



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**BAZI DOĞAL VE YAPAY  
ANTİOKSİDANLARIN AYÇİÇEK YAĞINDA  
SİNERJİK KULLANIMI**

**Betül BOZYOKUŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**

**MAYIS-2019  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Betül Bozyokuş tarafından hazırlanan “Bazı Doğal ve Yapay Antioksidanların Ayçiçek Yağında Sinerjik Kullanımı” adlı tez çalışması 24/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Doç. Dr. Hasan Hüseyin KARA

.....

#### Danışman

Doç. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

.....

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur ARSLAN

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından 191319004 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Betül BOZYOKUŞ

Tarih:

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## BAZI DOĞAL VE YAPAY ANTIOKSİDANLARIN AYÇİÇEK YAĞINDA SİNERJİK KULLANIMI

Betül BOZYOKUŞ

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

2019, 71 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

Doç. Dr. Hasan Hüseyin KARA

Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur ARSLAN

Bu çalışmada, doğal kaynaklardan (zerdeçal ve patates kabuğundan) elde edilen etanolik ekstraktlar, ticari antioksidanlar ( $\alpha$ -tokoferol,  $\beta$ -karoten) ve bazı bileşikler (askorbil palmitat, sitrik asit ve lesitin) kullanılmıştır. Bu maddelerin Ayçiçek yağında antioksidan aktiviteleri tek başlarına ve farklı konsantrasyonlarda çeşitli kombinasyonlar halinde incelenmiştir. Doğal ve yapay antioksidanların ikili ve üçlü kombine kullanımının yanı sıra konsantrasyona bağlı etkilerinin sinerjik ve antagonistik etkileri de araştırılmıştır. Yapılan ön denemeler neticesinde yüksek antioksidan aktivite gösteren bileşikler ve bunların kombinasyonları oluşturulmuş, ardından peroksit değerleri, p-anisidin değeri, toplam oksidasyon değeri, indüksiyon süresi, DPPH radikal tutucu aktivite ve % sinerji oranları belirlenmiştir.

65°C'de 6 gün depolama sonucu peroksit değerleri (meq O<sub>2</sub>/kg) sonucuna göre, patates kabuğu ekstraktı (40.96) tek başına kullanıldığında, zerdeçal ekstraktına (127.67) göre daha güçlü antioksidan aktivite sergilemiştir. Patates kabuğunda bu etkinin oluşmasında polar paradoksun da payı olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber, askorbil palmitatın (25.72 meq O<sub>2</sub>/kg) incelenen tüm antioksidanlardan daha üstün antioksidan aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.  $\alpha$ -tokoferol içeren antioksidan karışımlarında başarılı sonuçlar elde edilememiştir.

Zerdeçal ekstraktının (5000 ppm) askorbil palmitat (1000 ppm) ile birlikte kullanımı çok güçlü sinerjik etki (%94.95) oluşturmuştur. Bu örnek aynı zamanda en yüksek indüksiyon süresine (7.6s) ve DPPH radikal tutucu aktiviteye (%69.8) sahiptir. Patates kabuğu ekstraktı ile oluşturulan kombinasyonlar kuvvetli antioksidan aktivite göstermiştir. Zerdeçal çeşitli fonksiyonel bileşikler içeren bir kök bitkisi olup doğal bir antioksidan olarak kabul edilen askorbil palmitat ile kombinasyonu en yüksek antioksidan aktiviteye sahiptir. Elde edilen bulgular ışığında, bir atık niteliğinde olan patates kabuğunun, lipid oksidasyona karşı etkili bir şekilde değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** askorbil palmitat, ayçiçek yağı, patates kabuğu, sinerji, zerdeçal

## ABSTRACT

### MS THESIS

## SYNERGISTIC UTILIZATION OF SOME NATURAL AND SYNTHETIC ANTIOXIDANTS IN SUNFLOWER OIL

Betül BOZYOKUŞ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN FOOD ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

2019, 72 Pages

### JURY

Doç. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU

Doç. Dr. Hasan Hüseyin KARA

Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur ARSLAN

In this study, ethanolic extracts from natural sources (turmeric and potato peel), commercial antioxidants ( $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene) and some compounds (ascorbyl palmitate, citric acid, and lecithin) were used. The antioxidant activities of these substances in sunflower oil were investigated individually and with combinations in different concentrations. The synergistic and antagonistic effects of natural and artificial antioxidants as well as their concentration-related effects were investigated. As a result of the preliminary experiments, compounds with high antioxidant activity and their combinations were formed, then peroxide values, p-anisidine value, total oxidation (TOTOX) value, induction time, DPPH radical scavenging activity and % synergy ratios were determined.

According to peroxide values (meq O<sub>2</sub> / kg) of 6 days storage at 65°C, the potato peel extract (40.96) showed stronger antioxidant activity than turmeric extract (127.67) when used alone. The polar paradox is thought to have a role on the high antioxidant activity of potato peel extract. However, ascorbyl palmitate (25.72 meq O<sub>2</sub> / kg) was found to have superior antioxidant activity than all the antioxidants studied. No successful results were obtained in the antioxidant mixtures containing  $\alpha$ -tocopherol.

Combinations with potato peel extract showed strong antioxidant activity. Turmeric is a rhizome with a variety of functional compounds, and its combination with ascorbyl palmitate, which is accepted as a natural antioxidant, exhibited strong antioxidant activity. Combination of turmeric extract (5000 ppm) with ascorbyl palmitate (1000 ppm) produced a very strong synergistic effect (94.95%). This example also has the highest induction time (7.6s) and DPPH radical scavenging activity (69.8%). Antioxidant combinations containing potato peel extract showed strong antioxidant activity. Turmeric is a plant that contains various bioactive compounds. In this study the combination of turmeric extract and ascorbyl palmitate, which is considered a natural antioxidant, has the highest antioxidant activity. In the light of the findings, we thought that potato peels which is a waste can be appreciated effectively against lipid oxidation.

**Key words:** *ascorbyl palmitate, potato peel, sunflower oil, synergy, turmeric*

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca desteğini hissettiğim, ihtiyaç duyduğum her an bana zaman ayıran, önemli görüş ve önerileriyle tezimin ortaya çıkmasında büyük katkısı olan kıymetli danışmanım Doç. Dr. Derya ARSLAN DANACIOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezi savunma jürimde yer alarak görüşlerini, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Hasan Hüseyin KARA ve Dr. Öğr. Üyesi Fatma Nur ARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana destek olan Ayşenur ACAR ve diğer tüm arkadaşlarıma destekleri için çok teşekkür ederim.

Bu çalışmanın hayata geçmesine imkan sağlayan Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinatörlüğü'ne, 191319004 nolu bu projeye verdikleri maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca elde ettiğim tüm başarılarımı borçlu olduğum, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen harika aileme tüm özverileri için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu yola girmeme ve aslında yolumu bulmama sebep olan çok değerli dostlarım Gizem ve Mehmet ÖZÇELİK'e,

Okulumda rahatlıkla ve yorulmadan ulaşmamı sağlamak için arabasını bana tahsis eden, bu süreçte fazlasıyla bana destek olan eşim Can'a ve,

Bu dönemde belki de en büyük fedakarlığı gösterip henüz bir buçuk yaşında iken kreşe başlamak durumunda kalan ve üstesinden kolayca gelen canım oğlum Mehmet Agah'a sevgilerimi sunarım.

Betül BOZYOKUŞ  
KONYA-2019

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>5</b>
2.1. Antioksidanlar ve Sinerjik İlişkileri.....	5
2.2. Zerdeçal .....	11
2.3. Patates Kabuğu .....	12
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>15</b>
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması .....	15
3.2. Ayçiçek Yağında Bulunan Antioksidan Konsantrasyonları .....	17
3.3. Örnek Hazırlama.....	22
3.4. Deneysel Çalışmada Kullanılan Yöntemler.....	22
3.4.1. Ekstraksiyon.....	22
3.4.1.1. Zerdeçal ekstraksiyonu .....	22
3.4.1.2. Patates kabuğu ekstraksiyonu .....	22
3.4.2. Analiz Yöntemleri.....	23
3.4.2.1. Schaal fırın testi .....	23
3.4.2.2. Peroksit sayısı .....	23
3.4.2.3. <i>para</i> -Anisidin değeri ( <i>p</i> -Anisidin) tayini .....	24
3.4.2.4. TOTOX (Toplam oksidasyon) değerinin hesaplanması .....	25
3.4.2.5. Oksidatif stabilite tayini (Ransimat testi) .....	25
3.4.2.6. DPPH radikal tutucu aktivite .....	25
3.4.2.7. Sinerji yüzdesi hesaplama.....	26
3.4.2.8. İstatistiksel değerlendirme .....	27
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>28</b>
4.1. Deneyin İlk Aşamasındaki Peroksit Sayısı Tayini Sonuçları .....	28
4.2. Ön Deneme Sonucu Belirlenen Örneklerin Analiz Sonuçları .....	32
4.2.1. Peroksit Sayısı Tayini Sonuçları.....	32
4.2.2. <i>p</i> -Anisidin Değeri ( <i>p</i> -AV) Sonuçları .....	38
4.2.3. TOTOX (Toplam Oksidasyon) Değeri Sonuçları.....	40

4.2.4. İndüksiyon Süresi (Ransimat) Sonuçları .....	43
4.2.5. DPPH Radikal Tutucu Aktivite Tayini Sonuçları.....	45
4.2.6. Sinerji Yüzdesi Sonuçları .....	47
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>49</b>
5.1. Sonuçlar .....	49
5.2. Öneriler .....	50
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>51</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>61</b>



## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

$\alpha$  Alfa  
 $\beta$  Beta  
 $\gamma$  Gama  
 $\delta$  Sigma  
% Yüzde  
N Normalite  
°C Santigrat derece  
ppm Parts per million  
L Litre  
mL Mililitre  
kHz KiloHertz  
kg Kilogram  
g Gram  
mg Miligram  
 $\mu$ g Mikrogram  
rpm Revolutions per minute  
meq Milieşdeğer  
s Saat  
dk Dakika  
sn Saniye

### Kısaltmalar

BHA Bütillenmiş hidroksitoluen  
BHT Bütillenmiş hidroksi anisol  
TBHQ *tert*-Bütilhidrokinon  
GRAS Generally recognized as safe  
P>0.05 İstatistiksel önem seviyesi  
ABTS 2,2-azinobis  
DPPH 2,2-difenil-1- pikrilhidrazil  
DNA Deoksiribonükleik asit  
ABD Amerika Birleşik Devletleri  
AOCS American oil Chemists' society  
TOTOX Toplamoksidasyon  
PV Peroksit değeri  
*p*-AV *para*-Anisidin değeri  
TBME *tert*-Bütilmetileter  
IP İndüksiyon periyodu  
KI Potasyum iyodür  
Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sodyum tiyosülfat

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1 Kullanılan Antioksidanların Konsantrasyonları .....	16
Çizelge 2 Deneyin ilk aşamasında oluşturulan örneklerde bulunan antioksidan oranları .....	18
Çizelge 3 Ön denemeler neticesinde düşük peroksit değeri gözlenen örneklerin içerdiği antioksidan katkı oranları.....	20
Çizelge 4 Deneyin ikinci aşamasından elde edilen sonuçlara göre oluşturulan üçlü antioksidan karışımı içeren ayçiçek yağı örnekleri.....	21
Çizelge 5 Denemenin ilk aşamasında elde edilen peroksit değeri sonuçları. ....	30
Çizelge 6 Sinerjizm yüzdesi hesaplanmış sonuçlar .....	48

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1 Örneklerin 0. gün belirlenen peroksit değerleri.....	33
Şekil 2 65°C’de 3 gün fırın testi uygulanmış örneklerin peroksit değerleri .....	35
Şekil 3 65°C’de 6 gün fırın testi uygulanmış örneklerin peroksit değerleri .....	37
Şekil 4 Oda sıcaklığında 3 ay depolanmış örneklerin <i>p</i> -anisidin değerleri .....	39
Şekil 5 Örneklerin toplam oksidasyon hesaplaması sonuçları.....	42
Şekil 6 Örneklerin 110°C’de 20m/L hava akışındaki indüksiyon süreleri. ....	44
Şekil 7 Örneklerin DPPH radikal tutucu aktivite sonuçları.....	46

## 1. GİRİŞ

Yağ ve yağ içeren gıdalar havadaki oksijenin etkisiyle oksidasyona uğrayabilirler. Oksijen, gıdanın bileşenlerine etki ederek kalitede düşmelere sebep olabilmektedir. Gıda bileşenleri ile oksijen arasında kendiliğinden meydana gelen bu olay "otooksidasyon" olarak isimlendirilmektedir. Oksidasyona sebep olan etmenlerin başında oksijen gelse de, ışık, ısı, çeşitli metaller veya yağ asidi bileşimi de reaksiyonu başlatabilir veya hızlandırabilir. Bu istenmeyen reaksiyonu önlemek veya geciktirmek için antioksidan maddeler kullanılır. Yağlarda kullanılan antioksidanlar, genel anlamda lipitlerin bozulmasına neden olan oksidatif reaksiyonları inhibe eden, böylece yağ bazlı gıda ürünlerinin kalitesini arttırıp raf ömrünü uzatmayı sağlayan herhangi bir bileşik olarak tanımlanabilmektedir (Loliger, 1990; Diaz ve ark., 2003). Lipit oksidasyonu, katı ve sıvı yağların kimyasal, duyuşal ve besinsel özelliklerinde bozulmaya bağılı değişikliklerin ana kaynağı olarak kabul edilmiştir (Marinova ve ark., 2007). Antioksidanlar, otooksidasyonun başlangıç ve yayılma aşamalarında oluşun serbest radikallere hidrojenlerini vererek yağların ve katı yağların otooksidasyonunu önlemektedirler (Taghvaei ve Jafari, 2013).

Gıda sistemlerinde kullanılan antioksidanlarda aranan başlıca nitelikler (Fennema, 1996):

- (i) Ucuz olmalı, toksik olmamalı ve düşük konsantrasyonlarda etkili olmalıdırlar.
- (ii) Yüksek kararlılık ve dayanıklılığa sahip olmalıdırlar.
- (iii) Kokusuz, tatsız ve renksiz olmalıdırlar.
- (iv) Ürüne kolay bir şekilde eklenebilmeli ve iyi bir çözünürlüğe sahip olmalıdırlar.

Antioksidanlar elde edildikleri kaynaklara göre yapay ve doğal olmak üzere ikiye ayrılır. Yapay antioksidanlar yaygın olarak fenolik gruplar içerir (Hudson and Lewis, 1983). Yapay antioksidanlar arasında askorbil palmitat, bütillenmiş hidroksianisol (BHA), bütillenmiş hidroksitolüen (BHT), propil gallat (PG), *tert*-bütihidrokinon (TBHQ), sitrik asit bulunur. Şelat ajanı olarak kullanılan sitrik asit hariç, bu antioksidanların tümü serbest radikalleri söndürerek işlev görmektedir. Yapay antioksidanların üstün etkinliği ve yüksek kararlılığına rağmen kullanımlarının güvenilirliği konusunda artan endişeler bulunmaktadır. Bu nedenle yapay antioksidanların "daha güvenli bir doğal" antioksidan ile ikamesi günümüzde giderek

daha fazla kabul görmektedir. Ayrıca, son yıllarda yapılan çalışmalar, yapay antioksidan maddelerin, kanser dahil birçok sağlık riskine sebep olabileceğini ortaya koymaktadır (Prior, 2004). Bu nedenle, Japonya, Kanada ve Avrupa'da gıda uygulamalarında en güçlü yapay antioksidan olarak bilinen TBHQ bulunmaz. Benzer şekilde, BHA genel olarak güvenli bileşikler listesinden (GRAS) çıkarılmıştır (Goli ve ark., 2005). Bu güvenlik kaygıları nedeniyle, gıda bilimcileri arasında, bu yapay antioksidanları, genellikle daha güvenli olması beklenen doğal olanlarla değiştirmeye yönelik artan bir eğilim vardır (Yanishlieva ve Marinova, 2001).

Doğal antioksidanların kaynakları baharatlar, şifalı bitkiler, çaylar, yağlar, tohumlar, tahıllar, kakao kabuğu, meyveler, sebzeler, enzimler, proteinlerdir. Araştırmacılar, askorbik asit, tokoferoller ve karotenoidlerin yanı sıra, flavonoidler (kersetin, kaemferol, mirisetin), kateşinler veya fenoller (karnosol, rosmanol, rosamaridifenol) ve fenolik asitler (karnosik asit, rosmarinik asit) gibi çeşitli antioksidanları içeren bitki ekstraktlarına yoğunlaşmaktadır (Frankel, 1996, Nawar, 2005).

Oksidasyon işlemi karmaşık bir mekanizmadır, oluşabilecek tüm aşamalar ve durumlar için tek bir antioksidan her zaman yeterince etkili olmayabilir. Bu nedenle, antioksidanların sinerjik etki yarattığı antioksidan kombinasyonlarını kullanılarak daha başarılı sonuçlar elde edilebilmektedir (Rosetto ve ark., 2002; Judde ve ark., 2003; Jaswir ve ark., 2004). Antioksidanların oksidasyon sırasında birbirlerini güçlendirmelerinden kaynaklanan pozitif etkiye "sinerjizm" adı verilir. İki antioksidan birleştirildiğinde oluşan sinerjizmin etkisi, ikisinin tekil etkilerinin toplamından istatistiksel olarak anlamlı derecede daha büyük olmalıdır. Askorbil palmitat, fosfolipitler veya organik asitler, bitkisel yağlarda bulunan antioksidanların etkisini güçlendirmede faydalı bulunmuştur. Çoklu doymamış yağların çoğuna, rafinasyonun koku giderme aşamasında fosforik, sitrik veya diğer çok değerlikli asitler eklenir, böylece bazı sinerjik antioksidanlar işlenmiş yağlarda bulunmaktadır (Yanishlieva ve Marinova, 2001).

Ayçiçeği, Avrupa'da en fazla yetiştirilen yağlı tohum bitkisidir. Ayçiçek yağı beslenmede yaygın olarak kullanılmaktadır ve esansiyel yağ asidi olan linoleik asit kaynağı olarak oldukça beğenilmektedir. Diğer doymamış yağlar gibi, sadece salatalar için değil aynı zamanda kızartma ve margarin üretimi için de kullanılmaktadır (Yanishlieva ve Marinova, 2001). Ayçiçek yağı kızartma amacıyla yüksek sıcaklıklarda kullanıldığında, zararlı etkiler ortaya çıkabilmektedir. Bu etkileri bazı araştırmacılar

şöyle açıklamışlardır. Yüksek ısıya maruz kaldığında, antibesinsel özelliklere sahip enzim inhibitörleri (Ruiz-Gutierrez ve Muiana, 1992) ve E vitamini gibi antioksidan vitamilerin kaybı ile karşılaşılabilir (Sheely ve ark., 1994). Ayrıca, oksitlenmiş lipitler, membran makromoleküllerinin peroksidasyonunu arttırır (Hayam ve ark., 1997), böylece mutajenisite (Hageman ve ark., 1988), genotoksisite (Kitts, 1996) ve anjiyotoksisiteye (Addis, 1986) sebep olabilmektedir. Bu hücrel sapmalar ile, okside olmuş yağların büyüme geriliğine (Saito ve ark., 1981), kalın bağırsak kanserine (Yang ve ark., 1998) ve üreme bozukluklarına (Isong ve ark., 1997) sebep olabileceği anlaşılmaktadır.

Zerdeçal (*Curcuma longa* L.) Çin ve Hindistan'da yaygın olarak yetişen tıbbi bir bitkidir. Zerdeçaldan, suda çözünür peptid turmerin ve lipitte çözünür kurkumin izole edilmiştir ve her ikisinin de antioksidan aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir. Kurkumin, temel olarak güçlü sarımsı rengi nedeniyle gıda renklendirme ajanı olarak kullanılır. Protein (% 6.3), yağ (% 5.1), mineraller (% 3.5), karbonhidratlar (% 69.4) ve nem (% 13.1) içerir. Kök sapın buharla damıtılmasıyla elde edilen uçucu yağ (% 5.8), bir felandren (% 1), sabinen (% 0.6), sineol (% 1), borneol (% 0.5), zingiberen (% 25) ve seskiterpine (% 53) sahiptir. İçeriğinde kurkuminoidler adı verilen ve kimyasal olarak kurkuminden türemiş bir grup fenolik madde bulundurmaktadır. Kurkumin, [1,7-bis (4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-heptadien-3,5-dion], zerdeçaldan ekstrakte edilen biyolojik olarak aktif polifenolik bileşikten biridir (Basniwal ve ark., 2011). Kurkumin, antioksidan etkinliği sebebiyle, antimutajen ve antikanserojen özellikler sergilemektedir (Nagabushan ve ark., 1981; Suodamini ve Kuttan, 1989). Ayrıca antioksidan, antitümör ve sitotoksik özellikleri nedeniyle son yıllarda birçok çalışmaya konu olmuştur (Aniesrani ve ark., 2015). Zerdeçal (*Curcuma longa* L.)'den izole edilen bileşenlerin güçlü bir antioksidan etki gösterdiği ve lipit oksidasyonu üzerinde oldukça önemli olduğu ve lipit oksidasyonunu önlemede E vitamininden daha etkili olduğu bildirilmiştir (Jayaprakasha ve ark., 2005).

Sebzelerden ve meyvelerden gıda ürünlerinin üretimi sırasında, kabukları, dış yaprakları ve kekleri gibi çok yüksek miktarda atık ortaya çıkmaktadır (Mahdaly ve ark., 2010). Bu malzemelerin imha edilmesi, israf konusu bu kadar gündemde iken bir sorunu da beraberinde getirmektedir. "Bu atıklar nasıl değerlendirilebilir?" Atıkların gıda katkı maddeleri veya besin değeri yüksek takviyelerin üretimi için yan ürünler olarak kullanılmasına olan ilgi artmıştır, çünkü bu biyoaktifler kıymetli ürünlerdir ve geri kazanılmaları ekonomik olarak cezbedicidir (Vasso ve Constantina, 2007). Patates, gıda atıklarının en büyük kaynaklarından ve en popüler sebzelerdendir. Tüketime

artmasıyla ortaya çıkan patates kabuğu miktarı da hızla artmaktadır. Patates kabuğu, patates işleme tesislerinde değersiz bir atıktır. Patates soyma işleminin neden olduğu kayıp miktarı uygulanan prosedüre bağlı olarak %14-15 aralığındadır (Schieber ve ark., 2001).

Fenoller, doğal antioksidanların en önemli gruplarından biridir (Artajo, Romero, Morello ve Motilva, 2006). Yalnızca bitki kökenli maddelerde bulunurlar ve gıdanın kolayca oksitlenebilen bileşenlerini oksidasyondan korudukları bilinmektedir. Polifenoller serbest radikal temizleme aktivitesi için ideal yapısal kimyaya sahiptir ve bunların *in vitro* olarak tokoferollerden ve askorbattan daha etkili antioksidanlar olduğu gösterilmiştir (Rice-Evans ve ark., 1997). Mohdaly ve ark. (2010b), patates kabukları ve şeker pancarı hamurunun metanol ekstraktının fenolik bileşikler için en yüksek ekstraksiyon kabiliyetini sergilediğini, ayrıca kullanılan üç deney modelinde (ABTS, DPPH,  $\beta$ -karoten-linoleik asit sistemi) en güçlü antioksidan kapasiteyi gösterdiğini bildirmiştir.

