

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİBERİYE (*Rosmarinus officinalis* L.) VE
MERCANKÖŞK (*Origanum onites* L.) BİTKİLERİNDEKİ
ANTIOKSİDAN AKTİVİTE POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mehtap Bircan AYSEL

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2008**

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Mehtap Bircan AYSEL tarafından hazırlanan “**Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ve Mercanköşk (*Origanum onites* L.) Bitkilerindeki Antioksidan Aktivite Potansiyellerinin Araştırılması**” adlı tez çalışması 06.08.2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali BAYRAK

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Ali BAYRAK

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD

Üye : Prof. Dr. Aziz TEKİN

Ankara Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD

Üye : Doç. Dr. Dilek SİVRİ ÖZAY

Hacettepe Üniversitesi Gıda Mühendisliği ABD

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİBERİYE (*Rosmarinus officinalis* L.) VE MERCANKÖŞK (*Origanum onites* L.) BİTKİLERİNDEKİ ANTIOKSİDAN AKTİVİTE POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehtap Bircan AYSEL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali BAYRAK

Antioksidan aktivitesini ölçmek amacıyla mercanköşk veya İstanbul kekiği olarak bilinen *Origanum onites* L. ve biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) bitkileri, boyut küçültme işleminden sonra kontrol olarak kullanılan soya yağına doğrudan ilave edilmiştir.

Antioksidan aktivite, peroksit sayısı (PS) ve konjugasyonla tespit edilmiştir. Soya yağında ana bileşen olarak linoleik asit (% 53.96) belirlenmiştir.

Oksidasyon; fırın testi (60 °C) ve oda sıcaklığında yapılan peroksit sayısı ve konjuge dien-trien değerleri ile izlenmiştir. Uygulamada % 0.0125 mercanköşk, % 0.0125 biberiye, % 0.01 mercanköşk ve % 0.0025 biberiye karışımı, % 0.0025 mercanköşk ve % 0.01 biberiye karışımları kullanılmıştır.

Her iki sıcaklık parametresinde de örneklerin (% 0.0125 mercanköşk, % 0.0125 biberiye, % 0.01 mercanköşk ve % 0.0025 mercanköşk karışımı, % 0.01 biberiye ve % 0.0025 mercanköşk karışımları) kontrol örneğiyle arasındaki fark istatistik olarak önemli bulunmuştur. Ayrıca oda sıcaklığında saptanan inhibisyon yüzdesinin, 60 °C’ da saptanandan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen verilere göre 60 °C ve oda sıcaklığında en iyi antioksidan aktiviteyi % 0,0125 oranında ilave edilmiş mercanköşk bitkisi göstermiştir.

Sonuç olarak mercanköşk ve biberiye bitkileri ilave edilmiş soya yağının hem oda koşullarında ve hem de 60 °C’ da yapılan testlerinde iyi bir antioksidan aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Ancak söz konusu antioksidan aktivitesinin oda sıcaklığında çok daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.

Ağustos 2008, 48 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mercanköşk, biberiye, soya yağı, oksidasyon, antioksidan, doğrudan kullanım

ABSTRACT

Master Thesis

RESEARCH ON THE POTENTIAL ANTIOXIDANT ACTIVITY OF ROSEMARY (*Rosmarinus officinalis* L.) AND ORIGANO (*Origanum onites* L.) PLANTS

Mehtap Bircan AYSEL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali BAYRAK

To measure antioxidant activity, *Origanum onites* L. also known as Oregano or Istanbul oregano, and rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) were added directly into soybean oil which was used as a control after comminution process.

Antioxidant activity was measured by peroxide value and diene-triene value. Linoleic acid was determined as a main component of the soybean oil (53.96%).

Oxidation was determined by schaal oven test at 60°C and by using peroxide and conjugate diene-triene values at room temperature (25°C).

During the analysis, % 0.0125 oregano, % 0.0125 rosemary, the mixture of % 0.01 oregano ve % 0.0025 rosemary, and the mixture of % 0.0025 oregano and % 0.01 rosemary were used.

At both temperature parameters, the difference between the antioxidation activity of all of the samples (% 0.0125 oregano, % 0.0125 rosemary, the mixture of % 0.01 oregano ve % 0.0025 rosemary, and the mixture of % 0.0025 oregano and % 0.01 rosemary) and control sample was determined statistically significant. Moreover, the inhibition percentage at room temperature was higher than that of 60 °C.

According to data which were determined at 60 °C and room temperature, % 0.0125 oregano indicated the best antioxidant activity.

As a consequence, soybean oil with oregano and rosemary were shown a good antioxidant activity during the tests done at both 60 °C and room temperature. However, the antioxidant activity was much higher at room temperature.

Agust 2008, 48 pages

Key Words: Origanum, rosemary, soybean oil, oxidation, antioxidant, direct use

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana her türlü kolaylığı, hoşgörüyü gösterip yönlendiren ve zamanlarını bana ayıran Sayın Hocam Prof. Dr. Ali BAYRAK ve Prof. Dr. Aziz TEKİN'e, laboratuvar çalışmalarımda, bana her tür kolaylığı sağlayan Arş. Grv. Mustafa KIRALAN'a, anlayış gösteren Daire Başkanım Halis KORKUT ve Şube Müdürüm Selman AYAZ'a, meslektaşım Eray ELÇİM'e ve Nihal Ayşe MORTEPE' ye, arkadaşım Arş. Grv. İlkem DEMİRKESEN'e, kardeşim Nazlıcan SARGUT'a ve yardımlarını esirgemeyen anneme ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

Mehtap Bircan AYSEL

Ankara, Ağustos 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Soya Yağı.....	2
2.1.1 Soyanın tarihçesi, yayılışı ve orijini.....	2
2.1.2 Soya bitkisinin özellikleri.....	2
2.1.3 Soya yağının özellikleri.....	4
2.2 Lipitlerin Oksidasyonu.....	6
2.2.1 Otoksidasyon.....	7
2.2.2. Otoksidasyon kademleri.....	7
2.3 Lipitlerde Antioksidan Etki Mekanizması.....	10
2.4 Mercanköşk (<i>Origanum onites</i> L.).....	11
2.4.1 Mercanköşkün kimyasal özellikleri.....	13
2.4.2 Kekik ihracatı (<i>Thymus</i> ve <i>Organum</i>).....	14
2.5 Biberiye (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.).....	16
2.5.1 Biberiyenin kimyasal özellikleri.....	18
3.MATERYALVE YÖNTEM.....	20
3.1 Materyal.....	20
3.2Yöntem.....	20
3.3 Analiz Yöntemleri.....	22
3.3.1 Yağ asitleri bileşimi.....	22
3.3.2 Fırın testi (Schaal oven).....	22
3.3.3 Oda sıcaklığında yapılan analizler.....	23
3.3.4 Peroksit sayısı.....	23
3.3.5 Konjuge dien-trien analizleri.....	24
3.3.6 İstatistik değerlendirme.....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
4.1 Soya Yağının Yağ Asidi Bileşimi.....	25
4.2 Fırın Testi.....	26
4.2.1 Peroksit sayısı değerleri.....	27
4.2.Dien-trien değerleri.....	29
4.3 Oda Sıcaklığında Yapılan Analizler.....	31
4.3.1 Peroksit sayısı değerleri.....	31
4.3.2 Dien-trien değerleri.....	34
5. SONUÇ.....	39
KAYNAKLAR.....	41
EK 1 Analiz Sonuçlarına Ait İstatistik Analiz Çizelgeleri.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	48

SİMGELER DİZİNİ

0.5 M	0.5 g mercanköşk
0.5 B	0.5 g biberiye
0.4 B	0.4 g biberiye+ 0.1 g mercanköşk
0.4 M	0.4 g mercanköşk+ 0.1 g biberiye

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Soya bitkisinin görünüşü.....	3
Şekil 2.2	Oksidasyon sırasında konjuge yapı oluşumu.....	8
Şekil 2.3	Peroksit radikallerinin yeni aktif radikal oluşturmaları.....	9
Şekil 2.4	Çok değerlikli metaller etkisinde oksit ve peroksit radikallerinin oluşması.....	9
Şekil 2.5	Antioksidanların etki mekanizması.....	11
Şekil 2.6	Mercanköşk bitkisinin görünüşü.....	15
Şekil 2.7	Mercanköşk bitkisinin görünüşü.....	16
Şekil 2.8	Biberiye bitkisinin görünüşü	19
Şekil 2.9	Biberiye bitkisinin görünüşü.....	19
Şekil 3.1.	Boyut küçültme işlemi yapılmış biberiye.....	21
Şekil 3.2.	Boyut küçültme işlemi yapılmış mercanköşk.....	21
Şekil 4.1	60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde farklı oranlarda mercanköşk ve biberiye içeren soya yağının 18 gün boyunca peroksit sayılarındaki değişimi	27
Şekil 4.2	60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde farklı oranlarda mercanköşk ve biberiye içeren soya yağının 18. günün sonundaki peroksit sayısı değerleri	28
Şekil 4.3	60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 232 nm'deki özgül soğurma değerleri.....	29
Şekil 4.4	60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 18. günde 232 nm'deki özgül soğurma değerleri.....	30
Şekil 4.5	60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 270 nm'deki özgül soğurma değerleri.....	30
Şekil 4.6	Oda sıcaklığında yapılan analizlerde farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk içeren soya yağının 38 hafta boyunca peroksit sayılarındaki değişim.....	31

Şekil 4.7	Oda sıcaklığında yapılan analizlerde farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk içeren soya yağının 38.hafta sonundaki peroksit sayısı değerleri	33
Şekil 4.8	Oda sıcaklığında yapılan analizlerde konjuge dien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 232 nm'deki özgül soğurma değerleri.....	34
Şekil 4.9	Oda sıcaklığında yapılan analizlerde konjuge dien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 38.haftada 232 nm'deki özgül soğurma değerleri.....	35
Şekil 4.10	Oda sıcaklığında yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 270 nm'deki özgül soğurma değerleri	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Soya bitkisi, tohumu ve yağına ait bazı özellikler.....	4
Çizelge 2.2	Soya yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2.3	Soya yağının yağ asitleri bileşimi	6
Çizelge 4.1	Soya yağının yağ asidi bileşimi	25

1. GİRİŞ

Karbonhidrat, yağ ve proteinler canlıların varlığını sürdürebilmesi için en önemli yapıtaşı ve enerji kaynaklarıdır. Çünkü yaşayan organizmaların ihtiyacı olan enerji, hücrelerde depolanmış olan besin maddelerinin yakılması ile sağlanmaktadır. Karbonhidrat ve proteinlere göre yağlar daha düşük sayıda oksijen atomu ve daha yüksek sayıda karbon atomu içerdiklerinden ortalama 9,3 kcal'lik enerji verirler ve en yoğun besin ögesi olarak kabul edilirler. Ayrıca insan vücudundaki hücre, doku ve organların yapılarında yer almaları, yaşamın devamı ve vücudun değişik işlevlerini yerine getirebilmeleri, vücut sıcaklığının ve suyunun korunabilmesi, yağda çözünen vitaminlerin taşınması gibi birçok açıdan mutlaka alınması gereken besin öğeleridir.

Oksidasyon, yağların bozulmasından sorumlu temel faktörlerden biridir. Lipit oksidasyonu gıdaların rengini, lezzetini, tekstürünü ve besin değeri gibi kalitesini olumsuz yönde etkileyen, istenmeyen ürünlerin oluşmasına yol açan bir reaksiyondur.

Doğada en yaygın olarak bulunan antioksidanlar tokoferollerdir ve bitkisel yağlardaki başlıca antioksidanları oluştururlar. Endüstriyel olarak işlenmiş yağlar, doğal hallerine kıyasla daha düşük miktarda tokoferol içermektedir. Çünkü ham yağların endüstriyel olarak işlenip, değişik modifiye yağlara dönüştürülmesi sırasında tokoferol kaybı olmaktadır (Kayahan 2003).

Teknolojik işlemlerin yanı sıra, depolama, taşıma, satış koşulları gibi birçok faktör bitkisel yağların oksidasyon stabilitesini azaltabilmektedir. Bu stabiliteyi artırabilmek amacıyla antioksidanların kullanımları gerekmektedir. Antioksidanlar kaynağına göre yapay ve doğal antioksidanlar şeklinde kullanılmaktadır. Yapay antioksidanların sağlık üzerine olumsuz etki göstermesi nedeniyle doğal antioksidanların kullanımına yönelik çalışmalar sürmekte ve uygulama alanı artmaktadır. Bu amaçla genellikle baharatlar ve çeşitli bitkiler doğal antioksidan olarak kullanılmaktadır (Kıralan ve Bayrak 2005).

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Soya Yağı

2.1.1 Soyanın tarihçesi, yayılışı ve orijini

Soya fasulyesi 5000 yıl önce Doğu Asya'da keşfedilmiş ve halkın beslenme alışkanlığını büyük ölçüde değiştirmiştir. Çin halkı tarafından beş kutsal (çeltik, soya, buğday, arpa ve darı) ekinden biri olarak kabul edilmiştir. Doğu Asya ülkelerinin en önemli tarımsal ürünlerinden biridir. Bugün dünyada üretimi yapılan önemli bitkisel ürünlerden biri olmasına rağmen, soya 100 yıl öncesine kadar Uzakdoğu dışında çok fazla bilinmiyordu. 17. yüzyılın başında Avrupa'ya getirilen soya, iklim ve toprak koşullarının yeterli olmaması nedeniyle verimli olamamıştır. Soya ilk kez 19. yüzyılın başında Orta ve Batı Amerika'da yetiştirilmeye başlanmıştır. Amerika'da soyanın önem kazanmasının başlıca nedeni ikinci dünya savaşı sonrasında protein ve yağ teminindeki yetersiz kaynaklar nedeniyle besin değeri yüksek bu gıdaya ihtiyaç duyulmasıdır. Bugün ABD'de soya tarımı çok gelişmiş olup, dünyada en çok yetiştirilen ürünlerden biridir (Öner 2006).

2003 yılı verilerine göre, dünyada soya ekim alanı 83 696 000 ha, üretimi 189 234 000 ton, verimi 226,1 kg/da olup, ülkemizde ise, 27 000 ha ekim, 85 000 ton üretim, 314.8 kg/da verim elde edilmiştir (Kolsarıcı vd. 2005).

2.1.2 Soya bitkisinin özellikleri

Soya bitkisi yumruların yer aldığı, oldukça derine giden bir kök yapısına sahip olduğu için, kuru tarım koşullarında da tarımı yapılabilmekte ve bitki boyu iklim ve toprak özelliklerine göre 50–120 cm'ye kadar ulaşabilmektedir (Kayahan 2003).

