

75339

**TÜRKİYE KÖKENLİ YEŞİL ÇAYIN ANTİOKSİDAN KAYNAĞI
OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Gökçe DOĞAÇ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Haziran 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Haziran 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ 8. 7. 1998

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Selma TÜRKAY 8.7.1998

Prof. Dr. Özgül EVRANUZ 8.7.1998

HAZİRAN 1998

ÖNSÖZ

Bu çalışmada Türk kaynaklı çayların antioksidan özellikleri incelenmiştir.

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen danışman hocam, Sayın Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ'ye ve çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan, yakın ilgi ve desteğini sabırla benden esirgemeyen Sayın Prof.Dr. Selma TÜRKAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her türlü yardımlarından ötürü, Sayın Araş.Gör. Aylin AKOVA'ya ve Sayın Kim.Müh. Ebru ŞENGÜL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda kullandığım yaprak çayların Rize'den getirtilmesini sağlayan Sayın Mehmet Ali BAYRAKTAR'a ve paket yeşil çayı temin eden Çaykur Paketleme Müdürü Sayın Ahmet TELCİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca bana emeği geçen ve beni daima destekleyen sevgili aileme de sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 1998

Gökçe DOĞAÇ

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. YAĞLARIN OTOOKSİDASYONU.....	2
2.1. Otooksidasyon Mekanizması.....	2
2.1.1. Serbest Radikal Oluşumu.....	4
2.1.2. Hidroperoksit Oluşumu.....	5
2.1.3. Hidroperoksit Bozunması ve Oksidasyon Ürünlerinin Oluşumu.....	5
2.2. Otooksidasyon Kinetiği.....	7
2.3. Otooksidasyonu Etkileyen Faktörler.....	8
2.3.1. İç Etkenler.....	8
2.3.2. Dış Etkenler.....	8
BÖLÜM 3. ANTİOKSİDANLAR.....	9
3.1. Antioksidan Çeşitleri.....	9
3.1.1. Sentetik Antioksidanlar.....	10
3.1.2. Doğal Antioksidanlar.....	11
3.2. Antioksidanların Etki Mekanizması.....	14
BÖLÜM 4. ÇAY BİTKİSİ.....	16
4.1. Çay Bitkisinin Özellikleri.....	16
4.2. Çay Bitkisinin Yetiştirme Koşulları.....	17
4.3. Çayın Tarihi.....	19
4.3.1. Dünya’da Çay.....	19
4.3.2. Türkiye’de Çay.....	20
4.4. Çay Üretimi.....	21
4.4.1. Dünya Çay Tarım Alanları.....	21

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 Türkiye’de çay üretimi ile ilgili temel göstergeler.....	22
Tablo 4.2 Çay sürgünlerinin kimyasal bileşimi.....	30
Tablo 4.3 Çay sürgünlerinin polifenol içeriği.....	31
Tablo 4.4 Seylon ve Assam Bölgelerinin çay sürgünlerinin kateşin konsantrasyonları.....	33
Tablo 4.5 Çay bitkisinin farklı kısımlarındaki kateşin miktarları.....	34
Tablo 5.1 Çayların bileşimi.....	43
Tablo 5.2 Çay bileşiminin kalite standartlarında kabul edilen sınır değerleri.....	43
Tablo 5.3 Çay ekstraktlarının çözünmüş madde içerikleri.....	44
Tablo 5.4 Çaydan ekstrakte edilen madde miktarları.....	44
Tablo 5.5 Çay numunelerinin polifenol içerikleri.....	45
Tablo 5.6 Çay ekstraktlarında çözünmüş maddenin polifenol içerikleri.....	46
Tablo 5.7 Paket yeşil çaydan metanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların çözünmüş madde içerikleri ve 1’er gr çaydan ekstrakte edilen madde miktarları.....	46
Tablo 5.8 Paket yeşil çaydan metanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların polifenol içerikleri.....	47
Tablo 5.9 Paket yeşil çaydan etanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların çözünmüş madde içerikleri ve 1’er gr çaydan ekstrakte edilen madde miktarları.....	48
Tablo 5.10 Paket yeşil çaydan etanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların polifenol içerikleri.....	49

4.4.2. Kuru Çay Üretimi.....	22
4.4.2.1. Siyah Çay Üretimi.....	23
4.4.2.2. Yeşil Çay Üretimi.....	23
4.4.2.3. Oolong Çay Üretimi.....	24
4.4.2.4. Öz Çay Üretimi.....	25
4.4.3. Kuru Çay Üretiminde Kullanılan Teknolojik Sistemler.....	25
4.4.3.1. Orthodox Çay Üretim Sistemi.....	26
4.4.3.2. C.T.C. Çay Üretim Sistemi.....	28
4.4.3.3. Rotervan Çay Üretim Sistemi.....	29
4.5. Çayın Kimyasal Yapısı.....	29
4.6. Çay Ekstraktlarının Antioksidan Özelliği Üzerine Yapılan Çalışmalar	36
 BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
5.1. Kullanılan Ham Maddeler ve Çalışma Yöntemi.....	39
5.1.1. Çayın Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	39
5.1.2. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	40
5.1.3. Çalışma Yöntemi.....	40
5.1.3.1. Çaydan Antioksidan Ekstraksiyonu.....	40
5.1.3.2. Çay Ekstraktlarının Toplam Polifenol İçeriklerinin Saptanması.....	41
5.1.3.3. Çay Ekstraktlarının Antioksidan Aktivitelerinin Saptanması.....	41
5.2. Deneysel Sonuçlar.....	43
5.2.1. Çayın Karakterizasyonu.....	43
5.2.2. Farklı Çözücüler ile Elde Edilen Çay Ekstraktlarının Bileşimlerinin Saptanması.....	44
5.2.3. Çay Ekstraktlarının Antioksidan Aktivitelerinin Saptanması.....	50
 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	58
 KAYNAKLAR.....	60
 ÖZGEÇMİŞ.....	62

Tablo 5.11	Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş soya yağının, 60°C'daki oksidasyon sonuçları.....	50
Tablo 5.12	Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş mısırözü yağının, 70°C'daki oksidasyon sonuçları.....	52
Tablo 5.13	Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş ayçiçek yağının, 70°C'daki oksidasyon sonuçları.....	53
Tablo 5.14	Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş ayçiçek yağının, 70°C'daki oksidasyon sonuçları.....	54
Tablo 5.15	Çayın etanol ekstraktları ilave edilmiş ayçiçek yağının, 70°C'daki oksidasyon sonuçları.....	54



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Serbest radikal zincir reaksiyon mekanizması.....	3
Şekil 2.2 Linoleik asitin oksidasyonu.....	6
Şekil 3.1 Sentetik antioksidanlar.....	11
Şekil 3.2 Bazı önemli tokoferollerin yapısal formülleri.....	11
Şekil 3.3 L-Askorbik asit ve β -karotenin yapısal formülleri.....	12
Şekil 3.4 Flavonoid bileşikleri.....	13
Şekil 3.5 Bitkisel yağlarda fenolik antioksidan mekanizması.....	15
Şekil 4.1 Bazı önemli kateşinlerin yapısal formülleri.....	32
Şekil 4.2 Tehaflavinin yapısal formülü.....	33
Şekil 5.1 Kalibrasyon eğrisi.....	41
Şekil 5.2 Metanol konsantrasyonuna bağlı olarak 1 gr paket yeşil çaydan ekstrakte olan polifenol miktarının ve ekstraktta çözünmüş maddenin polifenol içeriğinin değişimi.....	48
Şekil 5.3 Etanol konsantrasyonuna bağlı olarak 1 gr paket yeşil çaydan ekstrakte olan polifenol miktarının ve ekstraktta çözünmüş maddenin polifenol içeriğinin değişimi.....	49
Şekil 5.4 Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş soya yağının 60°C'daki peroksit sayıları değişimi.....	51
Şekil 5.5 Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş mısırözü yağının 70°C'daki peroksit sayıları değişimi.....	52
Şekil 5.6 Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş ayçiçek yağının 70°C'dak peroksit sayıları değişimi.....	53

Şekil 5.7 Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş ayçiçek yağının 70°C'daki peroksit sayıları değişimi.....	55
Şekil 5.8 Çayın etanol ekstraktları ilave edilmiş ayçiçek yağının 70°C'daki peroksit sayıları değişimi.....	56



ÖZET

Serbest radikal zincir reaksiyonu şeklinde gerçekleşen yağların otooksidasyonu, günümüzde gıda ve sağlık sektöründe önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Otoksidasyon reaksiyonu sonunda doymamış yağ asitleri içeren yağlar ve bu yağları içeren gıda maddeleri bozularak besleyici özelliklerini kaybederken, canlı organizmalarda da yaşlanma kalp hastalığı ve kanser gibi oluşumlar başlamaktadır.

Antioksidanlar yağlarda serbest radikal zincir reaksiyonunu engellemek ve yağların oksidasyon stabilitelerini arttırmak amacıyla, özellikle gıda sektöründe geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Ucuzlukları ve yüksek stabiliteleri nedeniyle BHT, BHA, TBHQ gibi sentetik antioksidanlar gıda maddelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda sentetik katkı maddelerinin zehirli olmaları ve yan etkileri konusunda şüphelerin oluşmasından dolayı doğal kaynaklardan antioksidan eldesi yolları araştırılmaya başlanmıştır. Doğal antioksidan kaynakları; baharatlar, şifalı bitkiler, çay, enzimler, proteinler, çeşitli meyve ve sebzelerdir..

Bu çalışmada, Türk kaynaklı çaylardan çeşitli çözücüler kullanılarak antioksidan ekstraksiyonu yapılmış, çay ekstraktlarının toplam polifenol içerikleri tespit edilmiş ve hızlandırılmış oksidasyon testleri ile de antioksidan aktiviteleri incelenmiştir.

Çaylardan antioksidan ekstraksiyonunda suyun çaydan çok miktarda madde çözdüğü, metanolün ise seçimli olarak polifenollerini çözdüğü görülmüştür. Deneylerde kullanılan kurutulmuş yeşil ve paket yeşil çaylar antioksidan aktivitesi göstermişler, ancak siyah çay hiç bir aktivite göstermemiştir.

EVALUATION OF TURKISH GREEN TEA AS A SOURCE OF ANTIOXIDANT

SUMMARY

Lipids that are rich in polyunsaturated fatty acids play an important role in human health and nutrition. The autoxidation of polyunsaturated fatty acids in fats and oils leads to the formation of hydroperoxides, which can damage the quality of foods and are considered to be detrimental to the health.

Degradation of highly unsaturated fatty acids, *via* a free-radical chain mechanism, results in changes in odor and flavor of fats and oils and/or lipid containing foods. The steps of mechanism are depicted in Figure 1.

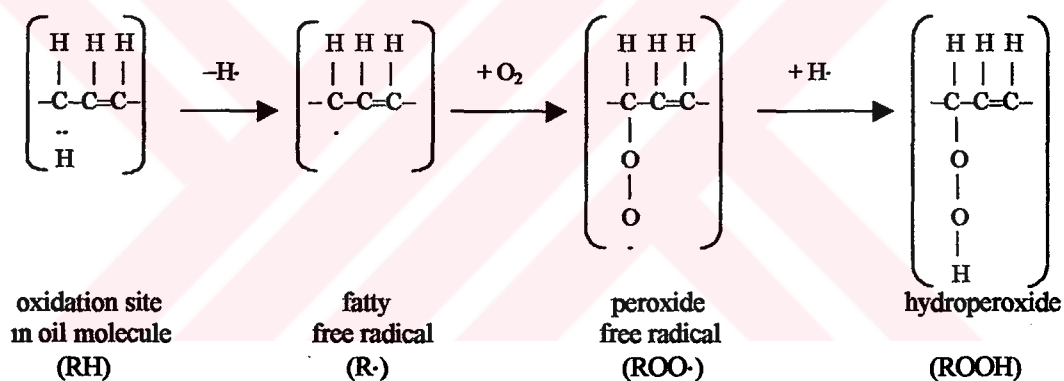


Figure 1. Free Radical Oxidation of Vegetable Oil.

The first step in free-radical chain mechanism is the formation of a fatty free radical. This occurs when hydrogen is lost from the α -methylenic carbon in the fatty acid group. The fatty free radical is readily susceptible to attack by atmospheric oxygen, resulting in the formation of peroxides and hydroperoxides. As a final step, hydroperoxides may split into smaller organic compounds, such as aldehydes, ketones, alcohols and acids, which give the obnoxious odors and flavors characteristic of oxidative rancidity in vegetable oils.

Antioxidants are used to preserve lipids and lipid-containing foods, by retarding rancidity, discoloration or deterioration due to autoxidation. Hence, the addition of antioxidants to foods has become increasingly common as a means of increasing the shelf-life and improving the stability of lipids and lipid-containing foods. Ingold classified all antioxidants into two groups, namely primary or chain-breaking antioxidants, which can react with lipid radicals to convert them to more

stable products and secondary or preventive antioxidants which reduce the rate of chain initiation by a variety of mechanisms. Primary antioxidants are those substances which function by inhibiting or interrupting the free radical mechanism of glyceride autoxidation. Their ability to do this is based on their phenolic structure or the phenolic configuration within their molecular structure. As depicted in Figure 2 in a very simplified fashion, the primary antioxidant or phenolic substance functions as a free radical acceptor, thus terminating the oxidation at the initiation step. The antioxidant free radical which forms is stable and importantly, will not propagate further oxidation of the glyceride.

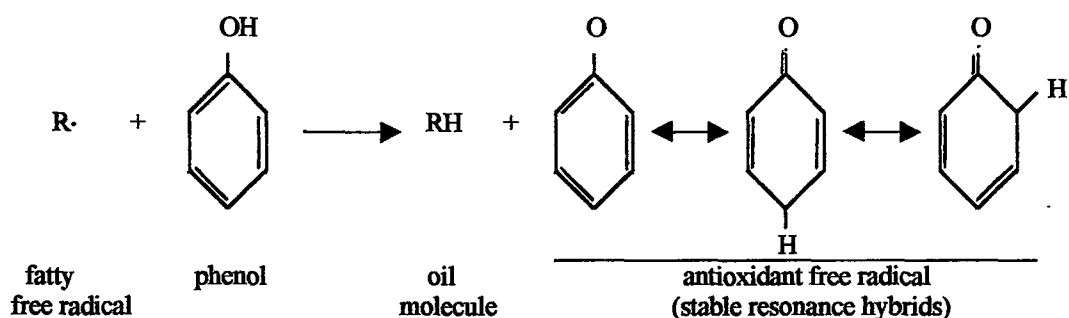


Figure 2. Phenolic antioxidant mechanism in vegetable oil.

Synthetic antioxidants, such as butylated hydroxyanisole (BHA), butylated hydroxytoluene (BHT) and tert-butylhydroquinone (TBHQ) are phenolic antioxidants with only one hydroxyl group in their chemical structures, act as free radical scavengers or chain-breakers. Synthetic antioxidants are widely used because of their high stability, low cost and efficacy. However, the safety and toxicity of them have been important concerns.

Plants synthesize the well-known antioxidants tocopherols, ascorbic acid and carotenoids. Although tocopherols are considered as safe natural antioxidants, they do not always provide effective protection against oxidation, especially when oils are contaminated with trace amounts of metal ions such as Fe^{++} or Cu^{++} .

In the early 1980s, consumers began looking for natural ingredients in their foods. This trend has promoted extensive research in the area of natural antioxidants. Sources of natural antioxidant compounds are spices, herbs, tea, oils, seeds, cereals, grains, fruits, vegetables, enzymes and proteins.

Naturally occurring antioxidative components in foods include flavonoids, phenolic acids, lignans, terpenes, tocopherols, phospholipids and polyfunctional organic acids. Flavonoids are phenol derivatives synthesized in substantial amounts and widely distributed in plants. They can be subdivided into six classes of flavonoids and flavonoid-related compounds: flavones, flavanones, isoflavones, flavonols, flavanols and anthocyanins.

The flavanols, epicatechin polyphenols from tea, are the group of compounds containing the most powerful antioxidants. The activity increases with an increase in the number of o-dihydroxy groups. In recent years, tea has attracted much attention because of its high polyphenol content that show potent antioxidant activity.

Tea is the most widely consumed beverage worldwide. While a wide variety of herbs are currently used for making tea, for regular tea there is only one kind of tea plant, known as *Camellia sinensis*. The tea plant is an evergreen shrub (occasionally growing to tree size) with many branches. The leaves are dark green and roundish, with the young leaves being rather hairy. Its flowers are white and usually solitary. The part of the tea plant used in making any tea is the leaf bud and the two adjacent young leaves along with the stem, broken between the second and third leaf. Older leaves are considered inferior and are often the stuff of instant teas. The young leaves and leaf bud are called “tea flush”.

There are three basic types of regular tea; green, black and oolong. All three types of tea come from the same tea plant; the differences in the teas are a result of processing methods, degree of fermentation and the oxidation of the polyphenols present in tea leaves. Black tea is made by withering, rolling, fermenting and drying the leaves. During the production of black tea leaves, there is extensive enzymatic oxidation of the leaf polyphenols to form dark products such as theaflavins and thearubigins. These products are responsible for the characteristic color of tea brews, their astringency and unique taste.

Green tea is made by steaming and drying. The leaves aren't permitted to ferment and oxidize as in black tea, thereby preserving many more nutrients – particularly the polyphenols known as catechins. Oolong tea is allowed to partially oxidize.

Green tea is a major beverage in Asian countries such as China and Japan, while black tea is more popular in North America and Europe. Taste, rather than nutrient content, is credited for the higher demand for black tea. Polyphenols have a strong taste and as black tea hasn't got high polyphenol content, it also has a milder flavor.

Green tea contains many nutrients, but the primary nutritious constituents are the polyphenols. The term polyphenol denotes the presence of multiple phenolic rings in the chemical composition. The total content of polyphenols in tea flush is 25-35% on a dry weight basis.

The chief polyphenols in green tea are flavonoids such as catechin with the four major polyphenols being epicatechin, epicatechin gallate, epigallocatechin and epigallocatechin gallate. Of the four, epigallocatechin gallate is regarded as the most significant active constituent.

Other compounds found in green tea include amino acids, caffeine, organic acids, proteins, sugars and chlorophyll.

In this study, the total polyphenol contents of different Turkish tea extracts and their antioxidant activities were investigated.

Three kinds of tea were used in the experiments. The dried green tea was prepared from the fresh tea leaves of Rize in 1997. The processed green tea was obtained from Çay Kurumu and black tea was obtained from the market.

Different solvents; water, methanol, ethanol and ethyl acetate were used to extract antioxidants from teas.

20 grams of sample from each tea were extracted with 200 mL of solvent for one and a half hour. After filtering, the residues were extracted with 100 mL of solvent for 30 min and filtered again. The filtrates were combined and evaporated in a rotary evaporator to 100 mL. 10 mL of this mixture was taken and evaporated to a constant weight. Dry weight of various tea extracts are given in Table 1.

Table 1. Dry weight of tea extracts.

	Weight (gr/gr dry tea)				
	Hot water	Cold water	Methanol	Ethanol	Ethyl Acetate
Dried Green Tea	0.1959	0.1752	0.1376	0.0323	0.0035
Packet Green Tea	0.1881	0.1871	0.0251	0.0058	0.0013
Packet Black Tea	0.1412	0.1483	0.0203	0.0082	0.0044

Through the extracts, water extracts were containing the higher amounts of soluble matter. The extractable matter increased with increasing of the solvent's polarity.

The total phenolic contents of tea extracts were tested by Method (9.110) of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Briefly, 1mL tea extract was added into a 100 mL volumetric flask containing 75 mL distilled water. 5 mL Folin-Ciocalteu reagent and 10 mL saturated sodium carbonate solution were added to the flask and diluted to 100 mL with distilled water. The mixture was then shaken for 1 min and allowed to stand at room temperature for 30 min. The absorbance of the solution was viewed in a spectrophotometer at 760 nm. A standard curve was prepared with caffeic acid at concentrations ranging from 0-100µg. The quantity of total polyphenolics in the sample was calculated as caffeic acid equivalents by using the standard curve. The total polyphenolic contents of tea extracts are given in Table 2.

Although tea was much more soluble in water than other solvents, methanol extracts had the higher content of polyphenols.

Table 2. The total polyphenolic contents of tea extracts.

	Content (gr/gr dry tea)		
	Hot Water	Methanol	Ethanol
Dried Green Tea	0.0624	0.1199	0.0276
Packet Green Tea	0.0795	0.0236	0.0021
Packet Black Tea	0.0326	0.0159	0.0010

The efficiency of the solvent extraction was determined by testing the effect of different mixtures of water and methanol on total phenolic contents of the extracts. The efficiency of extraction as measured by total phenols increased with decreasing methanol content of different water-methanol mixtures.

