

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TÜRK ZEYTİNYAĞLARININ SAFLIK DERECELERİNİN BELİRLENMESİ

Kadir BIYIKLI

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2009**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TÜRK ZEYTİNYAĞLARININ SAFLIK DERECELERİNİN BELİRLENMESİ

Kadir BIYIKLI

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aziz TEKİN

Araştırma kapsamında piyasadan rastgele toplanmış olan ve 2007 ile 2008 üretim yıllarında üretilmiş, 10 natürel sızma ve 8 riviera zeytinyağı örneğinde, Türk Gıda Kodeksi'nde yer alan yağ asitleri ve izomerlerinin tespiti, serbest asitlik, peroksit sayısı, UV ışığında özgül soğurma, sabunlaşmayan madde, kırılma indisi, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı ve steroller ile eritrodiol ve uvaol analizleri iki paralelli olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği'ne uygunluk açısından değerlendirilmiştir.

Bulgulara göre, riviera zeytinyağlarının tümünün serbest asitlik değerleri tebliğe uygunken, natürel sızma zeytinyağlarında 10 örnekten 5'inin sonuçları tebliğe uygun bulunmamıştır. Peroksit değeri açısından bakıldığında, tüm örneklerin peroksit değerlerinin tebliğe uygun olduğu görülmektedir. Natürel sızma ve riviera zeytinyağlarından birer örnek K_{270} değeri açısından tebliğe uygunluk göstermemiştir. ΔE değerinde ise natürel sızma zeytinyağlarından 5, riviera zeytinyağlarından ise 1 örnek tebliğdeki sınır değerleri aşmıştır. Kırılma indisi, iyot sayısı ve sabunlaşma sayısı analizlerinde ise tüm natürel sızma ve riviera zeytinyağı örnekleri tebliğe uygunluk göstermiştir. Sabunlaşmayan madde analizine gelindiğinde ise, natürel sızma ve riviera zeytinyağı örneklerinde ikişer örnek tebliğe aykırılık teşkil etmektedir. Örneklerin yağ asitleri dağılımına bakıldığında, natürel sızma zeytinyağı örneklerinde 1 örnek tebliğe aykırılık gösterirken, riviera zeytinyağlarında tüm örnekler tebliğe uygundur. Trans oleik asit içeriği, hem natürel sızma zeytinyağı, hem de riviera zeytinyağı örneklerinde tebliğe uygunken, tüm örnekler tebliğdeki trans linoleik ile trans linolenik asit toplamı sınır değerini aşmıştır. Natürel sızma zeytinyağlarından yalnızca 1 örnek sterol fraksiyonu açısından uygun bulunmuştur. Toplam β -sitosterol (β -sitosterol + delta-5-avenasterol + delta-5,23-stigmastadienol + klerosterol + sitostanol + delta-5,24-stigmastadienol) sınır değeri dikkate alınmadan değerlendirildiğinde ise natürel sızma zeytinyağı örneklerinden 4, riviera zeytinyağlarından 2 örnek tebliğe uygunluk göstermektedir. Eritrodiol ve uvaol toplamı olarak natürel sızma zeytinyağlarında 1, riviera zeytinyağlarında ise 3 örnek tebliğe aykırılık göstermişlerdir.

Ekim 2009, 75 sayfa

Anahtar Kelimeler : Zeytinyağı, saflık, tağşiş, kalite

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF GENUINENESS OF TURKISH OLIVE OILS

Kadir BIYIKLI

Ankara University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Aziz TEKİN

In this research, commercial olive oils produced in 2007-2008 were collected randomly from markets and analysed as two parallels according to the analyses involved in Turkish Food Codex, which were determination of fatty acids and isomers, free acidity, peroxide value, ΔE , K_{270} , unsaponified matter, refractive index, iodine value, saponification value, sterol fraction, eritrodiol and uvaol and then the results were evaluated according to Turkish Food Codex Communiqué on Edible Olive Oil and Edible Pomace Oil.

According to the results, the free acidity of the all of the riviera olive oils are appropriate to the communiqué but, free fatty acids of five of the ten virgin olive oils were out of the range. The peroxide values of all samples were within the limits of the communiqué. The K_{270} values of one of the virgin olive oils and Riviera olive oils were out of the limits of the communiqué. For ΔE , five of the virgin olive oils and one of the Riviera olive oils were not suitable to the communiqué. All of the samples were suitable to the communiqué for their refractive index, iodine values and saponification numbers. Two of virgin olive oils and Riviera olive oils were not suitable to the communiqué for unsaponified matter. While one of the virgin olive oil samples was inconsistent with the communiqué, all of the Riviera olive oils were appropriate to the communiqué for fatty acid compositions. Trans oleic acid was not found in all samples, but all of them have higher percentages than the limit value for the sum of the trans linoleic and linolenic acids. When sterol fractions of the samples were examined, it could be seen that sterol composition of only one of the virgin olive oil was suitable to the communiqué. If total β -sitosterol content (β -sitosterol + delta-5-avenasterol + delta-5,23-stigmastadienol + klerosterol + sitostanol + delta-5,24-stigmastadienol) were not take into account, the sterol composition of four of the virgin olive oils and two of the Riviera olive oils were found suitable to the communiqué. Erithrodiol and uvaol contents of the one of the virgin olive oils and three of the Riviera olive oils were not found in the ranges of the communiqué.

October 2009, 75 pages

Key Words: Olive oil, genuineness, adulteration, quality

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın tamamlanmasında, bilgisi, sabrı ve anlayışı ile her türlü desteği sağlayan sevgili danışman hocam Prof. Dr. Aziz TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü), güler yüzünü ve selamını hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Ali BAYRAK'a, (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü), laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını, bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen Sayın Hakan ERİNÇ'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü), Aslı YORULMAZ'a (Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü) ve Mustafa KIRALAN'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü), çalışmalarımın tamamlanmasını sabır ile bekleyen canımdan çok sevdiğim eşim Esra Özcan BIYIKLI'ya (HSBC Aydınlikevler Şubesi), yüksek lisans çalışmam boyunca bana her konuda yardımcı olan Cemile UÇAR'a (Tarım ve Köyişleri Bakanlığı), Ruhan ALTAN'a (Tarım ve Köyişleri Bakanlığı) ve Canan GÖKSU'ya (Tarım ve Köyişleri Bakanlığı), okul hayatım boyunca destek, ilgi ve fedakarlıklarını benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kadir BIYIKLI

Ankara, Ekim 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
3. MATERYAL ve METOT.....	28
3.1 Materyal.....	28
3.2 Metot.....	28
3.2.1 Zeytinyağı analizleri.....	28
3.2.1.1 Yağ asitleri ve izomerlerinin analizi.....	28
3.2.1.2 Serbest asitlik.....	29
3.2.1.3 Peroksit sayısı.....	29
3.2.1.4 Ultraviyole ışıkta özgül soğurma değerleri.....	29
3.2.1.5 Sabunlaşmayan madde, kırılma indisi, iyot sayısı ve sabunlaşma sayısı.....	29
3.2.1.6 Steroller, Eritrodiol ve Uvaol analizi.....	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	30
4.1 Zeytinyağlarının Serbest Asitlik, Peroksit, K_{232} ve ΔK Değerleri, Kırılma İndisleri, Sabunlaşma Sayısı, İyot Sayısı ve Sabunlaşmayan Madde Kriterlerine Ait Araştırma Bulguları.....	30
4.2 Zeytinyağlarının Yağ Asidi Dağılımlarına Ait Araştırma Bulguları.....	44
4.3 Zeytinyağlarında bulunan Trans Yağ Asidi Varlığına Ait Araştırma Bulguları.....	48
4.4 Zeytinyağlarının Sterol Fraksiyonuna Ait Araştırma Bulguları.....	50
5. SONUÇ.....	66
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGELER DİZİNİ

AOCS	The American Oil Chemists' Society
FTIR	Fourier Transform Infrared
IOOC	International Olive Oil Council
K ₂₃₂	232 nm'de Ultraviyole Işıktaki Özgül Soğurma Sabiti
K ₂₇₀	270 nm'de Ultraviyole Işıktaki Özgül Soğurma Sabiti
PET	Polietilen tereftalat
PP	Polipropilen
ppm	Milyonda bir kısım
PVC	Polivinil Klorür
TGK	Türk Gıda Kodeksi
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
UV	Ultraviyole
UZK	Uluslararası Zeytinyağı Konseyi
ΔE	270 nm'de ultraviyole ışığında özgül soğurmadaki değişim

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1	Natürel Sızma Zeytinyağlarında Peroksit Sayısı K_{232} İlişkisi.....	34
Şekil 4.2	Riviera Zeytinyağlarında Peroksit Sayısı K_{232} İlişkisi.....	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Türk Gıda Kodeksi'ne Göre Zeytinyağının Yağ Asidi Bileşimi	5
Çizelge 2.2	Natürel ve Rafine Zeytinyağlarının Gliserit Olmayan Bileşenleri.....	6
Çizelge 2.3	TGK'ne Göre Zeytinyağları İçin Belirlenen Kalite Ölçütleri	11
Çizelge 2.4	TGK'ne Göre Zeytinyağları İçin Belirlenen Saflık Ölçütleri.....	13
Çizelge 4.1	Natürel Sızma Zeytinyağlarında Bazı Kalite ve Saflık Kriterleri	32
Çizelge 4.2	Riviera Zeytinyağlarında Bazı Kalite ve Saflık Kriterleri.....	33
Çizelge 4.3	Natürel Sızma Zeytinyağlarında Sabunlaşma Sayısı, İyot Sayısı ve Sabunlaşmayan Madde Sonuçları.....	42
Çizelge 4.4	Riviera Zeytinyağlarında Sabunlaşma Sayısı, İyot Sayısı ve Sabunlaşmayan Madde Sonuçları.....	42
Çizelge 4.5	Natürel Sızma Zeytinyağlarına Ait Yağ Asidi Dağılımları (%).....	46
Çizelge 4.6	Riviera Zeytinyağlarına Ait Yağ Asidi Dağılımları (%).....	47
Çizelge 4.7	Natürel Sızma Zeytinyağlarına Ait Trans Asit Değerleri.....	49
Çizelge 4.8	Riviera Zeytinyağlarına Ait Trans Asit Değerleri.....	49
Çizelge 4.9	TGK'ya Göre Zeytinyağlarının Sterol Kompozisyonu (%).....	50
Çizelge 4.10	Natürel Sızma Zeytinyağlarına Ait Sterol, Eritrodiol ve Uvaol Kompozisyonu.....	51
Çizelge 4.11	Riviera Zeytinyağlarına Ait Sterol, Eritrodiol ve Uvaol Kompozisyonu (%).....	52
Çizelge 4.12	Natürel Sızma Zeytinyağlarına Ait Sterol, Eritrodiol ve Uvaol Kompozisyonu (mg/kg).....	53
Çizelge 4.13	Riviera Zeytinyağlarına Ait Sterol, Eritrodiol ve Uvaol Kompozisyonu (mg/kg).....	54

1. GİRİŞ

Zeytinyağı, zeytin ağacı (*olea euorepeae*) meyvesinden yalnızca fiziksel veya mekanik işlemler uygulanarak elde edilen, besleyici değeri ve sağlığa yararlılığı uluslararası boyutta kabul edilmiş ve rafine edilmeden ham olarak tüketilebilen yegane yağdır. Zeytinyağının karakteristik aroması, tadı, rengi ve besleyici özellikleri onu diğer yenilebilir bitkisel yağlardan ayrı bir yere koymaktadır (Morello' vd. 2004).

Zeytinyağı, kardiyovasküler rahatsızlıklar, sinirsel bozukluklar, meme ve kolon kanseri gibi hastalıklara yakalanma riskini azaltırken, iyi kolestrole olumlu etkileri bulunmakta ve antioksidan kaynağı olması sebebiyle de Akdeniz diyetinin temel yağ kaynağını oluşturmaktadır (Medeiros 2001, Gimeno vd. 2002). Zeytinyağının bu yararları yağ asidi kompozisyonu, vitaminler ve doğal antioksidanlar gibi minör biyomoleküllerin varlığından kaynaklanmaktadır (Medeiros 2001). Bu özellikler, bütün olarak bakıldığında, zeytinyağını çok değerli bir gıda maddesi yapmakta ve bu nedenle zeytinyağı, Akdeniz ülkeleri için ekonomik açıdan önemli bir ürün olarak görülmektedir. Son yıllarda Akdeniz diyetine olan ilginin artması ve tüketicilerin daha az işlenmiş ürünleri tercih etme eğilimleri, Akdeniz ülkelerinde yaşamayan insanlarda da zeytinyağı tüketimini arttırmıştır. Kıymetli bir ürün olmasının yanında, Dünya'da üretim alanlarının da sınırlı olması nedeniyle, diğer yağlara göre fiyatı yüksek olan zeytinyağının, daha ucuz tohum ve meyve yağlarıyla sık sık tağşiş edilmesi söz konusudur. Bu nedenle hem ürünü hem de üreticinin, sanayicinin ve tüketicinin haklarını korumak üzere, zeytinyağının standardize edilmesi ve üstün niteliklerine ait kimi önemli kriterlerinin belirlenmesi kaçınılmaz bir zorunluluk haline gelmiştir (Kayahan ve Tekin 2006).

Uluslararası Gıda ve Tarım Teşkilatı (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nun gıda standartları programı kapsamında çalışan "Codex Alimentarius" Komisyonu'nun zeytinyağını sınıflandırmak ve yapılacak tağşişleri önlemek amacıyla hazırladığı Zeytinyağı ve Pirina Yağı Kodeksi, Türkiye dahil bir çok üretici ülke tarafından resmi olarak kabul edip yürürlüğe konulmuştur (Kayahan ve Tekin 2006). Türkiye'de gıda olarak tüketime uygun olan zeytinyağlarının tekniğine uygun ve hijyenik şekilde üretim,

hazırlama, işleme, depolama, taşıma ve pazarlanması, 5179 Sayılı Gıdaların Üretimi, Tüketimi ve Denetlenmesine Dair Kanun Hükmünde Kararnamenin Değiştirilerek Kabulü Hakkındaki Kanun uyarınca, Ulusal Gıda Kodeksi Komisyonu kapsamında Katı ve Sıvı Yağlar İhtisas Alt Komisyonu'nun bir çalışma grubu olan Zeytinyağı Komisyonu marifetince hazırlanan 03.08.2007 tarih ve 26602 sayılı resmi gazete ile yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği hükümlerince sağlanmaktadır (Anonim 2007). Türkiye'de ticareti yapılan zeytinyağlarının, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliğ'i Ek-1'de bulunan kalite ve saflık kriterlerini karşılamaları gerekmektedir.

İncelemenin amacı, farklı bölgelerde üretim yapan, farklı firmalara ait 18 adet natürel sızma ve riviera zeytinyağı örneğinin piyasadan toplanması ve toplanan örneklerin kalite ve saflık derecelerinin, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği'ne uygunluğunun belirlenmesidir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tüketiciler satın alma ve tüketim periyodu sırasında, yüksek kalitedeki gıda maddelerinin kalitelerinin korunmasını giderek daha fazla talep etmektedirler (Morello'vd. 2004). Bu beklentiler, yalnızca gıdanın güvenli olarak kalmasındaki temel gereklilikten değil, aynı zamanda gıdanın duysal kalitesindeki istenmeyen değişikliklerin en aza indirilmesindeki ihtiyaçtan kaynaklanmaktadır (Morello' vd. 2004).

Zeytinyağı, zeytin ağacı (*Olea europea L.*)'nın meyvesinden elde edilir ve mükemmel besleyici, duysal ve fonksiyonel kalitede hakiki bir “meyve suyudur” (Matos vd. 2007). Zeytinyağının kusursuz kalitesi, ağaçtan başlayıp şişede sona eren bir prosesin sonucudur (Méndez ve Falqué 2007). Zeytinyağını olumlu özelliklerini kaybetmeden korumak zeytinyağı endüstrisi için büyük bir kaygıdır. (Morello vd. 2004).

2.1 Zeytinyağının Kimyasal Bileşimi

Zeytinyağı yaklaşık % 98 oranında bulunan trigliseritlerle birlikte % 2 oranında da fenolik maddeler, serbest yağ asitleri, steroller, hidrokarbonlar, alifatik ve triterpenik alkoller, uçucu bileşenler ve antioksidanlar gibi 230 ayrı minör bileşenden oluşan karmaşık bir karışımdır. Bu nedenle zeytinyağının bileşimini temel bileşenler ve diğer bileşenler olmak üzere iki bölümde incelemek mümkündür. Bunlardan temel bileşenler içerisinde yağ asitleri ve trigliseritler yer alırken, diğer bileşenler kapsamında özellikle fenolik maddeler, steroller, fosfatitler ve pigmentler ile tat ve koku maddeleri sayılabilir. Ancak zeytinyağı söz konusu olduğunda, diğer bileşenler sınıfına dahil edilen ve miktarları temel bileşenler kıyasla oldukça düşük olan bileşikler önem kazanmaktadır. Çünkü zeytinyağı doğal haliyle tüketilen tek yağdır ve elde edilmesi amacıyla uygulanan fiziksel işlemlerden sonra bile, söz konusu bileşiklerin büyük çoğunluğu yağın bünyesinde kalmaktadır. Diğer taraftan bu bileşiklerden birçoğunun yağdaki oransal değeri, zeytinyağlarının saflık kalitelerini doğrudan belirleyen özelliklerdir. Çünkü gerek uluslararası, gerekse ulusal kodeks ve diğer yasal

düzenlemelerde, zeytinyağlarının saf ve belirli kalitede olması için, özellikle minör bileşenlerin belirli limitler arasında olması gerekmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

2.1.1 Yağ asitleri ve trigliseritler

Zeytinyağının temel yağ asitlerini oleik, linoleik, palmitik ve stearik asitler oluşturmaktadır. Bunların yanında daha düşük oranlarda ise, miristik, palmitoleik, heptadekanoik, heptadesenoik, linolenik, araşidik, gadoleik, behenik ve lignoserik sitler bulunmaktadır. Türk Gıda Kodeksi'ne göre, bu asitlerin zeytinyağlarındaki miktarları Çizelge 2.1'de verildiği gibi belirlenmiştir. Söz konusu yağ asitlerinden doymamış yapıda olanların büyük bir çoğunluğu, doğal halleriyle cis formdadır (Kayahan ve Tekin 2006).

Zeytinyağının yağ asitleri bileşimi, çeşit, yükseklik, iklim ve meyvenin olgunluk düzeyine göre değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, gerek uluslar arası, gerekse ulusal Standart ve Kodekslerde verilen sınırlar oldukça geniştir. Sıcaklık düştükçe ve yükseklik arttıkça, doymamış yağ asitleri düzeyinin de arttığı bilinmektedir. Yüksek rakımlı bölgelerden elde edilen zeytinyağlarında oleik asit içeriğinin yüksek, linoleik, palmitik, palmitoleik ve stearik asit içeriklerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde soğuk bölgelerden elde edilen zeytinyağlarında oleik asit seviyesinin yüksek, linoleik asit seviyesinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında bazı Kuzey Afrika zeytinyağlarında ise, düşük oranlarda oleik (%43.7), yüksek oranlarda linoleik asit (%30'dan fazla) tespit edilmiştir. Ayrıca Uzakdoğu (özellikle Avusturalya) zeytinyağlarında ise, % 1.5'lere varan linolenik asit değerleri elde edilmiştir. Türk zeytinyağları üzerine yapılan bir çalışmada, 10 farklı çeşide ait yağların yağ asidi dağılımları incelenmiş ve bütün yağ asitlerine ait oranların TGK, TSE ve Uluslar arası Zeytinyağı Konseyi'nin (UZK) belirlediği limitler arasında olduğu tespit edilmiştir (Kayahan ve Tekin 2006).

Çizelge 2.1 Türk Gıda Kodeksi'ne Göre Zeytinyağının Yağ Asidi Bileşimi (%)
(Anonim 2007)

Yağ Asitleri	İçerik (%)
Miristik Asit (C14:0)	≤ 0.05
Palmitik Asit (C16:0)	7.5-20
Palmitoleik Asit (C16:1)	0.3-3.5
Heptadekanoik Asit (C17:0)	≤ 0.3
Heptadesenoik Asit (C17:1)	≤ 0.3
Stearik Asit (C18:0)	0.5-5.0
Oleik Asit (C18:1)	55.0-83.0
Linoleik Asit (C18:2)	3.5-21.0
Linolenik Asit (C18:3)	≤ 1.0
Araşidik Asit (C20:0)	≤ 0.6
Gadoleik Asit (C20:1)	≤ 0.4
BehenikAsit (C22:0)	≤ 0.2
Lignoserik Asit (C24:0)	≤ 0.2

Yapılan çalışmalarda, sulamanın yağ asidi dağılımını etkilemediği, ancak çevresel faktörler ve çeşidin yanı sıra, geç hasadın söz konusu bileşimi etkilediği ve özellikle de yağdaki linoleik asit oranını arttırdığı belirlenmiştir (Kayahan ve Tekin 2006).

Zeytinyağlarının temel trigliseritleri OOO, POO, OOL, POL ve SOO şeklinde olup, bu trigliseritlerin toplam trigliseritler içerisindeki oranı % 85'in üzerindedir. Ancak miktarları az olsa da, eşdeğer karbon sayısı 42 olan (ECN42) trigliseritlerin oransal değerleri, zeytinyağlarının linoleik asitçe zengin tohum yağlarıyla tağışlarının tespitinde önemli bir parametre olarak kullanılmaktadır (Kayahan ve Tekin 2006).

Zeytinyağında özellikle yağın hidroliziyle oluşan mono ve digliseritler de bulunmaktadır. Bu bileşikler zeytinyağı kalitesinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır ve serbest asitlik ile digliseritler oranı arasında doğrusal bir ilişki olduğu ifade edilmiştir. Serbest asitlik derecesi ise, zeytinyağının sınıflaması ve kalitesinin yanında, fiyatını da doğrudan etkileyen çok önemli bir kalite faktörüdür (Kayahan ve Tekin 2006).

