

BAZI BİTKİSEL (ZEYTİN, FINDIK VE KARIŞIM) YAĞLARA BAHARAT İLAVESİNİN OKSİDATİF STABİLİTE VE YAĞ ASİTLERİ BİLEŞENLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Harun Dıraman¹, Yaşar Hışıl²

¹ Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, Bornova, İzmir

² Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

Geliş tarihi / Received: 13.11.2008

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 23.07.2009

Kabul tarihi / Accepted: 29.07.2009

Özet

Bu çalışmada üç farklı bitkisel (natürel zeytinyağı, rafine fındık ve rafine bitkisel karışım) yağa ağırlıkça %2.5 oranında kekik, biberiye ve nane ilave edilmiş olup, ağzı açık ve kapalı örnekler 75 °C sıcaklıkta ve 7 gün sürede ısıtma maruz bırakılmışlardır. Tüm yağ örneklerinde serbest yağ asitleri (SYA), peroksit sayıları (PS) ve *cis-trans* yağ asitleri izomerleri yapılmış, OS (Oksidatif Stabilitate) peroksit sayısı % değişimine göre tahmin edilmiştir. Baharat ilavesi ile (özellikle zeytinyağında biberiye, nane; fındık yağında kekik, biberiye ve bitkisel karışım yağda kekik ilavesi) yağ örneklerinin oksidatif stabilite (OS) yükseltmiştir. Örneklerin *cis-trans* yağ asitleri izomerlerinde istatistiksel olarak ($P>0.01$) bir farklılık bulunmamıştır.

Anahtar kelimeler: bitkisel yağ, baharat, oksidatif stabilite, yağ asitleri bileşenleri

EFFECT OF SPICES ON OXIDATIVE STABILITY AND FATTY ACID PROFILE OF SOME VEGETABLE OILS (VIRGIN OLIVE OIL, REFINED HAZELNUT OIL AND MIXED VEGETABLE OIL)

Abstract

In this study, three vegetable oils (virgin olive oil, refined hazelnut oil and mixed vegetable oil) were added 2.5% (wt) of different spices (thyme, rosemary and peppermint) and open and sealed oil samples (with and without spice) were exposed to thermal treatment (at 75 °C for 7 days). The free fatty acid (FFA) content, peroxide values (PV), and *cis-trans* fatty acid (FA) isomers of all samples were determined and the oxidative stability (OS) was estimated according to the change in percentage of PV. Oxidative stability of oil samples that were added spices, especially rosemary and peppermint for olive oil, rosemary and thyme for refined hazelnut oil and thyme in mixed vegetable oil, increased. There observed no statistical differences ($P>0.01$) among *cis-trans* FA isomers of oil samples.

Keywords: vegetable oil, spice, oxidative stability, fatty acid profile

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉ harundraman1@hotmail.com, ☎ (+90) 232 462 7073/ 144, 📠 (+90) 232 435 7042

GİRİŞ

Yağların otooksidasyonu onların gıda değerini azaltmasının yanında, aynı zamanda bu olayda meydana gelen hidroksiperoksitler, kötü kokulu bazı karbon bileşenleri, malonik dialdehit, alkanlar, alkenler gibi bileşenler; yağların duysal ve kimyasal kalitesini etkilediği gibi, vücutta kanser, diyabet, kalp hastalıkları ve doku hasarlanması gibi olumsuz durumlara da yol açmaktadır. Yağlardaki otooksidasyonu ve açığa çıkan oksiserbist radikalleri önlemek için yapay (BHA, BHT, TBHQ gibi) antioksidanların ilavesi yaygın olarak kullanılan en etkili yöntemlerdendir. Yapay antioksidanlar ucuz olmakla birlikte, taşıdıkları toksik ve kanserojenik özellikleri nedeniyle bu maddelerin yerine baharatlardan sağlanacak doğal antioksidanların yağlara ilavesi gündeme gelmiştir. Kekik, biberiye ve nane ekonomik anlamda yağlarda kullanılabilir en önemli baharatlardan olup, bunlar ülkemizin endemik florasında zengin bir doğal kaynak olarak bulunmaktadır (1-3). Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı Tebliğine (4) göre, natürel sızma zeytinyağlarına değişik baharat, meyve ve sebzeler veya bunların doğal aroma maddeleri katılarak çeşnili zeytinyağı da üretmek mümkündür. Bu bakımdan çeşni veren maddelerin de zeytinyağı üzerine etkisinin incelenmesi gerekmektedir. Oksidatif stabilite (OS) veya yağların dayanıklılık testi resmi bir yöntem olarak yer almasa da, son yıllarda bütün yemeklik yağlarda raf ömrü açısından dikkat çeken bir fizikokimyasal kalite parametresi olarak önem taşımaktadır. Yağlarda (OS) tahmin edilmesinde Shall etüv, aktif oksijen (AOM), rancimat (OSI) ve ultraviole yöntemleri kullanılmaktadır (5). Zeytinyağlarında ve diğer rafine yemeklik yağlarda baharatların veya onların özütlerinin kullanımının oksidatif stabilite üzerine etkileri konusunda çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (2, 6-16). Bunlar arasında natürel zeytinyağına kekik, biberiye ve defne ilavesi içeren ve gurme yağları olarak tanımlanan çalışmalar oldukça dikkat çekici bulunmuştur (2, 8, 11).