Soyada yağ oranı yüksek olması nedeniyle, tarımsal ürünlerin sınıflandırılmasında yağlı tohumlu bitkiler içerisinde gösterilmektedir. Bitki yeşil renkli, oval biçimli ve sivri uçlu

üç yaprakçıktan oluşmaktadır. Tamamı ince tüylü olan bitkinin çiçekleri, menekşe ve sarı renklidir. Dane büyüklükleri yetiştirme şartlarına ve çeşide bağlı olarak farklılık gösteren soya fasulyesi tohumları sarı renkli veya hafif esmer olup küresel bir şekle sahiptir.

Soya köklerinde toprağın serbest azotunu bağlayabilen *Rhizobium japonicum* ve *Rhizobium brey* bakterilerinin bulunması nedeniyle hem kendi besin ihtiyacını karşılamakta hem de toprağı bir sonraki ürün ekimi için hazır hale getirerek tarımsal açıdan büyük fayda sağlamaktadır. Çevre kirliliğinin arttığı günümüzde soya toprak yapısını iyileştirmektedir (Öner 2006).



Şekil 2.1 Soya bitkisinin görünüşü

Çizelge 2.1 Soya bitkisi, tohumu ve yağına ait bazı özellikler (Thieme 1956, Wachs 1964, Baltes,1975)

Botanik Bilgileri	
Familyası	Legüminosa
Türü	Glisine max
Adı	Soya
Tohuma ait özellikler	
Kapsül boyu	2,5–5,8 cm
Dane çapı	0,5–1,0 cm
Dane şekli	Küresel
Dane rengi	Sarıdan siyaha kadar değişik
1000 dane ağırlığı	69,0–152,0 g
Kabuk oranı	% 5,0–10,0
Nem	%9,0–12,5
Danede yağ oranı	%18,0–22,0
Protein	%39,0–45,0
Karbonhidrat	%3,0–20,0
Fosfatit	%1,5–4,0
Yağa ait özellikler	
Yoğunluk (D_{40})	0,906–0,912
Kırılma indisi (n_D^{40})	1,456–1,469
Sabunlaşma sayısı	189,0–195,0
İyot sayısı	117,0–140,0
Yağ asitleri bileşimi (%)	
Miristik asit	0,4'e kadar
Palmitik asit	2,3–10,6
Stearik asit	2,4–6,0
Araşidik asit	0,5'e kadar
Oleik asit	23,5–30,8
Linoleik asit	49,0–51,5
Linolenik asit	2,0–10,5
Yağın trigliserit yapısı (% Mol)	
S ₃	-
S ₂ U	5,0'e kadar
SU ₂	30,9–35,0
U ₃	40,0–60,0

2.1.3 Soya yağının özellikleri

Dünya yağlı tohum üretiminin % 50'si ve bitkisel ham yağ üretiminin ise %27'si soyadan karşılanmaktadır. Mutfaklarda en çok tüketilen yemeklik yağlardan biri soya yağıdır. Soya yağının kolesterol seviyesini düşürdüğü, doymuş / doymamış yağ asiti

(P/S) oranının 5,7 olduğu, diğerk bitkisel yağlar ile karşılaştırıldığında, bu değerin oldukça yüksek olduğu, ayrıca fazla miktarda Ca, Fe, Zn elementleri ile B ve E vitaminleri içerdđđ (Karacaoğlu, 1986) belirtilmektedir.

Türk Gıda Kodeksi'ne göre soya yağının yağ asitleri kompozisyonu ve fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 2.2 ve çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.2 Soya yağının fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim 2001)

Yağlar	Bağıl yoğunluk X°C/su 20 °C	Kırılma indisi 40 °C	Sabunlaşma sayısı mgKOH/g yağ	İyot sayısı (Wijs)	Sabunlaşmayan madde g/kg
Soya yağı	0.919-0.925 x=20°C	1.466- 1.470	189-195	124- 139	≤ 15

Çizelge 2.3 Soya yağının yağ asitleri bileşimi % (Anonim 2001)

Yağ asitleri	Soya yağı
Kaproik C6:0	TED
Kaprilik C8:0	TED
kaprik C10:0	TED
laurik C12:0	TED-0.1
Miristik C14:0	TED-0.2
palmitik a. C16:0	8.0-13.5
palmitoleik C16:1	TED-0.2
margarik C17:0	TED-0.1
heptadesenoik C17:1	TED-0.1
stearik C18:0	2.0-5.4
oleik C18:1	17.0-30.0
Linoleik C18:2	48.0-59.0
linolenik C18:3	4.5-11.0
Araşidik C20:0	0.1-0.6
ekosenoik C20:1	TED-0.5
C20:2	TED-0.1
Behenik C22:0	TED-0.7
erusik C22:1	TED-0.3
C22:2	TED
lignoserik C24:0	TED-0.5
nervonik C24:1	TED

TED: Tespit edilemeyen düzey

2.2 Lipit Oksidasyonu

Lipitlerde ve yağ içeren gıda maddelerinde oksidasyon tat ve koku bozulmalarına neden olmaktadır. Aynı zamanda oksidasyon sırasında oluşan tepkime ürünlerinin insan sağlığı açısından tehlike oluşturduğu ve karsinojenik maddelerin oluştuğu ileri sürülmektedir.

Lipitlerde oluşan oksidatif tepkimeler, kimyasal, enzimatik, otokatalitik, termik oksidasyon, oksipolimerizasyon (kuruma), veya bunların karışımı şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Ancak hangi şekilde olursa olsun, lipit oksidasyonunda yapıda yer alan doymamış bileşenlerin oranı ve ortamda bulunan oksijen, tepkimelerin başlamasına neden olan esas faktörlerdir. Aynı zamanda ortamın ışık dalga boyu, çok değerlikli metallerin kontaminasyonu ve ortamın sıcaklığı, tepkimeleri etkileyen diğer faktörlerdir (Kayahan 2003).

2.2.1 Otoksidasyon

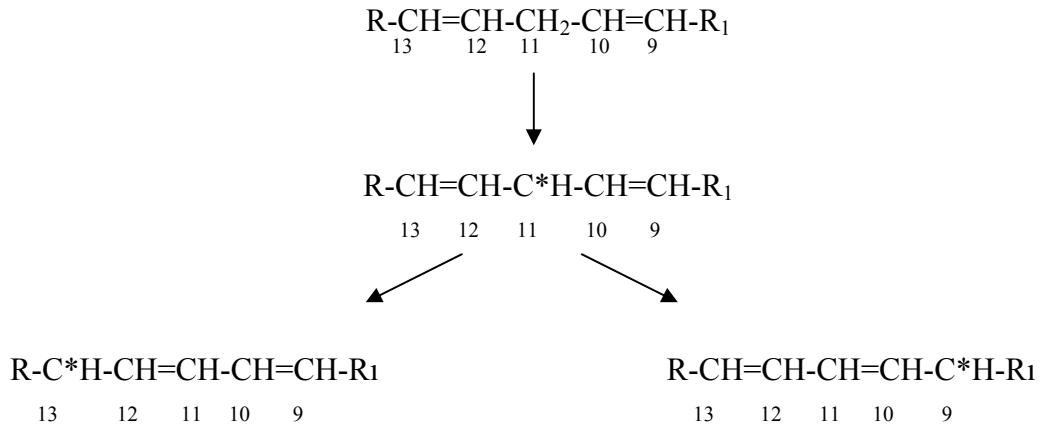
Yapılan çalışmalara göre, lipitlerin otoksidasyonundaki tepkime hızı, kısmi oksijen basıncı, lipitin oksijenle temas ettiği yüzeyin genişliği, yağın bileşimindeki yağ asitlerinin çeşit ve miktarı, sıcaklık ve nem gibi depolama koşulları ve içerdiği pro-ve antioksidanların etkinlik ve miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Lipit içeren gıdalarda oksidasyon ürünleri, genellikle belirli bir depolama süresi geçtikten sonra oluşmaktadır. Oksidasyon tepkimelerinin hızlanması, spesifik bir evre olan "indüksiyon periyodu"nın aşılmasından sonra gerçekleşmektedir. Yapılarında fazlaca prooksidan maddeleri içeren gıdalardaki lipitler, bir indüksiyon periyodu geçirmeksizin, doğrudan ve süratli bir oksidasyon tepkimesi göstermektedirler (Kayahan 2003).

2.2.2 Otoksidasyon kademeleri

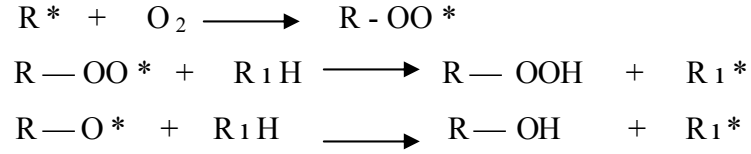
Lipitlerin oksidasyonunda indüksiyon periyodunun uzunluğu ve tepkimenin hızı, ilke olarak lipitlerin yağ asitleri bileşimine bağlıdır. Yağ asitlerinin içerdiği allil gurubu ($-C=C-$) arttıkça, oksidatif tepkimenin rölatif hızı artarak, bu yapıları içeren yağların indüksiyon periyodu kısalmaktadır. Kabul edilen temel ilkeye göre, aralarında allil bağın yer aldığı karbon atomlarındaki hidrojen atomları, bu karbon atomlarına komşu olan karbon atomlarına bağlı olanlardan daha stabildir. Allil guruba komşu olan karbon atomlarındaki labil olan hidrojen atomları, ısı, ışık ve çok değerlikli metal iyonları gibi bir etkenle kolaylıkla zincirden koparak, bağlı olduğu radikale aktivite kazandırır.

Ortamda ısı, ışık ve çok değerlikli metal iyonları gibi etkenlerin bulunması halinde, doymamış yağ asitlerinde allil gurubun sağından veya solundan komşu olan karbon atomlarındaki hidrojenlerden biri iyonlaşarak ve ayrıldığı radikale aktivite kazandırmaktadır. Ayrıca, allil gruptaki çift bağ, yerinde sabit kalabildiği gibi, aktif duruma gelen karbon atomu, bu guruba komşu olması nedeniyle, labilite kazanarak, sağa veya sola kayabilme özelliğine sahip olmaktadır (Kayahan 2003).

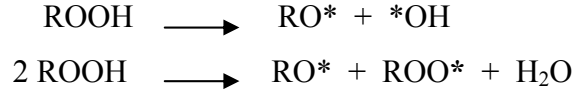


Şekil2.2 Oksidasyon sırasında konjuge yapı oluşumu (Kayahan 1975)

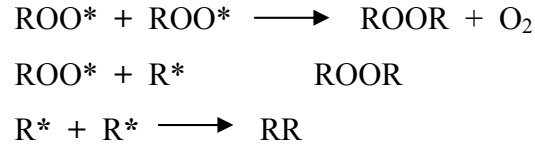
Aktif radikallerin oluşumundan sonra, oksidasyon tepkimesi, aktif radikallere oksijenin moleküler formda bağlanması ve aktif peroksit radikallerinin oluşması şeklinde gelişmektedir. Sonraki aşama tepkimenin gidişi otokatalitik bir karakter kazanmaktadır. Aktif peroksit radikalleri, nötr duruma gelebilmek için, aynı zincir üzerindeki, veya başka bir yağ asidi molekülünün zincirinden labil olan hidrojenlerden birini kendine çekerek bağlar ve böylece ilk oksidasyon ürünleri hidroperoksitler ve hava oksijeninin moleküler halde ve peroksit formunda bağlanabileceği yeni aktif radikaller oluşur. Oluşan bu hidroperoksitler kararlı yapıda değildir ve ikinci kademe ürünleri olan aktif kokulu karbonilli bileşikler (aldehit ve ketonlar) malonil aldehitler, alkan ve alken yapısındaki hidrokarbonlara parçalanırlar (Kayahan 2003).



İkinci kademe:

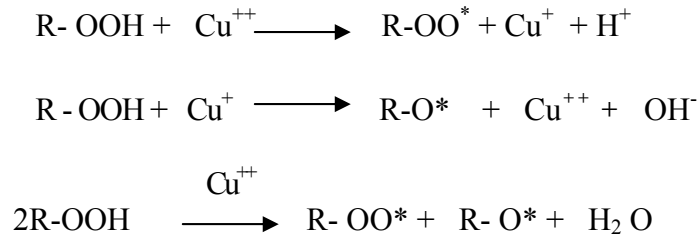


Sonuç:



Şekil 2.3 Peroksit radikallerinin yeni aktif radikal oluşturmaları (Belitz and Grosch 1992)

Ortamda demir veya bakır gibi çok değerlikli metal iyonlarının bulunması halinde meydana gelen hidroperoksitler kolaylıkla aktif oksit ve peroksit radikallerine dönüşürler (Kayahan 2003).



Şekil 2.4 Çok değerlikli metaller etkisinde oksit ve peroksit radikallerinin oluşması (Kayahan 1975)

RH : Yağ asiti

ROOH : Hidroperoksit

ROOR : Eter

ROO^{*} : Peroksi radikali

RO^{*} : Alkoksi radikali

HO[•] : Hidroksi radikali

R[•] : Lipit radikali

2.3 Lipitlerde Antioksidan Etki Mekanizması

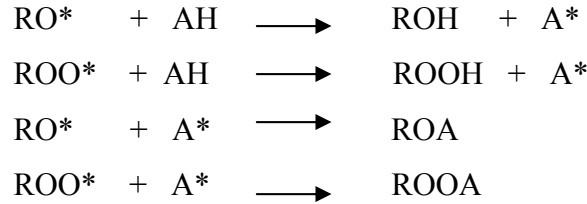
Lipitlerde özellikle doymamış yağ asitlerine bağlı olarak oluşan oksidatif bozulmalar, üç şekilde önlenebilmektedir. Bunlar, yağların oksijenle temaslarının kesilmesi, yağ ve yağlı gıdaların, mümkün olduğunca düşük sıcaklık derecelerinde ve ışıktan korunarak depolanmaları ve antioksidan maddelerin kullanılması ile yapılmaktadır. Antioksidan maddelerin kullanımı diğerlerine göre daha etkili bir yöntemdir. Çünkü ortamda antioksidan maddelerin bulunması halinde, oksidatif tepkimelerin başlangıcında oluşan oksi- ve peroksit radikallerinin, zincir tepkimelerine girmesinden ve tepkimelerin otokatalitik bir özellik kazanmasından önce, yakalanmaları mümkün olmaktadır (Kayahan 2003).

