T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI NATÜREL SIZMA ZEYTİNYAĞLARININ FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ VE YAĞ ASİDİ KOMPOZİSYONLARININ TAYİNİ

Esra TARHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI NATÜREL SIZMA ZEYTİNYAĞLARININ FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ VE YAĞ ASİDİ KOMPOZİSYONLARININ TAYİNİ

Esra TARHAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

2019, 55 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ahmet KOÇAK
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Doç. Dr. Eray TULUKCU

Bu çalışmada, yerel üreticilerden temin edilen bazı natürel sızma zeytinyağlarının (EVOO) Ulusal ve Uluslararası standart metotlar kullanılarak fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında Türkiye'nin farklı bölgelerini temsil eden EVOO numunelerinin bağıl yoğunluk, kırılma indisi, nem ve uçucu madde, serbest yağ asidi (FFA), sabunlaşma sayısı (SV), iyot sayısı (IV) ve yağ asidi kompozisyonu incelenmiştir. EVOO numunelerinin fiziksel özelliklerinin kontrolü için gerçekleştirilen bağıl yoğunluk, kırılma indisi ve nem ve uçucu madde miktarlarının tayinlerine göre çoğu numunelerin Ulusal ve Uluslararası standartlara uygun olduğu tespit edilmiştir. EVOO numunelerinin kimyasal özelliklerinin tespiti amacıyla yapılan analizlerine göre %0.56-0.95 aralığında FFA; 161.38-200.46 aralığında SV ve 64.64-79.08 aralığında IV değerleri tespit edilmiş ve elde edilen değerlerin çoğunun Ulusal ve Uluslararası standartlara uygun olduğu görülmüştür. Yağ asidi kompozisyonu analizlerine göre zeytinyağlarındaki en önemli yağ asitleri olan oleik; linoleik ve palmitik asit oranlarının sırasıyla %68.09 (EVOO-8) - %75.20 (EVOO-6); %5.91 (EVOO-6) - %12.03 (EVOO-2) ve %11.51 (EVOO-6) - %14.20 (EVOO-8) aralıklarında olduğu tespit edilmiştir. En yüksek oleik asit ve toplam tekli doymamış yağ asidi (MUFA) oranının EVOO-6 numunesinde olduğu görülmüştür. Zeytinyağları için önemli bir oran olan ve zeytinyağlarının oksidasyon stabiliteleri hakkında yorum yapmaya imkan veren oleik/linoleik asit oranı hesaplanmış ve EVOO-6 numunesinin en yüksek oleik/linoleik asit oranına (12.72) ve buna bağlı olarak en düşük oksidasyon değerlerine sahip olduğu görülmüştür. İlgili sonuçlara göre Ülkemizdeki yerel üreticiler tarafından tüketime sunulan natürel sızma zeytinyağlarının Ulusal ve Uluslararası komitelerin belirlediği kalite değerlerine sahip olan ürünlerden oluştuğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyot sayısı, natürel sızma zeytinyağı, sabunlaşma sayısı, serbest yağ asidi, yağ asidi kompozisyonu.

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES AND FATTY ACID COMPOSITIONS OF SOME EXTRA VIRGIN OLIVE OILS

Esra TARHAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. Ahmet KOÇAK

2019, 55 Pages

Jury
Prof. Dr. Ahmet KOÇAK
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Assoc. Prof. Dr. Eray TULUKCU

In this study, the physical and chemical properties of some extra virgin olive oils (EVOO) obtained from local producers were examined using National and International standard methods. Relative density, refractive index, moisture and volatile matter, free fatty acid (FFA), saponification number (SV), iodine value (IV), and fatty acid composition of EVOO samples representing different regions of Turkey were investigated. According to the determination of the relative density, refractive index and moisture and volatile content of EVOO samples for the control of physical properties, most samples were found to comply with National and International standards. According to the analysis made for the determination of chemical properties of EVOO samples, FFA in the range of 0.56-0.95%; SV values in the range of 161.38-200.46, and IV values in the range of 64.64-79.08 were determined and most of the values obtained were found to be in compliance with National and International standards. According to fatty acid composition analysis, oleic, linoleic and palmitic acid ratios which are the most important fatty acids in olive oil were determined as 68.09% (EVOO-8) to 75.20% (EVOO-6), 5.91% (EVOO-6) - 12.03% (EVOO-2), and 11.51% (EVOO-6) - 14.20% (EVOO-8); respectively. The highest ratio of oleic acid and total mono unsaturated fatty acid (MUFA) was found in EVOO-6 sample. The oleic / linoleic acid ratio, which is an important ratio for olive oils and allows to comment on the oxidation stability of olive oils, was calculated and it was found that EVOO-6 sample had the highest oleic / linoleic acid ratio (12.72) and therefore the lowest oxidation values. According to the results of EVOO offered to our people from the local producers of our country, it has been determined that it consists of products that have the quality values determined by national and international committees.

Keywords: Extra virgin olive oil, fatty acid composition, free fatty acid, iodine value, saponification value.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ahmet KOÇAK danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın hazırlanmasında, kaynak araştırmasında ve seminerinin sunulmasında her türlü bilgi ve önerileriyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet KOÇAK'a teşekkür ederim.

Çalışma alanı ile ilgili kaynaklara ulaşmamı sağlayan, çalışmamı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasına bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek özellikle tezin her aşamasında ve yazımında yardımcı olan Arş. Gör. Dr. İsmail TARHAN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmaların yürütülebilmesi için gerekli mali kaynağı, BAP 19201025 nolu proje ile sağlayan S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne de teşekkür ederim.

Son olarak; en büyük motivasyon kaynağım, biricik kızım Zeynep Miray TARHAN'a teşekkür ediyor ve O'na ayıramadığım zamanların bir telafisi olması ümidiyle tezimi Kızım Zeynep Miray TARHAN'a atfediyorum.

Esra TARHAN
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **x**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Yenilebilir Yağlar 1
1.2. Zeytinyağı ve Önemi 2
1.3. Zeytinyağının Ana Bileşenleri 3
1.3.1. Trigliseritlerin yapısı 4
1.3.2. Monogliseritler ve digliseritlerin yapısı 5
1.3.3. Yağ asidi bileşimi 5
1.3.4. Serbest yağ asitleri ve önemi 6
1.3.5. Tokoferoller ve yapısı 6
1.3.6. Steroller ve yapısı 7
1.3.7. Hidrokarbonların yapısı 7
1.3.8. Fosfolipitlerin yapısı 8
1.4. Zeytinyağlarının Çeşitleri 8
1.5. Zeytinyağının Kalitesi 9

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **11**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **15**

3.1. Materyaller 15
3.2. Çözücüler ve Kimyasallar 15
3.3. Enstrümantal Cihazlar 16
3.4. Nem ve Uçucu Madde Miktarı Tayini 17
3.5. Bağıl Yoğunluk Tayini 17
3.6. Kırılma İndisi Tayini 18
3.7. Serbest Yağ Asidi Tayini 18
3.8. Sabunlaşma Sayısının Tayini 19
3.9. İyot Sayısının Tayini 19
3.10. Yağ Asidi Kompozisyonunun Gaz Kromatografisi İle Tayini 20
3.10.1. Numunelerin hazırlanması 20
3.10.2. Kromatografik şartlar 20
3.10.3. Metodun kalibrasyonu 21

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 22

4.1. Nem ve Uçucu Madde Miktarı Tayini..... 22
4.2. Bağıl Yoğunluk Tayini 22
4.3. Kırılma İndisi Tayini 24
4.4. Serbest Yağ Asidi Tayini..... 24
4.5. Sabunlaşma Sayısının Tayini 25
4.6. İyot Sayısının Tayini 26
4.7. Yağ Asidi Kompozisyonunun Gaz Kromatografisi İle Tayini..... 27

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 40

KAYNAKLAR..... 42

ÖZGEÇMİŞ 44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Yağlarda bulunan bazı yağ asitleri a) Stearik asit, b) Oleik asit, c) Linoleik asit, d) Linolenik asit 2
Şekil 1. 2. Farklı yağ asitlerinden meydana gelmiş olan bir trigliserit molekülü 2
Şekil 1. 3. Basit ve karışık trigliserit örnekleri (Ayyıldız 2010) 4
Şekil 1. 4. Tokoferol ve tokotrienollerin genel yapıları 6
Şekil 1. 5. Kolesterol molekülü 7
Şekil 1. 6. Skualen molekülü 8

Şekil 4. 1. EVOO-1 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 28
Şekil 4. 2. EVOO-2 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 29
Şekil 4. 3. EVOO-3 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 30
Şekil 4. 4. EVOO-4 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 31
Şekil 4. 5. EVOO-5 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 32
Şekil 4. 6. EVOO-6 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 33
Şekil 4. 7. EVOO-7 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 34
Şekil 4. 8. EVOO-8 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 35
Şekil 4. 9. EVOO-9 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 36
Şekil 4. 10. EVOO-10 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram 37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1. Bazı ülkelerin ve birliklerin 2010-2016 yılları arasındaki hasatlarda ürettiği zeytinyağı miktarları (Bin Ton) (Bakanlık 2015) 3
Çizelge 1. 2. Zeytinyağında bulunan trigliseritler ve yüzde bileşimleri (Boskou 2006) . 5
Çizelge 1. 3. Zeytinyağlarının farklı Uluslararası Organizasyonlar tarafından sınıflandırılması (Boskou 2006) 9
Çizelge 1. 4. Farklı Uluslararası Organizasyonlar tarafından kullanılan zeytinyağı kalite parametreleri 10

Çizelge 2. 1. Faklı bölgelere ait natürel sızma zeytinyağlarının yağ asidi kompozisyonları (Dag ve ark 2015) 11
Çizelge 2. 2. Faklı bölgelere ait natürel sızma zeytinyağlarının yağ asidi kompozisyonları (Yorulmaz ve ark 2014) 12
Çizelge 2. 3. Farklı yılda elde edilen 3 farklı natürel sızma zeytinyağının yağ asidi kompozisyonu (Kelebek ve ark 2015) 13
Çizelge 2. 4. 10 farklı natürel sızma zeytinyağının yağ asidi kompozisyonu 14

Çizelge 3. 1. Kullanılan Numuneler 15
Çizelge 3. 2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözücüler 16
Çizelge 3. 3. Kullanılan Cihazlar 17
Çizelge 3. 4. EVOO numunelerinin yağ asit kompozisyonlarının tayini için kullanılan kromatografik şartlar (Kara 2008) 21

Çizelge 4. 1. EVOO numunelerinin nem ve uçucu madde miktarı değerleri 22
Çizelge 4. 2. EVOO numunelerinin bağıl yoğunluk değerleri 23
Çizelge 4. 3. EVOO numunelerinin bağıl yoğunluk değerleri (nemsiz) 23
Çizelge 4. 4. EVOO numunelerinin kırılma indisi değerleri 24
Çizelge 4. 5. EVOO numunelerinin %FFA miktarları 25
Çizelge 4. 6. EVOO numunelerinin SV miktarları 26
Çizelge 4. 7. EVOO numunelerinin IV miktarları 27
Çizelge 4. 8. EVOO numunelerinin ve TSE yağ asidi kompozisyonları oranları[a] 38

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
^{o}C	: Santigrat derece
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
δ	: Sigma
g	: Gram
kg	: Kilo gram
mg	: Mili gram

Kısaltmalar

ABD	: Amerika birleşik devletleri
AOAC	: Resmi analitik kimya derneği
AOCS	: Amerikan yağ kimyacıları derneği
CAC	: Codex Alimentarius Komisyonu
COI	: Uluslararası Zeytinyağı Komitesi
dk	: Dakika
EC	: Avrupa komisyonu
EVOO	: Natürel sızma zeytinyağı
FAME	: Yağ asidi metil esteri
FFA	: Serbest yağ asidi
FID	: Alev iyonlaşma dedektörü
GC	: Gaz kromatografisi
IV	: İyot sayısı
SV	: Sabunlaşma sayısı
SD	: Standart sapma

1. GİRİŞ

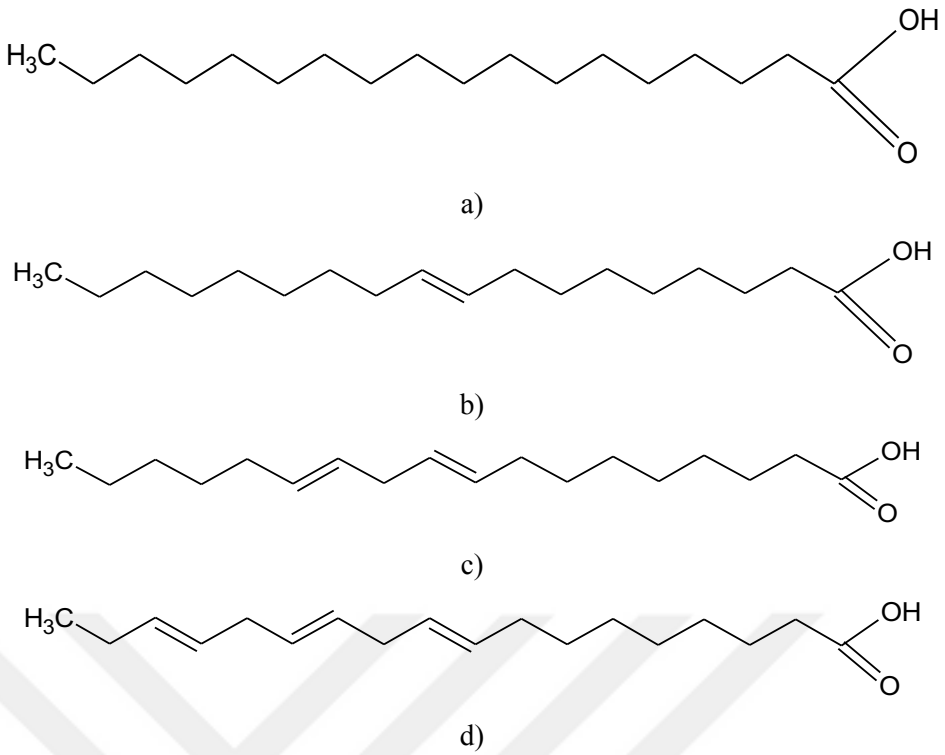
Zeytinyağı, zeytin meyvesinin hücrelerindeki yağ moleküllerinin alınması sonucu elde edilmektedir. Natürel sızma zeytinyağı (EVOO) soğuk pres yöntemiyle elde edildiğinden tabii bir yağdır ve kendine has kompozisyonunu korumaktadır. Bu sebeple herhangi bir rafinasyon işlemine gerek duyulmadan direkt tüketilebilmektedir. Ülkemizde birçok bölgede zeytinyağı üretimi yapılmaktadır. Özellikle EVOO üretimi de oldukça yaygın olmakta ve farklı markalarla tüketicilere sunulmaktadır. Bu çalışma ile ülkemizde üretilen ve piyasaya sunulmuş olan bazı natürel sızma zeytinyağlarının, çeşitli analiz metotları ile fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilmiş ve kalitesini etkileyen özellikleri tayin edilmiştir. Ayrıca proje kapsamında incelenen zeytinyağları yerel üreticilerden temin edildiği için doğrudan insan metabolizmasına giren yağlar analiz edilmiştir.

