



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Natürel Sızma Zeytinyağının Kısa ve Uzun Süreli Isıl İşlem Sırasındaki Stabilitésinin Riviera Zeytinyağı ile Karşılaştırmalı Olarak Değerlendirilmesi

 Gülgün Çakmak Arslan*

Biyoloji Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: gulguncakmak@düzce.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1110616

ÖZ

Zeytinyağının en az işlem görmüş çeşidi olan natürel sızma zeytinyağı (NSZY), içerdiği yüksek miktardaki antioksidanlar ve tekli doymamış yağ asitleri nedeniyle en sağlıklı yağlardan birisi olarak kabul edilmektedir. Ancak soğuk tüketilmesi gerektiğine inanıldığı için, bu yağ yemeklerde ve kızartmalarda tercih edilmemektedir. Bu çalışmada, kısa ve uzun süreli ısıl işlemin NSZY'nin kalitesi üzerindeki etkileri, pişirme tipi zeytinyağı olarak bilinen riviera zeytinyağı (RZY) ile karşılaştırmalı olarak Azaltılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşüm Kızılötesi (ATR-FTIR) spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Yağ örnekleri günlük 6 saatlik periyotlarla, 24 saat boyunca fritözde ısıtılmış (180 °C) ve bu yağlardan kısa süreli ısıl etki için 1/2., 1. ve 2. saatin sonunda, uzun süreli etki için 6., 12., 18. ve 24. saatin sonunda alınan örnekler incelenmiştir. Sonuçlar, her iki yağda da ısıl işlemin cis yağ asitlerinin miktarında azalmaya, trans yağ asitlerinin ve birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarında artışa sebep olduğunu göstermiştir. Bu değişikliklerin çoğu NSZY'de RZY'den daha geç başlamış ve kısa süreli ısıl işlem boyunca daha düşük boyutlarda ortaya çıkmıştır. Uzun süreli ısıtmada ise NSZY'de meydana gelen değişimlerin RZY'den daha büyük boyutlarda olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar kısa süreli ısıl işlem için NSZY'nin RZY'den daha dayanıklı olduğunu ve yemeklerde ve tekrarlı olmayan kızartmalarda daha sağlıklı bir alternatif olarak kullanılabileceğini ancak uzun süreli ısıl işlemler için tercih edilmemesi gerektiğini göstermiştir. Ayrıca bu çalışmanın sonuçları, yağların oksidatif stabilitesinin ATR-FTIR spektroskopisi ile herhangi bir ön işleme gerek duyulmaksızın hızlı bir şekilde analiz edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Natürel sızma zeytinyağı, Riviera zeytinyağı, Azaltılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşüm Kızılötesi (ATR-FTIR) spektroskopisi, Oksidatif stabilize, Lipit oksidasyonu

Evaluation of Extra Virgin Olive Oil Stability during Short and Long Term Heat Treatment in Comparison with Riviera Olive Oil

ABSTRACT

Extra virgin olive oil (EVOO), the least processed type of olive oil, is considered one of the healthiest oils due to its high content of antioxidants and monounsaturated fatty acids. However, since it is believed that it should be consumed cold, this oil is not preferred for cooking and frying. In this study, the effects of short and long term heat treatment on the quality of EVOO in comparison with riviera olive oil (ROO), which is known as cooking type olive oil, were investigated using Attenuated Total Reflection-Fourier Transformation Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy. Oil samples were heated in a fryer (180 °C) for 24 hours with 6 h periods daily and the samples taken from these oils at the end of the 1/2., 1st and 2nd h for short-term thermal effect and at the end of the 6th, 12th, 18th and 24th h for long-term effects were examined. The results showed that heat treatment caused a

decrease in the amount of cis fatty acids and increases in the amounts of trans fatty acids and primary and secondary oxidation products in both oils. Most of these changes started later in EVOO than in ROO and occurred at lower rates during short-term heat treatment. It was observed that the changes in EVOO were larger than ROO in long-term heating. These results showed that EVOO is more resistant than ROO for short-term heat treatment and can be used as a healthier alternative in cooking and non-repetitive frying but it should not be preferred for long-term heat treatment. In addition, the results of this study showed that the oxidative stability of oils can be analyzed quickly by ATR-FTIR spectroscopy without the need for any pre-processing.

Keywords: *Extra virgin olive oil, Riviera olive oil, Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy, Oxidative stability, Lipid oxidation*

I. GİRİŞ

Rafine edilmeden ham olarak tüketilebilen tek bitkisel yağ olan natürel sızma zeytinyağı (NSZY) Akdeniz ülkelerinde binlerce yıldır salatalarda kullanılmaktadır [1]. Son yıllarda yemek pişirme ya da kızartma sırasında oluşan lipit oksidasyonu nedeniyle yağlarda oluşan toksik maddelerin tehlikesiyle ilgili endişeler tüm dünyada bu yağa olan ilginin artmasına sebep olmuştur [1]. Eşsiz tadı ve aromasının yanı sıra içerdiği yüksek miktardaki tekli doymamış yağ asitleri, tokoferoller, fenoller, beta karoten, skuelan gibi antioksidanlar NSZY’i sağlıklı beslenme açısından diğer bitkisel yağlara göre daha üstün kılmaktadır [2], [3]. NSZY, rafinasyon işlemi uygulanmadan kontrollü sıcaklık koşulları altında mekanik presle elde edildiği için içindeki tekli doymamış yağ asitlerinin çoklu doymamış yağ asitlerine oranı ve önemli biyoaktif bileşikler korunmaktadır [4]. Dolayısıyla, NSZY en az işlem görmüş ve antioksidanlar açısından en zengin zeytinyağıdır. Bu yağın insan sağlığı üzerindeki olumlu etkileri uzun yıllardır bilinmektedir. Daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda, NSZY’nin içerdiği yüksek miktardaki tekli doymamış yağ asitleri ve antioksidan maddeler nedeniyle koroner kalp hastalıklarını [5], [6], bazı kanserleri [7], Alzheimer hastalığı riskini [8] azalttığı gösterilmiştir. Ayrıca önceki araştırmalarda NSZY’nin vücutta kan basıncını düşürdüğü [9], HDL-kolesterolü artırıp LDL-kolesterolü azaltarak lipit profilini iyileştirdiği [10], inflamasyonu [11], LDL’nin oksidasyonunu [12], istenmeyen kan pıhtılaşmalarını [13] ve nükleik asitler üzerindeki oksidatif hasarı [14] önlediği gösterilmiştir.

NSZY en sağlıklı yağlardan birisi olmasına rağmen yüksek fiyatı ve yetersiz tüketici bilinci nedeniyle çok yaygın olarak tüketilmemektedir [15]. Dünya zeytinyağının çoğu Akdeniz ülkelerinde üretilmektedir. Ancak, Akdeniz bölgesinde üretilen önemli miktarda zeytinyağı (toplam üretimin %20’sinden fazlası) o kadar düşük kalitededir ki insan tüketimine uygun hale gelmesi için rafine edilmesi gerekir [16]. Doğrudan tüketilemeyecek kalitede olan zeytinyağlarına uygulanan rafinasyon işlemi reçinenin uzaklaştırılması, nötralizasyon, ağartma, koku giderme gibi işlemleri içermektedir ve bu işlemler sırasında bazı istenmeyen özellikler ortadan kaldırılrsa da, yağın kendine özgü aroması ve içindeki faydalı biyoaktif bileşikler büyük oranda kaybolmaktadır [17]. NSZY’ye göre biraz daha ucuz olan fiyatı nedeniyle daha çok tercih edilen riviera zeytinyağı (RZY), rafine edilmiş zeytinyağı ile doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağlarının değişen oranlarda (%5-20) karışımından oluşmaktadır [15]. RZY’nin pişirme ve kızartmaya daha uygun olduğu görüşü nedeniyle bu yağ pişirme tipi zeytinyağı olarak bilinir ve daha çok yemek pişirmek için tercih edilir [18]. NSZY’nin ise her zaman soğuk tüketilmesi gerektiğine inanılmaktadır. Ancak son yıllarda, ısı kaynaklı bozulma ve dönüşüme rağmen içindeki yüksek miktardaki antioksidan maddeler nedeniyle NSZY’nin yemek pişirmek içinde en iyi yağlardan biri olabileceğine dair görüşler artmıştır [19], [21]. NSZY’nin, tekli doymamış yağ asitleri açısından zengin ve çoklu doymamış yağ asitleri açısından fakir olması nedeniyle ve içindeki antioksidan bileşiklerin pişirme sırasındaki bozulmaya karşı koruyucu bir etki göstermesi beklendiği için yemek pişirmek ve hatta kızartma için RZY’den daha kaliteli bir yağ olabileceği düşünülmektedir [21].

