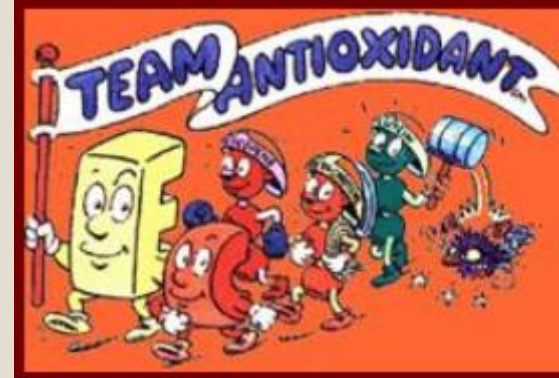




ANTIOKSIDANLAR

- Antioksidanlar, gıdalarda oksidatif bozulmayı önleyen veya geciktiren bileşikler olarak tanımlanmaktadırlar.
- Uluslararası Gıda Kodeks Komisyonu (CAC)'nin tanımında antioksidanlar ' gıdada yağın acılaşması ve renk değişimi gibi oksidasyon reaksiyonları sonucunda oluşan bozulmaları önleyerek raf ömrünü uzatan maddeler' olarak tanımlanmaktadır.



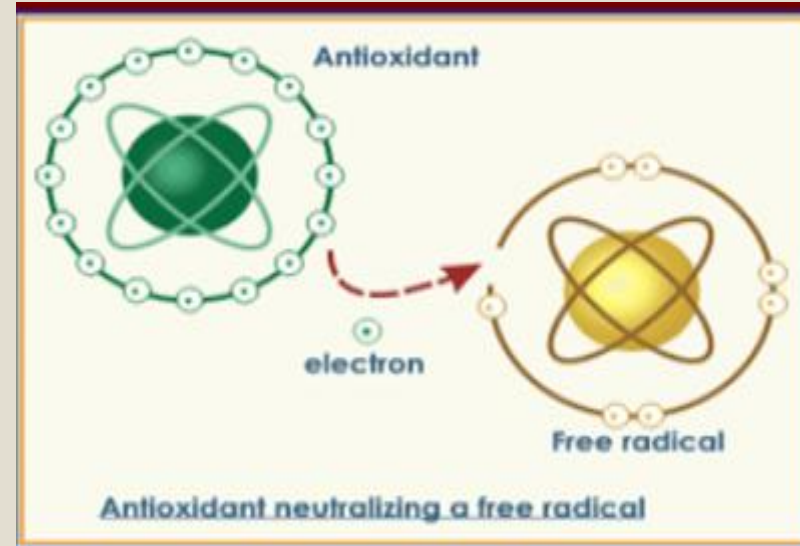
- Antioksidanlar serbest radikalleri giderme/uzaklaştırma yetenekleri nedeniyle son yıllarda insan beslenmesinde incelenen önemli araştırma konularından birini oluşturmaktadır.
- Ayrıca besin teknolojisinde besinlerin uzun süre bozunmadan saklanabilmesi için sentetik ve doğal antioksidanlarla muamele standart bir işlem olarak uygulanmaktadır. Besinlere ilave edilen antioksidan özellikli bileşikler sentetik (BHT, BHA gibi) olabileceği gibi genellikle bitkilerden elde edilen doğal antioksidan bileşikler (rutin, katekol gibi) de olabilir. Bu bileşiklerin hem besin koruma özellikleri hem de metabolizmaya girdikten sonra antioksidan olarak davranıp hücreyi oksitleyici maddelere karşı koruma özellikleri bilinmektedir

- OKSİDASYON; genellikle yağlar ve yağ içeren gıdaların tat ve/veya kokularında ve genel olarak lezzetlerinde oksijen ile meydana gelen istenilmeyen değişmeler ile ilgilidir.
- Oksidasyon doymamış yağ oranı fazla olan ürünlerde daha hızlı meydana gelmektedir.
- Doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sırasında meydana gelen ilk ürünlerin doymamış hidroperoksitlerdir.

- Serbest radikaller atomik ya da moleküler orbitallerde bir veya daha fazla ortaklanmamış elektrona sahip atom ya da moleküllerdir. Bu ortaklanmamış elektron(lar) serbest radikale büyük ölçüde reaktivite kazandırır.
- Serbest radikaller küçük moleküllerdir, düşük aktivasyon enerjisine sahiptirler ve kısa ömürlüdürler.
- Boyutlarının küçük olması hücre membranlarından kolaylıkla geçmelerine olanak sağlar .