2.1.2 Gliserit olmayan bileşenler

Zeytinyağının temel bileşeni olan gliseritlerin dışında, natürel zeytinyağlarında % 2 civarında serbest yağ asitleri ve gliserit olmayan bileşikler bulunmaktadır. Bunların başlıcaları fenoller, steroller, fosfatitler, hidrokarbonlar, mumlar, alifatik alkoller, tokoferoller, renk maddeleri ve aroma maddeleridir. Bu bileşiklerin kimileri sadece natürel zeytinyağlarında bulunurken, kimilerinin oranları da Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi, rafinasyon sırasında oluşan kayıplar nedeniyle değişmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Çizelge 2.2 Natürel ve Rafine Zeytinyağlarının Gliserit Olmayan Bileşenleri (ppm)
(Kiritsakis 1998)

Gliserit Olmayan Bileşen	Natürel Zeytinyağı	Rafine Zeytinyağı
Hidrokarbon	2000	120
Skualen	1500	150
B karoten	300	120
Tokoferoller	150	100
Fenoller	350	80
Esterler	100	30
Aldehit ve Ketonlar	40	10
Yağ alkolleri	200	100
Terpen Alkolleri	3500	2500
Steroller	2500	1500

2.2 Zeytinyağının Sınıflandırılması ve Standardizasyon Çalışmaları

Ülkemizde zeytinyağı ile ilgili ilk yasal düzenleme 1966 yılında yapılmış ve Gıda Maddeleri Tüzüğü'ne zeytinyağına ait tanımlar ve bazı fiziksel değerler eklenmiştir. Daha sonraki düzenleme ise, Türk Standartları enstitüsü tarafından 1967 yılında yapılmış ve zeytinyağının kontrolü amacıyla TS341 kodlu Yemeklik Zeytinyağı Standardı yayımlanmıştır. Çeşitli tarihlerde revize edilen bu standart, Türk Gıda Kodeksi (TGK) Zeytinyağı Tebliğinin yürürlüğe girdiği 25 Nisan 1998 tarihine kadar uygulanmış, ancak bu tarihten sonra mecburi (zorunlu) uygulamadan kaldırılmıştır (Kayahan ve Tekin 2006). 25 Nisan 1998 tarihinde yayımlanan Yemeklik Zeytinyağı ve Yemeklik Prina Yağı Hakkında Tebliğ 01 Aralık 2000 tarihinde revize edilmiştir. En son 03.08.2007 tarihinde yenilenen tebliğ Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği adını almış ve halen yürürlüktedir.

03.08.2007 tarihinde yenilenen tebliğ ile bir kısım değişiklikler olmuşsa da, en köklü değişiklik zeytinyağlarının sınıflandırılmasında kullanılan serbest yağ asitlik değerinde olmuştur. En iyi kalite zeytinyağı olarak anılan, eski tebliğde ismi ekstra naturel sızma zeytinyağı olarak geçen, natürel sızma zeytinyağının serbest asitlik değeri 100 g da oleik asit cinsinden 1'den 0.8'e, riviera zeytinyağının ise serbest asitlik değeri 100 g da oleik asit cinsinden 1.5'den 1'e indirilmiştir. Yeni tebliğde "Halen faaliyet gösteren ve bu Tebliğ kapsamındaki ürünleri üreten ve satan işyerleri bu Tebliğin yayımı tarihinden itibaren bir yıl içinde bu Tebliğ hükümlerine uymak zorundadır." hükmü gereğince 03.08.2008 tarihine kadar piyasada serbest asitliği 100 g oleik asit cinsinden 1 olan naturel sızma zeytinyağlarına ve serbest astlığı 100 g oleik asit cinsinden 1.5 olan riviera zeytinyağlarına izin verilebileceği anlaşılmaktadır. Bu nedenle bu çalışma kapsamında, yeni tebliğ yayım tarihi öncesi üretilmiş olan 2007 mahsul zeytinyağları eski tebliğ hükümleri de göz önünde bulundurularak değerlendirilecektir.

03.08.2007 yayım tarihli Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği'ne göre zeytinyağı sadece zeytin ağacı, *Olea europaea sativa Hoffm. et Link* meyvelerinden elde edilen yağlardır. Solvent kullanılarak ekstrakte edilen veya reesterifikasyon işlemi ile natürel trigliserid

yapısı değiştirilmiş yağlar ve diğer cins yağlarla karışımı bu tanımın dışındadır. Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği'ne göre yemeklik zeytinyağları natürel, rafine, riviera ve çeşnili zeytinyağı olmak üzere 4 eşside ayrılırken, natürel zeytinyağları da serbest asitliklerine göre; natürel sızma zeytinyağı, Natürel birinci zeytinyağı, Natürel ikinci zeytinyağı ve Ham zeytinyağı/lampant olarak sınıflandırılmaktadır. Natürel sızma zeytinyağı, Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayan yağlar, Natürel birinci zeytinyağı, doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan fazla olmayan yağlar, Natürel ikinci zeytinyağı, Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 3.3 gramdan fazla olmayan yağlar, Ham zeytinyağı/lampant, Doğrudan tüketime uygun olmayan, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden %3.3'n üzerinde olan ya da duyuusal ve karakteristik özellikleri bakımından natürel zeytinyağı özelliklerini taşımayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağlar olarak sınıflandırılır. Rafine zeytinyağı ise ham zeytinyağının doğal trigliserid yapısında değişikliğe yol amayan metotlarla rafine edilmeleri sonucu elde edilen, ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.3 gramdan fazla olmayan yağdır. Riviera zeytinyağı rafine zeytinyağı ile gıda olarak doğrudan tketelebilecek natürel zeytinyağları karışımından oluşan ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1.0 gramdan fazla olmayan yağdır. eşnili zeytinyağı Natürel sızma zeytinyağlarına değişik baharat, meyve ve sebzeler veya bunların doğal aroma maddeleri katılarak çeşitlendirilmesi ile elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayan yağdır.

2.3 Zeytinyağı Kalite Kriterleri

Çizelge 2.3'de TKG'ne göre zeytinyağı kalite kriterleri verilmiştir. Bu değerler yıllar içinde süren çalışmalar sonucu ortaya konmuş ve hala bu kriterlerin yasal üst sınırlarında, bulunan yeni bulgular ışığında değişiklikler ya da oynamalar yapılabilmektedir. Çizelgede görülen kalite kriterleri kapsamında, serbest asitlik, nem ve uçucu madde miktarı, çözünmeyen safsızlıklar, peroksit değeri, UV ışığında özgül soğurma, sabunlaşmayan maddeler ve halojene solvent miktarı yer almaktadır (Yavuz 2008).

2.3.1 Serbest asitlik

Serbest asitlik, zeytinyağları için önemli bir kalite ölçütüdür. Çünkü yağın serbest asitlik içeriği bir taraftan zeytinyağlarının sınıflandırılmasında, diğer bir deyişle, ticari değerlerinin belirlenmesinde kullanılırken, diğer taraftan da zeytinyağının yemeklik veya rafinajlık olması hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle, meyve hasadından başlayarak, yağ halinde sofraya gelene kadar geçen süreçte, gerek zeytin meyvesinde, gerekse içerdiği yağında serbest asitlik artışına neden olabilecek etkenlerin en az düzeye indirilmesi veya mümkünse bertaraf edilmesi çok büyük önem taşımaktadır (Kayahan ve Tekin 2006).

2.3.2 Peroksit sayısı

Peroksit değeri yağların oksidasyonunda oluşan hidroperoksitlerin doğrudan ölçümüne dayanmaktadır. Natürel zeytinyağları için kabul edilen yasal üst limit, diğer zeytin ve prina yağları için verilen limitlerden oldukça yüksektir. Çünkü rafinasyon işlemi sırasında ve özellikle deodorizasyon aşamalarında, daha önce oluşan hidroperoksitler parçalanmakta veya yüksek vakumda yağdan uzaklaştırılmaktadır (Kayahan ve Tekin 2006).

2.3.3 Ultraviyole ışıktaki özgül soğurma

Ultraviyole ışıktaki özgül soğurma, zeytinyağlarının kalitelerinin belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu ölçümün yapılmasında yararlanılan metot, diyen konjuge bileşiklerin 232 nm, triyen konjuge ürünlerinin ise, 270 nm dalga boyundaki ışığı absorbe etmesi prensibine dayanmaktadır. Söz konusu ürünler ya oksidasyon veya rafinasyon işlemleri sırasında ve özellikle ağartma ve deodorizasyon aşamasında oluşabilmektedir. Bu nedenle analiz sonuçlarının yorumlanmasında, sadece bu analiz esas alınırsa, güçlük çekilmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

TGK'nın ilgili tebliğinde zeytinyağlarının 270 nm dalga boyundaki absorpsiyon değerleri dikkate alınmaktadır. Rafine veya karışımında rafine yağ bulunan yağlar için tebliğde verilen üst limitler, yukarıda bahsedilen gerekçe nedeniyle, natürel zeytinyağlarınınkinden oldukça yüksektir. Analizde % 1'lik zeytinyağı çözeltisi hazırlanmakta ve 1 cm'lik küvetler kullanılarak özgül absorpsiyon değerleri elde edilmektedir. ΔE değeri ise aşağıda verilen formülden yararlanılarak hesaplanmaktadır;

$$\Delta E = K_m - \frac{K_{m-4} + K_{m+4}}{2}$$

Verilen bu eşitlikte m = Işık Dalga Boyunu ve K =Yağ çözeltisinin özgül absorbans değerini simgelemektedir. Natürel ikinci zeytinyağlarında K_{270} değeri 0.30'dan büyük çıkabilmektedir. Bu durumda yağ aktif aliminyum oksitten geçirilir. Bu işlemden sonra ölçülen değer 0.11'e eşit veya daha düşük olması gerekmektedir (Kristakis 1998).

Çizelge 2.3 TGK'ne Göre Zeytinyağları İçin Belirlenen Kalite Ölçütleri (Anonim 2007)

Zeytinyağı Tipleri		Serbest Asitlik (oleik asit, %)	Nem ve Uçucu madde (en çok %)	Çözünmeyen Safsızlıklar (en çok %)	Peroksit değeri (meq O ₂ asit, %)	UVışıkta özgül soğurma		Sabunlaşmayan Madde (mg/kg)	Toplam halojen çözelti (mg/kg)
						270 nm	ΔE		
Natural Zeytinyağı	Sızma	≤ 0.8	0.2	0.1	20	≤ 0.25	≤ 0.01	15	≤ 0,2
	Birinci	≤ 2.0	~ 0.2	0.1	20	≤ 0.25	≤ 0.01	15	≤ 0,2
	İkinci	≤ 3.3	~ 0.2	0.1	20	≤ 0.30*	≤ 0.01	15	≤ 0,2
	Ham(Lampant)	> 3.3	-	-	-	-	-	-	≤ 0,2
Rafine Zeytinyağı		≤ 0,3	0.1	0.05	5	≤ 1.10*	≤ 0.16**	15	≤ 0.2
Riviera Zeytinyağı		≤ 1,0	0.1	0.05	15	≤ 0.90**	≤ 0.15**	15	≤ 0.2
<p>*Aktif alüminyum oksitten geçirildikten sonra, örneğin 270 nm dalga boyunda ölçülen özgül soğurması 0,11'e eşit veya daha az olmalıdır ** , Yurt içinde üretilen yemeklik klimatolojik ve agronomik koşullara göre özelliklerinde değişiklikler, zeytinyağı komisyonu tarafından zeytin üretim bölgelerinden gelen izleme çalışmalarının değerlendirilmesiyle belirlenir.</p>									

2.4 Zeytinyağı Sıflık Kriterleri

Çizelge 2.4'de yer alan sıflık kriterlerinden bağıl yoğunluk, kırılma indisi, sabunlaşma sayısı ve iyot sayısı, TGK ve Codex Alimentarius'da yer almasına rağmen, Avrupa Birliğı Komisyonu'nca yapılan düzenlemelerde yer almamıştır. Çünkü birçok yemeklik yağ için belirlenmiş olan söz konusu kriterler birbirinin sınırları içerisine girmekte, bu nedenle zeytinyağının sıflığı hakkında da kesin bilgi verememektedir. Zeytinyağının bağıl yoğunluk, kırılma indisi ve iyot sayısı değerleri, ayçiçeğı, soya, kanola ve mısırözü yağları gibi tohum yağlarının katılmasıyla artarken, sabunlaşma sayısı değerinde pek önemli bir değışiklik oluşmamaktadır (Kayahan ve Tekin 2006).

Zeytinyağı yüksek oleik asitli bir meyve yağıdır. Yağ asitleri kompozisyonunun belirlenmesi, özellikle tohum yağlarıyla yapılan tağışışlerin tespit edilmesinde daha güvenilir sonuçlar vermektedir. Örneğın soya ve kanola gibi yüksek linolenik asit içeren yağların karışımında belirlenmesi, sadece yağ asidi analizi ile mümkün olabilmektedir. Ancak, eğer katılan tohum yağının seviyesi belirli oranın altında ise, bu analiz sonucu da tağışışin belirlenmesinde genellikle tek başına yeterli olamamaktadır. Bunun yanında yüksek oleik asitli meyve yağları ve genetik olarak modifiye edilmiş tohum yağlarının belirlenmesinde ise, kullanışlı bir analiz metodu olarak nitelenememektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Zeytinyağlarındaki doymuş yağ asitleri, temelde çoğunluğu palmitik asit olmak kaydı ile palmitik ve stearik asitlerden oluşmuştur. Trigliseritlerdeki 2-yerleşimli toplam doymuş asitlerin palmitik + stearik asitler olarak oranı, zeytinyağının esterifiye edilip edilmediğinin veya bu tür yağlarla karıştırılmış olup olmadığının göstergesidir. Aynı zamanda trigliseritlerinin 2-yerleşimlerinde daha fazla doymuş asit içeren pamuk ve palm türü yağların varlığı da bu analizlerden yararlanarak saptanabilmektedir. Ayrıca yüksek derecede hidroliz olmuş veya serbest asitliğı çok yükselmiş olan yağların 2-yerleşimli yağ asidi bileşimlerinin de değıştiğı ifade edilmiştir. Rafine yağlar için verilen limitler naturel zeytinyağları için verilen limitten daha yüksektir. Çünkü özellikle deodorizasyon sırasında uygulanan yüksek sıcaklık nedeniyle trigliseritlerde

yerel izomeri sonucu 2-yerleşimde doymuş yağ asidi oranı yükselebilmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Çizelge 2.4 TKG'ne Göre Zeytinyağları İçin Belirlenen Saflık Ölçütleri (Anonim 2007)

ÖLÇÜT	NATUREL ZEYTİNYAĞLARI				RAFİNE ZEYTİNYAĞI	RİVİERA ZEYTİNYAĞI
	SIZMA	BİRİNCİ	İKİNCİ	HAM (LAMPANT)		
Bağıl Yoğunluk 20 °C/20°C su	0.910-0.916					
Kırılma İndisi Nd 20°C	1.4677-1.4705					
Sabunlaşma Sayısı (mg KOH/kg)	184-196					
İyot Sayısı	75-94					
Yağ Asitleri Kompozisyonu (%)						
Miristik asit (C14:0)	≤ 0.05					
Palmitik asit (C16:0)	7.5-20					
Palmitoleik asit (C16:1)	0.3-3.5					
Heptadekanoik/margarik asit (C17:0)	≤ 0.3					
Heptadesenoik/margoleik asit (C17:1)	≤ 0.3					
-Stearik asit (C18:0)	0.5-5.0					
Oleik asit (C18:1)	55.0-83.0					
-Linoleik asit (C18:2)	3.5-21.0					
Linolenik asit (C18:3)	≤ 1.0					
Araşidik asit (C20:0)	≤ 0.6					
Gadoleik/ekiekosenoik asit (C20:1)	≤ 0.4					
Behenik asit (C22:0)	≤ 0.2					
-Lignoserik asit (C24:0)	≤ 0.2					
Trans Yağ Asitleri (Maks %)						
C18:1	≤ 0.05		≤ 0.10		≤ 0.20	
C18:2+C18:2	≤ 0.05		≤ 0.10		≤ 0.30	
Gerçek ve Teorik ECN42 Arasındaki Maksimum Fark	0.2		0.3		0.3	
Stigmastadienler (ppm)	≤ 0.15		≤ 0.5		-	
Trigliseritlerin 2- pozisyonundaki Toplam Doymuş Asitler (Maks., %)	1.5		-		1.8	

Sterol analizi, zeytinyağlarının tohum yağları ve özellikle genetik olarak modifiye edilmiş olanlarıyla yapılmış taşış ve hilelerin belirlenmesinde çok duyarlı bir

yöntemdir. Tohum yağlarının Δ -7 stigmastenol değerleri, zeytinyağındakine kıyasla oldukça yüksektir. Bu nedenle zeytinyağlarının taşıdığı söz konusu bileşiğin oranı kritik ve güvenilir bir öneme sahip olduğu gibi, en fazla bulunabileceği değer olarak %0.5 kabul edilmektedir. Fakat ülkemiz dahil bir çok zeytinyağı üreticisi ülkede bazı yörelerden elde edilen zeytinyağlarında kimi zaman bu değer üzerine çıkılabildiği görülmektedir. Ülkemizde bu sorunun tespit edilmesi ve gerekli düzenlemelerin yapılması, Zeytinyağı Komisyonunun yetkileri arasındadır. Gerekli görülen hallerde söz konusu % 0.5 değeri daha yukarılara çekilebilmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Genel olarak bitkisel yağlardan her biri, kendine özgü bir sterol bileşimine sahiptir. Örneğin kanola yağı 100-1100 mg/kg düzeyinde brastikasterol içerirken, zeytinyağında 683-2610 mg/kg düzeyinde β -sitosterol ve 34-266 mg/kg düzeyinde Δ -5-avenasterol bulunmaktadır. Yine aspir ve ayçiçeği yağları ise sırasıyla 300-500 mg/kg ve 150-500 mg/kg düzeylerinde Δ -7 stigmastenol içermektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Bu bileşimler dikkate alındığında zeytinyağına tohum yağları ile yapılabilecek taşışların sadece sterol analizi ile belirlenebilmesinin mümkün olabileceği görülmektedir. Örneğin brassikasterol zeytinyağında toplam sterollerin % 0.1'ine eşit veya daha düşükken; kanola yağında %12-13 civarında bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada %2 düzeyinde eklenen kanola yağı brassikasterol farkından yararlanılarak belirlenebilmiştir. Soya yağı ile yapılan taşışların belirlenmesinde ise, yağ asitleri dağılımının ötesinde kampasterol ve stigmasterol derişimlerinden yararlanılmaktadır. Soya yağındaki kampasterol derişimi %15-24 arasında değişirken zeytinyağında bu değer %4'ten düşüktür. Yine soya yağında stigmasterol içeriği %15-19 arasında iken bu değer zeytinyağında kampasterol içeriğinden daha düşüktür. Diğer taraftan zeytinyağının Δ -5-avenasterol içeriğinin tohum yağlarında bulunandan oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Meyve yağlarıyla yapılan taşışların belirlenmesinde sterol analizi ile birlikte Δ -7 stigmastenol değeri de her zaman yeterli bilgi verememektedir. Çünkü meyve yağlarının yağ asidi bileşimlerinin yanında sterol bileşimleri de zeytinyağına göre çok

benzemektedir. Son yıllarda yapılan tağışiş belirleme çalışmaları daha çok bu yönde olup zeytinyağına meyve yağları ile yapılan tağışışların belirlenmesinde, TKG da yer almayan bazı yöntemlerin uygulanabileceği ifade edilmektedir. Zeytinyağına fındık yağı ile yapılan tağışışın tespitinde serbest ve bağlı sterol oranlarından faydalanılabileceği belirtilmiş ve bu yöntemden yararlanılarak, zeytinyağına katılan fındık yağı miktarının %10 ve daha yüksek olması halinde karışımdaki varlığının saptanabileceği ifade edilmiştir. Fındık yağında sterol esteri oranı %40'dan fazladır ve Avrupa zeytinyağlarında bulunan ester sterol miktarından (%11-16) daha yüksektir. Fakat Kuzey Afrika zellikle Tunus ve Fas zeytinyağlarının ester sterol oranları da %44-64 sınırlarında değişmek üzere oldukça yüksek değerler göstermektedir. Bu nedenle Kuzey Afrika zeytinyağlarında fındık yağı varlığının tespitinde ester sterol oranı kullanılamamaktadır (Kayahan ve Tekin 2006).

İtalyan ve Türk zeytinyağlarındaki Δ -7 stigmastenol miktarı İspanyol zeytinyağlarındakine kıyasla daha yüksektir. Fındık yağı ise zeytinyağına kıyasla daha düşük oranda Δ -7 stigmastenol içermektedir. Ayrıca söz konusu oranlar rafine fındık yağında da değişmemektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Zeytinyağları için toplam sterol oranı en az 1000 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu değer zeytinyağlarına katılan desterolize ya da sterol azaltılmış yağların varlığının belirlenmesi için gerekmektedir. Sterollerin yaklaşık %90'ını β -sterol ve Δ -5-avanesterol'n toplamı oluşturmaktadır (Kayahan ve Tekin 2006).

Gerçekten saf zeytinyağlarındaki kampasterol oranı, her zaman stigmasterol oranından daha yüksek bir değer olarak bulunmaktadır. Diğer taraftan rafinasyon sırasında uygulanan işlemlerden özellikle nötralizasyon ve ağartma, sterollerin uzaklaşması ve modifikasyonuna neden olmaktadır. Bu yüzden ülkemizde üretilen rafine ve riviera tipi zeytinyağlarında Uluslar arası Kodekste verilen 1000 ppm sınırını yakalamak bazen mümkün olmamaktadır. Buna bağlı olarak da Zeytinyağı Komisyonunun yetkisinde olmak üzere ülkemiz zeytinyağları için bu sınır değer, zeytin üretim bölgelerinden gelen bilgilere göre yeniden düzenlenebilmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Triterpen dialkoller (eritrodiol ve uvaol) gaz kromatografisinde sterollerde ile birlikte analiz edilmektedir. Bu bileşiklerin toplam steroller içindeki oranından, zeytinyağlarının çözücü ile ekstrakt edilmiş (pirina yağı) yağlarla taşımasının belirlenmesinde yararlanılmaktadır. Natürel zeytinyağlarında bulunan eritrodiol ve uvaol toplamı, toplam sterol içeriğinin %4.5'inden daha fazla olmamaktadır. Buna karşın pirina yağlarında ise bu değer %4.5'den fazla olması gerekmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Buna göre pirina yağı triterpenik dialkoller yönünden zengin bir yapı göstermektedir. Bu nedenle etkin bir rafinasyon işleminden geçirildiğinde bile, söz konusu bileşenlerin oranının %4.5 sınır değerinin üzerinde olacağı ifade edilmektedir. Bunun yanında, çözücü ile ekstrakte edilmiş diğer bitkisel yağlar rafine edilmiş olsalar dahi, zeytinyağına katılmaları halinde bu analizden yararlanılarak mevcudiyetlerinin saptanabileceği belirtilmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Diğer taraftan lampant zeytinyağlarındaki mumsu madde miktarı 300-350 mg/kg arasında tespit edildiğinde, bu yağın lampant zeytinyağı sınıfında olduğu kanısına varılabilmesi için, toplam alifatik alkol içeriğinin ≤ 350 mg/kg ve eritrodiol+uvaol içeriğinin ise, ≤ 3.5 olması gerekmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

2.5 Zeytinyağının Kalite ve Sağlık Kriterlerini Etkileyen Faktörler

Günümüzde, tarıma dayalı gıda endüstrisinde, temel problem, ürünlerin üreticiden son tüketiciye kadar izlenmesi amacıyla, son ürünler kadar ham maddelerinde izlenebilirliğini sağlayacak objektif araçların tespit edilmesidir (Ollivier vd. 2006).

Zeytinyağının kalitesi tarımsal teknikler, mevsimsel koşullar, meyvelerin hijyen koşulları, olgunluk seviyesi, hasat zamanı ve şekli, taşıma şekli ve işleme teknolojileri gibi bir çok faktörden etkilenmektedir (Sacchi vd. 1998).