Bu çalışmada natürel zeytinyağı, rafine fındık yağı ve yemeklik bitkisel karışım yağlarına, zengin bir antioksidan içeriğe sahip ve ekonomik olarak kullanımı en kolay olan kekik, biberiye ve nanenin belirli oranda ilavesi ve ısıl işlemin OS ve yağ asitleri cis-trans izomerleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu bilgilerin ışığında, bitkisel yağların depolanması ve raf ömrü konusunda pratikte kullanılabilir bazı ön bilgilerin sağlanması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Bu çalışmada İzmir ilinde üretilmiş natürel zeytinyağı, rafine fındık yağı ve yemeklik bitkisel karışım yağ örneği kullanılmıştır. Yağ örneklerinin içerisine ağırlıkça %2.5 düzeyinde kurutulmuş kekik, biberiye ve nane herhangi bir işlem yapılmaksızın doğrudan ilave edilmiştir. Baharat oranının (%2.5) belirlenmesinde Akgül (1) ve Damechki ve ark (8) verileri esas alınmıştır. Çalışmada kullanılan baharat çeşitleri ülkemizdeki yaygın buluma durumuna göre seçilmiştir. Kekik dünyaca ünlü, en önemli ve yaygın kullanılan baharatlardan biri olup, antioksidan özelliklere sahip thymol, carvacrol, terpinen, p-cymene ve borneol hakim uçucu yağlarıdır. Biberiye de Akdeniz kökenli, ülkemizin doğal florasında yaygın bulunan ve en ucuz baharatlardan olup, antioksidan özellikteki hakim uçucu yağı profili de rosmarinik asit, karnosol ve rozmanol'dür (1). Bu çalışmada kullanılan diğer baharat çeşidi nane olup, bu bitki vanilya ve turuncgillerden sonra dünyanın en önemli ve yaygın aromasıdır. Uçucu yağının bileşimi antoksidan özellikler içeren mentol, menton, mentofuran, mentil asetat ve γ - terpinen'den oluşmaktadır (1). Analizlerde kullanılan yağ örnekleri baharatlı/ baharatsız ve açık/ kapalı olarak gruplara ayrılmıştır. Örnekler kendi içinde, (açık ve kapalı) kontrol grubu ile karşılaştırılmıştır. Şişelerin dibinde baharatların çökmesine karşı, örnekler her gün aynı saatte bir kez ters-yüz edilerek baharatların yağa daha homojen karışması sağlanmıştır.

Yöntem

Yağ örneklerinde oksidatif stabilite (OS), Shall etüv yöntemi ile belirlenmiştir. Örnekler (ağız açık ve plastik kapakla kapalı, baharatlı – baharatsız olarak) 50 ml'lik şeffaf cam şişelerin içine hava boşluğu olmayacak şekilde konulmuş olup; bunlar karanlık bir etüvde 75 ± 5 °C'de 7 gün süreyle bırakılmışlardır (6). Örneklerin hepsinin oksidasyon değerleri ve OS, peroksit sayısı yardımıyla tahmin edilmiş olup, peroksit sayısı analizi AOCS metoduna (Cd 8 -53) göre uygulanmıştır (5). Örneklerin OS değerleri 7 gün süresince ısıl işleme maruz bırakılan yağlardaki peroksit sayısı değişimlerinin ışığında hesap ile belirlenmiştir (16).

Peroksit Sayısındaki Değişim % = $[(PS_2 - PS_1) / PS_1] \times 100$

PS 1: Kontrol örneğinin başlangıç Peroksit sayısı

PS 2: Isıl işlem (7 gün 75 °C (\pm 5°C)'de etüvde tutulma) sonrası bulunan Peroksit sayısı.

Örneklerin serbest yağ asitliği (SYA) değerleri Kiritsakis (5) tarafından verilen titrimetrik yöntemle göre yapılmıştır.

Yağ örneklerinin esterleştirilmesinde Uluslararası Zeytinyağı Konseyi (IOOC- UZK) tarafından da onaylı IUPAC, Metot 2.301 soğuk metilasyon yöntemi uygulanmış olup, metil esterlerine dönüştürülen yağ örneklerinin yağ asitleri analizleri HP 6890 model GC Gaz Kromatografisi cihazında, alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve DB -23 (Bonded %50 cyanopropyl) (J&W Scientific, Folsom, CA, USA) kapiler kolon (30 m x 0.25 mm i.d x 0.250 μ m) kullanılarak yapılmıştır. yağ asitlerinin analizinde gaz kromatografisi (GC) sisteminin çalışma şartları sırasıyla verilmiştir: Dedektör sıcaklığı: 250 °C; Enjektör sıcaklığı: 250 °C; Enjeksiyon: Split- model 1 /100. Gaz Akış hızları: Taşıyıcı gaz: Helyum 0.5 ml / dk (sabit akış modeli); Hidrojen: 30 ml / dk; Hava: 300 ml / dk; Make up: Azot, 24.5 ml/dk. Kolon (Fırın) sıcaklığı: 170-210 °C arasında programlı. Analizlerde 170-210 °C arasında 2 °C/dk artışlı fırın programı uygulanmış olup, örnekler 210 °C'da 10 dk bekletilerek analiz tamamlanmıştır. Yağ asitlerinin teşhisinde, standart olarak bütirik asitten başlayıp (C 4:0) nervonik asit'e (24:1) kadar içerisinde trans yağ asitlerinin de bulunduğu 37 yağ asidinin metil esterleri karışımı (Sigma-Aldrich Chemicals 189-19) kullanılmıştır. Yağ asitleri metil esterlerinin kromatogramları ve toplam yağ asitleri miktarları bilgisayarda HP 3365 Chemstation bilgisayar programı ile elde edilmiştir. Analiz edilen örneklerin kromatogramındaki pikler, standarttaki bütün yağ asitlerinin metil esterlerinin alıkonma zamanları ile karşılaştırılarak teşhis edilmiştir. Sonuçlar kalitatif değer olarak % yağ asidi üzerinden verilmiştir (17).

