

Tereyağı Ve Naturel Zeytinyağında Muhtemel Tağşışlerin Kapiler Kolon Gaz KromatografisiYöntemi Kullanılarak Cis Trans Yağ Asitleri Düzeyi İle Belirlenmesi Üzerine Bir Çalışma

Harun DIRAMAN

Zeytincilik Araştırma Enstitüsü. Bornova İzmir
e-mail:harundraman@operamail.com

ÖZET

Bu çalışmanın amacı margarin katılmış tereyağı ve bazı bitkisel sıvı yağlar ilave edilmiş natürel zeytinyağlarındaki muhtemel tağşışleri kapilar gaz kromatografisi yöntemi ile yağ asitlerinin cis trans izomerlerinde olabilecek değışimleri ışığında ortaya çıkarabilmektir. Tereyağı örneğine % 25, 50 ve 75 oranında margarin ilave edilmiştir. Tereyağına margarin ilavesi ile birlikte toplam trans yağ asitleri ve PUFA (Çoklu Doymamış Yağ Asitleri) düzeylerinde yüksek düzeyde artışlar belirlenmiştir. Ayrıca natürel zeytinyağı örneklerine % 15 'den % 50 'ye kadar değışik düzeylerde çeşitli bitkisel (rafine ayçiçek yağı, ikinci ekstraksiyon zeytin yağı, rafine yemeklik pirina yağı ve rafine fındık yağı gibi) yemeklik yağlar ilave edilmiştir: Natürel zeytinyağlarına ikinci ekstraksiyon zeytin yağı, rafine yemeklik pirina yağı ve rafine fındık yağı gibi yağların ilavesinin onların yağ asitleri bileşimlerini etkilemediği ancak onların nispeten toplam trans yağ asitleri düzeylerini arttırdığı görülmüştür. Ayrıca natürel zeytinyağına % 10 civarındaki rafine ayçiçeğı yağı ilavesinin onun bütün yağ asitleri kompozisyonu, özellikle de MUFA (oleik asit) ve PUFA (linoleik) düzeylerini ve toplam trans yağ asitlerini, etkilediği belirlenmiştir. Ege Bölgesi'nde satılan bazı zeytinyağlarında soya, ayçiçek, pamuk ve bitkisel karışım yağlarına dayalı tağşışler uygulanan mevcut kapilar GC yöntemi ile bulunmuştur. Araştırmanın bulguları, yağ asitlerindeki değışimlerin (özellikle de trans yağ asitlerinde bulunanlar) tereyağı ve natürel zeytinyağındaki tağşışlerin tahmin edilmesi ve belirlenmesi için kullanılabileceğini işaret etmiştir.

Anahtar sözcükler: tereyağı, natürel zeytinyağı, tağşış, yağ asitleri bileşenleri, cis- trans izomerleri.

AN STUDY ON THE DETERMINATION OF PROBABLE ADULTERATIONS IN BUTTER MILK AND VIRGIN OLIVE OIL WITH USE OF CIS TRANS ISOMERS LEVELS OF FATTY ACIDS BY MEANS OF A CAPILLARY GAS CHOROMATOGRAPHY

ABSTRACT

The purpose of this study are able to determine the

probable adulteration in the light the changes of cis-trans isomers of fatty acids in butter milk and olive oil samples added margarin and some vegetable oils by means of a capillary gas choromatographic method. The margarin addition of butter milk sample were made in different levels (25 %, 50 % and 75 %).It is determined that the levels of total fatty acid and PUFA's highly increased with margarin addition into butter milk sample. Also, the virgin olive oil samples were adulterated with various vegetable oils (sunflower oil,second extraction olive oil,refined olive pomace oil and refined hazelnut oil) from 15 % to 50 % in different ratios. It is observed that the fatty acid composition didn't effect with the addition of second extraction olive oil,refined olive pomace oil and refined hazelnut oil into virgin olive oil samples but the levels of their total fatty acids relatively increased. Also, the addition (about 10 %) of sunflower oil into virgin olive oil greatly changed its all fatty acid composition, especially the levels of MFA's (oleic acid) and PUFA's (linoleic acid)and total trans fatty acids, was determined. In some olive oils marketing in Aegean region were found the adulterations, such as soybean oil,cotton seed oil, mixed vegetable oil and sunflower oil, by means of this capillary gas chorotographic method. These findings have indicated that the alterations of fatty acid isomers, especially trans isomers, will be used to be determined and estimated the adulteration of butter milk and virgin olive oil.

Key Words: butter milk , virgin olive oil, adulteration, fatty acid composition, cis trans isomers

GİRİŞ

Çağlar boyunca özellikle Akdeniz ve Ortadoğu bölgesindeki insan beslenmesinde en önemli ve yaygın iki temel yağ kaynağını sağlayanların başında hayvansal kökenli tereyağı ile bitkisel kökenli zeytinyağının gelmekte olduğu bilinmektedir. Yapılan son bilimsel çalışmalar ile beslenme fizyolojisi açısından da, bu iki yağın çok yüksek bir gıda içeriğine sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır. Üretim tekniği ve orijin olarak taşımak zorunda olduğu doğal niteliklerden dolayı natürel nitelikli bir yağ kaynağı olarak kabul edilebilen

tereyağı ve zeytinyağı, gıda değerinin yanında taşıdığı yüksek ekonomik değerden dolayı da her zaman kötü niyetli kimselerce tağışış ve hilelere maruz kalabilmektedir. Adeta bu iki natürel orijinli yağ tağışışın sembolü olarak gıda teknolojisinde önem kazanmıştır. Son 50 yıl içerisinde geliştirilen bir takım spektrofotometrik, kromatografik ve NMR gibi son derece hassas farklı teknikler yardımı ile gıda maddelerinde muhtemel hile ve tağışışler ortaya çıkarılabilmektedir.

Tereyağında tağışışın kaynağı bitkisel orijinli genellikle de ucuz margarinler, hamur işlerinde de kullanılan şorteningler olarak bilinmektedir.