Yemeklik yağların bozulmasında en önemli etkenlerden birisi olan oksidasyon, yağların kalitesinin ve besin değerinin azalmasına neden olur [22]. Bu nedenle yağların kalitesini araştıran çalışmalar ağırlıklı olarak yağ oksidasyonuna odaklanmaktadır. Lipid bozunması oda sıcaklığında oldukça yavaş bir süreç

olduğundan, yağların oksidatif stabilitesini nispeten kısa sürede tahmin etmek için hızlandırılmış prosedürler kullanılmaktadır. Yağların oksidasyonunu değerlendirmek için kullanılan yaklaşımlardan birisi, onları kızartma sıcaklığı gibi yüksek sıcaklıklarda ısıtmak ve peşinden çeşitli biyokimyasal ve analitik tekniklerle belli ölçümler yapmaktır [23], [24]. Bu amaçla kullanılan birçok biyokimyasal teknik vardır ancak bu teknikler genellikle tehlikeli ve toksik çözücüler, uzun deney ve analiz süreleri gerektirmektedir [25], [28]. Bu nedenle son yıllarda yağ analizi için nükleer manyetik rezonans (NMR), Fourier Dönüşüm Kızıl Ötesi (FTIR), kütle spektroskopisi, gaz kromatografisi gibi analitik tekniklere olan ilgi artmıştır [29], [32]. Bu analitik tekniklerden birisi olan FTIR spektroskopisine azaltılmış toplam yansıma (ATR) aksesuarının eklenmesi ile oluşturulan ATR-FTIR spektroskopisi yağların oksidasyonu hakkında oldukça değerli bilgiler vermesinin yanı sıra diğer tekniklere göre birçok avantaja sahiptir. Ölçüm için çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyması, ölçümleri çok kısa sürede ve son derece hassas bir şekilde gerçekleştirebilmesi ve incelenecek numuneye herhangi bir ön işlem uygulanmasına gerek olmaması bu tekniğin avantajlarından sadece birkaç tanesidir [33], [34]. ATR-FTIR spektroskopisinde her fonksiyonel grubun karakteristik titreşim modları belirli dalga sayılarında bantlarla sonuçlanır. Bu kızılötesi bantlar analiz edilerek incelenen numune hakkında çok önemli nitel ve nicel bilgiler elde edilebilir [35]. Bu teknik daha önce çeşitli yağların oksidatif stabilitesinin karşılaştırılması amacıyla birçok çalışmada kullanılmıştır [33], [35], [37]. Literatürde NSZY'nin kızartma sıcaklığındaki termal stabilitesini araştıran çok az sayıda çalışma mevcuttur ve bu çalışmalar genellikle çeşitli biyokimyasal tekniklerle gerçekleştirilmiştir [21], [38], [39]. Daha önce ATR-FTIR spektroskopisi kullanarak gerçekleştirdiğimiz bir çalışmada NSZY'nin uzun süreli ısıtma işlemi sırasında termal stabilitesi fındık yağı ile karşılaştırılmıştır [35]. Ancak, literatürde NSZY'nin termal stabilitesini, RZY ile karşılaştıran bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışmanın amacı, kısa ve uzun süreli ısıtma işleminin NSZY'nin kalitesi üzerindeki etkilerini RZY ile karşılaştırmalı olarak ortaya çıkarmaktır. Bu amaç doğrultusunda, kızartma sırasında NSZY ve RZY'de yüksek ısının neden olduğu yapısal ve kompozisyonel değişiklikler ATR-FTIR spektroskopisi kullanılarak belirlenmiş ve bu değişikliklerin boyutları birbiriyle kıyaslanmıştır.

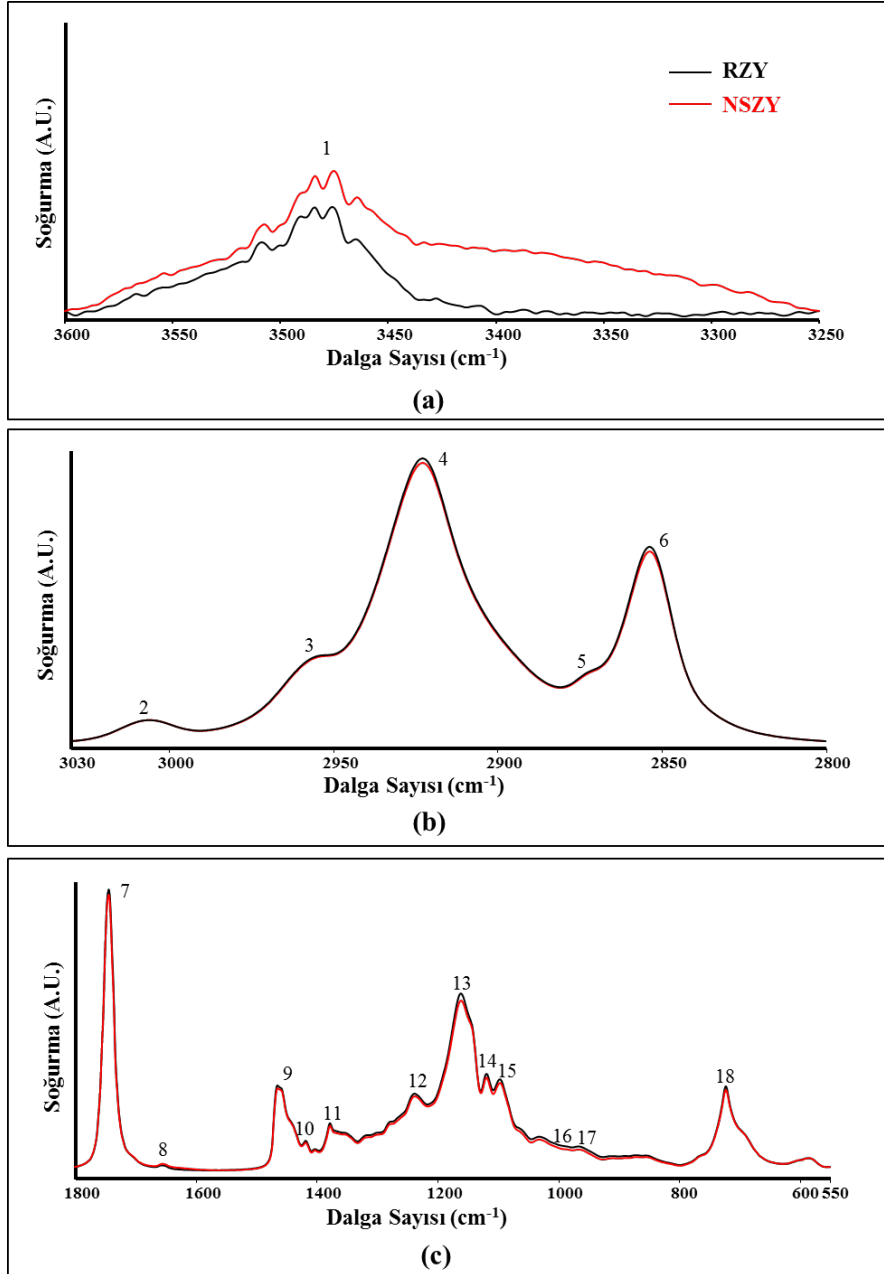
II. MATERYAL VE METOT

Çalışmada Düzce ilindeki yerel marketlerden satın alınmış, 2021 sezonunda üretilen aynı markaya ait NSZY ve RZY kullanılmıştır. Termal oksidasyon işlemi, 3 L'lik bir fritözde (Remta, Türkiye) gerçekleştirilmiştir. Deney boyunca yağın sıcaklığını kontrol edebilmek için fritöze bir termometre yerleştirilmiştir. Yaklaşık 2 L NSZY ve RZY günde 6 saatlik periyotlarla toplam 24 saat boyunca 180 °C'de ısıtılmıştır. Isıtma işlemi boyunca kısa süreli ısıtmanın etkisini görebilmek için 1/2, 1 ve 2 saat sonra, uzun süreli etkiyi görebilmek için 6., 12., 18. ve 24. saatlerde yağlardan 3 mL numune alınmıştır. Örnekler ATR-FTIR spektroskopi ölçümlerine kadar 4 °C'de kahverengi cam şişelerde saklanmıştır. Her numunenin ısıtma işlemi iki kez gerçekleştirilmiştir.

Yağların ATR-FTIR spektrumları, ATR aksesuarına (PerkinElmer Ltd., UK) bağlı Spectrum Two FTIR spektrometresi ile kaydedildi. Spektrumlar, oda sıcaklığında 4000-550 cm^{-1} dalga boyu aralığında 32 tarama ile 4 cm^{-1} çözünürlükte elde edildi. Deneyler, ATR ünitesinin elmas/çinko-selenid kristali üzerine 5 μL yağ numunesi pipetlenerek yapıldı. ATR ünitesinin kristali, önceki numuneden kalan kalıntıları ortadan kaldırmak için etanol kullanılarak temizlendi. Sonuçların güvenilirliğini artırmak için her numuneden üç kez çekim yapıldı. Böylece, her ısıtma zamanı aralığı için altı spektrum elde edildi ve daha sonra bu altı spektrumun ortalaması alınarak bir ısıtma zamanı aralığını temsil eden tek bir spektrum oluşturuldu. Her numune ölçümünün başında yeni bir arka plan (background) spektrumu kaydedildi. Kızılötesi bantların analizleri Spectrum 100 yazılımı (Perkin Elmer) kullanılarak gerçekleştirildi [35].

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 1a-c ısıtılmamış NSZY ve RZY'den elde edilen ATR-FTIR spektrumlarının 3600-3250, 3030-2800 ve 1800-550 cm^{-1} bölgelerini göstermektedir. Bu şekillerde başlıca bantlar işaretlenmiş ve bu bantların literatüre göre tanımları Tablo 1'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi kızılötesi spektrumu, yağda bulunan çeşitli fonksiyonel gruplara atfedilebilen birçok farklı banttandır ve NSZY ve RZY spektrumları birkaç banttaki küçük farklılıklar dışında birbirine oldukça benzemektedir.

