikalini tutma

kapasitesi yönünden düşük antioksidan aktivite değerinin aspir yağı, pamuk yağı ve ayçiçek yağları olduğu sırası ile antioksidan aktivite değerlerinin sırası ile % 3,5, 3,7 ve 8 olduğu bulunmuştur. 60°C de 21 gün süre ile bekletildikten sonra, antioksidan ilavesiz aspir yağının antioksidan aktivitesinin % 24 ile BHA katkılı Ayçiçek yağı ve 16 ve 23 ile TBHQ katkılı aspir ve kanola yağı olduğu bulunmuştur.

Kızartma yağlarının termal stabilite yönünden karşılaştırıldığında en dayanıklı yağın kanola yağı olduğu (8,5 saat) aspir ve pamuk yağlarının ise toplam polar maddenin hızla % 25 değerine 6-7 saatlik bir sürede ulaşması nedeni ile elverişli olmadığı bulunmuştur. Sentetik antioksidanlar arasında PG aspir, pamuk ve kanola yağında %13 ile 24 oranında TPM değerine ulaşılmasındaki geçen sürenin artışına neden olduğu ve termal stabilityi arttırdığı bulunmuştur. Sonuç olarak bitkisel yağların oksidatif ve termal stabilitesi artırma bakımından en elverişli yağın kanola yağı olduğu, en etkili sentetik antioksidanın ise optimum 90 ve 130 ppm konsantrasyondaki TBHQ ve PG olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidanların tekli olarak belirlenen bu özelliklerinin karışımlar halinde bitkisel yağlarda oksidatif ve termal stabiliteye olan etkilerinin belirlenmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir.



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, çalışmanın düzenlenmesi, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkılarıyla beni yönlendiren, bana yol gösteren ve yüreklendiren, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, danışman hocam sayın Doç. Dr. Türkan KEÇELİ MUTLU' ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi jüri üyesi olarak değerlendiren değerli hocalarım, sayın Prof. Dr. Serkan SELLİ ve Prof. Dr. Haşim KELEBEK'e teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bana tezin her aşamasında yardım eden anneme, kardeşlerime ve eşime teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı Ç.Ü Araştırma Projeleri Birimi ve Ç.Ü Fen Bilimleri Enstitüsüne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	III
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	IIII
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	5
3. MATERYAL VE METOD	13
3.1. Materyal	13
3.1.1. Bulk Yağların Hazırlanması.....	13
3.1.2. Kızartma Yağlarının Hazırlanması	133
3.2. Yöntem.....	13
3.2.1. Sentetik Antioksidanların Oksidatif Stabiliteye Etkisinin Belirlenmesi	14
3.2.1.1. Ransimat Tayini	14
3.2.1.2. Schaal Oven Testi	14
3.2.1.3. Yağlarda Peroksit Sayısı Tayini	14
3.2.1.4. Konjuge Yağ Asitleri Tayini.....	15
3.2.1.5 Para Anisidin Tayini	15
3.3. Antioksidan Aktivite Tayini.....	16
3.4. Sentetik Antioksidanların Termal Stabiliteye Etkisinin Belirlenmesi	16
3.4.1. Toplam Polar Madde Tayini	16
3.5. İstatistiksel Analizler	17
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
4.1. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi	19

4.2. Sentetik Antioksidanların Termal Stabilite Üzerindeki Etkisi	24
5. SONUÇLAR	27
KAYNAKLAR	29
ÖZGEÇMİŞ	35



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (Ransimat İndüksiyon Zamanı)	19
Çizelge 4.2. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (Peroksit Değeri (meq O ₂ / kg))	20
Çizelge 4.3. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (Konjuge Dien % Değeri).....	21
Çizelge 4.4. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (Konjuge Trien % Değeri).....	22
Çizelge 4.5. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (P-Anisidin Değeri, mg/kg)	23
Çizelge 4.6. Sentetik Antioksidan İlaveli Yağların Antioksidan Aktivite Tayini Üzerine Etkisi si (Antioksidan Aktivite Değeri %).....	24
Çizelge 4.7. Sentetik Antioksidan İlaveli Yağların Termal Stabilitesi Üzerine Etkisi (%25 polar madde değerine ulaşılması için gereken süre (saat))	25



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Antioksidanların Temel Kimyasal Yapısı.....	5
--	---





SİMGELER VE KISALTMALAR

G	: Gram
Kg	: Kilogram
Mg	: Miligram
mL	: Mililitre
PV	: Peroksit Değeri
BHA	: Bütillendirilmiş Hidroksianisol
BHT	: Bütillendirilmiş Hidroksitoluen
TBHQ	: Tersiyer Butylhydroquinone
PG	: Propil Gallat



1. GİRİŞ

Havadaki oksijen, gıda maddesini meydana getiren karbonhidrat, yağ ve proteinlere etki ederek, tadının ve kokusunun bozulmasına neden olur. Antioksidan kullanımı yağ ve yağlı gıdaların yükseltgenmesini geciktirmek için en etkili yöntemlerden biridir. Antioksidanlar kendileri de genellikle yükseltgenebilen maddeler olup, radikal zincir tepkimesini kesintiye uğraticı rol oynamaktadır (Eken, 2007). Gıdaların lipid oksidasyonuna karşı korunması gerekliliği 2. Dünya Savaşı öncesinde fark edilmiş ve sentetik antioksidanlar henüz mevcut olmadığı için doğal antioksidanlar kullanılmaya başlanmıştır. İlk olarak yulaf ve soya unlarının verimliliğini arttırmak için sentetik antioksidanlar geliştirilmiş, zehirliliği test edilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır (Pokorny, 2007).

Doymamış yağların oksidasyonu, gıdalarda kötü koku oluşmasıyla ve besin değerinde kayıplara neden olarak, gıda kalitesinin bozulmasının en büyük sebeplerinden biridir (Shahidi ve Bailey's, 2005). Yağın oksidatif bozulmaya karşı gösterdiği direnç hem onun doğal kalitesi hem de uygulanan koşulların ortak bir fonksiyonudur (Aladedunye ve ark., 2014). Antioksidanlar ile serbest radikal oto-oksidasyonunun önlenmesi ve çoklu doymamış lipidleri oksidatif bozulmadan korumaları çok büyük önem taşımaktadır (Aardt ve ark., 2004). Endüstri ve gıda teknolojisinde özellikle birden fazla doymamış bağ içeren yağ asitleri ve yağca zengin ürünler oksidasyona oldukça açıktır. Doymamış yağ asitlerindeki çift bağlar çeşitli dış etkenlerin (sıcaklık, ışık, su, enzimler, oksijen ve iz elementeler gibi) etkisiyle bozulmakta ve kolaylıkla okside olmaktadır. Bu yüzden gıdaların korunması ve depolanması sırasında meydana gelen en büyük problemlerden biri lipid peroksidasyonudur. Lipid peroksidasyonu sıvı ve katı yağlarda acılaşmaya (ransidleşme), yağ içeren diğer gıdalarda ise renk, tat, aroma, tekstür ve kıvamda bozulmalara ve kalitenin azalmasına neden olmaktadır (Önenç ve Açıkgöz, 2005). Türk Gıda Kodeksi, yağların acılaşması ve renk değişikliği gibi oksidasyonun neden olduğu bozulmaları önleyerek, gıdaların raf ömürlerinin uzatılmasını

sağlayan maddeleri antioksidan olarak tanımlamaktadır (Anonim, 2017/22). Antioksidanlar oksijen-bağımlı lipid oksidasyonunu genellikle temizleme ile inhibe edebilen bileşiklerdir ve böylece serbest radikalleri nötralize etme yolu ile bu işlemi gerçekleştirirler. Bu zincir kırma işlemi, lipid oksidasyonu başlatılması veya yayılma aşamasında meydana gelebilir. Bazı serbest radikal temizleyicileri, zincir-kırıcı antioksidanlar serbest radikaller ile moleküler kompleksler oluşturarak reaktivitelerini kaybederler ve oksidasyonu önlerler. Antioksidanlar oksidasyon zararlı etkilerinden korumak ve aynı zamanda da oksidatif stresin yan etkilerini nötralize etmek için de takviyeleri olarak kullanılmaktadır (Shahidi, 2015). Lipid peroksidasyonunu kontrol etmek için butil hidroksitoluen (BHT), butil hidroksianisol (BHA), tersiyer butil hidroksikinin (TBHQ) ve propil galatlar gibi sentetik veya vitamin E, C ve β - karotenler gibi doğal antioksidan maddeler uzun yıllardan beri başarıyla kullanılmaktadır. Sentetik antioksidanlar ucuz olmaları, yüksek düzeyde stabilite ve güçlü antioksidan aktivite göstermelerinden dolayı tercih edilmektedirler (Önenç ve Açıkgöz, 2005).