Günümüzde beslenme bilincinin artması nedeniyle yapay antioksidanların yerine doğal antioksidanlar tercih edilir hale gelmiştir. Kaynak araştırmasında da bahsedildiği üzere, doğal antioksidanların kapasitelerini ve sinerjik ilişkilerini farklı ortamlarda ve farklı metotlarla inceleyen pek çok çalışma bulunmaktadır. Ayçiçek yağı, dünyada yaygın kullanılan ve en ucuz bitkisel yağlardan biri olmasına karşın, termal stabilitesi orta seviyelerdedir. Bu çalışmada, yağın stabilitesini artırmak amacıyla, güvenli olarak bilinen antioksidanlar ( $\alpha$ - tokoferol,  $\beta$ -karoten ve askorbil palmitat) ve sinerji gösteren bazı katkılar (sitrik asit, lesitin) kullanılmıştır. Ayrıca bu antioksidanların doğal ekstraktlar (zerdeçal, patates kabuğu) ile sinerjik ilişkileri ortaya konulmuş, ayçiçek yağının oksidatif ve termal stabilitesine etkileri incelenmiştir. Zerdeçal, son yıllarda fazlaca ismi geçen ve yağda çözünebilen kurkumin maddesini içeren bir kök bitkisidir. Patates kabuğundan elde edilen antioksidan maddeler ise, atıkların değerlendirilmesi hususunda yüksek fayda sağlayacaktır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Antioksidanlar ve Sinerjik İlişkileri

Geçtiğimiz yirmibeş yıl içinde, yenilebilir yağlarda doğal bitki ekstraktlarını kullanan birçok araştırma, yapay gıda katkı maddelerinin kullanımını en aza indirmeye ya da önleme eğilimi nedeniyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, yeşil çay, susam gibi pek çok doğal antioksidan denenmiştir ancak, yağlarda uygun bir antioksidan için en önemli gerekliliklerden biri, ısı işlem sırasındaki termal stabilite ve yağın çeşididir. Doğal katkı maddelerinin çoğunun, farklı yemeklik yağlarda yapay olanlardan daha fazla antioksidan aktivite ve termal kararlılığa sahip olduğu bildirilmiştir (Taghvaei ve Jafari, 2015).

Çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu genellikle yapay antioksidanların ilave edilmesi ile kontrol altına alınmaktadır. Ancak birçok ülkede yapay antioksidanların sağlık üzerine çeşitli zararlı etkilerinin anlaşılması üzerine kullanımı kısıtlanmış veya yasaklanmıştır. Nitekim yapay antioksidanlar nükleik asit bağlarında mutajenik etki ve kanser oluşumunu tetikleyen sitotoksik etkileri ile DNA'ya zarar verebilmektedir. Ayrıca yapay antioksidanların uçuculuğunun yüksek olması ısı işlem sırasında miktarlarının azalmasına neden olmaktadır. Yapay antioksidanlara alternatif olarak doğal bitki ekstraktları, uçucu yağlar ve saflaştırılmış bileşenler oksidasyonu önlemek amacıyla farklı yağlarda denenmiştir (Taghvaei ve Jafari, 2015).

Bu çalışmada,  $\alpha$ - tokoferol,  $\beta$ -karoten, sitrik asit, askorbil palmitat, lesitin gibi yapay antioksidanların patates kabuğu ve zerdeçaldan elde edilen ekstraktlarla oluşturduğu sinerjik ilişkiler ve bunların antioksidan aktiviteleri incelenmiştir.

Tokoferoller en yaygın kullanılan doğal antioksidanlardır (Kamal-Eldin ve Appelqvist, 1996). Diğer antioksidanlarla birlikte kullanıldığında çok daha etkili oldukları bildirilmiştir (Bandarra ve ark.,1999; Judde ve ark., 2003; Pedrielli ve Skibsted, 2002). Tokoferoller sarımsı yağlardır, yağda çözünürler, oksitlenmeye karşı duyarlıdırlar, oksijensiz ısıya 200°C'ye kadar dayanırlar, ultraviyole ışıkta parçalanırlar. Bir vitamin olarak doğada en yaygın şekilde bulunan ve en büyük biyolojik aktiviteye sahip olan tokoferol,  $\alpha$ -tokoferoldür. Frankel (1995)'e göre,  $\alpha$ -tokoferol yağ ve yağ içeren gıdaların aroma tutma özelliğinin belirleyici faktörü olan uçucu maddelerin oluşumu açısından bir antioksidan olarak rol oynamaktadır. Yağ bazlı gıdalarda en sık kullanılan doğal antioksidanlardan biri  $\alpha$ -tokoferoldür. Ayrıca,  $\alpha$ -tokoferolün,

antioksidan olarak kullanılan karoten ve askorbik asidi koruyarak antioksidan etkiyi arttırdığı bilinmektedir. Fenolik bileşikler, tokoferollerin stabilizatörleri olarak hareket ederler. Stabilize tokoferoller, karotenoidleri koruyarak yeniden kullanılabilir hale getirirler (Hasiewicz-Derkacz ve ark., 2015). Bununla birlikte, diğer koşullar altında bir tokoferoksil radikalleri karotenoidler tarafından geri dönüştürülmüştür (Edge ve ark., 1998). Ayrıca literatürde tokoferoller ve karotenoidler arasındaki *in vivo* sinerjik etkiler de bildirilmiştir (Fuhrman ve ark., 2000). Mortensen ve ark. (1997), karotenoidlerin radikal katyonlar üretmek için C vitamini ile reaksiyona girdiğini ve bu durumun, karotenoidlerin rejenerasyonu ile sonuçlandığını ileri sürmüşlerdir.

Karotenoidler, birçok meyve, sebze ve çiçekte sarıdan turuncu-kırmızıya doğru renklerde olup, bazıları da öncül A vitamini aktivitesine sahip olduğu bilinen doğal pigmentlerin bir sınıfıdır (Edge ve ark., 1997; Etoh ve ark., 2000; Grobush ve ark., 2000; Ribayamercado ve ark., 2000). Karotenler, karotenoidlerin tamamen hidrokarbonlardan oluşan alt birimidir. Karotenoidler, serbest radikalleri hem *in vitro* hem de *in vivo* olarak temizleyip deaktive etmektedirler (Tessa ve ark., 1995; Kiokias ve Gordon, 2003; Bub ve ark., 2000; Matos ve ark., 2000). En bilinen karoten olan,  $\beta$ -karoten, zincir kırıcı bir antioksidan olarak önemli ölçüde dikkat çekmektedir (Pryor ve ark., 2000). Primer antioksidanlarla ilişkili karakteristik yapısal özelliklere sahip olmamasına rağmen, serbest radikallerle etkileşimi gayet iyi bilinmektedir (Mortensen ve Skibsted, 1997; Boileau ve ark., 1999). Burton ve Ingold (1984),  $\beta$ -karotenin zincir kırıcı bir antioksidan olarak rol aldığı mekanizmaları inceleyen ilk araştırmacılarıdır. Bradley ve Min (1992)'e göre, doymamış yağ asitlerince zengin gıdalara karotenoidlerin eklenmesi raf ömrünü artırmaktadır. Ancak burada gıdada kullanılan karotenoid konsantrasyonunun önemi ortaya çıkmaktadır. Lominsky ve ark. (1997), karotenoidlerin, lipid otooksidasyonu inhibe etmekle kalmadığı, aynı zamanda yüksek karotenoid konsantrasyonlarında prooksidan karakteri gösterdiği sonucuna varmışlardır. Karotenoidler başka antioksidanlar (tokoferoller ve askorbik asit) varlığında, yeterince yüksek konsantrasyonda antioksidan karakterde iken, diğer katkı maddelerinin yokluğunda prooksidan bir karakter sergileyebilmektedir (Palozza, 1998). Kiokias (2002), 30°C'de ayçiçek yağının otooksidasyonu sırasında, çeşitli karotenoidlerin uçucu aldehitlerin üretimini güçlü bir şekilde inhibe ettiğini, ancak oksidasyonun erken aşamasında hidroperoksit oluşumuna karşı herhangi bir etki göstermediğini bildirmiştir. Kiokias ve Gordon (2003), suda çözünür karotenoid olan norbiksinin, antioksidan özellik taşımayan diğer yağda çözünebilir karotenoidlerin aksine zeytin yağının ısı ile

hızlandırılmış otooksidasyonunu (60°C) önlediğini gözlemlemiştir. Kiokias ve ark. (2009a), doğal karotenoid ekstraktlarının, ayçiçek yağı-su emülsiyonlarının otoksidatif bozulmasına karşı aktivitesini, birincil (lipit hidroperoksitleri) ve ikincil (istenmeyen uçucu maddeler) oksidasyon ürünleri açısından incelemiştir. 2 g/L konsantrasyonunda, karotenoidler hidroperoksitlerin üretimini engellememiş, ancak 30°C'de depolanma sırasında uçucu aldehid oluşumunu önemli ölçüde geciktirmiştir.

Lesitin, fosfolipit, glikolipit ve trigliserit karışımı olan doğal bir yüzey aktif maddedir. Moleküler yapısı nedeniyle hem hidrofilik hem de lipofilik özelliğe sahip olan lesitin gıda ve ilaç sanayinde en yaygın kullanılan emülgatörlerden biridir. Lesitin, kullanıldığı ürünlerde metaller ile kompleks oluşturarak onları inaktif hale getirdiğinden dolayı otooksidasyonu engelleyici olarak da görev yapmaktadır (Saldamlı, 1985). Lesitinlerin antioksidan etkisi, yağ asidi bileşimi ve tokoferol içeriğinde değişiklik gösteren çeşitli yağlar ve yağlar üzerinde test edilmiştir. Standart lesitinler, hacimce % 1 seviyesinde eklendiklerinde oksidasyona karşı iyi bir koruyucu etki sergilemiştir. Bu etkinin, test edilen lesitinlerin fosfolipit içeriğine ve test edilen yağların yağ asidi kompozisyonuna bağlı olduğu gözlenmiştir. Lesitin ana antioksidan mekanizması, amino-alkol fosfolipitleri ve  $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferoller arasındaki sinerjik bir etkiden kaynaklanmaktadır. Özellikle test edilen yağ linoleik asit bakımından zengin olduğunda,  $\alpha$ -tokoferollerle sinerjik ilişki gözlenmemiştir. Bu nedenle lesitinlerin antioksidan koruması, ayçiçek yağı için geçerli değildir (Jude ve ark., 2003). Fenolik antioksidanların bitkisel yağlara eklenmesi kısmi bir antioksidan aktivite gösterdiğinden dolayı, etkinliği artırmak için sinerjik bir antioksidan eklenmesi tavsiye edilmektedir (Hras ve ark., 2000).

Askorbil palmitat, beyaz veya sarı kristal bir tozdur ve turunçgil kokusundadır (Dziezak, 1986; Dinçer, 1987). Gıdalarda yaygın olarak bulunan, askorbik asidin yapay olarak türetilmiş, yağda çözünebilen esteridir. Cort'a (1974) göre ransidite üzerine %0.01'lik seviyesinin inhibitör etkisi, %0.02'lik BHA ve BHT'den daha fazladır. Diğer antioksidanlarla birlikte uygun kullanımı bitkisel kızartmalık yağları stabilize etmektedir (Dziezak, 1986). Suda çok az çözünen bu madde (0.00018 g/100 mL), yağlarda daha fazla çözünmekte (Hindistan cevizi yağı 0.12 g/100 mL, yerfıstığı, ayçiçek yağı ve zeytinyağında 0.03 g/100 mL) ve etanolde ise oda sıcaklığında çok az çözünmektedir (12.5 g/100 mL). Yağ asitleri ile askorbik asidin esterifikasyonu askorbil palmitatı daha az polar hale getirir ve yağda çözünme kabiliyetini artırır. Askorbil palmitat vücutta palmitik asit ve askorbik aside hidroliz olabildiğinden, “doğal” bir

antioksidan olarak kabul edilmektedir (Dziezak, 1986, Yanishleva ve Marinova, 2001). Askorbil palmitat, ayçiçek yağında tek başına etkili bir antioksidan aktivite gösterebilmektedir (Pongracz, 1973).

Sitrik asit, yaygın ve etkili şelat olup geniş bir kullanım alanı vardır. Antioksidanlarla birlikte kullanıldığında onların etkisini artıran bir sinerjiktir. Katı ve sıvı yağlar ve yağ içeren gıdalarda metal iyonlarını bağlayarak oksidasyonun önlenmesine yardımcı olmaktadır (Dziezak, 1986). Sitrik asit, oksidatif bozulmanın geciktirilmesinde çok etkilidir. Yağ içeren yiyeceklerde bulunur ve yaygın olarak deodorizasyondan sonra bitkisel yağlara eklenirler (Gordon, 1990). Targan ve ark. (2008), ayçiçek yağının raf ömrünün uzatılmasında sitrik asit ile fosforik asidin antioksidan etkisini incelemiştir. 1 ile 1000 ppm aralığındaki konsantrasyonlarda asitler ilave edildikten sonra, 11 hafta boyunca peroksit değerleri ve serbest yağ asidi değerleri ölçülmüş, yağa eklenmesi gereken optimum sitrik asit oranının 10-50 ppm aralığında olması gerektiğini, fosforik asidin ise gıda maddelerinde antioksidan olarak kullanılamayacağını tespit etmişlerdir.

Doğal antioksidanların, Ayçiçeği yağının oksidatif stabilitesinin artırılmasındaki sinerjik etkileri daha önce bildirilmiştir (Hras ve ark., 2000; Upadhyay ve Mishra 2015). Bu çalışmalar, sinerjik ve antagonistik etkilerin tanımlanmasında etkili antioksidan konsantrasyonunun önemini açıkça vurgulamıştır. Ancak, doğal antioksidanların antagonistik etkisini de gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Hopia ve ark. 1996; Hras ve ark. 2000). Bu nedenler bitkisel yağların ve yağ bazlı ürünlerin oksidatif stabilitesini önemli ölçüde artırabilen doğal antioksidan karışımlarının uygulanmasında optimum konsantrasyonunu belirlemek çok önemlidir.

Chia yağı yüksek oranda çoklu doymamış yağ asitleri bulundurduğundan, oksidatif stabilitesi düşük ve raf ömrü kısadır. Bodoira ve ark. (2017), Chia yağına doğal antioksidanları aşağıdaki miktarlarda ilave ederek depolamışlardır (floresan ışıkta (800 Lux) ve karanlıkta, oda sıcaklığında, 300 gün):

Askorbil Palmitat (50 ppm) + Tokoferol (700 ppm)

Biberiye (8000 ppm) + Sitrik asit (100 ppm)

Biberiye (8000 ppm) + Askorbil palmitat (200 ppm)

Biberiye (8000 ppm) + Tokoferol (200 ppm)

Askorbil palmitat ve tokoferol kombinasyonu (50:50), karanlıkta yağın raf ömrünü artırmış, en az 300 depolama gününe kadar kabul edilebilir bir kaliteyi korumuş ve en sık kullanılan yapay antioksidan olan TBHQ'dan daha fazla antioksidan etki

göstermiştir. Ayrıca askorbil palmitat (300 ppm) ve tokoferol (300 ppm) %141 sinerji göstermiştir.

Hras ve ark., (2000), biberiye ekstraktı (ağırlıkça %0.02),  $\alpha$ -tokoferol (ağırlıkça %0.01), askorbil palmitat (ağırlıkça %0.01) ve sitrik asidin (ağırlıkça %0.01) antioksidan aktivitelerini 60°C'de 11 gün depolanan ayçiçek yağında incelemiştir. Bunların arasında biberiye ekstraktının en iyi antioksidan etkinliği sergilediği peroksit ve anisidin değer ölçümleriyle belirlenmiştir.  $\alpha$ -tokoferol, test edilen koşullarda ayçiçek yağının stabilitesi üzerinde prooksidatif bir etki göstermiştir. Aynı çalışmada,  $\alpha$ -tokoferol, askorbil palmitat ve sitrik asidin biberiye ekstraktı üzerindeki sinerjik etkileri de araştırılmıştır (ağırlıkça %0.02 biberiye ekstaktına, ayrı ayrı ağırlıkça %0.01  $\alpha$ -tokoferol, askorbil palmitat ve sitrik asit). Sitrik asit ve özellikle askorbil palmitat ile birleştirildiğinde, biberiye ekstraktı ilave bir antioksidan etki gösterirken,  $\alpha$ -tokoferol ile karışım halinde negatif bir sinerjizm gözlenmiştir.

Ahn ve ark. (2008) fenolik ekstraktların kombine halde kullanılmasının tek başına kullanılmasına göre oksidasyonu daha fazla engellediğini raporlamışlardır. Upadhyay ve Mishra (2016), adaçayı ekstraktı ve askorbil palmitatın çeşitli oranlarda kombinasyonlarını ayçiçek yağında birleştirmiştir. Yapılan analizler “principle component analysis-response surface methodology” (PCA-RSM) yaklaşımıyla değerlendirilmiş ve 25°C’de 320 günlük raf ömrü dikkate alındığında en iyi antioksidan konsantrasyonları 1289.19 ppm adaçayı ekstraktı ve 218.06 ppm askorbil palmitat kombinasyonu olmuştur.

Youdim ve ark. (1999), çuha çiçeği yağında kekik ekstraktı,  $\alpha$ -tokoferol ve askorbil palmitatın antioksidan aktivitesini incelemiştir. Çalışmada her antioksidanın 25, 50, 75 ve 100 mg içeren örnekleri hazırlanmış (250, 500, 750 ve 1000 ppm konsantrasyonlarda) ve bu örnekler yedi gün boyunca 50°C’de depolanarak peroksit değerleri ölçülmüştür. Çalışma sonucunda, 250-750 ppm aralığında en yüksek korumayı sağlayan antioksidan  $\alpha$ -tokoferol olmuştur.  $\alpha$ -Tokoferölü sırasıyla kekik yağı ve askorbil palmitat takip etmiştir. 1000 ppm konsantrasyonda en yüksek inhibisyon yeteneği gösteren antioksidan kekik yağı olmuştur. Çünkü askorbil palmitat ve  $\alpha$ -tokoferol, 1000 ppm konsantrasyonda prooksidan hale gelmiştir.

Antioksidan içermeyen tereyağı triaçilgliserollerine,  $\alpha$ -tokoferol,  $\beta$ -karoten ve askorbil palmitat ayrı ayrı ve farklı kombinasyonlarda ilave edilmiştir. Antioksidanların en etkili dozajlarını belirlemek için 60°C’de hızlandırılmış bir fırın oksidasyon testi (Schall oven test) yapılmıştır. Tek başına eklenen antioksidanlar arasında, en yüksek

antioksidan etkiye sahip olanın 50 µg/g konsantrasyonunda α-tokoferol olduğu bulunmuştur. Bununla beraber, antioksidanlar arasındaki olası sinerjizmi belirlemek için, 50 µg/g α-tokoferol, 5 µg/g β-karoten ve 50 µg/g askorbil palmitat tereyağı triaçilgliserollerine ikili veya üçlü kombinasyonlar halinde ilave edilmiştir. Bu antioksidanların üçlü kombinasyonları, oksidasyonun geciktirilmesinde, α-tokoferol+β-karoten ve α-tokoferol+askorbil palmitat ikili karışımlarından daha etkili olmuştur. Bununla birlikte, β-karoten ve askorbil palmitat tek başına veya ikili kombinasyon halinde kullanıldığında, prooksidan etki de gözlenmiştir (Karabulut, 2010).

Hamilton ve ark. (1998)'de yaptıkları çalışmada α-, γ/δ, ve δ-tokoferolün farklı konsantrasyonlarda (%0.2-2.0) tek başlarına ve askorbil palmitat (%0.1) ve lesitin (%0.5) ile kombine haldeki antioksidan aktiviteleri, balık yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkileri incelenmiştir. 20°C'de depolanan balık yağının peroksit değerleri ölçülerek kötü tat oluşumu ve stabilite takip edilmiştir. Çalışma sonucunda, özellikle %2'lik konsantrasyonda tokoferol içeren balık yağlarında, koruyucu etki sıralaması  $\delta > \gamma / \delta > \alpha$  şeklinde olmuştur. Örneklerden askorbil palmitat-lesitin, lesitin-γ-tokoferol ve lesitin-δ-tokoferolün ikili kombinasyonları, peroksidasyonun geciktirilmesinde güçlü bir sinerji oluşturmuştur. Lesitin sinerjik etkinin yanında fiziksel özelliklerde de koruyucu etki göstermiştir. Üçlü antioksidan karışımı (%2 δ-tokoferol, %0.1 askorbil palmitat ve %0.5 lesitin) içeren balık yağı, otooksidasyona karşı en büyük korumayı sağlamıştır.

Araştırmacılar, askorbil palmitat-lesitin ve tokoferol-lesitin ikili karışımlarının oksidasyonun geciktirilmesinde kuvvetle sinerjik olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu antioksidanların üçlü karışımları ise, otooksidasyona karşı en büyük korumayı sağlamıştır. %2 tokoferol, %0.1 askorbil palmitat ve %0.5 lesitin ile rafine balık yağı, altı ay boyunca 20°C'de önemli peroksidasyon göstermemiştir (Hamilton ve ark., 1998).

Fosfolipitler, L-askorbik asit ve tokoferol karışımları ele alındığında, L-askorbik asit ve tokoferil semikinon radikallerinin sinerjik reaksiyonundan dolayı antioksidatif etki artmaktadır. Ek olarak, fosfatidilenolanin ve fosfatidilserin, tokorefoleri rejenere eder (Doert ve ark., 2012).

Ahn ve ark. (2008) fenolik ekstraktların kombine halde kullanılmasının tek başına kullanılmasına göre oksidasyonu daha fazla engellediğini rapor etmiştir. Fosfolipitler, L-askorbik asit ve tokoferol karışımları ele alındığında, L-askorbik asit ve tokoferil semikinon radikallerinin sinerjik reaksiyonundan dolayı antioksidatif etki artar.

Fosfolipitler, yağlarda bulunan fenolik antioksidanlarla sinerjiktir. Kläui (1976), bazı antioksidan karışımlarının (100 ppm  $\alpha$ -tokoferol + 500 ppm askorbil palmitat + 500 ppm lesitin ve 100 ppm  $\alpha$ -tokoferol

+ 500 ppm askorbil palmitat + 500 ppm lesitin +100 ppm oktil gallat) yerfistığı, ayçiçeği, soya fasulyesi ve kolza yağlarında etkili olduğunu, bu yağların oda sıcaklığında da, 150°C'ye ısıtıldığında da bu etkinin devam ettiğini bildirmiştir.

Araştırmacılar, askorbil palmitat-lesitin ve tokoferol-lesitin ikili karışımlarının oksidasyonun geciktirilmesinde kuvvetle sinerjik olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu antioksidanların üçlü karışımları ise, otooksidasyona karşı en büyük korumayı sağlamıştır. %2 tokoferol, %0.1 askorbil palmitat ve %0.5 lesitin ile rafine balık yağı, altı ay boyunca 20°C'de önemli peroksidasyon göstermemiştir (Hamilton ve ark., 1998).

Yapılan literatür araştırmasında, antioksidan olarak en fazla  $\alpha$ -tokoferol üzerinde çalışma yapılmıştır.  $\alpha$ -Tokoferolün askorbil palmitat, sitrik asit, lesitin ve bitkisel ekstraktlarla (biberiye, adaçayı, kekik, mercanköşk) sinerjik ilişkileri incelenmiştir. Patates kabuğu ekstraktını antioksidan olarak kullanan çalışmalarda, genellikle kafeik asit izole edilmiş, direkt yağa eklenerek incelenmiştir. Patates kabuğunun antioksidan aktivitesine dair yalnızca 5 çalışma bulunmuştur (Kanatt ve ark., 2005; Mohdaly ve ark., 2009; Mohdaly ve ark., 2010; Rehman ve ark., 2003; Rowayshed ve ark., 2015). Genellikle bitkilerin ekstrakt halinde kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmada da bitkisel kaynaklar ekstrakt haline getirilerek sinerji oluşturabilecek antioksidan kaynakları ile birlikte kullanılmıştır. Toplamda yedi farklı katkı maddesi kullanılarak ayçiçek yağının oksidatif ve termal dayanıklılığı ölçülmüştür. Ayrıca bu antioksidanlar tek başlarına ve çeşitli karışımlar halinde, farklı konsantrasyonlarda ayçiçek yağına ilave edilmiştir. Böylece koruyuculuğun hangi oranlarda daha yüksek olacağı belirlenmiştir.

## 2.2. Zerdeçal

Zerdeçalda bulunan kurkumin (diferuloilmetan) (%3-4) bitkiye has sarı rengini vermektedir ve kurkumin I (%94), kurkumin II (%6) ve kurkumin III (%0.3) içerir. Kurkuminoidler, renklendirici, lezzet verici ve gıda koruyucu olarak kullanılan bir gıda katkı maddesidir (Kong ve ark., 2009). Kurkuminin demetoksi ve bisdemetoksi türevleri de izole edilmiştir. Kurkumin ilk olarak 1815'te izole edilmiştir ve kimyasal yapısı 1973'te Roughley ve Whiting tarafından belirlenmiştir. 176-177°C de erime noktasına

sahip olup; alkali ile kırmızımsı kahverengi bir tuz oluşturmakta ve etanol, alkali, keton, asetik asit ve kloroformda çözünmektedir (Roughley ve Whitening, 1973; Kapoor, 1990; Vopel ve ark., 1990; Ruby ve ark., 1995).