Soya yağı üzerinde 60 °C’da 10 gün depolama yapılarak elde edilen sonuçlarda TBHQ ilave edilmeden yapılan depolamada ilk dört günde herhangi bir değişiklik olmadığı, fakat 4. günden sonra hızlı bir şekilde artarak, onuncu günün sonuna kadar geçen sürede peroksit değerinin 48 kat arttığı, TBHQ ilave edilerek yapılan depolamada ise onuncu gün sonunda 5 kat arttığı tespit edilmiştir (Yang *et al.* 2005).

Lipit içeren gıdalar ile yağlarda kullanılacak antioksidanların, içine katıldığı maddenin renk, tat ve koku gibi özelliklerini olumsuz yönde etkilememesi ve katıldığı ortamda homojen olarak çözünmesi gerekmektedir. Bunun dışında gıdalarda ve yağlarda kullanılacak antioksidan maddelerin toksik olmaması, az miktarda katıldığında bile etkili olması, yeteri miktarda her zaman kolaylıkla bulunabilmesi, pişirme gibi işlemler sırasında etkinliğini yitirmemesi ve uygun fiyatta olması istenilen özelliklerindendir (Kayahan 2003).

Antioksidanların fonksiyonu, oksidatif zincirden substrata hidrojen iyonları yerleştirerek aktif radikallerin uzaklaştırılması ve reaktif olmayan forma dönüştürülmesi ve bu

bileşiklerin daha sonraki safhada, moleküler rezonans yoluyla stabil hale getirilmesidir. Bu işlemler arasında antioksidanın kendisinde inaktive olur ve sonuçta başlangıçtaki gücünü kaybeder (Bayrak 2006).



Şekil 2.5 Antioksidanların etki mekanizması

Sentetik antioksidanların kanserojenik olabileceği düşüncesinden dolayı BHA, BHT gibi antioksidanların gıdalarda kullanımı sınırlandırılmıştır (Madhavi and Salunkhe 1995, Jayaprakasha *et al.* 2003). Bu nedenle özellikle bitki orijinli doğal antioksidanların önemi son yıllarda artmıştır. Birçok bitki ve baharatın, yağlarda ve yağlı gıdalarda oksidasyonu geciktirmede etkili olduğu belirtilmiştir. Bunlardan bazılarının antioksidan kapasitesinin sentetik antioksidanlardan daha yüksek olduğu da belirtilmiştir (Schwarz *et al.* 1996, Ruberto and Baratta 2000, Kulisic *et al.* 2004).

2.4 Mercanköşk (*Origanum onites* L.)

Mercanköşk bitkisinin taksonomik özellikleri aşağıda verildiği gibidir (Erdemgil 1992).

Bölüm : Spermatophyta
Alt Bölüm : Angiospermae
Sınıf : Dicotyledonae
Alt Sınıf : Dialypetalae
Takım: Tubiflorae
Familya: Labiatae
Cins: Origanum
Tür: onites

Timol benzeri kokuya sahip bitkiler için “kekik” ifadesi kullanılır. Türkiye’de Labiatae familyasına dahil; *Origanum* (23 tür), *Thymus* (40 tür), *Thymbra* (2 tür), *Satureja* (15 tür) ve *Coridothymus capitatus* bitkileri kekik adı ile bilinir (Baytop, ve Başer 1995).

Oregano, Labiatae familyasının önemli bir üyesidir. Türk ve Yunan Origanumu olarak bilinen oregano türleri de bu gruba dahildir (Peter 2004).

Ülkemizde 21 origanum türü bulunmaktadır. Bunlardan biri de mercanköşk veya İstanbul kekiği olarak bilinen *Origanum onites* L.’dir ve Türkiye’nin önemli ihraç ürünleri arasındadır (Akgül 1993).

Mercanköşk yarı çalimsı, 65 cm’ye kadar boylanan, sert tüylü bir bitkidir. Dalların sayısı her gövdede 10 çifte kadar olmakta ve boyları 13 cm’ye kadar çıkmaktadır. Yaprak saplıdan hemen hemen sapsız kadar, kordat, ovat veya eliptik, 3-22 x 2-19 mm, seyrek, damarlar alt yüzeyde hemen hemen belirgindir. Kayalık tepeler ve yamaçlarda genellikle kireçtaşı üzerinde, bazen gölge yerlerde, deniz seviyesinden 1400 m yükseklikte yetişmektedir (Davis 1982). Şekil 2.6 ve 2.7’de bitkinin tek ve toplu haldeki fotoğrafı verilmiştir.

Türkiye’de yetişen mercanköşk türleri genellikle baharat, çeşni ve halk ilacı olarak kullanılmaktadır. Bu kekik türleri arasında en çok kullanılanları, *O. majorana* L., *O. vulgare* L., ve *O. onites* L.’dir (Baytop 1984)

“Ak kekik, peynir kekiği, güveyotu, mercanköşk, İstanbul kekiği” gibi adlar ile bilinen *Origanum onites* L. bitkisi genellikle kekik olarak bilinmektedir. Midevi, sedatif, antimikrobiyel, antiseptik, antihelmintik, kardiyovasküler, stimulan özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptir (Cingi vd. 1991).

Ayrıca et ve et ürünlerinde, pizza, çorba, salata ve birçok gıda ürününde kullanılmaktadır. Mercanköşk yağı ve oleoresini alkollü içki ve alkolsüz içeceklerde ve ayrıca kozmetik ürünlerinde de kullanılmaktadır.

Kekiğin su destilasyon ürünü olan uçucu yağı ve yağ altı suyu (kekik suyu) mide, bağırsak rahatsızlıklarına (karın ağrısı, bulantı, hazımsızlık), şeker hastalığı gibi endokrin sistem rahatsızlıklarında safra artırıcı özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır (Aydın vd. 1993).

Kekik çay olarak kullanıldığında sindirimi kolaylaştırıcı ve gaz giderici bir etki yaptığı, bileşimindeki fenolik asitler ve monoterpenik fenollerin antioksidan özellikte olduğu belirtilmektedir (Başer 2001).

Kekik ve kekikten elde edilen ürünlerin gıda muhafazasında eskiden beri kullanılmakta olduğu bilinmektedir (Er 1994).

2.4.1 Mercanköşkün kimyasal özellikleri

Mercanköşk veya İstanbul kekiği olarak bilinen bitkinin uçucu yağı açık sarı veya amber renginde, akışkan bir sıvıdır ve hoş kokuludur. Bitkinin uçucu yağ verimi % 1.5–4.6 arasında ve yağın ana bileşiklerinin karvakrol (% 50-82), linalol (% 0.04-1.9), p-simen (% 0.01-10.9), γ -terpinen (% 0.09-7), timol (% 0-1.9) olduğu, oranların bitkinin yetiştiği bölgeye göre farklılık gösterdiği, Antalya yöresinde karvakrolce fakir (% 0.3), linalolce zengin (% 91.9) kemitipine rastlandığı (Azcan 1998) belirtilmiştir.

Uçucu yağ ekstraktının antioksidan aktiviteye sahip olduğu çeşitli çalışmalarda ortaya konulmuştur (Akgül 1993, Peter 2004).

Bitki materyalinin etanol ekstraktı kızartma pamuk yağına ilave edilmiş ve yağın oksidasyon stabilitesinin arttığı tespit edilmiştir (Houhoula *et al.* 2004). 60 °C’da

yapılan depolamada bu kekik türünün aseton ekstraktı, yağ-su emülsiyonu ve ayçiçek yağında antioksidan etki gösterdiği bulunmuştur (Abdalla and Roozen 1999).

Mercanköşk uçucu yağının ham ve pişmiş tavuğun yağ oksidasyonunu geciktirdiği, düşük konsantrasyonda (100 ppm) güçlü antioksidan etkinin olduğu saptanmıştır (Ruberto *et al.* 2002, Botsoglou *et al.* 2002a). Kekik türlerin ortak özelliği, yüksek düzeyde uçucu yağ içermeleri ve uçucu yağın ana bileşenlerinin timol ve/veya karvakrol olduğu, bu maddelerin kekiğe kendine özgü kokusunu veren (Başer 2001) ve antioksidan özellik kazandıran fenolik bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin uçucu yağın % 78-82'sini oluşturduğu saptanmıştır (Botsoglou *et al.* 2003b). Farklı düzeylerde kekik uçucu yağı ilavesi, dondurulmuş tavuk (Botsoglou *et al.* 2002b; Botsoglou *et al.* 2003a) ve hindi etlerinde (Botsoglou *et al.* 2003b) lipit oksidasyonunu önemli düzeyde azalttığı bulunmuştur.

Kulisic *et al.* (2004), yaptığı bir çalışmada mercanköşk veya İstanbul kekiği uçucu yağının antioksidan aktivitesinin BHT ve α -tokoferoller ile benzer bir etkisinin olduğunu tespit etmişlerdir.

2.4.2 Kekik ihracatı (*Thymus ve Origanum*)

Dünya kekik ticaretinin yaklaşık %70'i Türkiye gerçekleştirmekte olup Türkiye'den yapılan ihracatın büyük bölümünü origanum ve mercanköşk türleri oluşturmakta olup, bu türler arasında en büyük paya *Origanum onites* L. türü sahip bulunmaktadır. Bu bitki doğadan toplanıp üretimi yapılabildiği gibi kültüre alınarak da yapılmaktadır (Anonim 2007).

Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre ülkemizde 2006 yılında toplam 7979 ton kekik üretimi yapılmıştır. Ancak bu miktardan daha fazlası da dağlarda doğal olarak yetişmekte, yerel halk tarafından toplanmaktadır. 2006 yılı verilerine göre ülkemizden 2600 ton öğütülmemiş olarak ve 9570 ton öğütülmüş olarak kekik ihraç edilmiştir. 2006 yılında yapılan bu ihracattan toplam 22 554 111 dolar geliri sağlanmıştır. 2006 yılında,

379 541 dolar değerinde 9022 kg ham kekik yağı ve 1 132 420 dolar değerinde 14194 kg terpeni alınmamış kekik uçucu yağı ihraç edilmiştir. Kekik ithal eden en önemli ülkeler ABD, Almanya, İtalya, Avustralya ve Kanada'dır. Türkiye'nin kekik ihracatı son yıllarda artış göstermektedir ve 2000 yılında 16 371 376 dolar olan toplam kekik ihracat geliri, 2006 yılında 22 554 111 dolara çıkmıştır (Anonim, 2007).



şekil 2.6 Mercanköşk bitkisinin görünüşü



Şekil 2.7 Mercanköşk bitkisinin görünüşü

2.5 Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.)

Eski Yunan ve Romalılar tarafından çok iyi bilinen biberiye, hem mutfakta hem de tıbbi tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır. Ayrıca “bağlılık” sembolü olarak kabul edilmiş ve düğün törenlerinde gelin tacına takılmıştır. Terapi etkisi antik çağlardan beri bilinmektedir, hasta odalarında yakılmak suretiyle havanın temizlenmesinde kullanılmıştır (Kırpık, 2005).

Yurdumuzda doğal olarak yetişen biberiye, kuşdili, hasalban, akpüren (*Rosmarinus officinalis* L.) adlarıyla da bilinmekte ve, tıbbi, aromatik bir bitki türüdür. Biberiye 50-100 cm boyunda, çalı görünümünde, kış aylarında yaprağını dökmeyen, çiçekleri soluk mavi renkli, çok yıllık bitkidir. Genellikle maki florası içinde bulunan bu tür Güney ve Kuzey Anadolu ve adalarda yaygın olarak yetişir. Mersin ve Adana yöresinde maki florası içinde, orman içi boşluklarda, tarla ve üzüm bağı kenarlarında, özellikle de koruma altındaki ağaçlandırma sahaları içinde yayılış göstermektedir (Kırpık, 2005). Çanakkale (Erenköy), İçel (Tarsus), Yüregir (Mustafalar Köyü) ve Hatay (İskenderun)'da süs bitkisi amacıyla yetiştiriciliği yapılmaktadır. Akdeniz makiliklerinde doğal olarak bulunan biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) Dünya' da Fransa'nın güney bölgesinden başlayarak, ülkemizin de dahil olduğu bir kuşak üzerinde

ve Afrika'nın kuzeyinde yer alan ülkelerden Tunus ve Cezayir kıyılarında doğal olarak yayılış göstermekte olup pek çok ülkede s s bitkisi olarak yetiştirilmektedir (Anonim 1987).

Biberiye, Akdeniz kıyısında, kalkerli tepelerde, sürekli yeşil kalan, doğal olarak yetişebilen çok yıllık bir bitki olup, karakteristik özelliği 1.8 m, linear dizilişli ve dar yapraklı ve Akdeniz  lkelerinde, ABD ve İngiltere' de üretilmektedir. Biberiye, 9-28  C'da, 4.5-8.7 toprak pH'sında, kayalıktan kumlu topraklara kadar toleranslı olarak yetişebilmekte, kış sonu ve ilkbahar başlarında  i eklenebilmekte, ciddi hastalık ve zararlısı olmamakta birlikte sert kış koşullarına dayanmamaktadır. Kültürü yapılan veya doğal floradan yılda bir veya iki kez hasat edilebilmektedir (Simon *et al.* 1984).

Biberiyenin bileşimindeki uçucu yağdan dolayı hoş aroması nedeniyle, özellikle Avrupa ve Kuzey Amerika  lkelerinde yaygın olarak kullanılan baharatlardan biridir. Biberiye, kozmetik endüstrisinde kolonya, losyon ve şampuan yapımında da kullanılmaktadır. Ayrıca, biberiyenin güçlü bir antioksidan aktiviteye sahip olduğu da bildirilmektedir (Banyai *et.al.* 2003). Biberiyede bulunan önemli antioksidan aktivite fenolik diterpenlerden; karnosol, karnosik asit ve rosmarinik asitten ileri gelir (Anonim 2003). En güçlü antioksidan etkiye ise karnosik asit sahiptir ve bu etki yaklaşık karnosoldan üç kat, BHT ve BHA'dan yedi kat daha fazladır (Richheimer *et.al.*, 1996).

Biberiyenin, kabızlığa karşı, sindirim sistemi uyarıcısı, safra artırıcı ve idrar söktürücü olarak kullanıldığı gibi yara tedavisinde, uçucu yağının ise romatizma ağrılarını dindirici olarak kullanıldığı belirtmiştir. Biberiye yaprağı tüm halde veya ufalanmış halde çorbalarda, g ve lerde, sosis, vb. balık ve tavuk yemeklerinde, lezzet verici olarak, uçucu yağı gıda maddelerinde, parfümeride ve kozmetikte (sabun, krem, sa  tonikleri, şampuanlar vb.) kullanılmaktadır. Bitki ve ekstreleri antibakteriyel ve antioksidan etkiye sahip olup, bu amaçla et ve yağ oksidasyonuna karşı kullanıldığı bilinmektedir (Kırpık 2005).

