

Zeytinyağında Tağışış ve Saflık Kriterleri

Dilşat Bozdoğan Konuşkan¹, Serdar Öçten Ünsal², Abidin Tatlı³,

¹Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Antakya, Hatay

²Balıkesir Üniversitesi Edremit Meslek Yüksek Okulu, Edremit, Balıkesir

³Adana Ziraat Mücadele Araştırma Enstitüsü, Adana

e-posta: dilSAT@mku.edu.tr

Özet

Sağlıkla ilgili olumlu etkilerinden ve hoş giden aromasından dolayı zeytinyağına olan talep gittikçe artmaktadır. Fakat malesef, ekonomik değeri yüksek olan zeytinyağının daha düşük değerli bitkisel yağlarla tağışışı son yıllarda sıkça gündeme gelmektedir. Bu çalışmada, zeytinyağının daha ucuz olan tohum, meyve ve prina yağlarıyla tağışışının belirlenmesinde kullanılan saflık kriterleri üzerinde durulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zeytinyağı, tağışış, yağ asitleri, sterol.

Olive Oil Adulteration and Purity Criteria

Abstract

The demand for olive oil is increasing because of its health benefits and pleasant flavor. But unfortunately, with higher economic value of olive oil and with low value of vegetable oils adulteration have emerged in recent years. In this study, the purity criteria used olive oil adulteration with the cheaper seeds, fruit or pomace oils were evaluated.

Key Words: Olive Oil, adulteration, fatty acids, sterols.

Giriş

Naturel zeytinyağı, diğer bitkisel yağlardan farklı olarak rafinasyona tabi tutulmadan üretildiği için zeytinde bulunan antioksidan özellikteki bileşenlerin (özellikle fenolik maddeler ve tokoferoller) ve meyvemsi aromanın önemli bir kısmı yağa geçer (Min ve Smouse, 1989; Ranalli ve ark., 2005). Kendine has eşsiz lezzeti ve sağlık üzerine olumlu etkilerinden dolayı zeytinyağına olan talep her geçen gün artmaktadır (Pena ve ark., 2005). Ülkemizde zeytinyağı üretiminin sınırlı olması, tüketiciler tarafından talebin giderek artması ve üretim maliyetinin yüksek olması zeytinyağının ekonomik değerini arttıran ve diğer bitkisel yağlarla tağışış edilerek piyasaya sürülmesine sebep olan başlıca nedenlerdir (Çolakoğlu, 1974; Lorenzo ve ark., 2002). Zeytinyağında yapılan tağışış, tüketicinin ekonomik zarara uğratılarak kandırılmasının yanında, sağlıkla ilgili olumsuz etkilere de yol açabilmektedir (Gürdeniz ve ark., 2008). Bu nedenle zeytinyağında tağışış, özellikle son yıllarda üzerinde durulması gereken önemli bir sorun haline gelmiştir.

1. Zeytinyağında Tağışış

Arapça kökenli bir kelime olan tağışış, türkçe tam karşılığı olmasa da "katmak" anlamına gelmektedir. Zeytinyağının tağışışında, daha ucuz olan tohum, meyve veya prina (ham veya rafine) yağlarının belli oranlarda katılması, karıştırılması söz konusudur. Zeytinyağının tohum yağlarıyla tağışışında çoğunlukla; ayçiçek, pamuk, soya, susam, kanola, aspir, mısırözü, palm gibi yağlar kullanılmaktadır. Zeytinyağına katılabilecek tohum yağlarından; pamuk çiğidi ve susam yağı gibi yağların tespitinde önceleri, bu yağlardaki karakteristik gosipol, sesamol ve sesamolin gibi maddelerin özel ayıraçlarla verdikleri renge bağlı yöntemler kullanılıyordu. Ancak, günümüzde uygulanan rafinasyon işlemiyle bu maddelerin hemen tamamı uzaklaşmakta ve renge bağlı tespiti olanaksız hale gelmektedir. Ülkemizde zeytinyağının tağışışında en fazla kullanılan ayçiçek yağının tespitinde de renk veren bu tip maddelerin bulunmaması tağışış belirlemede farklı yöntemlere dayalı çalışmaları hızlandırmıştır (Çolakoğlu, 1967). Bunun yanında yağların saflık kriterlerinden yoğunluk, kırılma indisi, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı ve özgül absorban gibi özellikler, her bir yağ çeşidi için geniş sınırlar içerisinde değiştiğinden

zeytinyağının saflığı hakkında kesin bir bilgi verememektedir (Kayahan ve Tekin, 2006); Özellikle de %30'un altında yapılan tağışışler, bu kriterlerin ölçülmesi ile belirlenememektedir (Çolakoğlu, 1967).