Öğütülmüş fındık yağlarında %0.5-1.0 oranlarında zerdeçal ekstraktı ilavesinin, hızlandırılmış stabilite testleri sırasında peroksit oluşumunu önemli ölçüde azalttığı ve zerdeçal ilavesinin yağların raf ömrünü arttırdığı gösterilmiştir (Rimpler ve ark., 1970). Zerdeçaldan izole edilen sulu ve alkollü ekstraktların antioksidan aktivitelerinde butillenmiş hidroksi anisol (BHT) kadar etkili olduğu bildirilmiştir (Shalini ve ark., 1987).

Zerdeçalın antioksidan etkisinin yüksek olduğunu bildiren birçok çalışma mevcut olsa da, bunun yağda etkinliğini inceleyen çalışma yeterince bulunmamaktadır. Bu çalışma, kurkuminin tek başına veya başka antioksidan kaynakları ile çeşitli oranlarda karışımının yağdaki etkinliğini gösteren bir kaynaktır.

### **2.3. Patates Kabuğu**

Dünyada, patates kabuklarını da içeren yıllık yaklaşık 1.3 milyar ton gıda atığı, endüstriyel, tıbbi ve gıda kullanımları için yararlı ve ucuz bir yüksek değerli bileşik kaynağı olarak kullanılabilir (Matharu ve ark., 2016).

Patates kabuğunda, patates yumrusundaki polifenol miktarının neredeyse %50'si bulunmaktadır. Bu nedenle gıda sistemlerinde doğal bir antioksidan olarak oldukça dikkat çekmektedir.

Patates kabuğunda bol miktarda nişasta, selüloz, hemiselüloz, lignin ve mayalanabilir şekerler, fenolik bileşikler ve polisakaritler bulunmaktadır (Arapoglou ve ark., 2010). Polisakaritler, oksidatif hasarın önlenmesinde önemli serbest radikal temizleyicilerdir. Jeddou ve ark., (2018), patates kabuğundaki polisakaritleri saflaştırarak oligosakkarit elde etmiş ve bu oligosakkaritlerin BHA'dan daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu kanıtlamıştır.

Yapılan çalışmalarda patates kabuğu ekstraktı, ışınlanmış et, (Kanatt ve ark., 2005), uskumru kıyması (Sabeena Farvin ve ark., 2012) ve soya yağının (Franco ve ark., 2016) lipid oksidasyonunun yavaşlatırken, keklerin beslenme kalitesini artırmıştır (Jeddou ve ark., 2017).

Samarin ve ark. (2012), patates kabuğunda bulunan fenolik asitlerin antioksidan aktivitesini yapay antioksidanlarla karşılaştırmış ve patates kabuğu ekstraktının

konsantrasyonu arttıkça (oranı kademeli olarak 6 kat artırmışlardır) antioksidan aktivitenin de arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca aynı orandaki patates kabuğu ekstraktının BHA ve BHT'den daha etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Rehman ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, patates kabuğu ekstraktının (petrol eteri ile), yapay antioksidanların (BHA ve BHT) antioksidan aktivitesine neredeyse eşit olduğu ve depolama sırasında soya fasulyesi yağında güçlü antioksidan aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, gerekli olan patates kabuğu ekstraktının etkinliğinin, yağın yüksek sıcaklıkta depolanması sırasında yapay antioksidanlardan 8 ile 12 kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, patates kabuğundan elde edilen antioksidan etkililiğine sahip doğal ekstraktın, katı ve sıvı yağların raf ömrünü uzatmak için yapay antioksidan yerine güvenle kullanılabileceği önerilmektedir.

Rowashyed ve ark. (2015), öncelikle üç farklı çözücünün (metanol, etanol ve aseton) patates kabuğu ekstraksiyonundaki etkinliğini incelemişlerdir. En etkili çözücü olan metanolik ekstraktın antioksidan aktivitesi, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) ve ferrik indirgeyici antioksidan gücü deneylerinin radikal temizleme aktivitesi kullanılarak belirlenmiştir. Patates kabuğu ekstraktı içeren bisküvi numuneleri oda sıcaklığında 6 ay depolama sırasında incelenmiştir. Patates kabuğu ekstraktının antioksidan aktivitesini değerlendirmek için serbest yağ asitleri, peroksit değerleri ve Tiyobarbitürik asit analizleri uygulanmış ve 6 aylık depolamadan sonunda, %0.5, 1, 2 ve % 3 patates kabuğu içeren bisküvilerin, oksidatif stabilitesi sırayla: %3 > %2 > %1 > %0.5 > BHA (200 ppm) > kontrol olmuştur. Bu sonuçlar, çeşitli konsantrasyonlarda patates kabuğu ekstraktının, yapay antioksidanlara (BHA) ve kontrole kıyasla çok güçlü antioksidan aktivite sergilediğini göstermektedir.

Mohdaly ve ark. (2010a) yaptıkları çalışmada, şeker pancarı küspesi ve patates kabuklarının ayçiçek ve soya yağında antioksidan aktivite değerini yapay antioksidanlarla karşılaştırmışlardır. Seçilen kaynakların antioksidan aktivite sıralaması TBQH > patates kabuğu > BHT=şeker pancarı küspesi > BHA şeklinde olmuştur. Patates kabukları ve şekerpancarı küspesinde ince tabaka kromatografisi ile tanımlanan baskın fenolik bileşikler klorojenik ve gallik asit olarak bildirmişlerdir. Bu çalışmadan, patates kabuklarının ve şeker pancarı hamurunun hem ayçiçek hem de soya fasulyesi yağlarını tüm konsantrasyonlarda çok etkili bir şekilde stabilize ettiği sonucuna varılabilmektedir. Yani patates kabuğu ekstraktı, yağın hidrolitik stabilitesini artırarak,

çift bağ konjugasyonunu inhibe ederek ve çoklu doymamış yağ asitlerinin konjugasyonunu azaltarak yağın termal bozulmasını önlemektedir.

Wijngaard ve ark. (2012)'e göre, patates kabuğu ekstraktlarında, mevcut ana polifenol kafeik asittir. Genellikle patates kabuğu, klorojenik asit, p-kumarik asit, ferulik asit ve kafeik asit gibi çeşitli fenolik asitler bakımından nispeten zengindir (Mäder ve ark., 2009; Onyeneho ve Hettiarachchy, 1993). Klorojenik asit genellikle kabuklarda en fazla miktarda bulunur. Ancak oda sıcaklığında veya ışıktaki saklandıklarında klorojenik asit, kafeik asit ve kuinik aside dönüştürülebilir (Sotillo ve ark., 1994).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Herhangi bir katkı maddesi içermeyen zerdeçal, yerel bir aktardan toz halde satın alınmıştır. Patates kabukları, ticari bir toplu yemek firmasının soyulmuş patateslerinin atık kabuklarıdır. Çalışmada kullanılan ve antioksidan içermeyen ayçiçek yağı, yerel bir marketten satın alınmıştır.

Kullanılan sodyumtiyosülfat, potasyum iyodür, etil alkol, asetik asit, kloroform, *tert*-bütilmetileter, n-heptan ve izooktan Merck (İsviçre), *para*-anisidin ve DPPH Sigma-Aldrich (ABD), askorbil palmitat Arkem Kimya (Türkiye),  $\alpha$ - tokoferol, sitrik asit ve  $\beta$ -karoten Alfasol (Türkiye) firmalarından temin edilmiştir. Lesitin ise bir şekerleme firmasından temin edilmiştir.

Bu çalışmadaki antioksidanların kullanıldıkları oranlar ve isimlendirilmeleri, Çizelge 1’de belirtilmiştir.

Çizelge 1 Kullanılan antioksidanların konsantrasyonları

ÖRNEK	KONSRANTRASYON(ppm)	ADLANDIRMA	ÖRNEK	KONSRANTRASYON(ppm)	ADLANDIRMA
Kontrol	-	K	Lesitin	200	L6
Zerdeçal	7500	Z1	Lesitin	150	L7
Zerdeçal	6500	Z2	Lesitin	133.3	L8
Zerdeçal	5000	Z3	$\alpha$ - tokoferol	1500	$\alpha$ 1
Zerdeçal	3500	Z4	$\alpha$ - tokoferol	1200	$\alpha$ 2
Zerdeçal	2166.6	Z5	$\alpha$ - tokoferol	800	$\alpha$ 3
Zerdeçal	1750	Z6	$\alpha$ - tokoferol	400	$\alpha$ 4
Patates kabuğu	7500	PK1	$\alpha$ - tokoferol	133.3	$\alpha$ 5
Patates kabuğu	6500	PK2	$\beta$ - karoten	1000	$\beta$ 1
Patates kabuğu	5000	PK3	$\beta$ - karoten	750	$\beta$ 2
Patates kabuğu	3500	PK4	$\beta$ - karoten	450	$\beta$ 3
Patates kabuğu	2166.6	PK5	$\beta$ - karoten	225	$\beta$ 4
Askorbil palmitat	2000	AP1	$\beta$ - karoten	200	$\beta$ 5
Askorbil palmitat	1500	AP2	$\beta$ - karoten	150	$\beta$ 6
Askorbil palmitat	1000	AP3	$\beta$ - karoten	100	$\beta$ 7
Askorbil palmitat	666.6	AP4	$\beta$ - karoten	66.6	$\beta$ 8
Askorbil palmitat	500	AP5	Sitrik Asit	1000	S1
Askorbil palmitat	166.6	AP6	Sitrik Asit	750	S2
Lesitin	750	L1	Sitrik Asit	450	S3
Lesitin	650	L2	Sitrik Asit	225	S4
Lesitin	400	L3	Sitrik Asit	200	S5
Lesitin	325	L4	Sitrik Asit	66.6	S6
Lesitin	216.6	L5			

### 3.2. Ayçiçek Yağında Bulunan Antioksidan Konsantrasyonları

Konsantrasyonlar literatürden (HrasĀ ve ark., 2000; Becker ve ark., 2007; Omar ve ark., 2010; Doert ve ark., 2012; Hasiewicz-Derkacz ve ark., 2015; Upadhyay ve Mishra, 2015; Bodoira ve ark., 2017) belirlenmiştir. Literatürdeki oranlardan farklı oranlar da denemeye eklenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında yapılan peroksit değeri ölçümü için ayçiçek yağına eklenen antioksidanların oranları Çizelge 2’de verilmiştir. Bu örnekler 65°C’de fırın testi uygulanmıştır. Çizelge 2’deki konsantrasyonlara göre oluşturulan örneklerin peroksit değerleri ölçülerek peroksit değeri 20’nin altında olan örneklerde bulunan antioksidanlardan üçlü karışımlar oluşturulmuş, bu oranlar ise Çizelge 3’te verilmiştir.

Çizelge 3’te aynı koşullarda peroksit testi tekrarlanmış ve tekrar düşük peroksit değerine sahip örnekler seçilmiştir.

Çizelge 2 ve Çizelge 3’te en düşük peroksit değerine sahip olan örneklerden 28 tanesi seçilerek çalışmanın ileri aşamalarına bu örneklerle devam edilmiştir. Bahsi geçen 28 örnek ise oranlarıyla birlikte Çizelge 4’te görülmektedir.

Çizelge 2 Deneyin ilk aşamasında oluşturulan örneklerde bulunan antioksidan oranları

<b>ORANLAR (ppm)</b>	<b>ADLANDIRMA</b>	<b>ORANLAR (ppm)</b>	<b>ADLANDIRMA</b>
Kontrol	K	Patates kabuğu (5000)+ $\beta$ -karoten (450)	PK3 $\beta$ 3
Zerdeçal (7500)	Z1	Patates kabuğu (3500)+ $\beta$ -karoten (750)	PK4 $\beta$ 2
Patates kabuğu (7500)	PK1	Patates kabuğu (6500)+Sitrik Asit (200)	PK2 S5
Askorbil palmitat (2000)	AP1	Patates kabuğu (5000)+Sitrik Asit (450)	PK3 S3
Lesitin ( 750)	L1	Patates kabuğu (3500)+Sitrik Asit (750)	PK4 S2
$\alpha$ -tokoferol (1500)	$\alpha$ 1	Askorbil palmitat (1500)+Lesitin (150)	AP2 L7
$\beta$ -karoten (1000)	$\beta$ 1	Askorbil palmitat (1000)+Lesitin (400)	AP3 L3
Sitrik asit (1000)	S1	Askorbil palmitat (500)+Lesitin (650)	AP5 L2
Zerdeçal (6500)+Patates kabuğu(3500)	Z2 PK4	Askorbil palmitat (1500)+ $\alpha$ -tokoferol (400)	AP2 $\alpha$ 4
Zerdeçal (5000)+Patates kabuğu(5000)	Z3 PK3	Askorbil palmitat (1000)+ $\alpha$ -tokoferol (800)	AP3 $\alpha$ 3
Zerdeçal (3500)+Patates kabuğu(6500)	Z4 PK2	Askorbil palmitat (500)+ $\alpha$ -tokoferol (1200)	AP5 $\alpha$ 2
Zerdeçal (6500)+Askorbil palmitat (500)	Z2 AP5	Askorbil palmitat (1500)+ $\beta$ -karoten (200)	AP2 $\beta$ 5
Zerdeçal (5000)+Askorbil palmitat (1000)	Z3 AP3	Askorbil palmitat (1000)+ $\beta$ -karoten (450)	AP3 $\beta$ 3
Zerdeçal (3500)+Askorbil palmitat (1500)	Z4 AP2	Askorbil palmitat (500)+ $\beta$ -karoten (750)	AP5 $\beta$ 2
Zerdeçal (6500)+Lesitin (150)	Z2 L7	Askorbil palmitat (1500)+Sitrik asit (200)	AP2 S5
Zerdeçal (5000)+Lesitin (400)	Z3 L3	Askorbil palmitat (1000)+Sitrik asit (450)	AP3 S3
Zerdeçal (3500)+Lesitin (650)	Z4 L2	Askorbil palmitat (500)+Sitrik asit (750)	AP5 S2

Çizelge 2 (Devam) Deneyin ilk aşamasında oluşturulan örneklerde bulunan antioksidan oranları

ORANLAR (ppm)	ADLANDIRMA	ORANLAR (ppm)	ADLANDIRMA
Zerdeçal (650)+ $\alpha$ -tokoferol (400)	Z2 $\alpha$ 4	Lesitin (650)+ $\alpha$ -tokoferol (400)	L2 $\alpha$ 4
Zerdeçal (5000)+ $\alpha$ -tokoferol (800)	Z3 $\alpha$ 3	Lesitin (400)+ $\alpha$ -tokoferol (800)	L3 $\alpha$ 3
Zerdeçal (3500)+ $\alpha$ -tokoferol (1200)	Z4 $\alpha$ 2	Lesitin (150)+ $\alpha$ -tokoferol (1200)	L7 $\alpha$ 2
Zerdeçal (6500)+ $\beta$ -karoten (200)	Z2 $\beta$ 5	Lesitin (650)+ $\beta$ -karoten (200)	L2 $\beta$ 5
Zerdeçal (5000)+ $\beta$ -karoten (450)	Z3 $\beta$ 3	Lesitin (400)+ $\beta$ -karoten (450)	L3 $\beta$ 3
Zerdeçal (3500)+ $\beta$ -karoten (750)	Z4 $\beta$ 2	Lesitin (150)+ $\beta$ -karoten (750)	L7 $\beta$ 2
Zerdeçal (6500)+Sitrik asit (200)	Z2 S5	Lesitin (650)+Sitrik asit (200)	L2 S5
Zerdeçal (5000)+Sitrik asit (450)	Z3 S3	Lesitin (400)+Sitrik asit (450)	L3 S3
Zerdeçal (3500)+Sitrik asit (750)	Z4 S2	Lesitin (150)+Sitrik asit (750)	L7 S2
Patates kabuğu (6500)+Askorbil palmitat (500)	PK2 AP5	$\alpha$ -tokoferol (1200)+ $\beta$ -karoten (200)	$\alpha$ 2 $\beta$ 5
Patates kabuğu (5000)+Askorbil palmitat (1000)	PK3 AP3	$\alpha$ -tokoferol (800)+ $\beta$ -karoten (450)	$\alpha$ 3 $\beta$ 3
Patates kabuğu (3500)+Askorbil palmitat (1500)	PK4 AP2	$\alpha$ -tokoferol (400)+ $\beta$ -karoten (750)	$\alpha$ 4 $\beta$ 32
Patates kabuğu (6500)+Lesitin (150)	PK2 L7	$\alpha$ -tokoferol (1200)+Sitrik asit (200)	$\alpha$ 2 S5
Patates kabuğu (5000)+Lesitin (400)	PK3 L3	$\alpha$ -tokoferol (800)+Sitrik asit (450)	$\alpha$ 3 S3
Patates kabuğu (3500)+Lesitin (650)	PK4 L2	$\alpha$ -tokoferol (400)+Sitrik asit (750)	$\alpha$ 4 S2
Patates kabuğu (6500)+ $\alpha$ -tokoferol (40)	PK2 $\alpha$ 4	$\beta$ -karoten (750)+Sitrik asit (200)	$\beta$ 2 S5
Patates kabuğu (5000)+ $\alpha$ -tokoferol (800)	PK3 $\alpha$ 3	$\beta$ -karoten (450)+Sitrik asit (450)	$\beta$ 3 S3
Patates kabuğu (3500)+ $\alpha$ -tokoferol (1200)	PK4 $\alpha$ 2	$\beta$ -karoten (200)+Sitrik asit (750)	$\beta$ 5 S2
Patates kabuğu (6500)+ $\beta$ -karoten (200)	PK2 $\beta$ 5		

Çizelge 3 Ön denemeler neticesinde düşük peroksit değerine sahip örneklerin içerdiği antioksidan katkı oranları

ORANLAR (ppm)	ADLANDIRMA
Zerdeçal (2166.6)+Sitrik asit (66.6)+Lesitin (216.6)	Z5 S6 L5
Zerdeçal (2166.6)+Sitrik asit (66.6)+ $\beta$ -karoten (150)	Z5 S6 $\beta$ 6
Zerdeçal (2166.6)+Patates kabuğu (2166.6)+ $\beta$ -karoten (150)	Z5 PK5 $\beta$ 6
Zerdeçal (2166.6)+Patates kabuğu (2166.6)+Sitrik asit (66.6)	Z5 PK5 S6
Zerdeçal (2166.6)+Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)	Z5 PK5 L5
Zerdeçal (2166.6)+Lesitin (216.6)+ $\alpha$ - tokoferol (133.3)	Z5 L5 $\alpha$ 5
Zerdeçal (2166.6)+Lesitin (216.6)+ $\beta$ -karoten (66.6)	Z5 L5 $\beta$ 8
Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)+Sitrik asit (66.6)	PK5 L5 S6
Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)+B-karoten (150)	PK5 L5 $\beta$ 6
Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)+ $\alpha$ - tokoferol (133.3)	PK5 L5 $\alpha$ 5
Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)+ $\beta$ -karoten (66.6)	PK5 L5 $\beta$ 8
Patates kabuğu (2166.6)+Sitrik asit (66.6)+ $\beta$ -karoten (150)	PK5 S6 $\beta$ 6
Askorbil palmitat (666.6)+Lesitin (133.3)+Zerdeçal (2166.6)	AP4 L8 Z5
Askorbil palmitat (666.6)+Lesitin (133.3)+Patates kabuğu (2166.6)	AP4 L8 PK5
Zerdeçal (2166.6)+Askorbil palmitat (166.6)+Patates kabuğu (2166.6)	Z5 AP6 PK5
Askorbil palmitat (666.6)+Sitrik asit (66.6)+Lesitin (216.6)	AP4 S6 L5
Askorbil palmitat (666.6)+Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)	AP4 PK5 L5
Askorbil palmitat (666.6)+Sitrik asit (66.6)+ $\beta$ -karoten (150)	AP4 S6 $\beta$ 6
Askorbil palmitat (666.5)+Lesitin (216.6)+ $\alpha$ - tokoferol (133.3)	AP4 L5 $\alpha$ 5
Askorbil palmitat (666.5)+Lesitin (216.6)+ $\beta$ -karoten (150)	AP4 L5 $\beta$ 6

Çizelge 4 Deneyin ikinci aşamasından elde edilen sonuçlara göre oluşturulan üçlü antioksidan karışımı içeren ayçiçek yağı örnekleri

<b>ORANLAR (ppm)</b>	<b>ADLANDIRMA</b>	<b>ORANLAR (ppm)</b>	<b>ADLANDIRMA</b>
Ayçiçek yağı	K	Askorbil palmitat (1000)+Lesitin (400)	AP3 L3
Zerdeçal (6500)+Sitrik asit (225)	Z2 S4	Askorbil palmitat (666.6)+Lesitin (133.3)+Zerdeçal (2166.6)	AP4 L8 Z5
Patates kabuğu (3500)+Lesitin (650)	PK4 L2	Askorbil palmitat (666.6)+Lesitin (133.3)+Patates kabuğu (2166.6)	AP4 L8 PK5
Patates kabuğu (6500)+Sitrik asit (200)	PK2 S5	Zerdeçal (2166.)+Askorbil palmitat (166.6)+Patates kabuğu (2166.6)	Z5 AP6 PK5
Lesitin (650)+ $\alpha$ -tokoferol (400)	L2 $\alpha$ 4	Askorbil palmitat (666.6)+Sitrik asit (66.6)+Lesitin (216.6)	AP4 S6 L5
Lesitin (650)+ $\beta$ -karoten (200)	L2 $\beta$ 5	Askorbil palmitat (666.6)+Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)	AP4 PK5 L5
Zerdeçal (1750)+Lesitin (325)	Z6 L4	Askorbil palmitat (666.6)+Sitrik asit (66.6)+ $\beta$ -karoten (150)	AP4 S6 $\beta$ 6
Lesitin (325)+ $\beta$ -karoten (100)	L4 $\beta$ 7	Askorbil palmitat (666.5)+Lesitin (216.6)+A-tokoferol (133.3)	AP4 L5 $\alpha$ 5
$\beta$ -karoten (225)+Sitrik asit (225)	$\beta$ 4 S4	Askorbil palmitat (666.5)+Lesitin (216.6)+ $\beta$ -karoten (150)	AP4 L5 $\beta$ 6
Lesitin (1750)+Sitrik asit (325)	L6 S4	Zerdeçal (2166.6)+Sitrik asit (66.6)+Lesitin (216.6)	Z5 S6 L5
Zerdeçal (6500)+Askorbil palmitat(500)	Z2 AP5	Zerdeçal (2166.6)+ Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)	Z5 PK5 L5
Zerdeçal (5000)+Askorbil palmitat (1000)	Z3 AP3	Zerdeçal (2166.6)+Lesitin (216.6)+ $\alpha$ -tokoferol (133.3)	Z5 L5 $\alpha$ 5
Patates kabuğu (6500)+Askorbil palmitat (500)	PK2 AP5	Patates kabuğu (2166.6)+Lesitin (216.6)+ $\beta$ -karoten (150)	PK5 L5 $\beta$ 6
Patates kabuğu (5000)+Askorbil palmitat(1000)	PK3 AP3	Patates kabuğu (2166.6)+Sitrik asit (66.6)+ $\beta$ -karoten (150)	PK5 S6 $\beta$ 6

### 3.3. Örnek Hazırlama

Katkı maddeleri tartıldıktan sonra kapaklı plastik kutularda bulunan 120 g yağ numunelerine ilave edilmiştir. Ardından her bir örnek homojenizatörde (WiseTis HG15D, Almanya) 700 rpm karıştırılmış, ultrasonik su banyosunda (Bandelin RK100H, Almanya) hava kabarcıklarının yok olması için 20 sn bekletilmiştir. Karışım çözüldükten ve homojen hale geldikten sonra, 65°C’de bulunan etüvde hızlandırılmış bir depolama çalışması (Schaal fırın testi) yapılmıştır.