Zeytinyağlarındaki muhtemel tağışışleri tespit etmek için, yağ asitleri kompozisyonuna dayalı olarak bazı araştırmacılar tarafından yapılan bazı çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca zeytinyağının kalitesinin korunması ve devamlılığının sağlanmasının amaçlayan Uluslararası Zeytinyağı Konseyi (UZK, Madrid - İspanya) de yıllardan beri konuda çeşitli çalışmalarda bulunmaktadır. Natürel zeytinyağı için en önemli tağışış kaynakları, tohum yağları (ayçiçek, haşhaş, soya, pamuk, mısır vs), bitkisel rafine karışım yağlar, fındık yağı ve zeytinyağının kendi türevleri olan ikinci ekstraksiyon yağlar, rafine pirina yağlarıdır.

Yağ asitleri rafinasyon, deodorizasyon ve hidrojenizasyon gibi ısıl işlemler altında tabiatte düz şekilde bulunan cis formları zincirli trans formuna dönüşebilmektedir. Örneğin, tabiatte düz şekilde bulunan oleikasit 'ten zincir şeklindeki ve bilinen en önemli trans yağ asidi olan elaidik asit formu meydana gelmektedir. Bu güne kadar tabiatte sadece bütün süt ürünlerinde ve ayrıca üretiminde esterifikasyon işlemi içeren margarinlerde ve rafinasyona maruz kalan sıvı bitkisel yağlarda bulunduğu bilinen trans yağ asitlerinin hassas kromatografik teknikler sayesinde diğer doğal yağlar da bulunabileceği de gösterilmiştir [1]. Uluslararası Sütçülük Federasyonu 'nun (IDF) tereyağlarında trans yağ asitlerinin hangi düzeyde bulunabileceğine dair henüz resmi bir normunun olmamasına karşın, konunun beslenme fizyolojisi açısından bağlı öneminden dolayı ilgili konuda yıllardan beri bir takım çalışmalar yapılmaktadır [2,3,4,5,6,7,8,9]. Ayrıca margarinlerde trans yağ asitleri düzeylerine ilişkin olarak da çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmış bazı çalışmalar bulunmaktadır [2,3,5,10,11,12,13]. Yağ asitleri bileşenlerinin yağlara yapılabilecek bazı tağışışlerin belirlenmesinde pratik bir ölçü olarak kullanılabilmesi, daha pahalı ve zaman alıcı olan sterol analizlerine bir alternatif olarak trans yağ asitleri izomerlerinin (TFA) belirlenmesini gündeme getirmiştir. Özellikle deodorizasyon işlemine maruz kalmış rafine zeytinyağı, rafine pirina yağının ve yüksek oleik asit ihtiva eden rafine ayçiçek yağlarının natürel zeytinyağlarına ilavesi durumunda (TFA) düzeyindeki dikkate değer bir artış, UZK tarafından TFA analizlerinin ve sınır değerlerinin resmi normlarda yer almasını sağlamıştır [14,15].

Bu çalışmada farklı düzeylerde tereyağına ilave edilen yemeklik margarinin ve değişik düzeylerde natürel zeytinyağına ilave edilen rafine ayçiçek, ikinci ekstraksiyon zeytinyağı, rafine yemeklik pirina yağı ve rafine fındık yağlarının yağ asitleri cis ve trans izomerleri üzerine etkilerini kapılar gaz kromatografisi yöntemi ile incelemek ve elde edilecek bu verilerin muhtemel tağışışleri tespit etmede kullanılabilirliğini irdelemektir.

MATERYAL ve METOT

Materyal

Bu çalışmada kullanılan materyaller, onların sayısı, üretim tekniği ve dağılım yerleri toplu bir şekilde Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Analizlerde kullanılan tereyağı (İzmir) örneği % 25, % 50 ve % 75 oranında margarin (İstanbul) ile karıştırılmıştır.

Tağışış amacıyla iki farklı natürel zeytinyağı örneği kullanılmıştır.

I. Zeytinyağı (İzmir) örneğine :

% 5, % 10, % 25 ve % 50 oranında rafine ayçiçeği yağı (İzmir) ve zeytinyağı türevlerinden :

% 15 ve % 50 II. ekstraksiyon zeytin yağ (Aydın), % 50 Rafine Yemeklik Pirina Yağı (İtalya) karıştırılmıştır.

II. Zeytinyağı Örneği (Enstitü İzmir) % 50 Rafine Fındık yağı ile karıştırıldı.

Ayrıca, piyasadan zeytinyağı olduğu kanaati ile getirilen 5 farklı yağ örneği de cis- trans yağ asitleri düzeyleri açısından analiz edilmişlerdir. .

Çizelge 1. Araştırma analiz edilen yağ örneklerinin dağılımı

Ürün Tipi	Ade t	Üretim Yeri
Tereyağı (Pastörize)	1	İzmir
Margarin (Yayıık)	1	İstanbul
Sana Creme Bonjour	1	Çorlu
Natürel zeytinyağı (kontinü sistem)	2	İzmir
Rafine Ayçiçek yağı	1	İzmir
Rafine Fındık Yağı	1	İzmir
II. ekstraksiyon zeytinyağı	1	Aydın
Rafine Yemeklik Pirina Yağı	1	İthal
Piyasa'dan gelen zeytin yağları	5	Ege Bölgesi
Toplam	14	

Ayrıca muhtevasında % 25 oranında tereyağı katıldığı bilinen margarin Sana Creme Bonjour (Çorlu - Tekirdağ) örneği de mukayese amacıyla analiz edilmiştir.

Örneklerin Hazırlanması:

Tereyağı ve margarin örnekleri kieselgel ile ezilip, kromatografik saflıktaki hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Hekzan fazı yağsız kuru maddeden filtre edilerek ayrıldıktan sonra rotary evaporatörde buharlaştırılarak saf yağ elde edilmiştir [6].

Bitkisel sıvı yağ örnekleri ise whatman 42 no'lu süzgeç kağıdı üzerine konulan susuz sodyum sülfat'tan süzölmüş ve elde edilen yağlar analizlerde kullanılmıştır. Örneklerin trans yağ asitlerinin belirlenmesinde UIPAC Metod: 2.20 no'lu kapiler kolonlu gaz kromatografisi yöntemi kullanılmıştır [16,17].

Analizlerde kullanılan cihaz: HP 6890 model GC olup, kullanılan Kolon: DB 23 kapiler kolon (Bonded % 50 cyanopropyl) (J & W Scientific, Folsom, CA, USA) (30 m x 0.25 mm i.d x 0.250 µm)'dur.