2. Zeytinyağı Tağışışinin Tespitinde Kullanılan Saflık Kriterleri

Zeytinyağlarına diğler yağlarla yapılan tağışışin belirlenmesinde kullanılan en güvenilir saflık kriterleri; yağ asitleri kompozisyonu, steroller, triterpen dialkoller, tokoferoller, trans yağ asitleri, eşdeğler karbon sayısı (ECN), steradienler, alifatik alkoller ve mumsu maddeler olarak belirtilmiştir (Çolakoğlu, 1967, Gunstone ve ark., 1995; Boskou, 1996; Kayahan ve Tekin, 2006).

2.1. Yağ Asitleri

Yağ asitleri bileşimi, zeytinyağı ve diğler bitkisel sıvı yağların saflığının ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yağ endüstrisinde indikatör olarak kullanılmaktadır (Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000; Çolakoğlu, 1974). Zeytinyağı diğler bitkisel yağlardan daha fazla oleik asit, daha az linoleik ve linolenik asitleri ihtiva eder (Kiritsakis, 1998). Özellikle tohum yağlarıyla yapılan tağışışin belirlenmesinde yağ asitleri kompozisyonu güvenilir sonuçlar verebilmektedir. Örneğlin, soya ve kanola gibi yüksek linolenik asit içeren yağlarla belirli oranlarda yapılan tağışışin belirlenmesi, sadece yağ asitleri kompozisyonuyla yapılabilmektedir (Kayahan ve Tekin, 2006). Fakat, belli oranların altında katılan tohum yağlarını belirlemede bu özellik tek başına yeterli olamamaktadır. Zeytinyağlarına palm veya hindistancevizi yağı gibi meyve yağlarıyla yapılan tağışış belirleme çalışmalarında da özellikle laurik asit miktarı üzerinde durulmuştur (Çolakoğlu, 1974). Aynı şekilde, zeytinyağına tağışış amaçlı katılan fındık yağını belirleyebilmek için de yağ asidi bileşiminden yararlanılır. Çünkü zeytin ve fındık yağı, kendine özgü yağ asitleri kompozisyonlarına sahiptir (Christopoulou ve ark., 2004; Costa, 2006). Ancak yine de yüksek oleik asit içeriğine sahip meyve yağlarının belirlenmesinde yağ asitleri kompozisyonunun belirlenmesi her zaman doğru sonuçlar vermeyebilir.