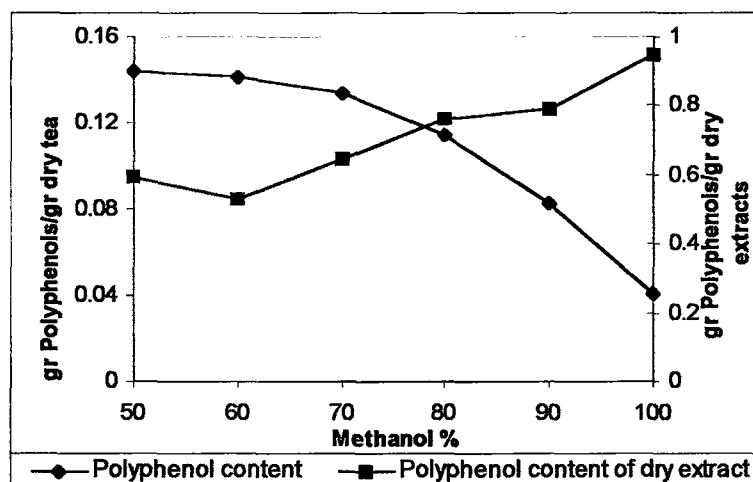


Figure 3. Effect of methanol contents of water-methanol mixtures on extraction of total polyphenols in packet green tea

The antioxidant activities of methanolic and ethanolic extracts of teas were determined in accelerated oil oxidation which was examined by peroxide value. The antioxidant activities of tea extracts were compared with BHT, all at 200 ppm, in sunflower oil, corn oil and soybean oil.

Black tea extracts didn't show any antioxidant activity. But both green tea extracts showed antioxidant activities in oils. Ethanol extracts of green teas showed better activity than methanol extracts. Ethanol could serve as a good carrier to make tea extracts soluble in oil. Peroxide values of ethanol extracts of teas compared with BHT in sunflower oil at 70°C is shown in Figure 4.

Green tea extracts showed an antioxidant activity but it was not as high as sage and rosemary extracts that exploited commercially. Also tea extracts had a dark-green color which will be a problem when adding to oils. But green tea polyphenols are very soluble in water and can be taken by drinking green tea. So it is better to make a habit of drinking green tea instead of black tea.

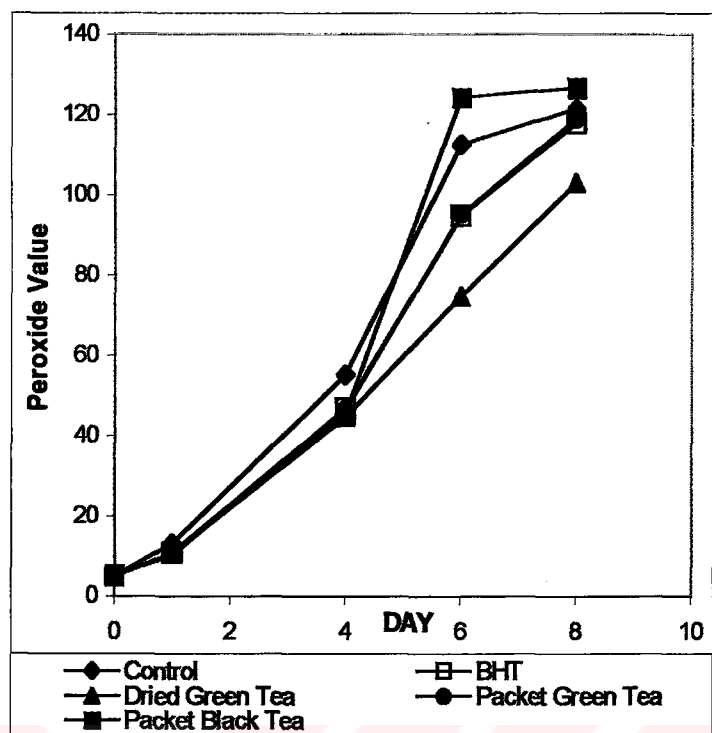


Figure 4. Changing of the peroxide values of sunflower oil in which the ethanolic extracts of teas were added at 70°C.

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Gıda ve sağlık sektöründe geniş uygulama alanına sahip antioksidan kullanımı, yağların otooksidasyonunu engellemede en etkili yöntemdir. Otooksidasyon reaksiyonu sadece doymamış yağ asitlerini içeren yağların ve bu yağları içeren gıda maddelerinin bozularak besleyici özelliklerinin kaybolmasına neden olmamakta, ayrıca canlı organizmada yaşlanma, kalp hastalığı, kanser gibi oluşumların da başlamasına neden olmaktadır.

Son yıllarda, özellikle gıda sektöründe yüksek stabilite ve düşük fiyatları nedeniyle tercih edilen sentetik antioksidanların, zehirli olmaları ve yan etki yaratmaları konusunda bazı şüphelerin oluşması, doğal kaynaklardan antioksidan eldesi yollarının araştırılmasını hızlandırmıştır [1].

Baharatlar, şifalı bitkiler, çay, bitkisel yağlar, yağlı tohumlar, tahıllar, enzimler, proteinler, meyve ve sebzeler en önemli antioksidan kaynaklarıdır ve antioksidan bileşikleri, flavonoidleri, fenolik asitleri, tokoferoller, karotenoidleri, askorbik asit ve fosfolipidleri içermektedirler [2].

Çay da %25-35 gibi yüksek oranlardaki polifenol içeriği nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Çayın, özellikle de yeşil çay ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinin saptanması amacı ile çalışmalar sürdürülmektedir.

Bu çalışmada Türk kaynaklı kurutulmuş yeşil, paket yeşil ve paket siyah çaylardan antioksidan eldesi yöntemleri ve çay ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

YAĞLARIN OTOOKSİDASYONU

2.1 OTOOKSİDASYON MEKANİZMASI

Yağların otooksidasyonu veya kısaca oksidasyonu trigliserid molekülündeki yağ asidi zincirinin atmosferik oksijen ile reaksiyonudur. Oksidasyon reaksiyonu, çok uzun zamandır bilinen, üzerinde çalışılan bir reaksiyon olmasına rağmen, günümüzde özellikle gıda ve sağlık sektöründe hala önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Çünkü oksidasyon sadece doymamış yağ asitlerini içeren yağların ve bu yağları içeren gıda maddelerinin bozularak besleyici özelliklerinin kaybolmasına neden olmaz, ayrıca canlı organizmada yaşlanma, kalp hastalığı, kanser gibi oluşumların başlamasına neden olur.

Canlı organizmalarda hücrelerin onarım yetenekleri, yaşlılık sırasında metabolizmanın ve çevrenin (x ışınları, zehirli maddeler) etkisiyle bozulur. Oksitleyici metabolizmaya bağlı olarak serbest radikallerin birikmesi özellikle hücre zarının bozulmasında rol oynar, ancak aynı zamanda bütün hücresel yapıların da derinden etkilenmesine neden olur. Hücre zarının parçalanması, hücre yapısının bozulmasına neden olurken, kanser ve diğer hastalıklara da kapıların açılmasını sağlar.

Yağların ana bileşeni olan trigliseridler bir gliserin ile üç yağ asidi molekülünün esterleşme ürünleridir. Doğal yağlar, çeşitli yağ asitleri içeren trigliseridlerin bir karışımıdır ve en sık rastlanan yağ asitlerinin zincir uzunluğu 14-22 karbon arasında ve doymamışlık dereceleri yani yapılarındaki çift bağ sayısı, 1-4 arasında değişmektedir. Yağların kimyasal ve fiziksel özelliklerini de moleküllerinde bulunan yağ asitlerinin zincir uzunluğu ve doymamışlığı

belirlemektedir.

Yağların oksidasyon potansiyelini belirleyen çift bağ sayısıdır. Çok sayıda çift bağ içeren yağ asitlerinin oksidasyon stabiliteleri daha düşüktür.

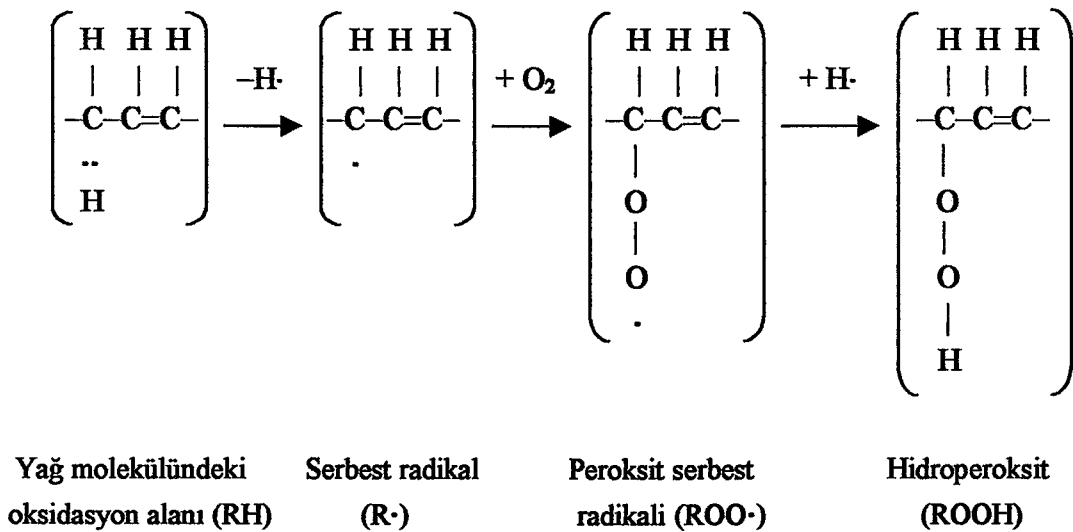
Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen oksidasyonun temel mekanizmaları birbirine benzemekle birlikte, reaksiyon hızları ve oksidasyon ürünleri farklıdır. Oksidasyon reaksiyonu ortam sıcaklığında veya altındaki sıcaklıklarda gerçekleşebildiği gibi, örneğin yağın veya yağlı gıdaların depolanması sırasında, kızartma işlemi gibi yüksek sıcaklıklarda da gerçekleşebilmektedir.

Oksidasyon reaksiyonunun olumsuz etkilerinin ortadan kaldırılabilmesi için bu reaksiyon mekanizmasının bilinmesi ve engelleyici önlemlerin buna göre seçilmesi gerekmektedir.

Bir serbest radikal zincir reaksiyonu olan yağ oksidasyonu üç adımda gerçekleşmektedir:

1. Serbest radikal oluşumu
2. Hidroperoksit oluşumu
3. Hidroperoksit bozunması ve oksidasyon ürünlerinin oluşumu

Şekil 2.1’de, serbest radikal zincir reaksiyonunun mekanizması gösterilmektedir [4].



Şekil 2.1. Serbest Radikal Zincir Reaksiyon Mekanizması

2.1.1 Serbest Radikal Oluşumu

Yağ asidi zincirinde çift bağa komşu metilen grubu ($-\text{CH}_2-$) elektronca zengin çift bağ tarafından aktive edildiğinden, oksijenin etki edebileceği en uygun yerdir. Oksidasyon başladığında yağda çözülmüş oksijen molekülleri, serbest radikaller oluşturmak üzere uyarılırlar. Uyarılan oksijen, metilen grubunun karbonunda, bir serbest radikal oluşturmak üzere, aktifleşmiş metilen grubundan bir hidrojen atomu çeker.

Genelde kabul edilen teoriye göre yağların oksidasyonu özellikle başlangıçta 1,4-pentadien ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) sistemi üzerinde olmakta, serbest radikal önce buradaki metilen grubu üzerinde meydana gelmektedir. Bu dayanıklı olmayan radikal (1), konjuge rezonans hibridlerini, (2) ve (3), vermek üzere dönüşme geçirmektedir. Şekil 2.2’de, linoleik asidin oksidasyon mekanizması gösterilmiştir [5]. Burada göz önüne alınan, çifte bağların bulunduğu 9-13 numaralı karbon atomlarıdır. Oksidasyon ile yağların bölünmesinin ilk önce linoleik asit üzerinden yürüdüğü ve bu asitin miktarının azalarak hiç kalmayıncaya kadar da sürdüğü saptanmıştır. Daha sonra ise oleik asit üzerinden parçalanma olmaktadır.

Çift bağa komşu metilen grubunun aktivasyonu, metilen grubunda serbest radikal oluşumunun başlamasını kolaylaştıracak; serbest radikalın komşu çift bağlar ile rezonans etkisi ise serbest radikalleri stabilize edecek ve serbest radikal oluşumunu hızlandıracaktır. Bu iki faktör oksidasyon hızları arasındaki farklılığa neden olmaktadır.

Şayet çift bağlar konjuge durumda ise bunların metilen grubuna sağladığı aktivasyon, konjuge olmayan çift bağların sağladığından daha büyük olduğundan, serbest radikal oluşumunun başlaması daha kolay olacak ve oksidasyon hızlanacaktır.

Doğal yağ asitlerindeki çift bağlar bilindiği gibi cis formundadır. Serbest radikal oluşumu sırasında çift bağın yeri değiştiğinde, yeni oluşan çift bağ daha kararlı trans konfigürasyonuna geçecektir.

2.1.2 Hidroperoksit Oluşumu

Serbest radikalın bir oksijen molekülü soğurmasıyla, üç izomer peroksit radikal olabilir. Bunların da yakın bir RH molekülünden hidrojen atomu almaları ile hidroperoksitler meydana gelmektedir. Bu şekilde hidrojen atomunun çıktığı yerde yeni bir radikal meydana gelerek zincirleme reaksiyonlar devam etmektedir.

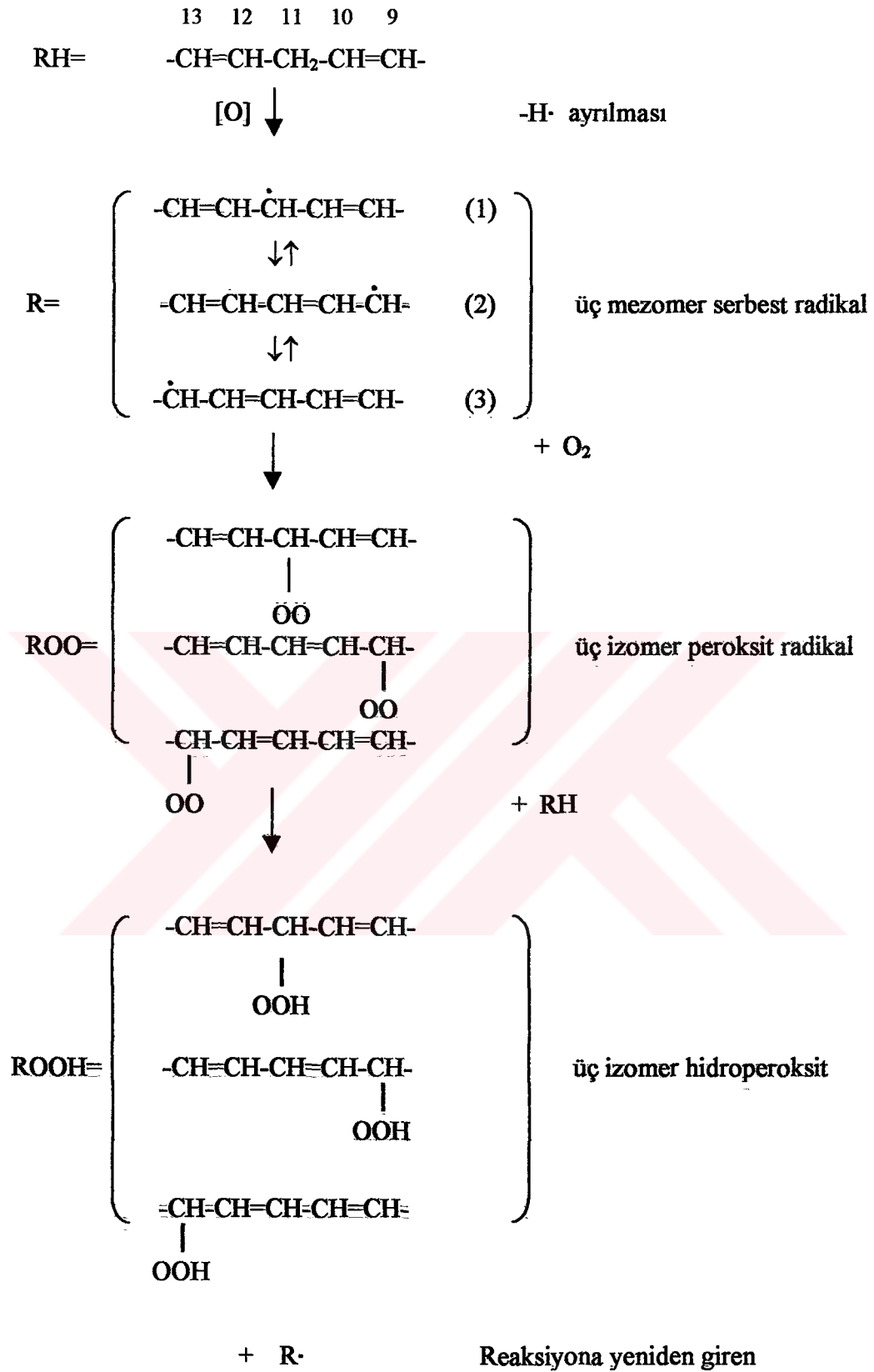
Hidroperoksit oluşumu analitik olarak saptanabilir. 1000 gr yağdaki hidroperoksitlerin miliekivalent sayısı olarak ifade edilen “peroksit sayısı” oksidasyonun başlangıç kademelerinde oksidasyon derecesi için iyi bir ölçüdür.

2.1.3 Hidroperoksit Bozunması ve Oksidasyon Ürünlerinin Oluşumu

Yağ, peroksit sayısı artarken daha okside olur ise, hidroperoksit bozunmaya başlar ve üç grup altında toplanan oksidasyon ürünleri oluşur: Uçucular, polar maddeler ve polimerize maddeler.

Peroksit taşıyan karbon atomu ile komşu karbon atomları arasındaki karbon-karbon bağı, bir küçük molekül ve bir büyük molekül (kalan gliserid) vermek üzere kopar. Hidroperoksit yağ asidi zincirinde çeşitli yerlerde bulunabileceğinden, kopma çok farklı yerlerden olabilir ve çok çeşitli maddeler oluşur. Küçük moleküller trigliseridlerden daha küçük olduklarından kaynama noktaları daha düşüktür. Bunlar uçucu oksidasyon ürünleri olarak isimlendirilir ve hidrokarbon, alkol, aldehit, keton ve asit yapısında olabilirler. Kalan gliserid molekülü, genellikle kopmanın olduğu yerde, hidroksil grubu gibi oksijen içeren fonksiyonel grup sahibi olurlar ve polariteleri bu fonksiyonel gruptan dolayı artar. Bu sınıf maddeler polar maddeler olarak isimlendirilir.

Kalan gliserid molekülü, hem normal hem de oksitlenmiş olmak üzere bir başka gliseride karbon-karbon, karbon-oksijen-karbon veya karbon-oksijen-oksijen-karbon bağları üzerinden bağlanarak, bir dimer, bir trimer, bir polimer oluşturur. Bu sınıf maddeler polimerize maddeler olarak isimlendirilirler. Polar ve polimerize maddeler, oksidasyonun uçucu olmayan ürünleri olarak da anılırlar.



Şekil 2.2. Linoleik Asitin Oksidasyonu [5]

2.2 OTOOKSİDASYON KİNETİĞİ

Yağ oksidasyonu iki ayrı dönemde gerçekleşir: Başlangıç (indüksiyon) dönemi ve eksponansiyel (üstel) dönem. Başlangıç dönemi yavaştır, fakat oksidasyon başlangıç dönemini geçtikten sonra eksponansiyel ilerler. Yağ bu dönemde hızla bölünür.

Oksidasyon derecesi yağın absorbladığı oksijen miktarı ile ölçüldüğünde, absorblanan oksijen miktarı başlangıç döneminde yavaşça artar. Bu dönemden sonra üstel olarak artacak ve oksijen olduğu sürece de artmaya devam edecektir. Ancak oksidasyon derecesi peroksit sayısı ile ölçüldüğünde, başlangıçta absorbe olan oksijen miktarı ile aynı değişimi gösterecek, fakat üstel dönemin herhangi bir yerinde hidroperoksitler bozunmaya başladığında peroksit sayısı azalmaya başlayacaktır.

Başlangıç dönemi, yağın raf ömrünün veya oksidasyon stabilitesinin ana göstergesidir. Uzun başlangıç dönemine sahip yağ ürünlerinin raf ömrü uzundur. Yağda doğal olarak bulunan veya sonradan ilave edilen antioksidanlar başlangıç dönemini uzatırlar. Yağ oksidasyonu üstel döneme girdiğinde ise yağ hızla bozunur ve oksidasyon durdurulamaz.