(GC) sisteminin çalışma şartları sırasıyla verilmiştir: Dedektör (FID) sıcaklığı: 250 0C; enjektör sıcaklığı : 250 0C; enjeksiyon : Split model 1 /100. Gaz Akış hızları ise şöyledir: Taşıyıcı gaz : Helyum 0.5 ml / dk (sabit akış modeli); hidrojen : 30 ml / dk; hava : 300 ml / dk ; make up: azot, 24.5 ml / dk ve enjeksiyon hacmi : 0.2 l.

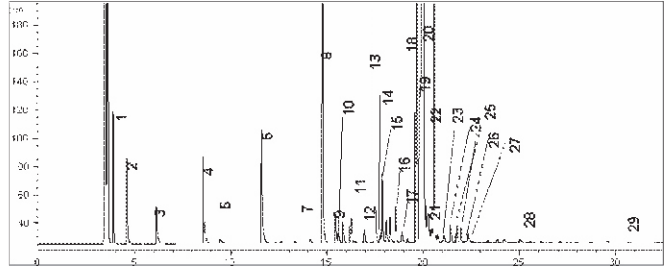
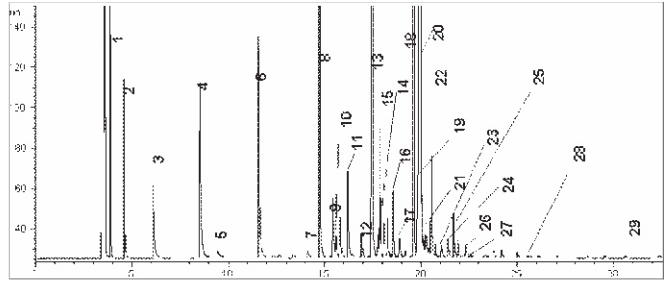
Analizlerde ürünlere göre iki farklı fırın programı kullanılmıştır:

Tereyağlarının yağ asitlerinin cis-trans izomerleri analizlerinde , 100 210 0C arasında programlı çalışma yapılmıştır. Buna göre 100 0C'den başlatılan fırın sıcaklığı 175 0C'ye kadar 5 0 C / dk artış ile devam etmiş, 175 0C'den 210 0C'ye kadar da 10 0C/ dk artış ile 210 0C'ye ulaşılmış ve bu sıcaklık derecesinde 15 dk bekletilmiştir Zeytinyağlarının yağ asitlerinin cis-trans izomerleri analizlerinde ise 170 0C' - 210 0C arasında 20C/ dk artışlı fırın programı uygulanmış olup, örnekler 210 0C 'da 10 dk bekletilerek analiz tamamlanmıştır

Yağ asitlerinin teşhisinde, standart olarak bütirik asitten başlayıp (C 4:0) nervonik asit (C 24 :1) kadar içerisinde trans yağ asitlerinin (elaidik asit ve trans linoleik asit) de bulunduğu 38 yağ asidinin metil esterleri karışımı (Sigma-Aldrich Chemicals 189 19) kullanılmıştır. Örneklerin yağ asitleri kompozisyonu ve trans yağ asitleri miktarları , HP 3365 Chemstation bilgisayar programı yardımı ile hesaplanmıştır.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Araştırmada kullanılan tereyağı örneğine değişik oranlarda margarin ilavesi sonucu yağ asitlerinin cis trans izomerlerinde oluşan değişimler ve bileşiminde tereyağı bulunan ticari margarin örneğinin (Creme Bonjour) yağ asitleri kompozisyonu Çizelge 2'de gösterilmiştir. Çizelge 2'den görüleceği üzere tereyağı örneğine katılan margarin oranı arttıkça; doymuş yağ asitleri (SAT) oranı (örneğin % 65.69 'den - % 42.28 'e kadar) düşmekte, tekli doymamış yağ asitleri (MUFA) düzeyi ise etkilenmemekte (% 26.87 % 28.53), çoklu doymamış yağ asitleri (PUFA) düzeyinde (örneğin % 3.41'den %11.56'e kadar) dikkate değer artışlar belirlenmiştir. Tereyağına margarin ilavesi ile analiz edilen numunenin toplam trans yağ asitleri düzeyi ise oldukça artmaktadır. Örneğin, kontrol tereyağı örneği için margarin oranı arttıkça toplam trans yağ asidi değeri % 3.72'den % 17. 81 çıktığı görülmektedir (Çizelge 2). Araştırmada analiz edilen kontrol ve % 25 oranında margarin ilave edilmiş tereyağı örneklerine ait kromatogramlar Şekil 1'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 1. Araştırmada kapiler kolon gaz kromatografisi ile analiz edilen tereyağı örneğine ait kromatogram (**ÜSTTE**) ve bu örneğe %25 oranında margarin ilave edilmesi durumunda yağ asitleri durumunu gösteren k r o m a t o g r a m (**A L T T A**)

1. C 4 :0 **2.** C 6 :0 **3.** C 8 :0 ;**4.** C 10:0; **5.** C 10:1; **6.** C 12:0; **7.** C 13:0; **8.** C 14:0; **9.** C 14:1 t; **10.** C 14:1, **11.** C 15:0; **12.** C 15:1 **13.** C 16:0; **14.** C 16:1 t; **15.** C 16 :1; **16.** C 17:0; **17.** C 17:1; **18.** C 18 :0; **19.** C 18: 1 t; **20.** C 18:1; **21.** C 18:2 t; **22.** C 18:2; **23.** C 18:3 t; **24.** C 18: 3; **25.** C 18:2 CLA; **26.** C 20:0; **27.** C 20:1; **28.** C 22:0; **29.** C 24:0