Antioksidanlar gıdalarda doğal ya da sentetik olarak kullanılabilir. Doğal antioksidanların oksidatif hasarlara karşı diyetlerde kullanımı hızla artmaktadır ve insan sağlığı üzerinde önemli etkileri vardır. Çoğunlukla meyveler, sebzeler, zeytinyağı, aromatik bitkiler doğal antioksidan kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Gıda üretiminde ve piyasadaki bazı ürünlerde gıdaların raf ömrünün uzatılması amacı ile sentetik antioksidan kullanımı mevcuttur. Gıda maddelerinde, oksidasyon işlemini geciktirmek veya önlemek ancak antioksidan bileşiklerin ilavesiyle mümkün olmaktadır. Bu uygulama maliyetli bir metottur (Sevim, 2011). Maliyet nedeniyle doğal kaynaklı antioksidanlar yerine sentetik antioksidanlar yirminci yüzyılın başlarından beri kullanılmaktadır. Ancak sentetik antioksidanların toksik ve kanserojen olabileceğini ortaya koyan çalışmalar sonucunda bazı ülkelerde kullanılmalarına dair ciddi sınırlama veya yasaklar getirilmiştir (Öğüt, 2014). Doğala-özdeş antioksidanlar, gıdalarda doğal olarak bulunan fakat sanayide sentezlenen antioksidanlardır. Doğal antioksidanların

aksine onlar, kolay ulaşılabilir, nispeten ucuz ve saf maddelerdir. Bu nedenle, sentetik ve doğal antioksidanların avantajlarına sahiptirler (Pokorny, 2007).

Sentetik antioksidanlar, yağların veya yağ bakımından zengin gıdaların stabilitelerini arttırmak için geliştirilmiştir. Çoğu durumda, sentetik antioksidanlar için yasaların izin verdiği en yüksek konsantrasyon (lipid bazında % 0.02) yeterlidir. Doğal antioksidanlar (karotenler, tokoferoller ve onların esterleri hariç) sentetik antioksidanlardan daha polardır. Bu nedenle, doğal fenolik antioksidanlar genellikle lipit fazında yeterince çözünür değildir. Bu durum, özellikle likit yağlarda etkinliği sınırlamaktadır. Doğal antioksidanlar tamamıyla saf maddeler değildir, eklenen kısımdaki etki, tüm parçaya göre daha azdır.

Gıda sanayinde yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidanlar; PG (propil gallat), BHA (bütil hidroksianisol), BHT (bütil hidroksitoluen) ve TBHQ (tersiyer bütilhidrokinon)'dır. Bunlara ek olarak, NDGA (Nordihidroguairatik asit) kullanılmaktadır (Uğuzlar, 2009). Bütilenmiş hidroksianisol (BHA) gibi sentetik antioksidanlar, bütilenmiş hidroksitoluen (BHT), propil galat (PG) ve tersiyer bütil hidrokinon (TBHQ) yaygın olarak ABD' de ve diğer ülkelerde lipid oksidasyonunu inhibe etmek için ve gıdalarda bayatlamının oluşmasını geciktirmek için kullanılmaktadır. BHA, BHT ve TBHQ gibi sentetik antioksidanlar yaygın olarak gıda endüstrisinde direk katkı maddesi olarak yada indirekt yol ile plastik gıda ambalajlarına difüzyon yolu ile eklenerek kullanılmaktadır (Frankel, 2012; Aardt ve ark., 2004).

Antioksidanların çok yüksek konsantrasyonlarda kullanılması sakıncalıdır. Antioksidan aktivitesindeki artış konsantrasyonunun artmasıyla max. seviyesine kadar azalmaktadır. Hatta yüksek konsantrasyona çıkılırsa tekrar azalarak prooksidan etki göstermektedir. Tipik bir örnek α -tokoferoldür (Nogi ve ark., 2005).

Bu çalışmada, sentetik antioksidanlardan BHA, BHT, PG ve TBHQ'nun Türk Gıda Kodeksi katkı maddeleri tebliğinde (Anonim, 2017) belirtilen oranda ve önceden belirlenen optimum konsantrasyonlarda 50-150 ppm oranında olacak

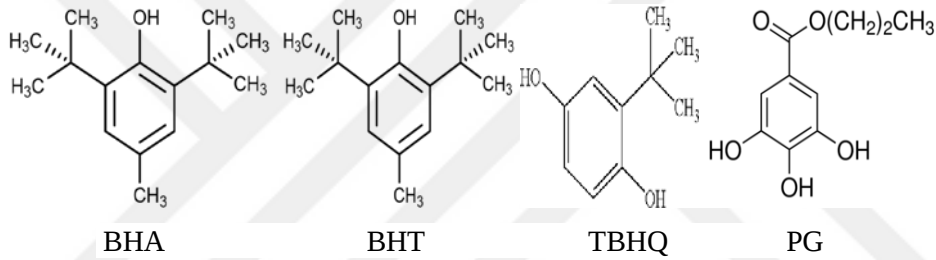
şekilde kullanımının aspir, ayçiçek, kanola ve pamuk yağlarının oksidasyon ve thermal stabilitesi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Antioksidanların nitel ve nicel olarak tespit edilmesi sanayi ve yasal kurumlar için büyük önem taşımaktadır. Kolorimetre, spektrometre, fluorometri, voltametri, polarografi, ince tabakalı kromatografi, kâğıt kromatografisi, jel permeasyon kromatografisi, gaz kromatografisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi gibi çok sayıda yöntem ile gıdalarda doğal ve sentetik antioksidanların aktiviteleri tanımlanmıştır (Shahidi, 2005).

Şekil 2.1’de sentetik antioksidanların temel kimyasal yapısı verilmiştir.



Şek. 2.1. Antioksidanların Temel Kimyasal Yapısı

BHA: Bu antioksidan Şekil 2.1’deki gibi, ticari olarak 3-tersiyerbütül-4-hidroksianisol (%85) ile 2-tersiyerbütül-4-hidroksianisol (%15) izomerlerinin karışımı halindedir. Beyaz mumsu katı bir yapıya sahip olup, bitkisel ve hayvansal yağlarda kullanılmaktadır (Uğuzlar, 2009). Bu iki izomer karışımı, yağda çözündüğü halde suda çözünmemektedir. BHA’nın gıda içerisinde taşınması BHT’ye göre daha iyidir (Özyürek, 2005). Bitkisel yağlardaki antioksidatif etkisi, hayvansal yağlardaki etkisine göre daha azdır (Uğuzlar, 2009). BHA özellikle uçucu yağların renk ve tat-kokularının korunmasında, özellikle de kısa zincirli yağ asitlerinin oksidasyonunun kontrol edilmesinde etkilidir (Özyürek, 2005).

BHT: BHT (2,6-ditersiyeer bütül-4-metil fenol); beyaz renkli kristal yapıdadır. Bu antioksidan da BHA gibi ısıya oldukça dayanıklıdır. Bu yüzden

fırında pişirme ve kızartma gibi işlemlerde daha fazla ortamda kalır ve gıdaya dayanıklılık kazandırır. BHA ile sinerjist etki gösterirken, PG ile göstermez (Yanishlieva ve Marinova, 2001; Uğuzlar, 2009).

PG: Gallik asitin esteri olan ve beyaz renkte katı kristaller halindeki propil gallat, hayvansal ve bitkisel yağlarda en çok kullanılan sentetik antioksidandır (Uğuzlar, 2009). Ancak bitkisel yağlarda TBHQ'dan daha az etkilidir. PG daima sitrik asitle birlikte kullanılmaktadır. Sitrik asit, demir ve bakır iyonlarının kataliz ettiği prooksidatif reaksiyonları engelleyebilmektedir. PG, BHA ve BHT ile beraber kullanıldığında iyi sinerjik etki verir, ancak TBHQ ile kullanımına izin verilmemektedir (Özyürek, 2005).

