

Zeytinyağı Aroma Kimyası ve Duyusal Değerlendirilmesi

Yrd. Doç. Dr. Emin YILMAZ ve Gıda Müh. Mustafa Öğütçü,
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Gıda Mühendisliği Bölümü, 17020, Çanakkale

Özet

Gıda maddelerinde lezzet ve aroma çok önemli kalite kriterleridir. Zeytinyağında 100 civarında volatil (uçucu) madde tespit edilmiş olup bunlardan 30 kadarının aromaya direkt katkısı olduğu tespit edilmiştir. Bu volatil maddelerin duysal karşılıklarının bilinmesi, örneklerin duysal testlerle karşılaştırılması, tüketici tercihlerinin anlaşılabilir kimyasal terimlere dönüştürülmesi de çok önemlidir.

Abstract

Flavor and aroma are essential quality factors for the food materials. Over 100 volatiles have been determined in olive oils, and of them 30 has found to contribute the perceived aroma of the oil. Determination of the sensorials terms of the measured volatiles, comparison of the samples, conversion of the consumer preference language to understandable chemical terms are also imperative.

Giriş

Gıda maddelerinin tüketiciler tarafından beğenilmesi, kabul edilmesi ve aranmasında aroma karakterlerinin rolü şüphesiz çok büyüktür. Hatta belli ürünler için lezzet ve aroma birincil faktördür (Yılmaz, 2001). Zeytinyağlarında da eskiden beri geleneksel olarak belli aroma karakterleri arzu edilmekte ve hatta farklı ürünlerin farklı tüketici kitleleri bulunmaktadır. Zeytinyağlarında 100 kadar volatil (uçucu) madde izole edilmiş olup, bunlardan 30 kadarının duysal kaliteye etkisinin önemli olduğu belirtilmiştir. Ayrıca uçucu olmayan bazı fenolikler, pigmentler ve diğer bileşenlerinde flavor (lezzet) algısında etkileri bulunmaktadır. Bundan yarım yüzyıl önce Ayvalık, Edremit ve Burhaniye yöresi zeytinyağları için 'limon kabuğunu andıran şeffaf sarı bir renk, kesafet hissi uyandırmayan ince bir akış, latif ve çok belli bir zeytin baharı kokusu, dimağı teşhir eden üstün bir lezzet, hazım cihazı en narin bünyede bile rahatsızlık vermeyen, reaksiyonsuz ve kolay bir hazım' tanımlamaları yapılmıştır. Modern teknolojiyle beraber bu özellikler hem modifiye edildi hem de daha da çeşitlendirildi. Aslında teknolojideki gelişmeler ve ağaç kültivasyonu ile gen teknolojisindeki yenilikler ile çok farklı organoleptik karakterlerde zeytinyağları elde etmek mümkündür. Erken hasattan elde edilen, taze meyve, biberimsi, yeşilimsi ve benzeri karakterlerdeki ürünler ile, çiçeksi, yumuşak, altın sarısı gibi karakterlerdeki geç hasat ürünlerini bulmak mümkündür. Zeytinyağı duysal karakterleri için tiryaki sayılacak eksperler vardır. Deneyimli bir eksper 'önce göz, burun, ağız ve sonunda

gırtlak konuşacak' diye bilgilerini aktarmaktadır (Ünsal, 2003). Ülkemiz zeytinyağı türleri, farklı işleme teknolojilerin ürünleri ve yerel geleneksel üretimin yağları gerek aroma kimyasalları gerekse duysal paneller tarafından yeterince değerlendirilmemiştir.