2.5.1 Biberiyenin kimyasal özellikleri

Biberiye yağının başlıca bileşenleri, % 20 α -pinen, %20 1,8-sineol, %18 kafur, %7 kamfen, %6 β -pinen %5 borneol, %5 mirsen, %3 bornil asetat, % 2 α -terpineol (Bayrak 2006) dır.

Biberiyenin güçlü antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmektedir (Banyai. *et al.* 2003). Biberiye ekstraktının antioksidatif özelliklere sahip olup, bu konuda BHA ve BHT ile kıyaslanan, doğal bir antioksidan kaynağı olduğu vurgulanmaktadır (Tewari and Virmani 1987).

Uçucu yağı, 1,8 cineol, alfa-pinen, kamfor, bornil asetat, kamfen, linalol, limonen, borneol, mirsen, terpineol ve karyofillen içerir. Bitki ve ekstraktları antibakteriyel ve antioksidant etkili olup, yağ ve et kalitesinin korunmasında da kullanıldığı belirtilmektedir (Simon *et al.* 1984).



Şekil 2.8 Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L) bitkisine ait organların görünümü



Şekil 2.9 Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L) bitkisinin görünümü

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bitki materyali olan mercanköşk (*Origanum onites* L.) ve biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) Mayıs 2006 tarihinde Muğla ilinden sap ve çiçekli kısımlarıyla birlikte toplanmıştır. Materyal, üstü kapalı havadar bir yerde kurutulmuş, sonra bitki yaprakları saplarından ayrılmış ve doğrudan kullanım için yapraklarda boyut küçültmesi yapılmıştır.

Kontrol için kullanılan soya yağı rafine edilmiş olup piyasadan temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

Mercanköşk ve biberiye bitkilerinin yaprakları kurutulup, boyut küçültmesi yapıldıktan sonra, kahve renkli cam şişelere üç şekilde uygulama yapılmıştır. Birinci uygulamada mercanköşk ve biberiyeden 0.5'er g örnek alınarak ayrı ayrı, ikinci uygulamada 0.4 g biberiye ile 0.1 g mercanköşk alınarak birlikte, üçüncü uygulamada ise 0.4 g mercanköşk ve 0.1 g biberiye alınarak yine birlikte olmak üzere uygulama yapıldı. Bu uygulamaların tümü 40 g yağ olacak şekilde soya yağı ile gerekli hacme tamamlandı.

1. 0.5 g mercanköşk (%0.0125),(0.5 M), 0.5 g biberiye (%0.0125) (0.5B)
2. 0.4 g biberiye (%0.01) + 0.1 g mercanköşk (%0.0025) (0.4 B)
3. 0.4 g mercanköşk (%0.01) + 0.1 g biberiye (%0.0025) (0.4 M)



Şekil 3.1 Boyut küçültme işlemi yapılmış biberiye



Şekil 3.2 Boyut küçültme işlemi yapılmış mercanköşk

3.3 Analiz Yöntemleri

3.3.1 Yağ asitleri bileşimi

Soya yağı Anonymous (1990)'da belirtilen yönteme göre esterleştirilmiş olup, esterleştirildikten sonra gaz kromatografisine enjekte edilerek yağ asitleri ve oranları belirlenmiştir. Esterleştirme için örnekler isooktan ile çözünmüş ve metanollü potasyum hidroksit ile muamele edilerek karanlık bir yerde altı dakika bekletilmiştir. Sonra metil oranj belirteci ve hidroklorik asit ilavesi ile oluşan reaksiyon sonucu esterleştirme gerçekleştirilmiştir. Bu esterler çalışma koşulları aşağıda verilen gaz kromatografisi cihazına enjekte edilerek analiz edilmiştir. Sonuçlar % olarak verilmiştir. Kromatogram pikleri standart yağ asidi metil esterlerinin geliş zamanları dikkate alınmak sureti ile tanımlanmıştır.

Gaz kromatografi cihazı : Shimadzu GC-2010

Detektör : FID (Flame İonization Detector)

Kolon : TR-CN100, kapiler (60m, 0.25mm iç çap, 0.2 µm film kalınlığı)

Taşıyıcı gaz : He, (1mL/dakika)

Split oranı : 1:50

Enjeksiyon bloğu sıcaklığı: 250 °C

Kolon sıcaklığı : sıcaklık programlamalı, 200 °C

Detektör bloğu sıcaklığı : 250 °C

Enjeksiyon miktarı : 1 µL

3.3.2. Fırın testi (Schaal oven)

Fırın testi hızlandırılmış oksidasyon testlerinden biridir. Oksidasyon, hava sirkülasyonu olan 60 °C'luk etüvde hızlandırılmıştır. Örneklerin oksidasyon değişiminin izlenmesi amacıyla, depolama sırasında belli aralıklarla peroksit sayıları (Anonymous 1989a), dien ve trien değerleri (Anonymous 1989b) önerilen yöntemlere göre yapılmıştır.

Absorbans ölçümleri 232 ve 270 nm’de Hitachi U-2800A UV/VIS spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

3.3.3 Oda sıcaklığında yapılan analizler

Örnekler oda koşullarında karanlık ortamda, şişelerin ağzı açık şekilde depolanmış ve ilgili analizler yapılmıştır. Oksidasyon değişiminin izlenmesi amacıyla, depolama sırasında belli aralıklarla peroksit sayıları (Anonymous 1989a), dien ve trien değerleri (Anonymous 1989b) önerilen yöntemlere göre yapılmıştır.

Absorbans ölçümleri 232 ve 270 nm’de Hitachi U-2800A UV/VIS spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

3.3.4 Peroksit sayısı

Peroksit sayısı yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsüdür. Hidroperoksitler, lipit oksidasyonunun birincil ürünleridir. Peroksit sayısı değeri ile lipit oksidasyonun başlangıç aşamasında oluşan bu birincil ürünlerin miktarının belirlenmesi mümkün olmaktadır. Peroksit sayısı, kloroform-asetik asit (3:2 v/v) çözeltisinde çözülen ve potasyum iyodür içeren yağın nişasta belirteci kullanılarak sodyum tiyosülfat ile titrasyonu sonucu harcanan kısım ölçülerek hesaplanan değerdir.

Örneklerin peroksit sayıları, AOCS Official Method Cd 8-53’e göre yapılmıştır (Anonymous 2006). Sonuc, 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeni, milieşdeğer oksijen cinsinden hesaplanmıştır.

3.3.5 Konjuge dien-trien analizleri

Çoklu doymamış yağ asitlerinden hidroperoksitlerin oluşumu sırasında yapıda da konjugasyonlar oluşur. Bu oluşum da 232 ve 270 nm'deki UV bölgesinde absorplanmaya neden olur. Konjuge dien oluşumu arttıkça 232 nm'deki özgül soğurma değeri artış gösterir. 270 nm'de özgül soğurma değeri ise aldehit ve ketonların oluşumuna paralel olarak artış gösterir.

3.3.6 İstatistik değerlendirme

Araştırmada elde edilen sonuçların istatistik değerlendirilmesi MSTAT-C paket programı kullanılarak yapılmıştır. Uygulamalar arasındaki farklılıkların önem düzeyini belirlemek amacıyla Duncan testi yapılmıştır. Duncan sonucunda gerekli olduğu zaman hangi grup ortalamaları arasındaki farklılığın önemli olduğu Asgari Önemli Fark (LSD) testi uygulanarak belirlenmiştir ($p<0,01$).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Soya Yağının Yağ Asidi Bileşimi

Yağ asitleri enjekte edilen µL başına %'de derişim cinsinden hesaplanmıştır. Soya yağının yağ asidi bileşimi Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Soya yağının yağ asidi bileşimi

Yağ Asitleri	Bileşim (%)
Miristik asit (C14:0)	0.06
Palmitik asit (C16:0)	10.66
Palmitoleik asit (C16:1)	0.06
Margarik asit (C17:0)	0.06
Margaroleik asit (C17:1)	0.04
Stearik asit (C18:0)	4.28
Oleik asit (C18:1)	24.02
Linoleik asit (C18:2)	53.96
Linolenik asit (C18:3)	6.05
Araşidik asit (C20:0)	0.52
Behenik asit (C22:0)	0.24
TOPLAM	100

Soya ağının yağ asidi bileşimi başlıca linoleik %53.96, oleik % 24.02, palmitik % 10.66, linolenik %6.05, stearik % 4.28, araşidik (%0.52), behenik (%0.24), margarik (%0.06), palmitoleik (%0.06), miristik (%0.06) ve margoleik asit (%0.04) olarak bulunmuştur.

Aynı yağ asitleri başka bir çalışmada; % 0.3 miristik asit, %12.7 palmitik asit, % 0.2 palmitoleik asit, % 4.5 stearik asit, %24.0 oleik asit, % 49.9 linoleik asit, % 6.8 linolenik asit olarak tespit edilmiştir (Karabulut *et al.* 2003).

Yine soya yağının yağında; %0.06 miristik asit, % 9.63 palmitik asit, %0.11 palmitoleik asit, % 0.08 margarik asit, %3.92 stearik asit, %22.2 oleik asit, %52.83 linoleik asit, % 9.96 linolenik asit tespit edilmiştir (Myung *et al.* 1996).

Soya yağında yapılan başka bir çalışmada, %10.9 palmitik asit, %4.21 stearik asit, %20.6 oleik asit, %55.7 linoleik asit, %7.84 linolenik asit tespit edilmiştir (Torres *et al.* 2006).

Yapılan bu çalışmaya göre, soya yağında bulunan linoleik yağ asit değeri Karabulut *et al.* (2003)'un belirlediği değerden yüksek, Myung *et al.* (1996) ve Torres *et al.* (2006)'in belirlediği değere yakın tespit edilmiştir. Oleik asit değeri ise Karabulut *et al.* (2003)'un belirlediği değere yakın, Myung *et al.* (1996) ve Torres *et al.* (2006)'in belirlediği değerden yüksek bulunmuştur. Bunun gibi linolenik asit değeri Karabulut *et al.* (2003)'un belirlediği değere yakın, Myung *et al.* (1996) ve Torres *et al.* (2006)'in belirlediği değere göre düşük tespit edilmiştir. Stearik asit değeri Karabulut *et al.* (2003), Myung *et al.* (1996) ve Torres *et al.* (2006)'in belirlediği değerlere yakın tespit edilmiştir. Palmitik asit değeri Karabulut *et al.* (2003)'un belirlediği değerden daha düşük, Myung *et al.* (1996) ve Torres *et al.* (2006)'in belirlediği değerlere yakın bulunmuştur.

Bu değişimlerin muhtemel nedenleri, iklim, toprak, yetiştirme koşulları, tohumların yağ asidi sentezleme kinetiği, uygulanan ekstraksiyon yöntemi gibi birçok parametreden ileri gelebileceği düşünülmektedir.

4.2 Fırın Testi

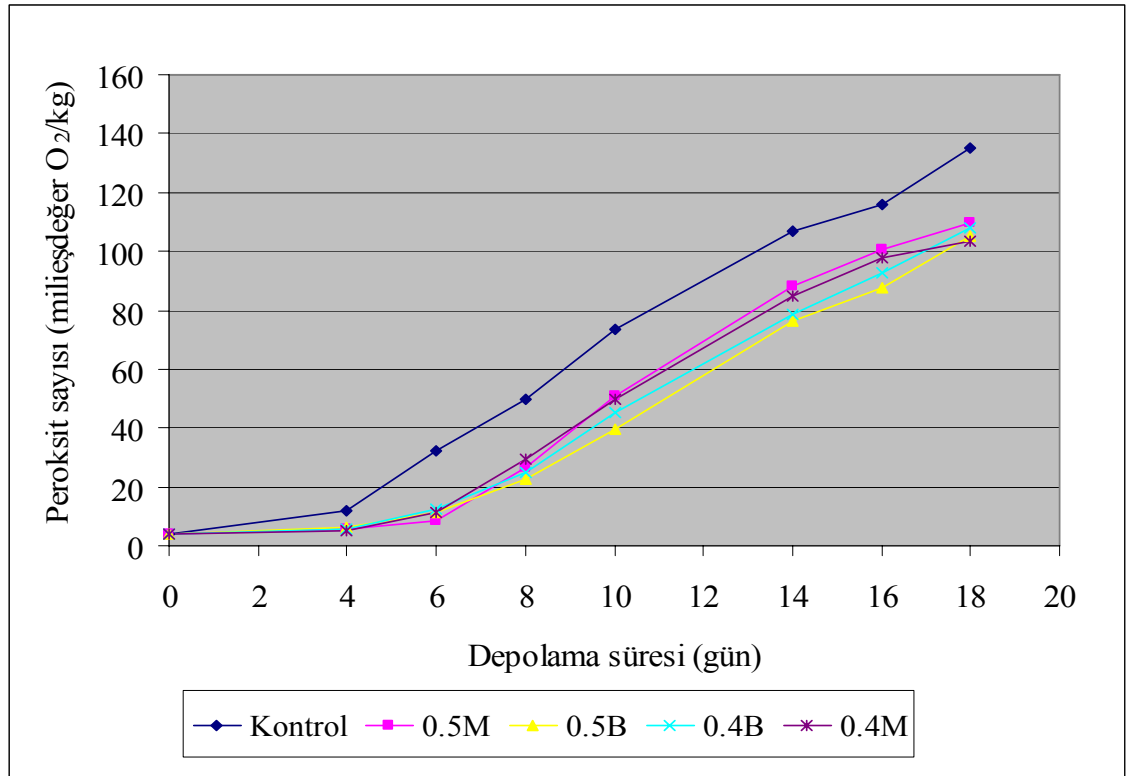
Hızlandırılmış oksidasyon testleri yapılarak yağların oksidasyon stabiliteleri

belirlenebilir ve raf ömürleri tahmin edilebilir. Fırın testi de bu testlerden biridir. Bu test ile yağ, 60 °C gibi sabit bir sıcaklıkta tutularak oksidatif değişimi izlenmiştir. Fırın testinde oksidasyon, peroksit sayısı ve özgül soğurma değerleri (dien-trien) ile izlenmiştir.