- Oksidatif stres, reaktif oksijen türleri veya diğer serbest radikaller ile antioksidan sistem arasında oluşan dengesizliktir ve bu dengesizlik hücrenin önemli kısımlarında geri dönüşümsüz hasarlara neden olabilir.
- Oksidatif stresin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Metabolik yollarla ya da dış kaynaklı faktörlerin etkisi ile vücutta oluşan süperoksit anyonu ($O_2^{\cdot-}$), hidroksil radikali (OH^{\cdot}) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi reaktif oksijen türleri ile enzimatik ya da enzimatik olmayan antioksidan bileşikler arasındaki dengesizlik oksidatif strese neden olur.

- Antioksidanlar;
- Serbest radikalleri etkisiz hale getirerek oksidasyon prosesini engellerler.
- Bu esnada kendileri okside olurlar.
- Bu nedenle antioksidan kaynaklı gıdalara sürekli ihtiyacımız vardır.



- ANTIOKSİDANLARIN ETKİ MEKANİZMASI
- Antioksidanlar, serbest radikallerin oluşumunu engelleyerek veya mevcut radikalleri süpürerek hücrenin zarar görmesini engelleyen ve yapısında genellikle fenolik fonksiyon taşıyan moleküllerdir.
- Antioksidanlar, yükseltgenebilen substratlara oranla daha düşük derişimlerde, substratın prooksidanlarla başlatılan oksidasyonunu ciddi derecede engeller ya da geciktirirler.



- Prooksidanlar (reaktif oksijen ve azot türleri, serbest radikaller) ise lipidler, proteinler ve nükleik asitlerde oksidatif hasara sebep olan ve bunun sonucunda çeşitli patolojik olaylara ve/veya hastalıklara yol açan toksik maddelerdir. Bu tehlikeli bileşiklerin varlığı, sağlıklı bir yaşam için antioksidanları önemli kılmaktadır .
- Çünkü antioksidanlar, prooksidanları etkin bir şekilde indirgeyerek düşük toksisiteli veya toksik olmayan ürünlere dönüştürürler.

- Yağlardaki Oksidatif Bozulmalar
- Hidroliz: Serbest yağ asitleri ve gliserol hidroliz oluşumu sonucunda ortaya çıkmaktadır.
- Hidroliz sonucunda değişimler;
- Kızartma sırasında köpürme, oluşan serbest yağ asitlerine bağlı olarak gıda işleme ekipmanlarının aşınması ve serbest yağ asitlerine bağlı olarak oluşan acı ve sabunumsu lezzet.
- Acılık: Yağlarda doymamış yağ asitlerinin otooksidasyonu sonucunda oluşan uçucu bileşiklerin istenilmeyen lezzet değişimlerine ve kayıplarına neden olur.
- Lezzet Dönmesi: Linoleik tip asitlerin oksidasyonu sonucu oluşur.
- Polimerizasyon: Doymamış yağ asitlerinin iki karbon atomu arasındaki çapraz bağlanmayı ifade etmektedir. Ayrıca polimerler doymamış kısımda bulunan iki yağ asidi arasındaki oksijen bağları ile de oluşabilmektedir.

- Pigmentlerdeki Oksidatif Bozulmalar
- Gıdalarda bulunan doğal pigmentlerin oksidasyonuna bağlı olarak da renk kayıpları oluşabilmektedir.

Karbonhidratlardaki Oksidatif Bozulmalar

- Maillard reaksiyonu indirgen şekerlerin karbonil grubu ile amino asitlerin amino grubunun kondenzasyonu ile başlar ve erken uçucu ürünleri, orta ve yüksek molekül ağırlıklı polimerleri oluşturur.
- Bu katılım reaksiyonları amino asitlerle lipit oksidasyon ürünleri arasında da meydana gelir. Lipit oksidasyon ürünlerinin Maillard reaksiyonlarındaki rolü indirgen şekerlerin rolüne benzerdir . Spesifik aroma ve renk karakteristiklerine katkıda bulunan oluşum ürünleri Maillard Reaksiyon Ürünleri (MRÜ) olarak adlandırılır .
- Enzimatik olmayan renk kahverengileşmeleri/kararmaları olarak da bilinen bu reaksiyonlar pH, reaktantların tipi, sıcaklık, su aktivitesi gibi faktörlere bağlı olarak renkli veya renksiz reaksiyon ürünleri oluşturur .