Hidroperoksitlerin bozunması sonucu oluşan uçucu ürünlerden, aldehit ve ketonların hoş olmayan kokuları vardır. Polar ve polimerize maddelerden oluşan uçucu olmayan oksidasyon ürünleri ise, yağın renginin kararmasına neden olurlar. Kızartma sırasında köpürme ve kızartılmış maddelerin acı tadı bu maddelerden kaynaklanır. Aldehit ve ketonlar yağdan koku giderme işlemi ile uzaklaştırılırken, uçucu olmayan maddeler yağdan ancak ağartma işlemi ile giderilebilirler.

Oksidasyonu etkileyen pek çok etken vardır. Bazı etkenler oksidasyonu ilerletir ve prooksidan olarak isimlendirilirler. Bazıları ise oksidasyonu geciktirirler. Bunlar da antioksidan olarak isimlendirilirler. Tüm bu etkenler iç ve dış etkenler olmak üzere iki grupta toplanabilirler.

2.3 OTOOKSİDASYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

2.3.1 İç Etkenler

Yağların oksidasyonunu etkileyen iç etkenler; trigliseridin yapısı, yağda doğal olarak bulunan komponentler, safsızlıklar ve katkılardır.

Yağın oksidasyon stabilitesi başlıca trigliseridi oluşturan yağ asitleri bileşimine bağlıdır. Çok sayıda doymamış yağ asiti içeren yağlar daha hızlı oksitlenirler.

Yağlarda doğal olarak bulunan komponentlerden tokoferoller antioksidan olarak görev yaparlar. Tokoferoller yağ asiti zincirinden serbest radikalleri absorblayarak tokokinon oluştururlar, böylece trigliseridlerde serbest radikal oluşumunu yavaşlatarak antioksidan görevini görürler. Bitkisel yağlarda hayvansal yağlardan daha fazla tokoferol bulunur. Bu nedenle bitkisel yağlar daha çok doymamış yağ asiti içerdikleri halde, hayvansal yağlara göre oksidasyon stabiliteleri daha yüksektir. Yağlara üretimlerinin son aşamasında bütillenmiş hidroksianisol (BHA), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) gibi ticari antioksidanlar ilave edilebilir. Bu katkıların mekanizmaları tokoferollerinki gibidir.

Yağlarda safsızlık olarak bulunabilen demir, nikel ve özellikle bakır, kuvvetli prooksidan özellik gösterirler. Demir, cihazlardan, nikel ise hidrojenasyondan sonra katalizörün ortamdan tam olarak uzaklaştırılamamasından kaynaklanabilir.

Üretimi sırasında yağa ilave edilen fosforik asit veya sitrik asit ise metal safsızlıklar ile şelat oluşturarak, onların prooksidan etkilerini ortadan kaldırır.

2.3.2 Dış Etkenler

Yağın oksidasyonunu etkileyen üç tane dış etken vardır: Oksijen, ışık ve sıcaklık. Oksijen oksidasyonda reaktan durumundadır. Işık özellikle ultraviyole, serbest radikal oluşumunu tetikler ve oksidasyonu başlatır. Sıcaklık ise oksidasyonu hızlandırır ve oksidasyon ürünlerini belirler. Oksidasyon hızı, sıcaklıktaki her 10°C'lık artış ile iki katına çıkar. Yüksek sıcaklık polimerizasyonu ilerletir [3].

BÖLÜM 3

ANTIOKSİDANLAR

3.1 ANTIOKSİDAN ÇEŞİTLERİ

Antioksidanlar, yükseltgenerek serbest radikal zincir reaksiyonunu kıran maddelerdir. Yağ ve yağlı ürünlerin oksidasyon stabiliteleri, antioksidanlar ile arttırılabilir. Bu maddeler aktif serbest radikaller ile reaksiyona girerek, radikal fonksiyonunun antioksidana transferini sağlarlar.

Antioksidanlar özellikle gıda sektöründe geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Havadaki oksijen gıda maddesini oluşturan karbonhidrat, yağ ve proteinlere etki ederek, tadının ve kokusunun bozulmasına neden olur. Antioksidan kullanımı yağ ve yağlı gıdaların oksidasyonunu geciktirmek için en etkili yöntemlerden biridir. Antioksidanlar gıdanın raf ömrünü uzatırken, besin ögesi kayıplarını (yağda çözünür vitaminleri) da azaltırlar.

Antioksidanların etkin ve doğru kullanımı, uygulanacak yağların kimyasına, oksidasyon mekanizmasına ve bu tip bozulmada antioksidan fonksiyonunun iyi anlaşılmasına dayanır. Antioksidanların etkili olabilmesi için iyi hammadde, doğru prosesler, etkin paketlenme ve depolama koşullarının da sağlanması gerekir.

Bugün yaygın olarak kullanılmakta olan antioksidanlar etki mekanizmalarına göre iki grup altında toplanabilirler [1]:

1. Birincil Antioksidanlar: Bunlar elektron vererek, serbest radikal zincir reaksiyonunu kıran ve çoğunlukla fenolik yapıdaki bileşiklerdir. Serbest radikaller ile reaksiyona girerek, onları daha kararlı ürünler şekline dönüştürüp, hidroperoksit oluşumunu engellerler. Sentetik ve doğal yapıda olabilirler.

Tokoferoller, alkali gallatlar, bütillenmiş hidroksianisol (BHA), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) ve tersiyer bütildihidrokinon (TBHQ) en önemlileridir.

2. İkincil Antioksidanlar: Çeşitli mekanizmalarla zincir reaksiyonunun başlamasını geciktiren (oksidasyon hızını azaltan) bileşiklerdir. Etki mekanizmaları; metal iyonlarını yakalamak, oksijen molekülünü tutmak, hidroperoksitleri radikal olmayan bileşiklere parçalamak, ultraviyole ışınlarını absorblamak şeklinde olabilir. Bu durumda ikincil antioksidanların etki gösterebilmeleri, ortamda bulunan diğer komponentlere bağlıdır. Örneğin askorbik asit, ortamda tokoferol veya diğer fenolik antioksidanların bulunması durumunda etkili olmaktadır. Askorbik asit (C Vitamini), β -karoten, amino asitler, ve fosfolipidler en önemlileridir.

Antioksidanlar, sentetik ve doğal olmak üzere iki grup altında toplanabilirler.

3.1.1 Sentetik Antioksidanlar

Gıda sanayinde yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidanlar, bütillenmiş hidroksianisol (BHA), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) ve tersiyer bütildihidrokinon (TBHQ)'dur. Bunlar fenolik yapıdaki bileşiklerdir.

BHA, hayvansal ve bitkisel yağlarda çok iyi çözünmektedir, ancak özellikle hayvansal yağlar için etkili bir sentetik antioksidandır. Bitkisel yağlarda daha az etkili olmasına sebep ise bitkisel yağların doğal tokoferol içeriğidir. BHA'nın bir dezavantajı kızartma sıcaklıklarında kolaylıkla buharlaşmasıdır. BHA, BHT ve gallat esterleri ile birlikte sinerjik etki göstermektedir.

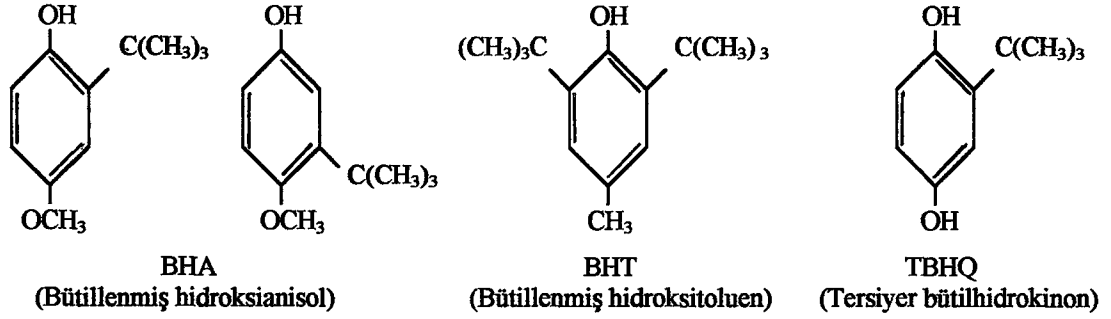
BHT de pek çok yönden BHA'ya benzemektedir. BHA kadar olmasa bile, yağlarda iyi çözünmektedir. Hayvansal yağlarda oldukça yüksek etkiye sahipken, bitkisel yağlarda çok etkili değildir. Yüksek sıcaklıklarda da BHA kadar etkili olmamaktadır çünkü daha uçucudur.

TBHQ da yaygın olarak kullanılan bir antioksidandır. Yüksek sıcaklıklarda BHT ve BHA'dan daha dayanıklı ve uçuculuğu daha azdır. Özellikle bitkisel yağlar için ideal bir antioksidandır [6].

Sentetik antioksidanlar yüksek stabiliteye sahip olup, etkili ve ucuzdurlar, fakat toksisiteleri ve yan etki yaratmaları konusunda bazı şüpheler vardır. Son yıllarda,

diğer sentetik gıda katkı maddeleri gibi, antioksidanların da doğal kaynaklardan elde edilmiş olanlarının kullanılması şeklinde bir eğilim vardır.

Şekil 3.1’de bazı sentetik antioksidanlar görülmektedir.

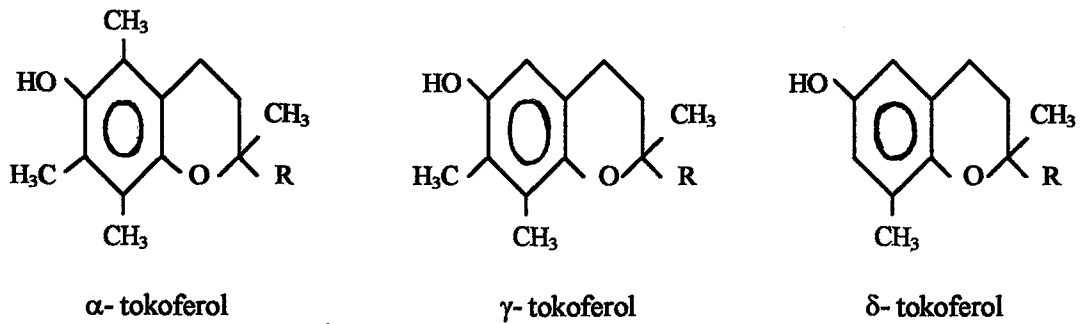


Şekil 3.1. Sentetik Antioksidanlar [1]

3.1.2 Doğal Antioksidanlar

Bitkisel dokularda bulunan tokoferol, askorbik asit, karotenoid ve flavonoidler fenolik yapıdaki doğal antioksidanlardır.

Tokoferoller: Tokoferoller iki yerinde izoprenoid yan zincir taşıyan 6-hidroksi kroman türevleri olup, birbirlerinden 5., 7., 8. yerlerindeki değişenleri ile ayrılırlar. Doğada, E vitamini aktivitesine sahip sekiz çeşit tokoferol bulunmaktadır. Bunlar içerisinde en etkilisi α -tokoferoldür. Tokol ailesine bağlı olan tokoferollerin en önemlileri Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



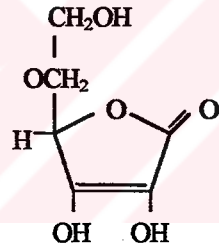
Şekil 3.2. Bazı Önemli Tokoferollerin Yapısal Formülleri [1]

Tokoferoller, monofenolik yapıdaki doğal antioksidanlardır. Hayvansal kaynaklı besinlerde sadece az miktarda α -tokoferole rastlanırken, bitkisel kaynaklı besinlerin yağlarında, önemli miktarlarda çeşitli tokoferoller bulunmaktadır. Tahıl ve tahıl ürünleri, yağlı tohumlar, fasulye, bezelye ve havuç gibi sebzeler zengin tokoferol kaynaklarıdır.

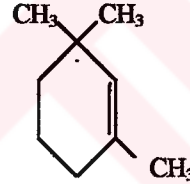
L-Askorbik asit: Askorbik asit ya da C vitamini pek çok bitkisel ve hayvansal dokuda bulunan doğal bir antioksidandır. Doğal kaynaklardan ekstraksiyonla elde edilebildikleri gibi kimyasal olarak da sentezlenebilirler. Suda çözülebilirler.

Karotenoidler: Yağda çözülebilen doğal antioksidanlardan olan karotenoid moleküllerinin 500'den fazla çeşidi bilinmektedir. En yaygın olarak bulunanı, A vitamininin de kaynağını oluşturan β -karotendir [1].

Şekil 3.3'de doğal antioksidanlardan L-Askorbik asit ve β -karoten görülmektedir.



L-Askorbik Asit



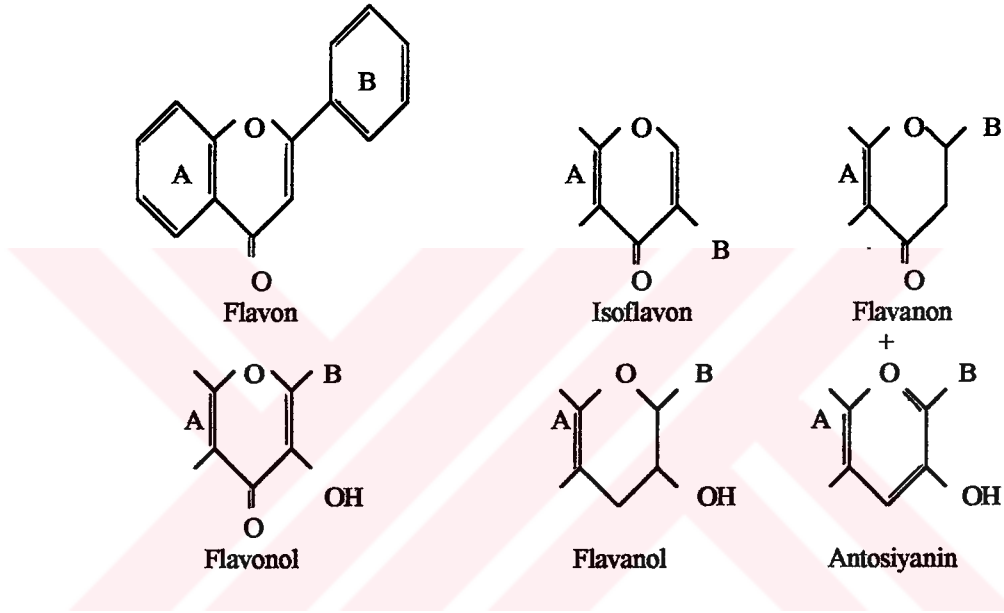
β -karoten

Şekil 3.3. L-Askorbik Asit ve β -karotenin Yapısal Formülleri [1]

Flavonoidler: Bitkilerde fotosentez sonucunda oluşan çeşitli bileşiklerin genel adıdır. Flavonoid molekülleri polifenolik yapıdadırlar ve çoğunlukla bitkinin yaprağında ve meyvasında bulunurlar. Bunlar da diğer doğal antioksidanlar gibi o-dihidroksi grubu taşıyan halkalı yapıda bileşiklerdir. Flavonoid bileşiklerini 6 grup altında toplayabiliriz. Bunlar; flavonlar, flavanonlar, isoflavonlar, flavonollar, flavanollar ve antosiyaninlerdir. Şekil 3.4'de flavonoid bileşiklerinin yapısal formülleri verilmiştir.

Flavon, flavanon ve isoflavonların yapılarında -OH grubu bulunmaz, bunların antioksidan aktiviteleri çok zayıftır veya hiç yoktur.

Flavonol ve flavanolların ise kuvvetli antioksidan aktiviteleri olduğu saptanmıştır. Flavonollardan kuersetin ve kaemferolun ve flavanol bileşikleri olan çay kateşinlerinin kuvvetli antioksidan özellik gösterdikleri bilinmektedir. Kateşinlerin antioksidan aktiviteleri, yapılarındaki o-dihidroksi grubu sayısındaki artışla orantılı olarak artış göstermektedir. Yapısında dört o-dihidroksi grubu bulunan epigallokateşin gallat en güçlü antioksidan özelliği taşımaktadır.



Şekil 3.4. Flavonoid Bileşikleri [7]

Fenolik asitler, halkalı yapıya sahip olmadıkları halde antioksidan aktivitesi göstermektedirler. Yapısında o-dihidroksi grubu bulunmayan p-kumarik asit dışında, kafeik asit ve klorojenik asitin antioksidan etki gösterdikleri bulunmuştur [7].

Diğer Doğal Antioksidanlar:

Bazı baharat ve şifalı bitkilerin antioksidan özellikleri bilinmektedir. Kırmızı biber, tarçın yaprağı, karanfil, kuru zencefil, biberiye ve adaçayı yağlarda oksidasyonu geciktirmektedirler. Otların ve değişik ekstraktların antioksidan aktiviteleri, bileşimlerindeki karnasol, rosmarinik asit ve karsonik asit gibi fenolik bileşiklerin varlığına bağlıdır. Bitkisel ekstraktların çok az bir kısmı, gıda sanayinde

antioksidan olarak kullanılmaktadır. Gıda sanayinde antioksidatif amaçla kullanılan tek baharat biberiyedir.

Bitkilerden alınan saf yağ ekstraktlarında oksidasyona dayanıklıdır ancak işleme tabi tutulduklarında içerdikleri antioksidanları kaybederler, sadece tokoferoller kalır. Oksidasyona karşı bu direnç, bileşimlerinde doğal olarak bulunan fenolik ve polifenolik antioksidanlara dayanır.

Yağlı tohumların da antioksidatif etki gösterdikleri bulunmuştur. Tohumlardan ekstrakte edilen yağlar tokoferol içermektedirler. Susam ve çörekotu tohumları bunlardan bazılarıdır [5].

Bazı amino asitlerin antioksidan etkilerinin olduğu ve diğer antioksidanlarla birlikte kullanıldıklarında sinerjik etki gösterdikleri bilinmektedir. Örneğin kaymağı alınmış süt tozunun margarinlere katıldığında, margarinde katılmış bulunan antioksidanın aktivitesini arttırdığı gözlenmiştir.

Yulaf ürünlerinin de gıda maddelerinde antioksidan olarak kullanılmaları uygun bulunmuştur. Bazı ülkelerde, yağlı gıdalarda, yulaf tohumu veya sulu ekstraktı antioksidan olarak kullanılmaktadır. Yulafın antioksidan özelliği, içerdiği dihidrokafeik asit ve fosfolipitlere bağlıdır.

Soya fasülyesinden elde edilmiş ürünlerin, birçok antioksidan bileşiklerinin kaynağını oluşturdukları bulunmuştur. Bu bileşikler, tokoferoller, flavonoidler, fosfolipitler, amino asitler ve peptidlerdir [1].

Yeşil çay da son yıllarda yüksek polifenol içeriği nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Çay yaprağının kimyasal bileşiminin %25-35 gibi büyük bir kısmını oluşturan polifenoller ağırlıklı olarak flavanol içermektedirler. Flavanollar da, flavonoid bileşikleri içerisinde en yüksek antioksidan aktivitesine sahip grubu oluşturmaktadırlar [7].

3.2 ANTIOKSIDANLARIN ETKİ MEKANİZMASI

Antioksidanlar aktif serbest radikaller ile reaksiyona girerek, radikal fonksiyonunun antioksidana transferini sağlarlar. Genellikle yükseltgenen maddeler olduklarından, serbest radikal zincir reaksiyonunda koparıcı rolü

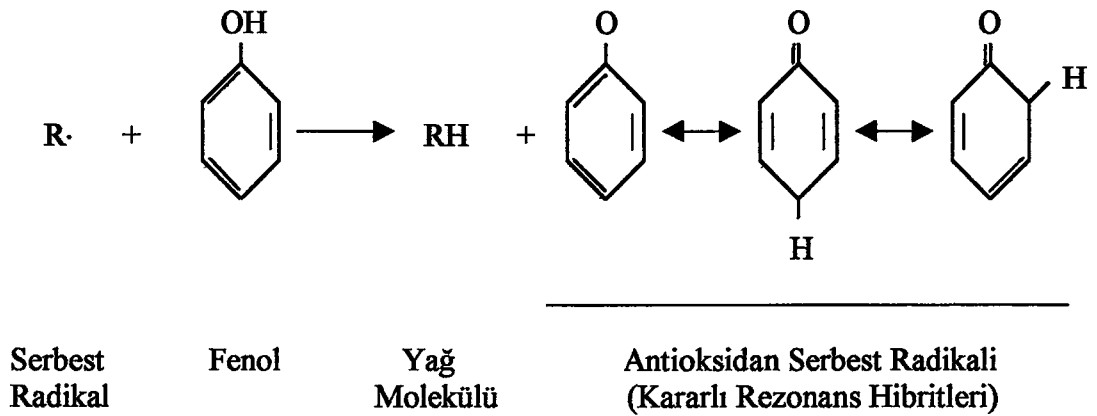
oynamaktadırlar. Bir antioksidan molekülünün araya girmesi ile, okside olabilen maddenin birçok molekülü yükseltgenmekten kurtulmuş olacağından, yükseltgenme yavaşlatılmış olacaktır.