1.1. Yenilebilir Yağlar

Yenilebilir yağlar, 4-24 C sayısına sahip doymuş veya doymamış yağ asitlerinin gliserinle verdiği triesterlerdir. Bu bileşikler apolar yapılı olduğu için suda ve pek çok organik çözücüde çözünmekte ayrıca sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler.

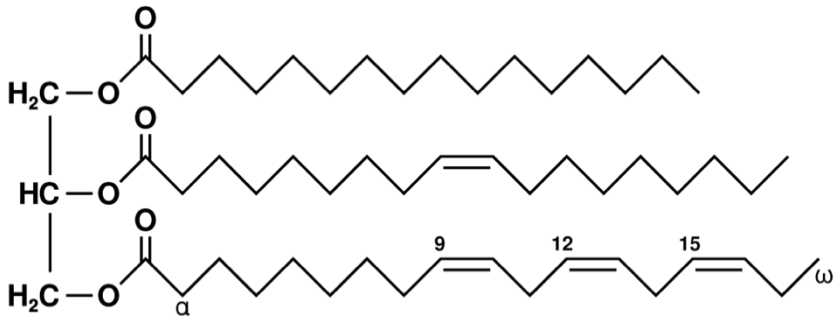
Yağlar, insan vücudu için çok önemli olan ve canlıların beslenmesindeki en temel ihtiyaç maddelerinden biridir (Demirci 2005). Bitkisel yağlar özellikle hücre yapısı için gerekli olan yağ asitlerini içermesi, A, D, E, K gibi vitaminleri çözmesi, insan sağlığına faydaları ve yüksek besin değerine sahip olmaları sebebiyle ayrı bir yere sahiptir (Gadoth 2008).

Tüm yenilebilir yağların yapısında yağ asitleri bulunur. Şekil 1.1.'de bazı temel yağ asitleri gösterilmiştir.



Şekil 1. 1. Yağlarda bulunan bazı yağ asitleri a) Stearik asit, b) Oleik asit, c) Linoleik asit, d) Linolenik asit

İnsan diyetinde yaşamsal önem taşıyan ve temel gıda maddeleri arasında en önemlilerden olan yağlar, yağ asitleri ile gliserinin esterifikasyonu sonucu oluşmaktadır. Şekil 1.2.`de linolenik, oleik ve palmitik asitten oluşan bir trigliseritin yapısı görülmektedir.



Şekil 1. 2. Farklı yağ asitlerinden meydana gelmiş olan bir trigliserit molekülü

1.2. Zeytinyağı ve Önemi

Zeytin ağacı (*Olea europea L.*), yeşil çalılar ve zeytin familyasındaki *Olea* cinsi ağaçlarının ortak ismidir ve Akdeniz bölgesinin ayırt edici bir özelliğidir. Hindistan, Orta Asya, Suriye, Etiyopya veya Mısır'da ortaya çıktığı düşünülmektedir. Akdeniz bölgesi

insanlarına antik çağlardan beri sağlık ve ekonomi alanında pratik ve sembolik anlamda faydalı olmuştur (Tarhan 2018).

Günümüzde Mora Yarım Adası, Girit, Yunanistan'ın kıyı bölgelerinde çokça bulunmaktadır. Ayrıca Türkiye kıyıları, Suriye, Kıbrıs, İsrail, Lübnan, Fransa İspanya'nın güneyi, Kuzey Afrika ve İtalya sahillerinde zeytin ağacı bahçeleri bulunmaktadır. Zeytin meyvesinin kimyasal kompozisyonu yaklaşık olarak %51 su, %1.6 protein, %21 yağ, %20 karbonhidrat, %5.8 selüloz ve %0.5 mineralden oluşmaktadır. Diğer önemli bileşenler ise, organik asitler, pektinler, fenol, pigmentler ve glikositlerdir (Boskou 2006).

Zeytinyağı Dünya yenilebilir yağ pazarında önemli yer almış ve almaya devam etmektedir. Yemeklik zeytin ve zeytinyağı üretiminin yaklaşık %98'i Akdeniz ülkeleri tarafından karşılanmaktadır. Zeytinyağı Dünya'daki yenilebilir bitkisel yağ pazarında %3.5'dan düşük bir paya sahiptir. İklim faktörleri ve kendine özgü toprak yapısı sayesinde Akdeniz Bölgesi kaliteli zeytinyağı üretimi için önemli bir bölge olmaktadır (Boskou 2006). Çizelge 1.1'de bazı ülkelerin ve birliklerin 2010-2016 yılları arasında ürettiği zeytinyağı miktarları verilmiştir.

Çizelge 1. 1. Bazı ülkelerin ve birliklerin 2010-2016 yılları arasındaki hasatlarda ürettiği zeytinyağı miktarları (Bin Ton) (Bakanlık 2015)

Ülkeler	2010-2011	2011-2012	2012-2013	2013-2014	2014-2015	2015-2016
İspanya	1391.9	1615.0	618.2	1781.5	829.0	1200.0
İtalya	440.0	399.2	415.5	463.7	302.5	350.0
Yunanistan	301.0	294.6	357.9	132.0	300.0	300.0
Portekiz	62.9	76.2	59.2	91.6	90.0	92.0
AB Ülkeleri Toplamı	2209.0	2395.1	1461.7	2485.0	1535.5	1960.5
Tunus	120.0	182.0	220.0	70.0	295.0	140.0
Suriye	180.0	198.0	175.0	180.0	50.0	215.0
Türkiye	160.0	191.0	201.0	135.0	160.0	143.0
Fas	130.0	120.0	100.0	120.0	120.0	130.0
Cezayir	67.0	39.5	66.0	44.0	44.0	73.5
Arjantin	20.0	32.0	17.0	30.0	6.0	25.0
Ürdün	27.0	19.5	21.5	19.0	35.0	39.0
Diğer Ülkeler Toplamı	785.0	851.5	859.5	652.0	758.0	861.0
Dünya Toplamı	3075.0	3321.1	2401.7	3205.5	2366.5	2909.5

1.3. Zeytinyağının Ana Bileşenleri

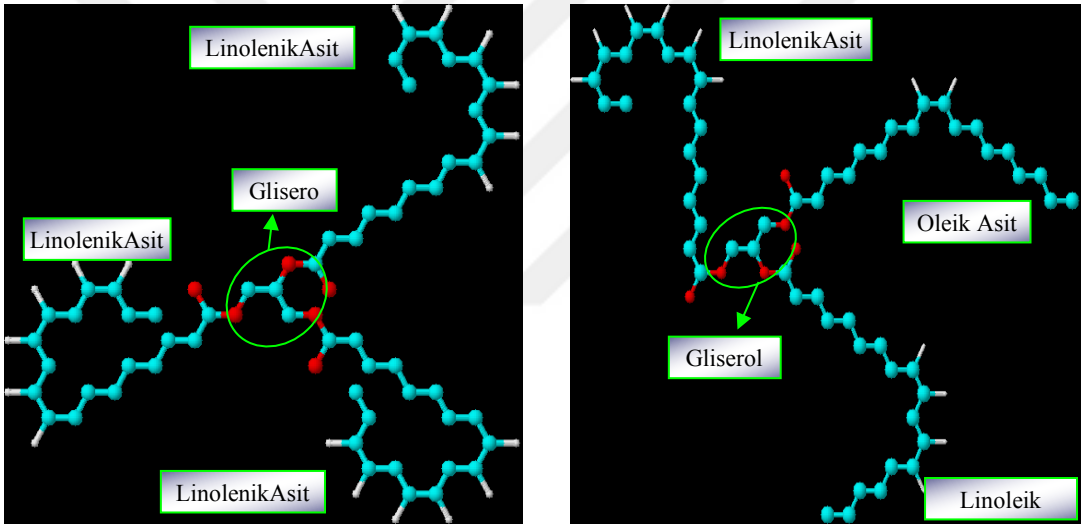
Zeytinyağının major bileşeni yaklaşık %98-99'luk kısmını oluşturan trigliseritlerdir. Geriye kalan yaklaşık %1-2'lik kısım ise monogliseritler ve digliseritler,

serbest yağ asit (FFA)'leri, steroller, tokoferoller, hidrokarbonlar, renk pigmentleri ve alifatik alkollerden oluşmaktadır (Tarhan 2018).

Zeytinyağının kompozisyonu iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi %98-99'luk kısmını oluşturan sabunlaşabilen kısmı; diğeri ise zeytinyağının %0.5-2.0'ını oluşturan ve biyoaktif bileşenlerini içeren sabunlaşamayan kısmıdır (Tarhan 2018).

1.3.1. Trigliseritlerin yapısı

Trigliseritler içerdikleri yağ asitlerinin türlerine göre iki kısma ayrılırlar. Trigliseritlerdeki yağ asitlerinin hepsi aynı ise "basit trigliserit" olarak adlandırılmaktadırlar. İki veya üç farklı yağ asidinden oluşmuşsa bu tip trigliseritlere "karışık trigliserit" denir. Her iki trigliserit yapısının moleküler görüntüsü Şekil 1.5.`de verilmiştir (Tarhan 2018).



Şekil 1. 3. Basit ve karışık trigliserit örnekleri (Ayyıldız 2010)

Çizelge 1.2'de zeytinyağında bulunan trigliseritler ve yüzde bileşimleri verilmiştir. Bu değerler bölgeye ve hatta aynı bölgedeki farklı hasatlarda bile değişebilmektedir.

Çizelge 1. 2. Zeytinyağında bulunan trigliseritler ve yüzde bileşimleri (Boskou 2006)

TG	% Miktarı	TG	% Miktarı
OOO	45-59	OLnL	≤1
POO	12-20	LOL	≤1
OOL	12.5-20	OLnO	≤1
POL	5.5-7	PLL	≤1
SOO	3-7	PLnO	≤1
POP	≤1	LLL	≤1
POS	≤1		

TG: TG, Ln: Linolenik asit, O: Oleik asit, L: Linoleik asit, P: Palmitik asit, S: Stearik asit.

1.3.2. Monogliseritler ve digliseritlerin yapısı

Monogliserit ve digliserit yağ asitleri ve gliserolün oluşturduğu mono ve diesterlerdir. Monogliserit ve digliseritler kıvam artırıcı amacıyla gıdalarda kullanılan ve önem arz eden bileşiklerdir. Sindirim sisteminde trigliseritlerin parçalanması ile monogliserit ve digliseritler meydana gelmektedir. Hayvansal ve bitkisel yağlarda ise çok az miktarlarda doğal olarak oluşmaktadırlar (Ayyıldız 2010).

Monogliserit ve digliseritler, sonlanmamış trigliserit biyosentezi veya hidrolitik reaksiyonlar sonucunda zeytinyağında az da olsa oluşmaktadır. Monogliseritler zeytinyağlarında %0.25'ten daha az bir konsantrasyonda bulunabilirken; digliseritlerin konsantrasyonu ise %1-2.8 arasında olabilmektedir (Frega 1993, Kiosseoglou ve Kouzounas 1993) ve bu digliseritler 34 ile 36 karbon sayısına sahip olan yağ asitlerinden oluşmaktadırlar (Leone 1988, Frega 1993).

1.3.3. Yağ asidi bileşimi

Zeytinyağlarında çokça bulunan ve trigliserit formunda olan yağ asitleri başlıca palmitik asit (C16:0), palmitoleik asit (C16:1), stearik asit (C18:0), oleik asit (C18:1), linoleik asit (C18:2) ve linolenik asittir (C18:3). Miristik asit (C14:0), heptadekanoik (C17:0) asit ve eikosanoik asit (C20:1) çok az miktarlarda olabilen yağ asitlerindendir (Boskou 2006).

Yağ asidi bileşimi, rakıma, üretim bölgesine, iklime, çeşitliliğe ve zeytin meyvesinin olgunlaşma zamanına göre bile değişim gösterebilmektedir. Türk, İtalyan, Yunan ve İspanyol menşeili zeytinyağlarında linoleik ve palmitik asit düşük miktarda; oleik asit yüksek oranda bulunurken, Tunus ve diğer Güney Akdeniz bölgesi

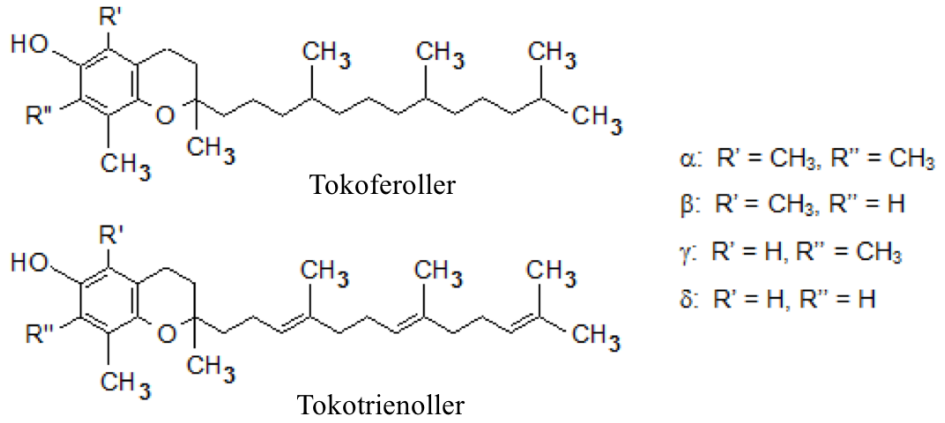
zeytinyağları ise yüksek seviyede linoleik ve palmitik asit ihtiva etmekte ve düşük oranda oleik asit ihtiva etmektedir (Boskou 2006).

1.3.4. Serbest yağ asitleri ve önemi

Zeytinyağları içerisinde trigliserit formunda olmayan yağ asitleri FFA olarak tanımlanmaktadır. Rafinasyona tabi tutulmamış yağlarda FFA normalden daha fazla bulunabilmektedir. Bu yağ asitlerinin miktarı rafinasyon ile azaltılır. Rafine yağlar genellikle çok az seviyede (%0.01) FFA içermektedirler. Rafine edilmeden tüketilebilen EVOO'larda ise FFA'nın Uluslararası Zeytinyağı Birliği'ne (COI) göre ≤ %0.8 (COI 2015); Türk Standartları Enstitüsü'ne (TSE) göre ≤ %1.0 (TSE 2004) olması arzu edilmektedir.

