Zeytinyağı Tağşişinin Belirlenmesinde Kullanılan Kriterler

Dilşat Bozdoğan[1], Serdar Öçten Ünsal[2], Abidin Tatlı[3],

[1]Mustafa Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Antakya, Hatay
[2]Balıkesir Üniversitesi Edremit Meslek Yüksek Okulu, Edremit, Balıkesir
[3]Adana Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü, Adana
e-posta: dilsat@mku.edu.tr

Özet
Sağlıkla ilgili olumlu etkilerinden ve hoşa giden aromasından dolayı zeytinyağına olan talep gittikçe artmaktadır. Fakat maalesef, ekonomik değeri yüksek olan zeytinyağının daha düşük değerli bitkisel yağlarla tağşişi son yıllarda sıkça gündeme gelmektedir. Bu çalışmada, zeytinyağının daha ucuz olan tohum, meyve ve prina yağlarıyla tağşişinin belirlenmesinde kullanılan kriterler ele alınacaktır.

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

Criteria Used for Determination of Olive Oil Adulteration

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, determining of the criteria used olive oil adulteration with the cheaper seeds, fruit or pomace oils will be discussed.

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 tağşiş edilerek piyasaya sürülmesine sebep olan başlıca nedenlerdir (Çolakoğlu, 1974; Lorenzo ve ark., 2002). Zeytinyağında yapılan tağşiş, tüketicinin ekonomik zarara uğratılarak kandırılmasının yanında, sağlıkla ilgili olumsuz etkilere de yol açabilmektedir (Gürdeniz ve ark., 2008). Bu nedenle zeytinyağında tağşiş, özellikle son yıllarda üzerinde durulması gereken önemli bir sorun haline gelmiştir.

1. Zeytinyağında Tağşiş

Arapça kökenli bir kelime olan tağşiş, türkçe tam karşılığı olmasa da "katmak" anlamına gelmektedir. Zeytinyağının tağşişinde, daha ucuz olan tohum, meyve veya prina (ham veya rafine) yağlarının belli oranlarda katılması, karıştırılması söz konusudur. Zeytinyağının tohum yağlarıyla tağşişinde 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 tağşişinde en fazla kullanılan ayçiçek yağının tespitinde de renk veren bu tip maddelerin bulunmaması tağşiş belirlemede farklı yöntemlere dayalı çalışmaları hızlandırmıştır (Çolakoğlu, 1967). Bunun yanında yağların saflık kriterlerinden yoğunluk, kırılma indisi, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı ve özgül absorbans gibi özellikler, her bir yağ çeşidi için geniş sınırlar içerisinde değiştiğinden