Örneklerdeki analizler iki tekerrürlü ve her bir yağ grubu için üç paralel olarak yapılmıştır.

İstatistiksel analizler

Varyans analizleri Tesadüf Blokları Deneme Deseinine göre yürütülmüş olup, gruplar Duncan Çoklu Karşılaştırma göre ($p>0.01$) güven aralığında karşılaştırılmıştır. İstatistiksel analizlerin tümünde SPSS (10.0) paket programı kullanılmıştır (19).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Natürel zeytinyağı, rafine fındık yağı ve yemeklik bitkisel karışım yağ örneklerinde 75 ± 5 °C'de 7 gün süre bekletme ile görülen peroksit sayılarından değişimler Çizelge 1'de gösterilmiştir. Katı ve sıvı yağların oksidasyon derecesinin tahmininde peroksit sayısı yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kontrol grubu bitkisel yağ örneklerinin peroksit sayısı, resmi normlara uygundur (4, 20). Bu çalışmada yağ örneklerinin oksidatif stabilitelerinin (OS) tahmin edilmesinde kullanılan yöntemle göre, peroksit sayısındaki değişim değerinin yüksek bulunması yağın OS değerinin düşük olduğunu göstermektedir. Bu bilginin ışığında, ağzı açık kontrol grubu yağ örneklerinde tespit edilen peroksit sayıları değişimlerine göre, OS en çoktan en aza doğru natürel zeytinyağı>rafine fındık>bitkisel karışım olmuştur (Çizelge 1). Ayrıca natürel zeytinyağı hariç, ağzı kapalı örneklerdeki (rafine fındık ve bitkisel karışım yağı) peroksit sayısı değerleri, kontrol örneğine göre yüksek bulunmuştur. Bu husus natürel zeytinyağlarında OS üzerine, oksijenin etkisinin sıcaklığa göre daha fazla olduğunu yani natürel zeytinyağlarının depolanmasında dikkat edilecek ana faktörün hava ile en az düzeyde temasın sağlanmasının gerektiğidir. Zeytinyağında belirlenen bu değişimler farklı orijin ve sistemlerle üretilmiş yerli ve yabancı zeytinyağları (rafine, riviera ve pirina dahil) için bildirilmiştir (15, 16). Genel olarak ağzı açık yağ örneklerinin peroksit sayılarında belirlenen bu değişimler oksidasyon derecesinin sıcaklık, oksijen ve zamanın birlikte etkisi ile birlikte, literatür sonuçları (6, 15, 16) ile uyumlu ve benzer bir şekilde yükseldiğini göstermiştir.

Natürel zeytinyağına baharat (kekik, biberiye ve nane) ilavesi sonucu, bir haftalık ısıl işlem ve havaya rağmen biberiye ve nanenin OS'yi yükselttiği görülmüştür (Çizelge 1). Biberiyenin zeytinyağındaki ısıl ve ışık oto-oksidasyonuna karşı olumlu etkisi bildirilmektedir (8). Çizelge 1'den görüleceği üzere, ağzı kapalı/ baharatlı örneklerde de peroksit sayısı değişimi ısıl işlem görmüş kontrol örneğine göre biraz farklı bulunmuştur. Biberiye ve nane ilave edilmiş natürel zeytinyağı örneklerinde ise kontrol örneğine göre çok az bir düzeyde yüksek peroksit sayısı belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, zeytinyağına kekik, biberiye ilave edilmesi (8) ve kekik, defne, sarımsak, BHT ilave eden (11) peroksit sayıları değişimleri ile benzer bulunmuştur.