1.3.5. Tokoferoller ve yapısı

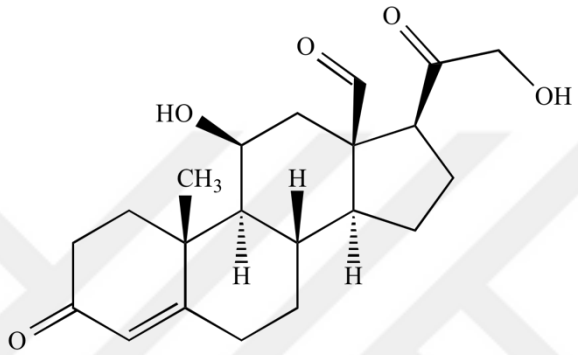
Tokoferoller, çoğu bitkisel yağda tabii olarak bulunan önemli bir izo bileşendir. Bu izo bileşenler bitkisel yağların oksidasyon dirençleri için faydalı olan başlıca doğal antioksidant yapılar olarak kabul edilmektedir. Ayrıca yağda çözünebilen E vitamininin en önemli kaynaklarındandır (Ayyıldız 2010). Bazı yenilebilir yağların sabunlaşmayan kısmından, kimyasal olarak birbirlerine benzeyen E vitamini (α-, β- ve γ- tokoferoller) aktivitesi gösteren 3 bileşiği ilk defa izole eden araştırmacılar Evans ve diğer araştırıcılar (1974) olmuştur. Çeşitli yağlarda bulunan tokoferol benzeri yapıları Pennock ve arkadaşları (1964) tanımlamışlardır ve doymamış yan zincirlere sahip olan bu izomerleri "tokotrienoller" olarak adlandırmışlardır. Şekil 1.6'da tokoferol ve tokotrienol türleri gösterilmiştir.



Şekil 1. 4. Tokoferol ve tokotrienollerin genel yapıları

1.3.6. Steroller ve yapısı

Steroid alkoller olarak da tarif edilebilen steroller, steroid iskeleti ve 8 ila 10 karbonlu bir yan zincir ve bir alkol grubu içeren biyoaktif bileşenlerdir. Yenilebilir yağlarda serbest halde ve yağ asidi esterleri yapısında ve glikositler olarak bulunabilmekte ve birçok yenilebilir yağın sabunlaşmayan kısımlarının büyük bir kısmını oluşturmaktadırlar (Ayyıldız 2010). Şekil 1.7'de bir sterol türevi olan kolesterol molekülünün yapısı gösterilmiştir.

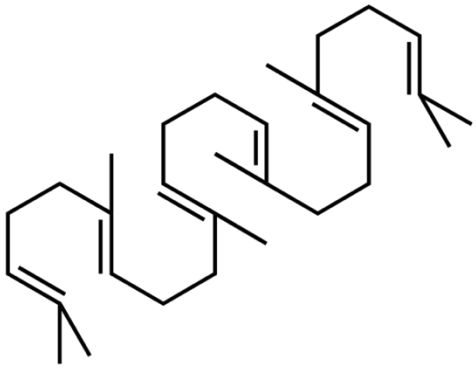


Şekil 1. 5. Kolesterol molekülü

Steroller özellikle zeytinyağlarının kökenini ve kalitesini belirlemek için çokça kullanılmaktadır. Zeytinyağında en çok 4 çeşit sterol türü bulunmaktadır. Bunlar genel steroller (4-desmetilsteroller), triterpen alkoller (4.4-dimetilsteroller), 4α-metilsteroller ve triterpendialkollerdir (Boskou 2006).

1.3.7. Hidrokarbonların yapısı

Zeytinyağındaki en önemli hidrokarbon yapıları skualen ve β-karotenden oluşmaktadır. Skualen (2,6,10,15,19,23-hekzametil-2,6,10,14,18,22-tetrakosahekzan) izoprenid türü bir biyoaktif moleküldür ve bir çift farnesil pirofosfattan meydana gelmektedir. Zeytinyağının sabunlaşmayan madde fraksiyonunda en büyük yüzdeye sahip bileşendir ve hidrokarbon kısmının yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır (Lanzón ve ark 1994). Ayrıca zeytinyağlarında 250-7000 mg/kg oranlarında bulunabilmektedir ve bağışıklık sisteminin en önemli elemanlarından biri olan skualen, aşılara bağışıklık artırıcı özelliğini vermektedir. Ticari eldesi çoğunlukla köpekbalığı karaciğeri yağından temin edilmektedir ve değerli bir maddedir (Boskou 2006). Şekil 1.8'de skualen molekülünün yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1. 6. Skualen molekülü

1.3.8. Fosfolipitlerin yapısı

Fosfolipitler polihidrik alkol ve gliserol içeren bileşiklerdir ve yapılarında gilserolle birlikte fosforik asit, yağ asitleri ve azot da içeren bir kısım bulunmaktadır. Zeytinyağında en fazla bulunan fosfolipitler ise fosfatidiletanolamin, fosfatidilkolin, fosfatidilserin ve fosfatitilinositoldir. Zeytinyağlarında çok az bulunurlar ve rafinasyon işlemlerinde yağdan uzaklaştırılmaktadırlar (Arslan 2009).

1.4. Zeytinyağlarının Çeşitleri

Çoğu bitkisel yağlardan farklı olarak zeytinyağı ve özellikle EVOO'lar mekanik ve soğuk ekstraksiyon teknikleriyle elde edildiği için tabii bir yağdır ve kendine has kompozisyon ve tada sahip olmaktadır. Bu yüzden rafinasyon gibi herhangi bir ön işleme ihtiyaç duyulmadan direkt tüketilebilmektedir.

Bazı durumlarda farklı tür zeytinyağlarının rafine edilmeleri gerekmektedir. Rafine edilecek zeytinyağları çevre ve üretim koşullarına göre belirlenmektedir. Örneğin lampant çeşit zeytinyağı üretilmesi için zeytinyağının rafinasyon işlemine tabii tutulması gerekmektedir.

Artan tüketici talebi ve artan üretim maliyetleri sebebiyle EVOO diğer yağlara göre daha pahalı fiyatlara sahip olmaktadır. Bu sebeple kötü niyetli satıcılar EVOO'ları diğer ucuz ve benzer yağlarla karıştırma yoluna gitmektedirler. Ayrıca fazla tekli doymamış yağ asidi oranı ve diğer önemli özellikleri olan rafine zeytinyağları bile diğer birçok zeytinyağı ve bitkisel yağlardan pahalı fiyatlara satılmaktadır. Bu sebeple EVOO'lar rafine zeytinyağı ya da pirina yağlarıyla karıştırılmak suretiyle daha ucuz

zeytinyağı türevleri elde edilmektedir (Tarhan 2018). Farklı Uluslararası Organizasyonlar tarafından zeytinyağlarının sınıflandırılması Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1. 3. Zeytinyağlarının farklı Uluslararası Organizasyonlar tarafından sınıflandırılması (Boskou 2006)

Kategori	%FFA (oleik asit cinsinden)	Elde Edilişi
EVOO	FFA ≤ 0.8	Soğuk mekanik ekstraksiyon ile
Natürel Birinci Zeytinyağı	0.8 ≤ FFA ≤ 2.0	Soğuk mekanik ekstraksiyon ile
Natürel İkinci Zeytinyağı	2.0 ≤ FFA ≤ 3.3	Soğuk mekanik ekstraksiyon ile
Natürel Lampant Zeytinyağı	FFA ≥ 3.3	Soğuk mekanik ekstraksiyon ile
Rafine Zeytinyağı	FFA ≤ 0.3	Natürel zeytinyağının rafinasyonu ile
Riviera Zeytinyağı	FFA ≤ 1.0	Natürel birinci ve rafine zeytinyağının karıştırılması ile
Ham Pirina Zeytinyağı	Belirtilmemiş	Kimyasal çözücülerle soğuk mekanik ekstraksiyondan geriye kalan zeytin posasından ekstraksiyon ile
Rafine Zeytin Posası Yağı	FFA ≤ 0.3	Ham zeytinyağının rafinasyonundan geriye kalan kısım ile
Zeytin Posası Yağı	FFA ≤ 1.0	Natürel birinci zeytinyağının rafine zeytinyağı posası yağı ile karıştırılması ile

1.5. Zeytinyağının Kalitesi

Zeytinyağları, birçok uluslararası organizasyon ve belli parametreler ışığında kalite standartlarına göre sınıflandırılmıştır. Zeytinyağının meyve halindeyken, sıkma ve rafinasyon işlemleri esnasında oluşan oksidatif ve hidrolitik işlemleri bu parametreler hakkında önemli bilgiler vermektedir (Boskou 2006). Farklı organizasyonlar tarafından zeytinyağı kalitesinin tespitinde kullanılan parametreler Çizelge 1.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 1. 4. Farklı Uluslararası Organizasyonlar tarafından kullanılan zeytinyağı kalite parametreleri

Parametre	Uluslararası Zeytinyağı Komitesi	Codex Alimentarius Commission	Avrupa Komisyonu
Numune alma metodu	✔	✔	✔
Serbest asitlik	✔	✔	✔
Peroksit değeri	✔	✔	✔
UV bölge absorpsiyonu	✔	✔	✔
Organoleptik değerlendirme	✔	✔	✔
Uçucu halojen çözücüleri	✔	✔	✔
α-tokoferol miktarı	✔	✔	-
Cu, Fe, Pb, As tespiti	✔	✔	
Pirina posasındaki yağ bileşimi	-	-	✔
Çözünmeyen safsızlıklar	✔	✔	-
Sabunlaşmayan madde bileşimi	✔	✔	-

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Zeytinyağları diğer bitkisel yağlardan farklı olarak, zeytin meyvesinde bulunan yağ moleküllerinin ekstrakte edildiği birtakım süreçler sonucu elde edilmektedir. Özellikle EVOO soğuk ve mekanik ekstraksiyon yöntemiyle üretildiği için tabii bir yağdır ve kendine has tadını ve kompozisyonunu korumaktadır. Bu yüzden rafinasyon gibi herhangi bir ön işleme ihtiyaç duyulmadan direkt tüketilebilmektedirler. Bu sebeple EVOO'ların kalitesi ve fiyatları rafinasyona tabi tutulmuş diğer yağlara göre daha pahalı olmaktadır.

Son yıllarda yapılmış olan bazı çalışmalar incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Dağ ve arkadaşları (2015), yapmış oldukları çalışmalarında Türkiye'de bulunan 6 farklı bölgeden elde ettikleri natürel sızma zeytinyağlarının biyokimyasal karakterizasyonunu çalışmışlar ve yağ asidi kompozisyonlarını da incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre yağ asidi kompozisyonu ve sterol sonuçları ilgili yağların bölgelerinin tespiti için yeterli olmuştur. İlgili yağlara ait yağ asidi kompozisyonları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Faklı bölgelere ait natürel sızma zeytinyağlarının yağ asidi kompozisyonları (Dag ve ark 2015)

Yağ asidi	Domat	Gemlik	Edremit	Arbequina	Akhisar	Memecik
C14:0	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
C16:0	15.66	13.42	14.13	15.93	12.58	13.04
C16:1	1.11	1.23	0.96	2.16	1.21	0.81
C17:0	0.12	0.11	0.10	0.09	0.10	0.04
C17:1	0.18	0.22	0.21	0.22	0.24	0.09
C18:0	2.77	2.81	2.07	1.65	2.03	2.14
C18:1	61.93	71.13	69.10	67.15	69.36	71.40
C18:2	15.27	8.83	11.11	10.78	11.72	0.73
C20:0	0.48	0.33	0.41	0.36	0.33	0.38
C20:1	0.24	0.22	0.31	0.28	0.28	0.31
C18:3	0.74	0.51	0.60	0.59	0.84	0.74
C22:0	0.13	0.08	0.12	0.11	0.10	0.11
C24:0	0.06	0.04	0.07	0.05	0.04	0.06

Zeytinyağlarının trigliserit ve sterol yapısından faydalanılarak karakterizasyonunu amaçlayan bir çalışmada yine Türkiye'nin farklı bölgelerinden 18 farklı zeytinyağı toplanmış ve çalışılmıştır (Yorulmaz ve ark 2014). Elde edilen yağ asit kompozisyonu Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2. Faklı bölgelere ait natürel sızma zeytinyağlarının yağ asidi kompozisyonları (Yorulmaz ve ark 2014)

Bölge	%Yağ asidi												
	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C24:0
Uslu	0.01	12.65	1.34	0.09	0.22	1.70	72.34	10.18	0.81	0.29	0.24	0.05	0.01
Memecik	0.01	12.90	1.02	0.03	0.06	2.08	73.31	9.08	0.75	0.33	0.25	0.09	0.02
Gemlik	0.01	13.17	1.22	0.12	0.21	2.56	72.61	8.55	0.74	0.38	0.24	0.10	0.05
Edremit yaglık	0.01	12.98	1.02	0.12	0.21	2.25	71.57	10.37	0.65	0.36	0.27	0.10	0.03
Erkence	0.01	12.20	0.82	0.13	0.21	2.31	67.93	14.82	0.72	0.35	0.23	0.08	0.12
Mersin yaglık	0.01	13.88	0.85	0.12	0.20	2.26	65.75	15.37	0.79	0.37	0.25	0.07	0.04
Saurani	0.01	12.75	0.83	0.18	0.23	3.70	70.06	8.49	0.65	0.47	0.22	0.16	0.05
Antalya yaglık	0.01	14.22	1.02	0.11	0.20	2.04	62.69	18.29	0.70	0.33	0.22	0.08	0.02
Nizip yağlık	0.01	15.91	1.20	0.13	0.18	3.16	68.97	8.92	0.65	0.46	0.20	0.10	0.04
Kilis yağlık	0.02	14.96	1.02	0.12	0.17	3.17	70.26	8.69	0.64	0.49	0.24	0.12	0.06
Domat	-	17.40	1.34	0.12	0.19	2.44	60.15	16.29	1.04	0.44	0.21	0.12	0.19
Celebi	-	12.15	1.13	0.11	0.15	2.63	71.59	10.59	0.93	0.40	0.22	0.10	0.02
Kalamata	0.01	11.80	1.72	0.07	0.19	1.63	73.48	9.86	0.72	0.21	0.21	0.04	0.01
Sarı ulak	-	13.89	0.69	0.18	0.21	3.69	68.51	11.03	0.78	0.54	0.22	0.14	0.05
Halhalı	0.03	14.05	0.92	0.10	0.13	3.41	69.81	9.99	0.56	0.57	0.21	0.10	0.05
Sarı hasebi	-	10.96	0.92	0.02	0.04	1.88	67.59	17.31	0.61	0.27	0.25	0.06	0.01
Girit	0.01	9.77	1.28	0.03	0.07	1.46	80.46	5.34	0.89	0.26	0.27	0.08	0.02
Gulumbe	0.01	10.97	0.94	0.12	0.26	1.79	76.25	8.32	0.60	0.30	0.31	0.06	0.01

Kelebek ve arkadaşları (Kelebek ve ark 2015), Türk zeytinyağlarının biyoaktif bileşenlerini incelediği çalışmalarında iki farklı yılda elde edilen 3 farklı natürel sızma zeytinyağını incelemişler ve yağ asidi kompoziyonlarını da çalışmışlardır. Elde ettikleri yağ asidi kompozisyonu sonuçları Çizelge 2.3'te verilmiştir. Ayrıca zeytinyağları ile ilgili önemli bilgiler veren doymuşluk ve doymamışlık indeks sonuçları ve oksidasyon seviyeleri hakkında bilgi veren C18:1/C18:2 oranları da tespit edilmiştir.