### 3.4. Deneysel Çalışmada Kullanılan Yöntemler

#### 3.4.1. Ekstraksiyon

##### 3.4.1.1. Zerdeçal ekstraksiyonu

Çöteli ve Karakaş (2017) ‘ın metodu şu şekilde uyarlanmıştır:

Toz halindeki zerdeçal bitkisi örneği 1:10 (g/mL) oranında etanol ile karıştırılıp, ultrasonik su banyosunda (Bandelin RK 100H, 35 kHz, Almanya) 40°C’de 1 saat bekletilmiştir. Süre sonunda homojenat kaba filtre kağıdı ile süzülmüştür. Daha sonra süzüntüdeki alkol, rotary evaporatörde 50°C’de (Heidolph Hei-Vap Core, Almanya) uçurulmuştur.

-Ekstraksiyon verimi: 40g/kg toz zerdeçal

##### 3.4.1.2. Patates kabuğu ekstraksiyonu

Numune ekstraktı literatüre (Rehman ve ark., 2004) göre hazırlanmıştır:

Ticari toplu yemek firmasından alınan ve ev tipi sebze soyucu ile soyulmuş taze patates kabukları yıkanmıştır. Daha sonra etüvde (Nüve, Türkiye) 70°C’de kurutulmuştur. Kurutulmuş numuneler, kahve öğütücüde (Premier PRG 259, Güney Kore) öğütülmüştür. Toz haline getirilmiş numune (patates kabuğu tozu) 1:10 (g/mL) oranında etanol eklenerek, su banyosunda 50°C’de 6 saat karıştırılmıştır. Elde edilen ekstrakt, kaba filtre kağıdı ile süzülmüştür. Süzüntü, 45°C’de rotary evaporatörde uzaklaştırılmıştır.

-Ekstraksiyon verimi: 1.2g/kg patates kabuğu

### 3.4.2. Analiz Yöntemleri

#### 3.4.2.1. Schaal fırın testi

Belirtilen oranlarda antioksidan içeren örnekler 65°C'de bulunan etüve (Nüve, Türkiye) petri kaplarında ve ağzı açık şekilde yerleştirilmiştir. Her bir petri kabına 12 g örnek konmuştur.

#### 3.4.2.2. Peroksit sayısı

Peroksit değeri, yağın kg başına aktif oksijenin mili-eşdeğer (meq O<sub>2</sub> / kg) olarak ifadesidir. Yağ ile kloroform/asetik asit karışımı, karanlıkta potasyum iyodür (KI) çözeltisi ile reaksiyona bırakılmıştır. Daha sonra açığa çıkan iyot, sodyum tiyosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) çözeltisine karşı titre edilmiştir (EEC, 1991). 2 g örnek, 250mL'lik ağzı tıraşlı erlenmayere tartılmış (Ohaus AX224, İsviçre), üzerine 25 mL asetik asit:kloroform (3:2) ilave edilerek kloroform ile yağın çözünmesi, asetik asit ile reaksiyon ortamının uygun hale getirilmesi sağlanmıştır. Sonra 1 mL doymuş potasyum iyodür (KI) çözeltisi ilave edilerek, karanlıkta 5 dk bekletilmiştir. Bu süre sonunda 75 mL destile su ilave edilerek reaksiyon bitirilmiştir. İndikatör olarak nişasta çözeltisinden 1 mL ilave edilerek, 0.002 N sodyum tiyosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) çözeltisi ile titre edilmiştir. Peroksit değeri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$PV = \frac{N \times (V - B) \times 1000}{G} \text{ meq/kgO}_2$$

V: titrasyonda harcanan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı (mL)

B: kör (şahit) numune için harcanan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı (mL)

N: titrasyonda kullanılan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> normalitesi

G: numune ağırlığı (g)

Bu analiz 3 tekerrür halinde yapılmıştır.

Peroksit değeri tayini için tüm örnekler 65°C'de fırın testi (Schaal oven test) uygulanmıştır. Peroksit değerleri 0. gün, 3. gün ve 6. günde ölçülmüştür. Ön denemelerde yapılan peroksit analizleri sonucunda en düşük peroksit değerine sahip

olan 28 örnek belirlenmiş ve çalışmanın ileri aşamalarına bu örneklerle devam edilmiştir.

### 3.4.2.3. *para*-Anisidin değeri (*p*-Anisidin) tayini

Bir yağın gerçek oksidasyon değerini belirlemek için ikincil oksidasyon ürünleri de bilinmelidir. Peroksit değeri tek başına yağ kalitesinin bir göstergesi kabul edilmemeli ve ikincil oksidasyon ürünlerinin incelenmesi gereklidir. İkincil oksidasyon ürünleri, oksidatif işlemin sonraki aşamalarında başlangıçta oluşturulan peroksitlerden oluşturulan ürünlerdir ve kısa zincirli aldehytleri ve alkolleri içerir (Kiokias ve ark., 2009b). Bu çalışmada ikincil oksidasyon *para*-Anisidin değeri ile ölçülmüştür.

Bu işlem için spektrofotometrik bir yöntem olan AOCS Cd-18-90 kullanılmıştır (AOCS, 2009). *p*-Anisidin değeri, 100 mL’de 1 g yağ içeren çözgen ve reaktiften oluşan çözeltinin 1 cm<sup>2</sup>’lik küvette reaksiyonu sonucu, 350 nm dalga boyunda oluşan absorbansının 100 katı olarak tanımlanır. Bu test yağda bulunan ikincil parçalanma ürünlerinden aldehytlerin özellikle de 2-alkenallerin ve 2,4-dienallerin miktarını belirler. Yağlardaki aldehyt bileşikleri, asetik asit çözeltisinde hazırlanan *p*-anisidin reaktifi ile reaksiyona girer ve oluşan rengin yoğunluğu 350 nm dalga boyunda ölçülür. Bu analiz için 3 ay oda sıcaklığında bekletilen örnekler kullanılmıştır. Örnekler 25 mL’lik balon jodede seyreltilmiştir. İşlemin birinci basamağında spektrofotometre 350 nm’ye ayarlanarak, izooktan çözeltisi (kör çözelti) ile sıfırlama yapılmış ve elde edilen yağ çözeltisinin absorbans değeri (Ab) ölçülmüştür. İkinci basamakta ise izooktan-yağ çözeltisinden 5 mL alınarak üzerine 1 mL *p*-anisidin çözeltisi (25 g *p*-Anisidin/100 mL glasiyel asetik asit) ilave edilmiş, karanlıkta 10 dk bekletilmiştir. Kör çözelti olarak ise izooktan üzerine 1 mL *p*-anisidin eklenerek 10 dk bekletilmiştir. Kör çözelti ile cihaz sıfırlanmış ve yağ örneği ile hazırlanan çözeltinin 350 nm’de spektrofotometrede (Biochrom Libra S22, İngiltere) absorbansı ölçülmüştür (As). Elde edilen absorbans değerleri metotta belirtilen formülde yerine konularak *p*-anisidin değeri hesaplanmıştır:

$$p - AV = 25x[(1.2xAs) - Ab]xm$$

As = yağ çözeltisinin *p*-anisidin ile reaksiyonu sonrası absorbans değeri

Ab = yağ çözeltisinin absorbansı

m = örnek miktarı, g

Bu analiz 3 tekerrür halinde yapılmıştır.

#### 3.4.2.4. TOTOX (Toplam oksidasyon) değerinin hesaplanması

TOTOX, oksidasyonu ifade etmenin daha doğru bir yoludur ve peroksit ve *p*-anisidin değerlerini birleştiren bir hesaplamadır. Bu parametre, birincil ve ikincil oksidasyon ölçümlerini dahil ederek oksidasyonu daha anlaşılır hale getirebilmek için tasarlanmıştır (İsmail ve ark., 2016).

TOTOX değeri peroksit sayısı ve *p*-anisidin değerinin karışımından meydana gelmekte ve yağların toplam oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde kullanılır ve aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır (Shahidi ve Wanasundra, 2002):

$$\text{TOTOX değeri} = (2 \times \text{PV}) + (p\text{-AV})$$

PV: Peroksit değeri

*p*-AV: *p*-Anisidin değeri

#### 3.4.2.5. Oksidatif stabilite tayini (Ransimat testi)

Örneklerin oksidatif stabilitesi Ransimat cihazı (Metrohm 892, Basel, İsviçre) ile belirlenmiştir. İşlem sırasında uygulanan sıcaklık 110°C, hava akışı 20 L/h olup; stabilite indüksiyon süresi (saat) olarak ifade edilmiştir. 3 g numune ve 60 mL ultra saf su (Merck Millipore, Direct-Q3UV, Almanya) ile ölçüm yapılmıştır. Ölçümler 3 tekerrür olarak tamamlanmıştır (Gorjanović ve ark., 2011; Anwar ve ark., 2013).

#### 3.4.2.6. DPPH radikal tutucu aktivite

Örneklerin antioksidan aktivitesi tayini için modifiye edilmiş 2,2-Difenil-1-Pikril Hidrazil (DPPH) radikali yakalama aktivitesi yöntemi kullanılmıştır (Allothman ve ark., 2008). Taze hazırlanmış DPPH çözeltisi 515 nm'de maksimum absorban veren koyu mor bir renk taşır. Ortamda antioksidan bulunması durumunda bu koyu mor renkte kaybolma görülür. Antioksidan molekülleri DPPH radikaline saldırarak onu doyurur ve renksiz/ağarmış mor renge dönüştürürler. Bu renk değişimi absorbansta azalma

meydana getirir. Azalma, örnek içindeki antioksidanların aktivitesi hakkında kantitatif bir fikir vermektedir (Ferreira ve ark., 2006).

DPPH radikali yakalama aktivitesi tayin edilmek istenen örnek çözeltisi oluşturmak için, 0.2 g yağ deney tüpüne tartılmıştır. Daha sonra deney tüpüne çözücünden 1.8 mL eklenmiştir. Karışımın içinden 0.1 mL alınıp, üzerine 3 mL DPPH eklenmiştir. Tüpler, ağzı kapalı şekilde 20 dakika karanlıkta bekletilmiş, 515 nm’de, cam küvette absorbanı spektrofotomertede (Biochrom Libra S22, İngiltere) kör çözeltiliye karşı okunmuştur. Aşağıdaki hesaplama ile sonuçlar belirlenmiştir:

$$\text{DPPH Radikal tutucu aktivite (\%)} = [(A_{\text{kontrol}} - A_{\text{örnek}}) / A_{\text{kontrol}}] \times 100$$

A: 515 nm’deki absorbanı

Çözücü: 1:1 - n-heptan:TBME (Tert Bütil Metil Eter)

-Kontrol numunesi (kör çözeltili) hazırlanması: Örnek hazırlanması ve tayini aşamasında gerçekleştirilen tüm işlemler burada da uygulanır, burada tek fark örnek çözeltisi yerine çalışılan örneğin çözücü çözeltisi kullanılmasıdır.

Bu analiz 5 tekrür halinde yapılmıştır.

#### 3.4.2.7. Sinerji yüzdesi hesaplama

Antioksidanlar, bazen sinerjik olarak birbirlerini güçlendirebilmektedirler. Yüzde sinerjizm (% Sinerjizm), indüksiyon sürelerine (IP) dayanarak, aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\% \text{ Sinerjizm} = \frac{IP_b - IP_c}{IP_c} \times 100$$

IP<sub>b</sub>: Antioksidan karışımı içeren ayçiçek yağının indüksiyon süresi

IP<sub>c</sub>: Antioksidan içermeyen ayçiçek yağının indüksiyon süresi

Pozitif değer, antioksidanlar arasında sinerjik bir etki olduğunu gösterirken; negatif değer ise antagonistik bir etkiye karşılık gelmektedir (Ghosh, 2018).

### 3.4.2.8. İstatistiksel değerlendirme

Denemeler üç tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Araştırma sonucunda elde edilen veriler varyans analizine tabi tutulmuştur. Farklılıkları istatistiki olarak önemli bulunan ana varyasyon kaynaklarının ortalamaları ise Duncan çoklu karşılaştırma testi ile karşılaştırılmıştır (Zolman, 1993). Analizler SPSS 10.0 SPSS for Windows (v.16) İstatistik programı kullanılarak yapılmıştır. Önem seviyesi aksi belirtilmediği sürece  $P \leq 0.05$  olarak verilmiştir.



## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Deneyin İlk Aşamasındaki Peroksit Sayısı Tayini Sonuçları

Oluşturulan örnekler hızlı bir depolama amacıyla 65°C sıcaklığında Schaal fırın testi uygulanmıştır. Peroksit değerleri, 0. gün, 3. gün ve 6. günde ölçülmüştür. 6. günün sonunda test sona erdirilmiştir. Bu ön peroksit tayini nihai örnekleri elde edebilmek için yapılmıştır. Örneklerin sayıca fazla olması, her birine ileri analizleri yapmayı zorlaştıracığından böyle bir eleme sistemi oluşturulmuştur.

Örneklerden üstün sonuç verenleri belirlemek amacıyla ölçülen peroksit değerleri, Çizelge 5'te gösterilmiştir. Tüm çizelgede, kontrol örneğinden daha düşük peroksit sayısına sahip olan örnekler koyu renkle vurgulanmıştır.

0. gün sonuçlarında peroksit sonuçları 3.38-23.23 meq O<sub>2</sub>/kg aralığında değişen değerlerden oluşmaktadır. Kontrol örneği, 7.06 meq O<sub>2</sub>/kg değerini göstermiştir. En yüksek peroksit değerine sahip örnekler, PK5 L5 α5 (23.23 meq O<sub>2</sub>/kg), PK5 L5 β6 (15.05 meq O<sub>2</sub>/kg), Z5 PK5 β6 (14.27 meq O<sub>2</sub>/kg) örnekleri olmuştur. En düşük değeri gösteren örnekler ise, Z3 L3 (3.38 meq O<sub>2</sub>/kg), Z3 β3 (3.42 meq O<sub>2</sub>/kg) ve AP4 S6 L5 (3.48 meq O<sub>2</sub>/kg) olmuştur.

3. gün sonunda elde edilen peroksit değerleri 5.48-67.43 meq O<sub>2</sub>/kg aralığında değişim göstermektedir. Kontrol örneği 9.64 meq O<sub>2</sub>/kg bulunmuştur. En yüksek değerler sitrik asit içeren L7 S2 (67.43 meq O<sub>2</sub>/kg), Z4 S2 (59.60 meq O<sub>2</sub>/kg) ve β3 S3 (51.46 meq O<sub>2</sub>/kg) ve α-tokoferol içeren Z4 α2 (55.12 meq O<sub>2</sub>/kg) ve α-tokoferolün tek başına bulunduğu α1 örneklerinde gözlenmiştir.

6. gün sonucunda bazı örnekler (Z3 α3, Z4 α2, L3 β3 ve L7 S2) 150 meq O<sub>2</sub>/kg'den daha yüksek peroksit değerlerine sahip olmuştur. Bu değerden sonra analize devam edilmemiştir. Kontrol örneği 31.14 meq O<sub>2</sub>/kg peroksit değerine sahip olup, en düşük değeri ise AP4 L5 β6 (8.47 meq O<sub>2</sub>/kg) örneği göstermiştir. Bu örnekle birlikte benzer sonuç veren diğer örnekler AP4 L5 α5 (8.55 meq O<sub>2</sub>/kg), PK2 AP5 (8.78 meq O<sub>2</sub>/kg), Z3 AP3 (8.88 meq O<sub>2</sub>/kg), Z2 AP5 (9.55 meq O<sub>2</sub>/kg) olmuştur.

Çizelge 5'e göre, bazı örnekler (Z5 PK5 β6, Z5 PK5 S6, Z5 PK5 L5, PK5 L5 β6, PK5 L5 α5, AP2 α4 ve β4 S4) 0. günde ortalamanın üzerinde peroksit değerlerine sahip olduğu halde, 6. gün analizlerinde nispeten daha düşük peroksit değerleri göstermişlerdir. Bu örnekler koruyucu etkilerini depolama ilerledikçe göstermeye

başlamışlardır. Çizelge 5'te verilen sonuçlara göre düşük peroksit değeri veren 28 örnek belirlenmiştir.

Mohdaly ve ark. (2010), patates kabuğu ekstraktı ekledikleri ayçiçek yağının peroksit değerlerini incelemişlerdir. 70°C'de 32 s depolama sonucunda, kontrol örneği 25.8 meq O<sub>2</sub>/kg peroksit değerine sahipken, patates kabuğu ekstraktı ilave edildiğinde 15.8 meq O<sub>2</sub>/kg değerine ulaştığını bildirmişlerdir.

Rehman ve ark. (2004) ise, soya yağında patates kabuğu ekstraktının konsantrasyonu arttıkça koruyucu etkisinin de arttığını bildirmişlerdir. Buna göre, 45°C'de 60 gün depolama sonucunda 2400 ppm ekstrakt içeren örneklerin peroksit değeri yalnızca 9 meq O<sub>2</sub>/kg 'a ulaşmıştır.



Çizelge 5 Denemenin ilk aşamasında elde edilen peroksit değeri (PV) sonuçları (meq O<sup>2</sup>/kg)  
Koyu renkle vurgulananlar kontrolden düşük PV'ye sahip örneklerdir.

ÖRNEKLER	0. GÜN	3. GÜN	6. GÜN	ÖRNEKLER	0. GÜN	3. GÜN	6. GÜN
K	7.06±0.01	9.64±0.24	31.14±1.75	PK3 β3	<b>3.93±0.34</b>	19.12±1.12	61.19±0.52
Z	<b>5.82±0.09</b>	34.35±1.01	127.67±1.78	PK4 β2	<b>5.08±0.06</b>	26.09±1.13	83.73±0.57
PK	<b>4.57±0.13</b>	14.31±1.20	40.96±0.52	PK2 S5	<b>5.29±0.49</b>	18.61±1.26	45.09±0.34
AP	<b>5.20±0.01</b>	14.23±0.14	<b>25.72±0.52</b>	PK3 S3	8.97±0.06	21.66±1.51	72.82±2.32
L	<b>4.56±0.53</b>	19.26±0.81	56.00±1.68	PK4 S2	<b>5.71±0.49</b>	21.78±1.48	84.17±1.57
α	9.49±0.52	65.99±2.53	95.75±1.63	AP2 L7	9.31±0.07	17.75±0.52	<b>23.90±0.32</b>
β	<b>3.76±0.65</b>	23.63±0.70	98.79±0.95	AP3 L3	<b>4.43±0.12</b>	13.72±1.06	<b>20.97±0.70</b>
S	7.54±0.35	25.16±1.48	68.85±1.01	AP5 L2	<b>6.77±0.12</b>	13.34±0.29	<b>23.00±1.13</b>
Z2 PK4	<b>6.25±0.48</b>	39.56±2.07	77.88±1.63	AP2 α4	11.76±0.22	16.98±0.39	<b>28.70±0.98</b>
Z3 PK3	<b>5.83±0.16</b>	20.83±0.86	63.45±0.89	AP3 α3	8.74±0.07	11.62±0.15	<b>27.14±0.31</b>
Z4 PK2	<b>5.16±0.14</b>	25.77±0.32	62.17±1.50	AP5 α2	8.10±0.10	22.82±0.59	35.56±0.61
Z2 AP5	<b>5.14±0.02</b>	<b>6.75±0.27</b>	<b>9.55±0.21</b>	AP2 β5	<b>5.21±0.07</b>	16.52±0.33	32.61±0.75
Z3 AP3	<b>4.45±0.11</b>	<b>5.48±0.08</b>	<b>8.88±0.05</b>	AP3 β3	<b>5.98±0.25</b>	16.75±0.55	35.57±0.47
Z4 AP2	7.3±0.18	15.87±0.35	<b>14.31±0.69</b>	AP5 β2	<b>6.06±0.19</b>	18.08±0.99	42.08±0.38
Z2 L7	7.26±0.29	29.84±2.19	83.82±0.48	AP2 S5	<b>6.25±0.05</b>	17.88±0.88	26.93±0.51
Z3 L3	<b>3.38±0.13</b>	26.78±0.45	79.10±0.52	AP3 S3	<b>6.86±0.11</b>	23.45±0.62	38.11±0.49
Z4 L2	<b>4.99±0.23</b>	17.50±0.39	67.11±0.53	AP5 S2	9.15±0.36	25.19±0.42	40.13±0.26
Z2 α4	<b>4.29±0.19</b>	40.88±3.66	145.47±1.17	L2 α4	<b>4.26±0.06</b>	21.87±0.93	61.62±1.06
Z3 α3	<b>5.9±0.21</b>	42.04±3.68	>150	L3 α3	<b>5.04±0.06</b>	21.20±0.79	65.83±0.73
Z4 α2	<b>6.64±0.04</b>	55.12±4.16	>150	L7 α2	<b>4.51±0.40</b>	41.32±1.02	119.98±1.35
Z2 β5	<b>3.89±0.60</b>	23.00±1.10	66.84±0.51	L2 β5	<b>3.83±0.41</b>	19.98±0.67	61.43±1.73
Z3 β3	<b>3.42±0.35</b>	36.40±2.67	71.06±1.02	L3 β3	<b>4.64±0.31</b>	23.95±1.40	>150
Z4 β2	<b>4.57±0.27</b>	43.13±3.46	75.01±0.93	L7 β2	<b>3.81±0.26</b>	30.43±0.76	72.77±2.17
Z2 S5	<b>6.08±0.21</b>	18.03±0.47	53.54±0.75	L2 S5	<b>5.88±0.17</b>	25.64±0.88	64.07±0.57

Çizelge 6 (Devam) Denemenin ilk aşamasında elde edilen peroksit değeri (PV) sonuçları (meq O<sup>2</sup>/kg)

ÖRNEKLER	0. GÜN	3. GÜN	6. GÜN	ÖRNEKLER	0. GÜN	3. GÜN	6. GÜN
Z3 S3	<b>6.14±0.19</b>	48.92±1.12	62.52±1.46	L3 S3	<b>5.25±0.09</b>	41.53±1.22	97.71±1.01
Z4 S2	<b>6.16±0.13</b>	59.60±1.12	77.70±1.88	L7 S2	<b>5.80±0.10</b>	67.43±4.59	>150
PK2 AP5	<b>5.29±0.08</b>	<b>7.45±0.15</b>	<b>8.78±0.31</b>	α2 β5	<b>4.35±0.78</b>	40.74±0.92	125.81±1.28
PK3 AP3	<b>4.67±0.35</b>	<b>9.57±0.47</b>	<b>11.06±0.13</b>	α3 β3	<b>4.13±0.40</b>	36.35±0.97	105.73±4.25
PK4 AP2	<b>6.01±0.02</b>	17.91±0.52	<b>25.89±0.86</b>	α4 β32	<b>4.46±0.25</b>	33.29±1.94	105.90±0.67
PK2 L7	<b>4.78±0.28</b>	24.02±3.87	95.69±1.48	α2 S5	<b>6.72±0.28</b>	43.22±1.03	99.99±1.23
PK3 L3	<b>6.32±0.10</b>	27.08±3.83	76.82±2.02	α3 S3	<b>5.70±0.07</b>	40.18±0.63	96.67±0.76
PK4 L2	<b>6.44±0.35</b>	14.19±0.16	45.81±0.76	α4 S2	<b>5.49±0.06</b>	49.80±5.16	96.72±0.60
PK2 α4	<b>4.75±0.03</b>	21.16±0.97	62.74±1.07	β2 S5	<b>4.13±0.16</b>	34.01±1.28	62.44±0.95
PK3 α3	<b>5.31±0.42</b>	41.44±2.19	105.71±3.36	β3 S3	<b>4.14±0.42</b>	51.46±1.80	85.60±0.66
PK4 α2	<b>6.16±0.32</b>	21.88±1.04	70.86±1.14	β5 S2	<b>4.07±0.80</b>	44.46±1.12	80.05±0.64
PK2 β5	<b>3.98±0.84</b>	36.66±2.17	93.14±0.53	Z5 S6 L5	7.17±0.08	16.81±0.31	37.01±2.53
Z5 S6 β6	8.32±0.33	19.43±0.68	62.25±2.34	AP4 L8 PK5	<b>4.22±0.07</b>	<b>8.10±0.90</b>	<b>20.29±1.53</b>
Z5 PK5 β6	14.27±0.82	19.61±0.64	40.09±0.62	PK5 AP6 Z5	<b>6.26±0.31</b>	<b>5.68±1.03</b>	<b>7.79±0.61</b>
Z5 PK5 S6	12.83±0.16	19.12±0.59	41.95±0.91	AP4 S6 L5	<b>3.48±0.24</b>	<b>9.36±0.62</b>	<b>20.79±1.66</b>
Z5 PK5 L5	10.86±0.23	19.54±0.63	37.54±1.28	AP4 PK5 L5	<b>5.21±0.07</b>	<b>8.40±0.91</b>	<b>17.73±1.16</b>
Z5 L5 α5	9.22±0.06	23.47±1.12	39.57±0.42	AP4 S6 β6	7.31±0.13	10.53±0.56	<b>19.38±1.71</b>
Z5 L5 β8	8.88±0.18	17.65±0.45	42.37±1.99	AP4 L5 α5	<b>5.56±0.03</b>	<b>8.55±0.80</b>	<b>22.24±1.79</b>
PK5 L5 S6	7.37±0.12	16.91±0.38	73.14±2.14	AP4 L5 β6	<b>4.09±0.01</b>	<b>8.47±0.76</b>	<b>21.04±1.61</b>
PK5 L5 β6	15.05±0.45	18.53±0.51	37.62±1.58	Z6 L4	<b>4.40±0.05</b>	12.79±0.51	<b>24.55±2.10</b>
PK5 L5 α5	23.23±0.10	29.36±1.82	40.95±0.54	L4 β7	<b>6.62±0.17</b>	11.35±0.53	<b>24.73±2.30</b>
PK5 L5 β8	8.90±0.02	17.55±0.40	47.01±1.91	β4 S4	13.59±0.22	15.99±0.22	<b>25.05±2.35</b>
PK5 S6 β6	10.94±0.38	21.33±0.85	31.20±0.90	L6 S4	<b>6.04±0.05</b>	16.12±0.54	<b>25.19±2.18</b>
AP4 L8 Z5	<b>6.15±0.12</b>	<b>6.76±0.97</b>	<b>16.68±1.21</b>				