2.5.1 Zeytinin hasatı ve zeytinyağı üretimi öncesi depolama

Zeytinyağı kalitesi, aralarında en önemli iki tanesi, çeşit ve zeytin meyvesinin olgunluk düzeyi olan birçok faktör tarafından etkilenmektedir (Garcia vd. 1996, Kiritsakis 1998, Zamora vd. 2001, Rotondi vd. 2004). Olgunlaşma süresi boyunca, zeytinde bazı bileşiklerin yapısında birbirini izleyen değişimlerin olduğu, birçok metabolik reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu değişimler, elde edilen ürünün kalite derecesine, duyu özelliklerine, oksidasyon duyarlılığına ve/veya beslenme değerlerine yansır. Polifenoller, tokoferoller, klorofilik pigmentler ve karotenoidler, yağ asitleri ve sterol kompozisyonunun yanında bu değişikliklerin olduğu bileşiklerdir (Matos vd. 2007).

Steroller sabunlaşmayan fraksiyonun temel maddelerindendir ve zeytinyağının sabunlaşmayan kısmının % 20'sini oluştururlar. Araştırmalar göstermektedir ki, her bir zeytinlik meyve, zeytinyağının saflığını kontrol etmemizi sağlayacak, karakteristik bir sterol profiline sahiptir (Salvador vd. 1998, Gutierrez vd. 2000). Steroller, yüksek sıcaklıklarda polimerizasyon reaksiyonlarını engelleyici olarak faaliyet gösterdiklerinden, zeytinyağlarının stabilitesi açısından çok önemli bileşiklerdir (Velasco ve Dobarganes 2002). Matos vd. (2007) yapmış oldukları bir çalışmada yedi sterol çeşidi saptanmış ve miktarı ölçülmüştür. Genel olarak, Cvs Cornicabra, Picual ve Hojiblanca çeşitlerinde görüldüğü gibi, olgunluk süresi boyunca toplam sterol miktarı düşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. (Gutierrez vd. 1999, Salvador vd. 2001). Aynı çeşitlerde, tersine $\Delta 5$ avenasterol değerleri, düzgün bir eğilim göstermemişlerdir (Matos vd. 2007).

İdeal durumda, sağlam ve olgun meyvelerden, yalnızca fiziksel ve mekanik yöntemler vasıtasıyla naturel sızma zeytinyağı elde edilir. Ancak, zeytinyağı kalitesinin düşme sebepleri, meyvenin gelişme periyodunda, hasatta ve zeytinyağı üretimi aşamasında belirlenir. Biyosentez aşamasındaki anormallikler, mikrobiyal aktiviteler ve çevresel koşullar, serbest yağ asiti yüksek yağ ekstrakte edilmesi ile sonuçlanabilir. Zeytin sineği *Bactrocera oleae* istilası da, yüksek miktarda serbest yağ asiti içeren yağ oluşumunda

temel nedendir (Muik vd. 2003). Uygun olgunluk sınırında hasat edilmeyen zeytinlerde danenin fazlaca su içermesi nedeniyle özellikle lipolitik enzimler başta olmak üzere enzim aktivitesinin artması, patojenik zararlılar ve mekanik olumsuzluklar (Salvador vd. 2001) sebebiyle trigliseritler hidrolize olarak serbest yağ asidi miktarı artmakta ve bu oranda da nötr yağ kaybı söz konusu olmaktadır (Yavuz 2008). Ağaçtan düşen meyvelerin zedelenmesi ve lipoliz ile sonuçlanan uzun süren depolama, zeytinyağında serbest yağ asidi miktarını artırır (Muik vd. 2003).

Birçok zeytin üreticisi ülkede, endüstriyel tesislerin sınırlı ekstraksiyon kapasitelerinden dolayı, zeytinlerin işlenmesi, hasatın ardından hemen gerçekleştirilememektedir (Garcia ve Streif 1991, Gutierrez vd. 1992). Bu nedenle zeytinler hasattan hemen sonra, yığınlar halinde kümelenmek ve yağ ekstraksiyonu için işleme öncesi haftalar boyunca ortam sıcaklığında depolanabilmektedir (Garcia vd. 1996a). Hasat ve işleme aşamaları boyunca, büyük miktarlarda yağda kalite bozulmaları gerçekleşmektedir (Olias ve Garcia 1997). Zeytin yığınları içindeki basınç meyveyi tahrip etmekte ve ezilmiş zeytinden çıkan sıvı küf, mayalar ve bakterilerin gelişmesi için uygun bir ortam yaratmaktadır (Olias ve Garcia 1997). Ayrıca zeytin meyvesinin solunum aktivitesi bozulmayı hızlandırmaktadır (Garcia ve Streif 1991). Bu bozulmuş meyvelerden ekstrakte edilen yağların serbest asitlikleri yüksek, dayanıklılıkları düşük olmakta ve bir küf kokusuna neden olan uçucu asitleri (asetik ve bütirik) yüksek miktarlarda içermektedirler (Gutierrez vd. 1992, Olias ve Garcia 1997).

Agar vd. (1999) yapmış oldukları bir çalışmada Kaliforniya'da yetiştirilen Manzanillo cinsi siyah olgun zeytinler nemli ve akıcı hava (kontrol grubu) ve 2 kPa O₂ (Kalani nitrojen) basıncında akıcı havaya maruz bırakılmış ve örnekler 0, 2.2 ve 5°C bekletilmişlerdir. Başka bir grup zeytin 20 °C'de tutularak yüksek sıcaklıklardaki bozulma hızı tespit edilmek istenmiştir. Kalite ölçümleri başlangıçta ve 2,4 ile 6. haftalık depolamalarda yapılmıştır. İlk iki haftaki depolama sonrası, tüm uygulamalarda asitlik, % 1'i geçmemiştir. Buna karşılık 20°C'de depolanan zeytinlerden elde edilen yağların aynı periyottaki serbest asitliği başlangıç değerine göre 18 kat artarak % 5.7'e ulaşmıştır. 4 haftalık depolama sonrasında 0°C'de depolanan zeytinlerden elde edilen yağların asitliği, depolama atmosferi göz önüne alınmaksızın, naturel sızma zeytinyağı

limitini aşmamıştır. 2.2°C hava ve 2 kPa O₂ basıncı ile 5°C hava ve 2 kPa O₂ basıncında bekletilen örneklerden elde edilen yağların asitliği de ikinci en iyi kategori olan %1-2 oranında asitliğe sahiptir. 5°C nemli havada bekletilen üründen elde edilen yağ üçüncü kalitededir (< % 3.3 asitlik). Depolama süresi boyunca yağın titre edilebilir asitliklerindeki artış, depolama sıcaklıklarının artmasıyla pozitif olarak artmaktadır (Gutierrez vd. 1992, Garcia vd. 1994). Titre edilebilir asitlik ayrıca, depolama atmosferinden de etkilenmektedir. Açık havada bekletilen siyah olgun Manzanillo zeytinlerindeki asitlik, 2 kPa O₂ basıncında depolanan zeytinlerinkine kıyasla 1.5 kat daha fazladır (Agar vd. 1999).

Açık havada soğukta ve özellikle, 2 kPa O₂ basıncında depolanan örneklerde, peroksit sayısının artışının gecikmesi dikkate değer bir durumdur. 2 kPa O₂ basıncında bekletilen meyvelerden elde edilen yağlardaki düşük peroksit değerleri, doymamış yağ asitlerinin oksidasyondan korunmasının bir sonucu olabilir (Garcia ve Streif 1991). Ancak, Gutierrez vd. (1992), oksijen konsantrasyonunun 5 kPa'a kadar düşürülmesinin, 60 gün boyunca depolanan Picual zeytinlerinde, aynı sıcaklıkta açık havada depolanan örneklere kıyasla, peroksit sayısına dikkate değer bir etkisinin olmadığını saptamıştır (Agar vd. 1999).

20°C'de 2 hafta depolanan örneklerde peroksit sayısı keskin bir artışla 7.4 mEq O₂/kg'a ulaşmışken, 6 haftalık depolama sonraki tüm uygulamalarda bu peroksit ulaşılmıştır. Bu çalışmada hiçbir örnek, naturel sızma zeytinyağı için peroksit sayısı limiti olan 20 mEq O₂/kg'a ulaşılmamıştır (Agar vd. 1999).

K₂₃₂ değeri çoklu doymamış yağ asitlerinin birleşiminin bir göstergesi iken, K₂₇₀ değeri Karbonilik bileşiklerin (aldehit ve ketonlar) bir göstergesidir (Garcia vd. 1996b). UV ışığında özgül soğurma doymamış yağlarda gerçekleşen oksidasyon prosesinin tahminini sağlar (Gutierrez vd. 1992). İki haftalık depolama sonrası tüm örneklerde K₂₃₂ değeri artmış ve altı haftalık depolamaya kadar yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Düşük K₂₃₂ değerleri, düşük sıcaklık değerlerinde, özellikle °C'de ve 2kPa O₂ basıncında gerçekleşmiştir. 20°C'de depolanan zeytinlerde iki haftalık depolama sonrası K₂₃₂

değeri 1.7 ile en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Naturel sızma zeytinyağı için K_{232} limiti olan 2.4, depolama atmosferi ve sıcaklığa bakılmaksızın hiçbir örnekte geçilmemiştir (Agar vd. 1999).

Depolama sıcaklığı ve 2 kPa O_2 basıncı K_{270} değerini etkilemektedir ve 0.20 (naturel sızma zeytinyağı için K_{270} limiti) $20^\circ C$ 'de bekletilen yağlar hariç hiçbir örnekte geçilmemiştir (Agar vd. 1999).

2.5.2 Zeytinyağının elde edilmesi ve ambalajlanması

Değerli naturel sızma zeytinyağı üretimini geliştirmek için, işlem öncesi zeytinlerin serbest yağ asidi miktarına göre sınıflandırılması, önemli bir ilk adımdır. Böylece, ekstraksiyon prosesi boyunca, düşük ve yüksek kaliteli zeytinyağlarının karışması önlenebilir. Üretilen zeytinyağlarının serbest yağ asidi miktarının on-line kontrolü, yağ kalitesinin bozulmasına neden olan, ekstraksiyon işlemi boyunca gerçekleşen anormallikler tespit edilebilir. Ayrıca bu işlem, yağların serbest yağ asitliklerine göre üretim hattında depolanmalarına da izin verir (Muik vd. 2003).

Avrupa Birliği'nin, zeytinyağlarında serbest yağ asitliğini belirlemek için kullandığı yaygın resmi metot, etil eter ve etanol karışımında çözündürülmüş yağın, fenolftalein indikatörü ile bir alkaliye karşı titrasyonuna dayanır. Bu metot kontrol amaçlı prosesler için uygun değildir. Çünkü bu metot zaman alıcı, işgücü gerektiren ve fazla miktarda çözücü harcanan bir metottur. Son on yılda, yağlarda serbest yağ asidi tespiti için, resmi metodun olumsuzluklarını bertaraf edebilecek çok sayıda metot önerilmiştir. Bunlar, otomatik akış enjeksiyonlu spektrofotometrik metot ve FTIR (Fourier Transform Infrared Spektrofotometri)'dir. Bu metotlar, resmi metoda göre daha makul alternatifler teşkil eder. Bununla birlikte, proses kontrol amacı güdüldüğünde örnek işleme yada reaksiyonlarından kaçınmak gerekebilir (Muik vd. 2003).

Zeytinden yağın sızdırılmasında yararlanılan başlıca yöntemleri; presleme (baskılama), santrifüj dekantasyon ve perkolasyon şeklinde üç gruba ayırarak incelemek

mümkündür. Bununla birlikte uygulamada hem verim hem de kalite yönünden daha iyi sonuçlara ulaşmak üzere, söz konusu bu yöntemler arasında değişik kombinasyonlar yaparak çalışan işletmeler de mevcuttur (Kayahan ve Tekin 2006).

Elde edilen zeytin hamurundaki sıvı fazın basınç altında katı fazdan sızdırıldığı bu uygulama, temel işlemler açısından basınç altında yürütülen bir filtrasyon olarak da tanımlanabilmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Zeytinleri yağa işlemek için geliştirilmiş olan diğer bir teknikte, santrifüj dekantörler, ya da çoğunlukla yatay tipteki santrifüjlerden yararlanılmakta ve *Centriolive* adı ile bilinmektedir. Diğer bir deyişle bu teknikle çalışılırken, basınç altında filtrasyon şeklinde tanımlanan baskılama işlemi tümüyle ortadan kaldırılmıştır. Ancak geliştirilen santrifüj dekantörlerin yatay ve dikey çalışan tipleri olduğu gibi, yine bu cihazların özelliklerine bağlı olarak, yağın hamurdan alınmasında işlenen hamur iki faza veya üç faza ayrılarak çalışılabilmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Bir yassı kırıcı (pan crusher) ve hidrolik presin kullanılmasını temel alan geleneksel zeytinyağı ekstraksiyonu, sürekli bir sistem değildir. Hatta dönüşüm maliyeti daha yüksektir (Ranalli ve Martinelli 1995). 1965’de zeytinyağı, hamurundan yağ, su ve kabuğun ayrılmasını sağlayan üç fazlı santrifüj (Dikey milli) yöntemi ile ekstrakte edilmeye başlanmıştır (Ranalli ve Martinelli 1995). Santrifüj sistemi, işlem zamanı ile birlikte zeytinlerin uzun depolama sürelerini de azalttığı için, elde edilen yağlar sıklıkla yüksek kalitede üretilmektedir (Ranalli ve Martinelli 1995, Angerosa ve di Giovaccino 1996, Alba 1997). Ancak bu ekstraksiyon metodu zeytin hamurunu seyreltmek için daha fazla ılık su kullanmayı gerektirir ve bu eklenen su, yağdaki fenolik maddelerin su fazındaki yüksek çözünürlüklerinden dolayı, fenolik maddelerin seviyesini azaltır (Di Giovaccino vd. 1994, Angerosa ve di Giovaccino 1996). Bu ekstraksiyon metodu ile ilgili bir başka problem de maliyet ve atık problemini arttıran kara suyun dikkate değer oranda fazla olmasıdır. 1992’de birçok zeytinyağı üretim tesisi tasarlayanlar, zeytin hamuruna ılık su eklemeyen yağ fazının, malakse hamurdan ayrılmasını sağlayan yeni bir dekantör modeli geliştirmişlerdir. Ayrıca, yeni dekantör cüzi miktarda karasu

oluşumunu sağlar (Angerosa ve di Giovaccino 1996). Çift fazlı dekantör ile ekstrakte edilen yağ, yüksek konsantrasyonlarda tokoferol ve fenol içerir ve dolayısıyla oksidasyon stabilitesi (Di Giovaccino vd. 1994, Ranalli ve Mardinelli 1995, Angerosa ve di Giovaccino 1996) üç fazlı dekantörden elde edilen yağdaki miktarlardan daha yüksektir. Çift fazlı dekanter daha yaygın olmasına rağmen bazı üreticiler hala geleneksel metodu izlemektedirler. Üç fazlı dekantörler, kırıcının ayarlanmasıyla kolaylıkla iki fazlı dekantöre çevrilebilir (Ranalli ve Martinelli 1995).

Olgun zeytinlere nazaran yeşil zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarında β Karoten ve fenolik madde içeriği daha yüksek, α tokoferol içeriği daha düşüktür. Ekstraksiyon metodu göz önüne alındığında, 2 fazlı dekantör, 3 fazlıya göre, fenolik maddelerin korunması açısından daha üstündür. Fenollerin, α tokoferol ve β Karotene göre sudaki çözünürlükleri daha fazla olduğundan, 3 fazlı dekantörde ılık su eklemesi yapıldığından, elde edilen yağda fenollerin miktarı azalmaktadır (Gimeno vd. 2002). Bu sonuçlar, çift fazlı dekantörde beslenme kalitesi bakımından daha kaliteli yağ üretildiğini göstermektedir (Gimeno vd. 2002).

2.5.3 Ambalajlanmış zeytinyağının pazara sunulması

Zeytinyağı doğal bir ürün olduğu için, çok çeşitli kimyasal kompozisyonlara sahiptir. Antioksidan seviyesi, kullanılan zeytinin çeşidi, yetiştirilen bölge ve ekstraksiyon metodu gibi bir çok faktöre bağlıdır (Bruni vd. 1994, Salas vd. 1997). Hamzeytinyağı rafine edilmeden tüketildiğinden, rafinasyon sırasında yağdan uzaklaşan özellikle fenoller gibi sabunlaşmayan maddeleri içermektedir (Ragazzi and Veranese 1973, Caruso vd. 1999).

Oksidatif acılaşma, zeytinyağlarının depolanmaları sırasındaki bozulmanın en temel nedeni olduğu kabul edilmektedir. Bu, serbest formda veya trigliserit molekülüne bağlı ester formda olup olmadığına bakılmaksızın, doymamış yağ asitleri ile oksijen arasında meydana gelen bir reaksiyondur. İlk iki reaksiyon aşamasının aktivasyon enerjisi çok düşük olduğundan, otooksidasyon olarak da anılabilir. Bu nedenle, yağdaki

otooksidasyon ne soğuk koşullarda depolama ile ne de ışıktan korumakla önlenbilir (Kristott 2000).

Yağın, oksidasyona olan duyarlılığını belirleyen, yağın bileşimi ile ilgili faktör yağ asidi kompozisyonu ve yapısında var olan antioksidan bileşiklerdir. Yağda bulunan yağ asidi cinsleri ve bilhassa çift bağlarının sayısı, depolama süresi boyunca gerçekleşen kimyasal reaksiyonların çeşidini ve kapsamını belirler. Toplam yağ asitlerinin % 56-84'ü oranında bulunan oleik asidin fazlalığı, zeytinyağını diğer bitkisel yağlardan ayıran bir özelliktir (Morello' vd. 2004).

Naturel zeytinyağı, doğal antioksidanlar için zengin bir kaynaktır. Bu antioksidanlar farklı mekanizmalarla serbest radikal saldırılarına karşı etkili bir koruma sistemi sunan karotenoidler, tokoferoller ve fenolik bileşiklerdir (Morello' vd. 2004). Bazı araştırmacılar bu bileşiklerin yağ stabilitesine olan katkılarını; fenolik bileşikler için % 30, yağ asitleri için % 27, α tokoferol için % 11 ve karotenoidler için % 6 olarak hesaplamışlardır (Aparicio vd. 1999).

Karotenoidler ve bilhassa β Karoten, oksijen radikal bileşiklere bağlanma yeteneğine sahiptirler ve ışık filtresi olarak da etki etmektedirler (Van den Berg vd. 2000).

Tokoferoller iki temel mekanizma ile antioksidan olarak etki etmektedirler. Birinci mekanizma, yapılarındaki fenolik hidrojen atomunu yağın serbest radikale vermeleriyle oluşan elektron verici zincir kırma mekanizması, ikincisi ise serbest oksijenlerin temizlendiği veya doyurulduğu alıcı zincir kırma mekanizmasıdır. İkinci mekanizma elektron alma açısından güçlü serbest oksijenleri indükleyerek oksidasyonu engellemektedir (Kamal-Eldin ve Appelqvist 1996).

Naturel sızma zeytinyağlarının raf ömürleri diğer yağlara göre daha uzundur ancak raf ömrü süresince duyuşal özelliklerinde yalnız küçük değişiklikler olmaktadır. Birçok üretici şişelemeden tüketime olan maksimum depolama süresini 12-18 ay olarak

belirlemektedirler. Her halükarda, bir sezonda üretilen zeytinyağı genellikle diğer hasat sezonundan önce tüketilmektedir (Morello' vd. 2004).

Morello' vd. (2004)'ün yaptığı bu çalışmada, iki hasat periyodu boyunca (ilk hasat periyodu yağları, Kasım ayının ilk haftasından Ocak ayının ikinci haftasına kadar elde edilen yağları, ikinci hasat periyodu yağları ise Ocak ayının ikinci haftasından itibaren elde edilen yağları ifade etmektedir.) Arbequina çeşidi zeytinlerden elde edilen zeytinyağında 12 aylık bir depolama sonrası yağ asidi kompozisyonu ve klorofil, karotenoid, α -tokoferol ve özellikle fenolik fraksiyon gibi minör bileşiklerde değişiklikler gözlenmiştir. Depolama boyunca yağ asidi kompozisyonundaki değişiklikler düşük seviyelerdedir. Her iki hasat periyodu boyunca doymuş yağ asidi yüzdesinin sabit kalması ve çoklu doymamış yağ asitleri linoleik ve linolenik asitlerin yüzdelерinin ise düşmesinin bir sonucu olarak, oleik asitin yüzdesi artmıştır. Kimyasal reaksiyonlar çift bağlarda gerçekleştiğinden, doymamış yağ asitleri yağın stabilitesi açısından çok önemlidir. Bu oksidasyon reaksiyonlarının hızı, karbon zincirindeki çift bağların sayısına bağlıdır (Morello' vd. 2004).

İlk hasat periyodu yağlarında, 12 aylık depolama sonunda klorofil miktarının % 30 azaldığı gözlenirken son hasat periyodu yağlarındaki kayıp genellikle (%15-20) civarındadır. İlk hasat periyodu yağlarının başlangıçtaki yüksek klorofil miktarlarına rağmen, bu yağlardaki bozulmalar daha fazla göze çarpmaktadır. Karotenoid miktarı da klorofilinkine benzer bir eğilim gösterse de, yüzde kayıp daha azdır (Morello' vd. 2004).

α -tokoferol ve toplam fenol miktarı ile ilgili olarak elde edilen sonuçlar ile ilgili olarak, oksidasyon hızının düşük olduğu durumlarda gerçekleşen oksidasyonda, yağ oksidasyona karşı korumada öncelikli olarak α -tokoferol tükenmektedir. Ancak oksidasyon daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğinde, en iyi korelasyon toplam fenol miktarı ile yağ stabilitesi arasında görülmektedir (Baldioli vd. 1996).

Her iki hasat periyodu yağlarında, çoklu doymamış yağ asitleri (linoleik asit ve linolenik asit)'ndeki bozulmanın bir sonucu olarak, yağ asiti kompozisyonunda oleik asitin yüzdesinin arttığı görülmüştür. Depolama sonrası klorofil ve karotenoidde önemli kayıplar gözlenmiştir. Depolama sonrası α tokoferol tamamen kaybolurken, toplam fenol miktarı, göze çarpan bir miktarda düşmüştür. İlk sezon yağlarında bu düşüş daha büyük çaptadır. Bu durum, α tokoferolün oksidasyonun indüksiyon periyodunda önemli bir rolü olduğu izlenimini uyandırmaktadır (Morello' vd. 2004).

Coutelieiris ve Kanavouras (2006)'in yapmış oldukları bir çalışmada farklı ambalaj materyelleri ve depolama koşullarında bekletilen zeytinyağı örneklerinde oluşan hekzanalin miktarı ile zeytinyağının kalitesi öngörülme çalışılmıştır. 0.5 L cam, pet ve pvc şişelerde paketlenmiş ve 12 ay boyunca 15°C, 30°C ve 40°C'de, florasan ışığı altında ve karanlıkta bekletilmiş naturel sızma zeytinyağlarında, oksidatif değişimleri tespit etmede belirteç olarak kullanılan hekzanalin miktarı deneysel olarak belirlenmek istenmiştir.