TBHQ: TBHQ, beyaz ile açık kahverengi arası renkte kristal yapıda olup bitkisel yağlar için çok etkili bir antioksidandır. Birçok uygulamada diğer antioksidanlara göre en iyi etkiyi gösterdiği belirtilmektedir (Yanishlieva ve Marinova, 2001; Uğuzlar, 2009). Tek başına veya BHA ve/veya BHT ile birlikte kullanımı daha uygundur. PG ile birlikte kullanımı, etkiyi azalttığından tavsiye edilmemektedir. Sitrik asit ile karıştırıldığında, stabilize edici özellik kazanmaktadır (Özyürek, 2005).

Antioksidan aktivite aynı zamanda fiziksel faktörler, substrat faktörleri, gıda maddesinin fizikokimyasal durumu gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Fiziksel faktörler; oksijen, sıcaklık ve konsantrasyondur. Yüksek oksijen basıncı, oksijenle temas yüzeyinin genişliği, ısıtma ve ışınlama gibi durumlar zincir reaksiyonunun başlama ve yayılma basamaklarını hızlandırdığından antioksidan aktivite azalacaktır. Farklı sıcaklıklarda ise antioksidan aktivite değişiklik göstermektedir. Oksidasyonun yeterli bir derecede engellenebilmesi için konsantrasyon belli bir kritik değerin üzerinde olması gerekmektedir (Pokorny ve ark., 2001).

Lipid oksidasyonu inhibitörlerinin çeşitli tipleri mevcuttur:

- 1) Serbest Radikal Oksidasyon Reaksiyonları İnhibitörleri (koruyucu antioksidan): Hidroperoksitleri serbest radikallere parçalayan bileşikleri inhibe eden en önemli antioksidan çeşididir.
- 2) Zincir Kırıcı Antioksidanlar: Oto-oksidasyon zincir reaksiyonunun yayılmasını engelleyen antioksidanlardır.
- 3) Tekli Oksijen Söndürücüler: Örneğin, karotenler, özellikle Likopen.
- 4) Sinerjistik Antioksidanlar: Tek başına kullanıldığında antioksidan etki yaratmayan fakat bir antioksidan karışımı ile kullanıldığında onun etkisini arttıran antioksidan çeşididir. En iyi bilinen örneği sitrik asittir.
- 5) İndirgeyici Maddeler: Hidroperoksitleri kararlı bileşiklere dönüştüren maddelerdir. Örneğin; tiyosülfatlar, tiyoeterler.
- 6) Metal Şelatörleri: Özellikle bakır, demir türevleri gibi oksidasyonu hızlandırıcı metalleri kararlı bileşiklere dönüştürürler. Şelatlama işlemi olmazsa, metaller lipit hidroperoksitlerinin serbest radikallere parçalanmasını kolaylaştırılır. Metal şelatörlerin önemi genellikle ihmal edilir fakat iz metaller, hidroperoksitlerin parçalanmasıyla serbest radikallerin oluşumuna çok büyük katkı sağlar. Etkili metal şelatörlere örnek olarak kersetin ve tanin verilebilir (Leopoldini ve ark., 2006; Min ve ark., 2002; Pokorny, 2007).

Gıdaların antioksidan kapasitelerinin belirlenmesinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler, antioksidanların radikallerle olan reaksiyonlarına bağlı olarak elektron transferine ve hidrojen atomu transferine dayalı olmak üzere başlıca iki gruba ayrılmaktadır.

Hidrojen atomu transferine (HAT) dayalı olanlar sırası ile oksijen radikali absorban kapasitesi (ORAC), toplam radikal absorpsiyon potansiyeli (TRAP), krosin ağartma, inhibe edilmiş oksijen (IOU), uyarılmış düşük yoğunluktaki lipoproteinlerin (LDL) oksidasyonunun inhibasyonu ve linoleik asit oksidasyonunun inhibasyonu yöntemidir. Elektron transferine (ET) dayanan

yöntemler; Folin Ciocalteu reaktifi (FCR) ile toplam fenolik madde tayini, troloks eşdeğeri antioksidan kapasite (TEAC), 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolin-sulfonik asit) (ABTS), (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) (DPPH), demir (III) iyonu indirgenmesine dayalı antioksidan gücü (FRAP) ve antioksidan olarak bakır (II)'nin kullanımına dayalı toplam antioksidan potansiyeli yöntemidir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre olumlu ve olumsuz yanları vardır. Henüz standart olarak geçerli bir yöntem tanımlanmasa da, araştırmalarda daha çok ORAC, TEAC ve FCR yöntemleri uygulanmaktadır (Bakan ve Eksi, 2011).

Fukumoto ve ark. (2000) çeşitli fenolik bileşikler ile sentetik antioksidanların, BHA ve BHT'nin antioksidan aktivitelerini, HPLC, DPPH ve β karoten beyazlatma metodu ile karşılaştırmışlardır. Araştırmalarında BHT'nin en yüksek antioksidan aktivitesine sahip olduğu ve onu BHA'nın izlediği, daha sonra ise α -tokoferollerin geldiği saptanmıştır.

Fukumoto ve Mazza (2000), antosiyanidin/antosiyenin yapısındaki bazı fenolik bileşikler ve seçilen dutsu meyve ekstraktlarına DPPH yöntemini uygulamıştır. Yapılan çalışma sonucu düşük derişimlerde çoğu fenolik bileşiğin sentetik antioksidanlar olan BHA ve BHT'nin aksine pro-oksidan aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur.

Sanhueza ve ark. (2000) gıda endüstrisinde ticari olarak yaygın kullanılan BHT, BHA, TBHQ ve EQ (ethoxyquin)'nin farklı sıcaklıklarda (100, 125, 150, 175 ve 200°C) oksidatif stabilitelerini Ransimat metodunu kullanarak araştırmışlardır. Analiz sonuçlarında, tüm sıcaklıklarda, BHT ve TBHQ 'nın, BHA ve EQ 'ne göre daha yüksek termal stabilite sağladığı tespit edilmiştir. Aardt ve ark., (2004) doğal (tokoferoller, askorbik asit) ve sentetik antioksidanların (BHA, BHT, TBHQ) yemeklik yağlarda etkilerini araştırmışlardır.

Çalışma sonucunda, en etkili antioksidanların BHA ve BHT ilave edilen karışımların olduğunu bulmuşlardır.

Allam ve ark. (2002) sentetik ve doğal antioksidanların termal stabilitesini Ayçiçek yağında karşılaştırmışlardır. Bu çalışma sonucunda termal stabilite olarak

en dayanıklı yağın PG ve TBHQ ilave edilen yağların olduğunu tespit etmişlerdir. Doğal antioksidanların sentetik antioksidanlardan daha etkili olduğunu saptamışlardır.

Rehman, (2006) antioksidanlarla ilgili çalışmasında; BHA, BHT ve narenciye kabuklarının rafine mısır yağındaki antioksidan aktivitelerini karşılaştırmıştır. Numuneler antioksidanlar eklenerek 25°C ve 45° C sıcaklıkta 6 ay muhafaza edilmiştir. Çalışma sonucunda, BHA ve BHT nin önemli miktarda bozunmayı önlediği saptanmıştır. Antioksidan olarak, BHT'nin BHA'dan daha iyi aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Doğal antioksidan olarak da, narenciye kabuklarının en az sentetik antioksidanlar kadar etkili olduğu sonucuna da varılmıştır.

Kmiecik ve ark. (2009) kolza yağında, BHT, biberiye ve yeşil çayın antioksidan aktivitelerini karşılaştıran bir çalışma yapmışlardır. Antioksidanlar, yüksek sıcaklıkta ve termostabilite yönünden doğal antioksidan olarak biberiye ve yeşil çayın BHT'den daha yüksek aktivite gösterdiği saptanmıştır.

Jennings ve Akoh, (2009) pirinç kepeği yağında, sentetik antioksidan olarak EDTA ve TBHQ; doğal antioksidan olarak biberiye ve α -tokoferol, ayrıca doğal ve sentetik antioksidanların kombinasyonlarını da kullanmışlardır. Araştırmacılar, gıdalarda doğal ve sentetik antioksidanların kombinasyonlarının kullanılmasının, sentetik antioksidanların tek başına kullanılmasına alternatif olabileceğini saptamışlardır.

Xiu-Qin ve ark. (2009) bitkisel yağ karışımlarında TBHQ, PG, BHA gibi sentetik antioksidanların antioksidan aktivitelerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, TBHQ ile BHA'nın aktivitelerinin birbirine çok yakın olduğu saptanmıştır.