Çizelge 1. Çeşitli baharat katılmış ve 7 gün süresince ısıtılma işlemine (75±5 °C) maruz bırakılmış natürel zeytinyağı, rafine fındık yağı ve yemeklik bitkisel karışım yağ örneklerinde serbest yağ asitliği, peroksit sayısı ve oksidatif stabilite değerleri değişimi

Yağ Çeşidi	İşlem	Serbest Asitlik* (%)	Peroksit Sayısı**	Oksidatif Stabilite***
Zeytinyağı	Başlangıç Kontrol	0.88 ^a	19.86 ^e	0.00
	Kontrol (Etüv) A	0.95 ^a	27.83 ^b	40.13
	Kontrol (Etüv) K	1.11 ^{ab}	16.41 ^d	-17.37
	%2.5 Kekik A	1.17 ^b	20.76 ^{ef}	4.53
	%2.5 Kekik K	1.43 ^c	14.26 ^b	-28.20
	%2.5 Biberiye A	1.15 ^b	14.79 ^c	-25.53
	%2.5 Biberiye K	1.09 ^{ab}	22.92 ^g	15.41
	%2.5 Nane A	1.01 ^{ab}	13.54 ^a	-31.80
	%2.5 Nane K	1.06 ^{ab}	21.04 ^f	5.94
Rafine Fındık Yağı	Başlangıç Kontrol	0.23 ^a	4.96 ^a	0.00
	Kontrol (Etüv) A	0.24 ^a	14.71 ^g	196.57
	Kontrol (Etüv) K	0.36 ^b	6.37 ^c	28.42
	%2.5 Kekik A	0.38 ^b	5.31 ^b	7.06
	%2.5 Kekik K	0.45 ^c	13.50 ^f	172.18
	%2.5 Biberiye A	0.37 ^b	8.02 ^d	61.69
	%2.5 Biberiye K	0.36 ^b	15.34 ^h	209.30
	%2.5 Nane A	1.13 ^d	21.20 ⁱ	327.42
	%2.5 Nane K	0.33 ^b	11.92 ^e	140.32
Karışım Bitkisel Yağ	Başlangıç Kontrol	0.15 ^a	1.97 ^a	0.00
	Kontrol (Etüv) A	0.15 ^a	19.35 ^f	888.23
	Kontrol (Etüv) K	0.18 ^a	2.50 ^b	26.90
	%2.5 Kekik A	0.44 ^d	14.49 ^e	635.53
	%2.5 Kekik K	0.42 ^d	3.04 ^c	54.31
	%2.5 Biberiye A	0.26 ^b	20.82 ^g	956.85
	%2.5 Biberiye K	0.35 ^c	4.52 ^d	129.44
	%2.5 Nane A	0.25 ^b	25.76 ^h	1207.61
	%2.5 Nane K	0.38 ^c	4.62 ^d	134.52

A: Açık; K: Kapalı * %Oleik asit ** meq O2/ kg.yağ *** Peroksit sayısındaki % değişim olarak

¹ Her bir yağ grubu için aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır (P<0.01)

İçerdiği yüksek düzeyde tekli doymamış yağ asitleri bakımından zeytinyağına en çok benzeyen rafine fındık yağına, baharat (kekik, biberiye ve nane) ilavesi ile kontrol örneğine göre ağzı açık örneklerde nane örneği hariç düşük peroksit sayıları ve yüksek OS belirlenmiştir (Çizelge1). Ağzı kapalı fındık yağı örneklerinde ise peroksit sayısı değişimleri ise, ısıtılma işlem görmüş kontrol örneğine göre Çizelge 1'den görüleceği üzere genelde yüksek peroksit

sayısı belirlenmiş ve OS'nin çok az düzeyde düştüğü görülmüştür. Karışım yağ örneğinde de baharat ilavesi ile, ısıtılma işlem görmüş kontrol örneğine göre ağzı açık grupta kekikli örnek hariç biraz yüksek peroksit sayısı ve düşük OS belirlenmiştir (Çizelge 1).

Baharat ilavesi ile rafine fındık ve yemeklik bitkisel karışım yağlarında görülen peroksit sayısı değişimleri ve buna bağlı olarak görülen OS artışı, biberiye ekstraktının ayçiçeği yağına (9) ve sumak bitki ekstraktının da yer fıstığı yağına yaptığı düşük peroksit sayısı değerleri (10), çörek otu, kişniş ve siyah hardal ilavesinin yemeklik bitkisel yağlardaki stabiliteyi yükselttiğine dair peroksit sayısı bulguları (2), 60 °C'deki ısıtılma işlemde yemeklik ham yağlara siyah kimyon, kişniş ve *Guizotia abyssinica* Cass. (kuş yemi) tohumu ilavesinin düşük peroksit sayısına dair sonuçları (12), yeşil çay ekstraktlarının ayçiçeği yağındaki stabilite artışı (13) ve siyah çay, soğan ve sarımsağın mısır yağında OS yükselttiğine ilişkin bulguları (14) ile benzer bulunmuştur

Bu çalışmada stabilitesi en yüksek olan veya diğer bir ifade ile peroksit sayısı % değişimi en az olan yağ örneği, natürel zeytinyağı olmuş bunu rafine fındık ve yemeklik bitkisel karışım yağları izlemiştir. Ayrıca, baharatların yağ çeşidine göre de yağların OS üzerine etkili olduğu gözlenmiştir. Peroksit sayısındaki değişimlere göre; en etkili baharatın zeytinyağı için biberiye ve nane, rafine fındık yağında kekik ve biberiye ve bitkisel karışım yağında ise kekik olabileceği görülmüştür. Natürel zeytinyağı diğer bitkisel yağlara göre yüksek bir oksidatif stabilite (OS) gösterdiğinden dolayı, daha uzun bir raf ömrüne sahiptir. Zeytinyağındaki güçlü OS, onun majör tekli doymamış yağ asidi kompozisyonu (17), kendine özgü triaçilgliserol grupları ile polifenolik antioksidanların varlığına dayanmaktadır (21). Bu çalışmada kullanılan natürel zeytinyağı ve diğer rafine yağların OS üzerine öncelikle baharatların içerdiği fenolik antioksidanlar (1, 3, 9, 10, 22), yağ asitleri bileşenleri (16), rafinasyon şartları ve şekli, yağların başlangıç peroksit değerleri ile doğal tokoferol düzeyleri ve rafinasyon sonrası yapay antioksidan (BHT, BHA veya tokoferol gibi) katılıp katılmadığı ve onların miktarları ve iz metaller gibi hususlardır (6).