## 4.2. Ön Deneme Sonucu Belirlenen Örneklerin Analiz Sonuçları

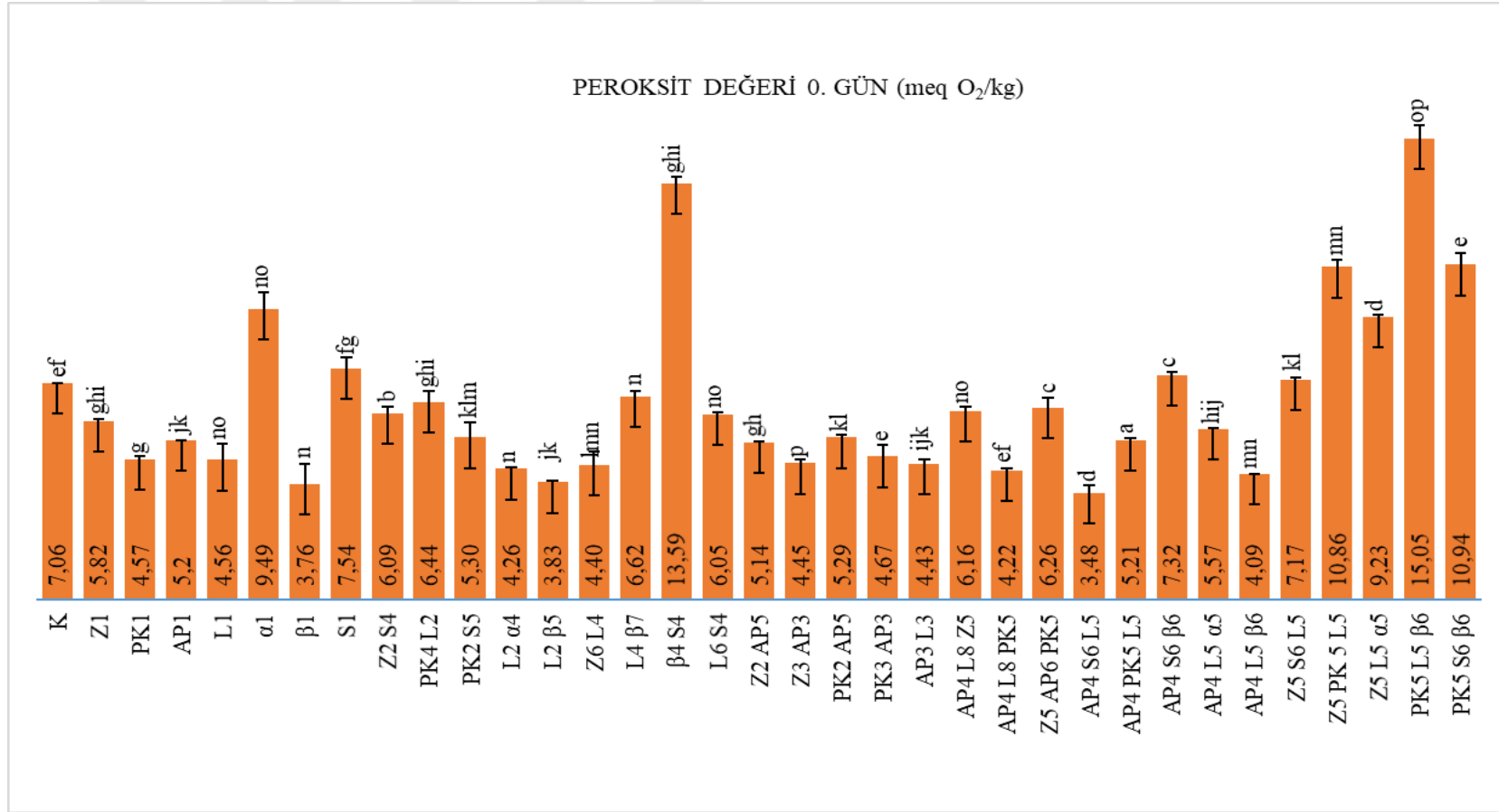
### 4.2.1. Peroksit Sayısı Tayini Sonuçları

Hidroperoksitler oksidasyonun birincil ürünleri olup peroksit sayısı, hidroperoksitlerin konsantrasyonunu belirlemek için kullanılır. Hidroperoksitler, oksidasyonunun ara bileşenleridir ve bunların parçalanması, serbest radikallerin oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle peroksit sayısı, özellikle depolanan yağlarda en önemli kalite kriterleri arasında yer almaktadır (Hamilton ve ark., 1997).

Örnekler, 65 °C'deki etüve yerleştirilmeden önce peroksit değerleri ölçülmüştür. 0. gün olarak kaydedilen sonuçlar aşağıda açıklanmıştır.

En yüksek peroksit değeri, (15.05 meq O<sub>2</sub>/kg) patates kabuğu, lesitin ve β-karoten içeren örnekte (PK5 L5 β6) tespit edilmiştir. β4 S4 (13.59 meq O<sub>2</sub>/kg) örneği ile Z5 PK5 L5 (10.86 meq O<sub>2</sub>/kg) ve PK5 S6 β6 (10.94 meq O<sub>2</sub>/kg) örnekleri de yüksek peroksit değerlerine ulaşmıştır. En düşük peroksit değerini (3.48 meq O<sub>2</sub>/kg) askorbil palmitat, sitrik asit ve lesitin içeren örnek (AP4 S6 L5) vermiştir. 4.09 meq O<sub>2</sub>/kg – 4.67 meq O<sub>2</sub>/kg aralığındaki peroksit değerlerini veren örnekler, L2 α4, L2 β5, Z6 L4 ve özellikler askorbil palmitat içeren Z3 AP3, PK3 AP3, AP3 L3, AP4 L8 PK5, AP4 L5 β5 olmuştur. Sonuçlara bakıldığında, askorbil palmitatın peroksit gelişimini yavaşlatıcı etkisi görülebilmekte ve lesitin de sinerjik etki oluşturduğu anlaşılmaktadır. Antioksidanlar arasındaki sinerjik ilişki, ileride açıklanmıştır.

0. güne ilişkin peroksit değeri sonuçları, Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1 Örneklerin 0. gün belirlenen peroksit değerleri

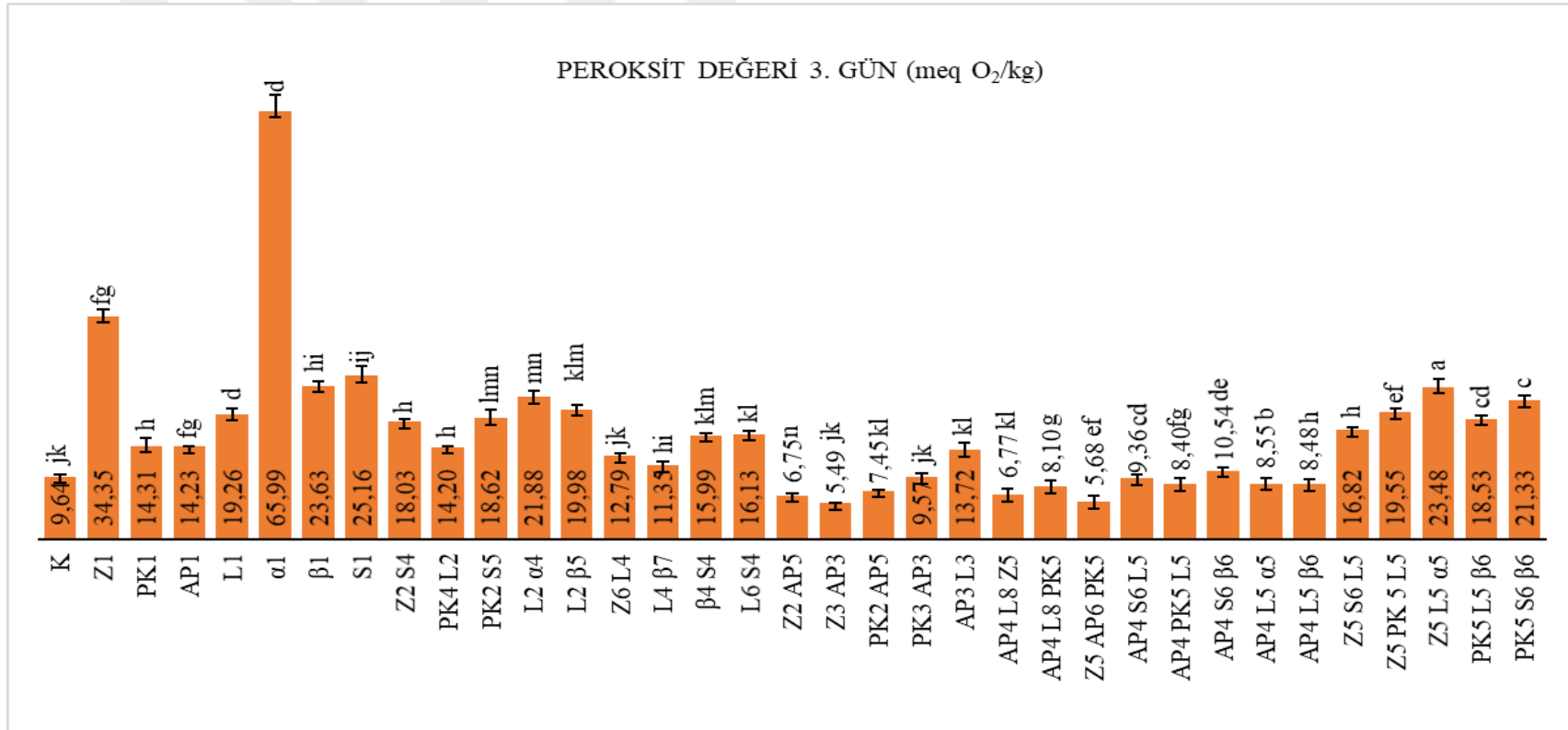
K,Z2 S4; Z(6500), S(225) / PK4 L2; PK(3500), L(650) / PK2 S5; PK(6500), S(200) / L2 α4; L(650), α(400) / L2 β5; L(650), β(200) / Z6 L4; Z(1750), L(325) / L4 β7; L(325), β(100) / β4 S4; β(225), S(225) / L6 S4; L(1750), S(325) / Z2 AP5; Z(6500), AP(500) / Z3 AP3; Z(5000), AP(1000) / PK2 AP5; PK(6500), AP(500) / PK3 AP3; PK(5000), AP(1000) / AP3 L3; AP(1000), L(400) / AP4 L8 Z5; AP(666.6), L(133.3), Z(2166.6) / AP4 L8 PK5; AP(666.6), L(133.3), PK(2166.6) / Z5 AP6 PK5; Z(2166.6), AP(166.6), PK(2166.6) / AP4 S6 L5; AP(666.6), S(66.6), L(216.6) / AP4 PK5 L5; AP(666.6), PK(2166.6), L(216.6), /AP4 S6 β6; AP(666.6), S(66.6), β(150) / AP4 L5 α5; AP(666.5), L(216.6), α(133.3) / AP4 L5 β6; AP(666.5), L(216.6), β(150) / Z5 S6 L5; Z(2166.6), S(66.6), L(216.6) / Z5 PK5 L5; Z(2166.6), PK(2166.6), L(216.6) / Z5 L5 α5; Z(2166.6), L(216.6), α(133.3) / PK5 L5 β6; PK(2166.6), L(216.6), β(150) / PK5 S6 β6; PK(2166.6), S(66.6), β(150)

K:Katkı maddesi içermeyen ayçiçek yağı, Z:Zerdeçal ekstraktı, PK:Patates kabuğu ekstraktı, AP:Askorbil palmitat, L:Lesitin, α:α-tokoferol, β:β-karoten, S:Sitrik asit. Oranlar "ppm" cinsinden verilmiştir.

65 °C’de üçüncü gününü tamamlayan örneklere, peroksit testi uygulanmıştır.

Üçüncü gün ölçümlerinde L2 α4 (21.88 meq O<sub>2</sub>/kg), L2 β5 (21.88 meq O<sub>2</sub>/kg), Z5 L5 α5 (23.48 meq O<sub>2</sub>/kg) ve PK5 S6 β6 (21.33 meq O<sub>2</sub>/kg) örnekleri en yüksek peroksit değeri vermiştir. Z2 AP5 (6.75 meq O<sub>2</sub>/kg), Z3 AP3 (5.49 meq O<sub>2</sub>/kg), AP4 L8 Z5 (6.77 meq O<sub>2</sub>/kg) ve Z5 AP6 PK5 (5.68 meq O<sub>2</sub>/kg) örnekleri ise, kontrol örneğinden (9.64 meq O<sub>2</sub>/kg) de düşük peroksit değerleri ile öne çıkmıştır. Askorbil palmitat ve zerdeçal ekstraktı içeren örnekler sinerjizmi sürdürmüştür. 3. güne ilişkin peroksit değeri sonuçları Şekil 2’de verilmiştir.





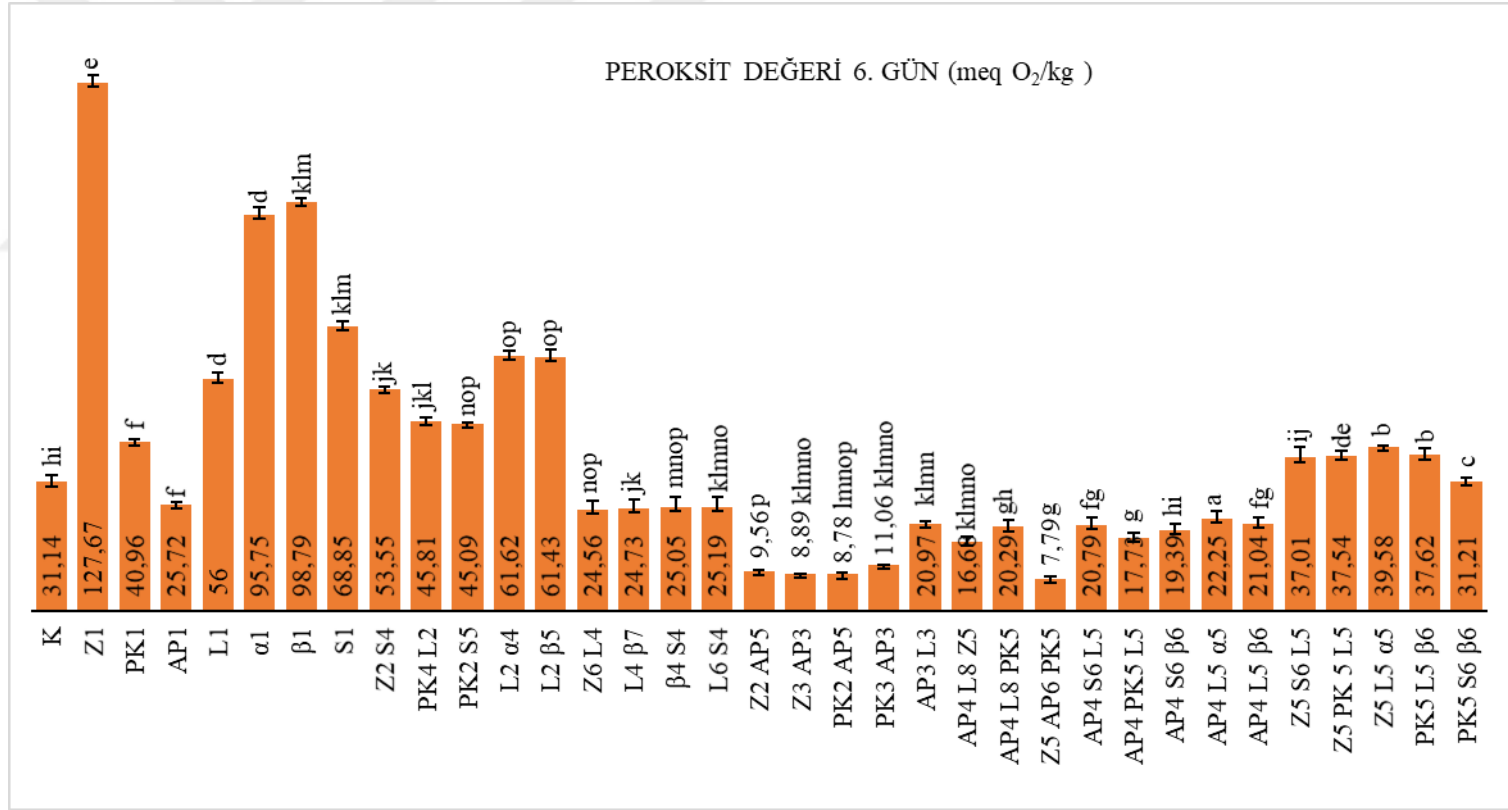
Şekil 2 65°C'de 3 gün fırın testi uygulanmış örneklerin peroksit değerleri

K,Z2 S4; Z(6500), S(225) / PK4 L2; PK(3500), L(650) / PK2 S5; PK(6500), S(200) / L2 α4; L(650), α(400) / L2 β5; L(650), β(200) / Z6 L4; Z(1750), L(325) / L4 β7; L(325), β(100) / β4 S4; β(225), S(225) / L6 S4; L(1750), S(325) / Z2 AP5; Z(6500), AP(500) / Z3 AP3; Z(5000), AP(1000) / PK2 AP5; PK(6500), AP(500) / PK3 AP3; PK(5000), AP(1000) / AP3 L3; AP(1000), L(400) / AP4 L8 Z5; AP(666.6), L(133.3), Z(2166.6) / AP4 L8 PK5; AP(666.6), L(133.3), PK(2166.6) / Z5 AP6 PK5; Z(2166.6), AP(166.6), PK(2166.6) / AP4 S6 L5; AP(666.6), S(66.6), L(216.6) / AP4 PK5 L5; AP(666.6), PK(2166.6), L(216.6) / AP4 S6 β6; AP(666.6), S(66.6), β(150) / AP4 L5 α5; AP(666.5), L(216.6), α(133.3) / AP4 L5 β6; AP(666.5), L(216.6), β(150) / Z5 S6 L5; Z(2166.6), S(66.6), L(216.6) / Z5 PK5 L5; Z(2166.6), PK(2166.6), L(216.6) / Z5 L5 α5; Z(2166.6), L(216.6), α(133.3) / PK5 L5 β6; PK(2166.6), L(216.6), β(150) / PK5 S6 β6; PK(2166.6), S(66.6), β(150)

K:Katkı maddesi içermeyen ayçiçek yağı, Z:Zerdeçal ekstraktı, PK:Patates kabuğu ekstraktı, AP:Askorbil palmitat, L:Lesitin, α:α-tokoferol, β:β-karoten, S:Sitrik asit. Oranlar "ppm" cinsinden verilmiştir.

6. gün analizleri sonucunda, Z2 S4 (53.55 meq O<sub>2</sub>/kg), L2 α4 (61.62 meq O<sub>2</sub>/kg), L2 β4 (61.62 meq O<sub>2</sub>/kg) içeren örnekler en yüksek peroksit değerlerine ulaşmıştır. Z2 AP5 (9.56 meq O<sub>2</sub>/kg), Z3 AP3 (8.89 meq O<sub>2</sub>/kg), PK2 AP5 (8.78 meq O<sub>2</sub>/kg), PK3 AP3 (11.06 meq O<sub>2</sub>/kg) ve Z5 AP6 PK5 (7.79 meq O<sub>2</sub>/kg) örnekleri ise oldukça düşük peroksit değeri vermiştir. Bu değerler tek başına zerdeçal, patates kabuğu ekstraktı ve askorbil palmitatın kullanıldığı örneklerden daha düşüktür. Dolayısı ile burada bir sinerjiden bahsetmek mümkündür. Lesitin, örneklerin peroksit değerlerine olumlu bir etki etmediği görülmektedir. 6. Gün analizlerine ilişkin peroksit değerleri, Şekil 3'te verilmiştir.

Hamilton ve ark. (1998) balık yağında tokoferol, askorbil palmitat (%0.1) ve lesitin (%0.5) ile hem ikili hem de üçlü sistemler üzerinde çalışma yapmışlardır. Askorbil palmitat, lesitin ve tokoferol tek başlarına balık yağına ilave edildiğinde kontrolden daha düşük hidroperoksit açığa çıkarmışlardır. Buna ek olarak ikili ve üçlü kombinasyonlar oluşturulmuştur. Çalışma sonucunda, birincil peroksit ürünlerine bakıldığında, askorbil palmitat ve lesitin kombinasyonu karışım olarak güçlü bir sinerji oluşturmuştur ancak, bu ikili karışıma tokoferol ilave edildiğinde daha yüksek bir sinerji ortaya çıkmıştır. Upadhyay ve ark. (2015) da doğal baharat ekstraktlarıyla askorbil palmitatın sinerjik ilişkisini ortaya koymuşlardır. Biberiye ekstraktı ve askorbil palmitat, adaçayı ekstraktı ve askorbil palmitat ve ile stabilize edilmiş ayçiçek yağ numunelerini 7 gün boyunca 60 °C'de karanlık ve aydınlık şartlar altında %29, %52 ve %75 bağıl neme maruz bırakmışlardır. Yapılan peroksit testlerinde biberiye ekstraktı ve askorbil palmitat ile adaçayı ekstraktı ve askorbil palmitat kombinasyonlarının TBHQ'dan daha iyi bir stabilizasyon sağladığını bildirmişlerdir.



Şekil 3 65°C’de 6 gün fırın testi uygulanmış örneklerin peroksit değerleri

K,Z2 S4; Z(6500), S(225) / PK4 L2; PK(3500), L(650) / PK2 S5; PK(6500), S(200) / L2 α4; L(650), α(400) / L2 β5; L(650), β(200) / Z6 L4; Z(1750), L(325) / L4 β7; L(325), β(100) / β4 S4; β(225), S(225) / L6 S4; L(1750), S(325) / Z2 AP5; Z(6500), AP(500) / Z3 AP3; Z(5000), AP(1000) / PK2 AP5; PK(6500), AP(500) / PK3 AP3; PK(5000), AP(1000) / AP3 L3; AP(1000), L(400) / AP4 L8 Z5; AP(666.6), L(133.3), Z(2166.6) / AP4 L8 PK5; AP(666.6), L(133.3), PK(2166.6) / Z5 AP6 PK5; Z(2166.6), AP(166.6), PK(2166.6) / AP4 S6 L5; AP(666.6), S(66.6), L(216.6) / AP4 PK5 L5; AP(666.6), PK(2166.6), L(216.6), /AP4 S6 β6; AP(666.6), S(66.6), β(150) / AP4 L5 α5; AP(666.5), L(216.6), α(133.3) / AP4 L5 β6; AP(666.5), L(216.6), β(150) / Z5 S6 L5; Z(2166.6), S(66.6), L(216.6) / Z5 PK5 L5; Z(2166.6), PK(2166.6), L(216.6) / Z5 L5 α5; Z(2166.6), L(216.6), α(133.3) / PK5 L5 β6; PK(2166.6), L(216.6), β(150) / PK5 S6 β6; PK(2166.6), S(66.6), β(150)

K:Katkı maddesi içermeyen ayçiçek yağı, Z:Zerdeçal ekstraktı, PK:Patates kabuğu ekstraktı, AP:Askorbil palmitat, L:Lesitin, α:α-tokoferol, β:β-karoten, S:Sitrik asit. Oranlar “ppm” cinsinden verilmiştir.