2.2. Steroller

Bitkisel yağlarda bulunan fitosteroller, yağların karakteristik bir özelliğı olmasından dolayı, yağların tanımlanması ve tağışışinin saptanmasında önemli rol oynamaktadır (Toivo ve ark., 1998; Abidi ve ark., 2001; Hueso-Urena ve ark., 2003). Özellikle de zeytinyağının tohum yağlarıyla tağışışinde sterol içeriklerinin belirlenmesi, oldukça yaygın olarak kullanılır. Örneğlin kanola yağı yüksek oranda brassikasterol (100-1100 mg/kg) içerirken, zeytinyağı beta sitosterol (683-2610 mg/kg) ve Δ^5 avenasterol (34-266 mg/kg), ayçiçek ve aspir yağları ise Δ^7 stigmastenol (300-550mg/kg ve 150-500 mg/kg) içermektedir (Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000) Tohum yağlarında fazla miktarlarda bulunan Δ^7 stigmastenol'ün zeytinyağında maksimum %0.5 oranında bulunabileceğı belirtilmektedir (Kayahan ve Tekin, 2006). Bu oranlar dikkate alınarak, zeytinyağlarına tohum yağlarıyla yapılan tağışışler belirlenebilmektedir. Örneğlin brassikasterol zeytinyağında toplam sterolün yaklaşık %0.1'i kadarken, kanola yağında %12-13'ü civarındadır. Yapılan bir çalışmada, zeytinyağına %2 oranında kanola yağıyla yapılan tağışışin brassikasterol oranından belirlendiğı belirtilmiştir. Yine zeytinyağına, %10 oranında soya yağıyla yapılan tağışış te kampesterol ve stigmasterol oranlarından yararlanılarak saptanmıştır. Çünkü kampesterol oranı soya yağında %15-24, zeytinyağında %4'ten daha az, stigmasterol oranı ise soya yağında %16-19 zeytinyağında ise %75-90' oranındadır (Boskou, 1996; Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000) Zeytinyağına fındık yağı gibi meyve yağlarıyla yapılan tağışışin belirlenmesinde sadece sterol içeriklerinin belirlenmesi çok yeterli olmamaktadır. Çünkü meyve yağlarının yağ asitleri ve sterol içerikleri, zeytinyağına çok benzemektedir. Özellikle fındık yağı ile yapılan %10 ve daha yüksek oranlardaki tağışışlerin belirlenmesinde serbest ve bağıli sterollerin oranlarından yararlanılarak, tağışışin saptanabileceğı ifade edilmiştir (Kayahan Ve Tekin, 2006). Uluslararası Kodekste, zeytinyağları için toplam sterol oranı en az 1000 mg/kg olarak belirlenmiş olup, bu değler zeytinyağlarına katılan rafine ve riviera yağların varlığının belirlenmesi için gerekmektedir (Boskou, 1996).

2.3. Triterpen Dialkoller (Eritrodiol ve Uvaol)

Zeytinyağına katılan prina yağı ve diğer rafine yağların tespitinde sterollerle birlikte Triterpen dialkollerden de yararlanılmaktadır. Naturel zeytinyağında bulunan eritrodiol ve uvaol toplamının toplam sterol'ün %4.5'inden fazla olmaması, prina yağlarında ise bu değerin daha fazla olması gerekmektedir. Ayrıca zeytinyağına çözücüyle elde edilen yağlarla yapılan taşışın belirlenmesinde de triterpen dialkollerin miktarları önemlidir (Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000; Kayahan ve Tekin, 2006).

2.4. Tokoferoller

Zeytinyağındaki tokoferoller, diğer bitkisel yağlara oranla daha az ve serbest halde (esterleşmemiş) bulunurlar. Zeytinyağında en fazla (%95) bulunan tokoferol α tokoferol'dür. Diğer %5'lik kısmı da β ve gama tokoferoller oluşturmaktadır (Tasioula-Margari ve Okogeri, 2001). Yapılan araştırmalara göre, yağ asitleri bileşimi birbirine yakın olan tohum yağlarının içerdikleri tokoferol miktarı ve çeşitleri arasında, oldukça karakteristik bir ilişki bulunmaktadır. Tokoferollerin değişik yağlar için gösterdiği bu karakteristik özellikten yararlanarak, tohum yağları arasında bir taşışın yapıp yapılmadığı saptanabilmektedir (Kayahan, 2003). Örneğin, ayçiçek yağında ve soya yağında gama tokoferol içerikleri sırasıyla; 50 mg/kg ve 2400 mg/kg oranlarındadır. Zeytinyağında ise toplam tokoferol içeriği 5-300 mg/kg arasında değişmektedir (Boskou, 1996; Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000). Son yıllarda, fındık yağıyla yapılan taşışların belirlenmesinde tokoferol içeriklerinden yararlanılmaktadır. Zeytinyağı fındık yağına oranla gama tokoferolden daha fazla β tokoferol içerir. Fındık yağı da zeytinyağından daha yüksek oranlarda Δ tokoferol içermektedir (Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000). Bu oranlardan yararlanarak zeytinyağında özellikle tohum ve meyve yağlarıyla yapılan taşış belirlenebilmektedir.

2.5. Trans Yağ Asitleri

Genellikle hidrojenasyon ve rafinasyon sırasında oluşan trans yağ asitleri, zeytinyağına katılan hidrojene ve rafine yağların belirlenmesinde ölçüt olarak kullanılır. Özellikle rafine zeytinyağı, rafine prina yağı ve yüksek oleik asit içeren rafine ayçiçek yağı ile yapılan taşışların belirlenmesinde trans yağ asitleri düzeyindeki dikkate değer bir artış önemli bulunmaktadır. Bu nedenle, Uluslararası Zeytinyağı Konseyi tarafından trans yağ asitleri değerlerinin standartlarda yer alması sağlanmıştır. Trans yağ asitleri ayrıca, zeytinyağlarına desterolize yağların katıldığının da göstergesi olabilmektedir (Dıraman ve Hışıl, 2004; Kayahan ve Tekin, 2006).