Uluslararası Sütçülük Federasyonu 'nun (IDF) tereyağlarında trans yağ asitlerinin hangi düzeyde bulunabileceğine dair henüz resmi bir normunun olmamasına karşın, konunun beslenme fizyolojisi açısına bağlı öneminden dolayı ilgili konuda yıllardan beri bir takım çalışmalar yapılmaktadır. ENIG ve ark. [2], tereyağları için elaidik asit değerini (C18:1t) : % 3.1 3.8 diğer hayvan ve süt yağlarında: % 0. 3 6. 6 ; Amerikalı araştırmacılar AMER ve ark. [3], kış tereyağları için elaidik asit düzeyini (C18:1t) : % 1.46 ve toplam trans yağ asitleri miktarını % 4.27, yaz tereyağlarında ise bu değerleri sırasıyla % 3.13 ve % 6.57 olarak vermektedirler. PADLEY ve ark. [4], tereyağları için toplam trans yağ asitleri düzeyinin : % 4 8 arasında değişebileceğini bildirmektedirler. Avustralyalı araştırmacılar MANSOUR ve SINCLAIR [5] tereyağlarında elaidik asit düzeyini (C18:1t) % 3.09 3.36 ve toplam trans yağ asitleri değişimini de % 3.44 4.75 olarak belirlemişlerdir. OYSUN ve HIŞIL [6] Türkiye tereyağlarında elaidik asit değişimini % 0 - 11.80 ve toplam trans yağ asitleri düzeyini de % 5.8 16.72 olarak kaydeden bu araştırmacılar bu oranlar üzerine tartışmaların de etki edebileceğini ifade etmişlerdir. TAVELLA ve ark [7] Arjantin kökenli tereyağlarında elaidik asit miktarını ortalama olarak (C18:1t) : % 4.63, HUSSEIN ve ark [8] Mısır orijinli manda tereyağında ise söz konusu değeri % 5.26 olarak belirlemişlerdir.

Yunanlı araştırmacılar ZLATANOS ve ark. [9] tereyağlarında elaidik asit miktarı değişimini (C18:1t) :% 2.1 3.0 ve toplam trans yağ asitleri ortalama değerini de % 4.10 olarak bulmuşlardır. Tereyağlarında yağ asitleri kompozisyonu üzerine yemler ve hayvanların yemleme şekli, mevsimler, hayvanın türü, yöre gibi önemli faktörler [4] ve depolama [4,16] etki etmektedir.

Margarinlerinde trans yağ asitleri düzeylerine dair yapılan çeşitli çalışmalarda ENIG ve ark. [2] Amerikan menşeyli kahvaltılık margarinlerde toplam trans düzeyi değişimini % 15.9 31.0 ve diyet margarinler için ise % % 11.3 13.3 olarak bulmuşlardır. MANSOUR ve SINCLAIR [5] Avustralya'da üretilen çeşitli margarinlerde elaidik asit miktarı değişimini % 7.51 13.59 ve toplam trans yağ asitleri düzeyinin de % 8.01 14.53 arasında bulunduğunu tespit etmişlerdir. Türkiye'de üretilen çeşitli margarinlerde elaidik asit düzeyi KAYAHAN ve TEKİN [10] tarafından % 0.0 - 34.52 arasında , TAŞ ve ark. [11] tarafından ise % 1.40 24.34 olarak verilmektedir. ARICI ve ark.[12] Türkiye'de üretilen yumuşak margarinlerde toplam trans yağ asitleri düzeyini % 0.8 8.9 ve sert margarinlerde ise bu değeri % 20.1 - 34.3 olarak belirlemişlerdir. TEKİN ve ark. [13] ise Türkiye' de üretilen çeşitli margarinlerde toplam trans yağ asitleri düzeyinin % 7.7 37.8 arasında değiştiğini bulmuşlardır.

Uluslararası Sütçülük Federasyonu 'nun (IDF) tereyağlarında trans yağ asitlerinin hangi düzeyde bulunabileceğine dair bir normunun olmamasına karşın, yapılan araştırmalara göre tereyağlarında toplam trans yağ asitleri düzeyi genel olarak % 3 8 olarak verilmektedir. Ayrıca, verilen literatür bilgilerine göre margarinlerde toplam trans yağ asitleri düzeyi % 0.00 34.50 arasında değişebilmektedir. Yapılan bu çalışmada görüldüğü gibi ve referans yağ örneği olan Sana Creme Bonjour' daki trans yağ asitleri düzeylerindeki değişim de dikkate alındığında yapılacak çalışmalarda tereyağlarında özellikle % 10'nun üzerindeki bir toplam trans yağ asidi belirlenmesi durumu margarin ile yapılmış bir yağışın göstergesi olarak kabul edilebilir.

Bu çalışma sonuçlarının ışığında, ülkemiz tereyağlarının bölgesel ,mevsimsel ve çeşit bazında kromatografik yöntemler ile yağ asitleri cis-trans izomerleri bakımından analiz edilmesinin bu ürünün

kalitesinin geliştirilmesi ve buna bağlı olarak muhtemel yağışların belirlenmesinde büyük fayda sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışma sonuçları da göstermiştir ki, tereyağları beslenme fizyolojisi açısından son derece önemli ve zengin bir yağ asidi bileşenine sahiptir (Çizelge 2). Araştırma sonuçlarında da tespit edildiği gibi, süt yağında zengin bir düzeyde bulunan bütirik,oleik,palmitik, palmitoleik ve konjuge linoleik (CLA) asitlerin antitumör ve antikarsinojenik özelliklere sahip olduğu çeşitli araştırmalar ile konmuştur [19]. Ayrıca süt yağının CLA bakımından en zengin gıdalardan biri olması bu ürünlerinin önemini artırmaktadır.

Araştırmada kullanılan natürel zeytinyağı örneğine değişik oranlarda ayçiçek yağı, ikinci ekstraksiyon zeytinyağı, yemeklik pirina yağı ve fındık yağı ilavesi sonucu yağ asitlerinin cis trans izomerlerinde oluşan değişimler Çizelge 3'de gösterilmiştir.