Ancak antioksidanların kendileri de yükseltgenerek bozundukları için yalnız sınırlı bir zaman için yükseltgenebilen maddeyi bu olaydan koruyabilirler ve tüm antioksidan molekülleri kaybolunca madde de ortamda hiç antioksidan yokmuş gibi yükseltgenmeye devam eder. Antioksidanlar yağa olabildiğince erken katılmalıdırlar (yağ oksidasyonunun başlangıç döneminde) çünkü yağda peroksitler zaten yeteri kadar oluşmuşsa, bundan sonra katılacak antioksidanın bir yararı olmaz.

Antioksidanların halkalı yapılarından dolayı, oluşan antioksidan radikalinin reaktivitesi düşüktür ve yeni reaksiyon zincirlerini başlatamazlar [4]. Bununla birlikte, oksijen ve eser metaller sayesinde serbest radikaller oluşmaya devam ederse, tüm antioksidan reaksiyona girecek ve oksidasyon herhangi bir engel olmadan gelişecektir.

Belirli bir sınır içinde antioksidanın miktarı arttıkça, koruma özelliği de artmaktadır. Bununla birlikte belirli bir noktadan sonra katılan antioksidanın etkisi azalmaya başlamakta ve antioksidan sanki bir prooksidan gibi davranmaya başlamaktadır, bu durum belki antioksidanın kendisinin de zincirleme reaksiyona girmesinin yükseltgenebilmesinden ileri gelmektedir [1].

Şekil 3.5’de fenolik yapıda bir antioksidanın bitkisel yağlardaki etki mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Bitkisel Yağlarda Fenolik Antioksidan Mekanizması [4]

BÖLÜM 4

ÇAY BİTKİSİ

4.1 ÇAY BİTKİSİNİN ÖZELLİKLERİ

Çay *Camellia* familyası içerisinde yer alan ve anavatanı Hindistan ve Çin olarak bilinen bir bitkidir. *Camellia* familyasındaki diğer bitkiler gibi yüksekliği fazla değildir. Yapraklar her mevsim yeşil renkli, yumurtamsı, uzunca ve parlaktır. Yaprakların altı tüylü, yaşlı yapraklar koyu yeşil, deri gibi sert ve düzdür. Tüylerin çay çeşidi üzerinde etkileri vardır. Yaprakların ömrü 2 ile 3 yıl arasında değişir. Yapraklar kısa saplı olup (1,5-3 mm) yaprak uzunluğu ortalama 12 cm, yaprak genişliği ortalama 4 cm'dir. Sürgünler üzerindeki yapraklar, sırasına ve yaşına göre isim almaktadır. Üst tomurcuk yaprağına "Pekoe" denir. Son yapraklar sert olduğundan, düşük kaliteli olarak kabul edilirler.

Çay bitkisinin çiçekleri beyaz renkli ve hoş kokuludur. Çiçek açma dönemi, farklı bölgelere göre değişim gösterebilir. Ülkemizde Doğu Karadeniz Bölgesi'nde çiçek tomurcukları temmuz ayı ortalarında görülür ve çiçek açımı eylül ayında gerçekleşir. Çiçek açma döneminde çayda büyüme durur. Çiçek açma ile yaprak verimi ters orantılıdır. Çiçeği az olan çay bitkisinin, yaprak verimi yüksek olur.

Yetiştirilmekte olan çaylar, gelişen zamanla birlikte, ilk ve saf özelliklerini kaybetmişlerdir. Çay bitkisi bu nedenle, ekolojik şartlara ve kalite isteklerine göre melezlendirilmiştir. Melezlemeler sonucunda, kültür çeşitleri *Camellia Sinensis*, *Camellia Assamica* ve *Camellia Cambodiensis* olan, üstün vasıflar elde edilmiştir.

Asya ülkelerinin alçak ve sıcak bölgeleri ile, tropik bölgelerde genel olarak Assam Kanı çeşidi (Tea Assamica), subtropik kesimlerde ise soğuğa dayanıklı Çin Melezi (Tea Sinensis) yetiştirilmektedir. Ülkemizde ise Tea Sinensis ile Tea

Assamica melezleri yetiştirilmektedir. Bu iki çeşit arasında önemli kalite farklılıkları bulunmaktadır. Assam çeşidi, deniz seviyesinden çok daha yükseklerde yetiştirilebildiği için, soğuğa karşı dayanıklıdır ve yaprak verimi fazladır. Çin melezi ise deniz seviyesine yakın yüksekliklerde yetişmektedir. Soğuğa karşı dayanıksız olup, yaprak verimi Assama göre daha düşüktür.

Çay bitkisinin filiz verme ve sürgüne geçme zamanları üzerinde iklim şartlarının önemli etkileri vardır. Ülkemizde üç sürgün alınmakta, nisan ayında başlayan verim, ekim ayında sona ermektedir. Birinci sürgün döneminde %55 alınan yaş çay yaprağı üretimi (mayıs %45-haziran %10), ikinci sürgün döneminde %35'e düşmekte (temmuz %20-ağustos %15) ve üçüncü sürgünde %10'a kadar inmektedir (eylül %7-ekim %3).

Çay bitkisi 100 seneye kadar yaşayabilir. Yalnız, ellinci senenin üzerinde verim düşmeye başlar. Assam çeşitlerinde 40-50 yaş sonrasında %1 oranında hayatıyet kaybı görülür. Çin çeşidi çaylarda ise yaşam ve verim 100 yıla kadar düzenli olarak devam etmektedir.

4.2 ÇAY BİTKİSİNİN YETİŞME KOŞULLARI

Çay bitkisinin yetişmesini etkileyen üç faktör; iklim, toprak cinsi ve yüksekliktir.

1. İklim: Yaş çay yaprağının yetişmesinde iklim faktörleri olarak, sıcaklık, rutubet ve yağmur miktarları büyük ölçüde etkili olmaktadır.

Bir tarım arazisinden yüksek miktarda ve kalitede çay alınabilmesi için, gece ile gündüz arasındaki sıcaklık farklarının yüksek olmaması gereği vardır. Çay bitkisinin yetiştirilmesinde, yıllık ortalama sıcaklığın 18°C'da bulunması normal olarak kabul edilmektedir.

Çay tarımında yağmur miktarı ve bu yağmurun aylara, hatta günlere dağılımı önemli yer tutmaktadır. İklim ılık ve nemli olmalıdır. Çay bitkisi düzenli sıcaklığın yanı sıra devamlı yağmur ister, sağanak ve yoğun yağmurları sevmez. Yavaş ve sürekli yağmurlar, çay bitkisi için en faydalı yağışları oluştururlar. Bir yıl içerisinde yağan yağmur miktarının 2000-3000 mm arasında bulunması ve yaz mevsimi ayları

içerisinde düşen yağmur miktarının, her bir ay için 300-500 mm'nin altına düşmemesi gerekmektedir.

İyi bir çay tarımı için, bağıl nemin yıllık ortalamasının %70'in altına düşmemesi gerekmektedir.

Çay bitkisi için parlak ve direkt olarak gelen güneş ışınları faydalı değildir. Güneş ışınlarının gölgeli veya kırılmış olarak gelmesi istenir. Geniş yapraklı ağaçların çit bitkisi olarak kullanılması ve çay bahçelerinin küçük parseller halinde tesis edilmesi, güneş ışınlarının olumsuz etkilerinden korunulması yönünden iyi sonuç vermektedir.

2. Toprak Cinsi: Çay tarımı, az kumlu, su tutmayan ve verimli tarım arazileri üzerine yapılmalıdır. Çayın kültüre alınacağı toprakta kireç miktarının çok az veya hiç bulunmaması, toprağın pH derecesinin ise 4,5-6 arasında olması gerekmektedir. Ayrıca, çay toprağının porozitesi ile derinliğinin yüksek, taban suyunun alçak ve humusça zengin olması istenir. Yeni oluşmuş aluviyal topraklar çay tarımına uygun değildir. Ülkemizin çay yaprağı üretim bölgesi olan Doğu Karadeniz Bölgesi toprakları, genellikle yerinde oluşmuş topraklardır. Toprakların oluştuğu ana materyalin büyük ölçüde asit karakterli olması, ayrıca bölgenin fazla yağış alması nedeni ile topraktaki bazların yıkanması sonucunda, asit karakterli toprakların oluşumu meydana gelmiştir.

3. Yükseklik: Yüksekliğin çay kalitesi üzerindeki etkileri, ülkeden ülkeye değişmesine rağmen, yükseklik arttığında, çay yaprağı kalitesi de iyileşmektedir. Denizden itibaren yüksekliğin artması ile birlikte, sıcaklığın ve rutubetin azalmasına karşın, çay yaprağının kalitesi yükselmeye başlamaktadır. Çay tarımında genellikle üç farklı yükseklik dikkate alınmaktadır. Deniz seviyesinden itibaren; 300-1000 m düşük, 1000-1500 m orta, 1500-2000 m yüksek kabul edilmektedir.

Hindistan'da çay tarımı 300 m ile 2500 m yüksekliğe kadar yapılabilirken, Çin'de yüksek kaliteli çay 1000 m, Formoza'da 100 m ile 300 m, Kafkasya ve Doğu Karadeniz Bölgesi'nde ise en çok 1000 m yüksekliğe kadar elde edilebilmektedir. Çay üretiminde dünyada önemli bir yeri bulunan Seylan'da çay üretimi yüksekliğe göre üç kuşakta ele alınmakta, en kaliteli ve dışa satımı yapılan çaylar 1000 m'nin üzerinde ve en yüksekte bulunan üçüncü kuşakta elde edilmektedir.

4.3 ÇAYIN TARİHİ

4.3.1 Dünya’da Çay

Çay hakkındaki ilk bilgiler, M.Ö. 500 yılında Konfüçyüs tarafından kaleme alınmıştır. Konfüçyüs, çay içilmesinin insan sağlığı üzerindeki olumlu etkilerini dile getirmiştir. Konfüçyüs’ün çaya karşı duymuş olduğu bu ilgi, çayın, Çin’de ulusal bir bitki haline gelmesine neden olmuştur. Formoza’da kuru çay paketlerinin üzerinde Konfüçyüs’ün resminin bulunması, bu inancın bir simgesidir.

Çayın adı, çay kültürünün ilk kez Çin’de başladığının önemli bir kanıtı olarak kabul edilmektedir. Çeşitli ülkelerde çay için kullanılan kelimelerin kökenini Çince’de yer alan “t’e” (tau) ve “ch’a” (ça) ifadeleri oluşturmaktadır. Bir çok dilde “ça” çay olarak söylenirken, “tau” tea, tee veya tay olarak kullanılmaktadır.

Çay ilk önceleri ilaç olarak kullanılmıştır. Çayın ilaç olarak kullanılmasında Buda rahipleri öncülük etmişlerdir. Rahipler, kendilerini insan üstü göstermek için bol miktarda çay içmişler ve uzun müddet uykusuzluğa dayanarak, sıradan insanlardan farklarını ortaya koymaya çalışmışlardır. Böylece çay, Buda dininin sembolü haline gelmiş ve kutsal bir içecek olmuştur. Buda dininin etkisi ile Hindistan ve Çin’den sonra Japonya’ya geçen kutsal içki, zamanla halka inmiş ve halkın çok kullandığı bir içecek düzeyine gelmiştir.

Eldeki kayıtlara göre, çay ilk M.S. 850 yılında Arabistan’da içilmeye başlanmıştır. Çayın Avrupa’ya gelişi ise Portekizli cizvit papazları ile olmuştur. Cizvit papazları, Çin ve Japonya’da hristiyanlaştırma çalışmalarında bulunurken sevdikleri çayın Avrupa’da tanınmasına öncülük etmişlerdir.(1497)

Avrupa’ya ilk önceleri yeşil çay getirilmiştir. 1772 yılından sonra siyah çay ticareti başlamıştır. Yeşil çayın ekşi bir tadının olması ve siyah çayda bu ekşi tadın bulunmaması, siyah çaya duyulan talebin, yeşil çaydan daha fazla olmasına neden olmuştur. Çay piyasasının yüksek gelir getiren bir ticari alan halini alması, büyük ticaret filoları bulunan Portekiz ve İngiltere’nin çay piyasasına girmesine neden olmuştur. Uzak doğudan alınan kuru çaylar özellikle Avrupa’ya daha sonraları Avustralya, Arabistan, Afrika ve Amerika’ya pazarlanmaya başlanılmıştır.

Amerika'ya pazarlanan çayların tarihi önemi vardır. Eski bir İngiliz kolonisi olan Amerika'da, pazarlanan çaylara İngilizlerin 1763 yılında vergi koyması, Amerikalıların İngilizlere karşı isyan etmelerine neden olmuştur. Amerika Birleşik Devletleri'nin bağımsız bir devlet olmasının kökeninde “çay” vardır, denilebilir.

4.3.2 Türkiye’de Çay

Çayın ülkemize 1600’lü yıllarda, kahveden daha sonra girdiği bilinmektedir. Ancak kısa sürede kahveden daha fazla talep görmüş ve aranır duruma gelmiştir. İthal yolu ile gelen çayın dışa bağımlılık özelliğini aşabilmek amacı ile, yurt içinde çay üretiminin yolları araştırılmaya başlanılmıştır. Çin’den getirilen çay fidanları en uygun yer olarak kabul edilen Bursa’da kültüre alınmış, fakat başarılı olunamamıştır. Çay fidanı Bursa’da yetişmiyor gerekçesi ile, çay tohumundan çay yetiştirilmesine yönelinmiştir. Bu amaçla, 1888 yılında Japonya’dan çay tohumu getirilmiş ve yine Bursa yöresine ekilmiştir. Çay fidanında olduğu gibi, ilk çay tohumu ekilişinde de üretim gerçekleştirilememiştir.

1917 yılında, Batum’un Osmanlılara geri verilmesi ile, Batum’a gelen Türk heyetinde bulunan Halkalı Ziraat Mektebi Müdür Vekili Prof. Dr. Ali Rıza Erten, çay yetiştirilmesi için bölgenin son derece uygun olduğu şeklinde rapor vermiştir. Böylelikle çay tarımının Batum’dan Trabzon’a kadar olan alan üzerinde yapılabileceği anlaşılmıştır. Araya Birinci Dünya Savaşı’nın girmesi, bu bölgede çay tarımının denenmesini engellemiştir. Ancak 1920 yılında Rize’de çay yetiştirilmesi hususunda bir kanun teklifi verilmiş, kanun teklifi Türkiye Büyük Millet Meclisi’nde kabul edilerek, uygulama yürürlüğe girmiştir. 1924 yılında Ziraat Umum Müfettişi Zihni Derin, Rize’de çay üretiminin başlatılması ile görevlendirilmiştir. 1940 yılında çıkartılan yasa ile çay üretimi devlet kontrolü altına alınmış, Sarp sınırı ile Trabzon Araklı Deresi arası, çay üretim bölgesi olarak ilan edilmiştir. 1942 yılında ise çay ithali ve ticaretine devlet tekeli getirilmiş ve bu görev TEKEL Genel Müdürlüğü sorumluluğuna verilmiştir. Yaş çay yaprağından kuru çay imal etmek amacı ile ilk fabrika 1947 yılında Rize’de açılmıştır. 1971 yılında Çay Kurumu Genel Müdürlüğü kurulmuş ve TEKEL elinde bulunan çay üretim ve pazarlaması tekeli bu kuruma

devretmiştir. 1984 yılına gelindiğinde ise, çayda devlet tekeli kaldırılmıştır. Çayda serbest piyasa ekonomisine geçilmesi sonucunda bir çok özel çay fabrikası kurulmuştur.

Çay tarım alanlarının kurulmaya başlandığı ilk yıllarda, yaş çay yaprağı üretimini teşvik amacı ile, yaprak alımlarında yüksek fiyat politikası uygulanmıştır. Yaş çay yaprağı üreticilerinin üretmekte oldukları ürünlerin tümü, 1939 yılından 1980 yılına kadar, devlet tarafından satın alınmıştır. Satın alınan yapraklar, çay fabrikaları kapasiteleri ölçüsünde kaldığında işlenmiş, çay fabrikalarının işleme kapasiteleri üzerine çıktığında ise imha edilmiştir. Bu duruma engel olmak amacı ile 1980 yılında alınan bir karar ile, üretilen tüm yaş çay yaprağı alımları işlemine son verilmiş ve 10/dak./gün hesabı üzerinden yaş çay yaprağı alımlarına geçilmiştir. Bu sınırlama, 1992 yılına kadar devam etmiştir. 1992 yılında sınırlama uygulaması kaldırılmış ve üretilen tüm yaş çay yapraklarının alımına başlanılmıştır. Ve bu tarihten sonra herhangi bir yaş çay yaprağı imhası işlemine de gidilmemiştir [8].

4.4 ÇAY ÜRETİMİ

4.4.1 Dünya Çay Tarım Alanları

Dünya’da çay tarımı için elverişli olan kuşak, kuzey yarımkürede 42. Paralel, güney yarımkürede ise 24. Paralel daireleri arasında yer almaktadır. Çay yetiştirmeye elverişli olan kuşak bu kadar geniş gibi gözükmesine rağmen, çay tarımı yapılabilecek alanlar bu kuşak içerisinde belirli yerlere lokalize olmuştur. Bu enlem dereceleri arasında çay tarımının yapıldığı ülkeler; Asya ülkeleri grubu, Afrika ülkeleri grubu ve Latin Amerika ülkeleri grubu içerisinde yer almaktadır.

Özellikle Asya’da, Himalaya dağlarının güney etekleri, Assam bölgesi, Güney Çin ve Tayvan, Japonya, Vietnam, Hindistan, Sri Lanka, Cava, Hazar denizinin güneyi ve Türkiye; Afrika’da özellikle, Kenya ve Malavi başta olmak üzere Güneydoğu Afrika ülkeleri ile Güney Amerika’da belirli bölgelerde çay tarımı yapılmaktadır.

Ülkemizde Doğu Karadeniz kıyılarında; Rize, Ordu, Giresun, Trabzon ve Artvin illerinde çay yetiştirilmektedir. Doğuda Gürcistan sınırından başlayarak batıda Trabzon ilinin Araklı ilçesine kadar uzanan alan, Türkiye’de çay yetiştirilmesi bakımından en elverişli ve birinci derecede verimli çay üretim alanlarını oluşturmaktadır. Doğuda Araklı ilçesinden batıda Ordu ilinin Fatsa ilçesine kadar uzanan bölge ise ikinci derecede verimli çay üretim alanlarını oluşturmaktadır [9].

4.4.2 Kuru Çay Üretimi

Yaş çay yapraklarından yapılacak olan sulu ekstraktların içilebilecek özellikleri yoktur. Bu nedenle, yaş çay yapraklarının kuru çaya işlenmesi gerekmektedir.

Günümüzde, çay bitkisinin genç sürgünlerindeki körpe yaprakların değişik yöntemler ile işlenmesi sonucunda siyah, yeşil, oolong ve instant (öz) çaylar elde edilmekte ve bunlar sıcak, soğuk, sade veya diğer gıda maddeleri ile karıştırılarak içilmektedir.

Dünya kuru çay üretiminin yaklaşık %90’ı siyah çay olarak tüketilmektedir. Geriye kalan %10’u ise yeşil, oolong ve öz çaylar oluşturmaktadır [8]. Tablo 4.1’de ülkemizde çay üretimi ile ilgili temel göstergeler verilmektedir.

Tablo 4.1. Türkiye’de çay üretimi ile ilgili temel göstergeler [10]

YIL	Çay yetiştirilen Alan (Hektar)	Yaş çay yaprağı üretimi (Ton)	Kuru çay üretimi (Ton)
1990	90 575	608 440	122 754
1991	88 639	682 858	136 887
1992	89 345	724 383	144 025
1993	89 330	578 500	117 099
1994	76 791	654 000	134 356
1995	76 609	523 465	102 713
1996	76 743	600 000	114 540

4.4.2.1 Siyah çay üretimi

Siyah çay, yaş çay yapraklarının hasattan sonra fermentasyon işlemine tabi tutulmaları sonucu elde edilir. Çay yaprakları hasattan sonra kıvrılır. Böylelikle yapraklarda bulunan hücreler arasındaki ilişki kesilerek, enzimatik reaksiyonlar başlatılmış olur. Bu reaksiyonlar ile yaprakların siyah renk alması ve tipik bir tada sahip olmaları sağlanır. Siyah çay başlıca özelliklerini (burukluk, parlaklık, aroma vb.) fermentasyon süresince kazanır.

Yaş çay yapraklarının siyah çaya işlenmesinde çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Dünya üzerinde en fazla siyah çay üreten ülke Hindistan'dır. Dünyanın hemen hemen bütün ülkelerinde ise siyah çay yoğun bir biçimde tüketilmektedir [8,9].

4.4.2.2 Yeşil çay üretimi

Kuru çay özelliğinde olmasına karşın, yaş çay yapraklarından farklı teknolojik yöntemlerle elde edilen yeşil çay, siyah çaya göre çok daha az üretilmektedir. Siyah çaydan daha ekşi bir tada sahip olan yeşil çay, genellikle Güney ve Güney Doğu Asya Bölgesi'nde tüketilmektedir.