Zeytinyağındaki Aroma Maddeleri

Özellikle natürel zeytinyağlarındaki aroma maddeleri ilginç bir araştırma konusudur. İlk çalışmalar 1970'lerde rapor edilmeye başlanmıştır. Ancak o yıllarda analiz teknikleri çok güçlü olmadığından, bu tarz çalışmalar 2000'li yıllardan sonra literatürde tekrar görülmeye başlanmıştır. Önceki çalışmalarda, genellikle polar volatil maddeler su ile distile edildikten sonra analiz edilmiştir. Özellikle doymuş aldehitler olmak üzere 70 kadar aroma maddesi bulunmuştur (Flath ve ark, 1973). Avrupa'da yetiştirilen 24 zeytin çeşidinden elde edilen yağları karakterize etmek için 31 kimyasal madde ölçümü, 65 volatil madde tayini, bu volatil maddelerin duysal karşılıkları ve tüketici tercihleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar kimyasal madde, volatil ve duysal cevaplar arasında oldukça anlamlı ilişkiler olduğunu ve yağların sınıflandırılabilceğini göstermiştir (Aparicio ve ark, 1997). Bitkilerde birçok rolü olan lipoksijenaz enzim yolu reaksiyonlarının zeytinde de bazı aroma karakterlerini veren volatilleri (yeşil veya kesilmiş çimen kokusu) sentezlediği bilinmektedir. Son yıllarda özellikle bu yolda üretilen C6 aldehit ve ketonlar ile esterlerin analizinde çalışmalar yapılmıştır. Bazı İtalyan türlerinde lipoksijenaz yolu (LOX path) aromatiklerinin mevsimsel ve tür dağılımı anlamlı farklılıklar göstermiştir. Yine İtalyan türlerinde en önemli C6 bileşenleri olarak, trans-2-hexenal, trans-2-hexen-1-ol, cis-3-hexenyl asetat ve 1-penten-3-one gösterilmiştir. LOX yolu aromatikleri ile duysal tanımlayıcı terimler arasında oldukça pozitif ilişkiler de belirlenmiştir. Yine bu tür aromatikler farklı coğrafi bölgelerden gelen İtalyan natürel zeytinyağlarını birbirinden ayırtabilmiştir. Malaksasyon süre ve sıcaklığının, işleme öncesi bekletmenin ve işleme koşullarının tür ve bölge yanında LOX yolu aromatikleri konsantrasyonunda önemli farklılıklara neden olduğu bildirilmiştir. 25 °C'de 30-45 dakika arası malaksasyonun en iyi sonucu sağladığı belirtilmiştir (Aparicio ve Morales, 1999; Angerosa ve ark, 1999; Angerosa ve ark, 2000; Sindona ve ark, 2003). LOX yolu üzerine zeytin meyvesinin işlemeden önce sıcak suda (60-68 °C'de 3 dakika) bekletilmesinin etkisi araştırılmış ve C6 aldehitlerde önemli azalmalar olduğu gözlenmiştir. Buna karşın C6 alkol ve esterlerinde pek fazla bir değişim olmamıştır. Bu işlem ayrıca acılığın ana kaynaklarından biri olan oleoropein türevlerinde de önemli azalmalara

sebepl olmuştur (Sanz ve ark, 2003a). Son yıllarda, dinamik tepeüstü tekniklerine ilave olarak katı-faz mikroekstraksiyon (SPME) teknikleri de zeytinyağı aromatikleri analizi için kullanılmıştır. SPME örnekleme ve GC-MS gibi güçlü bir sistemle İtalyan zeytinyağlarında 100'ün üzerinde aroma maddesi karakterize edilmiştir. Bu teknikle terpenoid reaksiyonlarından gelen aromatikler de tespit edilebilmiştir. Yine bu teknikle farklı coğrafi bölge yağları ve farklı türler uygun istatistik tekniklerinin yardımıyla gruplandırılmıştır. Özellikle Avrupa Birliği tarafından düzenlenen (EC regulation 2081/92) 'ürün coğrafi bölge bildirim'i (IGP etiketi) bu teknikle başarıyla uygulanmıştır (Lopez-Tamames ve ark, 2003a; Lopez-Tamames ve ark, 2003b; Flamini ve ark, 2003). Bir çalışmada zeytin çekirdeğinin LOX yolu aromatikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bilindiği gibi, işleme sırasında meyveden çekirdek ayrılmamakta ve birlikte ezilmektedir. Bu çalışmada çekirdekte 13-hidroperoksitleri, hidroperoksit liaz ile yarışmalı olarak parçalayan başka enzim sistemlerinin varolduğu ve dolayısıyla C6 doymamış aldehitlerde çekirdekle beraber ezmede net bir azalma olduğu gösterilmiştir. Ayrıca esterlerin %30-50'lik kısmının da çekirdek enzimlerinin aktivitesi sonucu oluştuğu da gösterilmiştir (Sanz ve ark, 2003b).