Çizelge 2. 3. Farklı yılda elde edilen 3 farklı natürel sızma zeytinyağının yağ asidi kompozisyonu (Kelebek ve ark 2015)

Yağ asidi	2010 Yılı			2011 Yılı		
	AYV	GEM	MEM	AYV	GEM	MEM
C14:0	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
C16:0	14.51	11.42	12.31	13.79	11.29	12.13
C16:1	0.98	0.81	0.94	0.73	0.79	0.78
C17:0	0.10	0.12	0.03	0.12	0.12	0.01
C17:1	0.21	0.24	0.07	0.17	0.21	0.07
C18:0	2.39	3.35	2.12	2.78	3.17	2.20
C18:1	68.95	75.85	69.57	67.07	76.94	73.22
C18:2	11.40	6.49	13.14	10.04	6.30	10.33
C20:0	0.41	0.44	0.41	0.44	0.35	0.37
C18:3	0.46	0.47	0.80	0.38	0.27	0.43
C20:1	0.21	0.17	0.24	0.11	0.06	0.12
C22:0	0.10	0.10	0.10	0.09	0.14	0.12
C24:0	0.23	0.51	0.26	0.19	0.29	0.21
SFA	17.75	15.95	15.25	17.43	15.37	15.05
MUFA	70.35	77.07	70.82	68.08	78.00	74.19
PUFA	11.86	6.96	13.94	10.42	6.57	10.76
C18:1 / C18:2	6.05	11.69	5.29	6.68	12.21	7.09
MUFA/PUFA	5.93	11.07	5.08	6.53	11.87	6.89

AYV: Ayvalık
GEM: Gemlik
MEM: Memecik
SFA: Doymuş yağ asidi
MUFA: Tekli doymamış yağ asidi
PUFA: Çoklu doymamış yağ asidi

Yapılmış olan bir diğer çalışmada ise yine Türkiye'nin farklı bölgelerinden temin edilmiş olan 10 farklı natürel sızma zeytinyağının oksidasyonu stabiliteleri incelenmiştir (Karakuş ve ark 2014). İlgili yağların yağ asidi kompozisyonları da tespit edilmiş ve Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2. 4. 10 farklı natürel sızma zeytinyağının yağ asidi kompozisyonu

Yağ asidi	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
C14:0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
C16:0	12.27	12.50	12.55	12.93	12.41	11.61	12.02	13.09	11.64	11.77
C16:1	0.85	0.81	0.88	0.78	0.81	0.84	0.99	0.95	0.99	1.08
C17:0	0.06	0.09	0.05	0.16	0.17	0.08	0.21	0.24	0.21	0.24
C17:1	0.07	0.12	0.06	0.21	0.19	0.05	0.16	0.16	0.15	0.15
C18:0	2.33	2.53	2.37	2.57	2.62	1.98	2.50	2.22	2.39	2.36
C18:1	75.01	73.43	74.45	72.00	72.90	76.74	73.00	72.21	73.96	73.48
C18:2	7.81	9.03	8.07	10.45	9.48	7.43	9.98	10.00	9.50	9.87
C20:0	0.39	0.40	0.38	0.38	0.37	0.28	0.26	0.25	0.25	0.21
C18:3	0.66	0.62	0.65	0.50	0.56	0.57	0.47	0.47	0.48	0.41
C20:1	0.36	0.35	0.32	0.33	0.34	0.33	0.32	0.33	0.33	0.34
C22:0	0.13	0.12	0.12	0.13	0.13	0.08	0.10	0.08	0.10	0.09
C24:0	0.07	0.07	0.05	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02
C18:1 / C18:2	9.60	8.14	9.23	6.89	7.70	10.33	7.33	7.23	7.80	7.45

Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde Türkiye'nin birçok farklı bölgesine ait natürel sızma zeytinyağları toplandığı ve kapsamlı analizlerinin gerçekleştirildiği görülmüştür. Bazı çalışmalarda yağların doymuşluk/doymamışlık oranları ve oksidasyonu seviyeleri de incelenmiştir. Bu çalışmada ise Türkiye'nin farklı bölgelerini temsil eden ve özellikle piyasada son kullanıcıların hizmetine sunulmuş natürel sızma zeytinyağları temin edilerek fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmamız kapsamında yağ asit kompozisyonları ayrıntılı şekilde incelenmiş ve ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışmada kullanılan zeytinyağı örnekleri, doğrudan tüketicilerin temin edebileceği yerel üreticilerden temin edilen zeytinyağları olması hasebiyle bugüne kadar yapılan çalışmalardan ayrılmakta ve sahip olduğu farklı ve yeni bilgilerle literatüre önemli katkılar sağlaması beklenmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

Deneysel çalışmalarda analizi yapılan ve yerel üreticilerden 2018 yılı Ağustos ayında satın alınan 10 adet farklı marka EVOO numunelerine ait bölge bilgileri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Kullanılan Numuneler

Numune Adı	Bölgesi
EVOO-1	Ayvalık
EVOO-2	Ayvalık
EVOO-3	Mudanya
EVOO-4	Mudanya
EVOO-5	Mudanya
EVOO-6	Gemlik
EVOO-7	Gemlik
EVOO-8	Edremit
EVOO-9	Tire
EVOO-10	Mudanya

3.2. Çözücüler ve Kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm çözücüler ve kimyasallar ilgili metoda göre kromatografik veya analitik saflıkta olup başlıca Fluka, Merck, Sigma-Aldrich, LabScan ve Supelco markalarından temin edilmiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3. 2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözücüler

Analiz Adı	**Kullanılan Kimyasallar**
Fiziksel Analizler	Toluen
	Ultra Saf Su
	Etanol
	Dietileter
	Sodyumhidroksit
	Fenolftalein
	Karbontetraklorür
	Civa(II)asetat
	Wijs reaktifi
	Potasyumiyodür
FFA, Sabunlaşma ve İyot Sayısı Analizleri	Sodyumtiyosülfat
	Nişasta
	Kloroform
	Asetikasit
	Potasyumhidroksit
	Dietileter
	Ultra saf su
	Kloroform
	Potasyumhidroksit
	Hekzan
	Metanol
Yağ asidi kompozisyonu analizi	37 yağ asidi standardı
	Hidrojen gazı
	Kuru hava
	Helyum gazı

3.3. Enstrümantal Cihazlar

Deneylerde kullanılan tüm enstrümental cihazlar Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3. 3. Kullanılan Cihazlar

Cihaz Adı	**Marka-Model**
Santrifüj Cihazı	Mse-Mistral2000
Karıştırıcı	IsoLab
Vorteks	IsoLab
Ultra saf su cihazı	Tka-GenPure
Etüv	Mido-2/AL
Hassas Terazi	Gec-Avery
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Ika-Rct Classic
Mantolu Isıtıcı	LabHeat
Ultrasonik Banyo	Kudos
Döner Buharlaştırıcı	Buchi-Rotavapor R210
Refraktometre	Atago
Gaz Kromatografisi Cihazı	Agilent

3.4. Nem ve Uçucu Madde Miktarı Tayini

EVOO numunelerinin nem miktarı tayini Analitik kimya derneği (AOAC)'ne ait resmi metoda göre (AOAC 1990) yapılmıştır. Buna göre, hassasiyetle tartılmış yağ numunesi, 105ºC'ye getirilmiş etüvde 3 saat tutulmuştur. Ardından desikatöre alınıp soğutularak bir daha tartılmış ve Denklem 3.1'e göre nem miktarı hesaplanmıştır.

$$\%\text{Nem} = \frac{A-B}{m} x100 \qquad (3.1)$$

A: Numunenin etüvden önceki g cinsinden ağırlığı

B: Numunenin etüvden sonraki g cinsinden ağırlığı

m: Numune g cinsinden miktarı

3.5. Bağıl Yoğunluk Tayini

EVOO numunelerinin bağıl yoğunluk değerleri piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılacak olan piknometre iyice temizlenerek etüve koymadan iyice kurutulmuş ve darası alınmıştır. 18°C de ultra saf su ile hava kabarcığı bulundurmayacak şekilde doldurulmuş ve kapağı kapatılmıştır. Ardından piknometre su banyosuna daldırılmış ve 30 dakikada sıcaklığının 20°C'ye gelmesi için beklenmiştir. Ardından su banyosundan çıkarılıp tamamen kurutulduktan sonra tartılmıştır. Her bir tartımdan sonra piknometre boşaltılarak kurutulmuştur. Ardından yoğunluğu ölçülecek numune ile hava kabarcığı olmayacak şekilde doldurulup kapağı kapatılmış ve 20°C'lik su banyosuna daldırılarak 30 dk bekletilmiştir. 3 kez tekrarlanan ölçümlerden elde edilen değerler

Denklem 3.2'ye göre değerlendirilmiş ve EVOO numunelerinin bağıl yoğunlukları hesaplanmıştır (Kıvrak 2019).

$$\text{Bağıl Yoğunluk: } \frac{(m-a)}{(m1-a)} \qquad (3.2)$$

m: Yağ ile doldurulmuş piknometrenin g cinsinden ağırlığı,
m_1: Su ile doldurulmuş piknometrenin g cinsinden ağırlığı,
a: Piknometre darası

3.6. Kırılma İndisi Tayini

Eser miktardaki safsızlıkların giderilmesi için zeytinyağları filtre kağıdından süzülmüştür ve numuneler tamamen nemsiz hale getirilmiştir. Deneyin esnasında refraktometrenin sıcaklığı 20°C civarında tutulmuştur. Cihazın prizması üzerine iki damla zeytinyağı damlatılıp kapağı kapatılmış ve üç okuma yapılarak bulunan indislerin ortalaması alınmıştır (Kıvrak 2019).

3.7. Serbest Yağ Asidi Tayini

EVOO numunelerinin FFA miktarlarının tayini, AOCS'ye ait Ca 5a-40 numaralı standart metoda göre (AOCS 2017) yapılmıştır. Metoda göre 1 g numune yüksek hassasiyetle tartılarak, 20 mL %50/50 (V/V) etanol/dietileter içeren erlende çözülmüştür. Sonrasında etanolde hazırlanmış 0.05 N ayarlı NaOH çözeltisi ile ve fenolftalein indikatörü ile dönüm noktasına kadar titrasyon yapılmıştır. Titrasyonda belirlenen sarfiyat ile numunedeki FFA miktarı, kütlece %oleik asit cinsinden Denklem 3.3'e göre hesaplanmıştır.

$$\%\text{FFA: } \frac{NxVxFA}{mx10} \qquad (3.3)$$

N: Ayarlı NaOH'ın normalitesi
V: Sarfiyat
FA: Oleik asit formül ağırlığı
m: Numunenin g cinsinden ağırlığı

3.8. Sabunlaşma Sayısının Tayini

1 g yağın sabunlaştırılabilmesi için gerekli KOH'in mg miktarına sabunlaşma sayısı (SV) denir. Bu işlem ile numunelerde bulunan serbest yağ asitleri ve trigliserit formunda olan yağ asitleri potasyum tuzları haline getirilecektir. Sabunlaşma sayısı, tüm yağ asitlerinin toplam miktarını bize vermiştir. Sabunlaşma sayısı AOCS'nin Cd 3-25 standart metoduna göre (AOCS 2017) yapılmıştır. 1 g yağ 250 mL'lik bir balona tartılmış ve üzerine 25 mL ayarlı 0.5 N etanollü KOH çözeltisi ilave edilmiştir. Geri soğutucuda kaynama taşı ile ısıtılarak 1 saat kaynatılmıştır. Soğuduktan sonra ayarlı 0.5 N H_2SO_4 çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı şartlar altında kör denemeler de yapılmıştır. Analiz 2 kez daha tekrar edildikten sonra hesaplamalar yapılmış ve sabunlaşma sayısı Denklem 3.4'e göre belirlenmiştir.

$$SV: \frac{(V2-V1)}{m} x28.05 \qquad (3.4)$$

V_2: Kör denemede harcanan titrasyon sarfiyatı

V_1: Numunede harcanan titrasyon sarfiyatı

m: Numunenin g cinsinden ağırlığı

3.9. İyot Sayısının Tayini

İyot sayısı (IV), 100 g yağın absorbe edebileceği iyodun g olarak miktarı olarak tanımlanmakta ve yağların doymamışlık miktarının bir ölçütü olarak kullanılmaktadır. AOCS'ye ait Cd 1-25 numaralı standart metoda göre (AOCS 2017) EVOO numunelerinin iyot sayıları tespit edilmiştir. Metoda göre 0.2 g numune hassasiyetle tartılmış ve üzerine 10 mL %5 $Hg(CH_3COO)_2$, 15 mL CCl_4 ve 25 mL Wijs çözeltisi ilave edilmiştir. Sonrasında 3 dk karanlıkta tutulduktan sonra 1.990 g KI eklenmiştir. Homojenize edilmesinin ardından 100 mL ultra saf su eklenmiş ve 0.1 N $Na_2S_2O_3$ ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Şahit deneme de yapılarak, Denklem 3.5'e göre IV hesaplanmıştır.

$$IV: \frac{Nx(V2-V1)x12.7}{m} \qquad (3.5)$$

N: $Na_2S_2O_3$'in normalitesi

V_2: Numuneye harcanan sarfiyat

V_1: Şahit analizde harcanan sarfiyatı

m: Numunenin g cinsinden ağırlığı

3.10. Yağ Asidi Kompozisyonunun Gaz Kromatografisi İle Tayini

3.10.1. Numunelerin hazırlanması

Trigliserit yapısında bulunan ve uçucu özellikte olmayan yağ asitleri, EC'nin 14105 nolu metoduna göre (EC 2011) esterleştirme ön işlemine tabi tutulmuş ve gaz kromatografisi ile analiz edilebilecek formlarına dönüştürülmüştür. Uygun ve temiz bir tüpe analizi yapılacak EVOO numunesinden yaklaşık 0.10 g tartılmış ve üzerine 0.1 mL 2 N metanolde hazırlanmış KOH çözeltisi eklenmiştir. Potasyum tuzu formuna geçen yağ asitleri metil esterlerini vermek üzere metanolle birleşmiştir.