Natürel zeytinyağına değişik oranlarda rafine ayçiçek yağı ilavesi ile, % 10'a kadar olan ilavelerde yağ asitleri kompozisyonuna göre yağışın anlaşılabilmesi mümkün olamamakta, ancak MUFA (oleik) ve PUFA'daki (linoleik) değişimlere dayalı olarak % 15 ve daha yukarısındaki ayçiçek yağı ilavelerinde bir yağışın varlığı anlaşılabilir. Bu çalışma sonuçlarında % 25 ayçiçek yağı ilavesi ile natürel zeytinyağındaki yağış kolaylıkla ortaya çıkmıştır (Çizelge 2). Yine ilgili çizelgeden de görülebileceği üzere natürel zeytinyağına değişik oranlarda rafine ayçiçek yağı ilavesi ile, toplam trans yağ asitleri ve özellikle de (C 18:2 t+ C 18:3 t) düzeylerinde dikkate değer bir artış olduğu görülmüştür. Bu durum % 25 ayçiçek yağı ilavesi ile birlikte bariz bir şekilde artmıştır (örneğin, toplam olarak trans yağ asitleri düzeyi % 0.07 % 0.16; C 18:2 t+ C 18:3 t için ise % 0,06 0.14 arasında değişmiştir. Natürel Zeytinyağına kendi türevleri olan ikinci ekstraksiyon ve rafine yemeklik pirina yağı ilavesi yağ asitleri kompozisyonunu etkilememiş ve aralarında herhangi bir değişim görülmemiştir. Natürel Zeytinyağına kendi türevleri olan ikinci ekstraksiyon zeytinyağı ve rafine yemeklik pirina yağı % 50 civarındaki bir ilavesinin natürel yağa göre trans yağ asitleri düzeyinde artışa yol açtığı görülmüştür. Bu durumdaki zeytinyağları natürel özellikteki yağ olarak değil, yemeklik karma pirina yağı adı altında satılmalıdır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Araştırmada kullanılan tereyağı örneğine değişik oranlarda margarin ilavesi sonucu yağ asitlerinin cis trans izomerlerinde oluşan değişimler ve bileşiminde tereyağı bulunan ticari margarin örneğinin (Creme Bonjour) yağ asitleri kompozisyonu.

Örnekler Yağ asitleri	1 TRY	2 MRG (Yayık)	3 % 25 MRG + % 75 TRY	4 % 50 MRG + % 50 TRY	5 % 75 MRG + % 25 TRY	6 Sana Creme Bonjour
4:0	1.20	-	1.82	0.60	0.32	0.52
6:0	1.13	-	1.36	0.69	0.33	0.55
8:0	0.87	-	0.76	0.47	0.19	0.70
10:0	2.25	-	1.94	1.24	0.57	1.19
10:1	0.19	-	0.20	0.08	0.05	iz
12:0	2.82	0.48	2.43	1.51	1.45	4.83

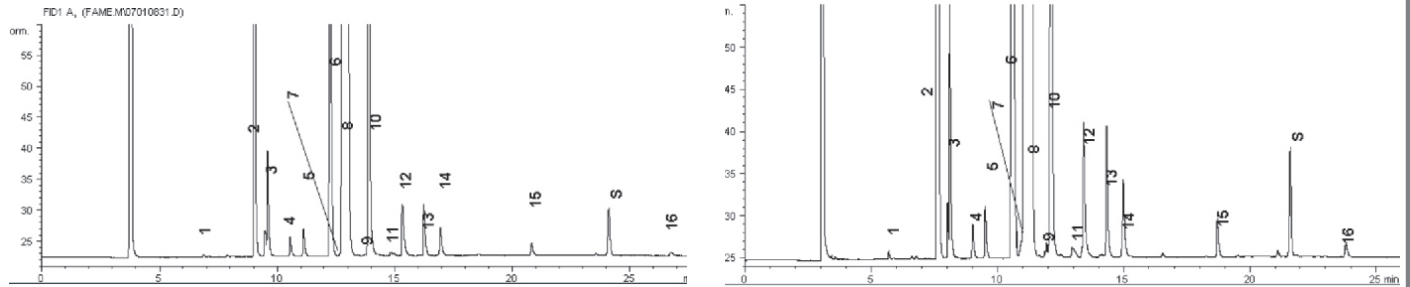
13:0	0.11	-	0.12	0.10	0.04	iz
14:0	10.98	0.64	8.62	6.57	3.43	5.12
14:1 trans	0.88	-	0.68	0.48	0.22	0.33
14:1	0.35	-	0.25	0.17	0.08	0.09
15:0	1.17	-	0.88	0.51	0.28	0.46
15:1	0.35	-	0.25	0.19	0.10	0.12
16:0	32.05	24.50	29.69	28.11	26.15	22.49
16:1 trans	0.33	0.04	0.26	0.16	0.10	0.05
16:1	1.42	0.09	1.10	0.72	0.41	0.60
17:0	0.77	iz	0.59	0.38	0.25	0.25
17:1	0.32	-	0.25	0.16	0.10	0.14
18.0	11.95	7.55	10.64	9.14	8.82	6.55
18 : 1 trans (Elaidik asit)	1.58	18.25	4.31	9.77	13.43	0.55
18:1	24.20	28.38	25.35	26.12	27.76	24.24
18:2	2.27	13.96	4.79	7.27	10.50	26.22
18: 2 + 18 : 3 trans	0.93	4.53	2.08	3.30	4.06	0.40
18: 3	0.28	0.68	0.35	0.45	0.56	0.08
CLA 18: 2	0.86	0.40	0.71	0.91	0.50	3.06
20:0	0.24	0.26	0.24	0.24	0.23	0.28
20:1	0.04	0.02	0.02	0.04	0.03	0.35
22:0	0.10	0.24	0.12	0.17	0.20	0.19
24:0	0.05	-	0.07	0.03	0.02	0.10
Toplam trans	3.72	22.82	7.33	13.71	17.81	1.33
SAT *	65.69	33.67	59.16	49.76	42.28	43.04
MUFA**	26.87	28.40	27.42	27.48	28.53	25.54
PUFA***	3.41	15.04	5.85	8.63	11.56	29.36

(SAT) * Saturated Fatty Acids

(MUFA)** Mono Unsaturated Fatty Acids

(PUFA) ***Poli Unsaturated Fatty Acids

Araştırmada analiz edilen kontrol natürel zeytinyağı örneği ve % 50 oranında rafine yemeklik pirina yağı ilave edilmiş zeytinyağı örneklerine ait kromatogramlar Şekil 2 'de sırasıyla verilmiştir.