Catel ve ark. (2010) kızartma şartlarında sentetik antioksidanların etkilerini karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında sonucunda TBHQ'nün kızartma yağında BHA ve BHT'den daha etkili olduğunu saptamışlardır.

Zhang ve ark. (2010) RBD ayçiçek yağında biberiye ekstraktı ile sentetik antioksidanların antioksidan aktivitelerini karşılaştıran bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışma sonucunda, biberiye, BHA ve BHT'den daha güçlü antioksidan aktivitesi gösterirken; aynı şartlarda, TBHQ 'nın biberiyeden daha güçlü antioksidan etkiye sahip olduğu saptanmıştır.

Aranha, (2011) soya yağında, kekik ekstraktı ve TBHQ 'nın antioksidan aktivitesini karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, TBHQ en yüksek antioksidan aktivite gösterdiği saptanmıştır. Ancak, TBHQ ve kekik ekstraktı karışımının daha etkili olduğu bulunmuştur. Bu durum, kekik ekstraktı ile TBHQ'nün sinerjistik etki ile antioksidan aktivitesi oluşturmaktan kaynaklanmaktadır.

Sharayei ve ark. (2011) kanola yağında kızartma şartlarında TBHQ, BHA, BHT ve PG gibi sentetik antioksidanların etkilerini karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak antioksidanlar arasında kızartma şartlarında en etkili antioksidanın TBHQ olduğunu saptamışlardır.

Reda, (2011) farklı sıcaklıklardaki bitkisel yağlarda, sentetik antioksidanların (BHA, BHT, TBHQ, sitrik asit, askorbik asit ve PG), antioksidan etkileri araştırmıştır. 180°C 'nin altında BHA, BHT, TBHQ ve sitrik asit antioksidan aktivitelerinin yok denecek kadar az olduğu saptanmıştır. 180 ile 200°C arasındaki sıcaklıkta, PG ve askorbik asitin en dayanıklı antioksidanlar olduğu bulunmuştur.

Si ve ark. (2012) kanola yağında, kırmızıbiberdeki kapsaisinoit asitin antioksidan aktivitesi ile sentetik antioksidan olarak BHT'nin antioksidan aktivitesini karşılaştırmışlardır. 60, 90, 120°C'de bu yağlar oksidasyona tabi tutulmuştur. 60 °C'de kapsaisinoit asitin antioksidan aktivitesi BHT den yüksek olsa da, sıcaklık yükseldikçe, BHT'nin antioksidan olarak daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Wang ve ark. (2012) mısır, kanola ve soya yağlarında sentetik antioksidanların (BHT, BHA, PG, TBHQ, ,EQ, DG) etkilerini incelemişlerdir.

Çalışmalarında, gıda endüstrisinde sentetik antioksidanların yağların oksidasyon ve termal stabilitesini arttırmada etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Martinez ve ark. (2013) ceviz yağında, doğal ve sentetik antioksidanların etkilerini, depolama şartlarında incelemişlerdir. Doğal antioksidan olarak TBHQ ve AP (askorbil palmitat), doğal antioksidan olarak biberiye ekstraktını kullanmışlardır. Oksidatif stabilite çalışmasında, ışıklı veya karanlık ortamda, örneğe antioksidan eklenmemesinin, oksidasyon reaksiyonunu benzer oranlarda arttırdığı saptanmıştır. Karanlık ortamda ise biberiye ile AP kombinasyonunun ya da TBHQ ile AP kombinasyonunun en etkili şekilde oksidasyonu önlediği sonucuna varılmıştır.

Ghasemzadeh ve ark. (2014) BHT, C vitamini ve köri ekstraktının antioksidan aktivitelerini incelemişlerdir. FRAP ve DPPH metodunda, C vitamininin en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. C vitamininden sonra en yüksek antioksidan aktivitesinin BHT'ye ait olduğu saptanmıştır. FRAP metodunda, köri yaprağı ekstraktı ve BHT'nin antioksidan aktivitelerinin birbirine çok yakın olduğu da diğer bulgular arasındadır.

Robledo ve ark. (2014) bitkisel yağlarda doğal antioksidanlar olarak tokoferollerin ve sentetik antioksidan olarak TBHQ'nün etkilerini karşılaştırmışlardır. Araştırmacılar, gıda endüstrisinde antioksidan aktivite tayininde, elektroanalitik metodların kullanımının çok faydalı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Ruiz ve ark. (2014) kızartma yağlarında (ayçiçek yağı) sentetik antioksidanların etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda TBHQ'nün kızartma yağında BHA ve BHT'den daha etkili olduğunu saptamışlardır.

Hwang ve ark. (2014) kızartma şartlarında sentetik antioksidanların etkilerini karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında sonucunda TBHQ'nün kızartma yağında BHA ve BHT'den daha etkili olduğunu saptamışlardır.

Xing ve ark. (2015) yemeklik yağlarda fenolik antioksidanların etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında BHT, BHA ve TBHQ'nün etkileri ile fenolik

antioksidanların etkileri karşılaştırılmıştır. TBHQ'nün diğer antioksidanlara göre daha etkili olduğunu bulmuşlardır.

Yang ve ark. (2016) çalışmalarında bitkisel yağlarda oksidasyonu önlemede sentetik antioksidanlar yerine biberiye ekstraktını kullanmışlardır. Çalışma sonucunda biberiyenin sentetik antioksidanlar kadar oksidasyonu engellemede etkili olduğunu saptamışlardır.

Cacho ve ark. (2016) sentetik antioksidanların etkilerini bitkisel yağlarda araştırmışlardır. Sonuç olarak BHT, BHA ve TBHQ'nün antioksidan aktivitelerini karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak BHT'nin en etkili antioksidan olduğunu tespit etmişlerdir.

Rashidi ve ark. (2016) yemeklik yağlarda sentetik antioksidanların ((PG, TBHQ, BHA, and BHT) oksidatif stabiliteye olan etkilerini araştırmışlardır. Antioksidan aktivitesinin birçok faktöre (sıcaklık, pH, antioksidan konsantrasyonu vb.) bağlı olduğunu saptamışlardır. Birçok örneğin TBHQ'nun en etkili antioksidan olduğunu bulmuşlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Çalışmada aspir yağı, kanola yağı, ayçiçek yağı ve pamuk yağı Marsa yağ fabrikasından 2016 yılında temin edilmiştir. Yağlar deodorize çıkışından alınıp 1'er litrelik pet şişelerde Ç.Ü. Gıda Mühendisliği Bölümü Bitkisel Yağ Teknolojisi Laboratuvarı'na getirilmiş ve sentetik antioksidanlar BHA, BHT, TBHQ ve Propil Gallat 50-150 ppm oranında yağlara ve kızartma yağlarına ilave edilerek zenginleştirilmiştir (TGK, 2017).

3.1.1. Bulk Yağların Hazırlanması

BHA, BHT, TBHQ ve PG 1lt yağlara tekli halde eklenmiş ve iyice karıştırılarak karanlık şişelerde örnekler hazırlanması sağlanmıştır. Optimum konstrasyonlar ön denemeler ile belirlenmiş olup, BHA ve PG'den 130; BHT'den 90 ve TBHQ'den 50 ppm olacak şekilde yağlara ilave edilmiştir. Türk Gıda Kodeksine göre BHA, TBHQ ve PG'nin yasal limiti 200 ppm; BHT'nin ise 100 ppm'dir (TGK, 2017).

Yağlar analizler yapılana kadar pet şişelerde, içinde hava kalmayacak şekilde oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Analizler Marsa Yağ fabrikası analitik laboratuvarı ve Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yağ Teknolojisi Laboratuvarında yapılmıştır.

3.1.2. Kızartma Yağlarının Hazırlanması

BHA, BHT, TBHQ ve PG ilave edilerek deodorize çıkışı zenginleştirilmiş yağlar 500 ml alınmış ve her döngüde 50 gr dilimlenmiş patates 5 dk. süre ile Arçelik K2110 model mini fritözde kızartılmıştır. Patatesler yerel marketlerden alınmış, kabukları soyulup temizlenmiştir. Yağlara kızartma işlemi boyunca yağ ikamesi yapılmamıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Sentetik Antioksidanların Oksidatif Stabiliteye Etkisinin Belirlenmesi

3.2.1.1. Ransimat Tayini

Antioksidan katkılı ve katkısız yağların ransimat analizi Metrohm Application Bulletin Method:204/1e ile bakılmıştır. Bu method ile yağların oksitlenmeye karşı kararlılığı (oxidative stability), numunenin yüksek sıcaklıklarda hava ile oksidasyona uğratılması ve açığa çıkan uçucu karboksilik asitin iletkenliğinin sürekli ölçülmesi prensibine dayanmaktadır (Akçar ve Gümüşkesen, 2012).