Karışım üzerine 10 mL hekzan ilave edilerek 35 dk çalkalanmış santrifüj cihazı ile 2500 devir/dk'da santrifüjlenmiş ve esterleşmemiş türlerin ayrılması sağlanmıştır. Esterleşen fraksiyon başka bir tüpe alınarak 0.5 g Na_2SO_4 ilavesi ile kurutulmuştur. Esterleşen fraksiyon santrifüj cihazı kullanılarak 2500 devir/dk'da santrifüjlenmiş ve Na_2SO_4'den ayrılması sağlanmıştır. Yağ asidi metil esterleri türlerini ihtiva eden kısım, politetrafloroetilen şırınga filtreden geçirilmiş ve kapaklı cam kromatografi viallerine aktarılarak analize hazır hale getirilmiştir.

3.10.2. Kromatografik şartlar

Metil esteri türevleri halinde olan EVOO numunelerinin yağ asidi kompozisyonları, FID dedektörü olan Agilent (California (CA) 7890, Amerika Birleşik Devletleri (ABD)) gaz kromatografi cihazında tespit edilmiştir. Chemstation (CA, ABD) yazılımı kullanılarak gaz kromatografisi cihazı kontrol edilmiş ve kromatogramlar çalışılmıştır. EVOO numunelerinin yağ asidi kompozisyonları HKara metodu kullanılarak (Kara 2008) gerçekleştirilmiştir. İlgili metodun kromatografik parametreleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3. 4. EVOO numunelerinin yağ asit kompozisyonlarının tayini için kullanılan kromatografik şartlar (Kara 2008)

Sabit Faz (Kolon)	Agilent HP-88 (100m, 0.25mm, 0.25 μm) (%88 siyanopropil)-metilarilpolisiloksan		
Hareketli Faz	He		
Hareketli Faz Akış Hızı (mL/dk)	1.3		
Dedeksiyon	FID Sıcaklık: 250 °C, Kuru hava: 300 mL/dk, Hidrojen: 30 mL/dk, Make up (He): 10 mL/dk		
Analiz Süresi (dk)	59.50		
Split	Splitless		
Enjeksiyon Miktarı (μL)	1		
Enjeksiyon Bloğu Sıcaklığı (°C)	280		
Kolon Fırını Sıcaklığı	°C/dk	°C	dk
		50	2
	4	240	10

3.10.3. Metodun kalibrasyonu

Yağ asitlerinin kompozisyonlarının tespit edilmesi ve analizlerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi amacıyla 37 tane metil esteri-yağ asidi içeren FAME37 standart karışımı alınmış ve Çizelge 3.4'teki parametreler kullanılarak gaz kromatografi cihazına verilmiştir. Analiz sonucunda 37 standart metil esterinin çıkış süreleri belirlenerek ilgili metodun kalibrasyonu gerçekleştirilmiş ve piklerin altında kalan alanları kullanılarak, yağ asidi yüzdeleri hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Nem ve Uçucu Madde Miktarı Tayini

Çalışma kapsamında temin edilen EVOO numunelerinin nem ve uçucu madde tayinleri gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. EVOO numunelerinin nem ve uçucu madde miktarı değerleri

Numune Adı	Nem ve uçucu madde miktarı (%m/m)
EVOO-1	0.31 ± 0.01
EVOO-2	0.58 ± 0.01
EVOO-3	0.36 ± 0.01
EVOO-4	0.30 ± 0.01
EVOO-5	0.27 ± 0.01
EVOO-6	0.22 ± 0.01
EVOO-7	0.26 ± 0.01
EVOO-8	0.38 ± 0.01
EVOO-9	0.40 ± 0.01
EVOO-10	0.20 ± 0.01

%m/m: Ağırlıkça yüzde

TSE ve COI, EVOO'ların nem ve uçucu madde miktarlarının ağırlıkça en çok % 0.20 olması gerektiğini belirtmişlerdir (TSE 2004, COI 2015). Çizelge 4.1'de verilen değerler incelendiğinde EVOO-10 hariç tüm EVOO numunelerinin belirlenen standart değerin üstünde nem ve/veya uçucu madde miktarı değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Tüm numunelerin nem ve uçucu madde miktarları 0.20-0.58 aralığında tespit edilmiş ve ortalamaları 0.33 olarak bulunmuştur. Numunelerin 9 tanesi standart değer olan % 0.20'nin altında kalmıştır. Tespit edilen bu olumsuz sonucun zeytinyağlarının saklanması esnasında nemden korunamadığından ya da üretimden analize kadar geçen sürede nem almış olabileceğinden ileri geldiği düşünülmektedir.

4.2. Bağıl Yoğunluk Tayini

Çalışma kapsamında temin edilen EVOO numunelerinin bağıl yoğunluk tayinleri gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. EVOO numunelerinin bağıl yoğunluk değerleri

Numune Adı	Bağıl Yoğunluk Değerleri (20 °C/°C)
EVOO-1	0.908 ± 0.003
EVOO-2	0.907 ± 0.003
EVOO-3	0.907 ± 0.003
EVOO-4	0.906 ± 0.003
EVOO-5	0.906 ± 0.003
EVOO-6	0.906 ± 0.003
EVOO-7	0.907 ± 0.003
EVOO-8	0.907 ± 0.003
EVOO-9	0.907 ± 0.003
EVOO-10	0.906 ± 0.003

TSE ve COI, EVOO'ların bağıl yoğunluklarının 20°C'de 0.910-0.916 arasında olması gerektiğini belirtmektedir (TSE 2004, COI 2015). Çizelge 4.2'de verilen değerler incelendiğinde tüm EVOO numunelerinin belirlenen standart aralıkların altında bağıl yoğunluk değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Tüm numunelerin bağıl yoğunluk miktarları 0.906-0.908 aralığında tespit edilmiş ve ortalamaları 0.907 olarak bulunmuştur. Numunelerin hepsi standart aralık olan 0.910-0.916'nın dışında kalmıştır. Tespit edilen bu durumun EVOO numunelerinin ihtiva ettiği fazla nemden ileri geldiği düşünülmektedir. Başlık 4.1'deki nem değerleri hesaba katılarak EVOO numunelerinin nemsiz bağıl yoğunluk değerleri tekrar hesap edilerek Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4. 3. EVOO numunelerinin bağıl yoğunluk değerleri (nemsiz)

Numune Adı	Bağıl Yoğunluk Değerleri (20 °C/°C)
EVOO-1	0.912 ± 0.003
EVOO-2	0.911 ± 0.003
EVOO-3	0.911 ± 0.003
EVOO-4	0.910 ± 0.003
EVOO-5	0.910 ± 0.003
EVOO-6	0.910 ± 0.003
EVOO-7	0.911 ± 0.003
EVOO-8	0.911 ± 0.003
EVOO-9	0.911 ± 0.003
EVOO-10	0.910 ± 0.003

Çizelge 4.3 incelendiğinde tüm EVOO numunelerinin belirlenen standart aralıklarda bağıl yoğunluk değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

4.3. Kırılma İndisi Tayini

Çalışma kapsamında temin edilen EVOO numunelerinin kırılma indisi tayinleri gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4. 4. EVOO numunelerinin kırılma indisi değerleri

Numune Adı	Kırılma İndisi Değerleri (20°C)
EVOO-1	1.4680 ± 0.0002
EVOO-2	1.4677 ± 0.0001
EVOO-3	1.4677 ± 0.0000
EVOO-4	1.4677 ± 0.0000
EVOO-5	1.4677 ± 0.0000
EVOO-6	1.4677± 0.0001
EVOO-7	1.4677 ± 0.0001
EVOO-8	1.4677 ± 0.0001
EVOO-9	1.4677 ± 0.0001
EVOO-10	1.4677 ± 0.0001

EVOO'ların kırılma indislerinin TSE'ye göre (TSE 2004) 20°C'de 1.4677-1.4700 arasında; COI'ya göre (COI 2015) ise 20°C'de 1.4677-1.4705 olması gerekmektedir. Kırılma indisi her yenilebilir yağ için ayırt edici bir özelliktir ve belli bir değer aralığında olmalıdır. Çizelge 4.4'te verilen değerler incelendiğinde tüm EVOO numunelerinin belirlenen standart aralıklarda kırılma indisi değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

4.4. Serbest Yağ Asidi Tayini

Standart titrasyon metoduna göre EVOO numunelerinin %FFA miktarı analiz edilmiş ve %oleik asit olarak bulunarak standart sapmaları (SD) ile Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4. 5. EVOO numunelerinin %FFA miktarları

Numune Adı	%FFA Miktarı ± SD (Oleik asit cinsinden)
EVOO-1	0.82 ± 0.01
EVOO-2	0.67 ± 0.01
EVOO-3	0.64 ± 0.01
EVOO-4	0.58 ± 0.01
EVOO-5	0.65 ± 0.01
EVOO-6	0.63 ± 0.01
EVOO-7	0.95 ± 0.01
EVOO-8	0.78 ± 0.01
EVOO-9	0.62 ± 0.01
EVOO-10	0.56 ± 0.01

COI'ye göre herhangi bir soğuk pres zeytinyağının, EVOO olarak nitelendirilebilmesi için %FFA oranının %0,80'e eşit ya da düşük olması gerekmektedir (COI 2015). TSE'ye göre ise %FFA oranının %1.00'a eşit ya da düşük olması gerekmektedir (TSE 2004). Çizelge 4.5 incelendiğinde ticari olarak EVOO etiketi ile satılan bu zeytinyağlarından bazılarının %0.8'den büyük FFA oranlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Tüm numunelerin FFA miktarları 0.56-0.95 aralığında tespit edilmiş ve ortalamaları 0.69 olarak bulunmuştur. Numunelerin 2 tanesi COI standart değeri olan % 0.80'nin altında kalmış; TSE'ye göre ise hepsi uygun çıkmıştır. En yüksek FFA oranına EVOO-7 (0.95 ± 0.01) numunesinde rastlanmıştır.

4.5. Sabunlaşma Sayısının Tayini

EVOO numunelerinin SV miktarı, standart metoda göre (AOCS 2017) gerçekleştirilmiş ve SD değerleri ile Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4. 6. EVOO numunelerinin SV miktarları

Numune Adı	SV Miktarı ± SD
EVOO-1	197.68 ± 0.45
EVOO-2	179.34 ± 0.64
EVOO-3	183.17 ± 0.98
EVOO-4	188.73 ± 0.34
EVOO-5	161.38 ± 0.29
EVOO-6	189.58 ± 0.44
EVOO-7	182.66 ± 0.52
EVOO-8	200.46 ± 0.57
EVOO-9	192.83 ± 0.55
EVOO-10	189.73 ± 0.52

SV yağın saflığını ve cinsini saptamak için kullanılmaktadır. COI ve TSE'ye göre göre (TSE 2004, COI 2015) herhangi bir EVOO numunesinin SV değerinin 184-196 aralığında olması gerekmektedir. Çizelge 4.6 incelendiğinde ticari olarak EVOO etiketi ile satılan bu zeytinyağlarından bazılarının bu aralıkların dışında SV değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Tüm numunelerin SV değerleri 161.38-200.46 aralığında tespit edilmiş ve ortalamaları 186.56 olarak bulunmuştur. Numunelerin 4 tanesi standart aralık olan 184-196'nın dışında kalmıştır. En düşük SV değerine EVOO-5'de (161.38 ± 0.29); en yüksek SV değerine ise EVOO-8 (200.46 ± 0.57) numunesinde rastlanmıştır.

4.6. İyot Sayısının Tayini

EVOO numunelerinin IV miktarı, standart metoda göre (AOCS 2017) gerçekleştirilmiş ve SD değerleri ile Çizelge 4.7'de verilmiştir.

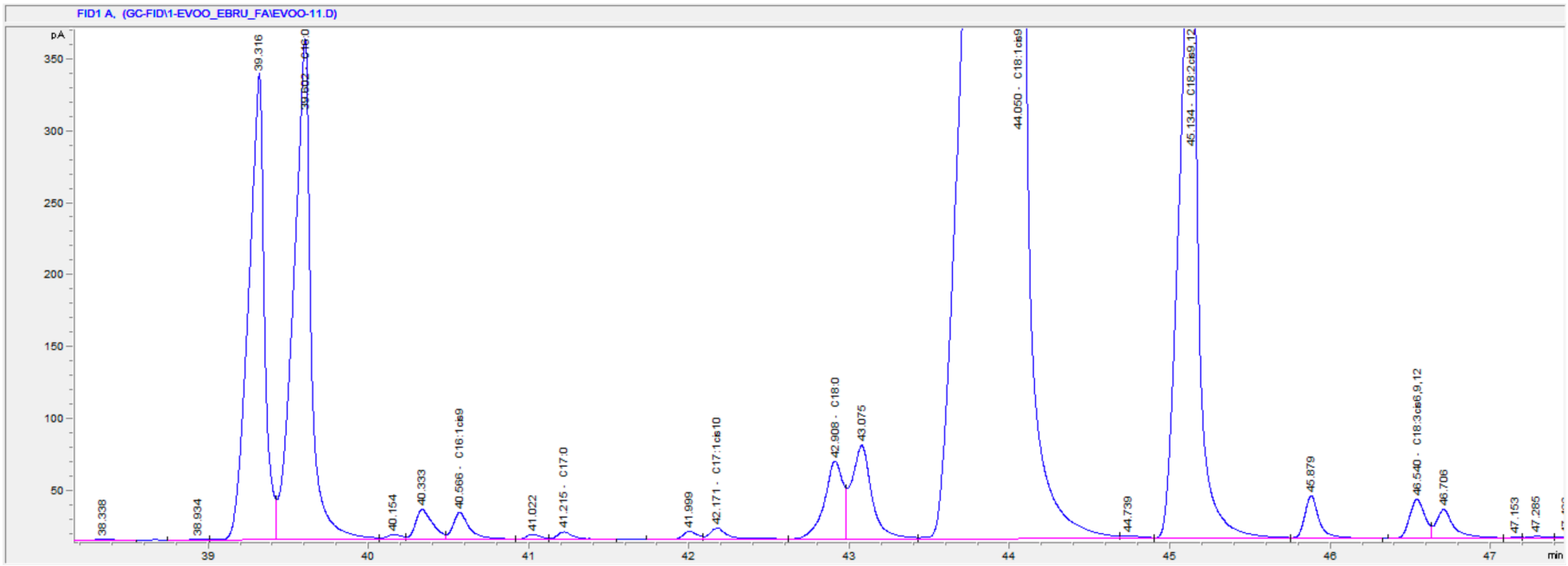
Çizelge 4. 7. EVOO numunelerinin IV miktarları