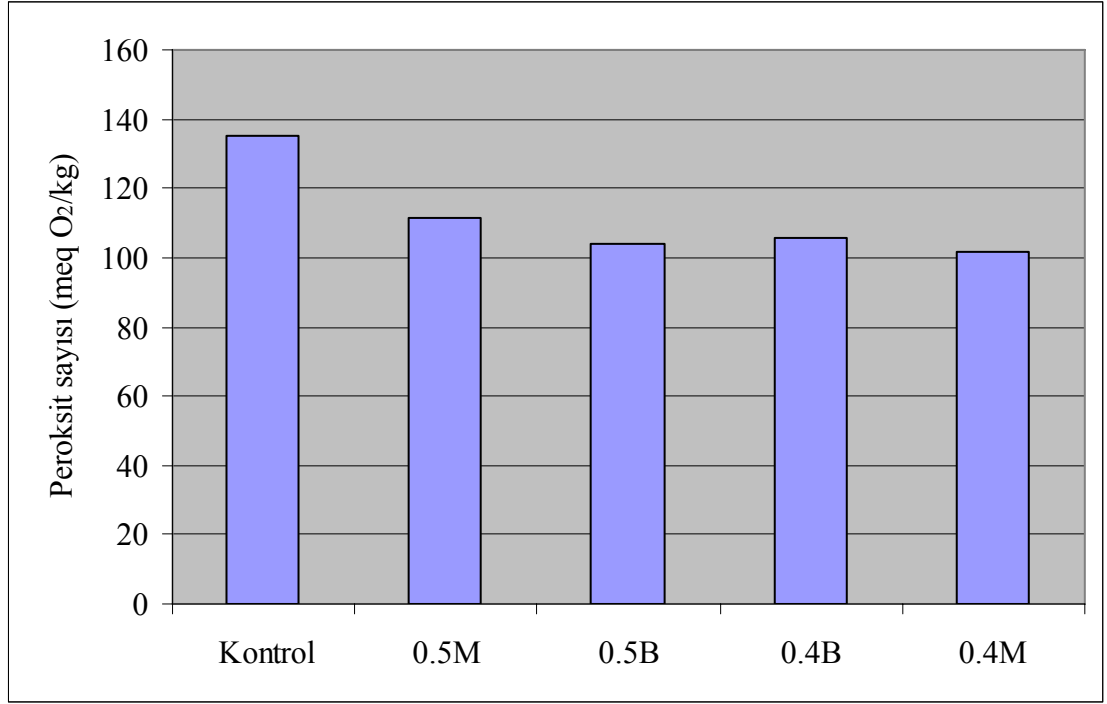
4.2.1 Peroksit sayısı değerleri

Kontrol olarak kullanılan soya yağının ilk peroksit sayısı 3.98 milieşdeğer O₂/kg (meq O₂/kg) olarak ölçülmüştür.

Soya yağına ilave edilmeden önce ve edildikten sonra deneysel olarak bulunan peroksit sayıları Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde farklı oranlarda mercanköşk ve biberiye içeren soya yağının 18 gün boyunca peroksit sayılarındaki değişimi



Şekil 4.2 60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde farklı oranlarda mercanköşk ve biberiye içeren soya yağının 18. günün sonundaki peroksit sayısı değerleri

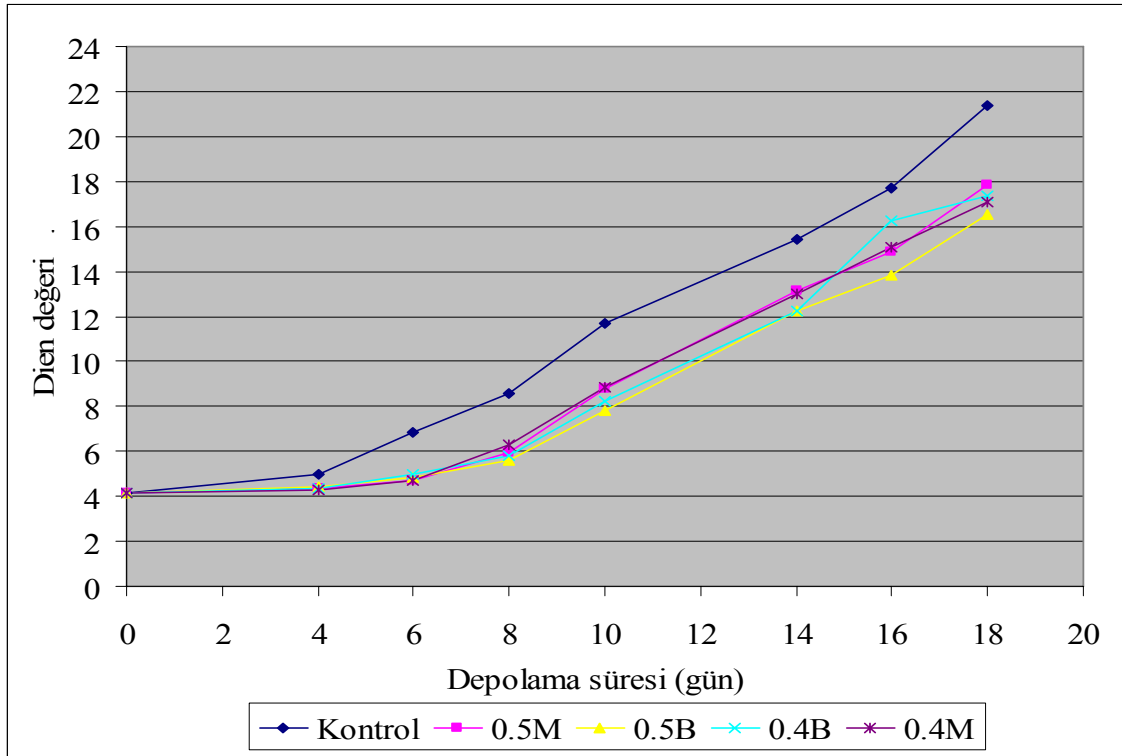
Şekil 4.1’de görüldüğü gibi depolamada 18. günün sonunda kontrol örneğinin peroksit sayısı 135.35’e çıkmış, buna karşın 0,5 g mercanköşk ilave edilmiş örneğin peroksit sayısı 109.77; 0.5 g biberiye ilave edilmiş örneğin peroksit sayısı 105.18; 0.4 g biberiye + 0.1 g mercanköşk ilave edilmiş örneğin peroksit sayısı 108.08; 0.4 g mercanköşk + 0.1 g biberiye ilave edilmiş örneğin peroksit sayısı 103.59 olarak saptanmıştır. Bulunan sonuçlar, farklı oranlarda mercanköşk ve biberiyenin 60 °C’da soya yağının oksidasyonuna etkili olduğunu göstermektedir ($p < 0.01$).

18. gün depolama sonundaki inhibisyon kontrol örneğine karşılık % olarak hesaplanmıştır. 18. gün sonundaki 0.5 M, 0.5 B, 0.4 B, 0.4 M’ün inhibisyon yüzdeleri sırası ile %18.90, %22.29, %20.14, %23.46 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla en iyi inhibisyonu 0.1 biberiye + 0.4 mercanköşk göstermiştir.

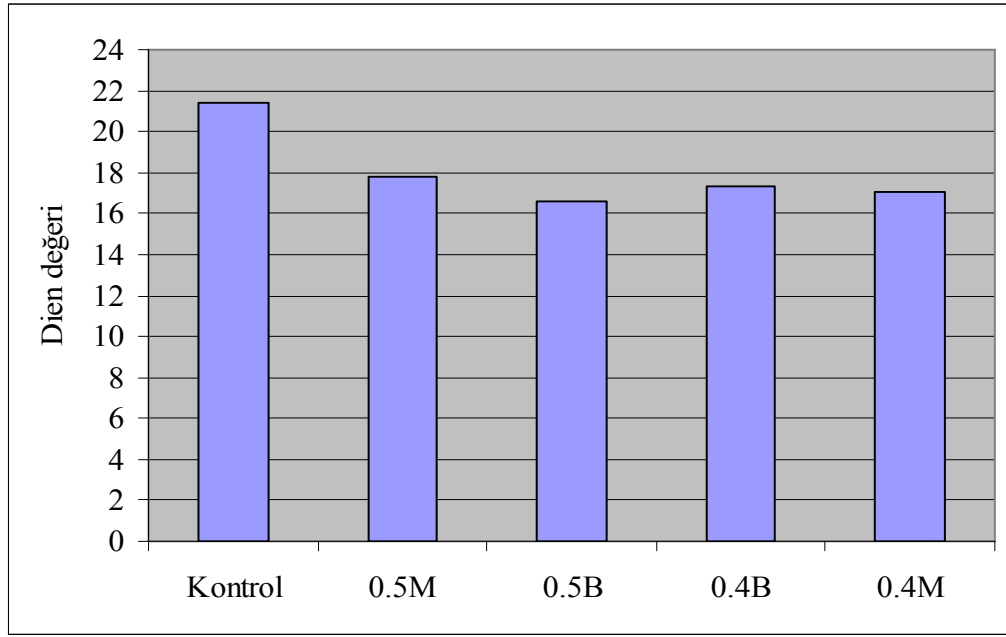
4.2.2 Dien-trien değerleri

Özgöl soğurma yağların oksidasyon ve tağşışinde kullanılan en yaygın yöntemdir. (Kamal-Eldin and Pokorny 2005).

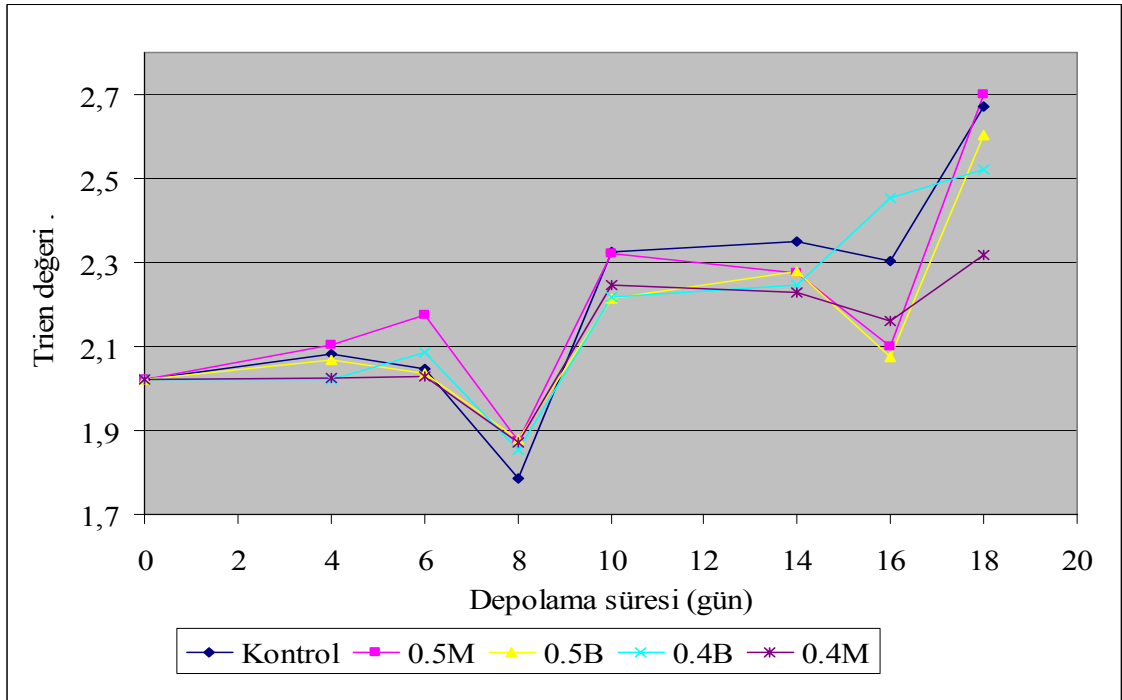
Bu çalışmada, 18 günlük depolama sonunda kontrol örneğinin dien değeri ilk değer olan 4.12'den 21.36'ya yükselmiştir. Şekil 4.3'de de görüldüğü gibi 0.5M, 0.5 B, 0.4B, 0.4M değerleri 18 gün sonunda sırası ile 17.81, 16.56, 17.36 ve 17.07 olarak ölçülmüştür. Bulunan bu değerler değişik oranlardaki mercanköşk ve biberiyenin soya yağının oksidasyonuna etkili olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).



Şekil 4.3 60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 232 nm'deki özgül soğurma değerleri



Şekil 4.4 60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 18. günde 232 nm'deki özgül soğurma değerleri



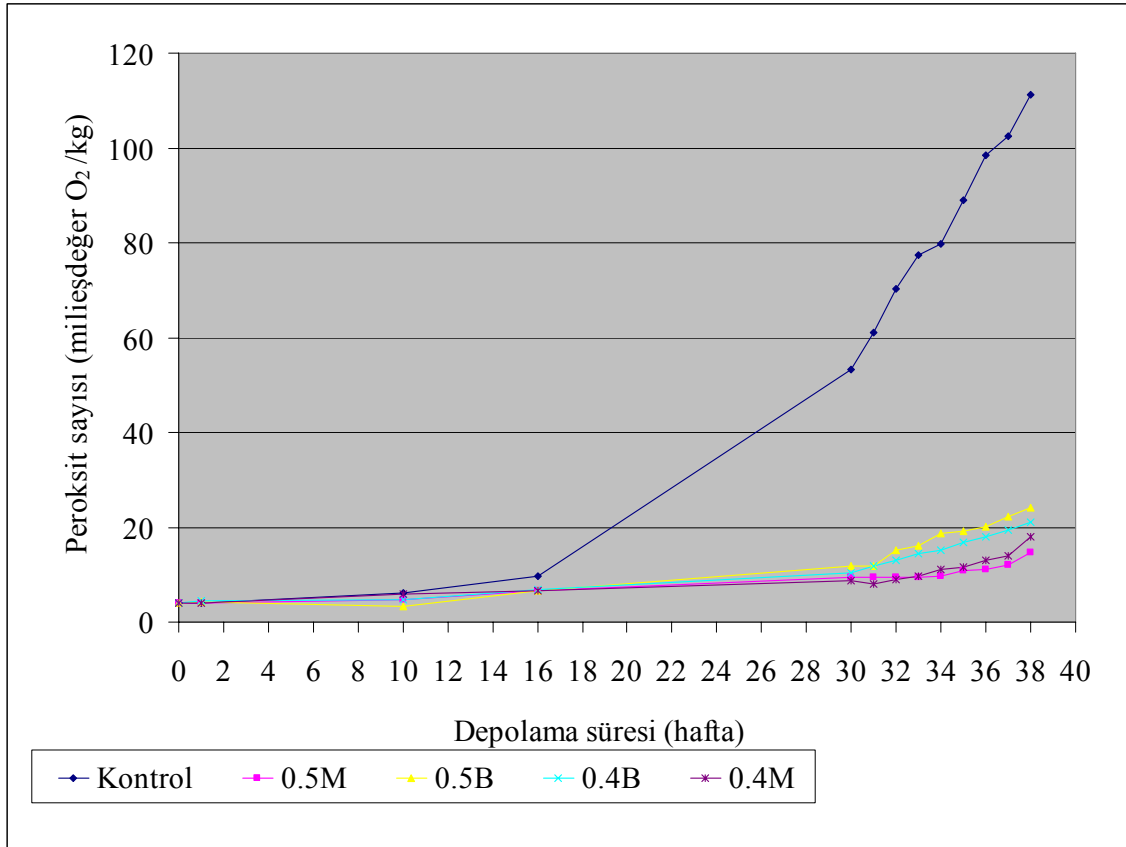
Şekil 4.5 60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 270 nm'deki özgül soğurma değerleri

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi 18 günlük depolama sonunda kontrol örneğinin ilk değeri 2.02 olup, 18. gündeki değeri 2.67 olarak ölçülmüştür. 0.5 M, 0.5 B, 0.4B, 0.4 M 18. günün sonunda 270 nm’de trien değerleri sırasıyla, 2.69, 2.60, 2.52, 2.31 olarak ölçülmüştür.