Yeşil çayın işlenmesi de siyah çaydan farklıdır. Yeşil çay, yaş çay yapraklarının hasattan sonra, kısa bir süre yüksek sıcaklıkta şok soldurmaya sokulması ve yapraklardaki enzimlerin inaktif hale getirilmesi sonucunda, fermentasyonun ortadan kaldırılması yolu ile elde edilir.

Kendi eksenini etrafında dönen şok soldurma cihazına 15-20 saniye sıcak su buharı verilerek, çay yapraklarındaki polifenol oksidaz dahil, öteki tüm enzimler inaktif hale getirilirken, yaprakların yeşil rengi korunmaktadır. Şok soldurmadan sonra vantilatörlerle soğutulan çay yaprakları, sıcak hava üflenerek ve içerisinde istenilen biçimde kıvrımayı sağlayabilen bir düzenleme bulunan ve özel olarak geliştirilmiş tahta kutulara konulur. Tahta kutularda 55 dakika kadar tutulan çay yapraklarının nem oranları %50'ye düşürülür. Daha sonra 10 dakika basınçlı kıvrıma alınan çay yaprakları, 20 dakika süre ile de dönüşümlü olarak kurutulurlar. Sonuç olarak, çay yapraklarının nem oranları %30'a düşürülür ve alttan ısıtılmalı bir

kıvırma makinasında 35 dakika kadar bir süre de son bir kıvırmaya tabi tutulurlar. Bu kıvırmada, yapraklardaki nem oranı %3-4 oluncaya kadar ve 65°C ısıda kurutmaya devam edilir.

Dünya’da en çok yeşil çay üreten ülke Çin Halk Cumhuriyetidir. Türkiye’de yeşil çay üretimi kısa bir zaman için Çay Kurumu Arhavi Çay Fabrikasında işleme alınmış ve yeşil çay üretimine geçilmiştir. Fakat, iç piyasada yeterli talebi görmemesi ve ihracatı yapılamaması nedeni ile, 1986 yılında başlayan üretime 1990 yılında son verilmiştir. Bugün için, ülkemizde yeşil çay üretimi yapılmamaktadır.

Yeşil çay ile siyah çayın besin değerleri karşılaştırıldığında, yeşil çayın siyah çaya göre daha üstün değerler taşıdığı görülmektedir. Yeşil çay, siyah çaydan 10 kat daha fazla C vitamini içerir. Siyah çay üretiminde, fermantasyon işlemi sırasında C vitamini oksitlenmektedir. Yeşil çayda B₁ ve B₂ vitaminleri de bulunmaktadır.

Yeşil çay üretiminde, yaş çay fermantasyon işlemine tutulmadığından polifenoller (kateşinler) oksitlenmemekte ve antioksidan özelliği gösterdiği bilinen bileşikler halinde bulunmaktadır.

4.4.2.3 Oolong çay üretimi

Çin ve Formoza’da üretilen oolong çayın dünya çay ticareti içerisinde önemli bir yeri bulunmamaktadır. Yeşil çayın fermantasyon yapılmadan işlenmesine karşın, oolong çay az fermantasyona tabi tutulduktan sonra işlenmektedir.

Bu çay, Che-sima adı verilen özel bir çay bitkisinden elde edilmektedir. Bu bitkinin koyu yeşil mavimsi bir rengi ve çok hoş bir kokusu bulunmaktadır. İçim özelliği bakımından, siyah çay ile yeşil çay arasında kabul edilmektedir.

Oolong çay üretimine, az soldurulmuş çay yapraklarının hafif şekilde kıvrılması ve kısmi bir fermantasyona tabi tutulması ile başlanır. Yapraklar üzerine sıcaklık verilerek, enzim faaliyeti durdurulur. Çaya iyi bir görünüm kazandırılması amacı ile, yapraklara kuvvetli bir kıvrmanın ardından, yüksek sıcaklık verilir. Daha sonra da son kurutma ile işlem tamamlanır.

4.4.2.4 Öz çay (instant tea) üretimi

Öz çayın işlenmesinde uygulanan yöntemler gizli tutulmakta ve üretimi için özel patentleri bulunmaktadır. Öz çayın işlenmesindeki temel prensip, siyah veya yeşil çaydan elde edilen ekstraktı konsantre hale getirip kurutmak ve parçalayarak toz haline getirmektir [8].

4.4.3 Kuru Çay Üretiminde Kullanılan Teknolojik Sistemler

Yaş çay yaprağının içilebilecek bir gıda maddesi haline gelebilmesi için, belirli teknolojik işlemlerden geçmesi gereği vardır. Kuru çayı işlemede takip edilecek olan tekniklerin belirlenmesinde birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemleri belirlemekte, elde edilecek ürünün içim özellikleri büyük ölçüde etkili olmaktadır. Üretim sistemleri ve bu sistemlerin kombinasyonları, yaş çay yaprağının özelliğine, bölgesel kıstaslara, tüketici talebine ve pazar şartlarına göre planlanmaktadır. Dünya’da mevcut ve uygulanmakta olan siyah kuru çay üretim teknolojileri, aşağıda verilen sistemler ile gerçekleştirilmektedir.

- a. Orthodox çay üretim sistemi
- b. C.T.C. (Ezme-Parçalama-Bükme) çay üretim sistemi
- c. Rotervan çay üretim sistemi
- d. Legg-cut (Kesme) çay üretim sistemi
- e. Trituratör çay üretim sistemi

Yukarıda sıralanan sistemlerden Orthodox, C.T.C. ve Rotervan çay üretim sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle Orthodox çay üretim sisteminin fazla zaman alması ve işlemdeki kademe değişikliklerinde bazı güçlüklerin bulunması, daha kısa süreli ve daha basit C.T.C. ve Rotervan çay üretim sistemlerinin geliştirilmesini sağlamıştır.

4.4.3.1 Orthodox çay üretim sistemi

Dünya'nın ilk kuru çay üretim sisteminin makineleştirilmiş haline, Orthodox sistemi denilmektedir. Günümüzde çay imalatçıları, çay imalatında en kaliteli çay üretim yönteminin Orthodox sistemi ile mümkün olabileceğini belirtmektedirler. Orthodox sistemi ile kuru çay elde edilmesinde takip edilmesi gereken beş temel bölüm vardır.

- a. Soldurma
- b. Kıvrırma
- c. Fermantasyon
- d. Kurutma
- e. Sınıflandırma

Yaş çay yapraklarında bulunan %75-80 oranlarındaki suyun, %60-65 düzeyine indirilmesi işlemine soldurma denilmektedir. Soldurulmuş yaş çay yapraklarında hücre özsuyu oranının azalması sonucunda, yaprağın elastikiyet kabiliyeti artmakta ve kıvrırma daha kolay bir şekilde gerçekleşmektedir.

Soldurma iki şekilde yapılabilir; doğal ve suni soldurma. Doğal yoldan yapılan soldurmada, yaş çay yaprakları serilerek, bir gün hava akımında tutulurlar. Suni soldurma işlemi ise, içerisine vantilatör ile sıcak hava basılan "traf" adı verilen bir tünelde gerçekleştirilir. Soldurma sırasında yapraklarda bazı kimyasal olaylar meydana gelmektedir. Karbonhidrat, kafein ve amino asit miktarları artmakta, polifenol oksidaz aktivitesi yükselmektedir. Amino asitlerin artması, fermantasyon esnasında uçucu aroma maddelerinin çoğalmasına neden olmaktadır [11].

Kıvrırmada gerçek amaç, solmuş bulunan çay yaprağı vakuollerinde bulunan polifenollerini stoplazma içinde yayılmış olan plastidlere geçirmek ve oksidasyona hazırlamaktır. Bir diğer anlamı ile, hücre içinde bulunan özsuyun dışarıya çıkartılması ve kıvrılmış olan yapraklara bulaştırılması işlemidir.

Kıvrırma makinası hareketli iki parçadan oluşmaktadır. Bu iki parçanın biri 117 cm çapında, kabartma dişli ve yuvarlak bir tabladır. Tablanın üzerinde olan silindirik şeklindeki hazne, 300-350 kg solmuş yaprak taşıyan bir kazan biçimindedir. Soldurulmuş yapraklar bu silindirden yavaş yavaş tabla üzerine dökülerek, tabla ve

silindirlerin devir hareketleriyle yaprakların kıvrılmaları gerçekleştirilir. Kıvrılmış yapraklar eleklerde elenir ve elek altına geçen yapraklar fermentasyona, elek üzerinde kalan yapraklar tekrar kıvrılmaya gönderilir. Her kıvrırma sonunda elek altına geçen ve fermentasyona gönderilen yapraklar içinde, en kaliteli yaprakları birinci elek altından alınan yapraklar meydana getirir. Kalite ölçüsü, yaprakların alınmış olduğu kıvrırma sayısına göre düşüş gösterir.

İyi bir kıvrırma yapılabilmesi için, kıvrırmanın yapıldığı yerdeki ısının 29-30°C'in, nemin %90'ın üzerinde olması ve havalandırmanın çok iyi yapılması gereği vardır. Ayrıca kıvrırma makinaları her boşaltılıştta temizlenmelidir.

Soldurulmuş ve kıvrılmış olan yaş çay yapraklarındaki kateşinlerin (polifenollerin) enzimik ve kimyasal reaksiyonlarla yeni bileşimler meydana getirmesi işlemine, fermentasyon denir. Kıvrırma işlemi sırasında, hücre özsuu içinde erimiş halde bulunan bileşimlerin basınçla dışarıya çıkartılması ile fermentasyon başlar. Fakat, gerek kıvrırma dönemindeki zaman, gerekse mevcut ısı fermentasyonun tamamlanabilmesi için yeterli olmaz. Bu nedenle, kıvrılmış yapraklar, ayrı bir yerde, fermentasyonun tamamlanabilmesi için gerekli bulunan şartlarda bekletilmeye alınır. Enzimlerin tam faaliyete geçebilmesi için, ısının 26-28°C arasında ve bağıl nemin %85-95 arasında olması gereği vardır. Isı ve nemin tüm yapraklara ulaşabilmesi için, yaprakların sık sık karıştırılması gerekir. Fermentasyon süresinin de fermentasyona etkisi vardır. Çayın kalitesi ve renk parlaklığı bakımından, fermentasyon süresinin üçbuçuk saat ile sınırlanması gerekmektedir. Fermante olan çay yapraklarında, renk bakır rengine dönüşür ve çay kalitesine olumlu etkileri olan aroma maddeleri meydana gelir.

Fermentasyon faaliyetini düzenleyen enzimlerden polifenol oksidaz enzimi, bitkilerde ve insanlarda geniş ölçüde dağılmış bulunan bir protein taşıyıcının bakır ile birleşerek meydana getirdiği bileşiktir. Bu bileşik, hava ile temasa geçtiğinde, havadaki oksijeni alır ve alınan bu oksijen, kıvrırma işlemi sırasında çıkan hücre suyundaki polifenoller (kateşinler) ile birleşerek, yeni kompleks bileşikler meydana getirir.

Kıvrırma işleminde elekten ilk geçirilen yapraklar çabuk, elekten en son geçen yapraklar da geç fermante olurlar. Geç fermante olan yaprakların deminin koyu olmasına karşın, dem içindeki kaliteli maddeler az bulunur. Bu nedenle her çeşit

yaprağın aynı zaman ve şartlar içerisinde fermentasyona tabi tutulması doğru değildir.

Fermentasyonunu tamamlayan çay yapraklarında enzim faaliyetini durdurmak ve çay yapraklarını dayanıklı hale getirmek için, yüksek sıcaklıkta, kısa süreli kurutma işlemi uygulanır. Enzimlerin faaliyetlerini durdurabilmek için 70-80°C ısı gerekmektedir. Kurutulan çay yapraklarındaki su oranının %4'den fazla olmaması istenir. Bu nedenle fırından çıkan havada ısının 52°C olması, uygun olarak kabul edilmektedir.

Çay yapraklarını kurutmak için, kurutma rafları kullanılır. Yapraklardaki suyun hızlı bir şekilde uçması ve yaprak iç kısımlarının nemli kalmaması için, yaprakların değişik ısı tabakalarında kurutulması yoluna gidilir ve fırınlar üst üste altı katman şeklinde düzenlenir.

Kuru çaylar, irilik, renk ve kalite ayrımına tabi tutularak sınıflandırılırlar. Bu işlem çayların değerlerine ve pazar kıymetlerine göre ayrılması şeklindedir. Çaylar öncelikle eleklerden geçirilir ve iriliklerine göre ayrılırlar. Daha sonra ise, kalite ayarlamaları için çeşitli harmanlama modelleri uygulanır. Gerektiğinde çaya suni kokular verilerek, talebi genişletme yollarına da gidilmektedir.

4.4.3.2 C.T.C. çay üretim sistemi

C.T.C. sistemi, Orthodox çay üretim sisteminden sonra geliştirilen ikinci sistemdir. Sistemin uygulanmasında, yaş çay yaprakları parçalanmakta, ezilmekte ve kıvırmaya alınmaktadır. Bu üç işlemi tek bir makina aynı anda yapmaktadır.

C.T.C. sistemi hareketli iki yatay valstan oluşmaktadır. Üst üste bulunan valslar, zıt yönlerde dönerek çalışmaktadır. Valsların dönme hızları birbirlerinden farklıdır. Yaş çay yaprakları, bu valsların arasında ezilmekte, parçalanmakta ve kıvrılmaktadır.

Bu sistem, enerji, işçilik ve zaman değerleri açısından, Orthodox sistemine göre çok daha avantajlıdır.

4.4.3.3 Rotervan ay üretim sistemi

Rotervan ay üretim sisteminin çalışma şekli, et kıyma makinasının çalışma şekline benzemektedir. Rotervan, silindir şeklindeki bir gövde içine yerleştirilen döner bir şavttan meydana gelmektedir. Silindir içerisinde, şavta karşı gelecek sabit parmaklar bulunmaktadır.

Silindir içine konulan yaş çay yaprakları, şavtın sonsuz dönme özelliğinden faydalanılarak, silindir içindeki sabit parmaklar arasında sıkıştırılıp, ezilmektedir.

Rotervan makinalar genellikle kaba çay yapraklarının işlenmesinde kullanılır. Bu sistemde, Orthodox ve C.T.C.'ye göre daha düşük kaliteli çay elde edilmektedir.

Rotervan sisteminin diğerk sistemler ile kombine edilerek kullanılması gerekmektedir [8].

4.5 ÇAYIN KİMYASAL YAPISI

Yaş ay yaprağının kimyasal yapısını oluşturan bileşikler, çayın içecek özelliklerinin oluşmasında etkilidirler. Değışik ülkelerde yetiştirilen yaş çay yapraklarının kimyasal yapıları önemli farklılıklar göstermez ve genel olarak aynı değerkler içinde kabul edilebilirler. Tablo 4.2'de çay sürgünlerinin kimyasal bileşimi verilmiştir.

Tablo 4.2. Çay sürgünlerinin kimyasal bileşimi (% kuru ağırlık) [12].

Su İçeriği: %75-78

Kuru Madde İçeriği: %22-25

Organik Bileşikler

Polifenoller (%25-35)

Proteinler (%20-30)

Serbest Amino Asitler (%1-4)

Kafein (%3-5)

Şekerler (%20-25)

Organik Asitler ($\leq$ %3)

Yağ ($\leq$ %8)

Pigmentler ($\leq$ %1)

Aroma Maddeleri (%0.005-0.1)

Vitaminler (%0.6-1)

Mineraller

Suda çözülen (%2-4)

Suda çözülmeyen (%1.5-3)

1. Polifenoller:

Polifenoller, çay sürgünlerinin toplam kuru ağırlığının %25-35'ini oluşturmaktadırlar. Çay içerisinde polifenoller birbirinden farklı bileşiklerden oluşmuş kompleks bir karışım özelliği taşımaktadırlar. Bu karışım içerisinde flavanoller, flavonol ve flavonol glikosidler, flavonlar ve fenolik asitler bulunmaktadır. Tablo 4.3'de çay sürgünlerinin polifenol içeriği verilmiştir.

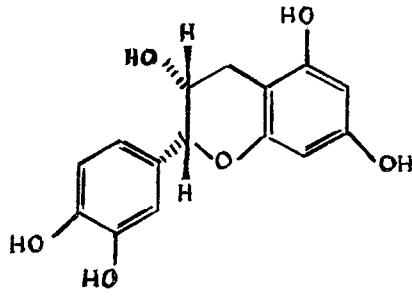
Tablo 4.3. Çay sürgünlerinin polifenol içeriği [12]

BİLEŞİKLER	gr/ 100 gr kuru ağırlık
FLAVANOLLER	
(-) Epikateşin	1-3
(-) Epikateşin gallat	3-6
(-) Epikateşin digallat	-*
(-) Epigallokateşin	3-6
(-) Epigallokateşin gallat	9-13
(-) Epigallokateşin digallat	-
(+) Kateşin	1-2
(+) Gallokateşin	3-4
FLAVONOL VE FLAVONOL GLİKOSİDLER	
Kuersitin	-
Kaempferol	-
FLAVONLAR	
Viteksin	-
Lökoantosiyeninler	2-3
FENOLİK ASİTLER	
Gallik asit	-
Klorojenik asit	-
TOPLAM POLİFENOL	25-35

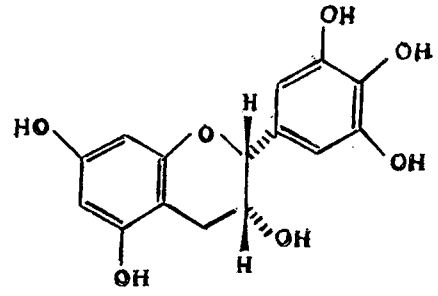
* Veri bulunamamıştır

Şekil 4.1’de çayda bulunan polifenolik bileşiklerden kateşinlerin yapısal formülleri verilmiştir.

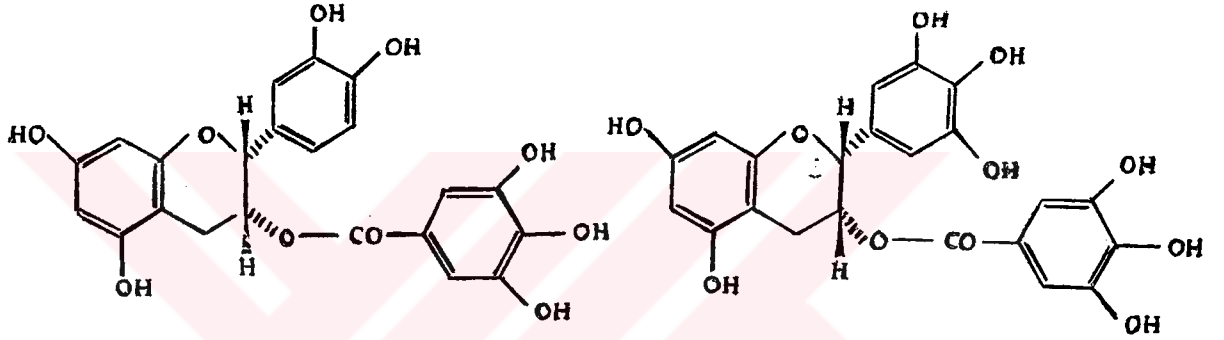
Polifenollerin büyük bir kısmını flavanoller yani kateşinler oluşturmaktadır. Kateşin fraksiyonunun yaklaşık % 80’ini ise üç çeşit kateşin, (-) Epikateşin gallat, (-) Epigallokateşin ve (-) Epigallokateşin gallat oluşturmaktadır [11].



Epikateşin



Epigallokateşin

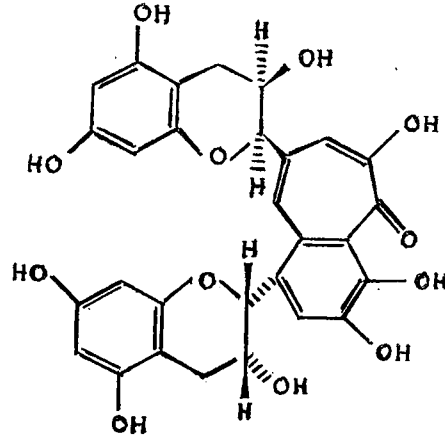


Epikateşin Gallat

Epigallokateşin Gallat

Şekil 4.1. Bazı Önemli Kateşinlerin Kimyasal Formülleri [13]

Çay yapraklarının siyah çaya işlenmesi esnasında renksiz kateşinlerin yaklaşık %90-95'i polifenol oksidaz enziminin etkisiyle enzimatik oksidasyona uğrayıp, renkli polimerlere dönüşürler. Çay endüstrisinde bu dönüşüm işlemi "fermantasyon" olarak bilinir. Oksidasyonun ilk ürünü, daha sonra renkli polimerlere dönüşecek olan "o-kinon" dur. Polimerler ise sarı renkli tehaflavinler ve kırmızı-kahve renkli teharubiginler'dir. Çayın içecek özelliklerini -renk, tat, koku- tehaflavinler ve teharubiginler belirlemektedir. Siyah çay, işlenmemiş yaprakta bulunan polifenolik bileşiklerin yanı sıra kateşinlerin oksidasyon ürünlerini de içermektedir [11,12]. Şekil 4.2'de tehaflavinin yapısal formülü verilmiştir.