2.6. Eşdeğer Karbon Kayısı (ECN)

ECN 42 olan trigliseritlerin miktarları, zeytinyağlarının linoleik asitçe zengin tohum yağlarıyla taşışlarının belirlenmesinde önemli bir kriterdir. Zeytinyağında ECN değeri 40 olan trigliseridler bulunmamakta ancak, ECN değeri 44, 46, 48 ve 50 olan trigliseridlerin oranları oldukça yüksektir. ECN 42 ve ECN 52 trigliseridlerin oranları ise oldukça düşüktür. Daha çok zeytinyağına mısır, ayçiçek, soya ve aspir gibi yüksek linoleik asitli tohum yağlarıyla yapılan taşışların belirlenmesinde, gerçek ve teorik ECN 42 trigliserit içerikleri arasındaki fark hesaplanmaktadır (Boskou, 1996; Kayahan ve Tekin, 2006).

2.7. Steradienler

Rafinasyon işlemi sırasında, sterollerin dehidrasyonu ile oluşan steradienler, özellikle rafine yağlarla yapılan taşışların belirlenmesinde bir kalite kriteri olarak kullanılır. Ağartma ve dodorizasyon sırasında, β -sitosterol 3,5 stigmasteradienlere, kampesterol 3,5 ekampesteradienlere, stigmasteroller 3,5,22 stigmasteratrienlere dönüşür. Özellikle 3,5 stigmasteradienlerin varlığı, rafine bitkisel yağlarla yapılan taşışların belirlenmesinde kullanılan bir parametredir (Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000).

2.8. Alifatik Alkoller ve Mumsu Maddeler

Toplam alifatik alkol ve/veya mumsu madde içeriği, soğuk pres zeytinyağlarına prina yağı ile yapılan taşışın belirlenmesinde bir indiktor olarak kullanılabilir. Naturel

zeytinyağında toplam alifatik alkol miktarı 300 mg/kg'ı geçmediği için, Uluslararası Kodekste alifatik alkollerle mumların standartlardaki yerleri değiştirilmiştir. Mumlar 40-46 karbon atomundan oluşmaktadır. Naturel zeytinyağında mumsu madde neredeyse hiç bulunmazken, rafine zeytinyağı 350 mg/kg'a kadar mumsu madde içerebilmektedir. Prina yağı ise en az 350 mg/kg mumsu madde içermektedir. Çünkü prina yağı üretiminde kullanılan çözgenler, zeytin kabuğunda bulunan mumsu maddeleri de çözerek yağa geçirir (Boskou, 1996; Kayahan ve Tekin, 2006).

3. Sonuç

Zeytinyağına tohum, meyve veya prina yağlarıyla yapılan taşışın belirlenmesinde yağ asitleri, steroller, triterpen dialkoller, tokoferoller, trans yağ asitleri, ECN 42, steradienler, alifatik alkoller ve mumsu maddeler gibi saflık kriterlerinden yararlanılmaktadır. Bu kriterler, aynı zamanda zeytinyağının önemli kalite ölçütleri olup, yağın hoş giden aroması ve sağlıklı ilişkisi bakımından da önem taşımaktadır. Zeytinyağına diğer yağlarla yapılan taşışınların doğru ve güvenilir bir şekilde ortaya çıkarılması, gerek yağın kalitesi, gerekse tüketicinin aldatılmaması adına önemli ve gerekli araştırmalardır.