4.3 Oda Sıcaklığında Yapılan Analizler

Yağ oksidasyon stabiliteleri belirlemek amacıyla yağlar, oda koşullarında tutularak oksidatif değişimi izlenmiştir. Oksidasyon, peroksit sayısı ve özgül soğurma değerleri (dien-trien) ile izlenmiştir.

4.3.1 Peroksit sayısı değerleri



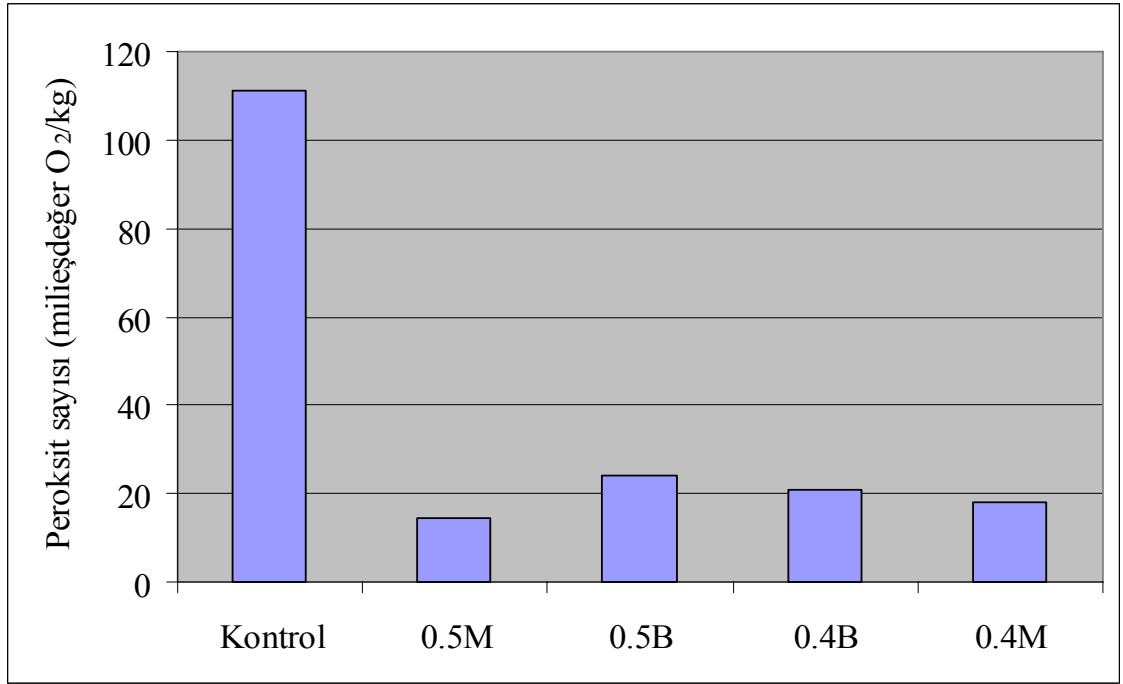
Şekil 4.6 Oda sıcaklığında yapılan analizlerde farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk içeren soya yağının 38 hafta boyunca peroksit sayılarındaki değişimi

Kontrol olarak kullanılan soya yağının ilk peroksit sayısı 3.98 milieşdeğer O₂/kg olarak ölçülmüştür.

Bu amaçla, 0.5g mercanköşk, 0.5g biberiye, 0.4g mercanköşk+0.1g biberiye ve 0.4g biberiye + 0.1g mercanköşk soya yağına ilave edilmeden ve edildikten sonra deneysel olarak bulunan peroksit sayıları Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

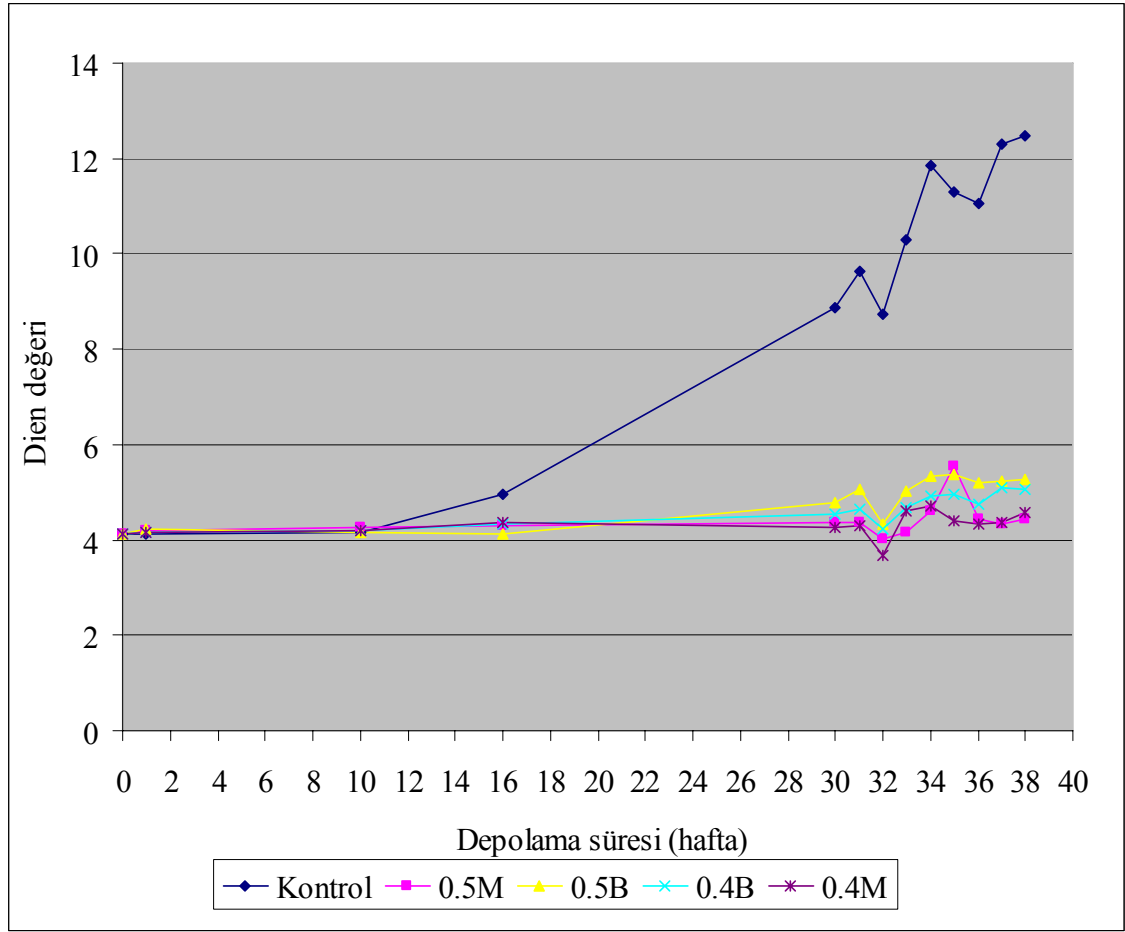
Şekil 4.6’da görüldüğü gibi depolamada 38 hafta sonunda kontrol örneğinin peroksit sayısı 111.33’e çıkmış, buna karşın 0,5 g mercanköşk ilave edilmiş örneğin peroksit sayısı 14.56, 0.5 g biberiye ilave edilmiş örneğin peroksit sayısı 24.12, 0.4 g biberiye + 0.1 g mercanköşk ilave edilmiş örneğin peroksit sayısı 21.0, 0.4 g mercanköşk + 0.1 g biberiye ilave edilmiş örneğin peroksit sayısı 18.0 olarak saptanmıştır. Bulunan sonuçlar, değişik oranlarda soya yağına katılmış mercanköşk ve biberiyelerin oda koşullarında soya yağının oksidasyonuna etkili olduğunu göstermektedir (p<0.01).

38 hafta depolama sonundaki inhibisyon kontrol örneğine karşılık % olarak hesaplanmıştır. 38 hafta sonundaki 0.5M, 0.5B, 0.4B, 0.4M’nin inhibisyon yüzdeleri sırası ile %86.92, %78.33, %81.13, %83.83 olarak hesaplanmıştır.

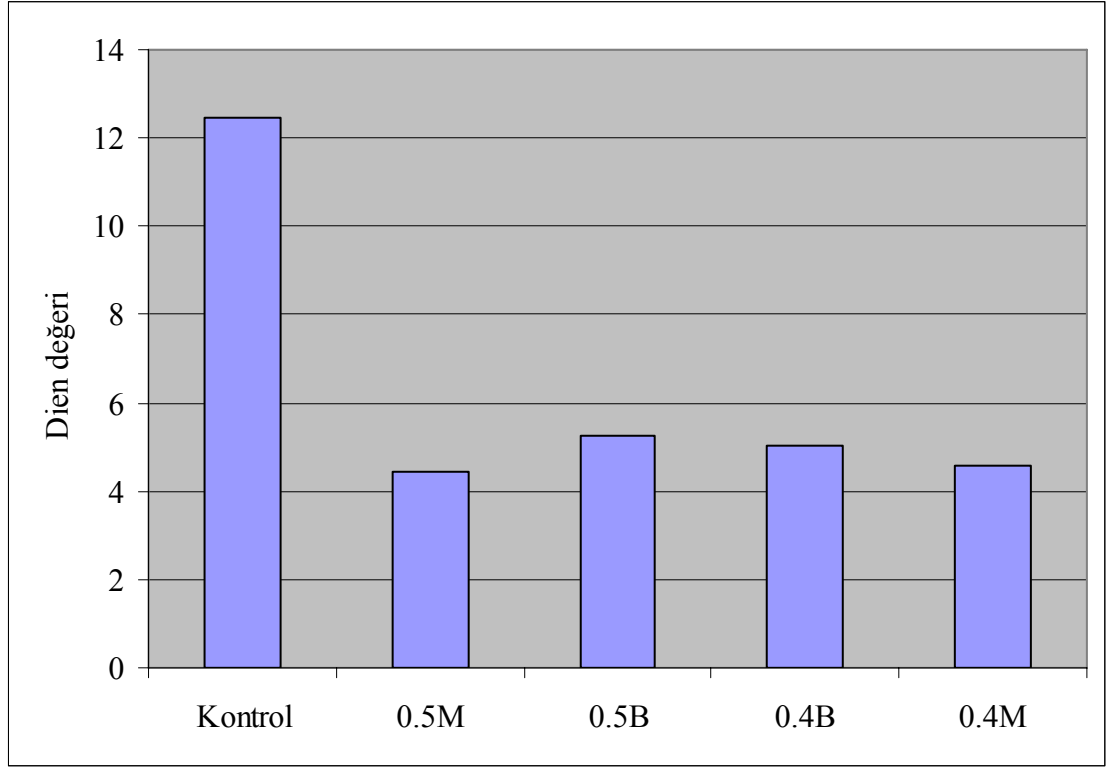


Şekil 4.7 Oda sıcaklığında yapılan analizlerde farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk içeren soya yağının 38.hafta sonundaki peroksit sayısı değerleri

4.3.2 Dien-trien değerleri

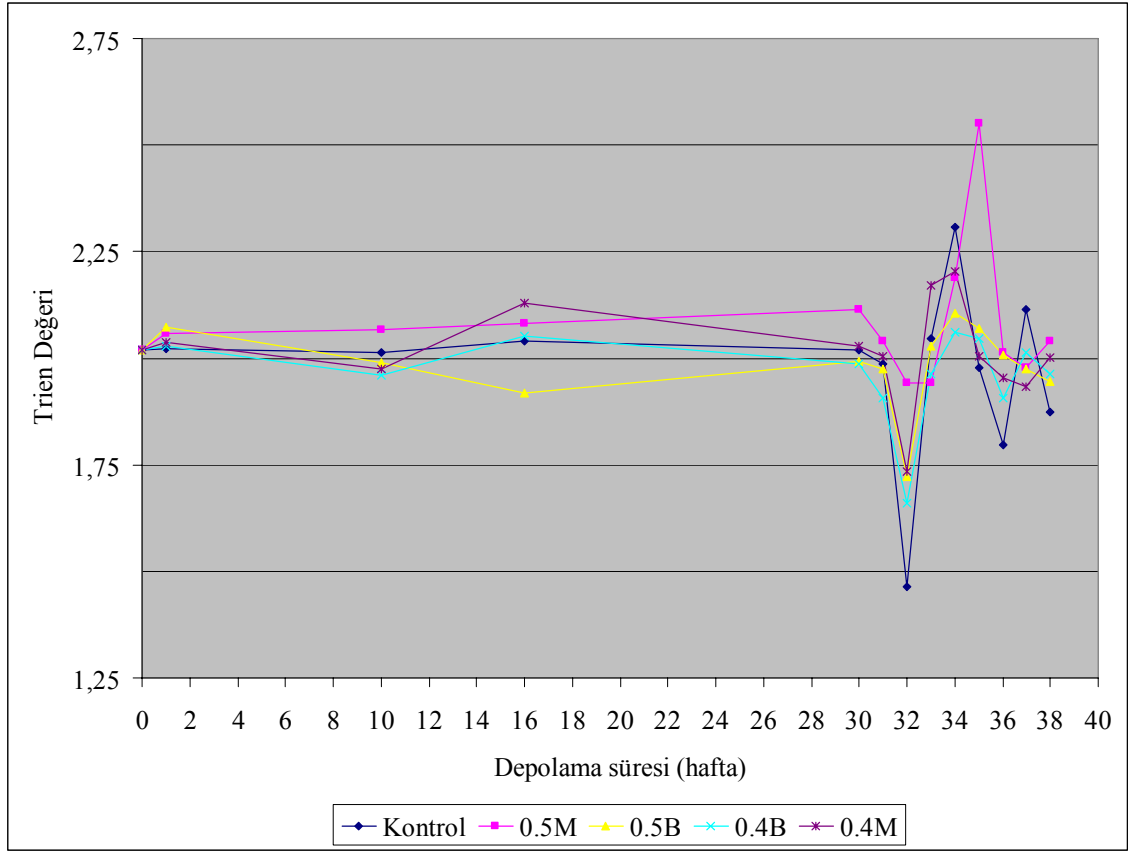


Şekil 4.8 Oda sıcaklığında yapılan analizlerde konjuge dien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 232 nm'deki özgül soğurma değerleri



Şekil 4.9 Oda sıcaklığında yapılan analizlerde konjuge dien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 38.haftada 232 nm'deki özgül soğurma değerleri

Bu çalışmada, görüldüğü gibi kontrol örneğinin ilk dien değeri 4.12 olup, 38 haftalık depolama sonunda 12.47'ye yükselmiştir. Şekil 4.8'de de görüldüğü gibi 0.5M, 0.5 B, 0.4B, 0.4M değerleri 38 hafta sonunda sırası ile 4.45, 5.25, 5.05 ve 4.58 olarak ölçülmüştür. Bulunan bu değerler değişik oranlarda soya yağına katılmış mercanköşk ve biberiyelerin soya yağının oksidasyonuna etkili olduğunu göstermektedir ($p<0.01$)



Şekil 4.10 Oda sıcaklığında yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 270 nm’deki özgül soğurma değerleri

Şekil 4.10’da görüldüğü gibi kontrol örneğinin ilk trien değeri 2.02 olup, 38 haftalık depolama sonunda değeri 1.87 olarak ölçülmüştür. 0.5M, 0.5 B, 0.4B, 0.4M 38 hafta sonunda 270 nm’de trien değerleri sırasıyla, 2.03, 1.94, 1.96, 2.0 olarak ölçülmüştür.