#### 4.2.2 *p*-Anisidin Değeri (*p*-AV) Sonuçları

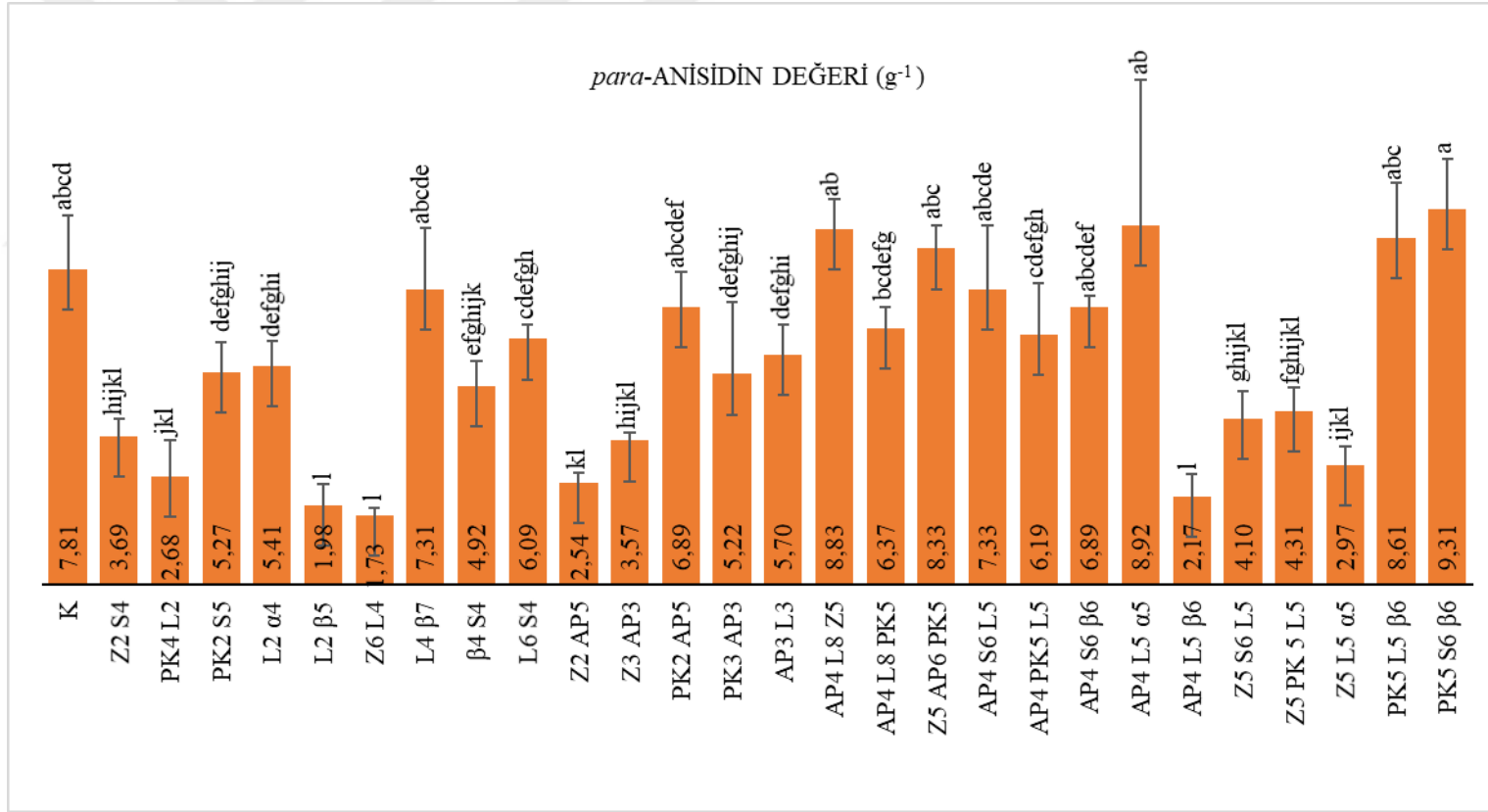
Primer lipit oksidasyon ürünleri, oksidasyon koşullarına maruz kalmaya devam ettiğinde ortaya aldehitler, ketonlar, epoksitler, hidroksi bileşikler, oligomerler ve polimerler de dahil olmak üzere sekonder oksidasyon ürünleri çıkabilmektedir. *para*-Anisidin değeri (*p*-AV) sekonder oksidasyon ürünlerinin miktarını gösterir. Doymuş ve doymamış karbonil bileşiklerinin oluşumu hakkında fikir verir (Juita ve ark., 2012).

Örnekler oluşturulduktan sonra üç ay oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra analizi yapılan örneklerin *p*-anisidin değerleri Şekil-4'te verilmiştir.

PK5 S6 β6 (9.31 g<sup>-1</sup>) en yüksek *p*-AV değerini vermiştir. Lesitin içeren bazı örnekler, en düşük *p*-AV değerini veren örnekler olmuştur ( L2 β4 (1.98 g<sup>-1</sup>), Z6 L4 (1.73 g<sup>-1</sup>), Z5 L5 α5 (2.97 g<sup>-1</sup>), AP4 L5 β6 (2.17 g<sup>-1</sup>), PK4 L2 (2.68 g<sup>-1</sup>)). Bunun dışında, zerdeçal içeren Z2 AP5 (2.54 g<sup>-1</sup>) ve Z2 S4 (3.69 g<sup>-1</sup>) örnekleri de düşük *p*-anisidin değerine sahiptir.

Kontrol örneği sonuçların ortalamasından daha yüksek bir değere (7.81 g<sup>-1</sup>) sahiptir. PK5 L5 β6, AP4 L8 Z5, AP4 L5 α5, Z5 AP6 PK5 örnekleri ise kontrolden de yüksek değer vermiş olup, istatistiki olarak (P<0.05) aynı önemdedir.

Youdim ve ark. (1999), çuha çiçeği yağında askorbil palmitat, kekik yağı ve α-tokoferolü antioksidan olarak kullanmışlardır. Askorbil palmitat ve α-tokoferolün antioksidan aktivitesinin konsantrasyon arttıkça arttığını bildirmişlerdir. Ancak mevcut çalışmada α-tokoferol içeren kombinasyonlar, diğer analizlerde olduğu gibi *para*-anisidin değerlerinde de yüksek değerler vermiş, dolayısıyla olumlu bir etkisi gözlenmemiştir. Araştırmacılar, ayçiçek yağında askorbil palmitat ve adaçayı akstraktının antioksidan aktivitesini çeşitli konsantrasyonlarda denemişlerdir. En düşük peroksit değerini veren kombinasyon 271.1 ppm askorbil palmitat ve 1309.62 ppm adaçayı ekstraktı içermektedir (Upadhyay ve Mishra, 2016).



Şekil 4 Oda sıcaklığında 3 ay depolanmış örneklerin *p*-anisidin değerleri

K,Z2 S4; Z(6500), S(225) / PK4 L2; PK(3500), L(650) / PK2 S5; PK(6500), S(200) / L2 α4; L(650), α(400) / L2 β5; L(650), β(200) / Z6 L4; Z(1750), L(325) / L4 β7; L(325), β(100) / β4 S4; β(225), S(225) / L6 S4; L(1750), S(325) / Z2 AP5; Z(6500), AP(500) / Z3 AP3; Z(5000), AP(1000) / PK2 AP5; PK(6500), AP(500) / PK3 AP3; PK(5000), AP(1000) / AP3 L3; AP(1000), L(400) / AP4 L8 Z5; AP(666.6), L(133.3), Z(2166.6) / AP4 L8 PK5; AP(666.6), L(133.3), PK(2166.6) / Z5 AP6 PK5; Z(2166.6), AP(166.6), PK(2166.6) / AP4 S6 L5; AP(666.6), S(66.6), L(216.6) / AP4 PK5 L5; AP(666.6), PK(2166.6), L(216.6) / AP4 S6 β6; AP(666.6), S(66.6), β(150) / AP4 L5 α5; AP(666.5), L(216.6), α(133.3) / AP4 L5 β6; AP(666.5), L(216.6), β(150) / Z5 S6 L5; Z(2166.6), S(66.6), L(216.6) / Z5 PK5 L5; Z(2166.6), PK(2166.6), L(216.6) / Z5 L5 α5; Z(2166.6), L(216.6), α(133.3) / PK5 L5 β6; PK(2166.6), L(216.6), β(150) / PK5 S6 β6; PK(2166.6), S(66.6), β(150)

K:Katkı maddesi içermeyen ayçiçek yağı, Z:Zerdeçal ekstraktı, PK:Patates kabuğu ekstraktı, AP:Askorbil palmitat, L:Lesitin, α:α-tokoferol, β:β-karoten, S:Sitrik asit. Oranlar "ppm" cinsinden verilmiştir.

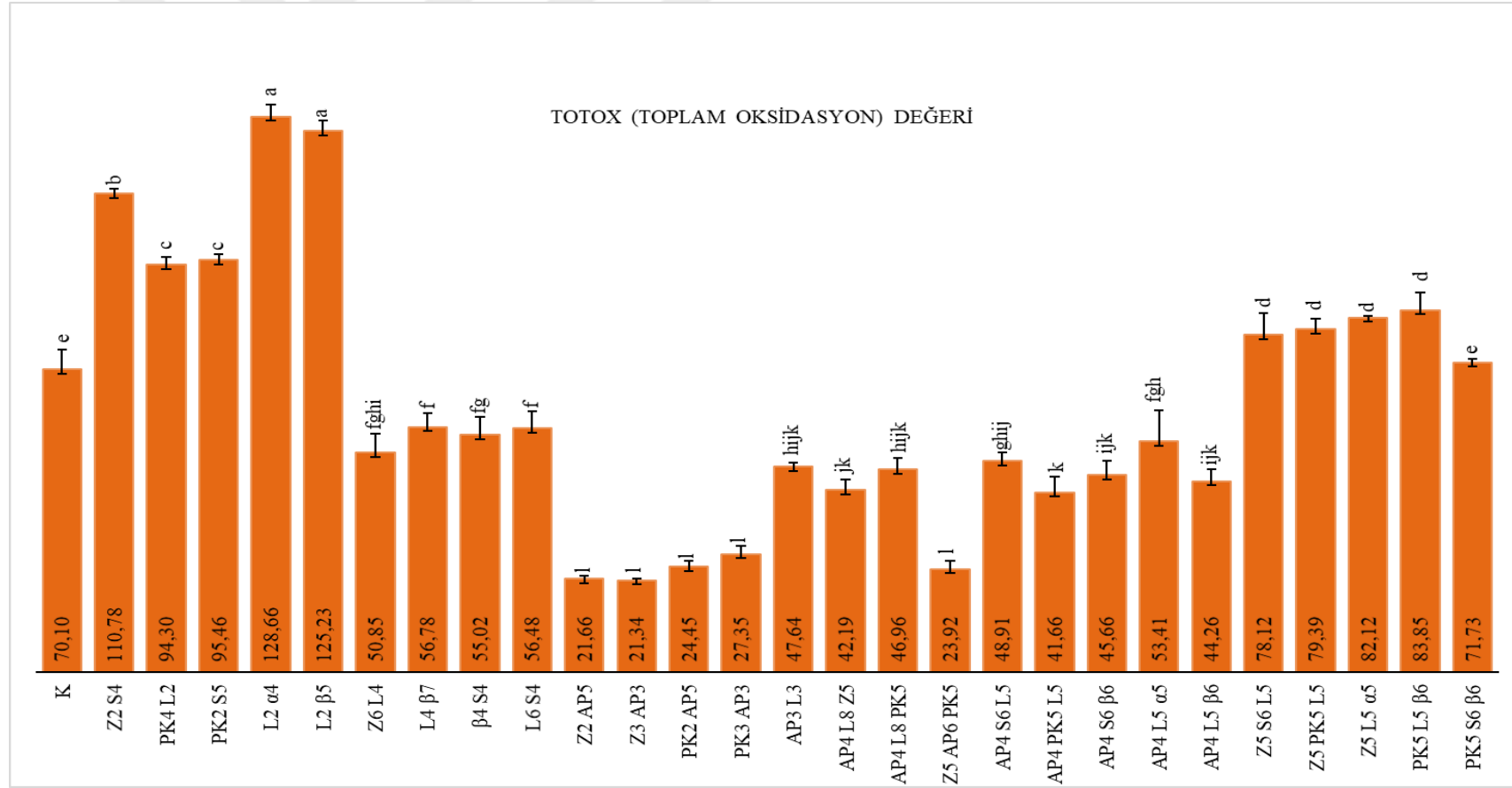
### 4.2.3. TOTOX (Toplam Oksidasyon) Değeri Sonuçları

TOTOX değeri, hem birincil hem de ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarı hakkında yol göstericidir. Toplam oksidasyon, yağın genel oksidasyon derecesini tahmin etmenize olanak sağlamakta ve yağın geçmişi ve bugünkü durumu hakkında bilgi vermektedir (Sun ve ark., 2011). Buna göre, kontrol örneğinin TOTOX değeri 70.097 olup, en yüksek TOTOX değeri veren rnekler L2  $\alpha$ 4 (128.664) ile L2  $\beta$ 5 (125.231) olmuştur. Şekil 5'e bakıldığında yüksek TOTOX değerine sahip örneklerin lesitin ve sitrik asit içerdiği görülmektedir. 65°C'de depolama süresi uzadıķa lesitin ve sitrik asidin koruyuculuğunun azalmaktadır. Beklenildiği üzere, zerdeçal, patates kabuğu ve askorbil palmitatın sinerjik etkisi açıkça görülmektedir. Z2 AP5 (21.657), Z3 AP3 (21.343), PK2 AP5 (24.451), PK3 AP3 (27.351) ve Z5 AP6 PK5 (23.920) rnekleri arasında istatistiki olarak ( $P < 0.05$ ) nemli bir fark görülmemiş olup, en düşük TOTOX değerine sahip örneklerdir. Zerdeçal, patates kabuğu ve askorbil palmitatın yağda bu kadar etkili olmasının sebebi "polar paradoks" ile açıklanabilmektedir. Bu terim ilk kez Porter (1980) tarafından ortaya atılmıştır. Porter (1980), kuru yağlar ve emülsiyonlardaki antioksidanların, polaritelerine ilişkin etkilerini ultra-ince tabaka kromatografi testleriyle inceleyerek açıklamış ve "polar (kutupsal) paradoks" hipotezini önermiştir. Buna hipoteze göre, polar antioksidanlar, dökme (yığın) yağdaki polar olmayan homologlarından daha aktif olup, polar olmayan antioksidanlar, su içinde yağ emülsiyonlarında, lipozomlarda ve hatta tüm dokularda daha aktiftirler. Polar ya da yüksek hidrofilik-lipofilik dengeye sahip amfifiller olan birincil antioksidanlar dökme (yığın) yağlar içinde daha etkin olma eğiliminde iken, apolar bir ortamda apolar veya düşük hidrofilik-lipofilik dengeye sahip amfifilik antioksidanlar, polar emülsiyonlarda ve polar lipitlerde daha aktif olma eğilimindedir (Shadidi ve Zhong, 2011).

Frankel (1998)'e göre, hidrofilik antioksidanların, yağlarda hava-yağ ara yüzünde oksidasyona karşı daha etkili olduğu, oysa su emülsiyonlarında su fazında bulduklarını ileri sürülmektedir. Birleşme kolloidlerinin ara yüzeyinde yağ-hava ara yüzeyinden daha kolay konsantre olan polar antioksidanlar, yağlarda polar olmayan antioksidanlardan daha aktif olabilmektedirler (Chaiyasit ve ark., 2007). Ayrıca hidrofilik bileşenlerin yağlardaki etkinliğinin artmasının, yağda bulunan fosfolipitler, serbest yağ asitleri veya monogliseritler gibi minör bileşenler tarafından oluşturulan misel yapılarında yerleşimleriyle aıklanabilecekleri bildirilmiştir (Chaiyasit ve ark., 2007). Yağlarda bulunan bu minör bileşikler, su fazı etkisine sahip olup kolaylıkla

prooksidan hale gelebilmektedirler. Ortam adeta bir yağ içinde su emülsiyonu gibi davranır. Hidrofilik antioksidanlar, bu minör bileşiklere etki ederek yağı daha stabilize hale getirebilirler. Patates kabuğunda bulunan fenolik bileşenler (özellikle kafeik asit) suda çözünür özellikte olup, ayçiçek yağında hem tek başına hem de kombinasyonları ile koruyucu etki göstermiştir. Zerdeçalın antioksidan özelliği, içerdiği fenolik bileşenlerden (kurkumin) kaynaklanmaktadır. Kurkumin ile patates kabuğundaki ana fenolik asit olan kafeik asit yağda tamamen çözünür bileşikler değildir. Buna rağmen yüksek antioksidan etkileri, “polar paradoks” ile açıklanabilmektedir. Askorbil palmitat, suda çözünebilir bir antioksidan vitamin olan askorbik asidin ester formudur. Askorbik asit, enediol grubunun varlığı nedeniyle güçlü indirgeme özelliklerine sahiptir.





Şekil 5 Örneklerin toplam oksidasyon hesaplaması sonuçları

K,Z2 S4; Z(6500), S(225) / PK4 L2; PK(3500), L(650) / PK2 S5; PK(6500), S(200) / L2 α4; L(650), α(400) / L2 β5; L(650), β(200) / Z6 L4; Z(1750), L(325) / L4 β7; L(325), β(100) / β4 S4; β(225), S(225) / L6 S4; L(1750), S(325) / Z2 AP5; Z(6500), AP(500) / Z3 AP3; Z(5000), AP(1000) / PK2 AP5; PK(6500), AP(500) / PK3 AP3; PK(5000), AP(1000) / AP3 L3; AP(1000), L(400) / AP4 L8 Z5; AP(666.6), L(133.3), Z(2166.6) / AP4 L8 PK5; AP(666.6), L(133.3), PK(2166.6) / Z5 AP6 PK5; Z(2166.6), AP(166.6), PK(2166.6) / AP4 S6 L5; AP(666.6), S(66.6), L(216.6) / AP4 PK5 L5; AP(666.6), PK(2166.6), L(216.6), /AP4 S6 β6; AP(666.6), S(66.6), β(150) / AP4 L5 α5; AP(666.5), L(216.6), α(133.3) / AP4 L5 β6; AP(666.5), L(216.6), β(150) / Z5 S6 L5; Z(2166.6), S(66.6), L(216.6) / Z5 PK5 L5; Z(2166.6), PK(2166.6), L(216.6) / Z5 L5 α5; Z(2166.6), L(216.6), α(133.3) / PK5 L5 β6; PK(2166.6), L(216.6), β(150) / PK5 S6 β6; PK(2166.6), S(66.6), β(150)

K:Katkı maddesi içermeyen ayçiçek yağı, Z:Zerdeçal ekstraktı, PK:Patates kabuğu ekstraktı, AP:Askorbil palmitat, L:Lesitin, α:α-tokoferol, β:β-karoten, S:Sitrik asit. Oranlar "ppm" cinsinden verilmiştir.

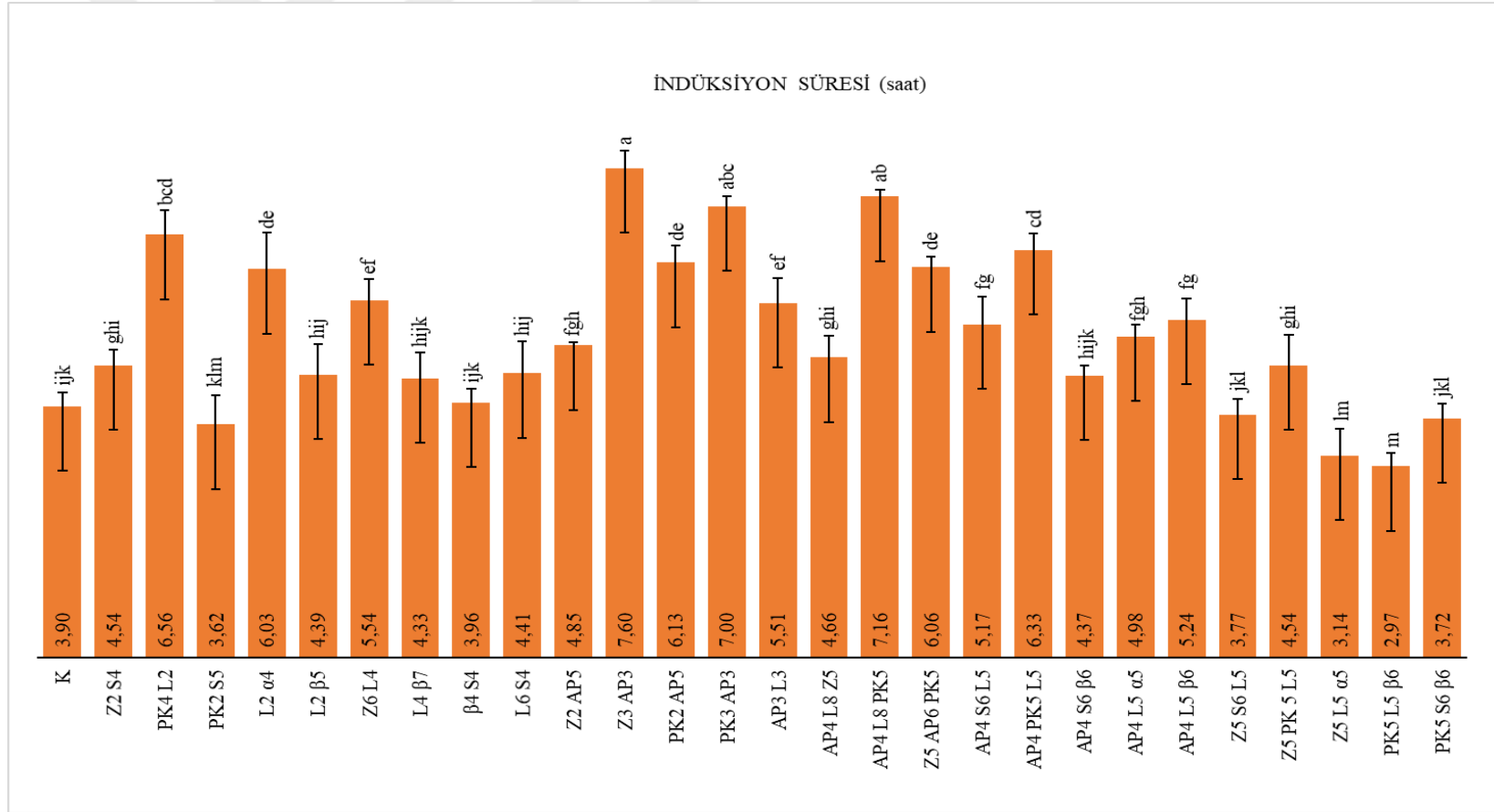
#### 4.2.4. İndüksiyon Süresi (Ransimat) Sonuçları

İndüksiyon süresi, yüksek sıcaklık ve oksijen konsantrasyonunda hızlandırılmış oksidasyon reaksiyonunda oluşan uçucu bileşiklerin miktarındaki yükselmenin başladığı süreyi ifade etmektedir (Allen ve Hamilton, 1989; Akoh ve Min, 2002).