Şekil 2. Araştırmada kullanılan natürel zeytinyağı örneği (İzmir) (**solda**)bu örneğe % 50 Yemekli pirina yağı katılmış durumunun kromatogramı, (**sağda**)

1.14:0; **2.**16:0; **3.**16 :1; **4.**17:0; **5.**17:1; **6.** 18 :0; **7.** **18: 1** trans ; **8.** 18:1; **9.** **18:2** trans ; **10.**18:2; **11.** **18:3** trans ; **12.** 18: 3; **13.** 20: 0; **14.** 20:1; **15.**S:SQUALEN 22:0 ; **16.**24

Çizelge 2'den de görüleceği üzere, natürel Zeytinyağına rafine fındık yağının % 50 oranında ilavesi bile kendi türevleri olan II. ekstraksiyon ve rafine yemeklik pirina yağının katılmasında olduğu gibi yağ asitleri kompozisyonunu etkilememiş ve aralarında herhangi bir değişim görülmemiştir. Natürel Zeytinyağına rafine fındık yağının % 50 oranında ilavesi,trans yağ asitlerinde özellikle (C 18:2 t + C 18:3 t) bir artışa sebep olmuş, ancak toplam değer olarak izin verilen max % 0.1'i geçmemiştir [20,21]. Bu durumda bir yağışın varlığını doğrudan söylemek uygun olamamaktadır. Fındık yağının yağ asitleri kompozisyonunun zeytinyağına benzediği görülmüştür. Ancak fındık yağında palmitik asit düzey ülkemiz fındıkları için % 5 - 6 civarında bulunmuştur [22]. Bu şüphe verici husus, natürel zeytinyağlarında muhtemel yağışın belirlenmesinde UV absorbans değerinde olabilecek sapmalar ve trigliserit, sterol,wax analizi gibi diğer unsurlarla beraber kullanılabilir.

İkinci ekstraksiyon ve rafine pirina yağlarının ayrıca rafine fındık yağının natürel zeytinyağlarına belirli oranlarda katılması bugün sadece ülkemizde değil tüm dünyada, zeytinyağı sektörünün en önemli problemlerinden birisidir. Bundan dolayı natürel zeytinyağlarında ilk olarak UV 'deki absorbans değerlerindeki sapmalar ile başlayan kalite analizleri yağ asitleri cis-trans izomerleri kompozisyonu ile devam etmektedir. Bunların yetersiz kaldığı durumlarda sterol, wax ve ECN 42, trigliserit gibi analizler ile de daha sıkı bir şekilde natürel zeytinyağlarında hile ve yağışlar ortaya konmaya çalışılmaktadır. Natürel zeytinyağlarında tohum yağlarının yağış tespitinde sterol analizlerinden stigmastadien ve trigliserit (ECN

42) analizleri sıkça kullanılmaktadır. Trigliserit analizleri fındık yağının tespitinde bazen yetersiz kalabilmektedir. Natürel zeytinyağlarına ikinci ekstraksiyon zeytinyağı, rafine pirina yağı yağışlarının belirlenmesinde ise wax analizleri etkili olmaktadır. Natürel zeytinyağlarında maksimum wax miktarı 250- 300 ppm ,pirina yağlarında ise bu değer ise 2500- 3000 ppm arasındadır. Natürel zeytinyağlarına(% 5- 8) soya yağı yağışı kolaylıkla belirlenebilmektedir. Soya yağında linolenik asit (% 4.5 10) olduğundan yağışın bu yağ kaynaklı olabileceğinin ipuçları kolaylıkla bulunabilir.

Piyasada zeytinyağı olarak satılan ancak çeşitli bitkisel tohum yağları ile yağışlı olduğu yağ asitleri kompozisyonlarına dayalı tespit edilen örneklerde belirlenen yağ asitleri cis trans izomerleri düzeyi Çizelge 3'de verilmiştir.

Piyasadan gelen yağ örnekleri yapılan ön duyuşal değerlendirme ile zeytinyağı izlenimini vermiştir. Yağ asitleri bileşenlerine göre bu örnekler;Urta örneği,içerdiği % 6.25 linolenik asit düzeyine göre soya yağı ve İzmir, Akhisar-1, Akhisar2 örnekleri de linoleik ve oleik asit düzeylerine göre pamuk yağı ve Menemen örneği ise içerdiği %2.80 linolenik ve % 0.30 erüşik asit düzeyine göre bitkisel karışım (Soya ve kolza) yağı olduğu kanısına varılmıştır. Piyasadan getirilen örneklerin tamamının trans yağ asitleri düzeyi içlerinde rafine bitkisel yağların bulunmasından dolayı söz konusu yağ asitleri için kodekste izin verilen max % 0.1 düzeyinin oldukça fazladır (örneğin, toplam trans yağ asitleri düzeyleri % 0.24 - 0.65 arasında değişmiştir) (Çizelge 3).

Çizelge 3. Araştırmada kullanılan natürel zeytinyağı örneğine değişik oranlarda ayçiçek yağı, II. ekstraksiyon zeytinyağı, yemeklik pirina yağı ve fındık yağı ilavesi sonucu yağ asitlerinin cis trans izomerlerinde oluşan değişimler.

Örnekler	NZY	AY	% 95 NZY + % 5 AY	% 90 NZY + % 10 AY	% 75 NZY + % 25 AY	% 50 NZY + % 50 AY	II. EXT ZY	% 85 NZY + % 15 II. EXT ZY	% 50 NZY + % 50 II. EXT ZY	YMK PRNA YAĞI (İTH)	% 50 NZY + % 50 YMK PRNA YAĞI (İTH)	NZY (Enst)	RF FND YAĞI	% 50 NZY (enst) + % 50 RF FND YAĞI
14:0	0.01	0.07	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03
15:0	-	0.01	-	iz	iz	0.01	-	-	-	-	-	-	-	iz
15:1	-	iz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	iz
16:0	12.92	6.49	12.32	12.04	11.00	9.67	9.67	12.96	13.76	11.88	12.12	11.44	5.88	9.23
16:1	0.93	0.10	0.84	0.83	0.64	0.50	0.50	0.94	1.03	0.93	0.90	0.82	0.17	0.54
17:0	0.15	0.03	0.15	0.14	0.12	0.10	0.10	0.15	0.12	0.09	0.12	0.07	0.05	0.15
17:1	0.24	0.02	0.21	0.21	0.17	0.13	0.13	0.23	0.19	0.15	0.19	0.12	0.07	0.10
18.0	3.41	3.97	3.48	3.50	3.71	3.79	3.79	3.32	2.94	2.68	3.05	2.37	2.63	2.46
18 : 1 trans (Elaidik asit)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.12	0.07	0.009	0.02	0.01
18:1	71.57	25.5 5	66.81	67.15	58.24	49.58	70.79	71.53	70.88	75.29	72.23	75.76	74.58	74.66
18:2	9.26	61.9 0	14.65	14.53	24.46	34.48	10.05	9.31	9.45	9.72	9.55	7.82	15.68	11.63