Çizelge 2'de görüleceği üzere, natürel zeytinyağı ve fındık yağı en yüksek düzeyde Tekli Doymamış Yağ Asitleri (MUFA) (oleik asit-OA- %75 civarı) ile karakterize olmuştur. Natürel zeytinyağı ve

findık yağının yağ asitleri majör ve minör bileşenlerinin benzer olduğu da görülmüştür. Araştırmada incelenen tüm bitkisel yağ örneklerinin yağ asitleri bileşenleri ulusal normlara uygun bulunmuştur (4, 22). Yemeklik bitkisel karışım yağı, diğer örneklerin aksine yüksek düzeyde Çoklu Doymamış Yağ asitleri (PUFA) (linoleik asit %56 civarı) ile farklı bulunmuştur. Ayrıca %3.10 düzeyinde linolenik asit içermesi de, bu örnekte soya yağının bulunduğunu göstermektedir. Karışım yağları standardında (22) yağ karışım oranlarına dair bir sınırlama olmamakla birlikte; yağ asitleri bileşenlere ilişkin bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Buna göre linole-

nik asit düzeyi en çok %3.5, erüsik asit ise en çok %1 olmalıdır. Araştırma örneği bu açıdan karışım yağ standardına (22) uygun bulunmuştur. Çizelge 3'te araştırmada kullanılan yağ örneklerinin *trans* yağ asitleri (TFA) değişimi verilmiştir. Natürel zeytinyağı örneğinin toplam TFA düzeyi ulusal normlara (4) uygun bulunmakla birlikte, diğer yağ örneklerine ilişkin resmi bir norm olmadığından herhangi bir değerlendirme yapılamamıştır. Yağ asitlerinin *trans* formlarının insanlarda ciddi beslenme bozukluklarına yol açtığı özellik kandaki kolesterolü yükselterek önemli sağlık problemlerine neden olduğu klinik çalışmalarla ortaya konmuştur (17).

Çizelge 2. Çeşitli baharatlar katılmış ve 7 gün süresince ısı işleme (75±5 °C) maruz bırakılmış natürel zeytinyağı, rafine fındık yağı ve yemeklik bitkisel karışım yağ örneklerinin yağ asitleri bileşenlerinde belirlenen değişim değerleri ¹