Örnekler, 2.97 s-7.6 s aralığında indüksiyon süresine sahip olup, kontrol örneği, 3.9 s indüksiyon süresine sahiptir. En yüksek indüksiyon süresi (7.6 s) zerdeçal ekstraktı ve askorbil palmitat (Z3 AP3) içeren örnekte tespit edilmiştir. Bunu takip eden örnekler, yine askorbil palmitat içeren PK3 AP3 (7 s) ve AP4 L8 PK5 (7.16 s) örnekleridir. En düşük değer ise, kontrol örneğinden oldukça düşük ( 2.97 s) indüksiyon süresine sahip olan PK5 L5 β6'dır. PK2 S5 (3.62 s) ve Z5 L5 α5 (3.14 s) yine kontrol örneğinden daha düşük sonuçlar vermiştir. Şekil 6'da verilen sonuçlara bakıldığında lesitin ve sitrik asidin prooksidan etki, özellikle askorbil palmitat ve patates kabuğu ekstraktının ise sinerjik etki oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Allam ve Mohammed (2002), BHA, BHT, PG, TBHQ, askorbil plamitat, tokoferol ve monoaçil gliserolsitratın ayçiçek yağının termal stabilitesi üzerine etkilerini araştırmıştır. Ransimat testi sonuçlarına göre, askorbil palmitat (%75) ile BHA (%25) ve BHT (%25) ile yüksek sinerjizm göstermiştir. Askorbil palmitat ve monoaçil gliserolsitrat kombinasyonu ise daha düşük sinerjizm göstermiştir. Oluşturdukları üçlü karışımlardan ise en yüksek etkiyi askorbil palmitat (%65), TBHQ (%25) ve monoaçil glirerolsitrat (%10) örneği vermiştir. Araştırmacılar doğal antioksidanın korunması için az miktarda yapay antioksidan ilave edilmesinin doğru olduğunu bildirmişlerdir.

Yüksek oleik asit içeren ayçiçek yağına 1000 ppm biberiye ekstraktı, 1000 ppm askorbil palmitat, 200 ppm tokoferol ve 200 ppm TBHQ tekli, ikili, üçlü ve dördü kombinasyonlar halinde eklenerek 100 °C'de oksidatif stabilitesi ölçülmüştür. Kontrol örneğinin oksitadif stabilitesi 13.9 s iken, belirtilen konsantrasyonlarda TBHQ+tokoferol+askorbil palmitat karışımı 55.7 s, TBHQ+tokoferol karışımı 54.3 s, TBHQ+tokoferol+biberiye ekstraktı 53.9 s ve TBHQ+tokoferol+askorbil palmitat+biberiye ekstraktı 53.2 s ölçülmüştür (Merrill ve ark., 2008). Başka bir çalışmada, ayçiçek yağına 600 ppm zeytin küspesi ekstraktı eklenmiştir. Yapılan ransimat analizi sonucuna göre, antioksidan içermeyen ayçiçek yağı 8 s, 200 ppm BHT içeren ayçiçek yağı 10 s ve 600 ppm ekstrakt içeren ayçiçek yağı 25.5 s indüksiyon süresine sahip olmuştur (Abd-Elghany, 2010). Bu çalışmalar mevcut çalışmanın sonuçlarıyla uyumludur.



Şekil 6 Örneklerin 110°C'de 20m/L hava akışındaki indüksiyon süreleri.

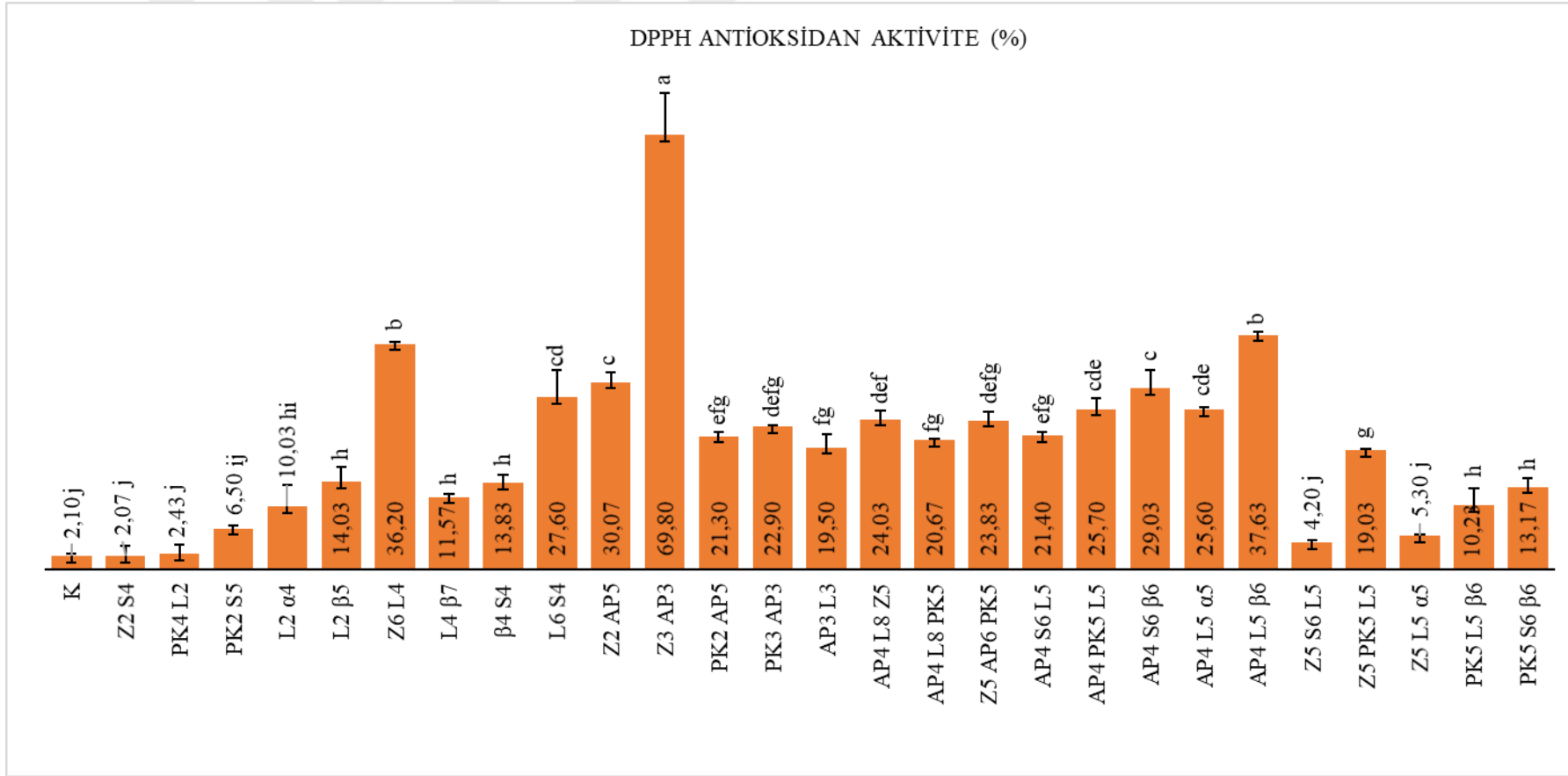
K,Z2 S4; Z(6500), S(225) / PK4 L2; PK(3500), L(650) / PK2 S5; PK(6500), S(200) / L2 α4; L(650), α(400) / L2 β5; L(650), β(200) / Z6 L4; Z(1750), L(325) / L4 β7; L(325), β(100) / β4 S4; β(225), S(225) / L6 S4; L(1750), S(325) / Z2 AP5; Z(6500), AP(500) / Z3 AP3; Z(5000), AP(1000) / PK2 AP5; PK(6500), AP(500) / PK3 AP3; PK(5000), AP(1000) / AP3 L3; AP(1000), L(400) / AP4 L8 Z5; AP(666.6), L(133.3), Z(2166.6) / AP4 L8 PK5; AP(666.6), L(133.3), PK(2166.6) / Z5 AP6 PK5; Z(2166.6), AP(166.6), PK(2166.6) / AP4 S6 L5; AP(666.6), S(66.6), L(216.6) / AP4 PK5 L5; AP(666.6), PK(2166.6), L(216.6) / AP4 S6 β6; AP(666.6), S(66.6), β(150) / AP4 L5 α5; AP(666.5), L(216.6), α(133.3) / AP4 L5 β6; AP(666.5), L(216.6), β(150) / Z5 S6 L5; Z(2166.6), S(66.6), L(216.6) / Z5 PK5 L5; Z(2166.6), PK(2166.6), L(216.6), α(133.3) / PK5 L5 β6; PK(2166.6), L(216.6), β(150) / PK5 S6 β6; PK(2166.6), S(66.6), β(150)

K:Katkı maddesi içermeyen ayçiçek yağı, Z:Zerdeçal ekstraktı, PK:Patates kabuğu ekstraktı, AP:Askorbil palmitat, L:Lesitin, α:α-tokoferol, β:β-karoten, S:Sitrik asit. Oranlar "ppm" cinsinden verilmiştir.

#### 4.2.5. DPPH Radikal Tutucu Aktivite Tayini Sonuçları

DPPH radikali uzun ömürlü bir azot radikalidir. Antioksidan maddelerin radikal tutucu aktivitelerini belirlemek için en sık kullanılan bileşiklerdendir (Özcelik ve ark., 2003). Antioksidan karışımlarının DPPH radikal tutucu aktivitesi, Şekil-5'te gösterilmektedir. Zerdeçal ve askorbil palmitat içeren Z3 AP3 örneği %69.8 ile en yüksek radikal tutucu aktiviteye sahip olmuştur. Z6 L4 ve AP4 L5 β6 örneği ise sırası ile %36.20 ve %37.63 sonuçları ile bunu takip etmiştir. Kontrol örneği (%2.10) ile kıyaslandığında istatistiki açıdan ( $P < 0.05$ ) aralarında önemli bir fark olmayan örnekler Z2 S4 (%2.07), PK4 L2 (%2.43), Z5 S6 L5 (%4.20) ve Z5 L5 α5 (%5.30) olmuştur. Kullanılan antioksidan kaynağının yanında, konsantrasyonun da antioksidan aktiviteyi etkilediği düşünülmektedir. Örneklerin DPPH radikal tutucu aktivitelerine ilişkin sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir.

Araştırmacılar, keten yağında hidrofilik olan doğal fenolik bileşikler (lutein, kafeik asit, ferulik asit ve vanilin) ile hidrofobik olan  $\gamma$ - tokoferolün antioksidan aktivitesini karşılaştırmışlardır. DPPH sonuçları (ferulik asit>kafeik asit>vanilin>  $\gamma$ - tokoferol>lutein=kontrol) ferulik ve kafeik asitler ve vanilin gibi fenolik bileşiklerin büyük antioksidan potansiyelini göstermiştir. Fenolik bileşikler,  $\gamma$  -tokoferolden iki kat daha yüksek aktiviteye sahiptir. Lutein ise kullanılan konsantrasyonda herhangi bir antioksidan aktivite göstermemiştir (Hasiewicz-Derkacz ve ark., 2015). Patates kabuğunda fazla miktarda kafeik asit bulunmaktadır. Mevcut çalışma ile karşılaştırıldığında, kafeik asit tokoferolden yüksek antioksidan aktivite göstermiştir.



Şekil 7 Örneklerin DPPH radikal tutucu aktivite sonuçları.

K,Z2 S4; Z(6500), S(225) / PK4 L2; PK(3500), L(650) / PK2 S5; PK(6500), S(200) / L2 α4; L(650), α(400) / L2 β5; L(650), β(200) / Z6 L4; Z(1750), L(325) / L4 β7; L(325), β(100) / β4 S4; β(225), S(225) / L6 S4; L(1750), S(325) / Z2 AP5; Z(6500), AP(500) / Z3 AP3; Z(5000), AP(1000) / PK2 AP5; PK(6500), AP(500) / PK3 AP3; PK(5000), AP(1000) / AP3 L3; AP(1000), L(400) / AP4 L8 Z5; AP(666.6), L(133.3), Z(2166.6) / AP4 L8 PK5; AP(666.6), L(133.3), PK(2166.6) / Z5 AP6 PK5; Z(2166.6), AP(166.6), PK(2166.6) / AP4 S6 L5; AP(666.6), S(66.6), L(216.6) / AP4 PK5 L5; AP(666.6), PK(2166.6), L(216.6), /AP4 S6 β6; AP(666.6), S(66.6), β(150) / AP4 L5 α5; AP(666.5), L(216.6), α(133.3) / AP4 L5 β6; AP(666.5), L(216.6), β(150) / Z5 S6 L5; Z(2166.6), S(66.6), L(216.6) / Z5 PK5 L5; Z(2166.6), PK(2166.6), L(216.6) / Z5 L5 α5; Z(2166.6), L(216.6), α(133.3) / PK5 L5 β6; PK(2166.6), L(216.6), β(150) / PK5 S6 β6; PK(2166.6), S(66.6), β(150)

K:Katkı maddesi içermeyen ayçiçek yağı, Z:Zerdeçal ekstraktı, PK:Patates kabuğu ekstraktı, AP:Askorbil palmitat, L:Lesitin, α:α-tokoferol, β:β-karoten, S:Sitrik asit. Oranlar "ppm" cinsinden verilmiştir.

#### 4.2.6. Sinerji Yüzdesi Sonuçları

Bu hesaplama, kullanılan antioksidanların arasındaki sinerjik veya antagonistik ilişkileri belirlemek için kullanılmaktadır.

En yüksek sinerjizmi (%94.95) Z3 AP3 kombinasyonu gösterirken, takip eden örnekler, yine askorbil palmitat içeren AP4 L8 PK5 (%79.64) olmuştur. En düşük sinerjik etki gösteren örnek ise, %1.71 ile  $\beta$ 4 S4 örneğidir.

Antagonizm gösteren örnekler; PK5 L5  $\beta$ 6 (%-23.78) ile Z5 L5  $\alpha$ 5 (%-19.50) örnekleri başta olmak üzere PK2 S5 (%-7.10), Z5 S6 L5 (%-3.25), PK5 S6  $\beta$ 6 (%-4.62) olmuştur. Lesitin ve sitrik asit antagonizmde etkin bir role sahiptir.

Çizelge-5'te görüldüğü üzere, sitrik asit sinerjik etki oluşturan bir katkı maddesi olmamıştır. Askorbil palmitat, 1000 ppm, 666.6 ppm ve 500 ppm konsantrasyonlarında sinerjik etki göstermiştir. Zerdeçal 5000 ppm konsantrasyonunda yüksek sinerjik etkiye sahip olmuştur. Patates kabuğu, 6500 ppm ve 2166.6 ppm konsantrasyonlarda antagonistik etkiye sahip olmuştur. Aslında, sinerjizm oluşumunda konsantrasyon kadar birlikte kullanılan antioksidanın çeşidi ve konsantrasyonu da önemli olduğu söylenebilir.

Hras ve ark. (2000), doğal antioksidan kaynaklarından biberiye ekstraktının sitrik asit ve askorbil palmitat ile birlikte kullanımı sonucu antioksidan etkinin arttığını,  $\alpha$ -tokoferol ile kombinasyonunun ise negatif bir sinerjizm gösterdiğini bildirmişlerdir. Baniyas ve ark. (1992), mercanköşk, kekik, biberiye, adaçayı, girit kekiği içeren bitkisel ekstraktlar ve yapay antioksidanların sinerjizm yüzdesini peroksit değerlerine göre hesaplamışlardır. Buna göre,  $\alpha$ -tokoferol ile bitki ekstraktları negatif sinerjizm göstermiştir. Bitkisel ekstraktların yüksek  $\alpha$ -tokoferol içeren yağları koruyamadığını bildirmişlerdir. Mevcut çalışmada da Z5 L5  $\alpha$ 5 örneği negatif sinerjizm göstermektedir.

Başka bir çalışmada chia yağında çeşitli antioksidanların aktiviteleri ve sinerji yüzdele incelenmiştir. 100 ppm biberiye ekstraktının, 100 ppm sitrik asit ile %17.25, 300 ppm tokoferol ile 300 ppm askorbil palmitatın ise %142 sinerji gösterdiğini bildirilmiştir (Bodoira ve ark., 2017). Çizelge-6'daki sonuçlar bu çalışmadaki sitrik asit içeren ikili antioksidan karışımları sonuçlarıyla örtüşmektedir.

Çizelge 7 Sinerjizm yüzdesi hesaplanmış sonuçlar

ÖRNEK ADI	SİNERJİZM (%)	ÖRNEK ADI	SİNERJİZM (%)
Z2 S4	16.42	AP4 L8 Z5	19.59
PK4 L2	<b>68.43</b>	AP4 L8 PK5	<b>83.66</b>
PK2 S5	-7.10	Z5 AP6 PK5	<b>55.52</b>
L2 α4	<b>54.75</b>	AP4 S6 L5	32.68
L2 β5	12.75	AP4 PK5 L5	<b>62.45</b>
Z6 L4	42.26	AP4 S6 β6	12.23
L4 β7	11.12	AP4 L5 α5	27.89
β4 S4	1.71	AP4 L5 β6	34.47
L6 S4	13.26	Z5 S6 L5	-3.25
Z2 AP5	24.38	Z5 PK 5 L5	16.51
Z3 AP3	<b>94.95</b>	Z5 L5 α5	-19.50
PK2 AP5	<b>57.40</b>	PK5 L5 β6	-23.78
PK3 AP3	<b>79.64</b>	PK5 S6 β6	-4.62
AP3 L3	41.32		

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, zerdeçal ve patates kabuğunda bulunan antioksidan özelliğine sahip maddelerin bazı ticari antioksidanlarla çeşitli oranlarda karışımları hazırlanarak bunların ayçiçek yağının oksidatif ve termal stabilitesine olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca antioksidan karışımlarının aralarında oluşan sinerjik ve antagonistik etkiler karşılaştırılmıştır. Tespit edilen tüm sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Schaal fırın testi şartlarında peroksit değerlerine göre, zerdeçal ekstraktı, patates kabuğu ekstraktı ve askorbil palmitatın çeşitli kombinasyonları ayçiçek yağında koruyucu özellikleri ile öne çıkmaktadır. *p*-Anisidin değerleri peroksit değerleri ile birlikte ele alındığında, lesitinin ikincil oksidasyonda daha aktif rol oynadığı görülmektedir. Patates kabuğu ekstraktı oksidasyonun birincil aşamalarında etkin iken, *p*-anisidin ölçümlerinde yeterli başarıyı gösterememiştir. Yine de, toplam oksidasyon (TOTOX) hesaplaması ile tüm örneklerin stabilizasyon yeteneği daha net anlaşılmaktadır. Toplam oksidasyon açısından, zerdeçal ekstraktı, patates kabuğu ekstraktı ve askorbil palmitatın çeşitli oranlarda birleştirilmesiyle oluşturulan bu karışımlar kontrol örneğinin neredeyse üç katı koruyucu değer vermiştir. En yüksek indüksiyon süresine sahip örnek zerdeçal (5000 ppm)+askorbil palmitat (1000 ppm) olup, askorbil palmitat (666.6 ppm)+lesitin (133.3 ppm)+patates kabuğu (2166.6 ppm) ve patates kabuğu (5000 ppm)+askorbil palmitat (1000 ppm) örnekleri de kontrol örneğinin iki katı sürede okside olmuştur. Serbest radikal tutucu aktivite tayini sonuçlarına göre en çarpıcı sonucu zerdeçal (5000 ppm)+askorbil palmitat (1000 ppm) içeren örnek vermiştir. Bu örnek aynı zamanda en yüksek sinerjizmi (%94.95) oluşturmuştur. Patates kabuğu (2166.6ppm)+lesitin (216.6 ppm)+β-karoten (150 ppm) ve zerdeçal (2166.6 ppm)+lesitin (216.6 ppm)+α-tokoferol (133.3 ppm) ise yüksek derecede antagonizm oluşturmuştur.

Bu çalışmada yapılan sonuçlara göre kullanılan katkıların etkinliği; zerdeçal (5000 ppm)+askorbil palmitat (1000 ppm) > zerdeçal (2166.6 ppm)+askorbil palmitat (166.6 ppm)+patates kabuğu (2166.6 ppm) > patates kabuğu (5000 ppm)+askorbil palmitat (1000 ppm) şeklinde bir sıralanabilir.

Özetle, sitrik asit,  $\beta$ -karoten (AP4 L5  $\beta$ 6 hariç) ve  $\alpha$ -tokoferol (L2  $\alpha$ 4 hariç) yüksek antioksidan aktivite gösteren karışımlar içerisinde çoğunlukla yer almamaktadır. Lesitinin 216.6 ppm, sitrik asitin ise 66.6 ppm konsantrasyonu, hem zerdeçal ekstraktı (2166.6 ppm) ile, hem de patates kabuğu ekstraktı (2166.6 ppm) ile düşük antioksidan aktivite göstermiştir. Bu çalışmada askorbil palmitat, en iyi sinerjik etki oluşturan antioksidan olmuştur. Patates kabuğu ekstraktının askorbil palmitat varlığındaki antioksidan etkisi, tek başına oluşturduğu etkiden daha kuvvetlidir. Zerdeçal ekstraktı, ayçiçek yağını tek başına stabilize edememesine rağmen, askorbil palmitat veya lesitin varlığında sinerjik etki oluşturmuştur. En yüksek etki gösteren kombinasyonlar, zerdeçal ekstraktı, patates kabuğu ekstraktı ve askorbil palmitattan oluşmuştur.

## 5.2. Öneriler

Yapay antioksidanların yerine doğal antioksidan kullanmak, kullanım oranını düşürmek için iyi bir seçenektir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan her bileşik yağın tadına veya kokusuna etki ederek kalitenin düşmesine sebep olmaktadır. Oksidasyonu geciktirmek için doğal antioksidanları bir arada kullanmak, tek başına kullanmaktan daha etkilidir.  $\alpha$ -Tokoferol,  $\beta$ -karoten ve sitrik asit antioksidan aktivite açısından değerlendirildiğinde, etkili olmamıştır.

Bu çalışma sonunda elde edilen veriler, bir katkı maddesinin oksidasyonu geciktirmede etkili olabilmesi ve sinerjik karışımlarının oluşturulabilmesi için yağda ve suda çözünür özelliğe sahip grupları içermesi gerektiğini göstermiştir.

Sinerjinin oluşması için; kullanılan katkıların polaritesi, doğru konsantrasyonda kullanılması ve kullanılan yağın özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu çalışmadan elde edilen verilerle patates kabuğu, zerdeçal ve askorbil palmitatı içeren antioksidan karışımlarının farklı konsantrasyonları hem ayçiçek yağında hem de farklı yağlarda incelenebilir.

**KAYNAKLAR**

- Abd-ElGhany M., E., Ammar M., S., Hegazy A., E., 2010. Use of olive waste cake extract as a natural antioxidant for improving the stability of heated sunflower oil. *World Applied Sciences Journal*, 11(1):106–113.
- Addis, P., B., 1986. Occurrence of lipid oxidation products in foods. *Journal of Food and Chemical Toxicology*, 24, 1021-1030.
- Ahn, J., H., Kim, Y. P., Seo, E., M., Choi, Y.-K., Kim, H., S., 2008. Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. *Journal of Food Engineering.*, 84(2), 327–334.
- Akoh, C., C., Min, D., B., 2002. Food lipids chemistry, *Nutrition and Biotechnology*, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Allam, S., S., M., Mohammed, H., M., A., 2002. Thermal stability of some commercial natural and synthetic antioxidants and their mixtures, *Journal of Food Lipids*, 9, 277- 293.
- Allen, J.,C., Hamilton, R., J., 1989. Rancidity in foods, 2<sup>nd</sup> Edition, *Elsevier Applied Science*, London and New York.
- Alothman, M., Bhat, R., Karim, A.,A., 2008. Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents. *Food Chemistry*, 115, 785-788.
- Aniesrani, D. S., Thangavel, K., Natarajan, N., Kasthuri, R., Kailappan, R., 2014. Microencapsulation of turmeric oleoresin by spray drying and *in vitro* release studies of microcapsules. *Journal of Food Process Engineering*, (1), 37–48.
- Anwar F., Kalsoom U., Sultana B., Mushtaq M., Mehmood T., Arshad H. A., 2013. Effect of drying method and extraction solvent on the total phenolics and antioxidant activity of cauliflower (*Brassica oleracea* L.) extracts. *International Food Research Journal*, 20(2):653–659.
- AOCS Official Method Cd 18-90, p-Anisidine Value.
- Arapoglou, D., Varzakas, T., Vlyssides, A., Israilides, C., 2010. Ethanol production from potato peel waste (PPW), *Journal of Waste Managment*, 30:1898-1902.
- Bandarra, N., M., Campos, R., M., Batista, I., Nunes, M., L., Empis, J., M., 1999. Antioxidant synergy of  $\alpha$ -tocopherol and phospholipids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(8), 905–913.
- Banias, C.,V. Oreopoulou, V., Thomopoulos, C., D., 1992. The effect of primary antioxidants and synergists on the activity of plant extracts in lard, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 69, no. 6.