- Yapılan son çalışmalarda MRÜ'lerin zararlı etkilerinin yanında antioksidan, antialerjenik, antimikrobiyal özellikleri gibi faydalı etkileri de olduğu da bildirilmektedir. Reaksiyonlar fırında pişmiş (ekmek, kurabiye, kek vb.), kızartılmış (et, patates cipsi vb.), üretiminde ve/veya sonrasında ısı işlem görmüş (bal, pekmez, kahve, reel vb.) bütün gıdalarda gerçekleşir. Reaksiyonun gerçekleştiği temel gıdalar raf ömrü süresince yavaş; ısı işlem görmesi durumunda ise hızla bu reaksiyona girmekte ve MRÜ'leri oluşmaktadır.
- Oluşan ürünlerin kompozisyonu pH, asitlik, reaktantların kompozisyonu, sıcaklık, zaman, oksijenin konsantrasyonu, su aktivitesi (a_w) gibi etkenlerle değişmektedir

• MAİLLARD REAKSİYONLARININ MEKANİZMASI

- Maillard, amino asitler ve karbonhidratların reaksiyonları üzerinde çalışmışlar yapmış ve doktora tezinin bir parçası olarak yayınlamıştır.
- Zincirleme veya eşzamanlı temel Maillard Reaksiyonları indirgen şekerlerin karbonil grubu ile amino asitlerin amino grubunun kondenzasyonu ile başlar ve erken uçucu ürünleri, orta ve yüksek molekül ağırlıklı polimerleri oluşturur .
- Gıda maddelerinin aşamalı olarak ısı işlem görmesi veya depolanması esnasında oluşan renk esmerleşmelerinin ve aroma oluşumlarının sebebi Maillard Reaksiyonlarıdır.

Antioksidanların sınıflandırılması

◦ Doğal antioksidanlar

◦ **1-Tokoferoller**

- Bitkilerde oldukça rastlanan ancak hayvansal dokularda az bulunan, En geniş kullanım alanına sahip doğal kaynaklı antioksidanlardır
- Bitkisel yağlarda bulunmakta olup, temel ticari kaynağı SOYA FASULYESİDİR
- Tokoferoller;
- Karanlık ortamlarda aydınlık ortamlara göre daha fazla etkilidirler
- Saf halleri sarımsı, berrak, viskoz ve hemen hemen hiç kokusuz yağ formundadır

- Diğer adıyla; E vitamini hücrelerde bulunan ve lipitde çözünebilen bir antioksidandır.
- Doğada yan zincirlerinin doygunluğu ve metilasyonu bakımından birbirinden farklı α , β , γ , ve δ -tokoferol ile α , β , γ , ve δ tokotrienol isminde 8 tip Vitamin E bulunur. Plazmada baskın olarak bulunan ve en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olanı ise α - tokoferoldür.
- Vitamin E, insan vücudu için esansiyel olan bir antioksidan bileşiktir ve bunedenle dışarıdan alınması gerekir. Hücre membranının yapısı ve fonksiyonu açısından önemli olan doymamış yağ asitlerinin korunmasında rol oynar .

◦ **2-Askorbik asit ve tuzları**

- Doğal olarak meyveler ve sebzelerde yer alan bir vitamin (c vit) olan L-askorbik asit beyaz veya hafif sarımsı renkte, kokusuz, kristalimsi yapıdadır
- Askorbik asit özellikle konserve veya şişelenmiş ürünler gibi tepe boşluğu olan gıdalarda oksijen tutucu olarak kullanılır
- Askorbik asitin tuzları olan sodyum askorbat ve potasyum askorbat da çeşitli gıdalarda oksijen tutucu özellikleri nedeniyle oksidasyonu önlemek amacıyla kullanılmaktadır

- **3- Askorbil palmitat ve Askorbil stearat**

- Askorbik asit; sodyum ve potasyum tuzları şeklinde katılabildiği gibi askorbil palmitat ve askorbil stearat gibi yağ asitleri şeklinde de kullanılabilirler.
- Bu esterler beyaz veya sarımsı beyaz kristal toz halde turuncu kokusuna benzer hafif kokulu ve gıdalarda oksijen tutucu etkisi bulunan maddelerdir.