Lipit oksidasyonunun ilk ürünleri genellikle peroksit olarak bilinen hidroperoksitlerdir. Peroksit sayısı lipit oksidasyonu sırasında oluşan hidroperoksitlerin ölçüsüdür ve böylece peroksit sayısı sonuçları lipit oksidasyonunun bir göstergesi sayılmaktadır. Dien değerleri, peroksit sayısı değerlerinin doğrulanması amacıyla kullanılan bir deneysel parametredir.

Yapılan çalışmalar, mercanköşkün domuz yağında güçlü bir antioksidan etki gösterdiğini bildirmektedir (Banas *et al.* 1992, Pizzale *et al.* 2002).

Abdalla and Roozen (1999), 60 °C sıcaklıkta, karanlık bir yerde depolanan ayçiçek yağında mercanköşk ekstraktının ve su emülsiyonunun antioksidan aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir.

Yapılan bazı çalışmalarda Oregano'nun etanol ekstraktının kızartma pamuk yağının oksidasyondaki etkisini, konjuge dien ve peroksit analizi ile izlemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan oreganonun etanol ekstraktının kızartma yağının oksidasyonunun engellenmesinde etkili bir antioksidan olduğu ortaya konmuştur (Houhoula *et al.* 2004).

Kulisic *et al.* (2004), mercanköşk uçucu yağı, yağın fraksiyonları ve karvakrolün β -karoten (BCB) testi, 2,2'-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) testi ve tiyobarbütirik asit reaktif (TBARS) testi analizleri sonucunda iyi birer antioksidan etkiye sahip oldukları belirtilmiştir.

Oreganonun etanol, dietileter ve petrol eter ekstraktlarının, kızartma sırasında keten tohumu yağının oksidasyonu üzerine etkilerini konjuge dien, peroksit sayısı değeri ve diğer bazı analizlerle izlemişlerdir. Böyle bir çalışmada Oreganonun kızartma yağının oksidasyonunu düşürücü etkisi olduğu ve ekstraktlar arasında etanol ve petrol eteri ekstraktlarının daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Houhoula *et al.* 2004).

Yapılan daha önceki çalışmalarda kızartma sıcaklıklarında oreganonun, etanol ve dietileter ekstraktlarının antioksidan etki gösterdiği belirtilmiştir (Houhoula *et al.* 2004).

Pizzale *et al.* (2002) yaptıkları bir çalışmada *Origanum onites*'in yaprak ve sap kısımlarının antioksidan aktivitelerini ayrı ayrı ransimat testinde belirlemeye çalışmışlardır. Alınan sonuçlarda 400 ve 1000 ppm'lik derişimdeki metanol ekstraktı *O. onites*'in BHA ve BHT karışımından daha düşük bir antioksidan etki gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Nogala-Kalucka *et al.* (2005) tokoferolün ve biberiyenin hekzan ekstraktının

antioksidan etkisini DPPH ve ransimat testi ile kolza yağında belirlemeye çalışmışlar ve sonuç olarak biberiyenin tokoferolden daha iyi antioksidan etkisi olduğunu tespit etmişlerdir.

Schwarz *et al.* (1996), *Thymus vulgaris*'in hekzanla Soxhlet düzeneğinde elde ettikleri ekstraktı; domuz yağına ayrı ayrı ilave ettikleri karvakrol, timol, p-simen 2-3 diol, α -tokoferol, BHA, karnosik asidi 60 °C'da 13 gün boyunca oksidasyona bırakmışlar, antioksidan etkilerini peroksit analizi ve Ransimat testi ile tespit etmeye çalışmışlardır. Ransimat testi sonuçlarından; karnosik asidi>p-simen 2-3 diol>BHA> α -tokoferol> karvakrol=timol>kontrol, peroksit analizinden; ; karnosik asidi> p-simen 2-3 diol> α -tokoferol > BHA > timol >karvakrol >kontrol olarak tespit etmişlerdir.

Milos *et al.* (2000) yaptıkları çalışmada *Origanum vulgare*'nin uçucu yağını, pentanda çözdükleri timol ve tokoferolü, uçucu aglikonları ve timokinonü 60 °C'da 20 ile 90 gün arası değişen süre boyunca depolamış ve oksidasyondaki değişimi peroksit analizi ile izlemişlerdir. Sonuçta uçucu aglikonlar ve uçucu yağın en etkili bileşik olduğunu bildirmişlerdir

Richheimer *et al.*, (1996) yaptıkları çalışmada biberiye için en güçlü antioksidan etkiye karnosik asit sahip olduğunu ve bu etkinin yaklaşık karnosoldan üç kat, BHT ve BHA'dan yedi kat daha faz olduğunu belirtmişlerdir.

Oluwatuyi *et al.* (2004), biberiyenin güçlü antioksidan, antibakteriyel ve antimutajenik etkisinin olduğunu belirtmişlerdir.

Tewari ve Virmani (1987), biberiye ekstraktının antioksidatif özelliklere sahip olduğunu, BHA ve BHT ile kıyaslanabilecek doğal bir antioksidan kaynağı olduğunu, Simon *et al.* (1984) ise bitki ve ekstraktlarının antibakteriyel ve antioksidant etkili olup, yağ ve et kalitesinin korunmasında kullanıldığını bildirmişlerdir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada mercanköşk (*Origanum onites* L.) ve biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) bitkileri boyut küçültme işleminden sonra değişen oranlarda doğrudan soya yağına ilave edilmiştir. Bitkilerin antioksidan aktiviteleri, yağların 60 °C’da ve oda sıcaklığında depolanmasıyla peroksit sayısı değerleri, dien-trien analizleri ile takip edilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan, 60 °C’da 18. günde kontrol örneğinin peroksit değeri 3.98 değerinden 135.35 meq O₂/kg’a değerine yükseldiği tespit edilmiştir. 0.5M, 0.5B, 0.4 B, 0.4 M örneklerinin peroksit değerleri sırasıyla 109.77, 105.18, 108.07, 103.59 olarak tespit edilmiştir. Kontrol örneğine göre oluşan bu fark istatistik olarak önemli olup, örneklerin kendi arasında oluşan fark ise istatistik olarak önemsiz bulunmuştur.

60 °C’da kontrol örneğinin 232 nm’de ilk dien değeri 4.12 olup, 18. gün sonunda 21.36’ya yükselmiştir. 0.5M, 0.5B, 0.4 B, 0.4 M örneklerinin dien değerleri sırayla 17.81, 16.56, 17.36, 17.07 olarak ölçülmüştür. Kontrol örneğinde oluşan bu fark istatistik olarak önemli olup, örneklerin arasında oluşan fark ise istatistik olarak önemsizdir. Bulunan dien sonuçları, 60 °C’daki peroksit sayısı sonuçları ile uyumludur.

Oda sıcaklığında 38 hafta sonunda kontrol örneğinin peroksit sayısı 3.98 değerinden 111.33 meq O₂/kg’a değerine yükseldiği tespit edilmiştir. 0.5M, 0.5B, 0.4 B, 0.4 M örneklerinin peroksit değerleri sırasıyla, 14.56, 24.12, 21.0, 18.0 olarak tespit edilmiştir. Kontrol örneğinde oluşan bu fark istatistik olarak önemli olup, örnekler arası oluşan fark da istatistik olarak önemli bulunmuştur. En iyi antioksidan aktiviteyi 0.5 M göstermiş olup, 0.4 M ve 0.4 B takip etmiştir. Karışımlar arasındaki istatistiksel olarak önemsiz tespit edilmiş olup, en düşük antioksidan aktiviteyi ise 0.5 B göstermiştir.

Oda sıcaklığındaki kontrol örneğinin 232 nm’de ilk dien değeri 4.12 olup 38 hafta sonunda 12.47’ye yükselmiştir. 0.5M, 0.5B, 0.4 B, 0.4 M örneklerinin dien değerleri sırayla 4.45, 5.25, 5.05, 4.58 olarak ölçülmüştür. Kontrol örneğine göre oluşan bu fark istatistik olarak önemli olup, örnekler arasındaki fark da istatistik olarak önemlidir.

0.5 M en iyi antioksidan aktivite gösterirken, bunu 0.4 M, 0.4 B, 0.5 B takip etmiştir.

Bulunan bu değerler değişik oranlarda soya yağına katılmış mercanköşk ve biberiyenin soya yağının oksidasyonuna etkili olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar oda sıcaklığındaki peroksit sayısı sonuçları ile uyumludur.

İki sıcaklık koşulları inhibisyon yüzdeleri bakımından karşılaştırıldıklarında kontrol örneğine karşılık fırın testinde 18. gün sonundaki 0.5M, 0.5B, 0.4B, 0.4M'nin inhibisyon yüzdeleri sırası ile %18.90, %22.29, %20.14, %23.46 olarak tespit edilmiş olup, 38 hafta sonunda oda koşullarında yapılan analizlerde 0.5M, 0.5B, 0.4B, 0.4M'nin inhibisyon yüzdeleri %86.92, %78.33, %81.13, %83.83 olarak hesaplanmıştır.

Çalışmada yapılan analizlerin tümü birbirini doğrular niteliktedir. Daha önce yapılan az sayıda çalışma genellikle uçucu yağın antioksidan aktivitelerini değerlendirmeye yöneliktir. Bu çalışma ile mercanköşkün ve biberiyenin fırın testinde ve oda koşullarında antioksidan aktivite gösterdiği görülmüştür. Günümüzde sentetik antioksidanlar üzerine yapılan çalışmalar bu katkı maddelerinin sağlık üzerine birçok olumsuz etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu sebepler üretici ve araştırmacıları doğal antioksidanların üzerinde araştırmalar yapılmaya yöneltmiştir.

Yapılan bu çalışma ile bazı bitkilerin ekstrakte edilmeden doğrudan kullanımıyla oda koşullarında depolamada iyi antioksidan aktivite gösterebilecekleri ortaya konmuştur. Bu amaçla mercanköşk bitkisi tavsiye edilirken, kızartma yağları için bu bitkilerin kullanılması tavsiye edilmez. Bu çalışmanın verileri dikkate alınarak yapılabilecek ileri düzey çalışmalar ile sanayi bazında doğrudan kullanım söz konusu olabilecektir.

KAYNAKLAR

- Abdalla, A. E. and Roozen, J. P. 1999. Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion. Food Chemistry 64; 323-329.
- Akgül, A. 1993. Baharat Bilimi ve Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Yayın No: 15, Ankara.
- Anonim, 1987. Ülkemizdeki Bazı Orman Tali Ürünlerinin Teshis ve Tanıtım Kılavuzu. Tarım Orman ve Köyisleri Bak., Yayın No: 659, Seri No: 8.
- Anonim. 1999. GAP Kalkınma İdaresi Tarımsal Ürünlerin Pazarlanması ve Bitki Deseni Planlaması Çalışmasının Entegrasyonu IV. Cilt. GAP-BKİ Yayınları, Ankara.
- Anonim. 2001 Türk Gıda Kodeksi Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği 2001/29, 2003/19. Resmi Gazete
- Anonim, 2003. Rosemary Extract. PLT Press. Winter.
- Anonim. 2007 Türkiye İstatistik Kurumu, Yayın ve Bilgi Dağıtım Daire Başkanlığı, Ankara.
- Anonymous. 1989a. Peroxide Value, AOCS Official Method, Cd 8-53.
- Anonymous. 1989b. Determination of Specific Extinction of Oils and Fats, Ultraviolet Absorption, AOCS Official Method, Ch 5-91.
- Anonymous. 1990. Fatty acids in oil and fats. In: AOAC Official Methods of Analysis, 15th Edn, Vol.2, Helrich, K. Ed. Pp 963-964, Virginia
- Anonymous. 2006. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Fourth Edition, Methods: Ca5a-40, Cd8-53, Ch5-91 and Cd 12b-92.
- Aydın, S., Öztürk, Y. ve Başer, K.H.C. 1993. Ege Yöresinde Yetişen Origanum onites L. (İzmir Kekiği) Üzerinde Etnofarmakolojik Araştırmalar, X. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, İzmir, (20-22 Mayıs)
- Azcan, N. 1998. Origanum onites L. ve kekik siklon tozunun lipitleri ve kekik siklon tozunun değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv. Eskişehir.
- Baltes, J. 1975. Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. 255 S.