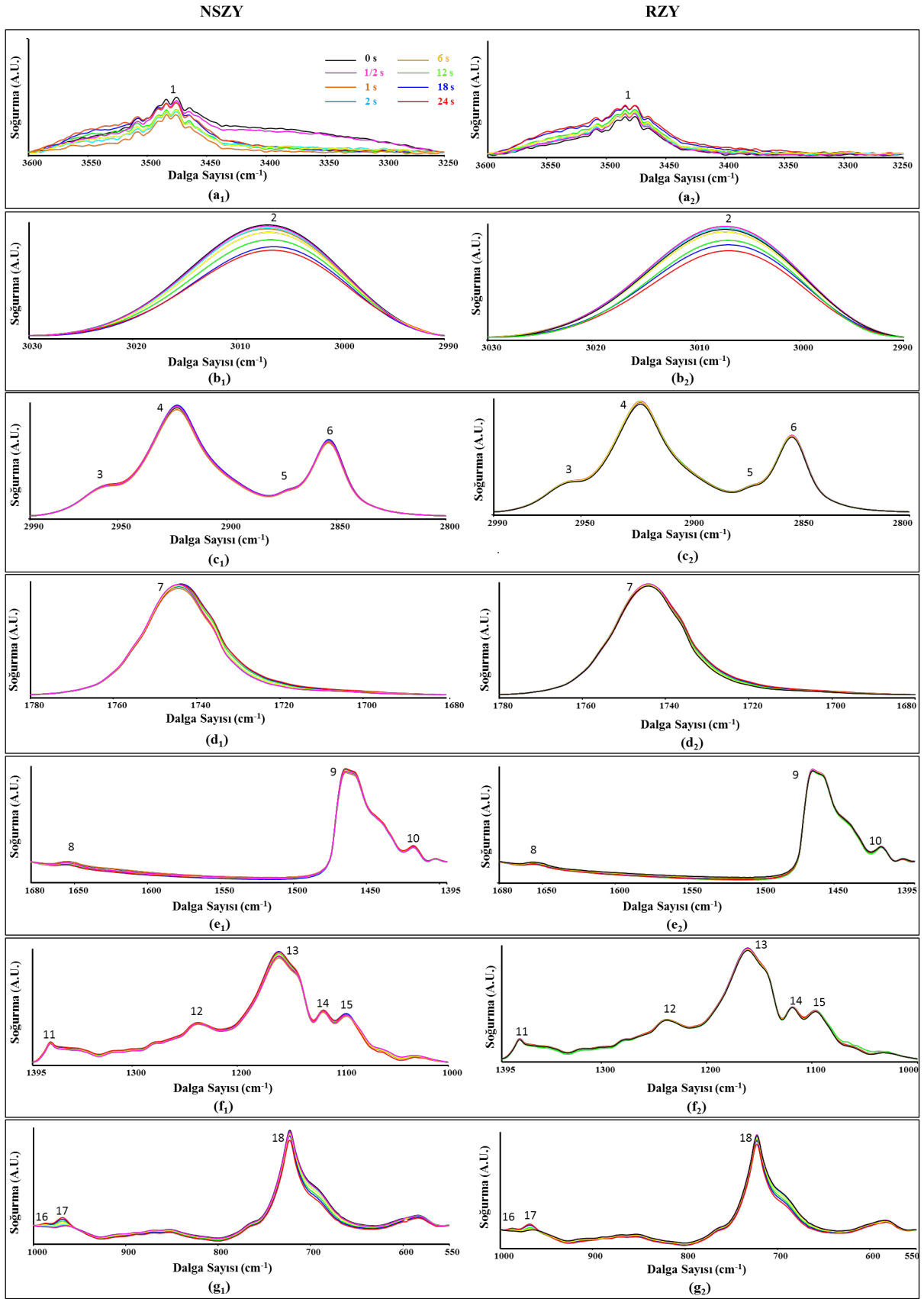


Şekil 1. Isıtılmamış NSZY ve RZY'nin (a) 3600-3250 cm^{-1} , (b) 3030-2800 cm^{-1} ve (c) 1800-550 cm^{-1} bölgelerindeki ATR-FTIR spektrumları.

Tablo 1. NSZY VE RZY'nin ATR-FTIR spektrumundaki başlıca soğurma bantları [34], [36], [40].

Bant No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Spektral Bantların Tanımı
1	3475	Trigliseritlerin ester gruplarının gerilme titreşimleri
2	3007	Cis çift bağların C-H simetrik gerilme titreşimleri
3	2956	Alifatik CH ₃ gruplarının C-H antisimetrik gerilme titreşimleri
4	2923	Alifatik CH ₂ gruplarının C-H antisimetrik gerilme titreşimleri
5	2873	Alifatik CH ₃ gruplarının C-H simetrik gerilme titreşimleri
6	2854	Alifatik CH ₂ gruplarının C-H simetrik gerilme titreşimleri
7	1744	Trigliseritlerin ester karbonil (C=O) gerilme titreşimleri
8	1653	C=C cis-olefinlerin gerilme titreşimleri
9	1464	CH ₂ alifatik gruplarının eğilme titreşimleri
10	1418	Cis-disübstitüsyon olefinlerin C-H bağlarının salınma titreşimleri
11	1377	CH ₂ gruplarının C-H bağlarının eğilme titreşimleri
12	1237	Ester gruplarının C-O gerilme titreşimleri ve CH ₂ gruplarının eğilme titreşimleri
13	1160	Ester gruplarının C-O gerilme titreşimleri ve CH ₂ gruplarının eğilme titreşimleri
14	1119	Ester gruplarının C-O gerilme titreşimleri
15	1096	Ester gruplarının C-O gerilme titreşimleri
16	987	Konjuge C-H trans olefinik gruplarının eğilme titreşimleri
17	965	İzole edilmiş trans olefinlerin C-H fonksiyonel gruplarının eğilme titreşimi
18	722	CH ₂ salınma titreşimi ve cis-disübstitüsyon olefinlerin düzlem dışı titreşimi

Bu çalışmada, NSZY ve RZY'de kısa (1/2, 1 ve 2 saatlik) ve uzun süreli (6, 12, 18, 24 saatlik) ısıtım işlemi sonrası meydana gelen değişimleri daha detaylı ortaya çıkarabilmek için kızıl ötesi spektrumları 7 bölgeye ayrılarak incelenmiştir. Şekil 2a-g, ısıtılmamış ve kısa ve uzun süreler boyunca ısıtılmış NSZY ve RZY'nin kızılötesi spektrumlarının 3600-3250, 3030-2990, 2990-2800, 1780-1680, 1680-1395, 1395-1000 ve 1000-550 cm⁻¹ bölgelerini göstermektedir. Bu şekillerden görüldüğü gibi bazı kızılötesi bantlarda (# 1, 2, 7, 8, 16, 17, 18) ısıtılmamış ve ısıtılmış numuneler arasında önemli farklar olmasına rağmen bazı bantlarda fark ortaya çıkmamıştır.



Şekil 2. Isıtılmamış ve kısa (1/2, 1 ve 2 saatlik) ve uzun (6, 12, 18, 24 saatlik) süreler boyunca ısıtılmış NSZY ve RZY'nin ATR-FTIR spektrumlarının (a_{1,2}) 3600-3250, (b_{1,2}) 3030-2990, (c_{1,2}) 2990-2800, (d_{1,2}) 1780-1680, (e_{1,2}) 1680-1395, (f_{1,2}) 1395-1000 ve (g_{1,2}) 1000-550 cm⁻¹ bölgeleri.

Bir FTIR spektrumunda spesifik moleküllerden kaynaklanan bantların sinyal şiddeti ve/veya altındaki alan, sistemdeki o fonksiyonel grupların miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle kızılötesi bantların altında kalan alan değerleri ölçülerek o molekülün miktarı hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir [41]. Isıtılmamış, kısa ve uzun süreler boyunca ısıtılmış NSZY ve RZY'den elde edilen, önemli farkların gözlemlendiği kızılötesi bantların altında kalan alanlardaki değişiklikler Tablo 2'de verilmiştir. Bu tabloda, NSZY ve RZY'de meydana gelen değişimlerin büyüklüklerinin birbiriyle karşılaştırılabilmesi için ısıtılmamış yağlara göre gerçekleşen değişim miktarları yüzdelik olarak verilmiştir.

Tablo 2. NSZY ve RZY'den elde edilen, önemli farkların gözlemlendiği kızılötesi bantların alan değerlerinde, kısa (1/2, 1 ve 2 saatlik) ve uzun (6, 12, 18, 24 saatlik) süreli ısıtma işleminden sonraki değişiklikler. Isıtılmış yağlardaki ısıtılmamış yağa göre gözlenen değişimler yüzde olarak alan değerlerinin altında verilmiştir. (-) kontrole göre bir azalmayı ve (+) kontrole göre bir artışı göstermektedir.