3.2.1.2. Schaal Oven Testi

Schall-Oven Fırın testi ile yağlar 60°C sıcaklıkta 21 gün süre etüv de tutulmuştur ve yağların oksidatif stabilitesi ölçülmüştür. Yağlar'dan 25 g'lık katkılı ve katkısız örnekleri beherler içerisinde hazırlanmış aliminyum folyo ile kapatılarak 21 gün süre ile oksidasyona tabii tutulmuştur. Oksidasyon sonrası yağların stabilite değerleri ölçülmüştür (Kıralan, 2006).

3.2.1.3. Peroksit Sayısı Tayini

Yağların oksidasyon derecesinin bir ölçüsüdür ve oksidasyonu takip etmekte kullanılır (AOCS Cd 8-53, 2009).

$$\text{Peroksit Değeri (meq O}_2\text{/kg yağ)} = \frac{1000(V_K - V_T) \times C}{m}$$

Burada;

VK = Kör deneme için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL)

VT = Analiz için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (mL)

C = Sodyum tiyosülfat çözeltisinin derişimi (mol/L)

m = Örnek miktarı (g)

3.2.1.4. Konjuge Yağ Asitleri Tayini

Antioksidan katkılı ve katkısız yağların ultraviyole ışıktaki spektrofotometrik olarak incelenmesi yöntemini tanımlamaktadır. Elde edilen sonuçlar saklama ve işleme sırasında yağda meydana gelebilecek oksidasyon stabilitesi değerleri değişimlerinin göstergesidir. 232 nm (konjuge dien) ve 268 nm (konjuge trien) değerleri aşağıda verilen formül ile belirlenmiştir:

$$K_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{C \times L}$$

Konjuge yağ asitleri (%) = $1091 \times 100 / E_{232}$

Konjuge yağ asitleri (%) = $1710 \times 100 / E_{268}$

Burada;

K_{λ} = λ dalga boyundaki özgül soğurma

E_{λ} = λ dalga boyunda ölçülen soğurma

C = Yağ çözeltisinin konsantrasyonu (g/100 mL)

L = Kuvartz küvetin genişliği (cm)

3.2.1.5. Para Anisidin Tayini

Yağlarda Para Anisidin Tayini ile 2.derece oksidasyon ürünü olan aldehit'lerin miktar tayini yapılmıştır. AOCS Cd 18-90 metoduna göre yapılmıştır (AOCS Cd 18-90, 2017).

$$\text{Para Anidizin Değeri} = \frac{(1.2 \times A_B - A_A) \times 25}{T}$$

A_B : A çözeltisinin 350 nm'deki absorbsiyon değeri

A_A : B çözeltisinin 250 nm 'deki absorbsiyon değeri

T: Numune miktarı, gr

3.3. Antioksidan Aktivite Tayini

Yağ örneklerinden elde edilen metanolik fenolik ekstraktların antioksidan kapasiteleri, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikali (DPPH*) kullanılarak spektrofotometrik yöntem ile belirlenmiştir (Keçeli ve Harp, 2014). 0.1 mL metanolik ekstrakt, 3.9 mL DPPH çözeltisine (6×10^{-5} mol/L, metanolde) eklendikten sonra vortekste karıştırılmış ve 30 dk karanlıkta bekletilmiş ve 515 nm'de (UV1800, Shimadzu, Japonya) ölçümü yoluyla yapılmıştır. Zeytinyağlarının antioksidan aktivitesi, % DDPH* inhibisyonu olarak aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır:

$$\%DDPH^* \text{ İnhibisyonu} = \frac{(ABS_{\text{Kontrol}} - ABS_{\text{Örnek}})}{ABS_{\text{Kontrol}}} \times 100$$

3.4. Sentetik Antioksidanların Termal Stabiliteye Etkisinin Belirlenmesi

3.4.1. Toplam Polar Madde Tayini

Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın 12 Mayıs 2012 tarihli 28290 sayılı resmi gazetede yayımlanan; ‘‘Kızartmada Kullanılmakta Olan Katı ve Sıvı Yağlar İçin Özel Hijyen Kuralları Yönetmeliğine’’ne göre toplam polar madde oranı % 25 olduğunda yağın değiştirilmesi gerekir. TESTO 270, kızartma yağının rutin olarak kontrol edilmesini sağlar. TPM (toplam polar madde) içeriğini belirleme, kızartma yağının kalitesini belirleme açısından önemlidir. Cihaz kalibre

edildikten ve yağ kızartma sıcaklığının altına (120-150 °C) düşükten sonra sıcaklık kaydedilerek TPM Değeri % olarak ölçölmüştür.

3.5. İstatistiksel Analizler

Elde edilen veriler SPSS 20 paket programı kullanılarak istatistik değerlendirmeye tabii tutulmuştur. Tek yönlü varyans analizi tekniği (ANOVA) ile bitkisel yağlar ve bu yağların antioksidan ilavesi ile meydana gelen oksidatif ve tremal stabiliteleri arasındaki fark belirlenerek $p<0,05$ düzeyde farklılık tespit edilen sonuçlar Duncan testi uygulanarak belirlenmiş ve sonuçları yorumlanarak ANOVA çizelgeleri oluşturmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentetik Antioksidanların Oksidatif Stabilité Üzerindeki Etkisi

Sentetik antioksidanlar ile zenginleştirilen bitkisel yağların ransimat tayini ile indüksiyon zamanları ölçülmüş ve bu değerler çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bitkisel Yağların Sentetik Antioksidan İlavesinin Yağların İndüksiyon Zamanına Etkisi (Ransimat İndüksiyon Zamanı (saat))

Süre (Saat)	Aspir	Ayçiçek	Kanola	Pamuk
Kontrol	3,5 d	5,4 e	10 e	6,4 d
BHA	4,5 c	6,5 c	10,6 c	6,7 c
BHT	4,2 c	5,8 d	10,5 d	7,5 b
PG	5,5 b	7,4 b	11,8 b	6,6 c
TBHQ	6,7 a	9,4 a	15,6 d	8,8 a

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.1 incelendiğinde Ransimat analizi ile belirlenen indüksiyon süreleri bakımından yani bir başka deyişle oksidasyon öncesi oksidasyon stabilitesi yönünden en iyi yağın Kanola (15,6 saat) > Pamuk $\geq$ Ayçiçek > Aspir (3,5) olduğu bulunmuştur. Diğer bir ifade ile kanola yağının oksidasyon stabilitesinin diğer yağlar ile karşılaştırıldığında en iyi, aspir yağının ise en düşük olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$).

Çalışmamıza benzer şekilde yağların oksidasyonunda TBHQ’nün diğer antioksidanlara göre en yüksek stabiliteyi sağladığı bulunmuştur (Zhang ve ark. 2010). Çalışmamızı destekleyici nitelikte rafine soya yağında moringa bitkisinin ekstraktı ile TBHQ ve BHT’nin antioksidan aktivitesini araştırmışlardır. TBHQ’nün en yüksek antioksidan aktiviteyi gösterdiğini saptamışlardır (Nascimento ve ark., 2014).

Çizelge 4.2’ de sentetik antioksidan katkılı ve katkısız yağlar ile schall oven hızlandırılmış test koşullarında bekletildikten sonra (60°C de 21 gün süre ile) oksidasyon sonrası elde edilen peroksit değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (Peroksit Değeri (meq O₂/ kg))

Süre (Saat)	Aspir	Ayçiçek	Kanola	Pamuk
Kontrol	104,1 c	90,1 b	88,3 b	119,6 c
BHA	140,5 a	124,2 e	103,6 a	173,0 e
BHT	106 b	83,8 b	82,6 b	194,3 a
PG	64,6 d	74,2 c	62,4 c	34,6 d
TBHQ	11,8 e	26,9 d	19,5 d	118,7 c

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p<0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir.

Sentetik antioksidan ilaveli yağlar 60°C de 21 gün süre ile bekletildikten sonra, yani oksidasyon sonrası peroksit değerleri incelendiğinde peroksit değerlerinin 64 ile 194 meq O₂/kg değerleri arasında değiştiği bulunmuştur.