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

2. Zeytinyağı Tağşişinin Tespitinde Kullanılan Kriterler

Zeytinyağlarına diğer yağlarla yapılan tağşişin belirlenmesinde en güvenilir saflık kriterleri; yağ asitleri kompozisyonu, steroller, triterpen dialkoller, tokoferoller, trans yağ asitleri, eşdeğer 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 diğer bitkisel sıvı yağların saflığının ve karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yağ endüstrisinde indikatör olarak kullanılmaktadır (Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000; Çolakoğlu, 1974). Zeytinyağı diğer bitkisel yağlardan daha fazla oleik asit, daha az linoleik ve linolenik asitleri ihtiva eder (Kiritsakis, 1998). Özellikle tohum yağlarıyla yapılan tağşişin belirlenmesinde yağ asitleri kompozisyonu güvenilir sonuçlar verebilmektedir. Örneğin, soya ve kanola gibi yüksek linolenik asit içeren yağlarla belirli oranlarda yapılan tağşişin 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 tağşiş belirleme çalışmalarında da özellikle laurik asit miktarı üzerinde durulmuştur (Çolakoğlu, 1974). Aynı şekilde, zeytinyağına tağşiş 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 özelliği olmasından dolayı, yağların tanımlanması ve tağşişinin saptanmasında önemli rol oynamaktadır (Toivo ve ark., 1998; Abidi ve ark., 2001; Hueso-Urena ve ark., 2003). Özellikle de zeytinyağının tohum yağlarıyla tağşişinde sterol içeriklerinin belirlenmesi, oldukça yaygın olarak kullanılır. Örneğin 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 bulunabileceği belirtilmektedir (Kayahan ve Tekin, 2006). Bu oranlar dikkate alınarak, zeytinyağlarına tohum yağlarıyla yapılan tağşişler belirlenebilmektedir. Örneğin brassikasterol zeytinyağında toplam sterolün yaklaşık %0.1'i kadarken, kanola yağında %12-13'ü civarındadır. Yapılan bir çalışmada, zeytinyağına %2 oranında kanola yağıyla yapılan tağşişin brassikasterol oranından belirlendiği belirtilmiştir. Yine zeytinyağına, %10 oranında soya yağıyla yapılan tağşiş 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 %75-90' oranındadır (Boskou, 1996; Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000)
Zeytinyağına fındık yağı gibi meyve yağlarıyla yapılan tağşişin 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 tağşişlerin belirlenmesinde serbest ve bağlı sterollerin oranlarından yararlanılarak, tağşişin saptanabileceği ifade edilmiştir (Kayahan Ve Tekin, 2006). Uluslararası Kodekste, zeytinyağları için toplam sterol oranı en az 1000 mg/kg olarak belirlenmiş olup, bu değer 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 çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen yağların tağşişinin 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 tağşişin yapılıp 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 tağşişlerin 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 zeytiyağında özellikle tohum ve meyve yağlarıyla yapılan tağşiş 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 tağşişlerin belirlenmesinde trans yağ asitleri düzeyindeki dikkate değer bir artış, Uluslararası Zeytinyağı Konseyi tarafından trans yağ asitleri değerlerinin standartlarda yer almasını sağlamıştır. 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 tağşişlerinin 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 tağşişlerin belirlenmesinde, gerçek ve teorik ECN 42 trigliserit içerikleri arasındaki fark hesaplanmaktadır (Boskou, 1996; Kayahan ve Tekin, 2006).

2.7. Steradienler

Rafinasyon işlemi sırasında, sterollerin dehidrasyonuyla oluşan steradienler, özellikle rafine yağlarla yapılan tağşişlerin belirlenmesinde bir kalite kriteri olarak kullanılır. β-sitosterol 3,5 stigmasteradienleri, kampesterol 3,5 kampesteradienleri, stigmasteroller 3,5,22 stigmasteratrienlere dönüşür. Özellikle 3,5 stigmasteradienlerin varlığı, rafine bitkisel yağlarla yapılan tağşişlerin belirlenmesinde kullanılan bir parametredir (Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000).

2.9. Alifatik Alkoller ve Mumsu Maddeler

Toplam alifatik alkol ve/veya mumsu madde içeriği, soğuk pres zeytinyağlarına prina yağı ile yapılan tağşişin belirlenmesinde bir indikator olarak kullanılabilmektedir. Naturel

zeytinyağında toplam alifatik alkol miktarı 300 mg/kg'ı geçmediği için, Uluslararası Kodekste alifatik alkollerle mumlar yer 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 tağşişin belirlenmesinde yağ asitleri, steroller, triterpen dialkoller, tokoferoller, trans yağ asitleri, ECN 42, steradienler, alifatik alkoller ve mumsu maddeler gibi kriterlerden yararlanılmaktadır. Bu kriterler, aynı zamanda zeytinyağının önemli kalite ölçütleri olup, yağın hoşa giden aroması ve sağlıkla ilişkisi bakımından da önem taşımaktadır. Zeytinyağına diğer yağlarla yapılan tağşişlerin 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 Vegatable Oils. Journal of Chromatography A: 935, 173-201.

Aparıcio, R., Aparıcio-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 Üniversity 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 Tağşişinin Önlenmesi Üzerinde Kromatografik Araştırmalar. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No.129, 61 s.

Çolakoğlu, 1974. Zeytin ve Ayçiçeği yağlarının Trigliserid Bünyeler Ve Zeytinyağlarına Ayçiçeği Yağı İle Yapılan Tağşişin 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.

Dıraman, 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. Zeytinyagında Tagsis Tespiti _çin Fourier-Dönüsümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektroskopi Kullanımı, Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.

Hueso-Urena, F., Cabez, N.I., Jimenez-Pulido, S.B., Moreno-Carretero, M.N., Martinez-Martoz, 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.

Kiriıtsakis, 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

Mın, D.B., Smouse, T. H., 1989. Flavor Chemistry of Lipid Foods. The American Oil Chemists' Society Champaign, İllinois, 434 s.

Pe˜na, 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.