Yağ Çeşidi	İşlem	Palmitik Asit	Oleik Asit	Linoleik Asit	Linolenik Asit	SFA	MUFA	PUFA	MUFA PUFA
Zeytinyağı	Başlangıç Kontrol	12.80 ^b	72.93 ^b	9.56 ^a	0.39 ^a	16.39 ^b	74.18 ^b	9.95 ^a	7.45 ^b
	Kontrol (Etüv) A	12.90 ^b	72.34 ^a	9.53 ^a	0.39 ^a	16.29 ^b	73.55 ^a	9.92 ^a	7.41 ^b
	Kontrol (Etüv) K	12.63 ^b	72.53 ^a	9.76 ^a	0.38 ^a	15.94 ^a	73.74 ^a	10.14	7.30 ^a
	%2.5 Kekik A	12.25 ^a	72.88 ^b	9.61 ^a	0.41 ^a	15.82 ^a	74.06 ^b	10.01 ^a	7.40 ^b
	%2.5 Kekik K	12.28 ^a	72.75 ^b	9.60 ^a	0.40 ^a	16.10 ^b	74.20 ^b	9.98 ^a	7.43 ^b
	%2.5 Biberiye A	12.12 ^a	72.77 ^b	9.66 ^a	0.38 ^a	16.20 ^b	74.06 ^b	10.10 ^a	7.41 ^b
	%2.5 Biberiye K	12.10 ^a	72.89 ^b	9.74 ^a	0.39 ^a	15.65 ^a	74.07 ^b	10.13 ^a	7.30 ^a
	%2.5 Nane A	12.80 ^b	72.52 ^a	9.66 ^a	0.37 ^a	16.19 ^b	73.56 ^a	10.03 ^a	7.33 ^a
	%2.5 Nane K	12.82 ^b	72.65 ^b	9.70 ^a	0.38 ^a	15.97 ^a	73.77 ^a	10.10 ^a	7.30 ^a
Rafine Fındık Yağı	Başlangıç Kontrol	6.00 ^a	74.94 ^a	15.29 ^a	0.16 ^a	8.97 ^a	75.30 ^b	15.45 ^a	4.87 ^c
	Kontrol (Etüv) A	6.05 ^a	74.75 ^a	15.44 ^a	0.16 ^a	9.12 ^a	75.15 ^a	15.60 ^b	4.82 ^b
	Kontrol (Etüv) K	6.00 ^a	74.66 ^a	15.62 ^a	0.18 ^a	8.94 ^a	75.06 ^a	15.80 ^b	4.75 ^a
	%2.5 Kekik A	5.90 ^a	74.83 ^a	15.43 ^a	0.15 ^a	8.93 ^a	75.04 ^a	15.58 ^b	4.78 ^{ab}
	%2.5 Kekik K	6.00 ^a	74.90 ^a	15.40 ^a	0.15 ^a	9.05 ^a	75.15 ^a	15.78 ^b	4.78 ^{ab}
	%2.5 Biberiye A	6.09 ^a	74.68 ^a	15.53 ^a	0.16 ^a	9.02 ^a	74.85 ^a	15.69 ^b	4.77 ^a
	%2.5 Biberiye K	6.00 ^a	74.88 ^a	15.43 ^a	0.16 ^a	8.72 ^a	75.06 ^a	15.77 ^b	4.76 ^a
	%2.5 Nane A	6.00 ^a	74.94 ^a	15.53 ^a	0.16 ^a	8.96 ^a	75.33 ^b	15.46 ^a	4.87 ^c
	%2.5 Nane K	6.01 ^a	74.86 ^a	15.61 ^a	0.16 ^a	8.85 ^a	75.26 ^b	15.69 ^b	4.80 ^b
Karışım Bitkisel Yağ	Başlangıç Kontrol	9.40 ^b	24.84 ^a	56.29 ^a	3.10 ^a	14.11 ^a	25.23 ^a	59.39 ^b	0.42 ^a
	Kontrol (Etüv) A	9.30 ^b	24.83 ^a	56.30 ^a	3.13 ^a	14.60 ^a	25.17 ^a	59.43 ^b	0.42 ^a
	Kontrol (Etüv) K	9.41 ^b	24.63 ^a	56.41 ^a	3.16 ^{ab}	14.24 ^a	24.96 ^a	59.57 ^c	0.42 ^a
	%2.5 Kekik A	9.16 ^{ab}	24.67 ^a	56.51 ^{ab}	3.18 ^a	14.23 ^a	25.04 ^a	59.69 ^c	0.42 ^a
	%2.5 Kekik K	9.20 ^{ab}	24.70 ^a	56.60 ^b	3.18 ^a	14.52 ^a	24.96 ^a	59.55 ^c	0.41 ^a
	%2.5 Biberiye A	8.80 ^a	24.77 ^a	56.76 ^b	3.17 ^a	14.16 ^a	25.12 ^a	59.93 ^d	0.42 ^a
	%2.5 Biberiye K	9.43 ^b	24.64 ^a	56.55 ^{ab}	3.14 ^{ab}	14.55 ^a	24.96 ^a	59.69 ^c	0.42 ^a
	%2.5 Nane A	9.15 ^{ab}	24.88 ^a	56.21 ^a	3.17 ^b	14.85 ^b	25.25 ^a	59.38 ^b	0.44 ^a
	%2.5 Nane K	9.18 ^{ab}	24.80 ^a	56.30 ^a	3.18 ^b	15.10 ^b	24.85 ^a	59.15 ^a	0.42 ^a

A: Açık; K:Kapalı SFA (Doymuş Yağ Asitleri) MUFA (Tekli Doymamış Yağ asitleri) PUFA (Çoklu Doymamış Yağ Asitleri)

¹ Her bir yağ grubu için aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar birbirinden farklıdır ($P<0.01$)

Çizelge 3. Çeşitli baharatlar katılmış ve 7 gün süresince ısıtılma işlemine (75±5 °C) maruz bırakılmış natürel zeytinyağı, rafine fındık yağı ve yemeklik bitkisel karışım yağ örneklerinde *trans* yağ asitleri bileşenlerinde belirlenen değişim değerleri ¹