Çizelge 4.2 incelendiğinde schall oven testi sonrası sentetik antioksidan içermeyen yağlar arasında aspir yağının 11,8 meq O₂/kg peroksit değeri ile en iyi stabilitede olduğu, pamuk yağının 194,3 meq O₂/kg ile en düşük stabiliteye sahip olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidanlar arasında en etkili antioksidanın TBHQ olduğu ve TBHQ ilaveli yağların en düşük peroksit değerine sahip olduğu bir başka ifade ile en iyi stabiliteye sahip olduğu bulunmuştur ($p<0,05$).

Çizelge 4.2 incelendiğinde, peroksit değerlerinin azaltılması bakımından en etkili antioksidanın 90 ppm oranında kullanılan TBHQ olduğu ve Aspir+TBHQ<Kanola+TBHQ< Ayçiçek+TBHQ olduğu bulunmuştur ($p<0,05$).

Çalışmamıza benzer şekilde soya yağında, kekik ekstraktı ve TBHQ ‘nın antioksidan aktivitesini karşılaştırmışlardır ve TBHQ en yüksek antioksidan

aktivite gösterdiği saptanmıştır (Aranha ve ark., 2011). Bunun yanında Rashidi ve ark., 2016’da yemeklik bitkisel yağlarda oksidatif stabilite yönünden en etkili antioksidanların TBHQ olduğunu bulmuşlardır.

Konjugedien ve konjugetrien yağların oksidasyon değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Pokorny 2007). Oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri 232 nm ve 268 nm’de okunmuştur. 232 nm’deki özgül absorbans değeri konjuge olmuş yağ asitleri miktarının artması ile artmıştır. 270 nm’ de özgül soğurma değeri ise aldehit ve ketonların oluşumuna (acılık, istenmeyen lezzet bileşenleri) paralel olarak artış göstermektedir.

Çizelge 4.3’de sentetik antioksidan katkılı ve katkısız yağların shall oven hızlandırılmış test koşullarında bekletildikten sonra (60 C de 21 gün süre ile) elde edilen konjuge dien sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilesi Üzerine Etkisi (Konjuge Dien Değeri (%))

Konjuge Dien Değeri (%)	Aspir	Ayçiçek	Kanola	Pamuk
Kontrol	17,3 d	20 a	25,1 a	18 b
BHA	11,8 cd	12,4 e	12,5 c	14,0 d
BHT	15,2 b	10 c	14,7 b	18,3 b
PG	11,6 c	11,2 d	13,8 b	14,5 c
TBHQ	12,5 d	17,4 b	19,6 a	24,1 a

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir.

Sentetik antioksidan ilaveli yağlar 60°C de 21 gün süre ile bekletildikten sonra, oksidasyon stablesi değerleri incelendiğinde konjuge dien değerlerinin %10 ile %25,1 arasında değiştiği bulunmuştur. Çizelge 4.3 incelendiğinde konjuge dien değerleri bakımından en düşük değerlerin ayçiçek+BHT, PG örnekleri ile aspir+PG, BHA ve Ayçiçek+BHA örneklerinde olduğu bulunmuştur. Sentetik

antioksidanların yağın konjuge dien değerinin azaltılmasında kontrol yağları ile karşılaştırıldığında önemli derecede etkin olduğu bulunmuştur ($p<0,05$).

Çizelge 4.4’de sentetik antioksidan katkılı ve katkısız yağların shall oven hızlandırılmış test koşullarında bekletildikten sonra (60 C de 21 gün süre ile) elde edilen konjuge trien sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (Konjuge Trien Dğerei (%))

Konjuge Trien Değeri (%)	Aspir	Ayçiçek	Kanola	Pamuk
Kontrol	33 c	39,0 b	5,7 b	3 c
BHA	24,4 e	23,0 e	1,0 a	2,5 b
BHT	32,5 b	19,7 b	5,6 b	2,6 c
PG	24,4 d	20,6 c	5,4 c	2,3 d
TBHQ	26 e	35,1 d	8,0 d	4,1 c

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p<0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.4 incelendiğinde, katkısız kontrol yağları arasında en fazla oksidasyona uğrayan yağın aspir ve ayçiçek yağı olduğu (% 33 ve 39), en az oksidasyona uğrayan yağın ise kanola ve pamuk yağı (%3 ve 6) olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidan ilavesinin yağın konjugetrien değerini azaltılması yönünden en etkili antioksidanın, kanola ve pamuk yağında BHA ve PG (% 1 ve 2,3) olduğu bulunmuştur ($p<0,05$).

Çizelge 4.5.’de sentetik antioksidan katkılı ve katkısız shall oven hızlandırılmış test koşullarında bekletildikten sonra (60 C de 21 gün süre ile) elde edilen para anisidin (mg/kg yağ) sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (P-anisidin değeri, mg/kg yağ)

P-anisidin değeri (mg/kg yağ)	Aspir	Ayçiçek	Kanola	Pamuk
Kontrol	22,3 a	22,3 a	35,6 a	24,2 a
BHA	8,1c	17,6 b	6,5 d	12,6 c
BHT	11,9 b	6,7 c	21,3 b	12,7 c
PG	7,4 d	22,4 a	6,3 d	8,8 d
TBHQ	3,2 e	2,9 d	12,5 c	19,8 b

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.5 incelendiğinde, p-anisidin değerlerinin sentetik antioksidan katkısız yağlarda aspir (22,3 mg/kg yağ) ve kanola 36 mg/kg yağ arasında değiştiği bulunmuştur. Sentetik antioksidanların yağın ikincil oksidasyon ürünlerinin belirlenmesini sağlayan p-anisidin değerine yaptığı katkının önemli olduğu ve aspir ve ayçiçek yaağında TBHQ ilavesinin yağların p-anisidin değerini 3 mg/kg ‘a kanola ve apmuk yağında ise PG ‘ın p-anisidin değerinin 6 ve 9 mg/kg’a kadar azalttığı bulunmuştur. Bir başka deyişle, ayçiçek ve aspir yağında TBHQ’nün, kanola ve pamuk yağında ise PG ve BHA’nın yağların ikincil oksidasyon ürünlerini gösteren p-anisidin değerlerinin azaltılması bakımından önemli derecede etkili olduğu bulunmuştur ($p < 0,05$).

Sentetik antioksidanların özellikle TBHQ’nün yağın oksidasyonu sırasında ikincil oksidasyonun azaltılması yönünde ayçiçek, aspir ve kanola yağında etkili olduğu bulunmuştur ($p \leq 0,05$). Çalışmamıza benzer şekilde yağın oksidasyon stabilitesini arttırmada TBHQ’nün etkili olduğunu belirten pek çok çalışma mevcuttur (Marmesat ve ark., 2010, Nascimento ve ark., 2014, Robledo ve ark., 2014, Rashidi ve ark., 2016)

Çizelge 4.6.’da sentetik antioksidan katkılı ve katkısız yağ örneklerinin DPPH antioksidan aktivite sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.6. Sentetik Antioksidanların Yağların Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi (Antioksidan Aktivite % değeri)

Antioksidan aktivite (%)	Aspir	Ayçiçek	Kanola	Pamuk
Kontrol	3,5 e	3,7 d	16,8 b	8,2 b
BHA	8,8 c	24,4 a	3,4 e	9,7 a
BHT	9,9 b	11,7 c	10,7 d	6,6 c
PG	5,0 d	21,7 d	12,5 c	5,4 d
TBHQ	15,8 a	21,6 b	22,7 a	9,5 l

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.6. incelendiğinde DPPH radikalini tutma kapasitesi yönünden düşük antioksidan aktivite değerinin aspir yağı, pamuk yağı ve ayçiçek yağları olduğu sırası ile antioksidan aktivite değerlerinin sırası ile % 3,5, 3,7 ve 8 olduğu bulunmuştur. 60°C de 21 gün süre ile bekletildikten sonra, antioksidan ilavesiz aspir yağının antioksidan aktivitesinin % 24 ile BHA katkılı Ayçiçek yağı ve 16 ve 23 ile TBHQ katkılı aspir ve kanola yağı olduğu bulunmuştur ($p \leq 0,05$). Ayçiçek+BHA değerinin %24,4 değeri ile en yüksek değer olduğu tespit edilmiştir. Çalışmamıza benzer şekilde BHA ve BHT'nin antioksidan aktiviteyi arttırmada etkili olduğu bulunmuştur (Fukumoto ve Mazza, 2000).