◦ **4-Glukoz Oksidaz**

- Enzim niteliğinde bir maddedir, birçok organ, zmadan elde edilebileceği gibi en önemli ticari kaynağı *Aspergillus niger* in bir türevicidir
- Büyük oranda bu fungusların etrafını çevreleyen hücre dışı sıvıda ve müsilaj tabakası içinde, bir kısmı da hücre duvarında bulunur. Enzimin biyolojik fonksiyonu sırasında katalizlediği reaksiyonun ürünlerinden birisi H_2O_2 'dir. Glukoz oksidaz, fungusların yüzeyinde bakteriyel enfeksiyona karşı (glukonik asit ortamı asidikleştirdiği için) ve doğal koruyucu olarak da balda bulunur
- . Glukoz oksidaz, Oksidoredüktaz enzim sınıfının bir üyesidir.

- Glukoz oksidaz , glukoz ve protein arasında olusan Maillard tipi esmerleşme reaksiyonlarını engelleyerek, kurutulmuş yumurta ürünlerine ek bir dayanıklılık sağlamaktadırlar.
- Turuncgillerden elde edilen meyve sularında kullanılan glukoz oksidaz , kolalı içecekler, gazlıicecekler, mayonez ve salata soslarına katılmaktadır,

- **5-Sulfitler**

- Sulfitler, enzimlerin katalizlediği reaksiyonların yanı sıra enzimati,k olmayan esmerleşme reaksiyonlarını da kontrol ederler
- Örneğin, kesilmiş meyve ve sebzelerin tazeliğini korumak amacıyla sulfitleme ajanları kullanılmaktadır.

Sentetik Antioksidanlar

Biyomolekülleri oksidatif hasardan koruyan ve organizmanın kendisinin sentezlediği ya da dışarıdan alınan antioksidanlara olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Birçok araştırmacı antioksidan aktivitesi yüksek ve organizmaya zararı olmayan sentetik bileşiklerin arayışı içerisinde.

Yağların oksidasyon mekanizmalarının anlaşılması ile birlikte oksidasyonu önlemek amacıyla antioksidan üretimi konusunda pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla tokoferoller ve askorbik asidin doğala özdeş formları veya türevleri laboratuarda sentezlendiği gibi doğal yapı ile ilgisi olmayan yapay antioksidanlar da üretilmiştir. 1940'lı yıllardan beri yüzlerce yapay antioksidan madde sentezlenmesine karşın, bunların ancak az bir kısmı günümüzde kullanılmaktadır.

- Sentetik antioksidanlar doğal antioksidanların sadece bir analogunu (tipini) oluştururlar ve doğal antioksidanın en etkin analogunu taklit edecek şekilde geliştirilirler. Örneğin E vitamininin doğada 4 adet analogunun bulunduğu bilinmektedir. Bunlar α , β , γ ve δ formlarıdır. Tüm izomerlerin birlikte bulunması E vitamininin çözünürlüğünü artırır ve daha fazla antioksidan aktivitenin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaya 'sinerjizm' adı verilmektedir. Bu yüzden doğal antioksidanlar analog ya da izomerler grubu olarak bulunmaktadırlar.

- **1-Butillendirilmiş hidroksianisol(BHA)**

- Sentetik bir antioksidan olan BHA, (2- tersiyer-bütil-4-hidroksianisol ve 3-tersiyer-butil-4-hidroksianisol karışımı; $C_{11}H_{16}O_2$), beyaz, mumsu katı bir yapıya sahip, hem hayvansal hem de bitkisel yağlarda çözünebilen ancak suda çözünemeyen bir antioksidan olarak tanımlanmaktadır.
- Bu antioksidanın gıdalarda kullanımına ilk olarak 1948 yılında ABD'de izin verilmiş olup günümüzde pek çok ülkede gıda olarak tüketilen katı ve sıvı yağlarda kullanılmaktadır. Bu sterik engellemenin, tersiyer bütil grubun fenolik yapının antioksidatif aktivitesi ile girişim meydana getirmesi ve bu nedenle BHA'nın bitkisel yağlarda etkisinin az olmasına neden olduğu öne sürülmektedir,