- Basniwal, R., K., 2011. Curcumin nanoparticles: preparation, characterization, and antimicrobial study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(5): 2056-2061.
- Becker, E., Ntouma, G., Skibsted, L., 2006. Synergism and antagonism between quercetin and other chain-breaking antioxidants in lipid systems of increasing structural organisation, *Food Chemistry*, 103, 1288-1296.
- Ben Jeddou, K., Bouaziz, F., Zouari-Ellouzi, S., Chaari, F., Ellouz-Chaabouni, S., Ellouz-Ghorbel, R., Nouri-Ellouz, O., 2017. Improvement of texture and sensory properties of cakes by addition of potato peel powder with high level of dietary fiber and protein. *Food Chemistry*, 217, 668–677.
- Bodoira, R., Penci, M., Ribotta, P., Martinez, M., 2017. Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: Study of the effect of natural antioxidants *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 75, 107-113.
- Boileau, W. M., Moore, C., Erdman, W. J., 1999. Carotenoid and Vitamin A. In: Antioxidants in human health and disease. *Centre for Agriculture and Bioscience International*, New York.
- Bradley, D., G., Min, B., D., 1992. Singlet oxygen oxidation in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 31:216–218.
- Bub, A., Waltz, B., Abrahamse, Z., Adam, S., Wever, J., Muller, H. S., Rechenmmer, G., 2000. Moderate intervention with carotenoid rich vegetable products reduces lipid peroxidation in men. *The Journal of Nutrition*, 18:2200–2206.
- Burton, W., G., Ingold, K., U., 1984. Beta carotene: An unusual type of lipid antioxidant. *Science*, 224:569–573.
- Chaiyasit, W., Elias, R., J., McClements, D., J., Decker, E., A., 2007. Role of association colloids in bulk oils on lipid oxidation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(3), 299–317.
- Coppen, P., P., 1989. Rancidity in Foods, 2nd Ed: 83, *Elsevier Applied Science*, London.
- Çöteli, E., Karataş, F., 2017. Zerdeçal (*Curcuma longa* L.) bitkisindeki antioksidan vitaminler ve glutatyon miktarları ile total antioksidan kapasitesinin belirlenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Cilt 33, Sayı 2.
- Diaz, M., Dunn, C., M., McClements, J., D., Decker Eric, A., 2003. Use of caseinophosphopeptides as natural antioxidants in oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:2365–2370.
- Diñçer, A., 1987. Gıdalarda kullanılan antioksidantlar ve fonksiyonları. *Gıda Sanayii* 1 :40-42.
- Dziezak, J., D., 1986. Antioxidants. *Food Technology*, 40 (9): 94-102.

- Doert, M., Jaworska, K., Moersel, J., Kroh, L., 2012. Synergistic effect of lecithins for tocopherols: lecithin-based regeneration of  $\alpha$ -tocopherol, *European Food Research and Technology*, vol. 235, issue 5, 915-928.
- Edge, R., Truscott, T., G., McGarvey, D., J., 1997. The carotenoids as antioxidants a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 41:89–200.
- Edge, R., Land, E., J., McGarvey, D., Mulroy, L., Truscott, T., G., 1998. Relative one-electron reduction potentials of carotenoid radical cations and the interactions of carotenoids with the vitamin E radical cation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 120(17), 4087–4090.
- EEC, 1991. Characteristics of olive and olive pomace oils and their analytical methods. Regulation EEC/2568/91 and latter modifications. *Official Journal of the European Communities*, L248, 1–82.
- Etoh, H., Utzunomiga, Y., Komori, A., Murakami, Y., Oshima, S., Inakuma, T., 2000. Carotenoids and human blood plasma after ingesting paprika juice. *Bioscience, Bioetchnology and. Biophyscis*, 64:1096–1098.
- Fennema, O., R., 1996. Food Chemistry, Marcel Dekker, New York.
- Ferreira, I., C., F., R., Barros, L., Soares, M., E., Bastos, M., L., Pereira, J., A., 2006. Antioxidant activity and phenolic contents of *Olea europaea* L. leaves sprayed with different copper formulations. *Food Chemistry*, 103,188–195.
- Franco, D., Pateiro, M., Rodríguez Amado, I., López Pedrouso, M., Zapata, C., Vázquez, J., A., Lorenzo, J., M., 2016. Antioxidant ability of potato (*Solanum tuberosum*) peel extracts to inhibit soybean oil oxidation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118, 1891–1902.
- Frankel, E, N., 1995. Natural and biological antioxidants in food and biological systems. Their mechanisms of action, application and implications. *Lipid Technology*, 49:77–80.
- Frankel E., N., 1998. Lipid oxidation. *The Oily Press Ltd, Bridgewater*, s 136.
- Frankel, E., N., Meyer, A., S., 2000. The problems of using one – dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (13) :s. 1925 – 1941.
- Frankel, E., N., 2005. Lipid oxidation, 2nd ed. *PJ Barnes, Bridgewater, England*, 165–183, 209–253.
- Fuhrman, B., Volkova, N., Rosenhalt, M., Aviram, M., 2000. Lycopene synergistically inhibits LDL oxidation in combination with vitamin E, Rosmarinic acid, carnosic acid, or garlic. *Antioxidant & Redox Signalling*, 2:491–506.

- Ghosh, M., Upadhyay, R., Mahato, D., K., Mishra, H., N., 2018. Thermal and oxidative stability assessment of synergistic blends of sunflower and sesame oils tailored for nutritionally stable composition of omega fatty acids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135 (4): 2389-2398.
- Goli, A., H., Barzegar, M., Sahari, M., A., 2005. Antioxidant activity and total phenolic compounds of pistachio (*Pistachia vera*) hull extracts. *Food Chemistry*, 92, 521–525.
- Gordon, M., H., 1990. The mechanism of antioxidant action *in vitro*. In B. J. F Hudson, Food antioxidants (pp. 1±18). New York: *Elsevier*.
- Gorjanović, S., Komes, D., Pastor, F., T., Belščak Cvitanović, A., Pezo, L., Hečimović, I., Sužnjević, D., 2012. Antioxidant capacity of teas and herbal infusions: Polarographic assessment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60: 9573-9580.
- Grobush, K., Lanner, L., J., Geleinjinse, J., M., Boeing, H., Hofman, A., Witteman, J., C., 2000. Serum carotenoids and atherosclerosis. *The Rotterdam Study. Atherosclerosis*, 148:49–56.
- Hageman, G., Jsikken, R., Tenhoor, F. Kleinjans, J., 1988. Assessment of mutagenic activity of repeatedly used deep fat frying fats. *Mutation Research*, 204, 593-596.
- Hamilton, R., J., Kalu, C., Prisk, E., Padley, F., B., Pierce, H., 1997. Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chemistry*, 60: 193-199.
- Hamilton, R., J., Kalu, C., McNeill, G., P., Padley, F., B., Pierce, J., H., 1998, Effects of tocopherols, ascorbyl palmitate, and lecithin on autoxidation of fish oil, *Journal of The American Oil Chemists' Society* 75, 813–822.
- Hasiewicz-Derkacz., K., Kulma, A., Czuj, T., Prescha, A., Zuk, M., Grajzer, M., Lukaszewicz, M., Szopa, J., 2015. Natural phenolics greatly increase flax (*Linum usitatissimum*) oil stability, *BMC Biotechnology*, 15:62.
- Hayam, I., Cogan, U., Mokady, S., 1997. Enhanced peroxidation of proteins of erythrocyte membrane and of muscle tissue by dietary oxidized oil. *Journal of Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 61, 101 1-1012.
- Hopia, A., I., Huang, S., W., Schwarz, K., German, J., B., Frankel, E.,N., 1996. Effect of different lipid systems on antioxidant activity of rosemary constituent carnosol and carnosic acid with and without  $\alpha$ -tocopherol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 2030–2036.
- Hrašl, A.R., Hadolin, M.,Knez Z., Bauman, D., 2000. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with  $\alpha$ -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chemistry*, 71: 229-233.
- Hudson, B. J., and Lewis, J. I., 1983. Polyhydroxy flavonoid antioxidants for edible oils: structural criteria for activity. *Food Chemistry*, 10:47–51.

- Ioanidis, K., 1999. In: Antioxidants in human health and disease. pp 96.
- Ismail, A., Bannenberg, G., Rice, H., B., Schutt, E., MacKay, D., 2016. Oxidation in EPA- and DHA-rich oils: an overview. *Lipid Technology*, 28(3-4), 55–59.
- Isong, E., U., Ebong, P., E., Ifon, E., T., Umoh, I., B., Eka, O., U., 1997. Thermooxidized palm oil induces reproductive toxicity in health and malnourished rats. *Plants Foods for Human Nutrition*, 159-166.
- Jaswir, I., Kitts, D., D., Che Man, Y., B., Hassan, T., H., 2004. Synergistic effect of rosemary, sage and citric acid retention of heated flaxseed oil. *Journal of Oleo Science*, 53(12), 581–591.
- Jayaprakasha, G., K., Jagan, L., Sakariah, K., K., 2005. Chemistry and biological activities of *C. Longa*. *Trends in Food Science & Technology*, 16, 533–548.
- Jeddou, K., B., Bouaziz, F., Zouari-Ellouzi, S., Chaari, F., Ellouz-Chaabouni, S., Ellouz-Ghorbel, R., Nouri-Ellouz, O., 2017. Improvement of texture and sensory properties of cakes by addition of potato peel powder with high level of dietary fiber and protein. *Food Chemistry*, 217, 668–677.
- Jeddou, K., B., Bouaziz, F., Helbert, C., B., Nouri-Ellouz, O., Maktouf, S., Ellouz-Chaabouni, S., Ellouz-Ghorbel, R., 2018. Structural, functional, and biological properties of potato peel oligosaccharides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 1146–1155.
- Judde, A., Villeneuve, P, Rossignol-Castera, A., Le Guillou, A, 2003. Antioxidant effect of soy lecithins on vegetable oil stability and their synergism with tocopherols. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 80, 1209-1215.
- Juita, Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M., Mackie, J. C., 2012. Low temperature oxidation of linseed oil: a review. *Fire Science Reviews*, 1:3.
- Kanatt, S., R., Chander, R., Radhakrishna, P., Sharma, A., 2005. Potato peel extract-a natural antioxidant for retarding lipid peroxidation in radiation processed lamb meat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1499–1504.
- Kamal-Eldin, A., Appelqvist, L., A., 1996. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 31(7), 671–701.
- Karabulut, İ., 2010. Effects of  $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene and ascorbyl palmitate on oxidative stability of butter oil triacylglycerols. *Food Chemistry*, 123(3), 622–627.
- Kanner, J., 1977. Pro-oxidant and antioxidant effects of ascorbic acid and metal salts in a  $\beta$ -carotene linoleate model system. *Journal of Food Science*, 42:60–64.
- Kapoor, L., D., 1990. Handbook of ayurvedic medicinal plants, *CRC Press*, Boca Raton, Florida, p. 185.

- Kiokias, S., 2002. *In vitro* and *in vivo* antioxidant properties of natural carotenoid mixtures. PhD Diss. School of Food Biosciences, *The University of Readings, UK*.
- Kiokias, S., Gordon, M., 2003a. Antioxidant properties of annatto carotenoids. *Food Chemistry*, 83:523–529.
- Kiokias, S. Gordon, M., 2003b. Dietary supplementation with a natural carotenoid mixture decreases oxidative stress. *European Journal of Clinical Nutrition*, 57:1135–1140.
- Kiokias, S., Oreopoulou, V., 2006. Antioxidant properties of natural carotenoid extracts against the AAPH-initiated oxidation of food emulsions. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 7(1-2), 132–139.
- Kiokias S, Dimakou C, Oreopoulou V., 2009a. Activity of natural carotenoid preparations against the autoxidative deterioration of sunflower oil-in-water emulsions. *Food Chemistry*, 114:1278–1284.
- Kiokias, S., Varzakas, T., H., Ioannis, S., A., Athanasios, E., L., 2009b. Lipid oxidation and control of oxidation in: advances in food biochemistry CRC Press, Boca Raton, FL, USA, , pp. 383–408.
- Kitts, D., D. 1996. Toxicity and safety of fats and oils. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 5th Ed., Vol. 1 pp. 215-280.
- Kläui, H., 1976. Tocopherol, carotene and ascorbyl palmitate. *Flavors* 165–172.
- Kong, Y., Ma, W., Liu, X., Zu, Y., G., Fu, Y., J., Wu, N., Liang, L., Yao, L., P., Efferth, T., 2009. Cytotoxic activity of curcumin towards CCRF-CEM leukemia cells and its effect on DNA damage. *Molecules* 14, 5328–5338.
- Loliger, J., 1990. The use of antioxidants in foods. Free radicals and food additives.
- Lominsky, S., Grossman, S., Bergaman, H., 1997. *In vitro* and *in vivo* effects of  $\beta$ -carotene in rat epidermal lipoxygenase. *International Journal for Vitamin and Nutrition*, 67:407–414.
- Mäder, J., Rawel, H., Kroh, L., W., 2009. Composition of phenolic compounds and glycoalkaloids  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine during commercial potato processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 6292–6297.
- Marinova, E., M., Toneva, A., G., Yanishlieva, N., V., 2009. Comparison of the antioxidative properties of caffeic and chlorogenic acids. *Food Chemistry*, 114(4), 1498–1502.
- Matos, H., R., Di Mascio, P., Medeiros, M., H., G., 2000. Protective effect of lycopene on lipid peroxidation and oxidative damage in cell culture. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 383:56–59.

- Merrill, L., I., Pike, O., A., Ogden, L., V., Dunn, M., L., 2008. Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 85(8), 771–776.
- Mohdaly, A. A. A., Sarhan, M., A., Mahmoud, A., Ramadan, M., F., Smetanska, I. 2010a. Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection. *Food Chemistry*, 123(4), 1019–1026.
- Mohdaly, A., A., A., Sarhan, MA, Smetanska I. Mahmoud A., 2010. Antioxidants properties of various solvent extracts of potato peel, sugar beet pulp and sesame cake. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90:218–226.
- Moigradean, D., Poiana, M., Gogoasa, I., 2012. Quality characteristics and oxidative stability of coconut oil during storage. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 18 (4), 272-276.
- Mortensen, A., Skibsted, L., H., 1997. Relative stability of carotenoid radical cations and homologues tocopheroxyl radicals. *FEBS Letters*, 417:261–266.
- Nagabushan, M., Amonker, A., J., Bhide, S., V., 1981. *In vitro* antimutagenicity of curcumin against environmental mutagens. *Food and Chemical Toxicology*, 25,545-547.
- Nawar W., W., 1996 Lipids. *Food Chemistry*, Marcel Dekker, New York, pp 225–320.
- Omar, K., Shan, L., Wang, Y., Wang, X. 2010. Stabilizing flaxseed oil with individual antioxidants and their mixtures. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112:1003-1011.
- Onyeneho, S., N., Hettiarachchy, N., S., 1993. Antioxidant activity, fatty acids and phenolic acids compositions of potato peels. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62, 345–350.
- Özçelik, 2003. Oxidant and antioxidant status of cadmium administired rats, *Journal de Physique* 107, 1309-1312.
- Palozza, P., 1998. Prooxidant actions of carotenoids in biological systems. *Nutrition Reviews*, 56, 257–265.
- Porter, W., L. Recent trends in food applications of antioxidants. 1980. *Autoxidation in Food and Biological*, 295-365.
- Prior, R. L., 2004. Absorption and metabolism of anthocyanins: Potential health effects. *Phytochemicals: Mechanisms of action* (pp. 1). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Pryor, W., A., Stahl, W., Rock, C., L., 2000. Beta-carotene: From biochemistry to clinical trials. *Nutrition Reviews*, 58:39–53.

- Pongracz, G., 1973. Antioxidant mixtures for use in food. *International Journal for Vitamin and Nutrition Research*, 48, 517–525.
- Rehman, Z., Habib, F., Shah, W., H., 2004. Utilization of potato peels extract as a natural antioxidants in soy bean oil. *Food Chemistry*, 85(2): 215-220.
- Ribayamercado, J., D., Solon, S., F., Tang, G., Cabal-Borza, M., Perfecto, S., C., Russel, R., M., 2000. Bionconversion of plant carotenoids to Vit-A in Filipino school-aged children varies inversely with Vit-A status. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 72:455–465.
- Rice-Evans, C., A., Miller, N. J., Paganga, G., 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Science*, 2, 152–159.
- Rimpler, H., Hansel, R., Kochendoerfer, L., 1970. Xan-thorrhizol, ein neues sesquiterpen aus Curcuma xanthor-rhiza. *Z. Naturforsch* 256, 995.
- Rossetto, M., Vanzani, P., Mattivi, F., Lunetti, M., Scarpa, M., Rigo, A., 2002. Synergistic antioxidant effect of catechin and mavidin 3-glucoside on free radical-initiated peroxidation of linoleic acid in micelles. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 408(2), 239–245.
- Roughley, P., J., Whiting, D., A., 1973. Experiments in the biosynthesis of curcumin. *Journal of the Chemical Society*, 20, 2379–2388.
- Rowayshed, G., Sharaf, A., M., El-Faham, S., Y., Ashour, M., M., S., Zaky, A., A., 2015, Utilization of potato peels extract as source of phytochemicals in biscuits, *Jobari*, 8(3): 190-201.
- Ruby, A. J., Kuttan, G., Dinesh Babu, K., Rajasekharan, K. N. and Kuttan, R., 1995, Antitumor and antioxidant activity of natural curcuminoids. *Cancer Letters*, 94, 79–83.
- Ruiz-Gutierrez, V., Muriana, F., J., G., 1992. Effect of ingestion of thermally oxidized frying oil on desaturase activities and fluidity in rat-liver microsomes. *The Journal of Biological Chemistry*, 3,75-79.
- Sabeena, F., K., H., Grejsen, H., D., Jacobsen, C., 2012. Potato peel extract as a natural antioxidant in chilled storage of minced horse mackerel (*Trachurus trachurus*): effect on lipid and protein oxidation. *Food Chemistry*, 131, 843–851.
- Saito, Y., Ohishi, N., Yagi, K. 1981. Protective effect of riboflavin on suppression of growth caused by oxidized oil. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, 27,17-21.
- Saldamlı, İ, 1985. Gıda katkı maddeleri ve ingrediyenler. *Hacettepe Üniv. Müh. Fak. Gıda Müh. Böl*, Ankara.

- Samarin, A., M., Poorazarang, H., Hematyar, N., Elhamirad, A., 2012. Phenolics in potato peels: extraction and utilization as natural antioxidants, *World Applied Sciences Journal*, 18 (2): 191-195.
- Schieber, A., Stintzing, F., C., Carle, R., 2001. By-products of plant food processing as a source of functional compounds-recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, 12:401–413.
- Shahidi, F., Wanasundra, U., N., 2002. Methods for measuring oxidative rancidity in fats and oils. *Food Lipids, Chemistry, Nutrition and Biotechnology*, 465-487.
- Shahidi, F., Zhong, Y., 2011. Revisiting the polar paradox theory: a critical overview. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(8), 3499–3504.
- Shalini, V., K., Leela, S., 1987. Lipid peroxide induced DNA damage: protection by turmeric (*Curcuma longa*). *Molecular and Cellular Biochemistry* 77, 3-10.
- Sheely, P., J., A., Mourissey, P., A., Hyun, A., 1994. Consumption of thermally-oxidized frying sunflower oil by chicks reduces-tocopherol status and increases susceptibility of tissues to lipid oxidation. *British Journal of Nutrition*, 71, 53-65.
- Soudamini, K., K., Kuttan, R., 1989. Inhibition of chemical carcinogenesis by curcumin. *Journal of Ethnopharmacology*, 27, 227-233.
- Sun Y, Wang W, Chen H, Li C., 2011. Autoxidation of unsaturated lipids in food emulsion. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(5): 453–466.
- Taghvaei, M., Jafari, S., 2015. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. *Journal of Food Science and Technology*, 52(3): 1272-1282.
- Targan, Ş., Arısoy, K., Abalı, Y., Kaya, E., 2008. Ayçiçek yağının raf ömrünün uzatılmasında sitrik asit ve fosforik asidin antioksidan etkisi. *BAÜ FBE Dergisi*, 10(1):67-75.
- Tan, B., Saley, M., H., 1991. Antioxidant activities of tocopherols and tocotrienols on plant color carotenes. *American Chemical Society*, 202:39.
- Tessa, J., Land, J., Shalch, W., Truscott, G., Tinkler, H., J., 1995. Interactions between carotenoids and the  $\text{CCl}_3\text{O}_2$  radical. *American Chemical Society*, 117:8322–8326.
- Upadhyay, R., Mishra, H., N., 2015. Predictive modeling for shelf life estimation of sunflower oil blended with oleoresin rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and ascorbyl palmitate at low and high temperatures. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 60, 42–49.
- Upadhyay, R., Mishra, H., N., 2015. Multivariate optimization of a synergistic blend of oleoresin sage (*Salvia officinalis* L.) and ascorbyl palmitate to stabilize sunflower oil. *Journal of Food Science and Technology*, 53(4), 1919–1928.

- Upadhyay, R., Mishra, H., 2016. Multivariate optimization of a synergistic blend of oleoresin sage (*Salvia officinalis* L.) and ascorbyl palmitate to stabilize sunflower oil. *Journal of Food Science and Technology*, 53(4), 1919-1928.
- Vasso O., Constantina T., 2007. Utilization of plant by-products for the recovery of proteins, dietary fibers, antioxidants, and colorants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 209-232.
- Vopel, G., Gaisbaver, M., Winkler, W., 1990. Phytotherapie in der praxis. *Deutscher Arzteverlag, Kolu*, 74.
- Yang, C., M., Kendall, C., W., C., Stamp, D., Medline, A., Archer, M., C., Bruce, W., R., 1998. Thermally oxidized dietary fat on colon carcinogenesis in rodents. *Nutrition and Cancer*, 30, 69-73.
- Yanishlieva, V., Marinova, E., 2001. Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103: 752-767.
- Yin, J., Becker, E., M., Andersen, M., L., and Skibsted, L., H., 2012. Green tea extract as food antioxidant. Synergism and antagonism with  $\alpha$ -tocopherol in vegetable oils and their colloidal systems. *Food Chemistry*, 135(4), 2195-2202.
- Youdim, K., A., Dorman, H., J., D., Deans, S., G., 1999. The antioxidant effectiveness of thyme oil,  $\alpha$ -tocopherol and ascorbyl palmitate on evening primrose oil Oxidation, *Journal of Essential Oil Research*, 11, 643-648.
- Wijngaard, H., H., Ballay, M., Brunton, N., 2012. The optimisation of extraction of antioxidants from potato peel by pressurised liquids. *Food Chemistry*, 133(4), 1123-1130.
- Zolman, J., 1993. Biostatistics. Experimental design and statistical inference. *Oxford University Press, Inc.*, New York.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Betül BOZYOKUŞ  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Ankara / 17.07.1990  
**Telefon** : 0(543) 339 78 08  
**e-mail** : [betulkaplana@gmail.com](mailto:betulkaplana@gmail.com)

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Özel Nene Hatun Fen Lisesi, Keçiören, ANKARA	2007
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA	2014
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, KONYA	2019

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2017-2018	Temaş Gıda A.Ş.	Gıda Mühendisi
2016	Sodexo Entegre Hizmet Yön. A.Ş.	İşletme Müdürü
2015-2016	Temaş Gıda A.Ş.	Gıda Mühendisi
2013	Damak Gıda	Gıda Mühendisi

### YABANCI DİLLER

İngilizce (Yökdil:60)