4.2. Sentetik Antioksidanların Thermal Stabilité Üzerindeki Etkisi

Çizelge 4.7'de sentetik antioksidanların kızartma yağlarına ilave edilmesi ile kızartma sonunda toplam polar madde miktarı %25 olduğunda (TGK, Kızartma Yağları Tebliği, 2012) işlem sonlandırılmış ve bu süre saat olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.7 Sentetik antioksidan ilaveli yağların termal stabilitesi üzerine etkisi
(kızartma sırasında TPM değeri %25'e ulaştığı süre (saat))

Süre (Saat)	Aspir	Ayçiçek	Kanola	Pamuk
Kontrol	6,3	7,5	8,5	6,3
BHA	6,8	6,6	8,2	6,0
BHT	6,3	7,6	9,6	4,6
PG	8,3	6,3	9,8	7,8
TBHQ	5,5	5,2	9,6	5,7

Aynı sütundaki farklı harfler, aynı sütundaki değerler arasında $p<0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak farklılık olduğunu ifade etmektedir.

Çizelge 4.7. incelendiğinde yağlar arasında kızartma açısından en uygun yağın kanola yağı olduğu (8,5 saat), aspir ve pamuk yağlarının ise toplam polar maddenin hızla % 25 değerine 6-7 saatlik bir sürede ulaşması nedeni ile elverişli olmadığı bulunmuştur. Ayçiçek yağında sentetik antioksidanın yağın termal stabilitesine herhangi bir etkisi olmadığı hatta yağın daha kısa zamanda % 25'lik toplam polar madde miktarına ulaşılmasına neden olmuştur. Sentetik antioksidanlar arasında PG aspir yağında % 24, pamuk yağında % 16 ve kanola yağında %13 oranında TPM değerine ulaşılmasındaki geçen sürenin artışına neden olduğu bulunmuştur.

Marmesat ve ark., 2010, Ayçiçek yağında BHA, BHT, PG ve TBHQ kullanılarak yapılan kızartma işlemi sonrasında kullanılan antioksidanların yüksek sıcaklık ile birlikte en etkili antioksidanın TBHQ olduğu bulunmuştur. Çalışmamıza benzer şekilde kızartma yağında TBHQ, BHA ve BHT'nin yüksek sıcaklıkta çok zayıf antioksidan etki gösterdiğini tespit etmişlerdir (Zhang ve ark., 2003).



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; aspir, ayçiçek, kanola ve pamuk yağı 50-150 ppm optimum konstarsyon oranında ilave edilen BHA, BHT, PG ve TBHQ gibi sentetik antioksidanların ilave yağların ve kızartma yağlarının oksidasyon ve termal stabilitelerine olan etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, indiksiyon süreleri bakımından en dayanıklı yağın kanola (10 saat), en dayanıksız yağın ise aspir yağı (3,5 saat) olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidanlar arasında en etkili antioksidanın TBHQ olduğu (15,6, saat) ve TBHQ'nun kanola yağının stabilitesini %36 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. PG 130 ppm oranında yağlara ilave edildiğinde aspir yağında indüksiyon sürelerini % 34, ayçiçek yağını % 25, kanola yağını % 16, pamuk yağını % 5 oranında arttırdığı bulunmuştur. Sentetik antioksidan ilaveli yağlar 60°C de 21 gün süre ile bekletildikten sonra, belirlenen peroksit değerleri bakımından, 90 ppm oranında kullanılan TBHQ olduğu ve TBHQ katkılı aspir, kanola ve ayçiçek yağında sırasıyla 12, 20 ve 27 meq O₂/kg olduğu bulunmuştur. Oksidasyon sonunda belirlenen peroksit değerlerinin azaltılmasında TBHQ'nun önemli bir katkı yaptığı ve ayçiçek yağında BHT, PG ile aspir yağında PG, BHA ve ayçiçek yağında BHA örneklerinde sırası ile 10 ve 12 % olmasını sağladığı bulunmuştur. Sentetik antioksidanlardan özellikle PG ve BHA nın bitkisel yağların konjuge yağ asitlerinin azatılması yönünden önemli katkılar yaptığı ve oksidasyon hızını böylece yavaşlattığı bulunmuştur. Schall oven testi sonrası oksidasyonun ikincil ürünlerinin oluşumunu gösteren konjuge trien değerleri bakımından, en etkili antioksidanın, kanola ve pamuk yağında BHA ve PG (% 1 ve 2,3) olduğu bulunmuştur. Aspir ve ayçiçek yağında TBHQ ilavesinin yağların p-anisidin değerini 3 mg/kg 'a kanola ve pamuk yağında ise PG 'ın p-anisidin değerinin 6 ve 9 mg/kg'a kadar azalttığı bulunmuştur. DPPH radikalini tutma kapasitesi yönünden Ayçiçek yağında BHA ilavesi oksidasyon sonunda % 24 oranında antioksidan aktiviteyi arttırmış, aspir ve kanola yağına TBHQ ilavesi yağların DPPH radkilai

tutma kapasitesini oksdayon sonunda dahi %16 ve 23 oranında arttırdığı bulunmuştur. Kızartma yağlarının termal stabilite yönünden karşılaştırıldığında en dayanıklı yağın kanola yağı olduğu (8,5 saat) aspir ve pamuk yağlarının ise toplam polar maddenin hızla % 25 değerine 6-7 saatlik bir sürede ulaşması nedeni ile elverişli olmadığı bulunmuştur. Sentetik antioksidanlar arasında PG aspir, pamuk ve kanola yağında %13 ile 24 oranında TPM değerine ulaşılmasındaki geçen sürenin artışına neden olduğu ve termal stabiliteyi arttırdığı bulunmuştur. Sonuç olarak bitkisel yağların oksidatif ve termal stabilite bakımından en elverişli yağın kanola yağı olduğu, en etkili sentetik antioksidanın ise optimum 90 ve 130 ppm konsantrasyondaki TBHQ ve PG olduğu bulunmuştur. Sentetik antioksidanların karışımlar halinde bitkisel yağların oksidatif ve termal stabilitesini arttırma yönünden yapacağı etkilerin belirlenmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Aardt, M., Duncan, S., Long, T., Marcy, J., 2004. Effect of Antioxidants on Oxidative Stability of Edible Fats and Oils: Thermogravimetric Analysis J. Agric. Food Chem. 2004, 52, 587-591.
- Akçar, H., Gümüşkesen, A., 2012. Çeşnili Zeytinyağlarının Kalite Kriterlerinin Belirlenmesi. Gıda, 37 (6): 333-340.
- Aladedunye, F., Niehaus, K., Bednarz, H., Matthaus, B., 2014. LWT - Food Science and Technology 59, 308-319.
- Allam ve ark., S., Mohammed, Hani., 2002. Thermal Stability of Some Commercial Natural and Synthetic Antioxidants and Their Mixtures. Journal of Food Lipids 9 (2002) 277- 293.
- Amorati, R., Foti, M.C. Ve Valgimigli, L., 2013. Antioxidant Activity of Essential Oils J. Agric. Food Chem. , 61, 10835–10847
- Anonim, 2017/26. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ankara. Resmi Gazete, Sayı: 3002.
- A.O.C.S, 2009. In AOCS Official Method Cd 8-53; Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society: Champaign, IL, USA.
- A.O.C.S, 2017. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th edn., AOCS Press, Champaign, Additions and Revisions, Method Cd 18-90.
- Aranha, M., 2011. Polyphenol composition and antioxidant activity of selected medicinal herbs.VOL. 46(3) 2016: 315 – 322.
- Bakan A., Eksi A., 2011. Tübitak Mam Gıda Enstitüsü , Gıdaların Antioksidan Kapasitesinin BelirlemeYöntemleri <http://www.dunyagida.com.tr/haber.php?nid=2006> (Son Erişim Tarihi:30.07.2018)

- Bera, D., Lahiri, D., Nag ,A., 2006. Studies on a Natural Antioxidant for Stabilization of Edible Oil and Comparison with Synthetic Antioxidants. 74,542–545.
- Cacho, J., Campillo, N., Vinas, P., Cordoba, M., 2016. Determination of Synthetic Phenolic Antioxidants in Edible Oils using Microvial Insert Large Volume Injection Gas-Chromatography. Food Chemistry 200, 249–254.
- Catel, Y., Aladedunye, F., 2010. Synthesis, Radical Scavenging Activity, Protection during Storage, and Frying by Novel Antioxidants. J. Agric. Food Chem. 2010, 58, 11081–11089.
- Eken, S., 2007. Bazı Materyallerde Antioksidan Tayinleri. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 11-12.
- Frankel, E. N., 2012. Lipid Oxidation European Journal of Lipid Science and Technology ,Volume 108, Issue 6, page 532.
- Frankel, E. N., 2007. Lipid Oxidation, 3rd Edn. AOCS Press, Champaign, IL (USA), pages 128.
- Fukumoto, L., R., Mazza, G., 2000. Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds. J. Agric. Food Chem., Vol. 48, No. 8.
- Ghasemzadeh A., Hawa, Z., Jaaffar, E., Rahmat A. ve Thiyagu D., 2014. Evaluation of Bioactive Compounds, Pharmaceutical Quality, and Anticancer Activity of Curry Leaf (*Murraya koenigii* L.) Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine Volume, 873803, 8 pages. 100 (4), 1722-1727.
- Hwang, H., Moser, J., 2014. Food Additives Reducing Volatility of Antioxidants at Frying Temperature. J Am Oil Chem Soc. 91:1745–1761.
- Jennings, B. H., Akoh, C.C., 2009. Effectiveness of Natural versus Synthetic Antioxidants in a Rice Bran oil-based Structured Lipid. Food Chemistry, 114, 1456–1461.