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)			Isıtma Zamanı (saat)						
			0	1/2	1	2	6	12	18
3475 (# 1)	NSZY	0,25	0,1	0,08	0,12	0,13	0,13	0,16	0,17
			-60,00%	-68,00%	-52,00%	-48,00%	-48,00%	-36,00%	-32,00%
	RZY	0,1	0,11	0,12	0,12	0,14	0,15	0,17	0,19
			10,00%	20,00%	20,00%	40,00%	50,00%	70,00%	90,00%
3007 (# 2)	NSZY	0,19	0,18	0,18	0,18	0,17	0,16	0,15	0,13
			-5,26%	-5,26%	-5,26%	-10,53%	-15,79%	-21,05%	-31,58%
	RZY	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18	0,16	0,16	0,15
			0,00%	0,00%	0,00%	-5,26%	-15,79%	-15,79%	-21,05%
1744 (# 7)	NSZY	4,78	4,84	4,84	4,85	4,91	5,02	5,14	5,27
			1,26%	1,26%	1,46%	2,72%	5,02%	7,53%	10,25%
	RZY	4,91	5,01	5,01	5,01	5,02	5,11	5,16	5,3
			2,04%	2,04%	2,04%	2,24%	4,07%	5,09%	7,94%
1653 (# 8)	NSZY	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01
			0,00%	0,00%	0,00%	-33,33%	-33,33%	-66,67%	-66,67%
	RZY	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
			0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	-33,33%	-33,33%	-33,33%
987 (# 16)	NSZY	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04
			0,00%	0,00%	0,00%	100,00%	200,00%	200,00%	300,00%
	RZY	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03
			0,00%	0,00%	0,00%	100,00%	100,00%	200,00%	200,00%
965 (# 17)	NSZY	0,09	0,09	0,09	0,1	0,12	0,14	0,16	0,17
			0,00%	0,00%	11,11%	33,33%	55,56%	77,78%	88,89%
	RZY	0,09	0,1	0,1	0,1	0,11	0,12	0,14	0,16
			11,11%	11,11%	11,11%	22,22%	33,33%	55,56%	77,78%
722 (# 18)	NSZY	2,48	2,42	2,4	2,37	2,29	2,14	2,04	1,91
			-2,42%	-3,23%	-4,44%	-7,66%	-13,71%	-17,74%	-22,98%
	RZY	2,45	2,45	2,43	2,4	2,33	2,22	2,11	2
			0,00%	-0,82%	-2,04%	-4,90%	-9,39%	-13,88%	-18,37%

Şekil 2a, NSZY ve RZY'de kısa ve uzun süreli ısıtma işlemi sırasında 3600-3250 cm⁻¹ bölgesinde meydana gelen değişimleri göstermektedir. Bu bölgede, yaklaşık 3444 cm⁻¹'de ortaya çıkan bant, lipid oksidasyonunun birincil ürünleri olan hidroperoksitlere ve 3475 cm⁻¹'deki (# 1) bant esas olarak gliserid ester karbonil absorpsiyonlarına atfedilir [34]. Bu şekillerden görüldüğü gibi, ısıtılmamış

NSZY ve RZY spektrumlarında 3444 cm^{-1} 'de bir bant yoktur. Bir numunede çok düşük miktarlarda bulunan bileşikler, kızılötesi spektrumda tespit edilemeyen çok zayıf bantlar verdiği için, bu sonuç, ısıtılmamış yağlarda hidroperoksit olmadığını göstermektedir. 3475 cm^{-1} bantının tokoferollerdeki -OH gruplarından da güçlü sinyaller aldığı bilinmektedir [35], [42]. Dolayısıyla, bu bant ısıtılmamış yağlardaki gliserit esterlerin miktarlarının değerlendirilmesinin yanında tokoferol miktarlarının değerlendirilmesinde de kullanılabilir. Daha net bir biçimde Şekil 1a'dan ve Tablo 2'den görüldüğü gibi 3475 cm^{-1} bantının altında kalan alan ısıtılmamış NSZY'de ısıtılmamış RZY'den daha büyüktür (2,5 kat). Bitkisel yağlardaki en önemli oksidasyon engelleyici ajanlar olarak kabul edilen tokoferoller, natürel zeytinyağında genellikle 5-400 mg/kg arasında değişen miktarlarda bulunmaktadır [43], [44]. Ancak, yapıları son derece hassas olan bu bileşiklerin miktarlarının rafinasyon işlemi sırasında önemli ölçüde azaldığı bilinmektedir [16], [45]. RZY, rafine ve natürel zeytinyağlarının bir karışımı olduğundan ısıtılmamış RZY'de bu bantın alan değerinin düşük olmasının sebebi içindeki tokoferol miktarının NSZY'den daha düşük olması olabilir. Buradaki sonuçla uyumlu bir şekilde önceki çalışmalarda rafinasyon işleminden sonra zeytinyağının tokoferol içeriğinde %52,5'lük bir azalma olduğu ve çeşitli bölgelerden toplanmış rafine zeytinyağlarının tokoferol miktarlarının maksimum seviyelerinin 114-152 mg/kg arasında değiştiği rapor edilmiştir [16], [45], [47].

Kızartma işlemi yağın içinde gerçekleşen ve sıcaklık, oksijen, pH, vb. faktörlerden etkilendiği bilinen birçok reaksiyondan oluşan kompleks bir süreçtir [48]. Kızartma sırasında gerçekleşen en önemli reaksiyon yağ asitlerinin oksidasyonudur [22]. Bazı parametreler yağdan yağa farklılık gösterse de, yağlardaki oksidasyon sürecinin ana aşamaları benzerdir. Yağlarda bu süreçte ilk önce birincil oksidasyon ürünleri olarak bilinen hidroperoksitlerin oluşumuna neden olan otooksidasyon başlar ve daha sonra bu bileşiklerin parçalanması, ikincil ve üçüncül oksidasyon ürünlerinin oluşumuna yol açar [22]. Oksidasyon prosesi ilerledikçe yağın içindeki hidroperoksit gruplarının miktarının ve bunların kızılötesi spektrumdaki absorpsiyonunun arttığı bilinmektedir. 3444 cm^{-1} 'de ortaya çıkan hidroperoksitlerin fonksiyonel grubu 3475 cm^{-1} 'deki gliserid ester bantıyla örtüşen ve bu bantın absorpsiyonunda bir artışa neden olan geniş bir bant verir [34]. Bu nedenle oksidasyon işlemi sırasında hidroperoksit üretimi hakkında bilgi sahibi olmak için 3475 cm^{-1} bantının absorpsiyon/alan analizi yapılabilir [34]. Şekil 2a ve Tablo 2'den görüldüğü gibi NSZY'de bu bantın altında kalan alan ilk 1 saatte dramatik bir şekilde azalmış, ondan sonra 24 saat boyunca hep artma eğiliminde olmuştur. RZY'de ise bu bantın altında kalan alan 24 saat boyunca hep artış eğiliminde olmuştur. Bu artış, ilk yarım saatte %10, 1 ve 2. saatte %20 oranında ortaya çıkarken, 6. saatte %40'a, 24. saatte %90'a ulaşmıştır. Bu bantta gözlenen değişimler ısıtma süresi ile birlikte her iki yağda da hidroperoksitlerin konsantrasyonunun arttığını göstermiştir. Ancak bu değişimin NSZY'de ilk 1 saatte azalma olarak ortaya çıkıp daha sonra artışa dönüşmesi bu yağda yüksek miktarda bulunan tokoferollere bağlanabilir. Yüksek derecelerdeki ısı muamelesi nedeniyle NSZY'de ilk 1 saatte tokoferol miktarında önemli bir azalma meydana gelmiş, bu azalmadan dolayı bantın alan değeri azalmıştır ancak 2. saatten sonra sistemdeki hidroperoksit miktarındaki artıştan kaynaklı bu bantın alanında bir artış meydana gelmiştir. RZY'de ise tokoferol miktarı NSZY'den çok daha düşük olduğu için yağdaki hidroperoksit artışından dolayı ilk yarım saatten itibaren alan değerinde bir artış gözlenmiş ve bu artışın boyutu 24 saat boyunca hep yükselmiştir. Ayrıca Tablo 2'den NSZY'de bu bantın alanındaki artışın 12. saatten sonra daha dramatik hale geldiği de görülmektedir. Tablodaki değişim oranları 0 saate göre hesaplandığından ve NSZY'de tokoferol içeriğindeki azalmadan dolayı bantın alanında ilk 1 saatte ciddi derecede bir azalma olduğundan yüzdelik değişim değerleri negatif çıkmıştır. NSZY'de ısıtma boyunca en düşük değere sahip olan 1. saatle 6. ve 12. saat arasındaki yüzdelik değişim oranı hesaplandığında artışın %62,5; 18. saat arasındaki değişim oranının %100, 24. saat arasındaki değişim oranının %112,5 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, NSZY'deki yüksek miktardaki tokoferol içeriğinin ilk 12 saat boyunca bir dereceye kadar NSZY'de hidroperoksit oluşumunu engellediğini fakat 12. saatin sonunda yağdaki tokoferollerin tamamının yapısının bozulmuş olması nedeniyle, bu yağda hidroperoksit miktarının çok daha yüksek oranda artmaya başladığını göstermektedir. Bu bulgular, kısa süreli ısıtmada NSZY'nin içerdiği tokoferol ve diğer antioksidan maddelerin yağda meydana gelen otooksidasyonu engellemesinden dolayı birincil oksidasyon ürünlerinin artışının engellenebildiğini ama sonrasında yüksek sıcaklık nedeniyle yapıları bozulduğu için bu engelin ortadan kalktığını göstermiştir. Buradaki sonuçla uyumlu olarak önceki çalışmalarda NSZY'deki

tokoferollerin miktarının ilk 3 saatlik ısıtmadan sonra ciddi derecede azaldığı, 8-9. saatten sonra tamamen kaybolduğu gösterilmiştir [38], [39], [49]. RZY’de ise hem kısa hem uzun süreli ısıtma birincil oksidasyon ürünlerinin miktarında önemli artışlara sebep olmuştur. Daha önce gerçekleştirilen, rafine zeytinyağı ile NSZY’nin içerdiği tokoferol içeriklerinin ısı muamelesi ile nasıl değiştiğini araştıran bir çalışmada rafine zeytinyağındaki tokoferol miktarında meydana gelen azalmanın NSZY’deki azalmadan çok daha fazla olduğu rapor edilmiş ve bu değişim rafinasyon sırasında miktarları azalan diğer antioksidan maddelere bağlanmıştır [28].