Yağ Çeşidi	İşlem	Elaidik Asit (C 18:1 t)	C18:2 t + C 18:3 t	Toplam <i>Trans</i> Yağ Asitleri
Zeytinyağı	Başlangıç Kontrol	0.01 ^a	0.04 ^a	0.05 ^a
	Kontrol (Etüv) A	0.01 ^a	0.04 ^a	0.05 ^a
	Kontrol (Etüv) K	0.01 ^a	0.05 ^a	0.06 ^a
	%2.5 Kekik A	0.01 ^a	0.05 ^a	0.06 ^a
	%2.5 Kekik K	0.01 ^a	0.04 ^a	0.05 ^a
	%2.5 Biberiye A	0.01 ^a	0.04 ^a	0.05 ^a
	%2.5 Biberiye K	0.01 ^a	0.06 ^a	0.07 ^b
	%2.5 Nane A	0.01 ^a	0.03 ^a	0.04 ^a
%2.5 Nane K	0.01 ^a	0.03 ^a	0.04 ^a	
Rafine Fındık Yağı	Başlangıç Kontrol	0.02 ^a	0.13 ^b	0.15 ^b
	Kontrol (Etüv) A	0.02 ^a	0.13 ^b	0.15 ^b
	Kontrol (Etüv) K	0.02 ^a	0.13 ^b	0.15 ^b
	%2.5 Kekik A	0.02 ^a	0.10 ^b	0.12 ^b
	%2.5 Kekik K	0.02 ^a	0.10 ^b	0.12 ^b
	%2.5 Biberiye A	0.02 ^a	0.11 ^b	0.14 ^b
	%2.5 Biberiye K	0.02 ^a	0.14 ^b	0.16 ^b
	%2.5 Nane A	0.02 ^a	0.13 ^b	0.15 ^b
%2.5 Nane K	0.02 ^a	0.13 ^b	0.12 ^b	
Karışım Bitkisel Yağ	Başlangıç Kontrol	0.03 ^a	0.90 ^b	0.93 ^b
	Kontrol (Etüv) A	0.03 ^a	0.90 ^b	0.93 ^b
	Kontrol (Etüv) K	0.03 ^a	0.90 ^b	0.93 ^b
	%2.5 Kekik A	0.02 ^a	0.90 ^b	0.92 ^b
	%2.5 Kekik K	0.03 ^a	0.90 ^b	0.93 ^b
	%2.5 Biberiye A	0.02 ^a	0.90 ^b	0.92 ^b
	%2.5 Biberiye K	0.03 ^a	0.88 ^b	0.91 ^b
	%2.5 Nane A	0.03 ^a	0.90 ^b	0.93 ^b
%2.5 Nane K	0.03 ^a	0.90 ^b	0.93 ^b	

A: Açık; K:Kapalı SFA (Doymuş Yağ Asitleri) MUFA (Tekli Doymamış Yağ asitleri) PUFA (Çoklu Doymamış Yağ Asitleri)

¹ Her bir yağ grubu için aynı harfle işaretlenmiş ortalamalar birbirinden farksızdır (P<0.01)

Üretimleri esnasında yüksek derecede sıcaklık ve basınç içeren rafinasyon işlemine maruz kaldığından dolayı rafine fındık ve bitkisel karışım yağların TFA düzeyleri, natürel zeytinyağına göre daha yüksek miktarda olmuştur. Çünkü natürel zeytinyağı ısıtılma işlemi içermeyen fiziksel yöntemlerle elde edilmektedir. Isıtılma işlemi ve farklı baharat ilavesine rağmen, kontrol örneğine göre bütün yağ örneklerine ait yağ asitleri *cis-trans* bileşenlerinde ve bunlara ilişkin parametrelerde (SFA, MUFA, PUFA ve Toplam *Trans* Yağ Asitleri) ve oksidatif stabilitenin bir ön bilgisi olan MUFA/PUFA oranlarında istatistiksel olarak ($P>0.01$) dikkate değer herhangi bir değişim görülmemiştir (Çizelge 2, 3). Yağ asitlerinde belirlenen benzer değişimler mikrodalgaya maruz bırakılan zeytinyağı, mısır ve ayçiçeği yağlarında (7), 55 °C'de 7 gün ısıtılma işlemine maruz bırakılmış ve içine siyah çay, soğan ve sarımsak ilave edilmiş mısır yağında da bildirilmektedir (14). Doymamışlık (PUFA) düzeyi arttıkça yağların OS azalmaktadır (16).

Ağız kapalı örneklerin büyük çoğunluğunda serbest asitlik (% oleik asit olarak) değerlerinin ve bunların değişiminin ağız açık örneklerine göre nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 1). Bu durumu yağ örneklerinin içindeki nemin sıcaklık ve zamanın etkisi ile yoğunlaşması ve örnek içinden çıkamaması nedeniyle kısmi bir asitlik yükselmesine (hidrolitik parçalanmaya) yol açması olarak açıklamak mümkündür. Yağlarda suyun eser düzeyde bile çözünmüş olması dahi, yağların kimyasal hidrolizi için yeterli olabilmektedir. Örneklerin asitlik değerlerinin değişimlerinin ışığında, bütün yağ örneklerinin serbest yağ asitlerinde yağ kalite niteliklerinin bozulması açısından dikkate değer bir değişim bulunmamıştır. Asitlik değişiminde belirlenen durum (11, 15, 16) sonuçları ile benzer bulunmuştur.