Numune Adı	IV Miktarı ± SD
EVOO-1	79.08 ± 0.91
EVOO-2	66.04 ± 0.75
EVOO-3	64.64 ± 0.55
EVOO-4	74.70 ± 1.79
EVOO-5	78.42 ± 1.51
EVOO-6	73.83 ± 2.18
EVOO-7	68.64 ± 0.99
EVOO-8	71.58 ± 1.08
EVOO-9	75.86 ± 1.62
EVOO-10	76.20 ± 0.72

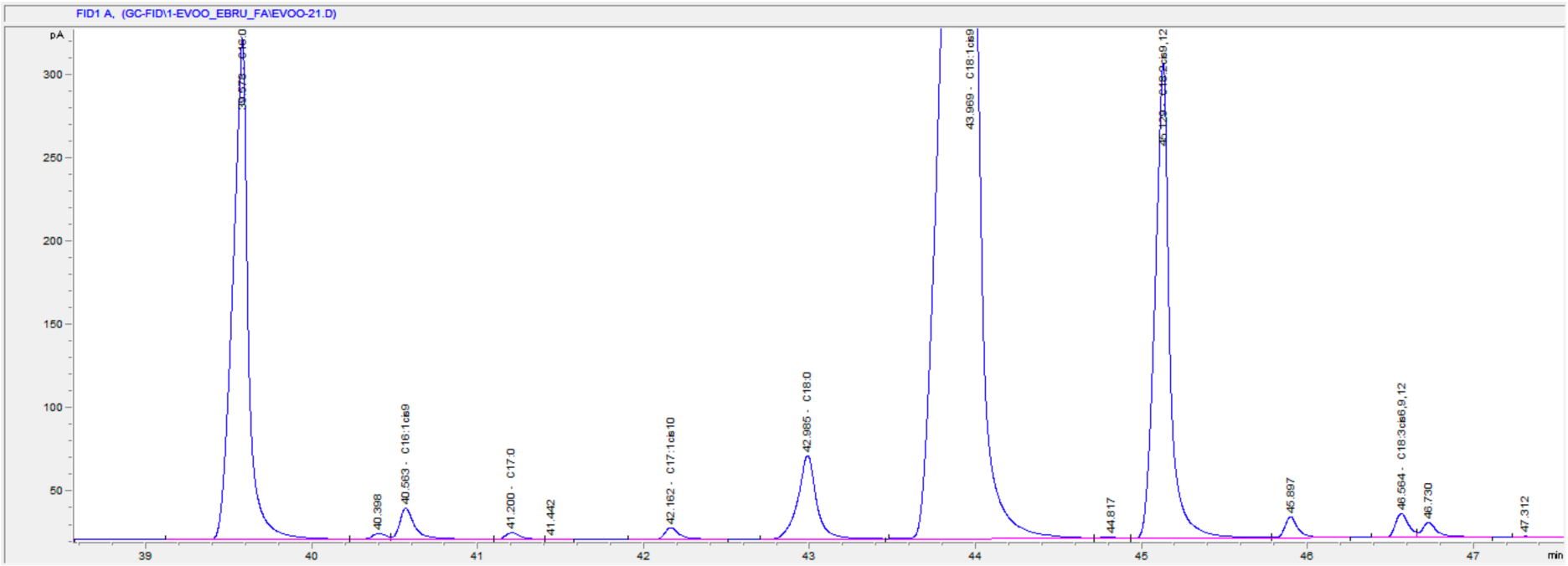
IV yağların doymamışlık derecelerinin bir ölçütüdür. IV değeri ne kadar büyükse yağ da o denli doymamışlığa sahiptir. COI'ya göre (COI 2015) herhangi bir EVOO numunesinin IV değerinin 75-94 aralığında olması gerekmektedir. TSE'ye göre (TSE 2004) ise 78-88 aralığında olması gerekmektedir. Çizelge 4.7 incelendiğinde ticari olarak EVOO etiketi ile satılan bu zeytinyağlarından bazılarının bu aralıkların dışında IV değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Tüm numunelerin IV değerleri 64.64-79.08 aralığında tespit edilmiş ve ortalamaları 72.90 olarak bulunmuştur. Numunelerin 6 tanesi standart aralık olan 75-94'ün dışında kalmıştır. En düşük IV değerine EVOO-3'te (64.64 ± 0.55); en yüksek IV değerine ise EVOO-1 (79.08 ± 0.91)numunesinde rastlanmıştır.

4.7. Yağ Asidi Kompozisyonunun Gaz Kromatografisi İle Tayini

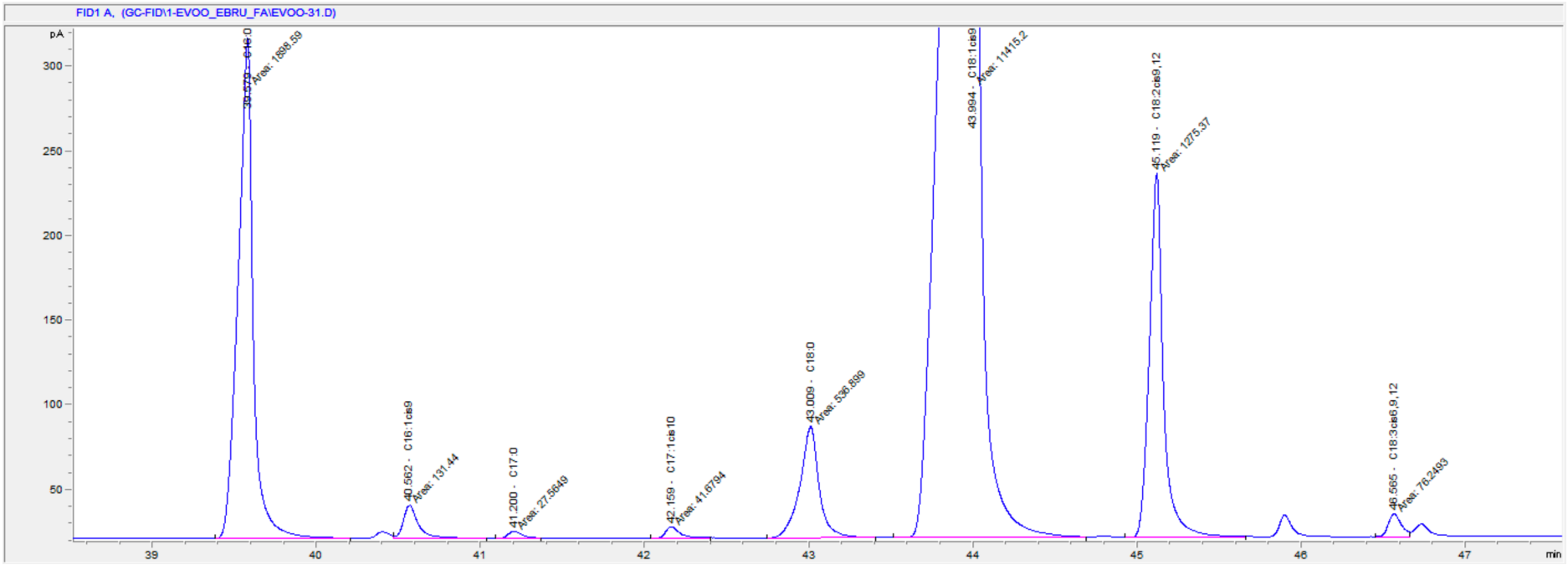
Çalışma kapsamında temin edilmiş olan EVOO numuneleri ilk önce metil esteri türevlerine çevrilmiş ve ardından gaz kromatografisi sistemi ile tayin edilmiştir. Yağ asidi kompozisyonu analizi yapılan 10 adet EVOO numunesinin kromatogramları Şekil 4.1-4.10 ile verilmiştir. İlgili analizlerde 38-48 dk aralığında çıkan C16:0, C16:1, C17:0, C17:1, C18:0, C18:1, C18:2 ve C18:3 yağ asitlerinin oranları hesaplanmış ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.



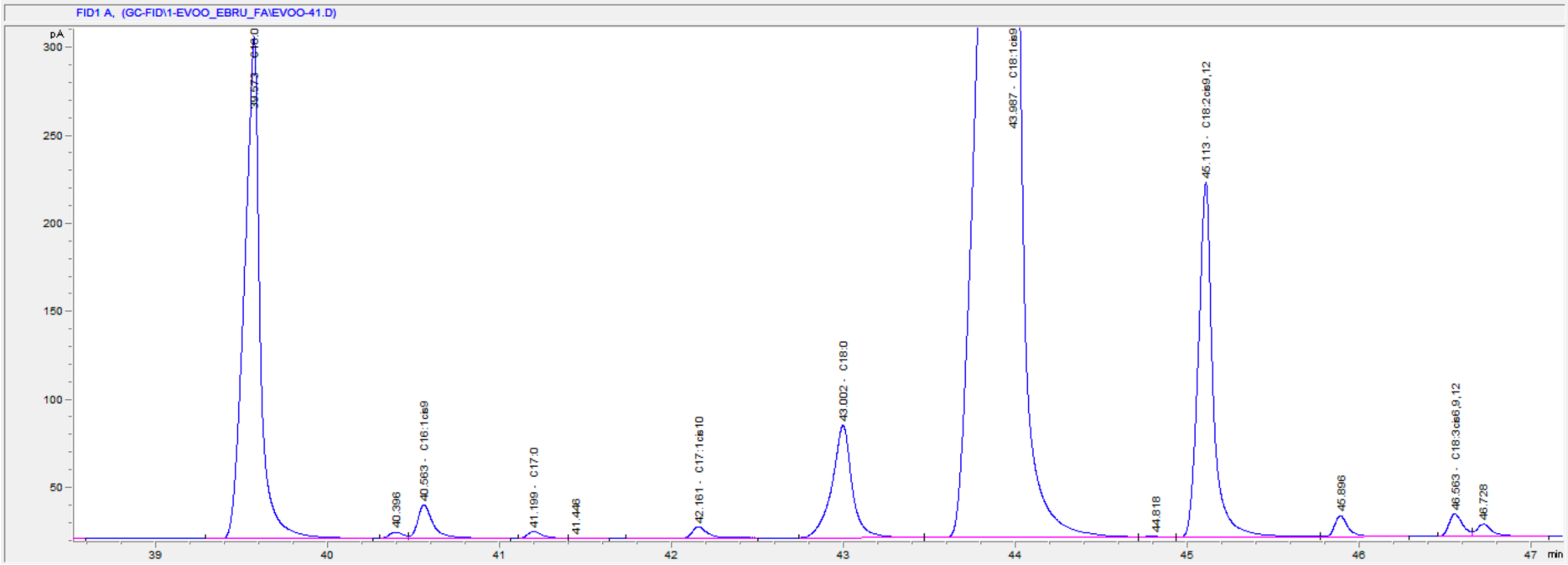
Şekil 4. 1. EVOO-1 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



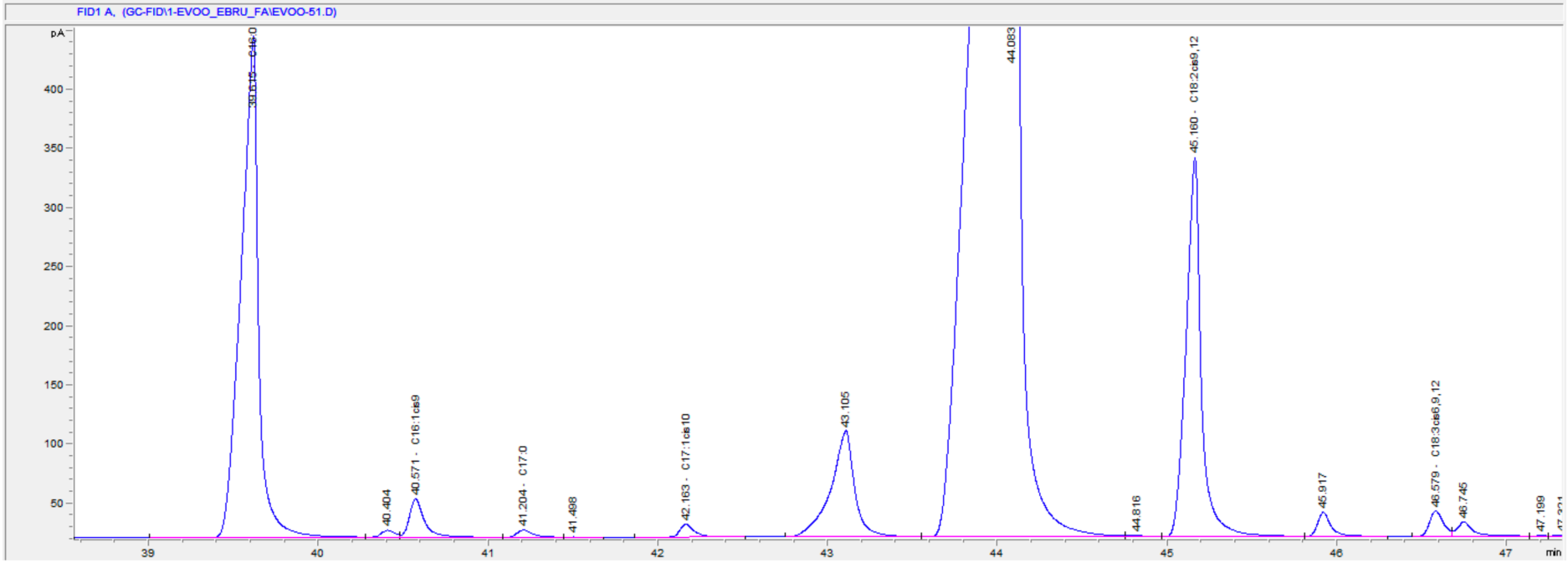
Şekil 4. 2. EVOO-2 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