- Keçeli, T.M. and Harp, F., 2014. The antioxidative role of olive leaves at different harvest time for olive oil stability QAS pages 149.
- Kıralan, M., 2006. Ayçiçek Yağının Oksidatif Stabilitesi Üzerine Isırgan (Urtica dioica L.), Keten (Linum usitatissimum L.), Kişniş (Coriandrum sativum L.) ve Çörekotu (Nigella sativa L.) Tohum Ekstraktlarının Etkileri. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi 25.
- Kmiecik D., Korczak J., Rudzin Ska Magdalena, G., Michalowska, A. Ve Hes M., 2009. Stabilization of Phytosterols in Rapeseed Oil by Natural Antioxidants during heating. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2009, 111, 1124–1132.
- Leopoldini, M., Russo, M., Chiodo, S., Toscano, M., 2006. Iron Chelation by the Powerful Antioxidant Flavonoid Quercetin. J.Agric Food Chem. 54, 6343–6351.
- Marmesat, S., Morales, A., Velasco, J. Ve Dobarganes M.C., 2010. Action and Rate of Natural and Synthetic Antioxidants During Frying Grasasy Aceites, 61 (4), Octubre-diciembre, 333-340, issn: 0017-3495.
- Martinez, M. L., Pencı, M.C., Ixtania, V., Ribotta, P. D., Maestri, D., 2013. Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Walnut oil under Different Storage Conditions. Food Science and Technology, 51, 44-50.
- Min, D. B., Boff, J. M., 2002. Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Food. Compr Res Food Sci Food Safety, 1, 56–72.
- Nascimeto, J., Kassandra, L., Epaminondas, S., L. S. Pontes, A., Souza ,A., Querioz N., Antonia G. Souza, 2014. Ethanolics extracts of Moringa Antioxidant effect in soybean oil by PDSC and Rancimat. J Therm Anal Calorim, 117:265–268.

- Nogi , P. S., Chauhan, A. S., Sadia, G. A, Rohipishere, Y. S., Ramtre, R. S., 2005. Antioxidant and Antibacterial Activities of Various Seabuckthorn Seed Extracts. Food Chem. 2005, 92, 119.
- Öğüt, Serdal. 2014. Doğal Antioksidanların Önemi. Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 2014; 11(1) : 25 – 30.
- Önenç, S., Açıkgoz, Z., 2005. Hayvansal Üretim. 46(1):50-55, www.zooteknidernegi.org/dergi/icerik/makale/2005_46_1_50-55.pdf (Son Erişim Tarihi:30.07.2018)
- Özyürek, M., 2005. Bazı İçeceklerin Antioksidan Aktivitelerinin Tayininde Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89.
- Pokorny, J., 2001. Yanishlieva, N. And Gordon, M. 2001. Antioxidants in food, CRC Press, USA 69-70.
- Pokorny, J., 2007. Are Natural Antioxidants Better and Safer than Synthetic Antioxidants? Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109, 629–642.
- Rashidi, L., Gholami, Z., Nanvazadeh, S., 2016. Rapid Method for Extracting and Quantifying Synthetic Antioxidants in All Edible Fats and Oils. Food Anal. Methods (2016) 9:2682–2690.
- Reda, S. Y., 2011. Evaluation of Antioxidants Stability by Thermal Analysis and its Protective Effect in Heated Edible Vegetable Oil. Cienc. Tecnol. Aliment., Campinas, 31(2): 475-480.
- Rehman, Z., 2006. Citrus Peel Extract-A Natural Source of Antioxidant Food Chemistry 99 (450–454).
- Ruiz, G., Mendez, M., Velasco, J., (2014). Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2014, 116, 1441–1450.
- Sanhueza, J., Nieto, Valenzuela, A., 2000. Thermal Stability of Some Commercial Synthetic Antioxidants. JAOCS, Vol. 77, Page no. 9.
- Sevim, D., 2011. Antioksidanlar ve Zeytinyağı. Zeytin Bilimi 1 (1) 2011, 43-47.

- Shahidi, F., 2015. Antioxidants: Principles and Applications Journal of Functional Foods, Volume 18, Part B, Pages 757–781.
- Shahidi, F. Ve Zhong Y., 2005. Antioxidants:Regulatory Status ,Bailey's Industrial Oil and Fat Products, pages 3616.
- Sharayei, P., Farhoosh, R., Poorazrang, H., Khodoparast, M., 2011. Effect of Bene Kernel Oil on the Frying Stability of Canola Oil. J Am Oil Chem Soc (2011) 88:647–654.
- Si,W., Liang,Y., Ying M.K., Chung, H.Y., Ve Chen, Z., 2012. Antioxidant Activity of Capsaicinoid in Canola Oil. J. Agric. Food Chem, 60, 6230–6234.
- TGK, 2017. Türk Gıda Kodeksi, Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği (Tebliğ 2017 /26). Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 3002.
- TGK, 2012. Kızartmada Kullanılmakta Olan Katı ve Sıvı Yağlar için Özel Hijyen Kuralları Yönetmeliği, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Resmi Gazete, Sayı: 28290.
- Uğuzlar, H., 2009. Antalya’da Yetişen Araceae arum’un Antioksidan Aktivitesi ve Toplam Fenolik Madde Tayini, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1-28, 45-49, 70-73.
- Yang, Y., Song, X., Su, 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.
- Yanishlieva, N., Marinova, E., 2001. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. Volume103, Issue11. Pages 752-767.
- Zhang, M., Wang, X., 2003. Cardiolipin is not required to maintain mitochondrial DNA stability or cell viability for Saccharomyces cerevisiae grown at elevated temperatures. J Biol Chem 278(37):35204-10.
- Zhang,Y., Yang ,L., Zu, Y., Xiaoqiang, C., Wang, F., Lui ,F., 2010. Oxidative Stability of Sunflower Oil Supplemented with Carnosic Acid Compared

- with Synthetic Antioxidants during Accelerated Storage. *Food Chemistry* 118, 656–662.
- Xing, H. Z., Wang, X., Chen, X. F., Wang, M. L., Zhao, R. S., 2015. Rapid and Highly Sensitive Analysis of Antioxidants in Edible Oils with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Prior to Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 43(3), 409-413.
- Xiu-Qin, J., Sun Yan-Yan, C., Min-Li, Y., Xiao-Gang, C., 2009. Analysis of Synthetic Antioxidants and Preservatives in Edible Vegetable Oil by HPLC/TOF-MS. *Food Chemistry* 113, 692 – 700.
- Wang, J., Wu, H., Chen, Y., Sun, Y., Yu, Y., Zhang, X., Yu, Y., 2012. Fast Analysis of Synthetic Antioxidants in Edible Vegetable Oil using Trilinear-Component Modeling of Liquid Chromatography–diode array detection data. *Journal of Chromatography A*, 1264, 63– 71.

ÖZGEÇMİŞ

14.09.1990 yılında Adana/Seyhan’da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Adana’da tamamladı. 2009 yılında Gaziantep Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümüne başlayarak 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılında Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Bitkisel Yağ Teknolojisi alanında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2014 yılında Marsa Yağ fabrikasında çalışmaya başladı. 2017 yılında evlendi ve İstanbul’a yerleşti. Aynı yıl içerisinde BİM A.Ş de çalışmaya başladı.