Kaynaklar

- Abidi, S.L., 2001. Chromatographic Analysis of Plant Sterols in Foods and Vegetable Oils. *Journal of Chromatography A*: 935, 173-201.
- Aparicio, R., Aparicio-Ruiz, R., 2000. Authentication of Vegetable Oils By Chromatographic Techniques. *Journal of Chromatography A*, 881, 93-104.
- Boskou, D., 1996. Olive Oil Chemistry and Technology. Department of Chemistry Aristotle University of Thessaloniki. Thessaloniki, Greece.
- Christopoulou, E., Lazaraki, M., Komaitis, M., Kaselimis, K., 2004. Effectiveness of Determinations of Fatty Acids And Triglycerides for The Detection of Adulteration of Olive Oils With Vegetable Oils. *Food Chem.*, 84, 463-474.
- Çolakoğlu, 1967. Zeytinyağlarının Bünyeleri ve Diğer Nebati yağlarla Taşışının Önlenmesi Üzerinde Kromatografik Araştırmalar. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No.129, 61 s.
- Çolakoğlu, 1974. Zeytin ve Ayçiçeği yağlarının Triglicerid Bünyeler Ve Zeytinyağlarına Ayçiçeği Yağı İle Yapılan Taşışın Saptanması Üzerinde Kromatografik Araştırmalar, Doçentlik Tezi, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, 129 s.
- Costa, G., 2006. Olive Oil Fatty Acid Profiles and Other Components. Olivebusiness.com, the Olives and Olive Oil Destination.
- Diraman, H., Hışıl, Y., 2004. Ege Bölgesinde Farklı Sistemlerle Elde Edilen Zeytinyağlarında Trans Yağ asitleinin Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar. TAGEM/GY/00/14/041, Sonuç raporu, Yayın no: 123, 96 s.
- Gunstone, F., Hardwood, J. and Padley, F., The Lipid Handbook, 1995, Chapman and Hall, 720 pages.
- Gimeno, E., Fitó, M., Lamuela-Raventós, R.M., Castellote, A. I., Covas, M., Farré, M., de La Torre-Boronat, M.C., López-Sabater, M.C., 2002. Effect of ingestion of virgin olive oil on human low-density lipoprotein composition. *Eur. Clin. Nutr.*, 56: 114-120.
- Gürdeniz, G., Tokatlı, F., Özen, B., 2008. Zeytinyağında Taşısın Tespiti için Fourier-Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektroskopisi Kullanımı, Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- Hueso-Urena, F., Cabeza, N.I., Jimenez-Pulido, S.B., Moreno-Carretero, M.N., Martinez-Martos, J.M., 2003. A Recalculation of Quantitative Structure Chromatographic Retention Time Relationships on Natural Phenols and Sterols Found in Olive Oil. *Internet Electronic Journal of Molecular Design* 2003, Biochem Press.
- Kayahan, M., 2003. Yağ Kimyası. ODTÜ Yayıncılık, 220 s, Ankara.
- Kayahan, M., Tekin, A., 2006. Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi:15 ISBN 9944-89-207-6, 198 s.
- Kiriitsakis, A.P., 1998. Olive Oil From the Tree to the Table. 2nd ed., Trumbull, Connecticut: Food & Nutrition Press, Inc. 333.
- Lorenzo, I.M., Pe´rez Pavo´n, J.L., Laespada, M.E.F., Pinto, C.G., Cordero, B.M., 2002. Detection of adulterants in olive oil by headspace-mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 945 (2002) 221-230
- Min, D.B., Smouse, T. H., 1989. Flavor Chemistry of Lipid Foods. The American Oil Chemists' Society Champaign, Illinois, 434 s.
- Peñna, F., C´ardenas, S., Gallego, M., Valc´arcel, M., 2005. Direct olive oil authentication: Detection of adulteration of olive oil with hazelnut oil by direct coupling of headspace and mass spectrometry, and multivariate regression techniques, *Journal of Chromatography A*, 1074 (2005) 215-221
- Ranalli, A., Malfatti, A., Lucera, L., Contento, S., Sotiriou, E., 2005. Effects of Processing Techniques on The Natural Colorings and the Other Functional Constituents in Virgin Olive Oil. *Food Research International* 38: 873-878.
- Tasioula-Margari, M., Okogeri, O., 2001. Isolation and Characterization of Virgin Olive Oil Phenolic Compounds by HPLC/UV and GC-MS, *Journal of Food Science- Vol.66, No.4*, 2001.
- Toivo, J., Pironen, V., Kalo, P., Varo, P., 1998. Gas Chromatographic Determination of Major Sterols in Edible Oils and Fats Using Solid-Phase Extraction in Sample Preparation. *Chromatographia* Vol.48, No.11/12, 745-750.