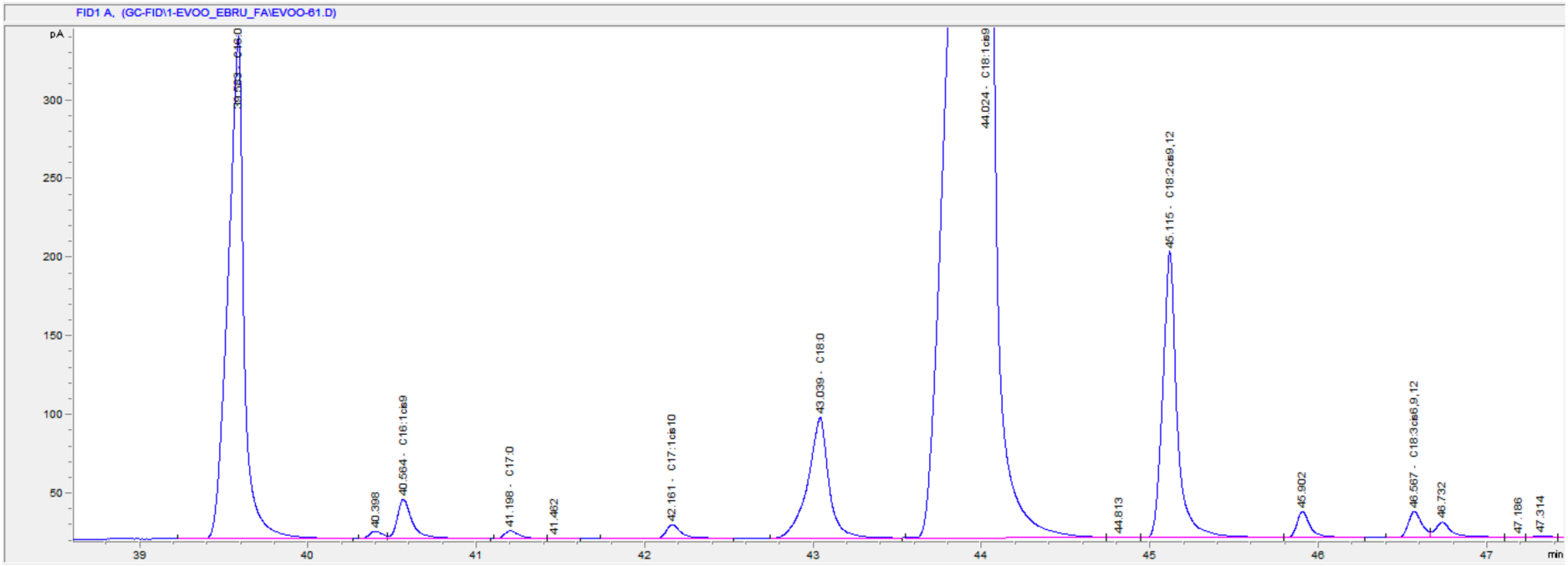
Şekil 4. 3. EVOO-3 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



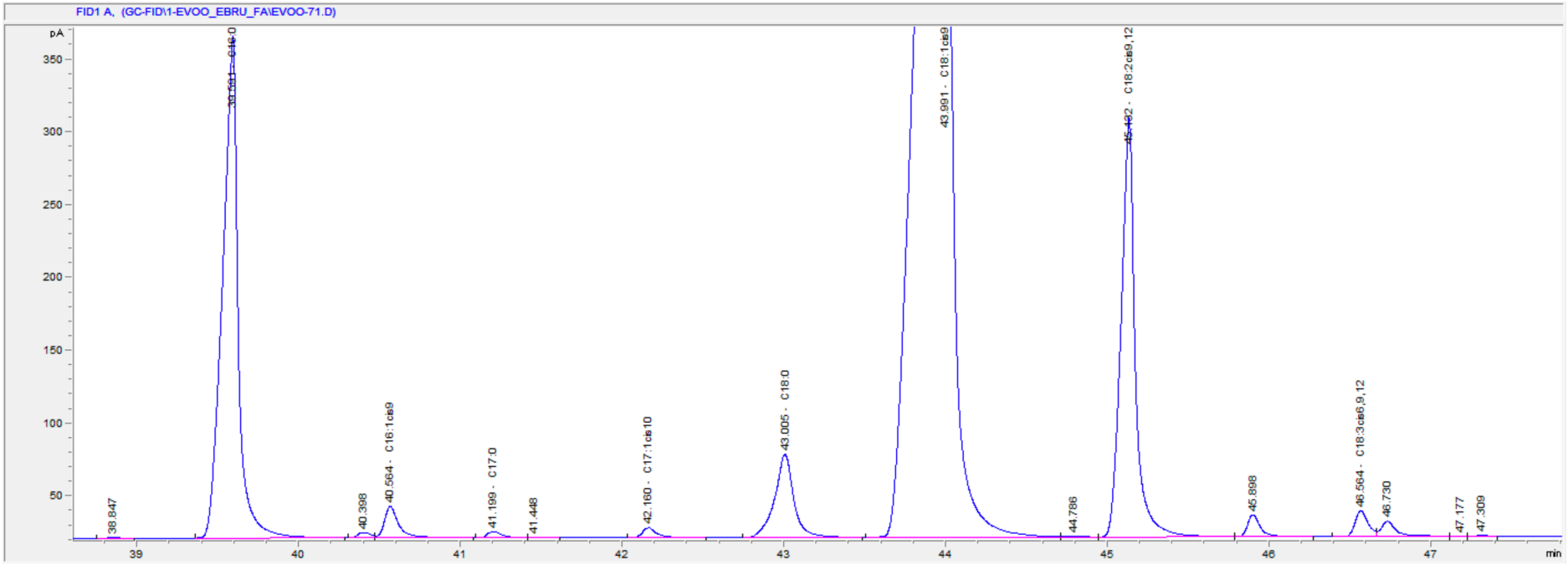
Şekil 4. 4. EVOO-4 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



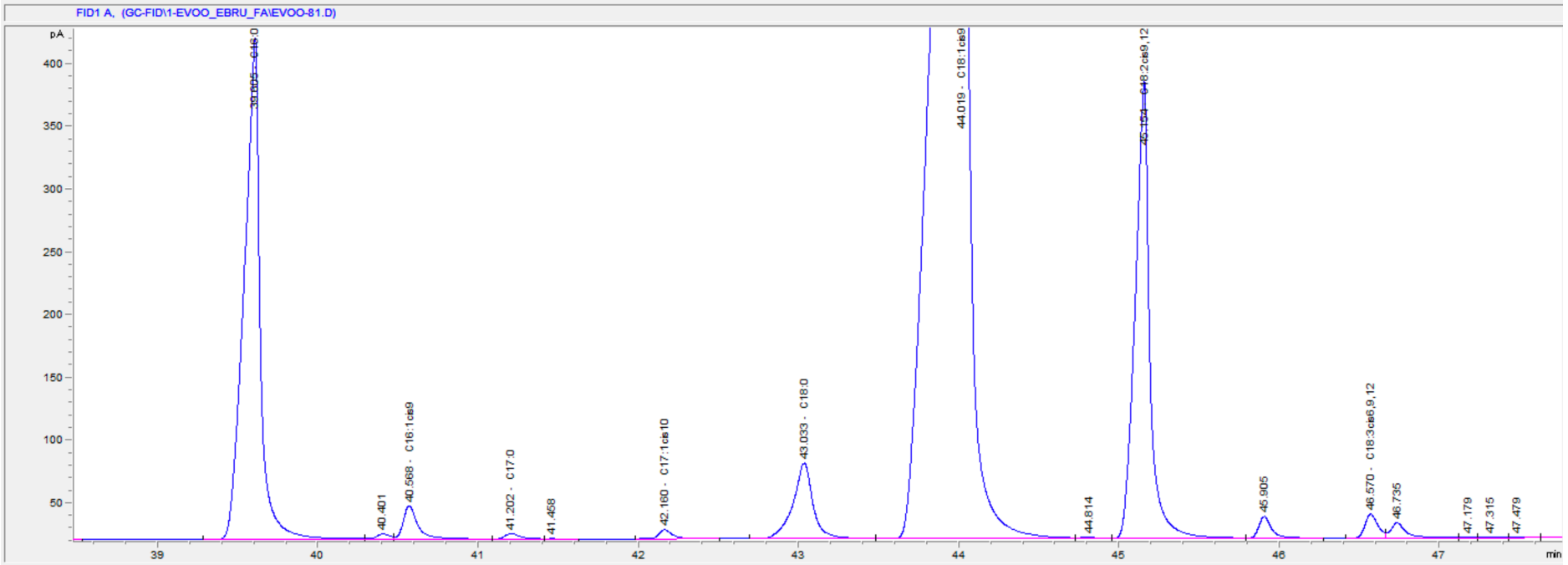
Şekil 4. 5. EVOO-5 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



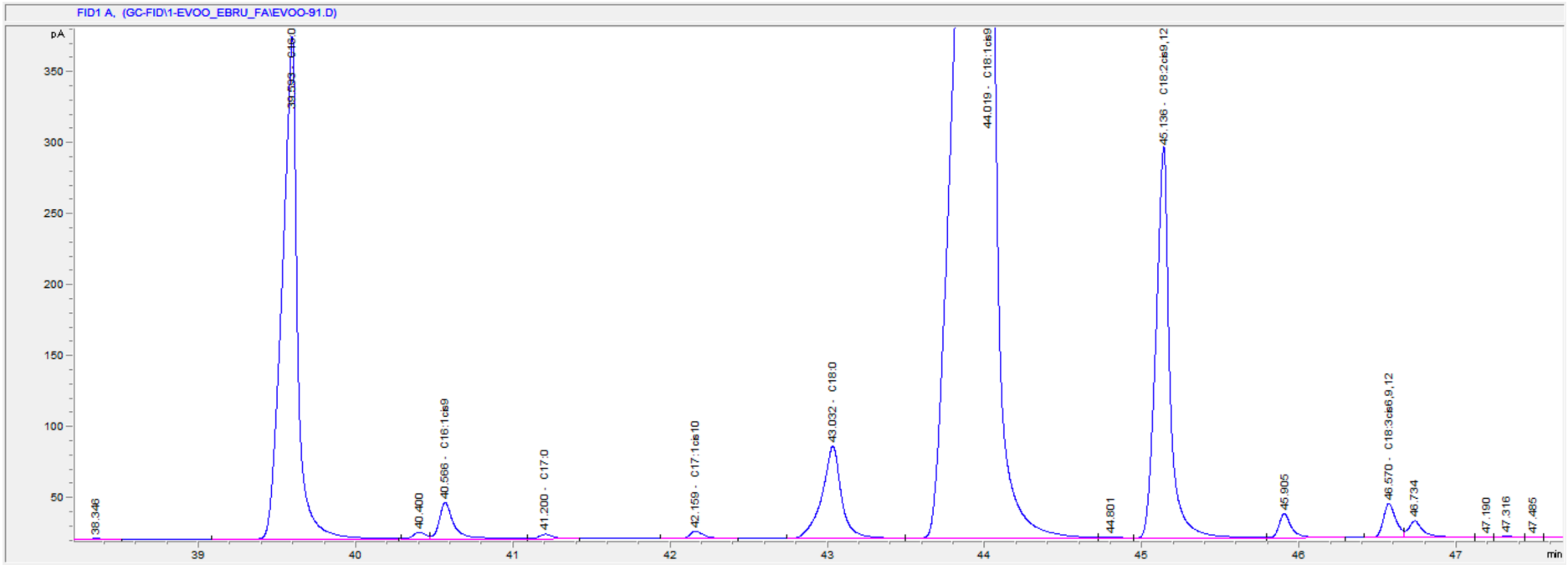
Şekil 4. 6. EVOO-6 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



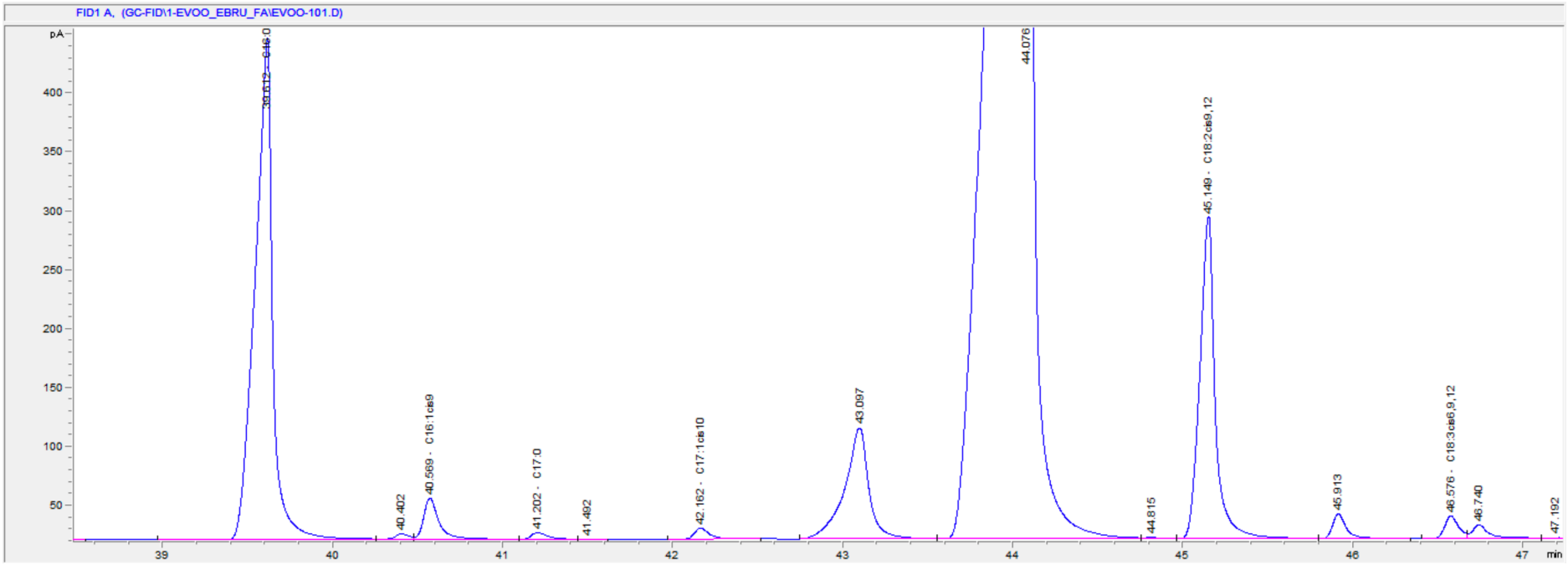
Şekil 4. 7. EVOO-7 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



Şekil 4. 8. EVOO-8 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



Şekil 4. 9. EVOO-9 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram



Şekil 4. 10. EVOO-10 numunesine ait yağ asit kompozisyonunu gösteren kromatogram

Çizelge 4. 8. EVOO numunelerinin ve TSE yağ asidi kompozisyonları oranları[a]