Oksidasyon yenilebilir yağlarda kalite bozulmasının en temel faktörüdür. Oksidasyon hızı temelde; sıcaklık ile ışığın yanında çözünebilir ve reaktif oksijenin yağ kütlesi içerisinde bulunması gibi depolama koşullarına bağlıdır. Uygun koşullarda, oksidasyon, ilk olarak oluşan hidroperoksitin daha fazla bozularak polimerize olduğu ve oksidasyonun seviyesini belirlemek için kullanılan bileşiklerin kompleks bir karışımı ile sonuçlandığı bir serbest radikal prosesidir (Angelo 1996).

Plastik ambalaj materyallerinin, giderek artan bir ilgiyle kullanımı, düşük ağırlıkları, kullanım kolaylıkları ve diğer ambalaj materyallerine göre ucuz olması gibi faktörlere bağlıdır (Kiritsakis vd. 2002). Ancak plastik ambalaj materyelleri gaz geçirgenliği ve bileşenlerin migrasyonu açısından, metal ve cam ambalajlara göre daha kısıtlı bir koruma sağlar. Üstelik, ambalaj materyalinin niteliği (doğası), zeytinyağının kalitesi üzerinde, dikkate değer bir etkisi bulunmamaktadır (Guttierrez vd. 1988, Mastrobaistta 1990). Kiristakis ve Dugan (1984, 1985), polimerik ambalaj (polietilen) ve cam şişelerde depolanan zeytinyağlarında gerçekleşen oksidatif bozulma proseslerinde,

oksijenin olumsuz etkisinin ve ışığın da ekstra bir rolünün olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca, polietilen şişelerde saklanan ve 3 ay boyunca dağınık ışığa maruz kalan zeytinyağlarında, kötü tat oluştuğu ve orijinal renginin büyük kısmını kaybettiği tespit edilmiştir (Gutierrez 1975). Gutierrez, vd. (1992) tarafından sunulan veriler, cam ve PVC şişelerde tutulan zeytinyağlarında, ışıkta bekletilen örneklerde, karanlıkta bekletilenlere göre, duyusal özelliklerindeki değişikliklerin daha fazla olduğunu göstermektedir. Kaya vd. (1993), ambalajlanmış zeytinyağı için, renklendirilmiş camın, temiz cam ve PET şişeye göre, koruma sağlamada üstünlüğü bulunduğu sonucuna varmışlardır.

Zeytinyağının oksidasyonu üzerine yapılan kapsamlı deneysel çalışmalara nazaran, Literatürde, az sayıda matematiksel modellemeler bulunmaktadır. Temel çaba, zeytinyağının raf ömrünü öngörmek ve oksijenin rolü, plastik ambalaj materyalinin geometrik ve yapısal özellikleri ile yağın hacmini göz önünde bulundurarak yeni ambalaj tasarımlarını ortaya koymaktadır. Dekker vd. (2002) farklı sıcaklık koşullarında tutulan farklı ambalaj materyallerindeki zeytin yağlarında, ilk oluşan oksidasyon ürünlerinin miktarını ve tepe boşluğundaki oksijen konsantrasyonunu hesaplamışlardır. Onların modelleri gıdanın reaksiyon kinetiğine, aktif bileşenlere, film geçirgenliğine ve gıdanın içindeki kütle aktarımı hızına dayanıyordu. Del Nobile vd. (2003a, b), plastik şişelerde ambalajlanmış zeytinyağlarında gerçekleşen oksidasyon prosesleri için iki boyutlu bir model ortaya koymaktadırlar. Ancak, aroma bileşenlerinin yağ fazındaki difüzyonu ve yağdaki oksidasyon reaksiyonları göz önüne alınmamıştır. Üstelik, onların parametrik analizleri, sıcaklık ve ışık gibi depolama koşulları açısından bir düzeltme yapılmadan, yalnızca şişenin boyutları (ebatları) ile sınırlandırılmıştır. Benzer bir çalışmayı takiben, Kanavouras vd. (2004), ambalajlanmış zeytinyağının raf ömrünü gösteren, deneysel bazlı tanımlayıcı bir model sunmuşlardır. Sıcaklık, ışığın varlığı ve farklı ambalaj materyalleri gibi geniş çapta depolama koşulları göz önüne alınmıştır (Deneylerde oluşan tüm peroksitlerin hekzenala dönüştüğü varsayılmıştır).

Cam şişe ve plastik ambalajlardaki ekstra naturel zeytinyağlarının bir yıl süreyle karanlıkta ve ışıkta depolanması ile gerçekleşen oksidatif bozulmaların deneysel olarak araştırılması, önerilen bir model ortaya koymak için kullanılan temel verileri oluşturur.

Depolama süresince oluşan hekzanal miktarı, yağ fazında gerçekleşen oksidatif değişimler için temel bir gösterge olarak kullanılır (Coutelieris ve Kanavouras 2006).

Oksidasyon prosesini açıklamak için, yağ fazındaki oksidatif bozulmalarla ilişkili kimyasal reaksiyonları temel alan hidroperoksit oluşumunu gösteren örnek bir model uygulanır (Coutelieris ve Kanavouras 2006).

Depolama süresince, zeytinyağı örneklerinde oluşan hekzanal için; ışık altında düşük sıcaklıklarda oluşan hekzanal miktarı düşmektedir. Cam şişelerde depolanan zeytinyağlarında oluşan hekzanal miktarı, düşük sıcaklıklarda (15°C) PVC kaplardaki zeytinyağlarında oluşanlarla benzerlik gösterirken, 30°C ve 40°C'de depolandıklarında, dikkate değer bir biçimde sapma göstermektedir. Herhangi bir sıcaklık derecesinde, PET ambalajlardaki yağlarda oluşan hekzanal miktarı, cam şişelerdeki yağlarda oluşan hekzanal miktarından istatistiksel olarak her zaman farklılık arz etmektedir. Herhangi bir sıcaklıkta, karanlıkta saklanan zeytinyağı örneklerinde zamanla oluşan hekzanal miktarında, ambalaj materyalinden bağımsız bir şekilde dikkate değer bir farklılık bulunmamaktadır (Coutelieris ve Kanavouras 2006).

Floresan ışığında saklanan örneklerde oluşan hekzanal miktarı, karanlıkta saklanan örneklerdekinin iki katı kadar olduğundan, floresan ışığının, hekzanal oluşumunda önemli bir etkisinin olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra özellikle düşük depolama sıcaklıklarında plastik ambalaj materyalinin oksijen geçirgenliğinin, hekzanal oluşumunu daha az etkilediği söylenebilir. Ayrıca, ışıkta tutulan örneklerin 12 aylık depolanmaları sonucunda en yüksek hekzanal oluşumu 40°C'de depolanan PET ambalajlı örneklerde tespit edilmiş olup, bunu 40°C'de depolanmış cam şişelerde saklanan örneklerin takip ettiği görülmektedir. Buna karşın en az hekzanal oluşumu, PVC ambalajlı örneklerde gözlemlenmiştir. Farklı ambalaj materyalleri ve depolama koşullarında, zeytinyağlarında oluşan hekzanal konsantrasyonu, zeytinyağı kalitesini gösteren temel bir göstergeç olarak kullanılabilir (Coutelieris ve Kanavouras 2006).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

Araştırmada farklı bölgelerde üretim yapan farklı markalara ait 2007 ve 2008 yılı üretimini 10'u naturel sızma 8'i riviera olmak üzere 18 zeytinyağı örneği piyasadan toplanmış ve araştırmada materyal olarak kullanılmıştır. Natürel sızma zeytinyağları S harfi ve rakam ile (S1, S2.....S12), riviera zeytinyağları ise R harfi ve rakam ile (R1, R2...R8) kodlanmıştır.

3.2 Metot

3.2.1 Zeytinyağı analizleri

3.2.1.1 Yağ asitleri ve izomerlerinin analizi

Bu analizler AOCS Official Method Ce 1-62 (Anonymous 1989a)'e göre yapılmıştır. Metotta belirtildiği gibi hazırlanmış metil esterleri, çalışma koşulları aşağıda verilen Shimadzu marka 2010 model gaz kromatografisinde analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar % metil esteri olarak verilmiştir.

Gaz Kromatografisi	: Shimadzu 2010
Dedektör	: FID (Flame Ionization Dedector)
Kolon Kalınlığı	: Kapillar kolon, 60 m x 0.25 mm, 0.25 µm film (J&W Scientific)
Taşıyıcı Gaz	: He (1 ml/dk)
Split Oranı	: 1:80
Enjektör Sıcaklığı	: 230 °C
Kolon Sıcaklığı	: 195 °C
Dedektör Sıcaklığı	: 240 °C

3.2.1.2 Serbest asitlik

Örnekler AOCS Official Method Ca 5a-40 (Anonymous 1989b)'e göre analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar % oleik asit cinsinden ifade edilmiştir.

3.2.1.3 Peroksit sayısı

Örnekler AOCS Official Method Cd 8-53 (Anonymous 1989c)'e göre analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar meq O₂/kg olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.4 Ultraviyole ışık altında özgül soğurma değerleri

Örnekler AOCS Official Method Ch5-91 göre analiz edilmiştir. (Anonymous 1989d).

3.2.1.5 Sabunlaşmayan madde, kırılma indisi, iyot sayısı ve sabunlaşma sayısı

Analizler sırasıyla AOCS Official Method, Ca6a-40, Cc7-25, Cd1-21 ve Cd3-25'e göre yapılmıştır (Anonymous 1989d).

3.2.1.6 Steroller, eritrodiol ve uvaol analizi

Bu analizler IOOC/T.20/Doc. No.10 (Anonymous 2001)'a göre yapılmıştır.

2. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Araştırma kapsamında 2007 ile 2008 yıllarında üretilmiş ve piyasadan rastgele toplanmış 10 natürel sızma, 8 riviera zeytinyağı örneklerinde yağ asitleri ve izomerlerinin tespiti, serbest asitlik, peroksit sayısı, UV ışığında özgül soğurma, sabunlaşmayan madde, kırılma indisi, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı ve steroller ile eritrodiol ve uvaol analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar çizelgeler halinde verilmiş ve Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Yemeklik Prina Yağı Hakkında Tebliğ (Tebliğ No:98/7) ile Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği (Tebliğ No:2007/36)'ne göre yorumlanmıştır.

4.1 Zeytinyağlarının Serbest Asitlik, Peroksit, K_{232} ve ΔK Değerleri, Kırılma İndisleri, Sabunlaşma Sayısı, İyot Sayısı ve Sabunlaşmayan Madde Kriterlerine Ait Araştırma Bulguları

Araştırmada materyal olarak kullanılan natürel sızma ve riviera zeytinyağı örneklerinde tespit edilen serbest asitlik, peroksit, K_{232} ve ΔK değerleri ile kırılma indislerine ait araştırma bulguları sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde, riviera zeytinyağı örneklerinin serbest asitlik sonuçlarının, hem 1998 yılında yayınlanmış ve 2000 yılında değişikliğe gidilmiş olan eski tebliğe (Tebliğ no:98/7), hem de 2007 yılında yayınlanmış yeni tebliğe (Tebliğ No:2007/36) uygun olduğu görülmüştür. Eski tebliğde riviera zeytinyağları için serbest asitliğin, oleik asit cinsinden her 100 gram yağda 1.5 gramdan fazla olmaması gerekirken, yeni tebliğde bu değer %1'e düşürülmüştür. Natürel sızma zeytinyağına ait serbest asitlik değeri ise eski tebliğde %1 iken yeni tebliğde % 0.8'e düşürülmüştür. Bulgular incelendiğinde ise 10 adet sızma zeytinyağı örneğinin tamamında serbest asitlik değerlerinin % 1'den az olduğu, fakat bunlardan 5 tanesinin serbest asitlik değerlerinin % 0.8 ile % 1.0 değerleri arasında bulunduğu tespit edilmiştir. Söz konusu 5 örneğin, yeni tebliğde yer alan % 0.8 değerini aşması nedeniyle, naturel birinci sınıf zeytinyağı olarak değerlendirilmesi gerekmektedir. Ancak yeni tebliğin Geçici Madde 1'inde yer alan "Halen faaliyet gösteren ve bu Tebliğ kapsamındaki ürünleri üreten ve satan işyerleri bu Tebliğin yayımı tarihinden itibaren bir yıl içinde bu Tebliğ hükümlerine uymak zorundadır"

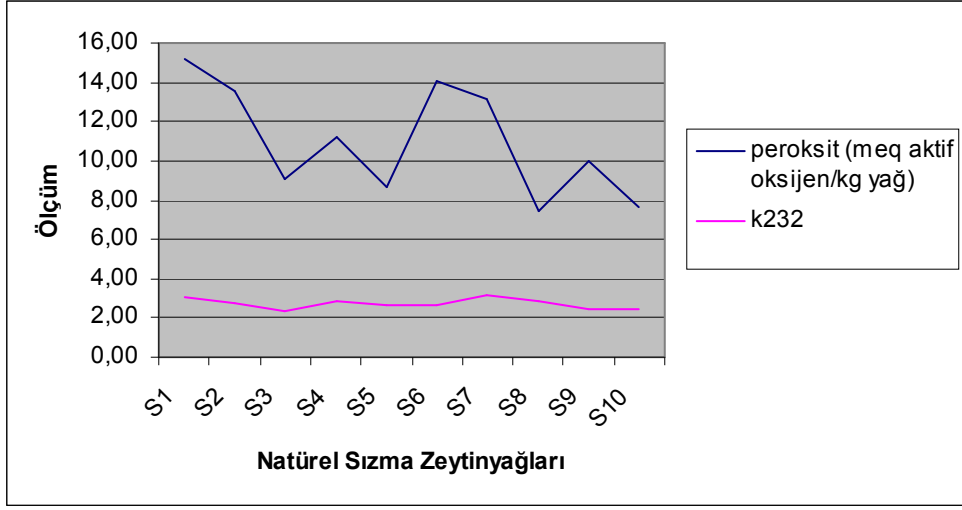
(Anonim 2007) hükmüne göre, 03.08.2008 tarihine kadar bu ürünlerin “ekstra natürel sızma zeytinyağı” olarak adlandırılmasında herhangi bir sakınca bulunmamaktadır. Çünkü, kullandığımız örneklerde, serbest asitlik sınırını aşan ürünlerin üretim tarihleri 03.08.2008 tarihinden öncesine tekabül etmektedir.

Çizelge 4.1 Natürel Sızma Zeytinyağlarında Bazı Kalite ve Saflık Kriterleri

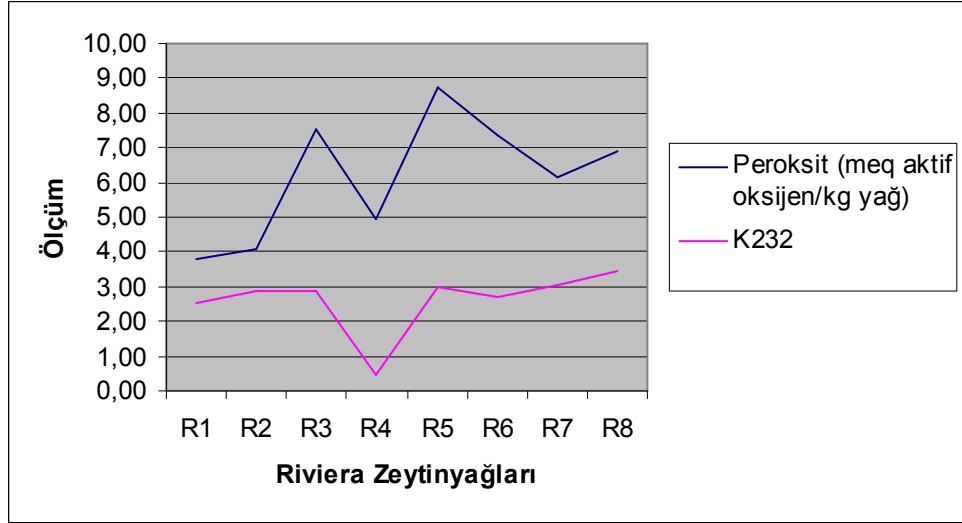
ÖRNEKLER			Serbest Asitlik (% oleik asit)	Peroksit Değeri (meq O ₂ /kg)	K ₂₃₂	K ₂₇₀	ΔE	Kırılma indisi (20°C)
ÖRNEKLER	AMBALAJ	ÜRETİM TARİHİ						
S1	PET	Şubat 08	0.81	15.19	3.10	0.2053	0.00818	1.46905
S2	PVC	Kasım 07	0.93	13.59	2.71	0.2416	0.01148	1.46873
S3	KOYU RENK CAM	Mart 08	0.41	9.07	2.37	0.1239	0.00492	1.46896
S4	CAM	Ekim 07	0.85	11.26	2.89	0.1834	0.00349	1.46905
S5	CAM	Eylül 07	0.67	8.65	2.64	0.1540	0.00277	1.46895
S6	CAM	Eylül 07	0.86	14.10	2.67	0.2403	0.01397	1.46896
S7	PET	Ekim 07	0.82	13.17	3.16	0.2152	0.03212	1.46907
S8	PVC	Eylül 07	0.76	7.48	2.85	0.4204	0.03518	1.46895
S9	CAM	Nisan 08	0.55	10.03	2.45	0.1665	0.00277	1.46888
S10	CAM	Ocak 08	0.64	7.66	2.42	0.2045	0.01180	1.46888

Çizelge 4.2 Riviera Zeytinyağlarında Bazı Kalite ve Sağlık Kriterleri

ÖRNEKLER			Serbest Asitlik (% oleik asit)	Peroksit Sayısı (meq O ₂ /kg)	K ₂₃₂	K ₂₇₀	ΔE	Kırılma indisi (20°C)
ÖRNEKLER	AMBALAJ	ÜRETİM TARİHİ						
R1	CAM	Ağustos 07	0.14	3.80	2.56	0.6114	0.0648	1.46913
R2	PET	Ağustos 08	0.32	4.08	2.85	0.8805	0.1069	1.46908
R3	CAM	Ekim 07	0.22	7.55	2.88	0.5662	0.0374	1.46908
R4	PVC	Ağustos 07	0.29	4.94	0.45	0.0602	-0.0024	1.46907
R5	TENEKE	Ağustos 07	0.23	8.71	2.99	0.7401	0.0716	1.46902
R6	PVC	Eylül 07	0.69	7.33	2.69	0.7648	0.0897	1.46898
R7	PVC	Ocak 07	0.30	6.14	3.03	0.7005	0.0728	1.46875
R8	TENEKE	Temmuz 08	0.37	6.89	3.46	1.3153	0.1199	1.46940



Şekil 4.1 Natürel Sızma Zeytinyağlarında Peroksit Sayısı-K₂₃₂ İlişkisi



Şekil 4.2 Riviera Zeytinyağlarında Peroksit Sayısı-K₂₃₂ İlişkisi

Sızma zeytinyağları arasında en düşük serbest asitlik değeri Mart 2008 üretimi olan ve koyu renkli cam şişede bulunan S3 kodlu üründe tespit edilmiş ve oleik asit cinsinden % 0.41 olarak belirlenmiştir. Sızma zeytinyağları arasında en yüksek serbest asitlik Kasım 2007 üretilmiş PVC ambalajlı S2 kodlu ürüne aittir ve % 0.93 olarak bulunmuştur. Sızma zeytinyağları arasında cam örneklerin serbest asitlik değerleri ortalaması (% 0.66), PET (% 0.82) ve PVC (% 0.85) ambalajların serbest asitlik ortalamasından düşüktür. Bunun, son ürünün depolanması, taşınması ve tüketiciye sunulmasında geçen süreçte camın gaz ve nem geçirgenliğinin PVC ve PET ambalajlara göre az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Pristouri vd. (2009)'un, cam, PET ve PP ambalajlı natürel sızma zeytinyağlarına, depolama süresi boyunca ambalaj materyalinin etkisini saptamak için yapmış oldukları bir çalışmada, 22°C'de karanlıkta 12 aylık depolama sonucunda, cam ambalajlı örneklerde serbest asitlik değeri, plastik ambalaj materyallerine kıyasla daha düşük bulunmuştur. Plastik ambalajların, cam ambalajlara göre oksijen geçirgenliklerinin yüksek olması nedeniyle, trigliseritlerin okside olmasına neden olurlar (Pristouri vd. 2009). Yüksek oksijen konsantrasyonu, hidroperoksitlerin oluşumu ve bozulmasını hızlandırarak, asitliğin artmasında etkisi olan karboksilik asitlerin oluşumunu sağlarlar (Velasco ve Dobarganes, 2002). Méndez ve Falqué (2007), farklı ambalaj materyalleri ile ambalajlanmış natürel sızma zeytinyağları ile yapmış oldukları bir çalışmada, ürünlerin serbest piyasada karşı karşıya kalmaları muhtemel koşullar altında kalite kriterlerinde meydana gelen değişimleri irdelemişlerdir. Tüm örneklerin hava ve ışığa karşı aynı yüzey alanında temas etmesi sağlanarak, 3 ay ve 6 aylık depolanmış cam, plastik, opak plastik, teneke ve tetra-brik ambalajlı zeytinyağları analiz edilmiştir. Araştırma sonucunda, plastik ambalajdaki zeytinyağında, ambalaj materyalinin gaz ve ışık geçirgenliği sonucu, hidrolitik bozulmaların daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. Aynı araştırma sonuçları, cam ambalajın gaz geçirgenliğinin düşük olmasına rağmen, ışık geçirgenliğinden dolayı, asitlikte bir miktar yükselme olduğunu göstermiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada cam ambalajlı zeytinyağı örneklerinin serbest asitlik ortalamalarının diğer ambalaj materyallerindeki örneklere kıyasla düşük olması, örneklerin hidrolizden korunmuş olabileceğini düşündürmektedir. Sızma zeytinyağları arasında serbest asitlik değeri en düşük olan koyu renkli cam ambalajlı S3 kodlu örneğin kapağının da tıpa kapak olması,

oksijen ve nem geçirgenliğinin serbest asitliğin yükselmesine olan etkisini göstermesi bakımından önemlidir.