18: 2 + 18 : 3 trans	0.06	0.34	0.09	0.09	0.14	0.19	0.12	0.08	0.09	0.22	0.14	0.04	0.13	0.09
18: 3	0.52	0.08	0.46	0.47	0.35	0.29	0.74	0.55	0.57	0.54	0.55	0.61	0.19	0.40
CLA 18: 2	-	iz	-	-	-	0.01	-	-	-	0.03	0.02	-	0.02	0.008
20:0	0.46	0.26	0.44	0.45	0.43	0.40	0.40	0.45	0.43	0.43	0.47	0.40	0.15	0.24
20:1	0.27	0.20	0.26	0.27	0.25	0.24	0.32	0.28	0.28	0.34	0.34	0.35	0.20	0.25
22:0	0.12	0.67	0.17	0.18	0.31	0.41	0.14	0.12	0.12	0.15	0.15	0.12	0.08	0.08
24:0	0.05	0.23	0.07	0.07	0.12	0.14	0.07	0.05	0.05	0.01	0.01	0.05	0.04	0.03
Toplam trans	0.07	0.36	0.11	0.11	0.16	0.21	0.14	0.09	0.13	0.21	0.21	0.05	0.15	0.10
SAT *	17.12	11.73	16.58	16.33	15.72	14.56	16.91	17.06	17.44	15.33	15.60	14.46	8.86	12.22
MUFA**	73.01	25.87	68.12	68.13	59.30	50.41	72.28	72.98	72.38	74.03	73.66	77.05	74.78	75.55
PUFA***	9.78	61.98	15.11	15.00	24.81	34.78	10.79	9.86	10.02	10.26	10.10	8.43	15.87	12.04

(SAT) * Saturated Fatty Acids
 (MUFA) ** Mono Unsaturated Fatty Acids
 (PUFA) *** Poli Unsaturated Fatty Acids

Zeytinyağlarına yapılan benzeri (soya,mısır özü yağı ilavesi gibi) taşıyıcı yağ asitleri kompozisyonuna dayalı olarak ABD'nin Food and Drug Administration (FDA) kuruluşunun 1983-1985 arası yaptığı denetimlerde ülkeye ithal edilen bazı İtalyan ve İspanyol zeytinyağlarında (incelenen örnekler yaklaşık % 30 civarında) rapor edilmiştir [23,24]. Ayrıca bu araştırmacılar natürel zeytinyağlarında yapılan rafine zeytinyağı ve pirina yağları taşıyıcılarının de sterol analizleri ile bulunabileceğini göstermişlerdir. Alman yağ kimyası araştırmacısı BRÜHL 'ün tesbitlerine göre [25] yağlarda trans yağ asitleri düzeyinin % 0.1'i geçmesi hali , yağın kontrolsüz bir ısıl işleme maruz kaldığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir. AUDED PIMENTO ve ark.[26] Brezilya'da Sao Paolo'da satılan ve Arjantin'den ithal edilmiş üç farklı örneğin yağ asitleri kompozisyonu ve trans yağ asitleri düzeyine göre taşıyıcı zeytinyağı olduğunu belirlemiştir. Araştırmacı söz konusu örneklerin oleik asit düzeyinin (% 43.50-49.10) linoleik asit değerlerinin (% 34,70-45.90) arasında değiştiğini, ayrıca yağ asitleri kompozisyonu normal olmasına rağmen iki örneğin de toplam trans yağ asitleri değerinin % 8 civarında olduğunu bunun da rafine ayçiçek yağı taşıyıcısını gösterdiğini bildirmiştir.

Bütün bu bilgiler ve elde edilen araştırma verilerinin ışığı altında, yüksek bir düzeyde gıda ve ekonomik değere sahip olan natürel zeytinyağlarında bu tür taşıyıcıların hala ülkemizde de maalesef devam etmesi sağlıklı beslemenin en önemli unsurlarından biri olan natürel zeytinyağı kalitesinin korunması ve ihracatta olumsuz etkilerinin olmaması açısından taşıyıcı ve hile konusunun sürekli ve daha detaylı bir şekilde izlenmesi gereği kuşkusuzdur.

KAYNAKLAR

- [1] Kayahan ,M.2002.Modifiye Yağlar ve Üretim Teknolojileri. METU Press.Ankara.
 [2] Enig ,M.G., Pollansch ,L.A., Sampugna ,J., Keeney ,M.1993. Fatty acid composition of the fat in selected food items with emphasis on trans components

.JAOCS,60 (10):1778-1795.

[3] Amer ,M.A.,Kupranycz ,D.B.,Baker ,B.E.1985.Physical and chemical characteristics of butterfat fractions obtained by crystallization from molten fat. JAOCS,Vol 62 (11):1551-1557.

[4] Padley ,F.B., Gunstone ,F.D., Harwood , J.L., 1986. Occurrence and Characteristics of Oils and Fats.In: Lipid Handbook, Gunstone , F.D, Harwood , J.L. and Padley , F.B. ,Eds. Pages: 49-170.Chapman and Hall Ltd, London and New York.

[5] Mansour , M.P., Sinclair , A.J.1993. The trans fatty acid and positional (sn 2) fatty acid composition of some Australian margarines, dairy blends and animal fats.Asia Pacific Journal of Clinic.Nutr. 2 (4): 155-163.

[6] Oysun ,G., Hışıl ,Y., 1997.Tereyağında Trans Yağ Asitlerinin Araştırılması. GIDA. 22 (5): 359-363.

[7] Tavella ,M., Peterson ,G., Espesche ,M., Cavallero ,E., Cipolla ,L., Perego ,L., Caballero ,B.2000. Trans fatty acids content of a selection of foods in Argentina. Food Chemistry .69 : 209-213.

[8] Hüssein ,L.,Ali ,M.,Abou El Hasan ,A.,Grzeskiewicz ,S.,Cantellops ,D.2001.Assessment of the fatty acid patterns in vegetable oils,fats and fat-rich foods commonly consumed in Egypt. Grasas y Aceites 52 (3-4): 163-170.