Şekil 2b, 3007 cm^{-1} deki (# 2) banttaki değişiklikleri göstermektedir. Bu bant cis-olefinik çift bağların C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve doymamış yağ asitlerinin cis çift bağlarının miktarları hakkında bilgi vermektedir [50]. Şekil 2b ve Tablo 2’den görüldüğü gibi hem NSZY hem RZY’de ısıtma işleminden sonra bu bantın altında kalan alan azalmıştır ancak bu azalma NSZY’de ilk yarım saatte ortaya çıkarken (%5,26) RZY’de 6. saatte ortaya çıkmıştır. Ayrıca azalma genel olarak NSZY’de RZY’den daha yüksek oranda ortaya çıkmıştır. Örneğin, 6 saatlik ısıtma süresi sonunda azalma oranı NSZY için %10,53 iken RZY için bu oran %5,26’dır. Bu eğilim 24 saat boyunca devam etmiş ve 24. saatin sonunda NSZY için %31,58, RZY için %21,05 olmuştur. Bu sonuç ısıtma işleminin NSZY ve RZY’deki doymamış yağ asitlerinin cis olefinik çift bağlarının miktarında bir azalmaya neden olduğunu ve bu azalmanın NSZY’de biraz daha erken ve daha yüksek oranda ortaya çıktığını göstermiştir. Bu bulgu yine doymamış yağ asitlerinin cis çift bağlarından kaynaklanan 1653 ve 722 cm^{-1} bantlarının analizlerinden elde edilen sonuçlarla güçlü bir şekilde desteklenmiştir. 1680-1395 cm^{-1} spektral bölgesindeki (Şekil 2e) 1653 cm^{-1} de (# 8) ortaya çıkan zayıf bant, cis-disübstitüsyon olefiniklerin C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir [51]. Şekil 2e ve Tablo 2’den görüldüğü gibi, bu bantın altındaki alan NSZY’de ilk 2 saat, RZY’de ilk 6 saat boyunca hiçbir değişime uğramamış daha sonra her iki yağda da azalmıştır. 24 saatlik ısıtma sırasında NSZY’de (%66,67) RZY’nin (%33,33) iki katı oranında bir azalma olmuştur. Benzer şekilde, 1000-550 cm^{-1} bölgesinde yer alan 722 cm^{-1} bantı (# 18) (Şekil 2g) tıpkı 3007 ve 1653 cm^{-1} bantları gibi doymamış yağ asitlerinin cis çift bağlarından kaynaklanır ve bunların değerlendirilmesi için kullanılır [34], [35]. Şekil 2g ve Tablo 2’den görüldüğü gibi, bu bantın altındaki alan NSZY’de ilk yarım saatte %2,42 oranında azalmış, bu azalma ilk iki saatte %4,44’e yükselmiş ve kademeli olarak artarak 24 saatlik ısıtma sonunda %23’e ulaşmıştır. RZY’de ise ilk yarım saatte bir değişim gözlenmemiş, 1. saatin sonunda %0,82’lik bir artış ortaya çıkmış ve bu değişim oranındaki artış NSZY’dekinden daha düşük oranlarda artarak 24 saatin sonunda %18,37’ye ulaşmıştır. Bu sonuç, 3007 ve 1653 cm^{-1} bantlarından elde edilen ısıtma sürecinin her iki yağdaki cis yağ asidi miktarını azalttığını, bu azalmanın NSZY’de biraz daha yüksek oranda ortaya çıktığı sonucunu desteklemektedir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi lipit oksidasyonu eş zamanlı veya ardışık birçok reaksiyondan oluşan bir süreçtir. Oksidasyonun ilk aşamasında, yağlardaki yağ asitlerinden H atomu uzaklaştırılır ve lipit alkil radikalleri oluşur. Bu H atomunu yağ asitinden uzaklaştırmak için gereken enerji, hidrojen atomunun molekül içindeki konumuna bağlı olarak değişmektedir. Özellikle iki çift bağ arasındaki bir karbon atomuna bağlı olan H atomlarını molekülden uzaklaştırmak için gereken enerji daha az olduğundan bu H’ler molekülden kolaylıkla uzaklaştırılır, C radikaline bitişik olan çift bağ, daha kararlı olan bir sonraki C atomuna kayar ve yapısını cis formdan trans forma değiştirir [22]. Dolayısıyla oksidasyon reaksiyonları çift bağların yeniden düzenlenmesine neden olmakta ve oksidasyon süreci ilerledikçe sistemdeki cis yağ asidi miktarı azalmakta, onunla paralel olarak trans yağ asidi miktarı artmaktadır. 3007, 1653 ve 722 cm^{-1} bantlarının alan analizlerinden elde ettiğimiz, bu bantların alan değerlerinde azalma meydana geldiği sonucu ısıtma süreci boyunca cis konformasyona sahip çift bağların sayısının bu iki yağda da azaldığını göstermektedir.

Şekil 2d’de gösterilen 1780-1680 cm^{-1} arasındaki bölge, esterler, aldehitler ve ketonları da içeren trigliseritlerin karboksilik asit titreşimlerinden sinyaller almaktadır [51]. Bu bölgedeki 1744 cm^{-1} deki (# 7) bant esas olarak lipidlerdeki karbonil esterlere atfedilir. Isıtılmamış NSZY ve RZY spektrumları karşılaştırıldığında bu bantın alan değerinin NSZY’de RZY’den oldukça düşük olduğu görülmektedir (Tablo 2). Sistemde bulunan tüm karbonil bileşiklerinden sinyaller alan bu bant yağlardaki serbest yağ asitlerinin değerlendirilmesinde de kullanılabilir. Çünkü sistemde serbest yağ asitleri biriktiğinde ortaya 1710 cm^{-1} ’de bir bant çıkmakta ve 1744 cm^{-1} bantının alan değerinde bir artış

meydana getirmektedir [52, 53]. Dolayısıyla ısıtılmamış RZY’de kaydedilen daha büyük alan değeri, ısıtılmamış RZY’de serbest yağ asidi miktarının daha fazla olmasının bir sonucu olabilir. Zeytinyağı için önemli bir kalite ölçütü olan serbest asitlik, yağların sınıflandırılmasında yani ticari değerlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır ve asitlik düzeyinin düşük olması bir yağın kalitesi için çok önemlidir [54]. Dolayısıyla bu bulgu NSZY’nin daha düşük asitlik değerine sahip olmasından dolayı daha kaliteli bir yağ olduğunu doğrulamaktadır. Isıl işlemin NSZY ve RZY üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında Şekil 2d ve Tablo 2’den de görüldüğü gibi, bu bantın alan değeri her iki yağda da ısıtma işleminden sonra artmıştır. Fakat ilk yarım saatlik ısı maruziyeti sonrası RZY’deki artış (%2,04) NSZY’deki artıştan (%1,26) daha yüksek oranda ortaya çıkmış, bu artış oranı her iki yağda da ilk 2 saat boyunca korunmuştur. Ancak 6. saatten sonra NSZY’de daha büyük oranda bir artış gözlenmiş ve bu eğilim 24 saat boyunca devam etmiştir. Yukarıda da bahsedildiği gibi yağlardaki oksidasyon süreci sırasında oluşan birincil oksidasyon ürünlerinin parçalanması ile esterler, alkoller, aldehitler, ketonlar, laktonlar, hidrokarbonlar ve serbest yağ asitleri gibi karbonil içeren birçok ikincil oksidasyon ürünü oluşur [55], [56]. Önceki çalışmalarda 1744 cm^{-1} bantındaki değişikliklerin doymuş aldehitlerin üretimi, hidroperoksitlerin dekompozisyonu ya da lipid oksidasyonu sırasında ortaya çıkan diğer ikincil oksidasyon ürünlerinden kaynaklanan yaklaşık 1728 cm^{-1} ’de ortaya çıkan bir banttan ve serbest yağ asitlerinden kaynaklanan bir bant olan 1710 cm^{-1} bantından kaynaklanabileceği gösterilmiştir [36], [52], [53], [57]. Bu iki bant 1744 cm^{-1} bantına çok yakındır, onunla üst üste çakışabilir ve bu bantın genişlemesine ve alanının artmasına neden olur. Bu nedenle her iki yağda da ısıl işlemde sonra bu bantın alan değerlerinde gözlenen artışlar yağlarda meydana gelen lipid oksidasyon sürecinin ve bu süreçte lipidlerin parçalandığının ve ikincil oksidasyon ürünlerinin oluştuğunun bir kanıtıdır. Bu oksidasyon ürünleri NSZY’de kısa süreli ısıtmada (ilk 2 saat) RZY’den daha düşük oranda ortaya çıkmış olmasına rağmen 6. saatten itibaren artış oranının NSZY’de daha yüksek oranda ortaya çıkması NSZY’de yüksek miktarda bulunan antioksidan madde miktarına bağlanabilir. Tıpkı birincil oksidasyon ürünlerinde olduğu gibi NSZY’nin içindeki antioksidanlar ilk 6 saat boyunca sistemde ikincil oksidasyon ürünü miktarının artışı engelleyen ama uzun süreli ısıtmada yapıları bozulduğu için bu ürünlerin artışı engellenememiştir.