Riviera zeytinyağları arasında da en düşük serbest asitlik Ağustos 2007 üretimli cam ambalajlı R1 kodlu örnekte görülmüş ve % 0.14 olarak tespit edilmiştir. Riviera zeytinyağları arasında en yüksek serbest asitlik Eylül 2007 üretimli PVC ambalajlı R6 kodlu üründe gözlenmiş ve % 0.69 olarak belirlenmiştir. Cam ambalajlı riviera zeytinyağı örnekleri arasında serbest asitlik değeri ortalaması (% 0.18), teneke ambalaj (% 0.3) ile PET (% 0.32) ve PVC (% 0.42) ambalajlardakinden düşüktür. Bu bulgular da, yine nem ve gaz geçirgenliği az olan camın, serbest asitlik üzerine olumlu etki yaptığını göstermektedir. Plastik ambalajlı örneklerin serbest asitlik değerleri yüksek bulunmuştur. Teneke ambalajın da nem ve gaz geçirgenliği düşüktür ancak, ısı iletim katsayısının yüksek olması nedeniyle, depolama, taşıma ve pazara sunumda ürünün sıcaklık değişimlerinden kolay etkilenmesine neden olmakta ve bu durum, yağın serbest asitlik değerinin cam ambalaja göre daha hızlı artış göstermesini sağlayabilmektedir. Ancak Méndez ve Falqué (2007)'in yapmış oldukları çalışmada teneke ambalajlı örnekteki zeytinyağının asitlik artışı, 6 aylık depolamada oldukça düşük bulunmuştur. Yapmış olduğumuz araştırma bulgularının, Méndez ve Falqué (2007)'in sonuçlarından farklı bulunmasının nedeni, çalışmamızda kullandığımız örneklerin başlangıç kalite kriterlerinin ve pazarda hangi koşullarda ve ne kadar süre kaldıklarının bilinmemesidir. Ayrıca hem sızma zeytinyağlarında hem de riviera zeytinyağlarında ürünün hasat şekli ve hasat zamanı, yağa işlenen zeytinin özellikleri ile serbest asitlik değeri, zeytin meyvesinin ve son ürünün depolama sıcaklıkları, yağın su içeriği, üretim yöntemi gibi birçok faktör serbest asitlik değerini etkilemektedir.

Peroksit değeri açısından bakıldığında, bütün örneklerin sonuçlarının her iki tebliğe de uygun olduğu görülmüştür. Yeni tebliğde peroksit sayısında bir değişiklik yapılmamıştır ve sınır değer meq aktif oksijen/kg olarak sızma zeytinyağları için 20, riviera zeytinyağları için 15'dir. Çizelge 4.1 incelendiğinde, sızma zeytinyağları arasında en düşük peroksit değeri Eylül 2007 üretimli PVC ambalajlı S8 kodlu ürüne aittir ve 7.48 meq aktif oksijen/kg olarak bulunmuştur. En yüksek peroksit değeri ise Şubat 2008 üretimli PET ambalajlı S1 kodlu üründe bulunmuş olup, 15.19 meq aktif oksijen/kg

olarak tespit edilmiştir. Sızma zeytinyağlarının peroksit değerleri incelendiğinde, cam örneklerin peroksit değerleri ortalaması 10.13 meq aktif oksijen/kg, PVC ambalajların 10.54 meq aktif oksijen/kg, PET ambalajların ise 14.18 meq aktif oksijen/kg olarak belirlenmiştir. Koyu renkli cam ambalajlı, tıpa kapaklı S3 kodlu örneğin peroksit değeri 9.07 meq aktif oksijen/kg düzeyindedir ve ortalamanın (11.02 meq aktif oksijen/kg) altındadır. Coutelieris ve Kanavouras (2006)'in yapmış oldukları bir çalışmada PVC, cam ve PET ambalajlı zeytinyağlarında farklı depolama sıcaklıklarında oluşan hekzanal miktarı, yağ fazında gerçekleşen oksidatif değişimler için temel bir gösterge olarak kullanılmıştır. Aynı çalışmada, düşük sıcaklıklarda (15°C) oluşan hekzanal miktarı ve dolayısıyla oksidasyon seviyesi açısından cam ambalaj ile PVC ambalaj benzerlik göstermektedir. Yapmış olduğumuz çalışmada da, cam ambalajdaki sızma zeytinyağlarındaki peroksit değeri ortalaması (10.13 meq aktif oksijen/kg) PVC ambalajdaki örneklerin peroksit değeri ortalamasına (10.54) benzerlik göstermektedir. Pristouri vd. (2009)'un yapmış oldukları çalışmada da cam, PVC ve PP ambalajlı natürel sızma zeytinyağlarında, 22°C'de, karanlıkta ve 12 aylık depolama sonucunda, cam ambalajlı örneklerin peroksit değeri, plastik ambalajlı örneklere kıyasla düşük bulunmuştur. Méndez ve Falqué (2007)'in çalışmasında da plastik ambalaj materyallerinde peroksit değeri, cam ambalaja göre daha düşük bulunmuştur. Her ne kadar farklı cins ve marka zeytinyağları arasında oksidatif stabilite ve çevresel faktörler açısından çok büyük farklılık bulunsun da, plastik ambalaj materyallerinin gaz ve ışık geçirgenliklerinin her ikisinin de yüksek olması sonucu oksidasyonun katalizlendiği (Méndez ve Falqué 2007) söylenebilir. Çizelge 4.2 incelendiğinde riviera zeytinyağları arasında en düşük peroksit değeri Ağustos 2007 üretimli cam ambalajlı ve S1 kodlu üründe gözlenmiş ve 3.80 meq aktif oksijen/kg olarak tespit edilmiş, en yüksek peroksit değeri ise Ağustos 2007 üretimli ve teneke ambalajlı R5 kodlu üründe gözlenmiştir. Ambalaj materyali açısından bakıldığında peroksit değeri küçükten büyüğe PET (4.08 meq aktif oksijen/kg), cam (5.68 meq aktif oksijen/kg), PVC (5.68 meq aktif oksijen/kg) ve teneke ambalaj (7.8 meq aktif oksijen/kg) olarak sıralanabilir. Teneke ambalajın yüksek ısı iletim katsayısı oksidasyon reaksiyonunu artırabilmektedir. Aynı zamanda teneke ambalaj materyalinde metal yüzey ile zeytinyağını ayıran lak tabakasının zarar görmesi sonucu oksidasyon katalizlenmektedir. Bu yüzden teneke ambalaj materyalindeki örneklerin peroksit değerleri daha yüksek çıkabilmektedir.

Ancak PET ambalaj materyalinin peroksit değerinin ortalamasının oldukça altında çıkması ve cam ile PVC ambalajın peroksit değeri ortalamasından düşük çıkması Coutelieris ve Kanavouras (2006)'in yapmış oldukları çalışmanın tersine bir sonuç doğurmuştur. Bu sonuçlar, örneklerin birbirlerinden çok farklı oksidatif stabiliteye sahip oldukları ve birbirlerinden farklı çevresel koşullara maruz kaldıklarını göstermektedir. Üstelik ürünlerin başlangıç anındaki oksidatif stabiliteleri ve peroksit değerleri bilinmemektedir. Oksidasyon seviyesini açıklamak için peroksit değeri ile birlikte örneklerin ultraviyole ışıkta zgöl soğurma değerlerinin de bilinmesi faydalıdır.

Ultraviyole ışıkta zgöl soğurma değerleri açısından, yeni tebliğde riviera ve natürel sızma zeytinyağları için herhangi bir değişikliğe gidilmemiştir. Her iki tebliğde de K_{270} ve ΔE değeri ile ilgili sınır değerler mevcutken, K_{232} değeri ile ilgili bir sınır değer bulunmamaktadır. Grigoriadou ve Tsimidou (2006) zeytinyağları ile yapmış oldukları bir çalışmada, K_{232} değeri ile peroksit sayısının, yalnızca depolama öncesi değil, depolama sırasında gerçekleşen oksidasyon aşamalarında da pozitif korelasyon sergilediklerini ortaya koymuşlardır. Ancak, natürel sızma zeytinyağlarına rafine yağlar katıldığında K_{232} ile K_{270} değerleri arttığından, K_{232} ile K_{270} değerleri genellikle natürel sızma zeytinyağlarına rafine yağların katıldığının tespit edilmesi amacıyla kullanılırlar (Grigoriadou ve Tsimidou 2006). Dolayısıyla natürel sızma zeytinyağlarına rafine yağlar katıldığında K_{232} değeri ile peroksit sayısı arasındaki korelasyon bozulmaktadır. Grafik 4.1 incelendiğinde bu korelasyondaki sapma daha iyi görülmektedir. Natürel sızma zeytinyağları arasında en düşük K_{232} değeri, Mart 2008 üretimli koyu renk cam ambalajlı örnekte tespit edilmiş ve 2.37 olarak llmüştür. En yüksek K_{232} değeri ise Ekim 2007 üretimli PET ambalajlı S7 kodlu üründe 3.16 olarak belirlenmiştir. Cam ambalajlı örneklerin K_{232} değeri ortalaması 2.57'dir ve PVC (2.78) ve PET (3.13) ambalajlı örneklerin ortalamasından düşüktür. Plastik ambalajlı natürel sızma zeytinyağlarının K_{232} değerlerinin yüksek olmasının, plastik ambalaj materyallerinin ışık ve oksijen geçirgenliklerinin yüksek olması sonucu, oksidasyon reaksiyonlarının katalizlenmesinden kaynaklandığı dşnlmektedir. Bu sonuç Pristouri vd. (2009)'un araştırma bulgularına benzemektedir. Peroksit sayısı, ortalamasının (11.02 meq aktif oksijen/kg) altında olan S8 kodlu ürünün K_{232} değerinin, K_{232} ortalamasının (2.72) üzerinde olması, rafine yağ tağşişi olasılığını düşündürmektedir. Çünkü, K_{270} değerleri

için Çizelge 4.1'e bakıldığında natürel sızma zeytinyağları arasında 0.25 olan K_{270} sınır değerini aşan yalnızca Eylül 2007 üretimli PVC ambalajlı S8 kodlu ürün olduğu görülmektedir (0.42). S8 kodlu ürünün natürel sızma zeytinyağları için ΔE sınır değerini de aştığı görülmektedir (0.35). Çizelge 4.1 incelendiğinde, K_{270} değerleri arasındaki en düşük değer, yine Mart 2008 üretimli koyu renk cam ambalajlı ve S3 kodlu üründe olduğu görülmektedir. Hem peroksit sayısı, hem de ultraviyole özgül soğurma değerlerinin diğer ambalajlardakilere göre daha düşük tespit edilmesinin, koyu renk cam ambalajın zeytinyağını fotooksidasyondan korumasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira Kaya vd. (1993), ambalajlanmış zeytinyağı için, renklendirilmiş camın, açık renkli cam ambalaj ve PET şişeye göre oksidatif koruma sağlamada üstünlüğü bulunduğu sonucuna varmışlardır. Çizelge 4.1'de ΔE değerleri incelendiğinde, S2, S6, S7, S8 ve S10 kodlu natürel sızma zeytinyağı örneklerinin, natürel sızma zeytinyağları için tebliğde yer alan sınır değerini aştıkları görülmektedir. Bunlardan özellikle S8 ve S10 kodlu örneklerin peroksit sayılarının S2, S6 ve S7 örneklerine göre düşük olmasına rağmen, söz konusu ilk örneklerin ΔE değerlerinin daha yüksek çıkması, bu örneklere rafine yağ ilavesinin olabileceğini düşündürmektedir.

Çizelge 4.2 incelendiğinde, riviera zeytinyağları arasında en düşük K_{232} değeri Ağustos 2007 üretimli PVC ambalajlı R4 kodlu örnekte gözlenmiştir (0.45). Bu değer riviera zeytinyağı örnekleri arasında K_{232} ortalamasının (2.61) oldukça altında bir sonuçtur. Grafik 4.2. incelendiğinde R4 örneğinde K_{232} değeri ile peroksit sayısı arasında yüksek bir korelasyon görülmektedir. Her ne kadar K_{232} ve K_{270} değerleri dien ve trien konjuge bileşiklerin tespitine dayansa da, bu ürünlerin özellikle deodorizasyon ve ağartma sırasında oluşabilmelerinden dolayı riviera ve rafine yağlarda analiz sonuçlarının sadece bu analiz sonuçları esas alınarak değerlendirilmesi oldukça güçtür (Kayahan ve Tekin 2006). Riviera zeytinyağları arasında en yüksek K_{232} değeri Temmuz 2008 üretimli teneke ambalajlı R8 kodlu üründe 3.46 olarak tespit edilmiştir. Riviera zeytinyağları arasında PVC ambalajlı örneklerin K_{232} değeri ortalaması 2.06, cam örneklerin 2.72, PET ambalajlı örneklerin 2.85 ve teneke ambalajlı örneklerin 3.22 olarak tespit edilmiştir. Cam örneklerin K_{232} değeri ortalamasının, PVC ambalajlı örneklerinkinden yüksek olması, cam örneklerin ışık varlığında fotooksidasyona uğradığı şeklinde

yorumlanabildiği gibi, cam ambalajlı örneklerin üretiminde birincil oksidasyon ürünlerinin oluştuğu şeklinde de yorumlanabilir. Riviera zeytinyağlarına K_{270} değerleri açısından bakıldığında da, sonuçlar K_{232} sıralamasına benzer şekilde PVC (0.51), cam (0.59), PET (0.88) ve teneke (1.03) ambalaj olarak sıralanmaktadır. Zeytinyağı ve prina yağı tebliğinde K_{270} sınır değeri olan 0.9'u aşan yalnızca Temmuz 2008 üretimli teneke ambalajlı R8 kodlu ürün olmuştur. R8 kod numaralı ürün, tüm riviera zeytinyağları arasında en yüksek K_{232} değerine sahiptir ve örneğin peroksit sayısı tebliğdeki sınır değeri aşmadığı için bu örneğe rafine prina yağı taşıdığı düşünülebilir. ΔE değerleri açısından bakıldığında riviera zeytinyağlarından hiçbir örnek, tebliğdeki sınır değeri aşmamıştır. Çizelge 4.2'ye göre, ancak R2 ve R8 kodlu örneklerin, riviera zeytinyağlarının ΔE değeri ortalamasının oldukça üstüne çıktığı görülmektedir. Aynı örneklerin K_{270} değerlerine bakıldığında, R2 kodlu örneğin sınır değere oldukça yaklaştığı (0.88) ve R8 kodlu örneğin K_{270} sınır değerini aştığı görülmektedir.

Çizelge 4.1'de natürel sızma zeytinyağlarının, Çizelge 4.2'de ise riviera zeytinyağlarının kırılma indisi değerlerine bakıldığında, tüm örneklerin her iki tebliğdeki sınır değerler arasında olduğu görülmektedir. Eski tebliğde kırılma indisi sınır değerleri natürel sızma zeytinyağları için 1.4677 ile 1.4700 arasında iken, yeni tebliğde sınır değerler 1.4677-1.4705 olarak değiştirilmiştir. Çizelge 4.1 incelendiğinde natürel sızma zeytinyağları arasında en düşük kırılma indisi değerinin Kasım 2007 üretimli PVC ambalajlı S2 kodlu üründe, en yüksek kırılma indisi değerinin ise Ekim 2007 üretimli PET ambalajlı S7 kodlu üründe olduğu görülmektedir.

Sabunlaşma sayısında, yeni tebliğde sınır değerler için bir değişiklik yapılmamış olup, Çizelge 2.4'de görüldüğü gibi, sabunlaşma sayısı 184-196 mg KOH/kg yağdır. Natürel sızma zeytinyağları için Çizelge 4.3, riviera zeytinyağları için Çizelge 4.4 incelendiğinde, tüm örneklerin tebliğdeki sınır değerler arasında olduğu görülmektedir. Natürel sızma zeytinyağı örnekleri arasında en yüksek sabunlaşma sayısı Mart 2008 üretimli, koyu renk cam ambalajlı S3 kodlu üründe 193 mg KOH/kg yağdır olarak tespit edilmiştir. En düşük sabunlaşma sayısı ise Eylül 2007 üretimli cam ambalajlı S6 kodlu üründe 192 mg KOH/kg yağ olarak bulunmuştur. Çizelge 4.4. incelendiğinde riviera zeytinyağları arasında en yüksek sabunlaşma sayısı Ocak 2007 üretimli PVC ambalajlı

R7 kodlu üründe 193 mg KOH/kg yağ olduğu görülmektedir. Riviera zeytinyağları arasında ise en düşük sabunlaşma sayısı Temmuz 2008 üretimli teneke ambalajlı R8 kodlu üründe 185 mg KOH/kg yağ olarak tespit edilmiştir. İyot sayısı sınır değerlerinde yeni tebliğde ufak bir değişiklik yapılmıştır. Eski tebliğde sınır değerler natürel, riviera ve rafine yağlar için 78 ile 88 aralığında iken, yeni tebliğde sınır değerler 75-94 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.3. incelendiğinde, natürel sızma zeytinyağlarında en yüksek iyot sayısı Ekim 2007 üretimli cam ambalajlı S4 kodlu üründe 82.35 olarak tespit edilmişken, en düşük iyot sayısı ise Mart 2008 üretimli koyu renk cam ambalajlı S3 kodlu üründe 79.76 olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.4. incelendiğinde, riviera zeytinyağları arasında en yüksek iyot sayısı Temmuz 2008 üretimli teneke ambalajlı R8 kodlu üründe 87.79, en düşük iyot sayısı ise Ocak 2007 üretimli PVC ambalajlı R7 kodlu üründe (79.31) tespit edilmiştir. Méndez ve Falqué (2007)'in yapmış oldukları çalışmada, farklı ortam koşullarında ve ambalaj materyallerindeki natürel sızma zeytinyağlarının 3 ve 6 aylık depolamalar sonucu, iyot ve sabunlaşma sayılarında düşüş gözlenmiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada sabunlaşma sayısı ve iyot sayısı değerleri açısından en dikkat çekici örnek R8 kodlu teneke ambalajlı örnektir. Çizelge 4.4. incelendiğinde, bu örneğin sabunlaşma sayısının ortalamanın oldukça altında, iyot sayısının ise ortalamanın oldukça üstünde olduğu görülmektedir. Zeytinyağının kırılma indisi ve iyot sayısı değerleri ayçiçeği, soya, kanola ve mısırözü yağları gibi tohum yağlarının katılmasıyla artarken, sabunlaşma sayısı değerinde pek önemli bir değişiklik oluşmamaktadır (Kayahan ve Tekin 2006). R8 ürününün hem kırılma indisi hem de iyot sayısı riviera zeytinyağları arasında en yüksek değerdir. Bu ürüne ait peroksit sayısı yasal sınırlar içerisinde olmasına rağmen, K_{270} değerinin (Çizelge 4.2), tebliğdeki sınır değeri aştığı, K_{232} değerinin de tüm örnekler arasında en yüksek değer olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3 Natürel Sızma Zeytinyağlarında Sabunlaşma Sayısı, İyot Sayısı ve Sabunlaşmayan Madde Sonuçları

ÖRNEKLER			Sabunlaşma Sayısı (mg KOH/kg)	İyot Sayısı	Sabunlaşmayan Madde (Petrol Eteri), (g/kg yağ)
ÖRNEKLER	AMBALAJ	ÜRETİM TARİHİ			
S1	PET	Şubat 08	190.3	82.27	12.3
S2	PVC	Kasım 07	193.1	79.81	14.4
S3	KOYU RENK CAM	Mart 08	193.2	79.76	13.7
S4	CAM	Ekim 07	192.8	82.35	11.8
S5	CAM	Eylül 07	192.7	81.73	10.2
S6	CAM	Eylül 07	192.4	81.84	15.3
S7	PET	Ekim 07	192.7	81.61	24.2
S8	PVC	Eylül 07	192.6	82.03	13.1
S9	CAM	Nisan 08	192.7	81.12	13.8
S10	CAM	Ocak 08	192.4	81.34	14.4

Çizelge 4.4 Riviera Zeytinyağlarında Sabunlaşma Sayısı, İyot Sayısı ve Sabunlaşmayan Madde Sonuçları

ÖRNEKLER			Sabunlaşma Sayısı (mg KOH/kg)	İyot Sayısı	Sabunlaşmayan Madde (Petrol Eteri), (g/kg yağ)
ÖRNEKLER	AMBALAJ	ÜRETİM TARİHİ			
R1	CAM	Ağustos 07	192.4	81.99	12.7
R2	PET	Ağustos 08	192.6	83.73	13.5
R3	CAM	Ekim 07	192.5	85.58	14.7
R4	PVC	Ağustos 07	192.7	81.56	8.4
R5	TENEKE	Ağustos 07	192.7	81.52	21.6
R6	PVC	Eylül 07	192.7	81.29	14.6
R7	PVC	Ocak 07	193.1	79.31	11.3
R8	TENEKE	Temmuz 08	185.3	87.79	23.1

Bağıl yoğunluk, kırılma indisi, sabunlaşma sayısı, ve iyot sayısı, TGK ve Codex Alimentarius'da yer almasına rağmen, Avrupa Birliği Komisyonu'nca yapılan düzenlemelerde yer almamıştır. Çünkü, birçok yemeklik yağ için belirlenmiş olan söz konusu kriterler birbirinin sınırları içerisine girmekte, bu nedenle zeytinyağının saflığı hakkında da kesin bilgi vermemektedir (Kayahan ve Tekin 2006). Sabunlaşmayan madde miktarları değerlerinde tebliğde bir değişikliğe gidilmemiştir. Natürel sızma zeytinyağlarından, S6 ve S7 kod numaralı örneklerin tebliğdeki 15 g/kg yağ sınır değerini aştığı görülmektedir. Riviera zeytinyağı örneklerinde ise, R5 ve R8 kodlu örnekler sınır değerlerini aşmıştır. Zeytinyağının sabunlaşmayan madde miktarı, prina yağındakinden çok düşüktür. Çünkü zeytinyağı sadece fiziksel yöntemlerle elde edilirken, prina yağı çözenle ekstrakte edilmektedir. Ayrıca, zeytinyağlarına ilave edilen mineral yağlar da sabunlaşmayan madde miktarını yükseltmektedir (Kayahan ve Tekin 2006). Bu sonuçlardan, sabunlaşmayan madde sınır değerini aşan S6, S7 ve R8 örneklerinin, ultraviyole ışıpta özgül soğurma değerlerini aştıkları da tespit edildiği için, söz konusu sızma yağlara rafine yağ tağışı yapılmış olduğu düşünülebilir.