SONUÇ

Bu çalışma sonuçlarına göre, bitkisel yağlara bazı baharatların (kekik ve biberiye) doğrudan ilavesinin onların stabilitesini (raf ömrünü) artırdığı ve yağ asitleri bileşenlerine de olumsuz bir etki yapmadığı görülmüştür. Bu konuda değişik yemeklik yağlarda ve çeşitli baharatların farklı düzeylerinde, yağ ve baharatlardaki antioksidan özellikteki farklı kimyasal bileşenleri de kapsayacak yeni çalışmaların yapılmasının büyük faydalar sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Akgül A. 1993. *Baharat Bilimi&Teknolojisi*. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No:15. 452 sayfa. Ankara.
2. Miguel MG, Fugierido AC, Costa MM, Martins D, Barroso JG, Pedro L. 2003. Effect of essential volatiles isolated from *Tymbra capitata* (L) Cav. on olive and sunflower oils. *Grasas Aceites*, 54, 219 – 225.
3. Sağdıç O, Yetim H, Yılmaz H. 2005. Doğal Antimikrobiyal ve Antioksidan Madde Kaynaklarımız. Gıda Kongresi 2005, 19-21 Nisan, 2005 Bornova-İzmir,Türkiye,123-126.
4. Anonymous 2007. Türk Gıda Kodeksi. – Yemeklik Zeytinyağı ve Yemeklik Pirina Yağı Hakkında Tebliğ 2007/ 36.- TC. Resmi Gazete Ağustos, 2007. Sayı: 26602. Ankara.
5. Kiritsakis AK. 1998. *Olive Oil: From the Tree to the Table*. Food & Nutrition Press Inc. Trumbull, Connecticut.
6. Oreopoulou V, Tzia C. 1996. Effect of processing and antioxidants on the oxidative stability of vegetable oils. In: *Advances in Oils and Fats, Antioxidants and Oilseed By- Products Volume II*”The Proceedings of The World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, Istanbul, 1996, Turkey” Eds, Köseoğlu. S.S., Rhee, K.C., Wilson, R.F., Pp: 256- 257, Am Oil Chem Soc Press. Champaign, IL, USA.
7. Stefanoudaki E, Koutsaftakis A, Kotsifaki F. 1999. Effect of microwave heating on fatty acid composition and quality characteristics of virgin olive oil, corn oil and sunflower oil. III. International Symposium on Olive Growing. *ISHS Acta Hort* 474.
8. Damechki M, Sotiropoulou S, Tsimidou M. 2001. Antioxidant and pro – oxidant factors in oregano and rosemary gourmet olive oils. *Grasas Aceites*, 52, 207 – 213.
9. Aksu P, Hışıl Y. 2002. Süperkritik – Karbondioksit (CO₂) Ekstraksiyonu İle Elde Edilmiş Biberiye Ekstraktının Antioksidan Kapasitesinin Araştırılması. Türkiye 7. Gıda Kongresi 2005, 22-24 Mayıs 2002, Ankara, Türkiye,65 – 74.
10. Özcan M. 2003. Effect of Sumach (*Rhus coriaria* L.) Extracts on the Oxidative Stability of Peanut Oil. *J Med Food*, 6, 63 -66.
11. Dilara N, Alkan Ö, Çapanoğlu E, Boyacıoğlu D. 2004. Antioxidative effect of different herbs and garlic in olive oil. IFT 2004 Annual Meeting & Food Expo, July 12-16, 2004, Las Vegas, USA http://atlas.cc.itu.edu.tr/~boyaci/IFT_olive%20oil_2004.pdf (Accessed 01.11.2007)
12. Ramadan MF, Jörg-Thomas M. 2004. Oxidative stability of black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) crude seed oils upon stripping. *Eur J Lipid Sci Tech*, 106, 35 – 43.
13. Gramza A, Wójciak RW, Korczak J, Heş M, Wiśniewska J, Krejpcio Z, 2005. Influence of Fe and Cu presence in tea extracts on antioxidant activity. <http://www.ejpau.media.pl/volume8/issue4/abs-30.html> (Accessed 01.11.2007).
14. Navas PB, Carrasquero-Durán A, Flores I. 2006. Effect of black tea, garlic and onion on corn oil stability and fatty acid composition under accelerated oxidation. *Int J Food Sci Tech*, 41, 243-247.
15. Dıraman H. 2006. Zeytinyağı, Yemeklik Pirina Yağı ve Bazı Önemli Yemeklik Bitkisel Yağlarda Oksidatif Stabilitenin Karşılaştırılması Üzerine Çalışmalar *Hasad GIDA*. (Ocak 2006) 21, 12 – 17.
16. Dıraman H. 2007. Çeşitli Bitkisel Yağlarda Yağ Asitleri Bileşenleri, Oksidatif Stabiliteleri ve Bunların Zeytinyağları İle Karşılaştırılması Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu 28-31 Mayıs, 2007, Samsun,Türkiye,177-186.
17. Dıraman H, Hışıl Y. 2004. Ege Bölgesinde Farklı Sistemlerle Elde edilen Zeytinyağlarında *Trans* Yağ Asitlerinin Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar. Proje Kod No: TAGEM / GY /00/ 14/ 041 Yayın No: 123. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü. 96 sayfa. İzmir.
18. Soysal İ. 1998. *Biometrinin Temel Prensipleri*. Trakya Univ. Tekirdağ Ziraat Fak. Yay. No. 95. Tekirdağ.
19. Anonymous 2001. Türk Gıda Kodeksi - Bitki Adı ile Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği 2001/29 T.C. Resmi Gazete 13. Ekim 2001 Sayı: 24552.Ankara
20. Boskou D. 1996. *Olive Oil Chemistry and Technology*. Am Oil Chem Soc Press Champaign, Illinois.
21. Satue MT, Huang SW, Frankel E N. 1995. Effect of natural antioxidants in virgin olive oil on oxidative stability of refined, bleached, and deodorized olive oil. *J Am Oil Chem Soc*, 72, 1131-1137.
22. Anonymous 2002. Bitkisel Sıvı Yağlar-Yemeklik Karışım Sıvı Yağ, TS 12550. Türk Standartları Enstitüsü. Necatibey Caddesi No.112. Bakanlıklar-Ankara.