Numune	C16:0	C16:1	C17:0	C17:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	SFA	MUFA	PUFA	PUFA/SFA	C18:1 / C18:2
EVOO-1	13.12 ± 0.01	0.66 ± 0.04	0.17 ± 0.01	0.24 ± 0.00	2.94 ± 0.03	70.02 ± 0.45	10.16 ± 0.07	0.52 ± 0.03	16.22	70.92	10.68	0.66	6.89
EVOO-2	13.34 ± 0.04	0.80 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.29 ± 0.01	2.68 ± 0.01	68.35 ± 0.03	12.03 ± 0.01	0.55 ± 0.01	16.18	69.44	12.58	0.78	5.68
EVOO-3	12.06 ± 0.03	0.78 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.25 ± 0.00	3.41 ± 0.02	72.99 ± 0.19	8.13 ± 0.03	0.48 ± 0.00	15.62	74.02	8.61	0.55	8.97
EVOO-4	12.05 ± 0.02	0.80 ± 0.01	0.15 ± 0.00	0.26 ± 0.01	3.43 ± 0.01	73.23 ± 0.01	7.93 ± 0.01	0.48 ± 0.00	15.63	74.29	8.41	0.54	9.23
EVOO-5	12.10 ± 0.04	0.81 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.25 ± 0.00	3.42 ± 0.02	73.13 ± 0.21	7.91 ± 0.01	0.47 ± 0.00	15.68	74.19	8.38	0.53	9.25
EVOO-6	11.51 ± 0.09	0.86 ± 0.00	0.16 ± 0.01	0.28 ± 0.01	3.58 ± 0.04	75.20 ± 0.23	5.91 ± 0.06	0.50 ± 0.00	15.25	76.34	6.41	0.42	12.72
EVOO-7	13.90 ± 0.06	0.81 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.24 ± 0.01	2.80 ± 0.00	69.29 ± 0.04	10.57 ± 0.02	0.59 ± 0.00	16.85	70.34	11.16	0.66	6.56
EVOO-8	14.20 ± 0.03	0.85 ± 0.01	0.14 ± 0.00	0.22 ± 0.00	2.64 ± 0.01	68.09 ± 0.04	11.71 ± 0.01	0.53 ± 0.01	16.97	69.16	12.24	0.72	5.81
EVOO-9	12.77 ± 0.04	0.84 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.16 ± 0.00	2.97 ± 0.01	71.69 ± 0.04	9.04 ± 0.01	0.71 ± 0.00	15.84	72.70	9.75	0.62	7.93
EVOO-10	12.57 ± 0.10	0.90 ± 0.02	0.15 ± 0.00	0.23 ± 0.01	3.74 ± 0.03	73.04 ± 0.11	6.97 ± 0.02	0.43 ± 0.00	16.46	74.18	7.40	0.45	10.48
TSE	7.50-20.00	0.30-3.50	≤ 0.30	≤ 0.30	0.50-5.00	55.00-83.00	3.50-21.00	≤ 0.90					

[a]Değerler üç ölçümün ortalamasıdır, SFA: Doymuş yağ asidi, MUFA: Tekli doymamış yağ asidi, PUFA: Çoklu doymamış yağ asidi

Gaz kromatografisi çalışmalarında elde edilen kromatogramlar incelendiğinde oleik asit (C18:1)'in beklenildiği gibi en büyük miktara sahip yağ asidi olduğu görülmüştür (Çizelge 4.8). Oleik asidin ardından sırasıyla en büyük miktara sahip olanlar linoleik ve palmitik asit olmuştur.

Analizi yapılan numunelerin yağ asidi kompozisyonlarının COI ve TSE'nin (TSE 2004, COI 2015) belirlediği aralıklarda olduğu görülmüştür. Ayrıca numunelerin palmitik ve linoleik asit oranı düşükken oleik asit oranının yüksek olduğu görülmüş ve bu sonuç Boskou (Boskou 2006) tarafından da tanımlandığı üzere analiz edilen numunelerin Türkiye, İspanya, İtalya ve Yunanistan bölgelerinde yetişen zeytinyağlarından elde edildiğini göstermiştir. Oleik, linoleik ve palmitik asit oranları sırasıyla %68.09 (EVOO-8) - %75.20 (EVOO-6), %5.91 (EVOO-6) - %12.03 (EVOO-2) ve %11.51 (EVOO-6) - %14.20 (EVOO-8) olmuştur. EVOO-6 numunesinin oleik asit ve toplam tekli doymamış yağ asidi oranı (MUFA) en yüksek çıkmıştır. Oleik/linoleik asit oranı zeytinyağları için önemli bir orandır ve zeytinyağlarının oksidasyonu stabiliteleri hakkında yorum yapmaya imkan vermektedir. Bu oran ile zeytinyağının oksidasyonu seviyesi ters orantılıdır. Sonuçlar incelendiğinde EVOO-6 numunesinin en yüksek oleik/linoleik asit oranına (12.72) ve buna bağlı olarak en düşük oksidasyon değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında; ilk defa Ülkemiz yerel üreticilerinden doğrudan tüketicilere sunulan EVOO'nın bağıl yoğunluk, kırılma indisi, nem ve uçucu madde, %FFA, SV, IV ve yağ asidi kompozisyonu geniş bir numune aralığı ile incelenmiştir. Bu çalışma, uluslararası kuruluşlar tarafından önerilen yüksek hassasiyete ve doğruluğa sahip mevcut titrimetrik ve gaz kromatografik metotlar kullanılarak yapılmıştır. Tayinler sırasıyla incelenecek olursa;

EVOO numunelerinin fiziksel özelliklerinin kontrolü için bağıl yoğunluk, kırılma indisi ve nem ve uçucu madde miktarlarının tayinleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar incelendiğinde nem ve uçucu madde miktarı hariç çoğu numunelerin Ulusal ve Uluslararası standartlara uygun olduğu tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında incelenen EVOO numunelerinin %FFA miktarı standart titrimetrik metotla tayin edilmiştir. COI'ye göre herhangi bir soğuk pres zeytinyağının, EVOO olarak nitelendirilebilmesi için %FFA oranının %0,80'e eşit ya da düşük olması gerekmektedir (COI 2015). TSE'ye göre ise %FFA oranının %1,00'a eşit ya da düşük olması gerekmektedir (TSE 2004). Sonuçlar incelendiğinde ticari olarak EVOO etiketi ile satılan bu zeytinyağlarından bazılarının %0,8'den büyük FFA oranlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. En yüksek FFA oranına EVOO-7 numunesinde rastlanmıştır.

Diğer bir analizde ise EVOO numunelerinin SV değerleri tayin edilmiştir. COI ve TSE'ye göre göre herhangi bir EVOO numunesinin SV değerinin 184-196 aralığında olması gerekmektedir (TSE 2004, COI 2015). Ticari olarak EVOO etiketi ile satılan bu zeytinyağlarından bazılarının bu aralıkların dışında SV değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. En düşük SV değerine EVOO-5'de; en yüksek SV değerine ise EVOO-8 numunesinde rastlanmıştır.

Diğer bir analizde ise EVOO numunelerinin IV değerleri tayin edilmiştir. COI'ya göre herhangi bir EVOO numunesinin IV değerinin 75-94 aralığında olması gerekmektedir (COI 2015). TSE'ye göre ise 78-88 aralığında olması gerekmektedir (TSE 2004). Elde edilen sonuçlar incelendiğinde ticari olarak EVOO etiketi ile satılan bu zeytinyağlarından bazılarının bu aralıkların dışında IV değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. En düşük IV değerine EVOO-3'de; en yüksek IV değerine ise EVOO-1 numunesinde rastlanmıştır.

EVOO numunelerinin gaz kromatografisi ile yağ asidi kompozisyonlarının miktarının tayini kapsamında yapılmış olan çalışmalarda literatüre, COI ve TSE'ye uygun (TSE 2004, COI 2015) değerler elde edilmiştir. Numunelerin palmitik ve linoleik asit oranı düşükken oleik asit oranının yüksek olduğu görülmüş ve bu sonuç Boskou (Boskou 2006) tarafından da tanımlandığı üzere analiz edilen numunelerin Türkiye, İspanya, İtalya ve Yunanistan bölgelerinde yetişen zeytinyağlarından elde edildiğini göstermiştir. Ayrıca temin edilen numunelerin düşük oksidasyon seviyelerine sahip olduğu ve taze oldukları da tespit edilmiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, Ülkemiz yerel üreticilerinde natürel sızma zeytinyağı etiketi ile satılan zeytinyağlarının, kimyasal özelliklerinin Ulusal ve Uluslararası zeytinyağı standartlara uygun olduğu ve yağ asidi kompozisyonu miktarlarının da literatüre ve Ulusal ve Uluslararası zeytinyağı standartlarına uygun oranlarda olduğu görülmüştür. İlgili sonuçlara göre tüketiciye ulaşan zeytinyağlarında kalite yönünden herhangi bir kötü sonuç elde edilmemiştir. Ülkemiz yerel üreticileri tarafından tüketime sunulan natürel sızma zeytinyağlarının Ulusal ve Uluslararası komitelerin belirlediği kalite değerlerine sahip olan ürünlerden oluştuğu, analizler sonucu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

AOAC, (1990). Determination of Moisture Content in Edible Oils. Arlington, Association of Official Analytical Chemists.

AOCS, (2017). AOCS Official Method: Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. Urbana, IL, American Oil Chemists' Society. **Ca 5a-40**.

AOCS, (2017). Iodine Value of Fats and Oils, Cyclohexane-Acetic Acid Method, American Oil Chemists' Society. **Cd 1d-92**.

AOCS, (2017). Saponification Value of Fats and Oils, American Oil Chemists' Society. **Cd 3-25**.

Arslan FN, 2009. Ülkemizde Üretilen Pamuk Yağlarının Rafinasyonunun İyileştirilmesiyle Kullanım Verimliliklerinin Artırılması, Selçuk Üniversitesi, Konya.

Ayyıldız HF, 2010. Otomatikleştirilmiş Akış Enjeksiyon Sistemleriyle Yağ Analiz Metotlarının Geliştirilmesi, Selçuk University, Konya.

Bakanlık, (2015). 2015 Yılı Zeytin ve Zeytinyağı Raporu, T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü**:** 4.

Boskou D, 2006. Olive Oil Composition. In: Olive Oil Chemistry and Technology. Eds: Boskou D, Blekas G, Tsimidou M, Second Edition. Champaign, Illinois: AOCS Press, p. 41-72.

COI, (2015). Trade Standard Applying to Olive oils and Olive-Pomace Oils. Madrid, Spain, International Olive Oil Council. **COI/T.15/NC No 3/Rev.8**.

Dag C, Demirtas I, Ozdemir I, Bekiroglu S, Ertas E, 2015. Biochemical Characterization of Turkish Extra Virgin Olive Oils from Six Different Olive Varieties of Identical Growing Conditions. Journal of the American Oil Chemists' Society, 92, 9, 1349-56.

Demirci M, 2005. Beslenme, İstanbul, Onur Grafik Yayıncılık, p. 79-91.

EC, (2011). Determination of free and total glycerol and mono, di, and triglyceride contents. Brussels, European Committee for Standardization. **14105**.

Evans HM, Emerson OH, Emerson GA, 1974. The Isolation From Wheat Germ Oil Of An Alcohol, A-Tocopherol, Having The Properties Of Vitamın E. Nutrition Reviews, 32, 3, 80-2.

Frega N, Bocci, F., Lercker, G. , 1993. Free Fatty Acids and Diacylglycerols as Quality Parameters for Extra Virgin Olive Oil. Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, 70, 153-6.

Gadoth N, 2008. On fish oil and omega-3 supplementation in children: The role of such supplementation on attention and cognitive dysfunction. Brain and Development, 30, 5, 309-12.

Kara H, (2008). Yağ Rafinasyon Teknikleri Dersi Sunumu. Konya, Selçuk Üniversitesi.

Karakuş M, Bayrak A, Calikoglu E, Kiralan M, 2014. Comparison of oxidation stability of virgin olive oils from different locations of Turkey, p.

Kelebek H, Kesen S, Selli S, 2015. Comparative Study of Bioactive Constituents in Turkish Olive Oils by LC-ESI/MS/MS. International Journal of Food Properties, 18, 10, 2231-45.

Kiosseoglou V, Kouzounas P, 1993. The Role Of Diglycerides, Monoglycerides, And Free Fatty Acids In Olive Oil Minor Surface-Active Lipid Interaction With Proteins At Oil-Water Interfaces. Journal of Dispersion Science and Technology, 14, 5, 527-39.

Kıvrak M, (2019). Zeytinyağı Kalite Kontrol Kriterleri. Balıkesir, Balıkesir Üniversitesi.

Lanzón A, Albi T, Cert A, Gracián J, 1994. The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining. Journal of the American Oil Chemists' Society, 71, 3, 285-91.

Leone AM, Santoro, M., Liuzzi, V.A., Notte, E. la, et al., 1988. The Structure of Diglycerides and Their Occurrence in Olive Oils as a Means to Characterize High Quality Products. Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse Journal, 65, 613-22.

Pennock JF, Hemming FW, Kerr JD, 1964. A reassessment of tocopherol chemistry. Biochemical and Biophysical Research Communications, 17, 5, 542-8.

Tarhan İ, 2018. Zeytinyağı Distilatındaki Biyoaktif Bileşenlerin Monolitik Kolonlarla İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Konya.

TSE, (2004). TS 341 Yemeklik Zeytinyağı Standardı, Türk Standartları Enstitüsü. **TS 341**.

Yorulmaz A, Yavuz H, Tekin A, 2014. Characterization of Turkish Olive Oils by Triacylglycerol Structures and Sterol Profiles. Journal of the American Oil Chemists' Society, 91, 12, 2077-90.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Esra TARHAN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konak / 14.09.1990
Telefon	**:**	-
Faks	**:**	-
e-mail	**:**	esrkilin@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	İzmir Karataş Lisesi, Konak, İZMİR	2007
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD.	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2017-2018	Sector Tarım Kimya Gıda Paz. San. Ve Tic. A.Ş.	Kimyager
2018-2019	Safa Tarım A.Ş.	Ar-Ge Mühendisi

UZMANLIK ALANI

- Yenilebilir Yağ Analizleri
- Ticari Gübre Analizleri
- Ticari Gübre Formülasyonu
- Zirai İlaç Analizleri
- Zirai İlaç Formülasyonu

YABANCI DİLLER

- İngilizce

YAYINLAR

- Koçak Ahmet, Tarhan Esra (2019). Determination of Fatty Acid Profile of Some Extra Virgin Olive Oil By GC-FID. International Symposium for Environmental Science and Engineering Research, Konya, Türkiye (Özet Bildiri/Poster), (Yükseklisans Tez Çalışmasından Üretilmiştir).

- Tarhan Ismail, Tarhan Esra, Kara Hüseyin (2017). Development of a SB ATR-FTIR Based Method for The Determination of Free Fatty Acids in Olive Oil Deodorizer Distillate. 15th Euro Fed Lipid Congress, Uppsala, Sweden (Özet Bildiri/Poster).