4.2 Zeytinyağlarının Yağ Asidi Dağılımlarına Ait Araştırma Bulguları

Çizelge 4.5 natürel sızma zeytinyağları, Çizelge 4.6 ise riviera zeytinyağlarına ait yağ asidi bileşimlerini göstermektedir. Yeni tebliğde, yalnızca linolenik asitin sınır değeri ile ilgili bir değişiklik yapılmıştır. Eski tebliğde yemeklik zeytinyağlarında linolenik asit sınır değeri ≤ 0.9 (% m/m Metil Esterleri) iken, yeni tebliğde bu değer ≤ 1 (% m/m Metil Esterleri) olarak değiştirilmiştir. Çizelge 2.4'de TKG'ya göre (yeni tebliğde), zeytinyağlarının yağ asidi dağılımlarına ait sınır değerler görülmektedir. Çizelge 2.4 ile Çizelge 4.5 birlikte incelendiğinde, natürel sızma zeytinyağları arasında, yalnızca Eylül 2007 üretimli, cam ambalajlı S6 kod numaralı örneğin behenik asit miktarının, tebliğdeki sınır değeri aştığı görülmektedir. Diğer örneklerin yağ asidi dağılımları her iki tebliğe de uygundur. Christopoulou vd. (2004)'ün zeytinyağının diğer bitkisel yağlarla tağışışında, yağ asidi kompozisyonunun etkinliğini araştırmışlardır. Araştırma bulguları, zeytinyağına, % 3'ü oranında yerfistığı yağı katılması durumunda dahi, behenik asit miktarının % 0.2 olan yasal sınır değerini aştığını ve zeytinyağına yerfistığı yağı ile yapılabilecek tağışışların bu yağ asidi sınır değeri kullanılarak tespit edilebileceğini göstermişlerdir. Yapmış olduğumuz çalışmada da, S6 kodlu ürüne yer fistığı yağı ilavesi olduğu düşünülebilir. Zeytinyağında en çok bulunan yağ asidi olan oleik asit en düşük, S4 kodlu üründe % 71.09 olarak bulunurken, en yüksek oleik asit S6 kod numaralı örnekte % 74.82 olarak tespit edilmiştir. Natürel sızma zeytinyağları arasında doymamış yağ asiti oranı en yüksek, S3 kod numaralı yağda % 17.49 olarak tespit edilmiştir. S3 kodlu yağ, natürel sızma zeytinyağı örnekleri arasında palmitik ve lignoserik asit bileşimleri en fazla yağ konumundadır. Natürel sızma zeytinyağları arasında doymamışlık düzeyi en az olan ise S1 kodlu örnektir ve %14.61 olarak tespit edilmiştir. S1 kodlu örnek, palmitoleik ve linolenik asit miktarları açısından natürel sızma zeytinyağı örnekleri arasında en yüksek değerlere sahiptir. Méndez ve Falqué (2007)'ün yapmış oldukları çalışmada, ürünlerin piyasada maruz kaldıkları çevresel koşullarda 6 aylık depolanmaları sonucu, margarik, margoleik ve gadoleik asit miktarları dikkat çekici bir düşüş göstermiştir. Yapmış olduğumuz çalışmada da, S8 kodlu örneğin margarik ve margoleik asit miktarları, diğer örneklere kıyasla oldukça düşüktür. Aynı ürünün peroksit sayısı düşüktür, fakat K_{270} ve ΔE değerleri oldukça yüksektir. Bu durum, hem ürüne tağışış yapılmış olabileceği, hem de yüksek sıcaklık ve

ısı ile oksidasyonun ileri seviyelere kadar götürülerek, birincil oksidasyon ürünlerinin parçalanması ve ikincil oksidasyon ürünlerine dönüşmesi şeklinde yorumlanabilir.

Riviera zeytinyağları için Çizelge 4.6, Çizelge 2.4 ile birlikte incelendiğinde, yağ asidi dağılımlarının hem eski hem de yeni tebliğe uygun olduğu görülmektedir. Riviera zeytinyağları arasında en yüksek oleik asit R2 kodlu üründe % 72.23 olarak tespit edilmişken, en düşük oleik asit R7 kodlu üründe % 70.68 olarak belirlenmiştir. Riviera zeytinyağları arasında, doymamışlık düzeyi en fazla olan yağ R7 kodlu örnektir ve % 18.25 olarak tespit edilmiştir. Doymamışlık düzeyi en az olan ise R3 kodlu üründür ve % 13.82 olarak belirlenmiştir. R7 kodlu ürün, riviera zeytinyağı örnekleri arasında en fazla palmitik asit değerine sahiptir. R3 kodlu üründe ise, miristik, miristoleik, palmitoleik, linoleik ve eikosenoik asit bileşimleri diğer riviera zeytinyağı örneklerine göre oldukça yüksektir.

Zeytinyağının yağ asitleri bileşimi çeşit, yükseklik, iklim ve meyvenin olgunluk düzeyine göre değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, gerek uluslar arası, gerekse ulusal Standard ve Kodekslerde verilen sınırlar oldukça geniştir. Sıcaklık düştükçe ve yükseklik arttıkça, doymamış yağ asitleri düzeyinin de arttığı bilinmektedir (Kayahan ve Tekin 2006).

Çizelge 4.5 Natürel Sızma Zeytinyağlarına Ait Yağ Asidi Dağılımları(%)

ÖRNEK	14:0	14:1	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	24:0
S1	0.02	0.01	11.18	1.33	0.11	0.15	2.82	73.91	8.91	0.78	0.41	0.31	0.05	0.02
S2	0.03	0.01	13.68	1.00	0.08	0.11	2.52	72.99	8.18	0.65	0.38	0.28	0.07	0.01
S3	0.01	0.01	13.08	1.20	0.16	0.25	3.55	71.30	8.82	0.71	0.43	0.22	0.07	0.20
S4	0.02	0.11	12.57	0.95	0.14	0.21	2.75	71.09	10.55	0.68	0.43	0.33	0.12	0.04
S5	0.02	0.01	12.97	0.93	0.13	0.20	2.45	71.94	9.85	0.64	0.42	0.27	0.15	0.02
S6	0.02	0.01	11.43	0.94	0.07	0.09	2.50	74.82	8.40	0.68	0.39	0.32	0.28	0.04
S7	0.02	0.01	12.93	0.94	0.16	0.21	2.83	71.23	10.16	0.63	0.45	0.29	0.14	0.01
S8	0.02	0.01	12.42	1.07	0.04	0.05	2.62	72.71	9.42	0.74	0.42	0.28	0.17	0.03
S9	0.01	0.01	12.34	1.07	0.14	0.22	3.06	72.66	8.93	0.75	0.43	0.25	0.11	0.02
S10	0.01	0.01	12.84	1.26	0.13	0.23	2.84	72.03	9.23	0.69	0.35	0.24	0.09	0.04

Çizelge 4.6 Riviera Zeytinyağlarına Ait Yağ Asidi Dağılımları (%)

ÖRNEK	14:0	14:1	16:0	16:1	17:0	17:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	24:0
R1	0.02	0.01	12.53	1.05	0.10	0.15	2.79	72.10	9.84	0.62	0.40	0.27	0.10	0.02
R2	0.02	0.01	11.45	1.24	0.04	0.06	2.47	73.23	10.09	0.72	0.33	0.27	0.07	0.01
R3	0.04	0.03	10.99	1.49	0.05	0.08	2.36	72.11	11.16	0.98	0.32	0.33	0.06	0.01
R4	0.02	0.01	12.62	0.92	0.09	0.14	2.79	72.41	9.47	0.69	0.44	0.26	0.12	0.02
R5	0.02	0.01	12.78	1.05	0.09	0.14	2.55	72.57	9.32	0.66	0.40	0.31	0.11	0.01
R6	0.01	0.01	12.70	0.93	0.10	0.15	2.84	72.50	9.42	0.60	0.40	0.23	0.09	0.02
R7	0.02	0.01	15.03	0.94	0.09	0.13	2.59	70.72	9.05	0.66	0.40	0.24	0.11	0.02
R8	0.02	0.01	11.89	1.23	0.08	0.12	2.58	72.09	10.51	0.73	0.33	0.26	0.13	0.03

4.3 Zeytinyağlarında bulunan Trans Yağ Asidi Varlığına Ait Araştırma Bulguları

Zeytinyağının yağ asitlerinden doymamış yapıda olanların büyük bir çoğunluğu, doğal halleriyle cis formdadır. Bununla birlikte düşük miktarlarda da olsa, zeytinyağında trans formulu yağ asitlerine de rastlanmaktadır (Kayahan ve Tekin 2006). Trans izomerlerin varlığı, zeytinyağının yüksek sıcaklık ve basınca maruz kaldığının bir göstergesidir (Civantos 1999). Trans yağ asitleri naturel zeytinyağlarında çok düşük seviyelerde bulunmaktadır. Doğal yağlardaki miktarları çok düşük olan bu bileşenler, daha çok hidrojenasyon ve rafinasyon işlemleri sırasında oluşmaktadır. Bu nedenle trans asit analizi zeytinyağlarına hidrojene yağlar ve rafine yağlar katıldığının bir göstergesi olarak yorumlanabilmektedir. Bu nedenle TGK'da rafine zeytin ve pirina yağları ile bu yağlarla hazırlanan karışımlar için, izin verilen trans asit değerleri, natürel yağlar için verilen değerlerden çok daha yüksektir. Aynı zamanda limitlerin üzerinde belirlenen trans asit varlığı, zeytinyağlarına desterolize yağların katıldığını da gösterebilmektedir. Çünkü destorilizasyon işlemi sırasında geometrik izomerizasyon oluşabileceği ifade edilmiştir (Kayahan ve Tekin 2006). Çizelge 4.7 natürel sızma zeytinyağlarında, Çizelge 4.8 ise riviera zeytinyağlarındaki trans asit miktarlarını göstermektedir.

TGK'ya göre zeytinyağı'nda bulunması gereken maksimum trans asit miktarları Çizelge 2.4'de görülmektedir. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8 incelendiğinde, C18:2+C18:3 trans asit sınır değerini R6 kod numaralı örnek hariç tüm örneklerin aştığı görülmektedir. R4 kod numaralı örnek de C18:1 Trans sınır değerini aşmaktadır. Trans linoleik asit ve trans linolenik asit sınır değerinin aşılması, rafine yağı taşıdığı ve ileri derece oksidasyonla açıklanabilir. Ancak, natürel sızma zeytinyağlarından S2, S6, S7, S8 ve S10 kodlu örnekler, riviera zeytinyağlarından ise R8 kod numaralı örnek dışındaki diğer örneklerde peroksit sayıları ve ultraviyole ışıkta özgül soğurma değerleri yasal sınırlar içerisindedir.

Çizelge 4.7 Natürel Sızma Zeytinyağlarına Ait Trans Asit Değerleri

ÖRNEK	C18:1 TRANS	C18:2+C18:3 TRANS
S1	-	0.93
S2	-	0.43
S3	-	0.51
S4	-	0.31
S5	0.03	0.51
S6	-	0.34
S7	-	0.24
S8	0.04	0.48
S9	0.01	0.88
S10	-	0.42

Çizelge 4.8 Riviera Zeytinyağlarına Ait Trans Asit Değerleri

ÖRNEK	C18:1 TRANS	C18:2+C18:3 TRANS
R1	-	0.54
R2	-	1.09
R3	-	1.56
R4	0.06	0.39
R5	-	0.40
R6	-	0.28
R7	0.04	0.32
R8	-	0.64

4.4 Zeytinyağlarının Sterol Fraksiyonuna Ait Araştırma Bulguları

Zeytinyağlarının sterol fraksiyonu ile ilgili tebliğde bir takım değişiklikler yapılmıştır. 25.04.1998 tarihinde yayımlanmış olan eski tebliğde, 01.12.2000 tarihinde yapılan değişiklikle, rafine ve riviera zeytinyağları için toplam sterol içeriği minimum değerleri, 1000 mg/kg'dan 900 mg/kg'a düşürülmüştür. Ancak, 03.08.2007 tarihinde yayımlanmış yeni tebliğde tüm yemeklik zeytinyağları için toplam sterol içeriği minimum değerleri 1000 mg/kg'a çıkarılmıştır. Çizelge 4.9'da yemeklik zeytinyağları için TGK'ne göre sterol kompozisyonu verilmektedir. Natürel sızma zeytinyağlarının sterol fraksiyonuna ait araştırma bulguları, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.12'de, riviera zeytinyağlarına ait araştırma bulguları ise Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.13'de görülmektedir.

Çizelge 4.9 TGK'ya Göre Zeytinyağlarının Sterol Kompozisyonu (%)

ÖLÇÜT	NATUREL ZEYTİNYAĞLARI				RAFİNE ZEYTİNYAĞI	RİVİERA ZEYTİNYAĞI
	SIZMA	BİRİNCİ	İKİNCİ	HAM (LAMPANT)		
Sterol Kompozisyonu (%)						
Kolesterol				≤ 0.5		
Brassikasterol				≤ 0.1		
Kampesterol				≤ 4.0		
Stigmasterol				Yemeklik zeytinyağlarındaki kampesterolden daha az		
Delta-7-stigmastenol				≤ 0.5		
Eritrodiol ve Uvaol İçeriği (Toplam Steroller İçinde), (%)				≤ 4.5		
Beta-sitosterol + delta-5-avenasterol + delta-5,23-stigmastadienol + klerosterol + sitostanol + delta-5,24-stigmastadienol (%)				≥ 93		
Toplam Sterol İçeriği, (mg/kg en az)				1000		

Çizelge 4.10 Natürel Sızma Zeytinyağlarına Ait sterol, Eritrodiol ve Uvaol Kompozisyonu (%)

ÖRNEK	kolesterol	brassikasterol	24-metilen kolesterol	kampesterol	Kampestanol	stigmasterol	d-7-kampesterol	klerosterol	b-sitosterol	sitostanol	d-5-avenasterol	d 5,24 stigmastadienol	d-7-stigmastanol	d-7-avenasteol	eritrodiol	uvaol	b-sitosterol+d-5-avenasterol+klerosterol +sitostanol+d 5,24 stigmastadienol
S1	0.05	0.06	0.11	3.54	0.01	0.82	0.17	1,02	81,26	0,56	9,25	0.32	0.50	0.63	1.33	0.39	92.41
S2	0.23	0.01	0.07	4.18	0.05	1.00	0.14	0.75	84.03	0.52	5.94	0.71	0.64	0.64	0.67	0.43	91.95
S3	0.24	0.03	0.07	2.36	0.14	0.50	0.51	0.87	71.71	0.97	18.22	0.71	0.80	1.67	0.82	0.38	92.49
S4	0.20	0.003	0.01	3.67	0.04	0.55	0.13	0.64	81.36	0.08	10.06	1.09	0.35	0.95	0.66	0.21	93.23
S5	0.33	0.03	0.05	3.11	0.07	0.46	0.17	0.83	78.09	0.65	10.94	2.07	0.45	1.10	1.33	0.33	92.58
S6	0.28	0.09	0.05	3.85	0.29	0.97	0.14	0.67	83.70	0.84	5.47	0.45	1.17	0.42	1.31	0.31	91.14
S7	0.33	0.02	0.11	3.12	0.06	0.37	0.08	0.80	78.36	0.42	8.94	0.87	0.46	0.68	4.81	0.60	89.38
S8	0.57	0.22	0.03	2.81	0.24	0.95	0.13	0.73	85.56	0.49	4.14	0.28	0.89	0.44	2.13	0.39	91.21
S9	0.23	0.02	0.02	3.34	0.16	1.20	0.19	0.74	84.97	0.40	5.82	0.31	0.58	0.64	0.93	0.46	92.24
S10	0.26	0.02	0.01	2.78	0.22	0.51	0.54	1.16	77.85	0.71	8.76	0.58	0.94	1.29	3.48	0.88	89.06

Çizelge 4.11 Riviera Zeytinyağlarına Ait sterol, Eritrodiol ve Uvaol Kompozisyonu (%)

ÖRNEK	kolesterol	brassikasterol	24-metilen kolesterol	kampesterol	kampestanol	stigmasterol	d-7-kampesterol	d 5,23 stigmastadienol	klerosterol	b-sitosterol	sitostanol	d-5-avenasterol	d 5,24 stigmastadienol	d-7-stigmastanol	d-7-avenasteol	eritrodiol	uvaol	b-sitosterol+d-5-avenasterol+klerosterol+sitostanol+d 5,24 stigmastadienol
R1	0.24	0.07	0.04	3.05	0.09	1.20	0.22	0.44	1.32	82.68	0.64	4.41	0.75	0.43	0.69	3.37	0.38	90.22
R2	0.67	0.08	0.44	3.24	0.15	1.17	0.42	0.15	0.55	84.59	0.66	4.14	0.56	0.57	0.66	1.31	0.63	90.65
R3	0.48	0.06	0.07	3.73	0.02	1.32	0.34	0.02	0.72	81.79	0.21	4.93	0.47	0.83	0.59	3.74	0.68	88.15
R4	0.47	0.07	0.37	6.87	0.64	1.25	1.72	0.46	0.80	68.69	6.53	0.15	0.63	3.27	3.54	4.13	0.40	77.25
R5	0.30	0.08	0.42	2.07	0.16	0.72	0.09	0.75	2.24	54.95	9.43	0.21	0.58	18.65	0.18	8.20	0.97	68.15
R6	0.36	0.04	0.01	3.09	0.06	1.09	0.12	0.01	0.88	84.00	0.53	6.67	0.76	0.51	0.65	0.77	0.46	92.86
R7	0.48	0.02	0.08	3.73	0.10	1.23	0.16	0.01	0.93	84.55	0.53	5.58	0.77	0.39	0.51	0.42	0.51	92.36
R8	0.27	0.11	0.07	3.15	0.10	1.18	0.52	0.14	0.77	71.45	1.04	3.27	0.53	0.47	0.50	14.78	1.63	77.21

Çizelge 4.12 Natürel Sızma Zeytinyağlarına Ait Sterol, Eritrodiol ve Uvaol Kompozisyonu (mg/kg)

ÖRNEK	kolesterol	brassikasterol	24-metilen kolesterol	kampesterol	kampestanol	stigmasterol	d-7-kampesterol	klerosterol	b-sitosterol	sitostanol	d-5-avenasterol	d 5,24 stigmastadienol	d-7-stigmastanol	d-7-avenasteol	eritrodiol	uvaol	TOPLAM STEROL
S1	0.53	0.68	1.27	41,54	0.13	9.67	1.95	11.98	954.2	6.57	108.65	3.78	5.89	7.36	15.60	4.57	1174.70
S2	3.21	0.14	0.96	57.26	0.67	13.67	1.85	10.26	1152.26	7.07	81.47	9.73	8.71	8.83	9.22	5.89	1371.19
S3	3.59	0.41	1.02	36.08	2.11	7.70	7.79	13.34	1094.86	14.86	277.94	10.83	12.19	25.51	12.61	5.74	1526.59
S4	2.13	0.03	0.10	38.34	0.41	5.72	1.36	6.70	850.79	0.83	105.14	11.45	3.61	9.96	6.87	2.22	1045.66
S5	3.83	0.29	0.57	35.60	0.81	5.25	1.93	9.52	895.26	7.43	125.48	23.74	5.15	12.66	15.25	3.75	1146.51
S6	4.07	1.35	0.75	56.97	4.27	14.37	2.05	9.93	1239.43	12.42	80.92	6.60	17.29	6.28	19.39	4.62	1480.73
S7	8.65	0.47	2.83	82.56	1.54	9.73	2.20	21.03	2073.72	11.09	236.68	22.91	12.07	17.87	127.23	15.95	2646.52
S8	6.85	2.65	0.39	33.58	2.81	11.30	1.49	8.68	1022.77	5.90	49.53	3.40	10.62	5.19	25.47	4.70	1195.32
S9	2.63	0.27	0.24	38.84	1.81	13.94	2.17	8.59	988.25	4.66	67.74	3.54	6.74	7.47	10.85	5.34	1163.07
S10	4.11	0.35	0.20	43.76	3.43	8.09	8.58	18.26	1227.10	11.23	138.05	9.19	14.82	20.33	54.84	13.89	1576.26

Çizelge 4.13 Riviera Zeytinyağlarına Ait Sterol, Eritrodiol ve Uvaol Kompozisyonu (mg/kg)

ÖRNEK	kolesterol	brassikasterol	24-metil kolesterol	kampesterol	kampestanol	stigmasterol	d-7-kampesterol	d 5,23 stigmastadienol	klerosterol	b-sitosterol	sitostanol	d-5-avenasterol	d 5,24 stigmastadienol	d-7-stigmastanol	d-7-avenasteol	eritrodiol	uvaol	TOPLAM STEROL
R1	3.69	1.07	0.59	47.08	1.38	18.61	3.41	6.75	20.40	1277.05	9.82	68.09	11.54	6.64	10.67	52.05	5.84	1544.67
R2	8.46	1.04	5.66	41.19	1.95	14.84	5.31	1.89	6.94	1076.17	8.42	52.68	7.15	7.26	8.44	16.72	8.05	1272.18
R3	7.33	0.85	1.08	57.12	0.32	20.28	5.22	0.32	11.09	1254.00	3.29	75.54	7.19	12.71	9.05	57.31	10.40	1533.11
R4	3.56	0.52	2.81	51.74	4.78	9.36	12.94	3.42	6.02	516.80	48.61	1.09	4.74	24.66	26.75	31.06	2.98	751.84
R5	6.45	1.81	9.12	44.35	3.49	15.49	1.85	16.15	48.20	1181.63	203.50	4.48	12.40	403.38	3.78	176.40	20.77	2153.27
R6	5.79	0.57	0.18	50.14	0.97	17.59	1.89	0.23	14.26	1361.14	8.66	108.11	12.33	8.20	10.52	12.40	7.43	1620.43
R7	6.58	0.30	1.15	51.37	1.35	16.92	2.25	0.10	12.76	1164.86	7.28	76.88	10.58	5.43	7.01	5.77	7.06	1377.68
R8	4.97	1.96	1.31	57.79	1.85	21.60	9.57	2.53	14.19	1308.73	19.09	59.98	9.75	8.65	9.20	270.64	29.91	1831.72

Natürel sızma zeytinyağları için Çizelge 4.10 ve riviera zeytinyağları için Çizelge 4.11 incelendiğinde, bazı örneklerin sterol kompozisyonunun TGK Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği'ne uygun olmadığı görülmektedir. Çizelge 4.10 incelendiğinde, S2 kodlu üründe kampesterol, S8 kodlu üründe kolesterol ve brassikasterol, S7 ve S10 kodlu ürünlerde eritrodiol ve uvaol toplamı ve S1, S4, S5 ile S7 haricindeki ürünlerde ise Δ -7-stigmastenol miktarları tebliğdeki değerleri aşmaktadır. Aynı zamanda S4 kodlu ürün haricinde hiçbir örnekte Beta-sitosterol, delta-5-avenasterol, delta-5,23-stigmastadienol, klerosterol, sitostanol ve delta-5,24-stigmastadienol toplamı tebliğdeki % 93 değerine ulaşmamaktadır. Bu sonuçlar, natürel sızma zeytinyağı örneklerinden yalnızca S4'ün sterol kompozisyonunun tebliğe uygun olduğunu göstermektedir.

S1 kodlu örnek incelendiğinde, sterol fraksiyonu açısından yalnızca toplam sitosterol içeriğinin (% 92.54), tebliğdeki sınır değerden düşük olduğu görülmektedir. Bu örneğin Çizelge 4.1, Çizelge 4.3, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.7'de bulunan diğer kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, trans linoleik ve trans linolenik asit toplamı (%0.93), tebliğdeki sınır değer (%0.05) oldukça üzerindedir ve bu değer natürel sızma zeytinyağı örnekleri arasındaki en yüksek değerdir. Peroksit sayısı yasal limitler içerisinde olsa da, natürel sızma zeytinyağları arasında en yüksek peroksit sayısı yine bu örneğe aittir (15.19 meq aktif oksijen/kg). Ancak, trans yağ asidi miktarını bu kadar yükselten nedenler arasında, ürüne rafine veya hidrojene yağ katılması da gösterilebilir.