- **2-BHT (Bütillenmiş hidroksitoluen)**

- Bütillenmiş hidroksitoluen en çok kullanılan antioksidanlardandır. BHT ilk defa soya yağının otoksidasyonunda bozunma ürünleri tayin edilerek fark edilmiştir.
- BHT yağlar ve yağ asitlerinin oksidasyonunda okside olmuş lipidlerle verdiği reaksiyon sonucu peroksit radikallerinin etkisini yok eder .

o **3-Eritokbik asit(Askorbik asit) ve Sodyum eritorbat**

- o Antioksidatif etkileri oksijen baglama yolu ile gercekleşmektedir.
- o Eritorbik asit, sitrik asit ile birlikte süfitlere alternatif olarak kullanılabilir.
- o Özellikle donmuş deniz ürünleri, salatalar ve elmalarda meydana gelen renk kaybını ve acılaşmayı engellemek amacıyla bu kombinasyon uygulanmaktadır.

◦ **4-Gallatlar**

- Fenolik tipteki antioksidanların oksidasyonu önleme mekanizmasında da belirtildiği gibi hidroksik grupları doymamış gliserid molekülünün serbest radikal oksidasyonunun engellenmesinde etkili bir rol oynamaktadır.
- Gallatlar, trihidroksi yapılarına bağlı olarak yüksek antioksidan potansiyeline sahiptir.
- Beyaz kristaller şeklinde katı halde bulunan propil gallatlar İngiltere de hayvansal ve bitkisel yağlarda en çok kullanılan antioksidanlardır.
- Gallat esterlerinin BHA ve BHT ile birlikte kullanılması sinerjistik etki oluşturmaktadır.

- **5-Tersiyer butilhidrokinon**

- TBHQ yağlarda orta derecede, suda ise çok az çözünabilen, beyaz ile sarımsı kahverengi arası renkte, kristal yapıda bir maddedir
- En iyi etkiyi sitrik asit ile kullanıldığında vermektedir
- TBHQ nun gallatlardan farklı olarak ortamda demir varlığında renk bozulmasına neden olmadığı ayrıca BHT ve BHA dan daha az ucucu, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve katıldığı yağın ilave edildiği gıdada da etkisini gösterme özelliğinin iyi olduğu ifade edilmektedir

- **6-Nordihidroguairatik asit(NDGA)**

- En önemli özelliği ısıya karşı duyarlı olması ve kalıntı demir şile renk bozulmasına neden olabilmesidir.
- Bu maddenin kullanımına ÷lkemizde dahil pek çok ÷lkede izin verilmemektedir.

- **ANTIOKSİDAN ÖZELLİĞİ ARAŞTIRILAN MADDELER**

- **Sesamol**

- Fenolik tip bir antioksidan olan sesamol, aktif bir ajan olarak bilinmekte iken , 1983 de sesamol dimer , sesamol dimer kinon ve diğer türevlerin de belirli durumlarda antioksidan aktivitesine sahip oldukları saptanmıştır.

- **Biberiye**

- Birçok baharat ekstraktının değişik oranlarda antioksidatif etkisi vardır.
- Bunların arasında en fazla aktiviteye sahip biberiye ve adaçcayıdır.
- Yapılan bir çalışmada biberiye esktarlarının soya fasulyesi yağında peroksit oluşum hızını yavaşlattığı ve lezzet stabilitesini arttırdığı belirlenmiştir.

- ANTIOKSİDANLARIN GIDALARDA KULLANIM ALANLARI(Süt ve Süt Teknolojisi)
- ŞEKERLER
- Şekerlemelerde kullanılan birçok bileşen kolaylıkla bozulabilmektedir.
- Örneğin süt tozu, katı ve sıvı yağlar tat ve kokunun kaybolmasına veya istenmeyen kötü koku oluşumuna neden olan değişik tipte bozulmalara maruz kalabilmektedir.
- Tereyağının BHA ve BHT kombinasyonları kullanılarak stabilize edilmesi gerekmektedir.

- GIDA AMBALAJLARI

- Ambalaj materyallerinin gıdalara antioksidan ,lavesinde etkili bir yol oldukları ifade edilir.
- Antioksidanlar, mum, parafin ve polimerler içinde veya emülsiyon halinde gıda ambalajlarına ilave edilmekte ve buharlaşma yoluyla gıdaların içine geçiş yapmaktadır.