$1000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki 987 ve 965 cm^{-1} bantları sistemdeki trans doymamış yağ asitlerinin miktarını belirlemek için kullanılır (Şekil 2g). 987 cm^{-1} ’deki (# 16) bant, hidroperoksitlerin C-H trans konjuge dien gruplarının bükülme titreşimlerinden sinyaller almaktadır [58]. Şekil 2g ve Tablo 2’de görüldüğü gibi, bu bant ısıtılmamış yağ numunelerinde yok denecek kadar zayıftır ve her iki yağda da bu bantın altında kalan alan kısa süreli ısıtma süresince yani ilk 2 saat boyunca değişmemiş ve 6. saatin sonunda her iki yağda da %100 artmıştır. Ancak NSZY’de 12 saatlik ısıl işlemde sonra bu bantın alanında %200’lük bir artış ortaya çıkmış ve artış oranı 24 saatlik ısıl işlemde sonra %300 olarak maksimum seviyeye ulaşmıştır. RZY’de ise %200’lük artış oranına 18. saatte ulaşılmış ve 24. saatte bu artış %200’de sabit kalmıştır. Yani kısa süreli ısıtmada her iki yağda da bir değişim olmamıştır ancak uzun süreli ısıtmada NSZY’deki değişim daha yüksek oranda gerçekleşmiştir. 965 cm^{-1} ’deki bant (# 17), trans çift bağlar içeren ketonlar veya aldehitler gibi ikincil oksidasyon ürünlerinden kaynaklanmaktadır [34], [59]. Şekil 2g ve Tablo 2’de görüldüğü gibi, ısıtılmamış NSZY ve RZY numunelerinde 965 cm^{-1} ’de zayıf bir bant vardır ve bu bantın alanı her iki yağda da ısıl işlemde sonra artmıştır. Ancak, NSZY ve RZY’de bu artışın başlangıç zamanı ve oranı farklı olmuştur. Isıtılmış NSZY’de ilk 1 saatte bir değişiklik olmamış, 2 saatlik ısıl işlemde sonra alanda %11,11’lik bir artış gözlenmiş ve 6. saatten sonra bu artış %33,33’e ulaşmış, 18 saatlik ısıl işleme kadar bu oran değişmeden kalmış ve 24. saatin sonunda %88,89’a kadar ulaşmıştır. Ancak, RZY’de, ilk yarım saatlik ısıl işlemde sonra bile bir artış (%11,11) gözlenmiş, bu artış ilk 2 saat boyunca sabit kalmış, 6. saatte %22,22’ye, 18. saatte %33,33’e, 24. saatte %77,78’e ulaşmıştır. Yani NSZY’de değişim daha geç başlamıştır ancak uzun süreli ısıtmada bu yağda meydana gelen değişim RZY’den daha yüksek oranda ortaya çıkmıştır. Bunun sebebi, NSZY’deki antioksidanların başlangıçta yağı koruması, 2. saatten sonra ise korumanın azalması sonucu trans yağ asidi oluşumunun hızlanması olarak açıklanabilir. Sonuç olarak, 3007 , 1653 ve 722 cm^{-1} bantlarının alan değerlerindeki azalmalar ve 987 , 965 cm^{-1} bantlarının alanlarındaki artışlar ısıtılmış yağ numunelerinde çift bağların konjugasyonunu ve cis-trans izomerizasyonun meydana geldiğini ortaya çıkarmıştır [36], [51], [58]. NSZY ve RZY’de ısıtma süresi arttıkça cis-doymamışlık seviyesi azalmış ve trans yağ asitleri artmıştır. Her ne kadar NSZY ve RZY’de ısıya maruz kalma süresi ile azalan cis-doymamışlık ve artan

trans-yağ asitleri eğilimi genel olarak benzesede, cis-trans dönüşümü üzerinde kısa süreli ısıtmanın etkisinin RZY’de daha yüksek olduğu ama uzun dönem ısıtmanın etkisinin NSZY’de daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada belirli kızılötesi bantlar analiz edilerek NSZY ve RZY’nin termal oksidasyonu sırasında meydana gelen temel olaylar olan cis/trans izomerizasyonu ve birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin üretimi hakkında değerli bilgiler elde edilmiştir [34]. Sonuçlar kısa ve uzun süreli ısıtma işlemi açısından her iki yağ için karşılaştırıldığında cis yağ asidi miktarındaki azalmanın kısa süreli ısıtmada NSZY’de biraz daha yüksek olmasına rağmen her iki yağda da çok düşük olduğu, uzun süreli ısıtmada ise NSZY’de daha büyük boyutta ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Trans yağ asitlerindeki artışlar değerlendirildiğinde NSZY’de ilk 1-2 saatte değişim gözlenmemiş, RZY’deki artış ise ilk yarım saatte başlamıştır. Uzun süreli ısıtmada ise NSZY’deki trans yağ asidi artış oranı RZY’den daha büyük boyutta ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde birincil ve ikincil oksidasyon ürünlerinin miktarındaki artış kısa süreli ısıtmada NSZY’de RZY’den daha düşük oranda ortaya çıkmasına rağmen, uzun süreli ısıtmada daha yüksek oranda ortaya çıkmıştır.

Oksidasyon reaksiyonlarının hızının çeşitli faktörlerden etkilendiği ve oksidasyonu etkileyen en önemli faktörlerin yağlardaki doymamış yağ asitlerin miktarının ve antioksidanların (tokoferoller, polifenoller, beta karoten vb.) varlığının olduğu bilinmektedir. NSZY ve RZY’de doymamış yağ asitlerinin miktarı açısından çok önemli bir fark olmamasına rağmen bu iki yağın içerdiği antioksidan madde miktarının farklı olduğu bilinmektedir. Zeytinyağında bulunan polifenoller, esas olarak serbest radikalleri temizleyerek ve metallere karşı şelatlayıcı ajanlar olarak otooksidasyonun ilk aşamasında antioksidanlar olarak hareket eder [60], [61]. Öte yandan, gıda ve biyolojik sistemlerde önemli lipid oksidasyon inhibitörleri olarak kabul edilen tokoferoller, zeytinyağında en bol bulunan lipofilik antioksidanları temsil eder [43], [44], [62]. Ancak natürel zeytinyağındaki tokoferollerin rafinasyon işleminin hem kimyasal hem de fiziksel arıtma proseslerinde koku giderme/damıtma aşamaları sırasında kısmen uzaklaştırıldığı ve miktarlarının ciddi derecede azaldığı, nötralizasyon adımıyla ise fenolik maddelerin yok edildiği veya indirgenildiği önceki çalışmalarda gösterilmiştir [17], [45], [63]. Dolayısıyla rafinasyon işlemi sırasında miktarı azalan hatta yok olan antioksidan maddeler nedeniyle rafine zeytinyağının oksidatif stabilitesi düşmektedir. Isıtma işlemi sırasında ortamda antioksidanlar varsa, bunlar oksidatif reaksiyonların başlangıcında oluşan oksi- ve peroksit radikallerine, zincir reaksiyonlarına girmeden önce bağlanırlar ve bu sayede otokatalitik reaksiyonları engellerler. RZY rafine ve natürel zeytinyağlarının karışımı olduğundan içindeki antioksidan madde miktarı NSZY’ye göre daha düşüktür. Dolayısıyla ilk 2 saatte NSZY’de gözlenen daha düşük oranlardaki değişimlerin NSZY’nin içerdiği yüksek antioksidan madde miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu antioksidanlar ilk 2 saat boyunca NSZY’yi korumuş ve kısa süreli ısıtma sırasında bu yağda daha az değişim meydana gelmesini sağlamıştır. Ancak yüksek ısının etkisiyle 2 saat içinde bu antioksidanların yapısı bozulmaya başladığı için uzun süreli ısıtma işlemi sırasında ortaya çıkan değişimlerin büyüklüğü NSZY’de daha fazla olmuştur. RZY’nin içindeki antioksidan madde miktarı daha düşük olduğundan kısa süreli ısıtma işlemi boyunca bu yağda NSZY’den daha büyük boyutta değişimler ortaya çıkmıştır. Uzun süreli ısıtma sonuçları karşılaştırıldığında RZY’deki değişim oranının NSZY’den biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Bu çalışmanın sonuçları ile uyumlu bir şekilde Casal ve ark. [38] Portekiz’in çeşitli bölgelerinden topladığı farklı ticari zeytinyağlarının kızartma koşulları altındaki kalite parametrelerini karşılaştırdığı çalışmada, ısıtılmamış NSZY’deki toplam tokoferol miktarını 189 mg/kg, β -karoten miktarını $5,2 \pm 0,1$, fenolik madde miktarını 204 ± 17 olarak; RZY’de tokoferol miktarını 165 mg/kg, β -karoten miktarını $1,6 \pm 0,0$, fenolik madde miktarını 154 ± 5 olarak tespit etmiştir. Aynı ekip, her iki yağda da tokoferol miktarının ilk 3 saatte ciddi derecede azaldığını, 9. saatte tamamen tükendiğini, β -karoten miktarının ilk 9 saatte ciddi derecede azaldığını, fenollerin ise RZY’de ilk 6 saatte tamamen tükenirken NSZY’de ilk 9 saatte tükendiğini tespit etmiştir. Benzer şekilde Qulies ve ark. [39] kısa süreli kızartma işleminin İspanya’nın yerel marketlerinden satın alınmış çeşitli bitkisel yağlar üzerindeki etkilerini incelediği çalışmada NSZY ve RZY’de ilk 60 dakikada tokoferol miktarının önemli derecede azaldığını rapor etmiştir.