S2 kod numaralı örnek incelendiğinde, kampesterol ve delta-7-stigmastenol değerlerinin, tebliğdeki sınır değerleri aştığı, bu nedenle ürüne rafine yağ taşıması yapılmış olabileceği düşünülmektedir. Ancak, bazı bölgelerden elde edilen natürel sızma zeytinyağlarında kampesterol oranı, yasal limitlerin üzerine çıkabilmektedir. Örneğin, Rivera del Álamo vd. (2004)'ün yapmış oldukları bir çalışmada, İspanya'nın Cornicabra sızma zeytinyağının kampesterol içeriğinin, Avrupa Birliği mevzuatındaki % 4'lük sınır değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, S2 kod numaralı örneğe ait diğer kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, bu örneğin K_{270} değerinin (0.24), tebliğdeki sınır değere (0.25) yaklaştığı ve ΔE değerinin ise (0.012), 0.01 olan yasal sınır değerini aştığı tespit edilmiştir. Örneğin peroksit sayısının yasal limiti aşmaması ve trans linoleik ve trans linolenik için tebliğdeki sınır değerini oldukça

üzerinde olması, bu ürüne rafine yağ taşıması yapılmış olabileceğini akla gelmektedir. Kanola yağında % 24.7-38.6 kampesterol ve % 1.3 delta-7-stigmastenol, soya yağında % 15.8-24.2 oranında kampesterol ile % 1.4-5.2 oranında delta-7-stigmastenol, ayçiçeği yağında % 6.5-13 kampesterol ve % 6.5-24 oranında delta-7-stigmastenol içermesinden (Kayahan ve Tekin 2006) dolayı, rafine yağ taşıması göz ardı edilmemelidir. Çizelge 4.5’de S2 kodlu ürünün yağ asidi dağılımı incelendiğinde, miristik ve palmitik asit gibi doymuş yağ asidi oranlarının, diğer natürel sızma zeytinyağı örneklerinden fazla olduğu, Çizelge 4.3 incelendiğinde ise, örneğin iyot sayısının diğer yağlara kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu, yapılan taşıması, doymuşluk oranı zeytinyağından daha yüksek bir yağ ile gerçekleştirildiğini akla getirebilmektedir. S2 kodlu örneğin stigmasterol içeriği de diğer örneklere kıyasla oldukça yüksektir. Stigmasterol miktarının yüksek olması, yüksek asitliğin ve düşük organoleptik özelliklerin bir göstergesidir (Gutierrez vd. 1999, Gracia 2001). Ayrıca bu örneğin toplam sitosterol içeriğinin (% 91.95), tebliğdeki sınır değerden düşük olduğu da görülmektedir.

S3 kodlu örnek incelendiğinde, delta-7-stigmastenol içeriği (% 0.80), tebliğdeki sınır değer olan % 0.5’in üzerinde olduğu görülmektedir. S3 kodlu örneğin Δ -5-avenasterol içeriği de 277.94 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Zeytinyağında 34-266 mg/kg düzeyinde Δ -5-avenasterol bulunduğu için (Kayahan ve Tekin 2006), S3 kodlu örneğin Δ -5-avenasterol içeriği natürel sızma zeytinyağı için yüksek bir değerdir. Gutierrez vd. (1999)’a göre, zeytin meyvesinin olgunlaşması süresince genellikle β -sitosterol miktarı düşerken, Δ -5-avenasterol miktarı yükselmektedir. Bazı araştırmacılar ise, zeytin meyvesinin optimum hasat zamanının, β -sitosterol miktarı minimum, Δ -5-avenasterol miktarının ise maksimum miktarda bulunduğu an olduğunu söylemektedirler (Koutsafakis vd. 1999). Çizelge 4.10 incelendiğinde, natürel sızma zeytinyağı örnekleri arasında β -sitosterol yüzdesi en düşük, Δ -5-avenasterol yüzdesi en yüksek olan örnek S3 kodlu örnektir. Üstelik, S3 kodlu örneğin β -sitosterol yüzdesi (% 71.54) ortalamasının (% 80.76) oldukça altındayken, Δ -5-avenasterol yüzdesi (% 18.18), ortalamasının (% 7.83) çok üstünde bir değerdir. Temime vd. (2008)’in yapmış oldukları bir çalışmada, Tunus bölgesi, Che’toui çeşidi zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının sterol kompozisyonu incelenmiş ve Sers bölgesi zeytinlerden elde edilen zeytinyağında % 78

β -sitosterol ve % 16 Δ -5-avenasterol bulunmuştur. Aynı çalışma kapsamında elde edilen bulgular, farklı coğrafi bölgelerden elde edilen Tunus zeytinyağlarında, Δ -5-avenasterol yüzdesi çok büyük farklılık sergilemiştir. Ancak, S3 kodlu örneğin delta-7-stigmastenol içeriğinin % 0.80 olması (sınır değer % 0.5) ve peroksit sayısı ile ultraviyole ışıktaki özgül soğurma değerlerinin makul seviyelerde olmasına rağmen, trans linoleik ve trans linolenik asit miktarı toplamının (0.51), sınır değerinin üzerine çıkması, ayrıca toplam sterol miktarının da ortalamadan üstünde olması, rafine yağ taşıması olasılığını akla getirmektedir. Diğer taraftan, palmitik (16:0), stearik (18:0) ve tetrakosanoik asit (24:0) değerlerinin, diğer natürel sızma zeytinyağlarına kıyasla oldukça yüksek olması, hatta tetrakosanoik asit miktarının (% 19.61) sınır değerine (% 0.2) yaklaşması, bu yağ asitlerini içeren bir rafine yağ ile taşıması olasılığını düşündürmektedir. Ayrıca diğer zeytinyağlarına kıyasla, iyot sayısı en düşük, sabunlaşma sayısı ise en yüksek örnektir. Δ -5-avenasterol, literatürde antioksidan aktivitesi ile ilişkilendirilmektedir (Williamson 1988). Ürünün ultraviyole ışıktaki özgül soğurma değerlerinin ve serbest asitliğinin, diğer örneklerle kıyaslandığında en düşük değerler olması ve peroksit sayısının oldukça makul seviyelerde bulunması, ürünün koyu renkli cam ambalajı ve sızdırmazlık özelliği veren tıpa kapağının yanında, Δ -5-avenasterol içeriğinin yüksekliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca bu örneğin toplam sitosterol içeriğinin (% 92.27), tebliğdeki sınır değerden düşük olduğu da görülmektedir.

S4 kodlu ürünün sterol kompozisyonunun tebliğe uygun olduğu görülmektedir. Örneğe ait diğer kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, trans linoleik ve trans linolenik asit toplamı (% 0.31) tebliğdeki sınır değerinin (% 0.05) üzerinde, ancak diğer örneklerin ortalamasının (% 0.51) altındadır. Bu ürünün diğer özellikleri ise tebliğdeki diğer kalite ve saflık kriterlerine uygundur.

S5 kodlu ürünün yalnızca toplam sitosterol içeriğinin (% 92.58), tebliğdeki yasal sınırın altında olduğu görülmektedir. Çizelge 4.7'ye göre, S5 kodlu örneğin trans oleik değeri (% 0.03) tebliğdeki sınır değerinin aşağısındayken, trans linoleik ve trans linolenik asit toplamı (% 0.51) tebliğdeki sınır değerinin (% 0.05) oldukça üzerindedir. Buna karşın örneklerin peroksit sayıları ve ultraviyole ışıktaki özgül soğurma değerleri yasal limitler içerisindedir.

S6 kodlu örneğin delta-7-stigmastenol içeriği % 1.17 ile natürel sızma zeytinyağları arasında en yüksek değerdir. Bu örneğin peroksit sayısının yasal sınırlar içerisinde olmasına rağmen, K_{270} değeri (0.24)'nin çok yüksek olması ve ΔE değerinin tebliğdeki limiti aşmış olması rafine yağ taşışını akla getirmektedir. Bu şüphe, ürünün trans linoleik ve trans linolenik asitlerin toplamının (% 0.34) ve sabunlaşmayan madde miktarının (15.4 g/kg) tebliğdeki sınır değerleri aşması ile daha da güçlenmektedir. Aynı zamanda behenik asit miktarı da (% 0.28), tebliğdeki sınır değeri aşmaktadır. Behenik asit, mısırözü, pamuk, ayçiğçek ve kanola yağlarında zeytinyağındaki miktardan daha fazla bulunmaktadır. Bu ürünün iyot sayısı da (81.84), natürel sızma zeytinyağı ortalamasının (81.38) üzerindedir. Ayrıca bu örneğin toplam sitosterol içeriği (% 91.14) tebliğdeki sınır değerden düşüktür.

S7 kodlu ürün için, eritrodiol ve uvaol toplamı % 5.41 ile tebliğdeki % 4.5 toplamını aşmaktadır. Natürel sızma zeytinyağlarına katılan prina yağlarının tespiti, eritrodiol ve uvaol seviyeleri ile belirlenebilmektedir (Reina vd. 1997). Ancak bu iki parametrenin oranları, bazı zeytin çeşitlerinden elde edilen natürel zeytinyağlarında, yasal limitleri aştığından, bunların oranları bir çeşitten başka bir çeşite farklılık göstermekte ve zeytinyağlarının karakterizasyonunu belirlemek için de kullanılabilirler (Albi vd. 1970). Prina yağı, triterpenik dialkoller (eritrodiol ve uvaol) yönünden zengin bir yapı göstermektedir. Bu nedenle prina yağı etkin bir rafinasyon işleminden geçirildiğinde bile, söz konusu bileşenlerin oranının % 4.5 sınır değerinin üzerinde olacağı ifade edilmektedir (Kayahan ve Tekin, 2006). Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.3'de yer alan kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, S7 kodlu örneğe ait peroksit sayısının yasal limitler içerisinde olduğu, fakat çok yüksek bir ΔE değerine (0.032) sahip bulunduğu göze çarpmaktadır. Trans linoleik ve trans linolenik asitlerin toplamının (% 0.24) ve özellikle sabunlaşmayan madde miktarının (24.2 g/kg) tebliğdeki sınır değerleri aştığı da görülmektedir. Aynı zamanda yasal sınırlar içerisinde olmasına rağmen ortalamasının üzerinde bir iyot sayısı değeri (81.61) mevcuttur. Çizelge 4.12 incelendiğinde S7 kodlu ürünün toplam sterol miktarı 2646.52 mg/kg gibi çok yüksek bir değerdir. Bu da yüksek sabunlaşmayan madde miktarını desteklemektedir. Çizelge 4.10 incelendiğinde, toplam sitosterol miktarının (% 89.38) ortalamasının ve yasal limitin oldukça altında bir değer olduğu görülmektedir. Aynı çizelgede, natürel sızma zeytinyağları ortalamasının (%

80.76) altında bir β -sitosterol oranı (%78.36) göze çarpmaktadır. Yağ asitleri kompozisyonunda da, her ne kadar tebliğe uygun olsa da, yüksek araşidik asit oranı göze çarpmaktadır. Sonuç olarak, eritrodol-uvaol toplamı, sabunlaşmayan madde, toplam sterol, trans asitler ve ultraviyole ışıktaki özgül soğurma değerleri birlikte incelendiğinde, ürüne rafine prina yağı veya diğer rafine yağlarla ile tağış yapılmış olabileceği düşünölmektedir.

S8 kodlu ürünün kolesterol, brassikasterol ve Δ -7-stigmastenol miktarlarının, tebliğdeki sınır değerleri aşığı görölmektedir. Brassikasterol, kromatogramda, safsızlıklar ile aynı alıkonma süresine sahip olduğundan, tekrarlanabilirliği düşük bir sonuç vermekte ve çok küçük bir alana tekabül etmektedir (Moreda vd. 1995). Alamo vd. (2003)'ün yapmış oldukları bir çalışmada, kampesterol oranları % 4 sınırını aşan Corbicabra zeytinyağlarını incelemek için toplanan örneklerin % 10-15'inin kolesterol, brassikasterol ve Δ -7-stigmastenol içeriğinin yasal sınır değerlerini aşığı görölmektedir. Ancak, S8 kod numaralı örneğe ait diğer kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, natürel sızma zeytinyağları arasında en düşük peroksit sayısına sahip ürün olmasına rağmen, en yüksek K_{270} (0.42) ve ΔE değerinin (0.035) de bulunması ve trans oleik asitin miktarı (% 0.04) sınır değere (0.05) yaklaşırken, trans linoleik ve trans linolenik asit değerleri toplamının (% 0.48) tebliğdeki sınır değerinde oldukça üstünde olması (% 0.05), rafine yağ tağışını olasığını gündeme getirmektedir. Bu örneğin, β -sitosterol oranı (% 85.56) en yüksek örnek olması da dikkat çekicidir. Örneğin Δ -5-avenasterol miktarı da, natürel sızma zeytinyağı örneklerinin ortalamasının oldukça altındadır. Bu durum, zeytinyağının olgunluk seviyesi düşük meyvelerden elde edildiğini gösterebilmektedir. β -sitosterol toplamı da (% 91.21) ortalamasının (% 91.56) altındadır.

S9 kodlu örneğin Δ -7-stigmastenol oranının (% 0.58), tebliğdeki sınır değerinde çok az üstünde olduğu görölmektedir. Fakat, Türkiye dahil birçok zeytinyağı üreticisi ölkede bazı yörelerden elde edilen zeytinyağlarında, kimi zaman bu değerin üzerine çıkabildiği görölmektedir (Kayahan ve Tekin 2006). Bu örneğin trans linolenik ve trans linoleik asit toplamı (% 0.88) natürel sızma zeytinyağı örnekleri arasındaki en yüksek yağlardan biri olmasına ve tebliğdeki yasal sınırın (% 0.05) oldukça üzerinde olmasına rağmen, diğer kalite ve saflık kriterleri tebliğe uygundur.

S10 kodlu örneğin Δ -7-stigmastenol oranının (% 0.94), tebliğdeki sınır değerin üzerinde olduğu görülmektedir. Örneğin eritrodiol-uvaol toplamı da (% 4.36), tebliğdeki yasal limit olan % 4.5'a oldukça yaklaşmıştır. Örneğin peroksit sayısı oldukça düşük olmasına rağmen, Δ E değerinin (0.012) ve trans linoleik ile trans linolenik asit toplamının (% 0.42) da yasal limiti (% 0.05) geçmesi, rafine prina yağı veya diğer bir rafine bitkisel yağ ile tağışı olasılığını düşündürmektedir.

Riviera zeytinyağlarının sterol kompozisyonu için Çizelge 4.11, Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.9 birlikte incelendiğinde, hiçbir örneğin sterol fraksiyonunun tebliğe birebir uymadığı görülmektedir. R1 ve R7 kodlu örnekler, toplam sitosterol miktarı ile, R2 kodlu örnek kolesterol, Δ -7-stigmastanol ve toplam sitosterol miktarı ile, R3 ve R6 kodlu örnekler Δ -7-stigmastanol ve toplam sitosterol miktarı ile, R4 kodlu örnek kampesterol, Δ -7-stigmastanol ve toplam sitosterol miktarı ile, R5 kodlu örnek Δ -7-stigmastanol, eritrodiol ve uvaol toplamı ve toplam sitosterol miktarı ile, R8 kodlu örnek ise, brassikasterol, eritrodiol ve uvaol toplamı ve toplam sitosterol miktarı ile tebliğdeki yasal limitleri aşmıştır.

R1 kodlu örneğin toplam sitosterol içeriği (% 90.22), tebliğdeki sınır değerin altındadır. R1 kodlu örneğin diğer kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, riviera zeytinyağları arasında serbest asitlik ve peroksit değeri en düşük örnek olduğu görülmektedir. Trans linoleik ve trans linolenik asit toplamı, tebliğdeki sınır değerin üzerindedir. Riviera tipi zeytinyağlarında deodorizasyon ve rafinasyon işlemleri sırasında, trans asit oluşumu gerçekleşmektedir. Bu nedenle, TGK'da rafine zeytin ve prina yağları için izin verilen trans asit değerleri, natürel yağlar için verilen değerlerden çok daha yüksektir. Aynı zamanda, limitlerin üzerinde belirlenen trans asit varlığı, zeytinyağlarına desterolize yağların katıldığını da gösterebilmektedir, çünkü desterolizasyon işlemi sırasında geometrik izomerizasyon oluşabileceği ifade edilmiştir (Kayahan ve Tekin 2006). Trans yağ asitlerinin sınır değerin üzerinde olması, yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen reaksiyonların da bir sonucudur.

R2 kodlu örneğin Çizelge 4.11’de yer alan sterol kompozisyonu incelendiğinde ise, kolesterol ve Δ -7-stigmastenol miktarlarının tebliğdeki sınır değer üzerinde olduğu görülmektedir. R2 kodlu örneğin peroksit sayısının (4.08 meq aktif oksijen/kg), riviera zeytinyağı örnekleri arasında oldukça düşük olmasına rağmen, K_{270} değerinin (0.88), tebliğdeki sınır değere (0.90) oldukça yaklaşmış olduğu görülmektedir. Çizelge 4.8 incelendiğinde, trans linoleik ile trans linolenik asit toplamının (% 1.09), tebliğdeki % 0.30 sınır değerinin oldukça üzerinde olması hem desterolize yağ katıldığı hem de zeytinyağı dışındaki diğer bitkisel yağlarla veya prina yağları ile yapılan tağışları akla getirmektedir.

R3 kodlu örnek incelendiğinde toplam sitosterol miktarı (% 88.15) ile Δ -7-stigmastenol miktarları (% 0.83) tebliğe uymamaktadır. Çizelge 4.11 incelendiğinde, R3 kodlu örneğin toplam sitosterol miktarının (%88.15) , limitin (\geq % 93) oldukça altında olduğu görülmektedir. Δ -7-stigmastenol miktarı ise % 0.5 olan limitin oldukça üzerindedir. Aynı zamanda, R3 kodlu ürünün eritrodiol ve uvaol toplamına bakıldığında, (% 4.42), tebliğdeki sınır değer olan % 4.5’e çok yaklaştığı da anlaşılmaktadır. Ürünün peroksit sayısı ile ultraviyole ışıkta özgül soğurma değerlerinin makul seviyelerde olmasına rağmen trans linoleik ve trans linolenik asit miktarının % 1.56 gibi yüksek bir oranda tespit edilmesi (riviera zeytinyağları arasında en yüksek değer) ve toplam sterol miktarının 1272.18 mg/kg yağ gibi makul bir seviyede olması desterolize yağ katımını veya diğer bitkisel yağlarla tağış yapıldığını düşündürmektedir. Hatta, her iki tağışın birlikte yapılarak, paçal yapıldığı şüphesi de oluşmaktadır. Her ne kadar yasal sınırlar içerisinde olsa da, R3 kodlu ürünün iyot sayısının, riviera zeytinyağı örnekleri arasında en yüksek olması da, ürüne, doymamışlık seviyesi zeytinyağınkinden daha fazla olan bir yağ ile tağış yapıldığı izlenimini uyandırmaktadır. Bu kanı, R3 kodlu örneğin yağ asidi dağılımında da görülmektedir. Bu örneğin linoleik ve linolenik asit miktarları, diğer riviera zeytinyağı örneklerinden daha fazladır. Bu durum, tağışın çoklu doymamış yağ asitlerince zengin diğer yağlarla yapılmış olabileceğini akla getirmektedir.

R4 kodlu örnek incelendiğinde, kampesterol, Δ -7-stigmastenol, eritrodiol ve uvaol toplamı ile toplam sitosterol miktarının TGK’ya aykırılık gösterdiği görülmektedir. Kampesterol miktarı % 6.87 olarak tespit edilmiş ve % 4 olan tebliğdeki sınır değeri

aşmıştır. Bu değer riviera zeytinyağı örnekleri arasında en yüksek değerdir. Δ -7-stigmastenol miktarı da, % 3.27 (tebliğdeki % 0.5'lik limitin yaklaşık 6 katı) gibi oldukça yüksek bir değerdir. Toplam sitosterol miktarı ise, % 77.25 olarak tespit edilmiş olup, bu, tebliğdeki sınır değer (% 93) oldukça altında bir sonuçtur. Toplam sterol değerlerine bakıldığında, riviera zeytinyağı örnekleri arasındaki en düşük değer, R4 kodlu ürüne aittir ve 751.84 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, tebliğde yer alan minimum toplam sterol miktarı olan 1000 mg/kg sınırının da oldukça altında bir sonuçtur. Örneğin eritrodiol ve uvaol toplamları da, (% 4.54), tebliğdeki % 4.5 olan sınır değeri aşmıştır. Ürünün ultraviyole ışıkta özgül soğurma değerlerine bakıldığında, K_{270} değeri (0.06) ve ΔE değeri (-0.0024), tüm zeytinyağı örnekleri arasında en düşük değerlerdir ve bu değerler tebliğdeki sınır değerlerin çok altındadır. Örneğin sabunlaşmayan madde miktarı da 8.4 g/kg yağ olarak belirlenmiştir ve bu değer tüm zeytinyağı örnekleri arasında en düşük sonuçtur. Trans asit değerlerinde de, R4 kodlu ürünlerdeki oleik asitin transı, her ne kadar, tebliğdeki sınır değer altında olsa da, tüm zeytinyağı örnekleri arasında en yüksek değerdir (% 0.06). Linoleik ve linolenik asitin trans toplamları (% 0.39) ise tebliğdeki % 0.30 sınırını aşmaktadır. Bu sonuçlar, üründe desterolize yağ, prina yağı veya diğer bitkisel yağlarla tağşiş yapıldığı izlenimini uyandırmaktadır. Özellikle, toplam sterol, ΔE ve K_{270} değeri ile sabunlaşmayan madde miktarlarının düşüklüğü, üründe desterolize yağ tağşişi olduğunu, eritrodiol ve uvaol toplamları ile kampesterol ve Δ -7-stigmastenol miktarlarının çok yüksek olması ise prina veya diğer rafine bitkisel yağ tağşiş yapıldığı izlenimini uyandırmaktadır. Kanola yağında % 24.7-38.6 kampesterol ve % 1.3 Δ -7-stigmastenol, soya yağında % 15.8-24.2 kampesterol ile % 1.4-5.2 Δ -7-stigmastenol, ayçiçeği yağında % 6.5-13 kampesterol ve % 6.5-24 Δ -7-stigmastenol bulunmaktadır (Kayahan ve Tekin 2006).

Çizelge 4.11'de R5 kod numaralı örnek incelendiğinde, örneğin Δ -7-stigmastenol miktarının % 18.65 olduğu görülmektedir. Bu değer tebliğdeki % 0.5'lik sınırı aşmakla birlikte, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11 birlikte incelendiğinde tüm zeytinyağı örnekleri arasında en yüksek Δ -7-stigmastenol değeridir. Bu örneğe, diğer bitkisel yağlarla (soya, kanola, ayçiçeği yağı vb.) tağşiş yapılmış olması kuvvetle muhtemeldir. Örneğin eritrodiol ve uvaol toplamı % 9.17 olarak tespit edilmiş ve tebliğdeki % 4.5 olan sınır değer oldukça üzerinde bir sonuç bulunmuştur. Bu da örneğe prina yağı katılmış

olduğunun bir kanıtı olarak kullanılabilir. Toplam sitosterol miktarı açısından bakıldığında, % 68.15 gibi oldukça düşük bir değer tespit edilmiştir. Bu değer, tüm örnekler içerisinde en düşük toplam sitosterol değeridir. Riviera zeytinyağı örnekleri arasında en yüksek toplam sterol miktarı (2153.27 mg/kg) bu örneğe aittir. Çözgenlerle ekstrakte edilen yağlarda toplam sterol miktarının yüksek olması, prina ve çözgenlerle ekstrakte edilen diğer bitkisel yağların katılmış olduğunu gösterebilmektedir. Trans linoleik ve trans linolenik asit miktarının % 0.40 ile tebliğdeki sınır değer (0.30) üzerinde olması da bu kanıyı doğrulamaktadır. Bu ürünün sabunlaşmayan madde miktarının 21.6 g/kg yağ olması (tebliğde sınır değer 15 g/kg yağ), rafine yağ katılmış olma olasılığını pekiştirmektedir.