Tehaflavin

Şekil 4.2. Tehaflavinin Yapısal Formülü [13]

Siyah çayın kalitesi üzerinde kateşinlerin, özellikle yukarıda belirtilen üç kateşin çeşidinin büyük etkisi vardır. Farklı bölgelerden yaş çay yapraklarının polifenol içerikleri incelendiğinde, özellikle üç önemli kateşinin miktarlarında farklılıklar bulunmuştur. Tablo 4.4’de Seylon ve Assam bölgelerinden elde edilen yaş çay yapraklarının kateşin konsantrasyonları verilmiştir [11].

Tablo 4.4. Seylon ve Assam Bölgelerinin çay sürgünlerinin kateşin konsantrasyonları (gr/ 100 gr kuru ağırlık)

Kateşinler	Seylon	Assam
(-) Epigallokateşin gallat	10.55	9-13
(-) Epikateşin gallat	2.75	3-6
(-) Epigallokateşin	2.35	3-6
(-) Epikateşin	0.63	1-3
(+) Gallokateşin	0.37	3-4
(+) Kateşin	0.35	1-2

Yüksek oranlarda (-) Epikateşin gallat içeren yaş çay yapraklarının fermentasyonu sonucu, ağırlıklı olarak teharubiginler oluşur, bu da çayın kızıl-kahve bir renk vermesini ve acı bir tad oluşmasını sağlar. Oysa (-) Epigallokateşin gallat'ın yüksek oranlarda bulunduğu yaş çay yapraklarından daha çok tehaflavinler oluşur ve elde edilen siyah çayın, daha açık, sarı-turuncu bir rengi ve buruk bir tadı bulunmaktadır.

Kateşinler çoğunlukla bitkinin körpe kısımlarında yoğun olarak bulunmaktadır. Tablo 4.5'de çay bitkisinin farklı kısımlarındaki kateşin miktarları gösterilmiştir[12]. Toplanan yaprak sayısı çayın kalitesi üzerindeki etkilidir ve tercih edilen toplama, iki yaprak ve tomurcuk olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Çay bitkisinin farklı kısımlarındaki kateşin miktarları [12]

Bitkinin Kısımları	Kateşin miktarı (mg/gr)
Tomurcuk	106.31
Tomurcuk ve 1 yaprak	95.80
Tomurcuk ve 2 yaprak	99.23
Tomurcuk ve 3 yaprak	117.25
Tomurcuk ve 4 yaprak	109.43
Tomurcuk ve 5 yaprak	97.41

2. Kafein:

Kafein (1,3,5-trimetilkisantin), kuru ağırlığın %3-5'ini oluşturmaktadır. Kafein, tehaflavinlerle birlikte çay içeceğinin buruk tadının ve canlılık verici etkisinin oluşmasında rol oynar. Ayrıca çayın uyarıcı fizyolojik etkisi, içerdiği kafeinden ileri gelmektedir. Çay kreması adı verilen ve çay soğutulunca çöken maddelerin oluşmasında da kafein rol oynamaktadır. Krema, kafein, tehaflavin, polisakkarit ve proteinden oluşmuş, çözünmeyen bir komplekstir [12,14]. Kafein çaylarda kalite faktörü olarak kabul edilir ve iyi bir çayın özellikleri arasında yüksek

kafein içeriği de yer alır. Bitkinin körpe kısımları ise daha fazla miktarda kafein içermektedir.

3. Amino Asitler:

Çayda bulunan amino asitlerin belli başlılarını aspartik asit, glutamik asit, glutamin, triyosin ve theanin oluşturmaktadır. Theanin miktarı toplam amino asit bileşiminin %50'sini oluşturmaktadır [12]. Amino asitler, polifenollerle birlikte oksidasyona uğrayıp aldehitleri oluşturmakta ve çayın tat ve kokusuna katkıda bulunmaktadırlar.

4. Karbonhidratlar:

Basit şekerler, çayın aromasının oluşmasında rol alırlar. Fruktoz, glukoz, sakroz, maltoz bunlardan bazılarıdır.

5. Organik Asitler:

Malik, sitrik ve oksalik asitler çayda bulunan organik asitlerdir.  ay yaprağı vakuollerinde kristal olarak bulunan oksalik asit, önemli bir yer tutmaktadır. Yağ asitlerinden ise linolenik asit en önemlisidir. Onu linoleik, palmitik, stearik ve oleik asitler izlemektedir.

6. Klorofil:

 ay bitkisinde klorofil a ve klorofil b bulunmaktadır. Yeşil yapraklardan siyah çayın eldesi esnasında, klorofilaz enziminin de etkisiyle klorofil indirgenir. Oluşan  r nler çayın renginin siyah veya kahverengi olmasında etkin rol oynarlar.

7. Karotenoidler:

Çayda 16'dan fazla karotenoid tespit edilmiştir. Toplam karotenoid fraksiyonunun %90'ını  -karoten oluşturmaktadır. Yaşlı yapraklar, genç yapraklardan daha çok karotenoid içermektedirler [11].

8. Mineraller:

K, P, Mg, Ca, Al, Mn, Cu, Na, Si, Zn, Ba, Cr, Fe ve Pb çayda bulunan minerallerden bazılarıdır. Yaprakların yaşı arttıkça K, P, Na ve Cu miktarları azalmakta, ancak Ca, Mg, Al, Mn, Fe miktarları artmaktadır.

Çay, yüksek oranda florid içermektedir. Floridin ise, dişlerin beneklenmesine ve çürümeye karşı önemli koruyucu etkileri olduğu bilinmektedir [8,12].

9. Uçucu Bileşikler:

Aroma maddeleri olarak da adlandırılan uçucu bileşikler, hidrokarbonlar, asitler, alkoller, esterler, piridinler, aminler ve amidlerden oluşmaktadır.

10. Enzimler:

Polifenol Oksidaz: Kateşinlerin oksidasyonunda görevli, bakır içerikli bir enzimdir.

Peroksidaz: Teharubiginlerin oluşumunda etkilidir.

Peptidaz: Soldurma işlemi sırasında proteinlerin amino asitlere parçalanmasında görevlidir.

Klorofilaz: Klorofilin indirgenmesinde görevlidir.

11. Diğerleri:

Çayda bulunan diğer bileşikler ise, saponin, yağlar, fosfat esterleri ve vitaminlerdir [11].

4.6 ÇAYIN ANTIOKSİDAN ÖZELLİĞİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yağlarda antioksidan kullanımının temel sebebi, serbest radikallerin birikmesini önlemek ve yağların oksidasyon stabilitelerini arttırmaktır. Sahip oldukları serbest hidroksil grupları ile çay kateşinleri, serbest radikal alıcısı gibi davranıp, serbest radikal zincir reaksiyonunu kırarlar. Çok sayıda hidroksil grup taşıyan kateşinlerin etkin antioksidan aktivitesi gösterdikleri ve yapılarında birer

hidroksil grup taşıyan BHA ve BHT'den daha etkili oldukları bulunmuştur. Bu nedenle çay ekstraktları yağların oksidasyonunun önlemede sentetik antioksidanlara bir alternatif olarak kullanılabilirler.

Yeşil çay, fermentasyon işlemine tabi tutulmadığından, polifenollerini okside eden enzimler inaktif hale getirilerek sahip olduğu kateşinleri bozulmadan koruyabilmektedir. Bu nedenle siyah çaydan %90 daha fazla polifenol içeren yeşil çay ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinden bahsetmek mümkündür. Polifenoller, yeşil çayın çözünabilir bileşikler olduklarından, bir bardak yeşil çay içilirken aslında çözünmüş polifenoller içilmektedir.

Hara, yeşil çay kateşinlerinin yenilebilir yağların oksidasyonuna ve hayvan organlarındaki yağların oksidatif bozunmasına karşı güçlü antioksidan aktivitesi gösterdiklerini tespit etmiştir. Kateşinler, tokoferoller ve BHA'nın pek de etkili olmadığı salat yağlarda, güçlü antioksidan aktivitesi göstermişlerdir [15].

Che ve Ho, kateşinlerin, hidroperoksit oluşumunu engelleyici aktivitelerini test etmişler ve antioksidan potansiyellerini şu şekilde sıralamışlardır; epigallokateşin gallat > epikateşin gallat > epigallokateşin > epikateşin.

Wanasundara ve Shahidi ise, çok fazla doymamış yağ asidi içeren balık yağlarının oksidasyonunu, yüksek antioksidan aktivitesine sahip kateşinlerle engellemişlerdir [16].

Torel ve çalışma arkadaşları da dokulardaki lipid peroksidasyonunun kateşinler ile engellenebileceğini ileri sürmüşlerdir [16].

Chen ve çalışma arkadaşları, kanola yağının kullanıldığı hızlandırılmış oksidasyon testlerinde, çay ekstraktlarının antioksidan etkilerini incelemişler ve yağda çözünmesi güç olan çay ekstraktlarının, etanolde çözülerek yağa katılmalarının uygun olacağı sonucuna ulaşmışlardır [17].

Frankel ve çalışma arkadaşları da yeşil çayların farklı yağ sistemlerindeki antioksidan aktivitelerini incelemişlerdir. Yeşil çay ekstraktlarının, mısırözü yağında gerçekleştirilen oksidasyon testlerinde kuvvetli antioksidan özellik gösterdiklerini, buna karşılık mısırözü yağı-su emülsiyon sisteminde prooksidan gibi davrandıklarını bulmuşlardır. Yeşil çay ekstraktları da, diğer hidrofilik antioksidanlar gibi -örneğin C vitamini- yağın sudaki emülsiyonlarında antioksidan aktivitesi göstermemişlerdir. Yeşil çay ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri de, diğer doğal antioksidanlar gibi,

substrat olarak kullanılan yağ sistemlerine bağlıdır ve farklı yağ sistemlerine göre değişen antioksidan aktiviteleri saptanmıştır [18].

Besin maddeleri ile aldığımız doğal antioksidanlardan polifenolik bileşiklerinin lipid oksidasyonunu engelleyerek, ateroskleroz (damar sertliği) ve tromboz (atardamar tıkanıklığı) oluşumunu azaltabilecekleri düşünülmektedir. Ayrıca doğal antioksidan kullanımının koroner kalp yetmezliği ve kanser oluşumu riskini azaltabileceği epidemiyolojik çalışmalarla ortaya konmuştur [17].

Yeşil çayın antioksidan özelliği dışında, sağlık açısından önemli pek çok etkiye sahip olduğu yapılan çalışmalarla ispatlanmaya çalışılmaktadır. Çayın aşağıda sıralanan etkileri üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir [15].

- a. Kanser oluşumunu engelleme
- b. Kolesterol artışını engelleme
- c. Kan basıncını düzenleme
- d. Kan şekeri artışını engelleme
- e. Hipertansiyon oluşumunu engelleme
- f. Çeşitli bakterilere karşı koruyucu özellik gösterme

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 KULLANILAN HAM MADDELER VE ÇALIŞMA YÖNTEMİ

5.1.1 Çayın Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda üç farklı çeşit çay kullanılmıştır. Yaprak olarak kullanılan çaylar, Rize yöresinin haziran 1997 mahsülü yaş çay yapraklarının hiç bir işleme tabi tutulmaksızın, oda sıcaklığında yayılarak kurutulması ile elde edilmiştir. 1997 yılı üretimi paket siyah çay (Rize Turist Çayı) piyasadan, 1990 yılı üretimi paket yeşil çay ise Çay Kurumu'ndan temin edilmiştir.

Çayların bileşimi (nem, kül, azotlu bileşik, ham lif içeriği) standart AOCS (American Oil Chemists Society) yöntemlerine göre belirlenmiştir [19].

Çayların nem içeriği 110°C'da sabit tartıma kadar kurutma ile, kül yüzdesi ise, çayların 600°C'da 2 saat yakılması sonucu elde edilen bakiyeden hesaplanmıştır. Çayların içerdiği azotlu bileşiklerin miktarının belirlenmesinde standart Kjeldahl prosedürü kullanılmıştır. Ham lif içeriği ise, çaylardan kül ve lif dışı tüm komponentlerin 0,25 M H₂SO₄ ve 0,6 M NaOH ile ekstrakte edilmesinden sonra kalan kuru bakiyeden kül miktarının çıkarılması ile belirlenmiştir. Tüm analizler paralel olarak yürütülmüştür.

5.1.2 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ekstraksiyon ve hızlandırılmış oksidasyon testlerinde sırasıyla Carlo Erba markalı metanol, etil asetat, etanol (% 96'lık), kloroform ve asetik asit (% 99.5'luk) kullanılmıştır.

Polifenol içeriğinin tayininde, standart olarak kullanılan kafeik asit Sigma, Folin Ciocalteu fenol reaktifi ise Merck markalıdır.

Hızlandırılmış oksidasyon testlerinde kullanılan sentetik antioksidan BHT ve antioksidan içermeyen ayçiçek yağları Alemdar Kimya A.Ş.'den, soya ve mısırözü yağları ise piyasadan temin edilmiştir.

5.1.3 Çalışma Yöntemi

5.1.3.1 Çaydan antioksidan ekstraksiyonu

Çaydan ekstraksiyon ile antioksidan eldesinde en uygun çözücünün bulunması amacı ile farklı çözücülerle çalışılmıştır. Kullanılan çözücüler: Metanol, su (soğuk ve sıcak), etanol ve etil asetat'dır.

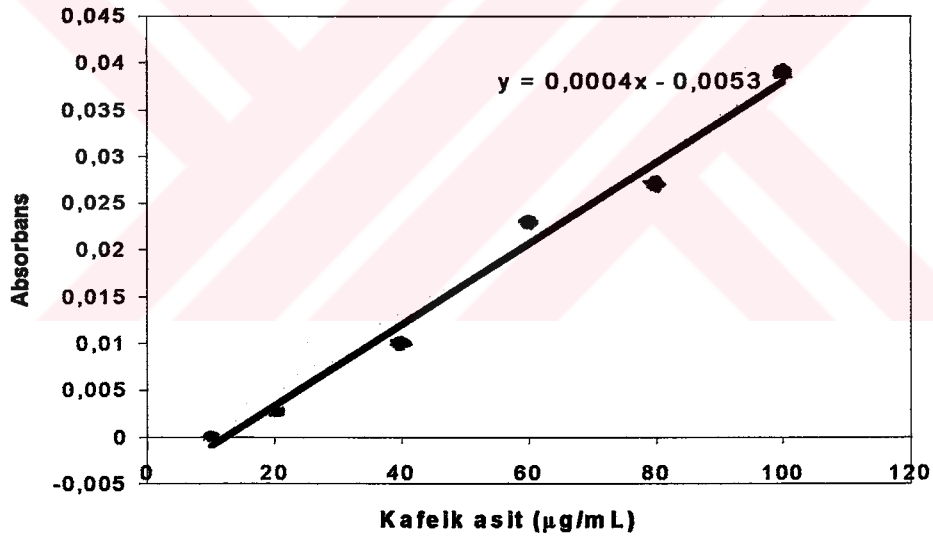
20 gr çay bir behere alınarak üzerine 200 mL çözücü ilave edilmiştir. Karışım bir buçuk saat boyunca karıştırıldıktan sonra süzümüştür. Geride kalan küspe üzerine 100 mL daha çözücü ilave edilerek 30 dak. karıştırılmış ve süzümüştür. Birleştirilen çözücü fazları daha sonra bir döner buharlaştırıcıda vakum altında buharlaştırılmıştır. Çözücü buharlaştırılırken sıcaklığın 40°C'ın üzerine çıkmamasına dikkat edilmiştir. Buharlaştırma işlemi tüm çözücü buharlaştırılmadan kesilerek ekstrakt 100 mL'lik balon jojeye alınmıştır. Bu karışımın 10 mL'lik kısmı, sabit tartımda bir balona alınarak çözücüsü tamamen giderildikten sonra tartılmıştır.

Aynı ekstraksiyon yöntemine göre metanol-su ve etanol-su karışımlarının farklı oranları da çözücü olarak kullanılmıştır.

5.1.3.2 Çay ekstraktlarının toplam polifenol içeriklerinin saptanması

Çay ekstraktlarının toplam polifenol içerikleri AOAC (Association of Official Analytical Chemists) standart metodu (9.110) ile saptanmıştır [20].

Çay ekstraktlarından alınan 1 mL örnek, 100 mL'lik balon jojeye alınarak, üzerine 75 mL distile su, 5 mL Folin-Ciocalteu reaktifi ve 10 mL doymuş sodyum karbonat çözeltisi konulmuştur. Karışım 100 mL'ye su ile tamamlandıktan sonra 1 dakika boyunca çalkalanıp, oda sıcaklığında 30 dakika beklemeye bırakılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden alınan örneklerin spektrofotometrede 760 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Standart eğri, kafeik asitin 0-100µg arasında değişen konsantrasyonları kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 5.1'de kalibrasyon eğrisi verilmiştir.



Şekil 5.1. Kalibrasyon Eğrisi

5.1.3.3 Çay ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinin saptanması

Çay ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinin saptanabilmesi amacı ile hızlandırılmış oksidasyon testleri yapılmış ve AOCS standart yöntemine göre

peroksit değerleri tayin edilmiştir [19]. Tayin edilen peroksit değerlerine göre de oksidasyonun yürüyüşü kontrol edilmiştir.

Hızlandırılmış oksidasyon testlerinde beherlere 100'er gr yağ tartılmıştır. 1. yağ numunesi, hiçbir katkı ilave edilmeden kontrol numunesi olarak tarif edilmiştir. 2. yağ numunesi üzerine ise 0.02 gr sentetik antioksidan, BHT, eklenmiştir. Diğer numunelere de kurutulmuş yeşil çay, paket yeşil çay ve paket siyah çay ekstraktları 200 ppm çözünmüş katı konsantrasyonunu sağlayacak miktarlarda ilave edilerek, iyice karıştırılmışlardır. Tüm numuneler, sıcaklığı ayarlanmış etüve konularak, oksidasyon testlerine başlanılmıştır. Bu numunelerin belirli zamanlarda peroksit sayıları tayin edilerek, oksidasyon reaksiyonunun yürüyüşü kontrol edilmiştir.

Peroksit sayısının tayini için, beklenen peroksit sayısına göre tartılan numne üzerine 10 mL kloroform ilave edilerek, yağ çözülmüştür. Daha sonra üzerine 15 mL asetik asit ve 1mL KI zeltisi konularak, numune 5 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Bu süre sonunda 75 mL distile su ilave edilerek açığa çıkan iyot, ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Bütün numunelerde paralel olarak çalışılmıştır.

1 kg yağdaki oksijenin miliekivalent sayısı olarak tanımlanan peroksit sayısı şu formüle göre hesaplanmaktadır.

$$P.V = [(V \cdot T) / m] \cdot 1000$$

V= Ayarlı Na_2SiO_3 zeltisi hacmi

T= Ayarlı Na_2SiO_3 zeltisi normalitesi

m= Yağ miktarı

5.2 DENEYSEL SONUÇLAR

5.2.1 Çayın Karakterizasyonu

Tablo 5.1’de kurutulmuş yeşil çay, paket yeşil çay ve paket siyah çay bileşimleri verilmiştir

Tablo 5.1. Çayların Bileşimi

	% Bileşim		
	Kurutulmuş Yeşil Çay	Paket Yeşil Çay	Paket Siyah Çay
Nem	8.32	8.41	11.01
Kül	5.07	12.99	12.33
Azotlu Bileşik	1.05	3.25	3.43
Ham Lif	7.12	7.22	7.66

Deney sonuçları ile karşılaştırmak amacı ile, Tablo 5.2’de kalite standartlarında kabul edilen sınır değerleri verilmiştir [9,14].

Tablo 5.2. Çay bileşiminin kalite standartlarında kabul edilen sınır değerleri

Bileşim	Sınırlar %
Nem	8-12
Kül	4-8
Azotlu Bileşik	2-6
Ham Lif	En çok 12

5.2.2 Farklı Çözücülerle Elde Edilen Çay Ekstraktlarının Bileşimlerinin Saptanması

Tablo 5.3’de, kurutulmuş yeşil çay, paket yeşil çay ve paket siyah çaydan sıcak su, soğuk su, metanol, %96’lık etanol ve etil asetat ile aynı koşullarda elde edilen ekstraktların çözünmüş madde içerikleri verilmiştir.