IV. SONUÇ

Bu çalışma, NSZY ve RZY'nin kısa ve uzun süreli ısıtma sırasındaki termal stabilitesini ATR-FTIR spektroskopisi ile karşılaştıran ilk çalışmadır. Çalışmanın sonuçları ısıtma işleminin NSZY ve RZY'de önemli yapısal ve kompozisyonel değişikliklere sebep olduğunu ve bu değişimlerin boyutunun yağ çeşidine ve ısıtma süresine göre farklı olduğunu göstermiştir. Örneğin, NSZY'de ilk 1 saat içinde birincil ve ikincil oksidasyon ürünü ve trans yağ asidi oluşumu gözlenmemiş, 2 saat boyunca bu bileşikler NSZY'de RZY'den daha düşük oranda ortaya çıkmıştır. RZY'de ise tüm bu ürünler ilk yarım saatte ortaya çıkmaya başlamış ve 2 saat boyunca daha yüksek oranda gözlenmiştir. 6. saatten 24. saatin sonuna kadar analizi yapılan tüm parametrelerde NSZY'de RZY'den daha yüksek değişim oranları ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, kısa süreli ısıtma boyunca NSZY'nin, uzun süreli ısıtma boyunca ise RZY'nin daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. NSZY'nin kısa süreli ısıtma sırasındaki daha yüksek stabilitesi, içerdiği daha fazla miktardaki antioksidan maddelerin ilk 2 saat boyunca sağladığı korumaya, uzun süreli ısıtma sırasındaki stabilite kaybı ise bu bileşiklerin ısıtma süresi arttıkça bozulan yapılarından dolayı koruma oranının düşmesine bağlanabilir. Sonuç olarak, NSZY kısa süreli ısıtma gerektiren pişirme ve kızartma işlemleri için daha sağlıklı bir alternatif olarak kullanılabilir ancak 2 saatten daha uzun süreli pişirme ve tekrarlı kızartma işlemleri için tercih edilmemelidir. Ayrıca, bu çalışma, ATR-FTIR spektroskopisi ile herhangi bir ön işleme gerek duyulmaksızın hızlı, kolay ve hassas bir şekilde yağ oksidasyonunun analiz edilebileceğini ve 3475, 3007, 1744, 1653, 987, 965 ve 722 cm⁻¹'deki bantların yemeklik yağlarda oksidasyonu tespit etmek için biyobelirteçler olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] A. K. Kiritsakis, "Flavor components of olive oil-A review," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 75, no. 6, pp. 673-681, 1998.
- [2] F. Visioli and C. Galli, "Olive oil phenols and their potential effects on human health," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 46, no. 10, pp. 4292-4296, 1998.
- [3] G. Türk, Taccar Caba, Z. , Çakmak, B. & Özpınar, H. , "Evaluation of Turkish olive oil quality: some quality characteristics and Turkish food codex," *International Journal of Food Engineering Research*, vol. 2, no. 2, pp. 1-17, 2016.
- [4] E. Borello and V. Domenici, "Determination of pigments in virgin and extra-virgin olive oils: a comparison between two near uv-vis spectroscopic techniques," (in eng), *Foods*, vol. 8, no. 1, Jan 7 2019.
- [5] L. Schwingshackl and G. Hoffmann, "Monounsaturated fatty acids, olive oil and health status: a systematic review and meta-analysis of cohort studies," (in eng), *Lipids Health Dis*, vol. 13, p. 154, Oct 1 2014.
- [6] G. Zong *et al.*, "Monounsaturated fats from plant and animal sources in relation to risk of coronary heart disease among US men and women," (in eng), *Am J Clin Nutr*, vol. 107, no. 3, pp. 445-453, Mar 1 2018.
- [7] T. Psaltopoulou, R. I. Kostis, D. Haidopoulos, M. Dimopoulos, and D. B. Panagiotakos, "Olive oil intake is inversely related to cancer prevalence: a systematic review and a meta-analysis of 13,800 patients and 23,340 controls in 19 observational studies," (in eng), *Lipids Health Dis*, vol. 10, p. 127, Jul 30 2011.
- [8] H. Qosa *et al.*, "Extra-virgin olive oil attenuates amyloid- β and tau pathologies in the brains of TgSwDI mice," *The Journal of Nutritional Biochemistry*, vol. 26, no. 12, pp. 1479-1490, 2015.

- [9] M. Massaro *et al.*, "Effects of Olive Oil on Blood Pressure: Epidemiological, Clinical, and Mechanistic Evidence," (in eng), *Nutrients*, vol. 12, no. 6, 2020.
- [10] M. A. Carluccio, M. Massaro, E. Scoditti, and R. De Caterina, "Vasculoprotective potential of olive oil components," (in eng), *Mol Nutr Food Res*, vol. 51, no. 10, pp. 1225-34, 2007.
- [11] T. Wongwarawipat, N. Papageorgiou, D. Bertias, G. Siasos, and D. Tousoulis, "Olive oil-related anti-inflammatory effects on atherosclerosis: potential clinical implications," (in eng), *Endocr Metab Immune Disord Drug Targets*, vol. 18, no. 1, pp. 51-62, 2018.
- [12] Á. Hernandez *et al.*, "Olive oil polyphenols decrease ldl concentrations and ldl atherogenicity in men in a randomized controlled trial," (in eng), *J Nutr*, vol. 145, no. 8, pp. 1692-7, 2015.
- [13] A. Mehmood, M. Usman, P. Patil, L. Zhao, and C. Wang, "A review on management of cardiovascular diseases by olive polyphenols," *Food Science & Nutrition*, vol. 8, no. 9, pp. 4639-4655, 2020.
- [14] A. Machowetz *et al.*, "Effect of olive oils on biomarkers of oxidative DNA stress in Northern and Southern Europeans," (in eng), *Faseb j*, vol. 21, no. 1, pp. 45-52, 2007.
- [15] H. K. Turkođlu, Z. , "Nizip ve evresinde satışa sunulan zeytinyağı rneklerinin bazı zellikleri," *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, vol. 16, no. 3, pp. 1-8, 2014.
- [16] P. Lucci, V. Bertoz, D. Pacetti, S. Moret, and L. Conte, "Effect of the refining process on total hydroxytyrosol, tyrosol, and tocopherol contents of olive oil," (in eng), *Foods*, vol. 9, no. 3, 2020.
- [17] M. Alpaslan, S. Tepe, and O. Simsek, "Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil," *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 36, no. 7, pp. 737-739, 2001.
- [18] A. O. K. Altan, *Yağ işleme Teknolojisi. Bizim Buro Yayınevi. Sakarya*, 2009.
- [19] F. de Alzaa, C. Guillaume, and L. Ravetti, "evaluation of chemical and nutritional changes in chips, chicken nuggets, and broccoli after deep-frying with extra virgin olive oil, canola, and grapeseed oils," *Journal of Food Quality*, vol. 2021, p. 7319013, 2021.
- [20] J. Lozano-Castellon, A. Vallverdu-Queralt, J. F. Rinaldi de Alvarenga, M. Illan, X. Torrado-Prat, and R. M. Lamuela-Raventos, "Domestic sauteing with evoo: change in the phenolic profile," *Antioxidants*, vol. 9, no. 1, p. 77, 2020.
- [21] J. Lozano-Castellon, J. F. Rinaldi de Alvarenga, A. Vallverdu-Queralt, and R. M. Lamuela-Raventos, "Cooking with extra-virgin olive oil: A mixture of food components to prevent oxidation and degradation," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 123, pp. 28-36, 2022.
- [22] E. Choe and D. B. Min, "mechanisms and factors for edible oil oxidation," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 5, no. 4, pp. 169-186, 2006.
- [23] J. Velasco and C. Dobarganes, "Oxidative stability of virgin olive oil," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 104, no. 9-10, pp. 661-676, 2002.
- [24] I. P. Roman Falco, N. Grane Teruel, S. Prats Moya, and M. L. Martın Carratala, "Kinetic study of olive oil degradation monitored by fourier transform infrared spectrometry. application to oil characterization," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, no. 47, pp. 11800-11810, 2012.