R6 kodlu ürünün yalnızca Δ -7-stigmastenol miktarı ve toplam sitosterol miktarı, tebliğ uygunluk göstermemektedir. Δ -7-stigmastenol miktarı % 0.51 ile sınır değer çok az üzerine çıkmıştır. Fakat ülkemiz dahil birçok zeytinyağı üreticisi ülkede, bu değer zaman zaman % 0.5 olan Δ -7-stigmastenol sınır değerini aşmaktadır (Kayahan ve Tekin 2006). Bu nedenle, diğer kalite ve saflık kriterlerinin birlikte incelenmesi, yapılmış olan taşışları belirlemede daha etkili sonuçlar vermektedir. R6 kodlu ürünün toplam sitosterol miktarı % 92.86 olarak tespit edilmiştir. Her ne kadar, tebliğdeki minimum % 93 olan sınır değer altında olsa da, riviera zeytinyağları arasında, sınır değere en çok yaklaşan örnek ve dolayısıyla en yüksek toplam sitosterol miktarı bu örnekte görülmektedir. Söz konusu örneğe ait trans asit değerlerine bakıldığında, riviera zeytinyağı örnekleri arasında yalnızca bu örneğin trans linoleik ve trans linolenik asit değerleri toplamı tebliğ uygundur. Toplam sterol miktarı (1620.43 mg/kg), riviera zeytinyağları için biraz yüksek olsa da, steroller dışında diğer tüm kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, bu örneğe herhangi bir şekilde taşış yapıldığı şüphesi oldukça düşük bir olasılıktır.

R7 kodlu ürün için, yalnızca toplam sitosterol miktarının (% 92.36) tebliğ uygun olmadığı söylenebilir. Ancak, ülkemizde üretilen zeytinyağlarında, bu değeri yakalamak her zaman mümkün olamamaktadır. Her ne kadar kampesterol miktarı (% 3.73) ile kolesterol (% 0.48) tebliğdeki sınır değerlere yaklaşmış olsa da, toplam sitosterol içeriği

dışında, sterol kompozisyonunun tebliğe uygun olduğu görülmektedir. R7 kodlu ürüne ait diğer kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, trans asit değerleri dışında, diğer tüm parametrelerin tebliğe uygun olduğu görülmektedir. Trans asit değerlerine bakıldığında, trans oleik asit % 0.04 ile riviera zeytinyağları için sınır değer (% 0.20) oldukça altında bir sonuç bulunmuşken, trans linoleik ve trans linolenik asit değerleri toplamı % 0.32 ile tebliğdeki sınır değer olan % 0.30'u aşmıştır. Bu sonuçlar diğer kalite ve saflık kriterlerinin uygun olduğu göz önünde bulundurulduğunda, riviera zeytinyağlarının üretiminde, özellikle deodorizasyon işlemleri sırasında oluşan trans asitlerin varlığını göstermektedir.

R8 kodlu ürünün brassikasterol ile eritrodiol ve uvaol toplamları, tebliğdeki sınır değerleri aşmışken, toplam sitosterol miktarı % 77.21 ile tebliğdeki sınır değer (\geq % 93) oldukça altında bir sonuç elde edilmiştir. Eritrodiol ve uvaol toplamları sınır değer olan % 4.5'in çok üzerinde bir sonuçla % 16.41 olarak tespit edilmiş olması, ürüne prina yağı ile yapılmış olan tağışı göstermektedir. Δ -7-stigmastenol içeriği de (% 0.47), tebliğdeki sınır değer olan % 0.5'e oldukça yakındır. Ürüne ait diğer kalite ve saflık kriterleri incelendiğinde, peroksit sayısı tebliğe uygun olmasına rağmen, riviera zeytinyağları arasında en yüksek K_{232} değerinin (3.46) ve en yüksek K_{270} değerinin bu ürüne ait olduğu (1.32) ve K_{270} değerinin sınır değer olan 0.9'u aştığı, trans linoleik asit ile trans linolenik asit toplamının (% 0.64), sınır değer (% 0.30) üzerinde elde edildiği görülmektedir. Çizelge 4.4 incelendiğinde sabunlaşmayan madde miktarının da tebliğdeki 15 g/kg yağ olan sınır değeri aştığı ve 23.1 g/kg yağ olarak tespit edildiği, iyot sayısının da (87.79) her ne kadar yasal sınırlar içerisinde olsa da, riviera zeytinyağları arasında en yüksek değer olduğu ve ortalamanın (82.85) oldukça üstünde bir sapma gösterdiği anlaşılmaktadır. Çizelge 4.2'de ürüne ait kırılma indisi değerlerine bakıldığında, en yüksek kırılma indisi değerinin yine bu ürüne ait olduğu (1.4694) da tespit edilmiştir. Zeytinyağlarında kırılma indisi ile iyot sayısı değerleri ayçiçeği, soya, kanola ve mısır yağları ile yapılan tağışlarla artış gösterebilmektedir (Kayahan ve Tekin 2006). Sabunlaşmayan madde miktarının ve eritrodiol ile uvaol toplamının çok yüksek olması da, prina yağı tağışı nedeniyledir. Örneklerin peroksit sayılarının yasal sınırlar içerisinde olmasına rağmen, ultraviyole ışıktaki özgül soğurma değerlerinin

fazlalığı ve trans asitlerin tebliğdeki limitleri aşması da rafine yağ, desterolize yağ veya mineral yağlarla yapılan taşış olasılığını pekiştirmektedir.

3. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada, 2007 ile 2008 yıllarında üretilmiş ve piyasadan rastgele toplanmış 10 natürel sızma ve 8 riviera zeytinyağı örneğinin, Türk Gıda Kodeksi'ne uygunluğu araştırılmış ve zeytinyağlarının saflık dereceleri irdelenmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliğ'inde yer alan yağ asitleri ve izomerlerinin tespiti, serbest asitlik, peroksit sayısı, UV ışığında özgül soğurma, sabunlaşmayan madde, kırılma indisi, iyot sayısı, sabunlaşma sayısı ve steroller ile eritrodiol ve uvaol analizleri iki paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

Serbest asitlik açısından, natürel sızma zeytinyağlarında 10 örnekten 5'i mevcut "Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği"ne aykırılık gösterirken, tüm natürel sızma zeytinyağı örnekleri yürürlükten kalkan, eski "Yemeklik Zeytinyağı ve Yemeklik Prina Yağı Hakkında Tebliğ'e uygundur. Riviera zeytinyağlarında ise tüm örneklerin serbest asitlik değerleri her iki tebliğe de uygundur.

Peroksit sayısında ise, hem riviera hem de natürel sızma zeytinyağlarının tümü her iki tebliğe de uygundur.

Ultraviyole ışıkta özgül soğurma değerlerinden, K_{270} değeri açısından, natürel sızma ve riviera zeytinyağlarından birer örnek tebliğe uygunluk göstermemiştir. ΔE değerinde ise natürel sızma zeytinyağlarından 5, riviera zeytinyağlarından ise 1 örnek tebliğdeki sınır değerleri aşmıştır.

Kırılma indisi, iyot sayısı ve sabunlaşma sayısı analizlerinde ise tüm natürel sızma ve riviera zeytinyağı örnekleri tebliğe uygunluk göstermiştir.

Sabunlaşmayan madde analizinde, natürel sızma ve riviera zeytinyağı örneklerinde ikişer örnek tebliğe aykırılık teşkil etmektedir.

Yağ asitleri dağılımında ise, natürel sızma zeytinyağı örneklerinde 1 örnek tebliğe aykırılık gösterirken, riviera zeytinyağı örneklerinin tamamı tebliğe uygundur.

Oleik asitin trans izomerleri hem natürel sızma zeytinyağı, hem de riviera zeytinyağı örneklerinde tebliğe uygunken, tüm örneklerde trans linoleik asit ve trans linolenik asit toplamı sınır değerini aşmıştır.

Natürel sızma zeytinyağlarında yalnızca 1 örnek sterol fraksiyonu açısından uygunken, riviera zeytinyağlarında hiçbir örnek tebliğe uygunluk göstermemiştir. Toplam sitosterol (Beta-sitosterol + delta-5-avenasterol + delta-5,23-stigmastadienol + klerosterol + sitostanol + delta-5,24-stigmastadienol) sınır değeri dikkate alınmazsa, 4 natürel sızma zeytinyağı örneği ve 2 riviera zeytinyağı örneği tebliğe uygunluk göstermektedir.

Eritrodiol ve uvaol toplamı olarak natürel sızma zeytinyağlarında 1, riviera zeytinyağlarında ise 3 örnek tebliğe aykırılık göstermişlerdir.

KAYNAKLAR

- Agar, I.T., Pierce, B.H., Sourour, M.M. and Kader, A.A. 1999. Identification of optimum preprocessing storage conditions to maintain quality of black ripe 'Manzanillo' olives. *Postharvest Biology and Technology*, 15; 53–64.
- Alba, J. 1997. Características de los aceites de oliva y subproductos de los sistemas de elaboración en España. *Grasas y Aceites*, 48(5); 338–343.
- Albi, T., Lanzón, A., Cert, A., and Aparicio, R. 1970. Valores de eritrodol en muestras de aceites de oliva virgenes andaluces. *Grasas y Aceites*, 2; 167–170.
- Angelo, A. J. S. 1996. Lipid oxidation in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 36; 175–224.
- Angerosa, F. and di Giovacchino, L. 1996. Natural antioxidants of virgin olive oil obtained by two and three-phase centrifugal decanters. *Grasas y Aceites*, 47(4); 247–254.
- Anonim. 2007. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği, Teblig no. 2007/36, Resmi Gazete, S. 26602.
- Anonymous. 1989a. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd 8-53.
- Anonymous. 1989b. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ca 5a-40.
- Anonymous. 1989c. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ce 1-62.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ca60-40.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cc7-25.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd1-21.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Cd3-25.
- Anonymous. 1989d. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, Method Ch 5-91.

- Anonymous. 2001. International Olive Oil Council (IOOC) Trade Standard for Olive Oil, Determination Of The Composition And Content Of Sterols By Capillary-Column Gas Chromatography, Method COI/ T.20/ Doc. no.10/ Rev. 1.
- Aparicio, R., Roda, L., Albi, M. A. and Gutie´rrez, F. 1999. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by Rancimat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47; 4150–4155.
- Baldioli, M., Servili, M., Perretti, G. and Montedoro, G. F. 1996. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *Journal of American Oil Chemists Society*, 73; 1589–1593.
- Bruni, U., Cortesi, N. and Fiorino, P. 1994. Influence of agricultural techniques, cultivation and origin area on characteristics of virgin olive oil and on levels of some of its minor components. *Olivae*, 53; 28–34.
- Caruso, D., Berra, B., Giovanini, F., Cortesi, N., Fedeli, E. and Galli, G. 1999. Effect of virgin olive oil phenolic compounds on *in vitro* oxidation of human low density lipoproteins. *Nutr. Metab. Cardiovasc. Dis*, 9; 102–107.
- Christopoulou, E., Lazaraki, M., Komaitis, M. and Kaselimis, K. 2004. Effectiveness of determinations of fatty acids and triglycerides for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils. *Food Chemistry*, 84; 463–474.
- Civantos, L. 1999. Obtención del aceite de oliva virgen. Ed. Agrícola Española S.A., 2a edición; Madrid, Spain.
- Coutelieris, F.A. and Kanavouras, A. 2006. Experimental and theoretical investigation of packaged olive oil: Development of a quality indicator based on mathematical predictions. *Journal of Food Engineering*, 73; 85–92.
- Dekker, M., Kramer, M., van Beest, M. and Luning, P. 2002. Modeling oxidative quality changes in several packaging concepts. In *Proceedings of the 13th IAPRI conference on packaging*. CRC Press LLC, 297–303. New York.
- Del Nobile, M. A., Ambrosino, M. L., Sacchi, R. and Masi, P. 2003. Design of plastic bottles for packaging of virgin olive oil. *Journal of Food Science*, 68; 170–175.
- Del Nobile, M. A., Bove, S., La Notte, E. and Sacchi, R. 2003. Influence of packaging geometry and material properties on the oxidation kinetics of bottled virgin olive oil. *Journal of Food and Engineering*, 57; 189–197.

- Di Giovacchino, L., Solinas, M. and Miccoli, M. 1994. Effect of the extraction systems on the quality of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 71(11); 1189–1194.
- Elhamdy, A.H. and Elfizga, N.K. 1995. Detection of olive oil adulteration by measuring its authenticity factor using reversed phase high-performance liquid chromatography. *Chromatography A*, 708(2); 351–355.
- Fellatzarrouck, K., Bouteiller, J.C. and Maurin, R. 1988. Detection of olive oil adulteration by HPLC in seed oils. *Revue Francaise des Corps Gras*, 35(10); 383–386.
- Garcia, J.M., Gutierrez, F., Barrera, M.J. and Albi, M.A. 1996b. Storage of mill olives on an industrial scale. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44; 590–593.
- Garcia, J.M., Gutierrez, F., Castellano, J.M., Perdiguero, S. and Albi, M.A. 1996a. Influence of storage temperature on fruit ripening and olive oil quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44; 264–267.
- Garcia, J.M., Gutierrez, F., Castellano, J.M., Perdiguero, S., Morilla, A. and Albi, M.A. 1994. Storage of olive destined for oil extraction. *Acta Horticulturae*, 368; 673–681.
- Garcia, J.M. and Streif, J. 1991. The effect of controlled atmosphere storage on fruit quality of ‘Gordal’ olives. *Gartenbauwissenschaft*, 56; 233–238.
- Garcia, J. M., Seller, S. and Pe´rez-Camino, M. C. 1996. Influence of fruit ripening on olive oil quality. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 44; 3516–3520.
- Gimeno, A., Castellote, A.I., Lamuela-Ravento’s, R.M., De la Torre, M.C. and Sabater M.C.L. 2002. The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, a-tocopherol and b-carotene) in virgin olive oil. *Food Chemistry*, 78; 207–211.
- Gimeno, E., Fito’,M., Lamuela-Ravento’s, R.M., Castellote, A. I., Covas, M. and Farre’, M. 2002. Effect of ingestion of virgin olive oil on human low-density lipoprotein composition. *European Journal of Clinical Nutrition*, 56;114–120.
- Gracia, M.S. 2001. Composición química de distintas calidades de aceites de oliva virgen de la variedad ‘Empetre’ en el bajo Aragón. *Grasas y Aceites*, 52 (1); 52–58.

- Grigoriadou, D. and Tsimidou, M.Z. 2006. Quality control and storage studies of virgin olive oil: exploiting UV spectrophotometry potential. *Eur J Lipid Sci Technol*, 108; 61–69.
- Gutiérrez, F.R., Herrera, C. G. and Gutierrez, G.-Q. 1988. Estudio de la cinética de evolución de los índices de calidad del aceite de oliva virgen durante su conservación en envases comerciales. *Grasas y Aceites*, 39; 245–253.
- Gutiérrez, F.R., Jimenez, B., Ruíz, A. and Albi, M. A. 1999. Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties Picual and Hojiblanca and on the different components involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47; 121–127.
- Gutiérrez, F.R., Perdiguero, S., Garcia, J.M. and Castellano, J.M. 1992. Quality of oils from olives stored under controlled atmosphere. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69; 1215–1218.
- Gutiérrez, F.R., Garrido-Fernandez, J., Gallardo-Guerrero, L. and Gondul-Rojas, B. 1992. Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69; 866–871.
- Gutiérrez, F., Varona, I. and Albi, M. A. 2000. Relation of acidity and sensory quality with sterol content of olive oil from stored fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48; 1106–1110.
- Gutiérrez, G.Q. 1975. Bottling and Canning. In J. M.M. Moreno (Ed.), *Olive Oil Technology*. Rome, It: FAO.
- Kamal-Eldin, A. and Appelqvist, L. A. 1996. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 31(7); 671–701.
- Kanavouras, A., Hernandez-Munoz, P., Coutelieis, F. and Selke, S. 2004. Oxidation derived flavor compounds as quality indicators for packaged olive oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 81; 251–257.
- Kaya, A., Tekin, A.R. and Öner, M.D. 1993. Oxidative stability of sunflower and olive oil: comparison between a modified active oxygen method and long term storage. *Lebensmittel-Wiss. Und Technologie*, 26; 464–468
- Kayahan, M. ve Tekin, A. 2006. Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası, 198, ANKARA.

- Kiritsakis, A.K. and Dugan, L. R. 1984. Effect of selected storage conditions and packaging materials on olive oil quality. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61; 1868–1870.
- Kiritsakis, A.K. and Dugan, L. R. 1985. Studies in photooxidation of olive oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 62; 892–896.
- Kiritsakis, A.K. 1998. *Olive oil from the tree to the table*. Food & Nutrition Press, Inc. Trumbull, CT, 348, USA.
- Kiritsakis, A.K., Kanavouras, A. and Kiritsakis, K. 2002. Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104; 628–638.
- Koutsafakis, A., Kotsifaki, F., and Stefanoudaki, E. 1999. Effect of extraction system, stage of ripeness, and kneading temperature on the sterol composition of virgin olive oils. *JAOCS*, 76(12); 1477–1481.
- Kristott, J. 2000. Fats and oils. In D. Kilcast, & P. Subramaniam (Eds.), *The stability and shelf-life of food*. CRC Press, 340, Boca Raton, Boston, New York & Washington, DC.
- Mastrobaistta, G. 1990. Effect of light on extra virgin olive oils in different types of glass bottles. *Italian Journal of Food Science*, 3; 191–195.
- Matos, L.C., Cunha, S.C., Amaral J.S., Pereira J.A., Andrade, P.B., Seabra, R.M. and Oliveira, B.P.P. 2007. Chemometric characterization of three varietal olive oils (Cvs. Cobrançosa, Madural and Verdeal Transmontana) extracted from olives with different maturation indices. *Food Chemistry*, 102; 406-414.
- Medeiros, M.D. 2001. Olive oil and health benefits, In R. E. C. Wildman Ed., *The handbook of nutraceuticals and functional foods*. CRC Press, 306, Boca Raton, Florida.
- Méndez, A.I. and Falqué, E. 2007. Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control*, 18; 521–529.
- Moreda, W., Pérez Camino, M.E. and Cert, A. 1995. Determinación de algunos parámetros de pureza en aceites de oliva. Resultados de un estudio colaborativo. *Grasas y Aceites*, 46(fasc. 4-5); 279–284.

- Morello', J.R., Motilva, M.J., Tovar, M.J. and Romero, M.P. 2004. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*, 85(3); 357-364.
- Muik, B., Lendl B., D'iaz A.M. and Cañada, M.J.A. 2003. Direct, reagent-free determination of free fatty acid content in olive oil and olives by Fourier transform Raman spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 487; 211–220.
- Olias, J.M. and Garcia, J.M. 1997. Olive. In: Mitra, S.K. *Postharvest Physiology and Storage of Tropical and Subtropical Fruits*. CAB International, 423, Wallingford, UK.
- Ollivier, D., Artaud, J., Pinatel C., Durbec J.P. and Gue're`re M. 2006. Differentiation of French virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chemistry*, 97; 382–393.
- Pristouri, G., Badeka, A. and Kontominas, M.G. 2009. Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil. *Food Control*, Corrected Prof.
- Ragazzi, E. and Veronesse, G. 1973. Research in the phenolic components of olive oils. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, L; 443–452.
- Ranalli, A., and Martinelli, N. 1995. Integral centrifuges for olive oil extraction at the third millennium threshold. Transformation yield. *Grasas y Aceites*, 46; 255–263.
- Reina, R. J., White, K. D. and Jahngen, E. G. E. 1997. Validated method for quantitation and identification of 4, 4-desmethylsterols and triterpene diols in plant oils by thin-layer-chromatography-high resolution gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of AOAC International*, 80(6); 1272–1280.
- Rivera del Álamo, R.M., Fregapane, G., Aranda, F., Gómez-Alonso, S. and Salvador, M.D. 2004. Sterol and alcohol composition of Cornicabra virgin olive oil: the campesterol content exceeds the upper limit of 4% established by EU regulations. *Food Chemistry*, 84; 533–537.
- Rotondi, A., Bendini, A., Cerretani, L., Mari, M., Lercker, G. and Toschi, T.G. 2004. Effect of olive ripening degree on the oxidative stability and organoleptic properties of cv. Nostrana di Brisighella extra virgin olive oil. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 52; 3649–3654.

- Sacchi, R., Mannina, L., Fiordiponti, P., Barone, P., Paolillo, L., and Patumi, M. 1998. Characterization of Italian extravirgin olive oils using ¹H-NMR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46; 3947±3951.
- Salas, J., Pastor, M., Castro, J. and Vega, V. 1997. Influencia del riego sobre la composición y características organolépticas del aceite de oliva. *Grasas y Aceites*, 48(2); 74–82.
- Salvador, M.D., Aranda, F. and Fregapane, G. 1998. Chemical composition of commercial Cornicabra virgin olive oil from 1995/96 and 1996/97 crops. *JAOCS*, 75; 1305–1311.
- Salvador, M.D., Aranda, F. and Fregapane, G. 2001. Influence of fruit ripening on “Cornicabra” virgin olive oil quality. A study of four successive crop seasons. *Food Chemistry*, 73; 45–53.
- Temime, S.B., Manai, H., Methenni, K., Baccouri, B., Abaza, L., Daoud, D., Casas, J.S., Bueno, E.O. and Zarrouk, M. 2008. Sterolic composition of Che’toui virgin olive oil: Influence of geographical origin. *Food Chemistry*, 110; 368–374.
- Van den Berg, H., Faulks, R., Granado, H. F., Hirschberg, J., Olmedilla, B., Sandmann, G., Southon, S. and Stahl, W. 2000. The potential for the improvement of carotenoid levels in foods and likely systemic effects. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (7); 880–912.
- Velasco, J. and Dobarganes, C. 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104; 661–676.
- Yavuz, H., 2008, Türk Zeytinyağlarının Bazı Kalite ve Sağlık Kriterlerinin Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Williamson, E. 1988. The antioxidant activity of D5-avenasterol. PhD Thesis, University of Reading, UK.
- Zamora, R., Alaiz, M. and Hidalgo, F. J. 2001. Influence of cultivar and fruit ripening on olive (*Olea europaea*) fruit protein content, composition, and antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49; 4267–4270.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kadir BIYIKLI
Doğum Yeri : Altındağ /ANKARA
Doğum Tarihi : 19/07/1982
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu:

Lise : Prof Dr. Şevket Raşit Hatipoğlu Lisesi (1997-2000)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda
Mühendisliği Bölümü (2000-2004)

Yüksek lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2005-Kasım 2009)

Çalıştığı Kurum :

Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı (2005-)