Tablo 5.3. Çay ekstraktlarının çözünmüş madde içerikleri

	Çözünmüş madde miktarı (gr/10 mL)				
	Sıcak Su	Soğuk Su	Metanol	Etanol	Etil Asetat
Kurutulmuş Yeşil Çay	0.1437	0.1285	0.2523	0.0593	0.0064
Paket Yeşil Çay	0.1378	0.1371	0.0460	0.0107	0.0023
Paket Siyah Çay	0.1005	0.1056	0.0361	0.0146	0.0079

Tablo 5.4’de ise Tablo 5.3’de verilen değerlere göre beş farklı çözücünün 1 gram çay numunesinden ekstrakte ettiği madde miktarları verilmiştir.

Tablo 5.4. Çaydan ekstrakte edilen madde miktarları

	Miktar (gr/1 gr kuru çay)				
	Sıcak Su	Soğuk Su	Metanol	Etanol	Etil Asetat
Kurutulmuş Yeşil çay	0.1959	0.1752	0.1376	0.0323	0.0035
Paket Yeşil Çay	0.1881	0.1871	0.0251	0.0058	0.0013
Paket Siyah Çay	0.1412	0.1483	0.0203	0.0082	0.0044

Tablo 5.4 incelendiğinde, ekstraksiyonda kullanılan çözücünün polaritesi arttıkça ekstrakte edilen madde miktarının arttığı görülmektedir. Her üç cins çay

numunesinden en fazla madde su ile ekstrakte edilmiştir. Sıcak ve soğuk suyun ekstrakte ettiği madde miktarları arasında önemli bir fark saptanmamıştır.

Her bir çözücünün farklı çay cinslerinden ekstrakte ettiği madde miktarları karşılaştırıldığında en önemli farklılığı metanolün kurutulmuş yeşil çay ve paket çaydan ekstrakte ettiği görülmektedir. 1 gram kurutulmuş yeşil çaydan ekstrakte olan madde miktarı paket yeşil çayının yaklaşık 6 katı fazla bulunmuştur. Bunun nedeni her iki çay numunesinin hem hazırlanma hem de üretim tarihlerinin çok farklı olması ile açıklanabilir. Paket çay 1990 yılı üretimi olduğu için, polifenolik bileşiklerin geçen süre içinde fermante olarak bileşiminin değişmesi mümkündür.

Farklı çaylardan farklı çözücüler ile elde edilen ekstraktların polifenol içerikleri tayin edildiğinde Tablo 5.5’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 5.5 incelendiğinde her bir çay örneğinden ekstrakte olan polifenollerin miktarının çözücüye bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Paket yeşil çaydan ve paket siyah çaydan ekstrakte edilen polifenol miktarı, çözücü polaritesinin artması ile artarken, kurutulmuş yeşil çaydan en fazla polifenol, su yerine metanol ile elde edilmiştir. Bu farklılık muhtemelen fermantasyon öncesi ve sonrası ekstrakte edilen polifenollerin yapılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.5. Çay numunelerinin polifenol içerikleri

	Miktar (gr/1 gr kuru çay)		
	Sıcak Su	Metanol	Etanol
Kurutulmuş Yeşil Çay	0.0624	0.1199	0.0276
Paket Yeşil Çay	0.0795	0.0236	0.0021
Paket Siyah Çay	0.0326	0.0159	0.0010

Tablo 5.5’de verilen değerler, çay ekstraktlarında çözünen maddenin polifenol içeriğine dönüştürüldüğünde Tablo 5.6’da verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çay ekstraktlarını safiyet yönünden değerlendiren bu tablo incelendiğinde her üç çay örneğinden de polifenol içeriği en yüksek ekstrakt metanol ile ekstraksiyon sonunda elde edilmiştir. Su çaydan daha fazla madde çözmesine rağmen çözünen

maddelerin polifenol içerikleri metanolunki kadar yüksek değildir. Sonuç olarak metanolün çaydaki polifenollerini seçimli olarak çözdüğünü söylemek mümkündür.

Tablo 5.6. Çay ekstraktlarında çözülmüş maddenin polifenol içerikleri

	Miktar (gr/gr çözülmüş madde)		
	Sıcak Su	Metanol	Etanol
Kurutulmuş Yeşil Çay	0.3185	0.8714	0.8545
Paket Yeşil Çay	0.4226	0.9402	0.3621
Paket Siyah Çay	0.2308	0.7832	0.1219

Su çaydan daha fazla miktarda ve metanol de daha seçimli olarak polifenollerini çözdüğüne göre metanol-su karışımlarının sadece metanole göre daha yüksek verimle ve sadece suya göre daha seçimli olarak polifenollerini çözmesi beklenebilir. Bu amaçla paket yeşil çay hacmen %50'ye kadar su içeren metanol-su karışımları ile ekstrakte edilmiş ve ele geçen ekstraktların çözünen madde ve polifenol içerikleri saptanmıştır.

Tablo 5.7'de paket yeşil çaydan metanol-su karışımları ile elde edilen ekstraktların çözülmüş madde içerikleri ve 1'er gram çay numunelerinden ekstrakte edilen madde miktarları verilmiştir.

Tablo 5.7. Paket yeşil çaydan metanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların çözülmüş madde içerikleri ve 1'er gram çaydan ekstrakte edilen madde miktarları

Çözücü	Çözülmüş madde miktarı (gr/10 mL)	Ekstrakte edilen madde miktarı (gr/1 gr kuru çay)
%100 metanol	0.0316	0.0431
%90 metanol-%10 su	0.0766	0.1045
%80 metanol-%20 su	0.1091	0.1489
%70 metanol-%30 su	0.1527	0.2084
%60 metanol-%40 su	0.1958	0.2672
%50 metanol-%50 su	0.1782	0.2432

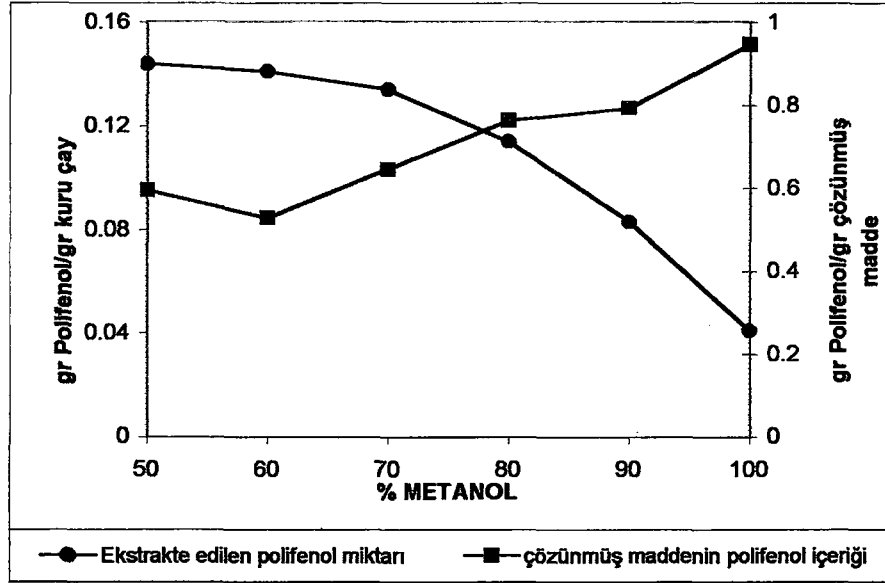
Tablo 5.8’de de paket yeşil çaydan metanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların polifenol içerikleri ve ekstraktlarda çözünmüş maddenin polifenol içerikleri verilmiştir.

Tablo 5.8. Paket yeşil çaydan metanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların polifenol içerikleri

Çözücü	Miktar (gr/1gr kuru çay)	Miktar (gr/gr çözünmüş madde)
%100 metanol	0.0408	0.9466
%90 metanol-%10 su	0.0829	0.7933
%80 metanol-%20 su	0.1136	0.7629
%70 metanol-%30 su	0.1341	0.6435
%60 metanol-%40 su	0.1409	0.5273
%50 metanol-%50 su	0.1443	0.5933

Tablo 5.8’deki 1 gram paket yeşil çaydan ekstrakte edilen polifenollerin miktarları incelendiğinde, metanol-su karışımının su içeriği arttıkça, ekstrakte olan polifenol miktarının arttığı görülmektedir. Ancak ekstrakte olan diğer maddelerin de miktarı arttığı için, ekstraktta çözünen maddelerin polifenol içerikleri doğal olarak azalmıştır.

Şekil 5.2’deki grafikte metanol konsantrasyonuna bağlı olarak 1 gram paket yeşil çaydan ekstrakte olan polifenollerin miktarının değişimi gösterilmiştir. Aynı grafiğe metanol konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraktta çözünen maddenin polifenol içeriğinin değişimi yerleştirildiğinde ekstraksiyondaki verim ve safiyet arasındaki ilişki açıkça görülebilmektedir.



Şekil 5.2. Metanol konsantrasyonuna bağlı olarak 1 gram paket yeşil çaydan ekstrakte olan polifenol miktarının ve ekstraktta çözünmüş maddenin polifenol içeriğinin değişimi

Metanol-su karışımında, miktarı arttıkça ekstrakte olan polifenol miktarının artmasını sağlayan suyun, etanol-su karışımlarında nasıl bir etki göstereceğini anlamak amacı ile aynı işlemler, etanol-su karışımları çözücü olarak kullanılarak tekrarlanılmıştır. Ekstraksiyon sonucu ele geçen ekstraktların çözünmüş madde ve polifenol içerikleri saptanmıştır.

Tablo 5.9'da, paket yeşil çaydan etanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların çözünmüş madde içerikleri verilmiştir.

Tablo 5.9. Paket yeşil çaydan etanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların çözünmüş madde içerikleri ve 1'er gram çaydan ekstrakte edilen madde miktarları

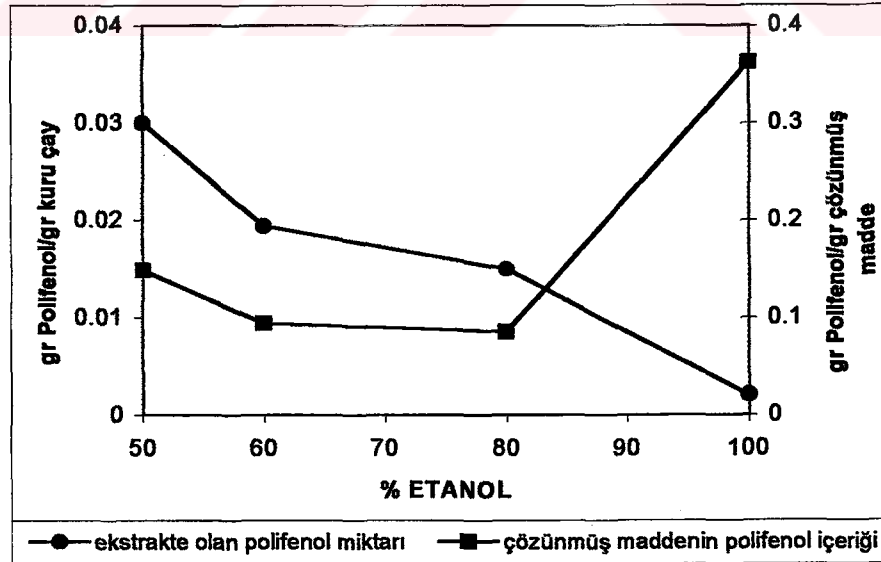
Çözücü	Çözünmüş madde miktarı (gr/10 mL)	Ekstrakte edilen madde miktarı (gr/1 gr kuru çay)
%100 etanol	0.0593	0.0058
%80 etanol-%20 su	0.1287	0.1756
%60 etanol-%40 su	0.1518	0.2072
%50 etanol- %50 su	0.1486	0.2028

Tablo 5.10’da paket yeşil çaydan etanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların polifenol içerikleri verilmiştir. Etanol-su karışımının su içeriği arttıkça ekstrakte olan polifenol miktarının da arttığı görülmektedir. Ancak elde edilen sonuçlar metanol-su karışımlarının ekstrakte ettiği polifenol miktarları ile karşılaştırıldığında, oldukça düşük değerlerde kaldıkları anlaşılmıştır.

Tablo 5.10. Paket yeşil çaydan etanol-su karışımları ile ekstrakte edilen ekstraktların polifenol içerikleri

Çözücü	Miktar (gr/1 gr kuru çay)	Miktar (gr/gr çözünmüş madde)
%100 etanol	0.0021	0.3621
%80 etanol-%20 su	0.0149	0.0848
%60 etanol-%40 su	0.0194	0.0936
%50 etanol-%50 su	0.0300	0.1479

Şekil 5.3’deki grafikte verim ile safiyet arasındaki ilişki görülmektedir.



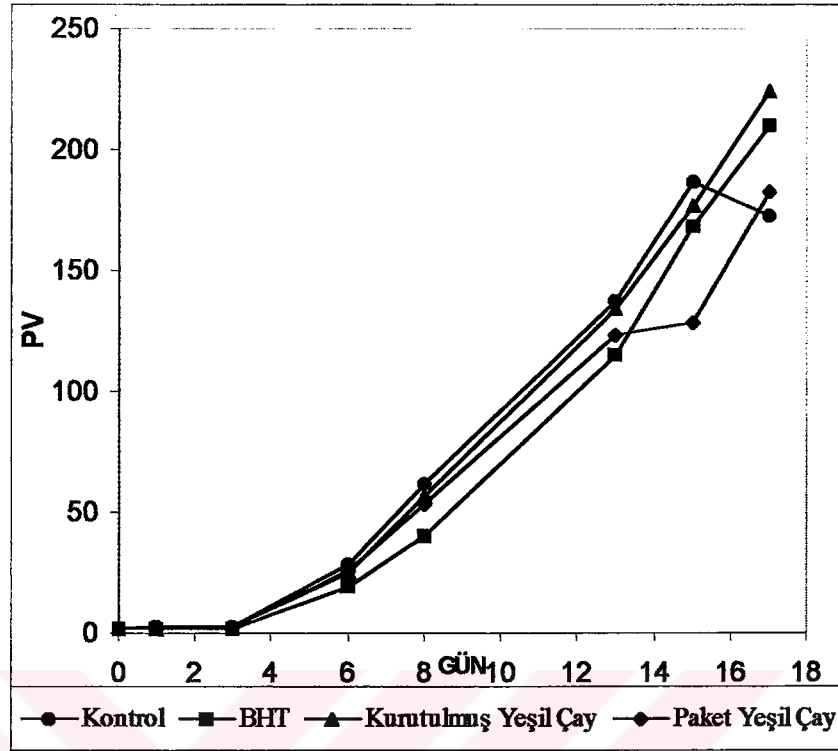
Şekil 5.3. Etanol konsantrasyonuna bağlı olarak 1 gram paket yeşil çaydan ekstrakte olan polifenol miktarının ve ekstraktta çözünmüş maddenin polifenol içeriğinin değişimleri.

5.2.3 Çay Ekstraktlarının Antioksidan Aktivitelerinin Saptanması

Bu amaçla kurutulmuş yeşil çay ve paket yeşil çaydan %100'lük metanol ile ekstrakte edilen ve bileşimleri Tablo 5.3'de verilen ekstraktlar soya yağına ilave edilerek, 60°C'da hızlandırılmış oksidasyon testine tabi tutulmuşlardır. Ekstraktlar, toplam çözünmüş madde miktarı 200 ppm olacak şekilde yağa ilave edilmiş ve oksidasyonun belirli günlerinde ölçülen peroksit sayıları kontrol ve 200 ppm BHT içeren numune ile karşılaştırılmıştır. Tablo 5.11'de bu deney serisine ilişkin sonuçlar ve Şekil 5.4'de de bu sonuçlara göre çizilen grafik yer almıştır.

Tablo 5.11. Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş Soya Yağının, 60°C'daki oksidasyon sonuçları

Zaman (gün)	Peroksit Sayısı			
	Kontrol	BHT	Kurutulmuş Yeşil Çay	Paket Yeşil Çay
0	1.33	1.33	1.33	1.33
1	2.50	1.83	1.51	1.60
3	2.70	2.00	2.51	2.20
6	28.50	19.10	24.80	25.90
8	62.00	40.20	56.90	53.15
13	137.40	115.10	134.40	123.20
15	186.70	168.20	176.70	128.50
17	172.60	210.00	224.00	182.50



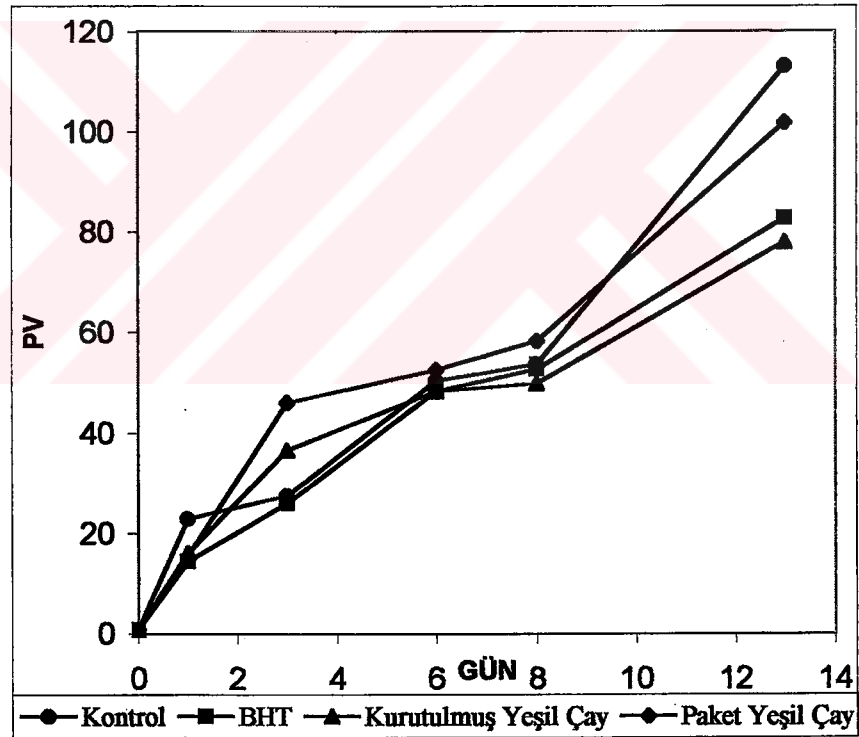
Şekil 5.4. Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş Soya Yağının, 60°C'daki peroksit sayıları değişimi

Tablo 5.11 ve Şekil 5.4 incelendiğinde oksidasyonun başlangıç döneminde, yani ilk 3-4 gün civarında oldukça yavaş ilerlediği, 6. günden itibaren üstel döneme girerek peroksit değerlerinin hızla arttığı görülmektedir. BHT ve çay ekstraktları ilave edilmiş soya yağının peroksit değerleri kontrol numunesine göre daha yavaş artmıştır. Bu da her iki çay ekstraktının bir antioksidan aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir. Çay ekstraktlarına ilişkin sonuçlardan paket yeşil çaydan elde edilen ekstraktın diğerine oranla daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç, paket yeşil çay ekstraktının polifenol içeriğinin daha yüksek olması ile açıklanabilir.

Tablo 5.12 ve Şekil 5.5'de ise 200 ppm çay ekstraktları ilave edilmiş mısırözü yağının 70°C'da yürütülen oksidasyon sonuçları kontrol ve 200 ppm BHT içeren aynı yağın sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu deney serisinde de çay ekstraktlarının BHT kadar mısırözü yağında antioksidan aktivitesi gösterdikleri saptanmıştır.