- [25] F. A. Aladedunye and R. Przybylski, "Degradation and nutritional quality changes of oil during frying," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 86, no. 2, pp. 149-156, 2009.
- [26] R. Farhoosh and S. M. R. Moosavi, "Carbonyl value in monitoring of the quality of used frying oils," *Analytica Chimica Acta*, vol. 617, no. 1, pp. 18-21, 2008.
- [27] A. G. Ardabili, R. Farhoosh, and M. H. H. Khodaparast, "Frying stability of canola oil in presence of pumpkin seed and olive oils," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 112, no. 8, pp. 871-877, 2010.
- [28] S. Gharby, H. Harhar, B. Matthäus, Z. Bouzoubaa, and Z. Charrouf, "The chemical parameters and oxidative resistance to heat treatment of refined and extra virgin Moroccan Picholine olive oil," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 10, no. 1, pp. 100-106, 2016.
- [29] A. Cert, W. Moreda, and M. C. Pérez-Camino, "Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils," *Journal of Chromatography A*, vol. 881, no. 1, pp. 131-148, 2000.
- [30] F. J. Hidalgo and R. Zamora, "Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 14, no. 12, pp. 499-506, 2003.
- [31] I. Marcos Lorenzo, J. L. Pérez Pavón, M. E. Fernández Laespada, C. García Pinto, and B. Moreno Cordero, "Detection of adulterants in olive oil by headspace-mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, vol. 945, no. 1, pp. 221-230, 2002.
- [32] V. Baeten and R. Aparicio, "Edible oils and fats authentication by Fourier transform Raman spectrometry," *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, vol. 4, no. 4, pp. 196-203, 2000.
- [33] M. Mahboubifar, B. Hemmateenejad, K. Javidnia, and S. Yousefinejad, "Evaluation of long-heating kinetic process of edible oils using ATR-FTIR and chemometrics tools," *Journal of Food Science and Technology*, vol. 54, no. 3, pp. 659-668, 2017.
- [34] M. a. D. Guillén and N. Cabo, "Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils," *Food Chemistry*, vol. 77, no. 4, pp. 503-510, 2002.
- [35] G. Cakmak-Arslan, "Monitoring of Hazelnut oil quality during thermal processing in comparison with extra virgin olive oil by using ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometrics," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 266, p. 120461, 2022.
- [36] M.-A. Poiana, E. Alexa, M.-F. Munteanu, R. Gligor, D. Moigradean, and C. Mateescu, "Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment," *Open Chemistry*, vol. 13, no. 1, 2015.
- [37] J. Moros, M. Roth, S. Garrigues, and M. d. I. Guardia, "Preliminary studies about thermal degradation of edible oils through attenuated total reflectance mid-infrared spectrometry," *Food Chemistry*, vol. 114, no. 4, pp. 1529-1536, 2009.
- [38] S. Casal, R. Malheiro, A. Sendas, B. P. Oliveira, and J. A. Pereira, "Olive oil stability under deep-frying conditions," (in eng), *Food Chem Toxicol*, vol. 48, no. 10, pp. 2972-9, 2010.

- [39] J. L. Quiles, M. C. Ramírez-Tortosa, J. A. Gómez, J. R. Huertas, and J. Mataix, "Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying," *Food Chemistry*, vol. 76, no. 4, pp. 461-468, 2002.
- [40] A. Rohman and Y. B. Che Man, "Quantification and Classification of Corn and Sunflower Oils as Adulterants in Olive Oil Using Chemometrics and FTIR Spectra," *The Scientific World Journal*, vol. 2012, p. 250795, 2012.
- [41] G. Cakmak, I. Togan, and F. Severcan, "17Beta-estradiol induced compositional, structural and functional changes in rainbow trout liver, revealed by FT-IR spectroscopy: a comparative study with nonylphenol," (in eng), *Aquat Toxicol*, vol. 77, no. 1, pp. 53-63, 2006.
- [42] Y. B. Che Man, W. Ammawath, and M. E. S. Mirghani, "Determining α -tocopherol in refined bleached and deodorized palm olein by Fourier transform infrared spectroscopy," *Food Chemistry*, vol. 90, no. 1, pp. 323-327, 2005.
- [43] A. G. Pérez, L. León, M. Pascual, R. de la Rosa, A. Belaj, and C. Sanz, "Analysis of Olive (*Olea Europaea* L.) Genetic Resources in Relation to the Content of Vitamin E in Virgin Olive Oil," (in eng), *Antioxidants (Basel)*, vol. 8, no. 8, 2019.
- [44] D. B. Boscou, G. Tsimidou, M. , D. Boskou, Ed. *Olive oil composition. In Olive Oil: Chemistry and Technology*, 2nd ed ed. Urbana, IL, USA: AOCS, 2006, pp. 41-72.
- [45] P. G. Ergönül and O. Köseoğlu, "Changes in α -, β -, γ - and δ -tocopherol contents of mostly consumed vegetable oils during refining process," *CyTA - Journal of Food*, vol. 12, no. 2, pp. 199-202, 2014/04/03 2014.
- [46] A. Kamal-Eldin and R. Andersson, "A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 74, no. 4, pp. 375-380, 1997.
- [47] M. Tasioula-Margari and O. Okogeri, "Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection," *Food Chemistry*, vol. 74, no. 3, pp. 377-383, 2001.
- [48] J. Sun *et al.*, "The effect of processing and cooking on glucoraphanin and sulforaphane in brassica vegetables," *Food Chemistry*, vol. 360, p. 130007, 2021.
- [49] N. Romero, "Effect of α -tocopherol and α -tocotrienol on the performance of Chilean hazelnut oil (*Gevuina avellana* Mol) at high temperature," *Journal of the science of food and agriculture*, vol. v. 84, no. no. 9, pp. pp. 943-948-2004 v.84 no.9, 2004.
- [50] M. Poiana, G. Mousdis, C. Georgiou, E. Alexa, D. Moigradean, and I. Cocan, "Detection of thermal processing impact on olive and sunflower oil quality by FTIR spectroscopy," 2013.
- [51] N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou, and E. Tegou, "Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils," *Analytica Chimica Acta*, vol. 573-574, pp. 459-465, 2006.
- [52] Y. B. Che Man and G. Setiowaty, "Application of Fourier transform infrared spectroscopy to determine free fatty acid contents in palm olein," *Food Chemistry*, vol. 66, no. 1, pp. 109-114, 1999.
- [53] A. A. Ismail, F. R. van de Voort, G. Emo, and J. Sedman, "Rapid quantitative determination of free fatty acids in fats and oils by fourier transform infrared spectroscopy," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 70, no. 4, pp. 335-341, 1993.

- [54] M. Kayahan, Tekin, A. , *Zeytinyağı Üretim Teknolojisi*. ANKARA: TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, 2006.
- [55] M. A. Moharam and L. M. Abbas, "A study on the effect of microwave heating on the properties of edible oils using FTIR spectroscopy," *African Journal of Microbiology Research*, vol. 4, no. 19, pp. 1921-1927, 2010.
- [56] M. C. M. Moya Moreno, D. Mendoza Olivares, F. J. Amézquita López, J. V. Gimeno Adelantado, and F. Bosch Reig, "Analytical evaluation of polyunsaturated fatty acids degradation during thermal oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy," *Talanta*, vol. 50, no. 2, pp. 269-275, 1999.
- [57] M. D. Guillén and N. Cabo, "Some of the most significant changes in the Fourier transform infrared spectra of edible oils under oxidative conditions," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 80, no. 14, pp. 2028-2036, 2000.
- [58] M. D. Guillén, N. Cabo, M. L. Ibargoitia, and A. Ruiz, "Study of both Sunflower Oil and Its Headspace throughout the Oxidation Process. Occurrence in the Headspace of Toxic Oxygenated Aldehydes," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, no. 4, pp. 1093-1101, 2005.
- [59] F. R. van de Voort, A. A. Ismail, J. Sedman, and G. Emo, "Monitoring the oxidation of edible oils by Fourier transform infrared spectroscopy," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 71, no. 3, pp. 243-253, 1994.
- [60] F. Di Meo *et al.*, "Free radical scavenging by natural polyphenols: atom versus electron transfer," (in eng), *J Phys Chem A*, vol. 117, no. 10, pp. 2082-92, 2013.
- [61] M. Deiana, A. Rosa, C. F. Cao, F. M. Pirisi, G. Bandino, and M. A. Dessì, "Novel Approach to Study Oxidative Stability of Extra Virgin Olive Oils: Importance of α -Tocopherol Concentration," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 15, pp. 4342-4346, 2002.
- [62] M. Jukić Špika, K. Kraljić, O. Koprivnjak, D. Škevin, M. Žanetić, and M. Katalinić, "Effect of Agronomical Factors and Storage Conditions on the Tocopherol Content of Oblica and Leccino Virgin Olive Oils," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 92, no. 9, pp. 1293-1301, 2015.
- [63] M. Tasan and M. Demirci, "Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining," *European Food Research and Technology*, vol. 220, no. 3, pp. 251-254, 2005.