- Banias, C., Oreopoulou, V. and Thomopoulos, C. 1992. The effect of primary antioxidants and synergists on the activity of plant extracts in lard. *JAOCs* 69, 520-524.
- Banyai, E.S., Tulok, M.H., Hgedüs, A., Renner, C. and VargaI.S. 2003. Antioxidant effect of various rosemary (*Rosmarium officinalis* L.) clones. *Acta Biologica Szegediensis*. 47(1-4): 111-113.
- Başer, K.H.C. 2001. Her derde deva bir bitki kekik. *Bilim ve Teknik*. Mayıs. 74-77.
- Bayrak, A. 2006. Gıda Aromaları. *Gıda Teknolojisi Derneği*, 268-273, Ankara
- Baytop, T., 1984. Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi İstanbul Üniv. Yay. No:3255, Eczacılık Fak. Yay. No:40, s. 282-283 .
- Baytop, T. and Başer, K.H.C. 1995. On Essential Oils and Aromatic Waters Used As Medicine İn İstanbul Between 17th and 19th Centuries, K.H.C. Başer (ed.), Flavours, Fragrances and Essential Oils, Proceedings of the 13th International Congress of Flavours, Fragrances and Essential Oils, pp.67-79, AREP Publ., İstanbul, 15-19 Ekim.
- Belitz, H.D. und Grosch, W. 1992 *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Vierte bearbeitete Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 145-222, 580-666.
- Botsoglou, N.A., Christaki, E., Fletouris, D.J., Florou-Paneri, P. and Spais, A.B. 2002a The effect of dietary oregano essential oil on lipid oxidation in raw and cooked chicken during refrigerated storage. *Meat Science* 62; 259–265.
- Botsoglou, N.A., Fletouris, D.J., Florou-Paneri, P., Christaki, E., Spais, A.B. 2002b. effects of dietary oregano essential oil on performance of chickens and on iron-induced lipid oxidation of breast meat, thigh and abdominal fat tissues. *British Poultry Science*. 43: 223-230.
- Botsoglou, N.A., Fletouris, D.J., Florou-Paneri, P., Christaki, E. and Spais, A.B. 2003a. Inhibition of lipid oxidation in long-term frozen stored chicken meat by dietary oregano essential oil and α -tocopheryl acetate supplementation. *Food Research International*. 36: 207-213.
- Botsoglogu, N.A., Grigoropoulou, S.H., Bostoglu, E., Govaris, A. and Papegeorgiou, G. 2003b. The effects of dietary oregano essential oil and α -tocopheryl acetate on lipid oxidation in raw and cooked turkey during refrigerated storage. *Meat Science*. 65:1193-1200
- Cingi, M. I, Kirimer, N., Sarikardasoglu, I., Cingi, C. ve Baser, K.H.C. 1991 *Orianum onites* ve *O. Minutiflorum* Uçucu Yağının Farmakolojik Etkileri ,IX Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler, Eskişehir

- Davis, P.H. 1982. Flora of Turkey and East Aegean Island. Vol. 7, Edinburg University Pres, Edinburg, 297-313.
- Er, C. 1994. Tütün İa ve Baharat Bitkileri. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü. Yayın NO : 1359 Ders Kitabı : 393, 233s.
- Erdemgil, Z. 1992. Origanum onites L. Uçucu Yağının Bileşimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Eskişehir.
- Houhoula, D. P., Oreopoulou, V. and Tzia, C. 2004. Antioxidant efficiency of oregano in frying and storage of fried products. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106; 746–751.
- Jayaprakasha, G.K., Rao, L.J. and Sakariah, K.K. 2003. Volatile Constituents from Cinnamomum zeylanicum Fruit Stalks and Their Antioxidant Activities. J.Agric. Food Chem. 51: 4344-4348.
- Kamal-Eldin, A. and Pokorny, J. 2005. Analysis of Lipid Oxidation. AOCS pres, USA.
- Karacaoğlu, M. 1986. Soya; Ekonominin Sarı Altını. Maya Matbaacılık Ltd. Şti. Ankara, 181 sayfa.
- Karabulut, İ. Kayahan, M. and Yaprak, S. 2003. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation Food Chemistry 81 453–456
- Kayahan, M 1975. Yağlarda Meydana Gelen Oksidatif Bozulmalar ve nleme areleri. Ank. Ü. Zir. Fak. Yayınları:601. Derleme
- Kayahan, M. 2003. Yağ Kimyası, Bölüm 1 Lipitlerin Kimyasal Yapısı. ODTÜ Geliştirme Vakfı, Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayınları 220 S.
- Kıralan M. ve Bayrak, A. 2005 Gıda Dergisi 30(4) Bitkisel Yağların Stabilizasyonunda Doğal Antioksidanların Rolü, s. 247-254
- Kırpık, M. 2005. ukurova Bölgesi Kıraç Ve Taban Arazi Koşullarında Yetiştirilen Biberiye (Rosmarinus Officinalis L.) Çesitlerinin Verim Ve Kalitesi zerine Araştırmalar Doktora Tezi, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Adana,
- Kolsarıcı, ., Gr, A., Başalma, D., Kaya, M ve İşler, N. 2005. Yağlı tohumlu bitkilerin retimi. Türkiye Ziraat Mühendisliğı VI. Teknik Kongresi, Cilt I, 3- 7 Ocak, Ankara, 409-429.
- Kulisic, T., Radonic, A., Katalinic, V. and Milos, M. 2004. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. Food Chemistry, 85, 633-640.
- Madhavi, D.L. and Salunkhe, D.K. 1995. Toxicological aspects of food antioxidants. In: Madhavi, D.L., Deshpande, S.S., Salunkhe, D.K. (Eds.), Food Antioxidants. Marcel Dekker Inc., New York, p. 267.

- Milos, M., Mastelic, J. and Jerkovic, I. 2000. Chemical composition and antioxidant effect of glycosidically bound volatile compounds from oregano (*Origanum vulgare* L. ssp. *hirtum*). Food Chemistry 71; 79-83.
- Myung-Woo Byun, It Il-Jun Kang, J Joong-Ho Kwon, 2 Yukako Hayashi 3 And Tomohiko Mori Physicochemical Properties Of Soybean Oil Extracted From Y-Irradiated Soybeans Radiat. Phys. Chem. Vol. 47, No. 2, Pp. 301-304, 1996 Elsevier Science Ltd. Printed In Great Britain
- Nogala-Kaluckaa, M., Korczakb, J., Dratwii, M., Lampart-Szczapaa, E., Sigera A. and Buchowski, M. 2005. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests. Food Chemistry Volume 93, Issue 2, Pages 227-235.
- Oluwatuyi, M., Kaatz, G.W., and Gibbons, S. 2004. Antibacterial and resistance modifying activity of *Rosmarinus officinalis*. Phytochemistry, 65, 3249–3254.
- Öner T. 2006. Soya Sektör Raporu İTO Yayınları 49 S
- Peter, K.V. 2004. Handbook of herbs and spices. Volume II, USA, Woodhead Publishing Limited.
- Pizzale, L., Bortolomeazzi, R., Vichi, S., Überegger, E. and Conte, L.S. 2002. Antioxidant activity of sage (*Salvia officinalis* and *S. fruticosa*) and oregano (*Origanum onites* and *O. indurcedens*) extracts related to their phenolic compound content. J. Sci. Food Agric. 82: 1645–1651.
- Richheimer, S.L., Bernart, M.W., King, G.A., Kent, M.C. and Bailey, D.T. 1996. Antioxidant activity of lipid-soluble phenolic diterpenes from rosemary. J.
- Ruberto, G. and Baratta, B. 2000. Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems. Food Chemistry. 69, 167-174.
- Ruberto, G., Baratta, B. T., Sari, M. and Kaabeche, M. 2002. Chemical composition and antioxidant activity of essential oils from Algerian *Origanum glandulosum* Desf. Flavour Fragr. J. 17; 251–254.
- Schwarz, K., Ernst, H. and Ternes, W. 1996. "Evaluation of Antioxidative Constituents from Thyme," J. Sci. Food Agric., 70, pp. 217-223.
- Simon, J.E., Chadwick A.F, and Craker L.E.,1984. Herbs: An Indexed Bibliography. 1971-1980. The Scientific Literature on Selected Herbs, and Aromatic and Medicinal Plants of the Temperate Zone. Archon Books, 770 pp., Hamden, CT.
- Tewari, R. and Virmani, O.P.1987. Chemistry of Rosemary Oil. C.I.M.A.P. India, 9(4), p.185-198.

- Thieme, J. G. 1956 Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte, I . Lieferung, Die Rohstoffe, Ihre Gewinnung ihr Transport und ihre Lagerung. Aschendorffsche Verlagsbuchhandlung, Münster Westf. S 1-202 Edited H.P. Kaufmann
- Torres, M., Lloret, C., Sosa, M., Maestri, D. 2006. Composition and oxidative stability of soybean oil in mixtures with jojoba oil. Eur. J. Lipid Sci. Technol, 108; 513–520.
- Wachs, W. 1964 Ole und. Fette, II Teil: Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg. 179. S.
- Wagner, H., Bladt, S. and Zgainski, E.M., 1984. Drug Analysis Springer- Verlag.
- Yang, T.S., Chu, Y.H. and Liu, T.T. 2005. Effects of storage conditions on oxidative stability of soybean oil. Journal of the Science of Food and Agriculture. 85; 2150; 1587-1595

EK 1 Analiz Sonuçlarına Ait İstatistik Analiz Çizelgeleri

Çizelge 1 60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde farklı oranlarda mercanköşk ve biberiye içeren soya yağının 18 gün boyunca peroksit sayılarındaki değişimi

Depolama periyodu (Gün)		4	6	8	10	14	16	18
Örnekler Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg)	K	11,80 ^a	32,21 ^a	49,66 ^a	73,26 ^a	106,95 ^a	116,08 ^a	135,35 ^a
	0.5M	5,89 ^b	8,43 ^b	26,80 ^b	50,76 ^b	88,46 ^b	100,78 ^{ab}	109,77 ^b
	0.5B	6,31 ^b	11,42 ^b	22,77 ^b	39,31 ^c	76,60 ^b	87,88 ^b	105,18 ^b
	0.4B	5,85 ^b	12,62 ^b	25,08 ^b	45,27 ^{bc}	78,74 ^b	92,73 ^b	108,07 ^b
	0.4M	5,19 ^b	11,27 ^b	29,24 ^b	49,91 ^b	84,56 ^b	98,05 ^{ab}	103,59 ^b

a-c ⇨ : Aynı sütun içindeki örnekler arasında farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir (p<0,01).

*Verilen değerler iki tekrerrün ortalamasıdır.

Çizelge 2 60 °C sıcaklıkta yapılan analizlerde konjuge trien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 232 nm'deki özgül soğurma değerleri

Depolama periyodu (Gün)		4	6	8	10	14	16	18
Örnekler Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg)	K	4,96 ^a	6,87 ^a	8,57 ^a	11,65 ^a	15,41 ^a	17,71 ^a	21,36 ^a
	0.5M	4,36 ^b	4,73 ^b	5,94 ^b	8,81 ^b	13,16 ^b	14,87 ^{bc}	17,81 ^b
	0.5B	4,44 ^b	4,87 ^b	5,62 ^b	7,84 ^c	12,22 ^c	13,81 ^c	16,55 ^b
	0.4B	4,33 ^b	4,96 ^b	5,77 ^b	8,24 ^{bc}	12,27 ^c	16,24 ^{ab}	17,36 ^b
	0.4M	4,25 ^b	4,71 ^b	6,29 ^b	8,88 ^c	13,00 ^b	15,06 ^{bc}	17,07 ^b

a-c ⇨ : Aynı sütun içindeki örnekler arasında farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir (p<0,01).

*Verilen değerler iki tekrerrün ortalamasıdır.

Çizelge 3 Oda sıcaklığında yapılan analizlerde farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk içeren soya yağının 38 hafta boyunca peroksit sayılarındaki değişimi

Depolama periyodu (Hafta)	1	10	16	30	31	33	32	34	35	36	37	38
Örnekler Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg)												
K	3,98	6,05	9,73 ^a	53,27 ^a	60,96 ^a	70,24 ^a	77,34 ^a	79,75 ^a	89,00 ^a	98,46 ^a	102,53 ^a	111,32 ^a
0.5M	4,01	4,74	6,56 ^b	9,43 ^b	9,56 ^c	9,39 ^c	9,45 ^d	9,77 ^c	10,78 ^b	11,20 ^d	12,06 ^d	14,57 ^c
0.5B	4,29	3,29	6,68 ^b	11,84 ^b	11,88 ^b	15,20 ^b	16,17 ^b	18,63 ^b	19,11 ^b	20,18 ^b	22,21 ^b	24,12 ^b
0.4B	4,57	4,65	6,77 ^b	10,46 ^b	11,80 ^b	12,97 ^b	14,35 ^{bc}	15,18 ^{bc}	16,74 ^b	18,10 ^c	19,34 ^{bc}	21,00 ^{bc}
0.4M	4,03	5,97	6,52 ^b	8,73 ^b	8,15 ^c	8,94 ^c	9,78 ^{cd}	11,12 ^{bc}	11,65 ^b	12,99 ^d	14,06 ^{cd}	18,00 ^{bc}

a-d → : Aynı sütun içindeki örnekler arasında farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir (p<0,01).

*Verilen değerler iki tekrerrün ortalamasıdır.

Çizelge 4 Oda sıcaklığında yapılan analizlerde konjuge dien formülasyonu üzerine farklı oranlarda biberiye ve mercanköşk ilave edilmiş soya yağının 232 nm'deki özgül soğurma değerleri

Depolama periyodu (Hafta)	1	10	16	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Örnekler Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg)												
K	4,12	4,14	4,95 ^a	8,88 ^a	9,64 ^a	8,72 ^a	10,30 ^a	11,86 ^a	11,29 ^a	11,06 ^a	12,28 ^a	12,47 ^a
0.5M	4,17	4,25	4,28 ^c	4,38 ^d	4,38 ^d	4,01 ^e	4,16 ^e	4,59 ^e	5,53 ^b	4,43 ^d	4,31 ^e	4,44 ^e
0.5B	4,21	4,14	4,13 ^d	4,77 ^b	5,04 ^b	4,34 ^c	5,02 ^b	5,34 ^b	5,37 ^c	5,20 ^b	5,21 ^b	5,25 ^b
0.4B	4,16	4,17	4,32 ^{bc}	4,53 ^c	4,62 ^c	4,23 ^d	4,68 ^c	4,92 ^c	4,96 ^d	4,73 ^c	5,07 ^c	5,04 ^e
0.4M	4,17	4,19	4,35 ^b	4,26 ^c	4,31 ^e	3,67 ^b	4,62 ^d	4,69 ^d	4,38 ^e	4,33 ^c	4,37 ^d	4,58 ^d

a-d → : Aynı sütun içindeki örnekler arasında farklı harfleri taşıyan ortalamalar arasındaki fark istatistik olarak önemlidir (p<0,01).

*Verilen değerler iki tekrerrün ortalamasıdır.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehtap Bircan AYSEL
Doğum Yeri : Balıkesir
Doğum Tarihi : 02 / 05 / 1983
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Süleyman Demirel Anadolu Lisesi (2001)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği
Bölümü (2005)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2005 – Ağustos 2008)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Koruma ve Kontrol
Genel Müdürlüğü (2005-devam ediyor)