[9] Zlatanos ,S., Laskaridis ,K., Feist ,C., Sagredos ,A.2002. CLA content and Fatty acid composition of Greek Feta and hard cheeses.Food Chemistry 78 : 471-477.

[10] Kayahan ,M., Tekin ,A. 1994.Türkiyede Üretilen Bazı Margarinerdeki Trans Yağ Asitleri ve Konjuge Yağ Asitleri Miktarları Üzerine Araştırma GIDA .19 (3):147-153.

[11] Taş ,G., Javidpour ,I., Ergin , G. 1998. Kahvaltılık ve yemeklik margarinerin genel ve trans yağ asidi bileşimleri üzerine bir araştırma. DÜNYA GIDA Eylül 1998, Sayfa:40-43.

[12] Arıcı , M., Taşan ,M., Geçgel , Ü, Özsoy , S. 2002. Determination of FA composition and total Trans FA of Turkish margarines by capillary GLC. JAOCS 79 (5): 439-441.

[13] Tekin , A., Çizmeçi ,M., Karabacak ,H., Kayahan ,M. 2002. Trans FA and solid fat contents of margarines marketed in Turkey. JAOCS 79 (5): 443-445.

[14] Boskou ,D.1996.Olive Oil Chemistry and Technology .AOCS Press Champaign, Illinois.

[15] Kiritsakis ,A.K.1998. Olive Oil: From the Tree to the Table.Food & Nutrition Press,Inc.Trumbull,Connecticut.

[16] Anonymous. 1987. Standard Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivates, International Union of Pure and applied Chemistry, 7 th edn., Blackwell Scientific Publications, UIPAC Method 2.301.

[17] Anonymous.1996.Determination of Trans Unsaturated Fatty Acids by Capillary Column Gas Chromatography. COI / T.20.Doc.no:17.6 June 1996.Madrid.

[18] Ergin G.1977.Erzurum - Kars Yöresi Tereyağlarında Depolama Sırasında Oluşan Serbest Yağ Asitlerinin Miktar ve Spekturumu."TÜBİTAK VI.Bilim Kongresi .TOAG Gıda ve Fermentasyon Teknolojisi Seksiyonu, 17 21 Ekim,1977.Ankara." Tebliğler Kitabı Sayfa: 1- 10. Ankara.

[19] Güzel Seydim ,Z., 2002.Süt Yağının Antimutajenik / Antikarsinojenik Bileşenleri. Türkiye 7. Gıda Kongresi 22 - 24 Mayıs,2002 Ankara. Kongre Bildiri Kitabı Sayfa:107 -112. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları. Ankara.

[20] Anonymous.1998. Türk Gıda Kodeksi. -Yemeklik Zeytinyağı ve Yemeklik Prina Yağı Hakkında Tebliğ 98 / 7.- TC. Resmi Gazete 25 Nisan,1998.Sayı: 23323. Ankara.

[21] Anonymous.2003. Trade Standard Applying to Olive Oils and Olive Pomace-Oils. COI / T.15.Doc.no:3.25 June 2003. Madrid .

[22] Yalçın ,H.,Ünal,M,K2002.Türkiye'de Yişen Başlıca Fındık Çeşitlerinden Elde edilen Fındık Yağlarının Bileşimleri Üzerinde Araştırmalar.Dünya GIDA sayı:2002 -

11:70 -77.

[23] Firestone ,D., Summers,J.L.1985.Detection of adulterated and misbranded olive oil products. JAOCS 62 (11):1558 -1561.

[24] Firestone ,D., Carson,K.L.,Raina,R.J.1988. Update on control of olive oil adulteration and misbranding in the United States. JAOCS 65(5):788 -792.

[25] Brühl ,L.1995.Determination of trans fatty acids in cold pressed oils. European Journal Medical Research (1995/96) 1:89-93 .

[26] Auded Pimentel , S., Minazzi Rodrigues , R.S., Badolato,E.S.G., De Carvalho , J.B., Moita Neto , J.M. 1996. Multivariate analysis applied to quality assessment of oil olive commercialized in Sao Paulo City, Brazil. In: Advances in Oils and Fats, Antioxidants and Oilseed By- Products Volume II." The Proceedings of The World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing ,Istanbul, 1996,Turkey." Eds, Köseoğlu.S.S., Rhee,K.C., Wilson,R.F., Pages:205 - 211. AOCS Press. Champaign, IL, USA.

Çizelge 4. Kapiler Gaz Kromatografisi ile analiz edilen bitkisel yağ örneklerinde cis-trans yağ asitleri düzeyleri (%)

Örnekler	URLA	İZMİR	MENEMEN	AKHİSAR -1	AKHİSAR -1
Yağ asitleri					
14:0	0.07	0.81	0.35	0.81	0.69
15:0	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02
15:1	0.02	iz	0.01	0.02	0.01
16:0	11.42	24.50	11.35	20.94	23.18
16:1	0.18	0.52	0.32	0.54	0.55
17:0	0.09	0.10	0.05	0.09	0.11
17:1	0.05	0.08	0.06	0.08	0.10
18:0	4.10	2.24	2.43	2.29	2.41
18 : 1 trans (Elaidik asit)	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
18:1	28.85	16.46	37.03	18.25	24.45
18:2	47.69	53.68	43.51	55.50	47.19
18: 2 + 18 : 3 trans	0.22	0.63	0.30	0.44	0.28
18: 3	6.20	0.17	2.80	0.14	0.27
CLA 18: 2	0.03	iz	-	-	-
20:0	0.40	0.27	0.36	0.25	0.28
20:1	0.04	0.11	0.61	0.12	0.12
22:0	0.40	0.13	0.31	0.11	0.11
22:1	-	-	0.30	-	-
24:0	0.14	0.07	0.04	0.07	0.06
Toplam trans	0.24	0.65	0.32	0.47	0.30
SAT *	16.55	28.14	14.91	24.59	26.75
MUFA**	29.14	17.17	38.32	19.01	25.23
PUFA***	53.92	53.85	46.31	55.64	47.46

(SAT) * Saturated Fatty Acids
(MUFA)** Mono Unsaturated Fatty Acids
(PUFA) ***Poli Unsaturated Fatty Acids