Tablo 5.12. Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş Mısırözü Yağının 70°C'daki oksidasyon sonuçları

Zaman (gün)	Peroksit Sayısı			
	Kontrol	BHT	Kurutulmuş Yeşil Çay	Paket Yeşil Çay
0	0.81	0.81	0.81	0.81
1	22.80	14.40	16.00	15.40
3	27.50	25.90	36.60	46.00
6	50.20	48.20	48.20	52.50
8	53.60	52.60	49.80	58.20
13	113.10	82.70	78.00	101.80

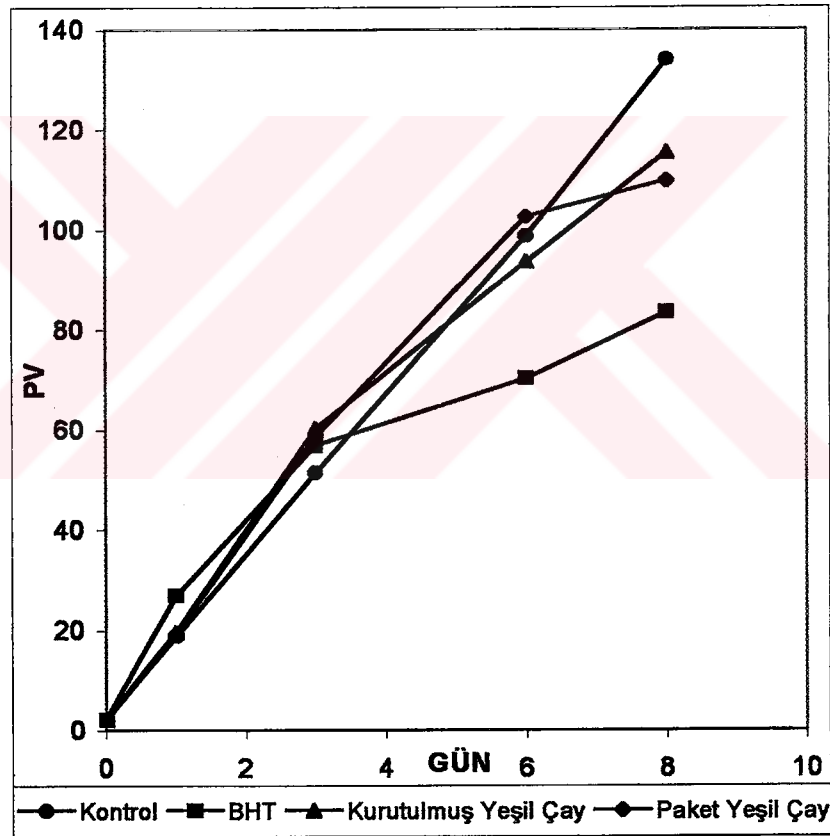


Şekil 5.5. Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş Mısırözü yağının 70°C'daki peroksit sayıları değişimi

Çay ekstraktlarının ayçiçek yağına etkisi 70°C'da yürütülen oksidasyon testi ile incelenmiştir. Bu deneylerinin sonuçları Tablo 5.13 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.13. Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş Ayçiçek Yağının 70°C'daki oksidasyon sonuçları

Zaman (gün)	Peroksit Sayısı			
	Kontrol	BHT	Kurutulmuş Yeşil Çay	Paket Yeşil Çay
0	2.15	2.15	2.15	2.15
1	18.80	26.90	19.60	19.20
3	51.40	56.90	60.20	58.70
6	98.70	70.30	93.50	102.60
8	134.00	83.40	115.40	109.80



Şekil 5.6. Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş Ayçiçek yağının 70°C'daki peroksit sayıları değişimi

Deney sonuçlarının incelenmesi ile, çay ekstraktlarının ayçiçek yağında BHT kadar olmasa bile antioksidan aktivitesi gösterdikleri anlaşılmıştır.

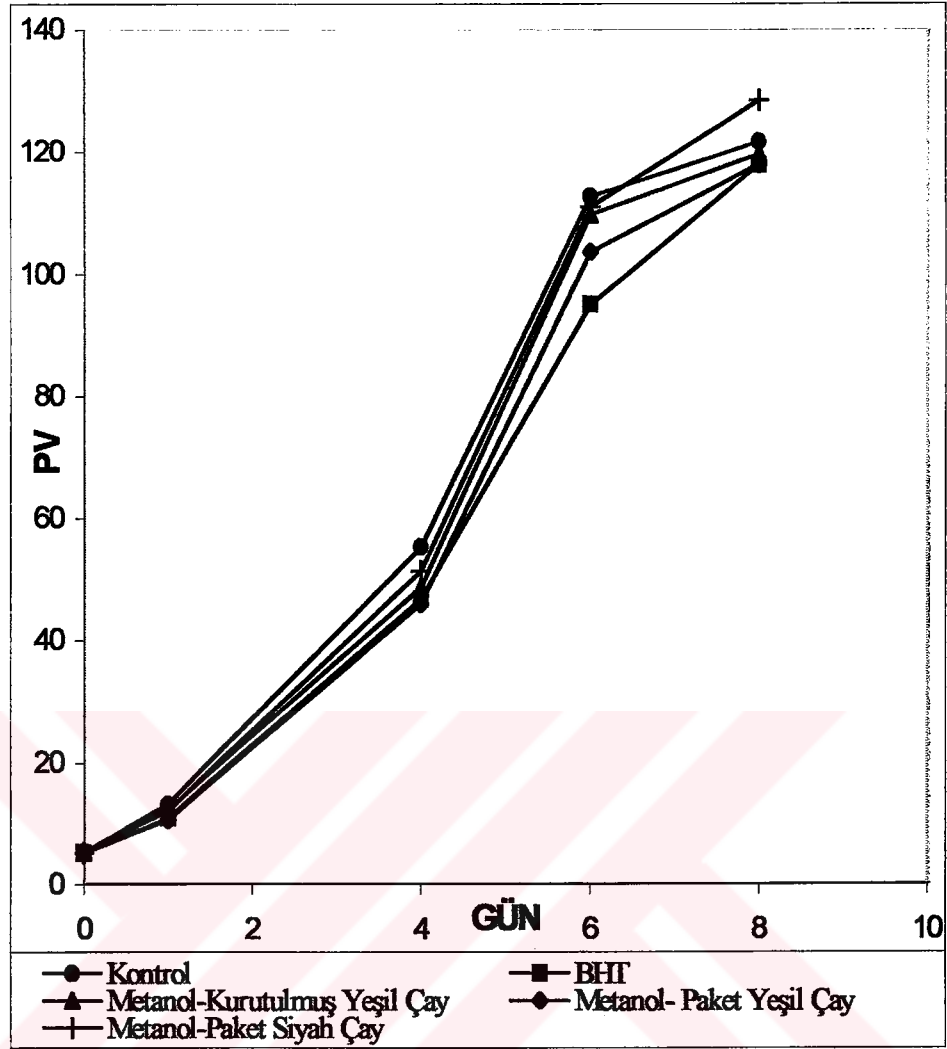
Yapılan literatür çalışmasında, antioksidanların, etanoldeki çözeltileri halinde yağa ilave edildiği durumlarda daha yüksek aktivite gösterdikleri belirlenmiştir [17]. Etanolün çaydan ekstrakte ettiği madde miktarı çok az olduğundan metanol ekstraktlarının metanolü uçurulduktan sonra geride kalanlar etanolde çözülerek yağa ilave edilmişlerdir. Tablo 5.14 ve Şekil 5.7’de 200 ppm çözünmüş madde içerecek şekilde ayçiçek yağına ilave edilen metanol ekstraktlarına ilişkin sonuçlar; Tablo 5.15 ve Şekil 5.8’de ise 200 ppm çözünmüş madde içerecek şekilde etanolde çözülerek ayçiçek yağına ilave edilen çay ekstraktlarına ilişkin sonuçlar verilmiştir.

Tablo 5.14. Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş Ayçiçek Yağının 70°C’deki oksidasyon sonuçları

Zaman (gün)	Peroksit Sayısı				
	Kontrol	BHT	Kurutulmuş Yeşil Çay	Paket Yeşil Çay	Paket Siyah Çay
0	5.16	5.16	5.16	5.16	5.16
1	13.20	10.90	12.30	10.60	12.10
4	55.30	46.70	48.60	46.00	51.40
6	112.60	95.00	109.60	103.60	110.90
8	121.60	117.90	119.60	117.90	128.40

Tablo 5.15. Çayın etanol ekstraktları ilave edilmiş Ayçiçek Yağının 70°C’deki oksidasyon sonuçları

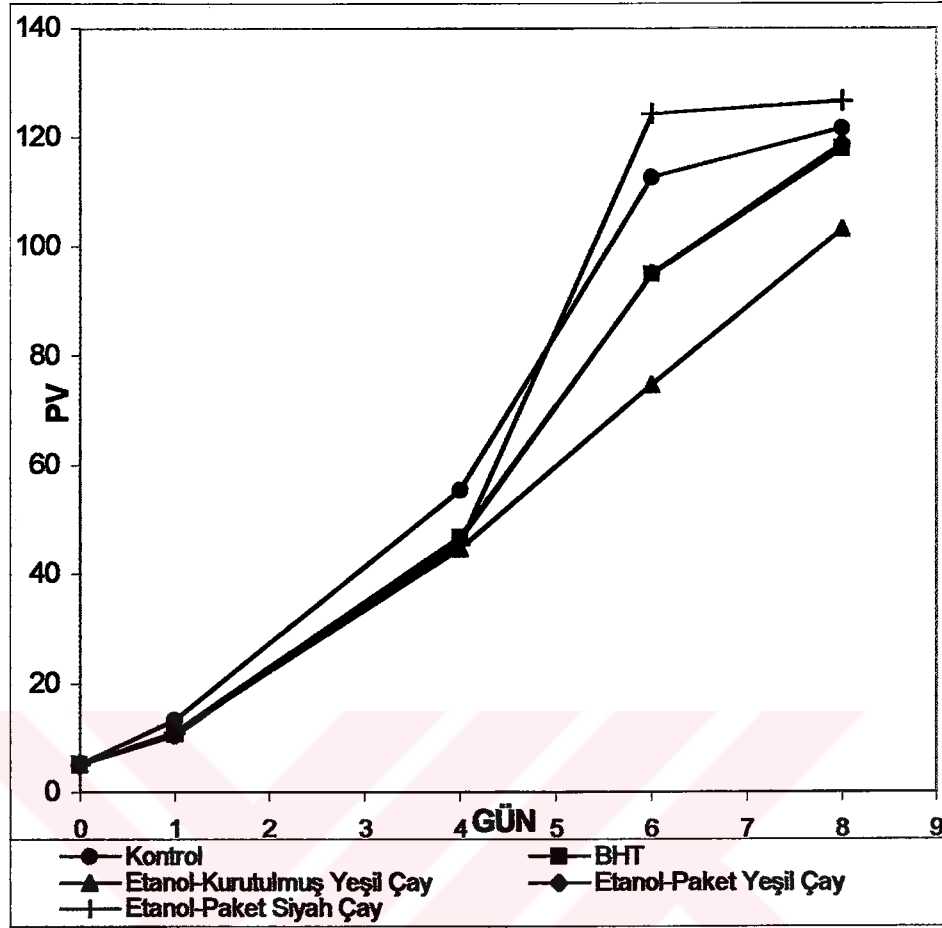
Zaman (gün)	Peroksit Sayısı				
	Kontrol	BHT	Kurutulmuş Yeşil Çay	Paket Yeşil Çay	Paket Siyah Çay
0	5.16	5.16	5.16	5.16	5.16
1	13.20	10.90	10.80	10.40	10.80
4	55.30	46.70	44.70	46.40	45.50
6	112.60	95.00	74.70	95.10	124.30
8	121.60	117.90	103.10	118.90	126.70



Şekil 5.7. Çayın metanol ekstraktları ilave edilmiş Ayçiçek yağının 70°C'daki peroksit sayıları değişimi

Her iki deney serisine ilişkin sonuçlar incelendiğinde, tüm çay ekstraktlarının etanolde çözülerek yağa ilave edildiklerinde daha yüksek bir antioksidan aktivitesi gösterdikleri görülmektedir. Bu durum, etanolün yağda daha iyi çözünmesinden dolayı, antioksidan maddelerin yağda daha homojen dağılmaları ile açıklanabilir.

Bu deneylerde ayrıca paket siyah çaydan elde edilen ekstraktlarda kullanılmış, ancak beklenildiği gibi yeşil çay ekstraktları kadar aktivite gösterememişlerdir.



Şekil 5.8. Çayın etanol ekstraktları ilave edilmiş Ayçiçek yağının 70°C'daki peroksit sayıları değişimi

Deneylerden elde edilen sonuçlar ile önceki çalışmalardan elde edilen sonuçlar arasında paralellik olduğu görülmüştür. Çaydan antioksidan eldesinde uygulanan ekstraksiyon yöntemi genel olarak tüm çalışmalarda benzer özellikler taşımaktadır. Ancak ekstraksiyonda kullanılan çözücülerde bazı farklılıklar göze çarpmaktadır. Önceki bazı çalışmalarda, oksidasyon testlerinde sulu ekstraktların dondurularak kurutulmaları sonucu elde edilen toz ekstraktlar kullanılmıştır [13]. Bazı oksidasyon testlerinde ise doğrudan saf kateşinler kullanılmıştır. Bu faktörlerin tümü çayın antioksidan aktivitesi üzerinde belirleyici rol oynamaktadır.

Frankel ve arkadaşlarının çalışmasında saf kateşinlerin, ekstraktlardan daha yüksek antioksidan aktivitesi gösterdikleri bulunmuştur. Bu sonuç, çayda kateşin dışında bulunan komponentlerin (örneğin kafein) çayın antioksidan aktivitesine

etkilerinin bilinmemesi ile açıklanmıştır[18]. Bu çalışma da dahil olmak üzere yapılan tüm çalışmalarda yeşil çay antioksidan aktivitesi göstermiştir. Ancak siyah çaydan elde edilen ekstraktların aktiviteye sahip olmadıkları belirlenmiştir [13,17].

Oksidasyon testleri sonucu belirlenen aktiviteler arasında farklılıklar görülmüştür. Bu sonucu da şu şekilde açıklamak mümkündür: Doğal antioksidanlar, farklı yağ sistemlerinde farklı aktiviteler göstermektedirler. Çünkü yağa katılırlarken içinde bulundukları fiziksel hal (sıvı ekstrakt, toz vb.), substrat olarak kullanılan yağ, pH ve yağın oksidasyonunu tayin etmede kullanılan metodlar antioksidan aktiviteleri üzerinde belirleyici rol oynamaktadır [18].



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Türk kaynaklı kurutulmuş yeşil, paket yeşil ve paket siyah çaylardan antioksidan eldesinin ve çay ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinin incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara göre öneriler aşağıda belirtilmiştir.

1. Çaylardan antioksidan eldesinde en uygun çözücünün bulunabilmesi amacı ile farklı çözücüler ile çalışılmış ve ekstraksiyonda kullanılan çözücünün polaritesi arttıkça ekstrakte edilen madde miktarının arttığı görülmüştür. Bu durumda her üç cins çay numunesinden de en fazla madde, su ile ekstrakte edilmiştir. Çözücü olarak metanolun kullanılması durumunda, kurutulmuş yeşil çaydan ekstrakte edilen madde miktarı ile paket yeşil çaydan ekstrakte edilen madde miktarı arasında büyük fark olduğu saptanmıştır. Bu durum kurutulmuş yeşil çayın 1997 mahsülü çaylardan hazırlanmasına karşılık, paket yeşil çayın 1990 üretimi olması şeklinde açıklanabilir. Paket yeşil çayın bileşiminin, polifenol bileşiklerinin geçen süre içinde fermante olması nedeni ile, değişmiş olması mümkündür.

2. Çay örneklerinden ekstrakte olan polifenol miktarları çözücüye bağlı olarak değişmiştir. Paket çaylardan ekstrakte edilen polifenol miktarları, çözücü polaritesinin artması ile artmıştır. Ancak kurutulmuş yeşil çaydan en fazla polifenol, su yerine metanol ile elde edilmiştir. Çay ekstraktlarında çözünen maddenin polifenol içerikleri göz önüne alındığında ise, her üç çay numunesinden de polifenol içeriği en yüksek ekstrakt metanol ile ekstraksiyon sonunda elde edilmiştir. Su çaydan daha fazla madde çözmesine rağmen, çözünen maddelerin polifenol içerikleri metanolunki kadar yüksek değildir. Bu durumda metanolun çaydaki polifenolleri seçimli olarak çözdüğünü söylemek mümkündür.

3. Su çaydan daha fazla miktarda ve metanol de daha seçimli olarak polifenolleri çözdüğü için, metanol-su karışımları sadece metanole göre daha yüksek verimle

ve sadece suya göre de daha seçimli olarak polifenollerini çözmüşlerdir. Buna göre çaydan antioksidan ekstraksiyonunda %80metanol-%20 su karışımı en uygun çözücü olarak kabul edilmiştir.

4. Hızlandırılmış oksidasyon testleri sonunda yeşil çaydan elde edilen ekstraktlar soya, mısırozü ve ayçiçek yağlarına ilave edildiklerinde antioksidan özellik göstermişlerdir. Ancak bu özellik, ticari olarak değerlendirilen biberiye ve adaçayı ekstraktları kadar yüksek değildir. Ayrıca yeşil çaydan elde edilen ekstraktlar koyu yeşil-siyah renkli olduklarından, herhangi bir gıda ürününde antioksidan olarak doğrudan kullanılmaları mümkün değildir. Bu amaç için yeşil çay ekstraktlarına en azından bir renk giderme işleminin uygulanması gereklidir. Buna karşılık çay yurdumuzca fazla tüketilen bir içecektir. Ancak ne yazık ki alışkanlıklarımız nedeni ile yurdumuzda siyah çay tüketilmekte, yeşil çayın üretimi bile yapılmamaktadır. Halbuki gerek sıcak gerekse soğuk su, yeşil çaydan oldukça fazla polifenolik madde çözmektedir. Bu durumda yeşil çaydan gıda maddelerinde kullanılmak üzere ticari doğal antioksidan üretimi yerine, yeşil çayın içecek olarak tüketiminin yaygınlaştırılmasının daha doğru olacağı görüşündeyim.

KAYNAKLAR

- [1] HUDSON, B.J.F. (Ed.) Food Antioxidants, Elsevier Applied Science Publishers, New York, (1990)
- [2] INFORM, International News on Fats, Oils and Related Materials, AOCS Press, Vol.5, No.6, June (1994)
- [3] LIN, S.S. Fats and Oils Oxidation, in Introduction to Fats and Oils Technology, Wen, P.J. (Ed.), American Oil Chemists Society Press, pp. 211-231, (1991)
- [4] SHERWIN, E.R. Antioxidants for Vegetable Oils, Journal of American Oil Chemists Society, Vol.53, No.6, pp. 430-436, June (1976)
- [5] GİRİŞKEN, B. Antioksidanlar, Antioksidatif Aktivite ve Doğal Kaynaklardan Antioksidan Üretiminin Olanakları, Bitirme Ödevi, İTÜ, (1996)
- [6] ALLEN, J.C., HAMILTON, R.J. (Ed.) Rancidity in Foods, Elsevier Applied Science Publishers, 2 nd. Edition, pp. 92-96, New York, (1989)
- [7] VINSON, J.A., DABBAGH, Y.A., SERRY, M.M., JANG, J. Plant Flavonoids, Especially Tea Flavonols are Powerful Antioxidants Using an in Vitro Oxidation Model for Heart Disease, Journal of Agricultural Food Chemistry, Vol.43, pp. 2800-2802, (1995)
- [8] KAPTANGİL, K. Çay Tarımının Ülkemizdeki Sosyo-Ekonomik Etkileri ve Değerlendirilmesi, Çaykur Yayını, No.15, (1993)
- [9] AKOVA, Y. Çay Ürün Profili, İGEME Yayınları, No.4, (1995)
- [10] DİE, Tarım İstatistikleri Özeti, Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, (1996)
- [11] FOX, P.F. (Ed.) Food Enzymology, Elsevier Applied Science Publishers, Vol.2, pp. 163-187, (1990)
- [12] Food Reviews International, Special Issue on Tea, Vol.11, No.3, pp. 371-546, (1995)
- [13] XIE, B., SHI, H., CHEN, Q., HO, C.T. Antioxidant Properties of Fractions and Polyphenol Constituents from Green, Oolong and Black Teas, Proceedings of the National Science Council, ROC, Part B: Life Science, Vol.17, No.2, pp. 77-84, (1993)

- [14] **YAZICIOĞLU, T., ÖMEROĞLU, S., KARAALI, A., EVRENUZ, Ö., GÖKÇEN, J.** Çaydan Pilot Tesis Ölçüsünde Özçay Üretimi, TÜBİTAK, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Proje No. 0500377801, Nisan (1981)
- [15] **HARA, Y.** Antioxidative Action of Tea Polyphenols, Issue of International Biotechnology Laboratory, pp. 14-15, December (1994)
- [16] **WANASUNDARA, U.N., SHAHIDI, F.** Stabilization of Seal Blubber and Menhaden Oils with Green Tea Catechins, Journal of American Oil Chemists Society, Vol.73, No.9, pp. 1181-1190, (1996)
- [17] **CHEN, Z.Y., CHAN, P.T., MA, H.M., FUNG, K.P., WANG, J.** Antioxidative Effect of Ethanol Tea Extracts on Oxidation of Canola oil, Journal of American Oil Chemists Society, Vol.73, No.3, pp. 375-380, (1996)
- [18] **FRANKEL, E.N., HUANG, S.W., AESCHBACH, R.** Antioxidant Activity of Green Teas in Different Lipid Systems, Journal of American Oil Chemists Society, Vol. 74, No. 10, pp. 1309-1315, (1997)
- [19] **FIRESTONE, D (Ed.)** Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, 4 th Ed., American Oil Chemists Society, Champaign, (1990)
- [20] **AOAC** Official Methods of the Analytical Chemists, Association of the Official Analytical Chemists, Washington, D.C., (1984)

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında İstanbul’da doğdu. İlk öğrenimini Kartal Merkez Eczacıbaşı İlkokulu’nda, orta öğrenimini Özel Ortadoğu Lisesi’nde, lise öğrenimini ise Hayrullah Kefoğlu Lisesi’nde tamamladı.

1992 yılında İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde öğrenimine başladı. 1996 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı.