Tüm bu çalışmalarda zeytinyağlarında 150 kadar aroma maddesi tespit edilmiştir. Bunlar hidrokarbon, alkol, aldehit, ester, eter, fenol, keton, fenol türevleri, oksijene terpenler ve bazı furanlardan oluşmaktadır. Tablo 1'de yaygın zeytinyağı aromatikleri, duysal tanımlayıcılarıyla beraber verilmiştir. Bu tür veriler genellikle GC-Olfaktometre ve/veya 'aroma ekstrakt dilüsyon analizi' (AEDA) teknikleriyle gerçekleştirilmektedir. Aroma araştırmalarında çok dikkat edilmesi gereken bir konu, aroma maddesinin bulunan konsantrasyonundan çok onun 'odor ünitesinin (OU)' (veya odor aktivite değeri) belirlenmesidir. Zira konsantrasyon yüksek olsa da, eğer o maddenin duyu eşik (teshold) değeri yüksekse, hissedilen aromaya katkısı çok az olacaktır. Odor ünitesi, her bir aroma maddesi için, konsantrasyonun eşik değerine oranıdır.

Odor ünitesi 1'den büyükse, o aroma maddesi hissedilen duysal algıya doğrudan katkı yapıyor, 1'den küçükse doğrudan katkı yapamıyor ancak sinerjistik etki sağlıyordu. Zeytinyağında 'yeşil, elma, ham meyve' karakterlerini veren heksanal'ın OU'si 8.91olarak, 'yeşil, kesilmiş çimen' karakterlerini veren Z-3-heksenal'ın OU'si 184.67 olarak ve 'yeşil, meyvemsi, bademsi' karakterleri veren E-2-heksenal'ın OU'si 9.76 olarak ölçülmüştür (Boskou, 1996; Aparicio ve ark, 1997; Aparicio ve Morales, 1999; Kiritsakis, 2002).

Aroma araştırmalarında sistematik olarak, örneğin mümkün olduğunca tüm aromatikleri tespit ettikten sonra, aynı duyu matrisinde (yağlar için tüm koku maddelerinden arındırılmış sıvı yağ) aroma maddelerinin her birinin teshold değerinin ve odor ünitesinin belirlenmesi akıllıca bir basamak olmaktadır. Böylece sadece örnekler arası farklar yaratabilen aroma maddeleriyle ilgilenilebilir. Ancak, diğerlerinin kümülatif etkileri, arkaplan etkileri ve sinerji durumları da göz ardı edilmemelidir (Aparicio ve Morales, 1999).

Zeytinyağının Duysal Analizlerle Değerlendirilmesi

Natürel zeytinyağlarının duysal özellikleri önemli bir araştırma konusudur ve hem yağın kalite sınıfının hem de tüketici tercihlerinin belirlenmesi için elzem çalışmalardır. Genel olarak yemeklik yağlar ve özel olarak zeytinyağının duysal değerlendirilmesi için standart bazı teknikler önerilmiştir. Yemeklik yağlarda flavor, flavoru oluşturan bileşenler ve duysal analiz teknikleri, panel seçimi ve eğitimi ile kullanılan terminoloji detaylı bir şekilde bildirilmiştir (Warner, 1996). Bitkisel yağların flavor panel değerlendirilmesi ve duysal değerlendirme ile kimyasal aromatik ölçümünün ilişkilendirilmesine ait işlemler Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği tarafından da yayınlanmıştır (AOCS, 2003). Zeytinyağının analitik ve duysal değerlendirilmesi için tüm dünyada geçerli olan teknikler Avrupa Birliği (EC regulation no. 2568/91) ve Uluslararası Zeytinyağı

Konseyi (UZK) tarafından yayınlanmıştır (EU, 1991; IOOC, 1987). Burada kullanılan duysal analiz tekniklerinin detaylı tanımlamasından kaçınacağız. İlgili kaynaklarda yeterli bilgiler bulunmakta ve gerektiğinde kullanılmaktadır. Zeytinyağı örneklerini duysal testlerle tanımlamak için yoğun bir ön çalışmaya ihtiyaç vardır. Bunun için bazı duysal tanımlayıcı terimler, standart çözeltileriyle kullanılarak panelistler eğitilmekte ve daha sonra örnekler tek tek analiz edilmekte, sonunda da istatistik analizleriyle anlamlı sonuçlar önerilmektedir. UZK tarafından zeytinyağları için önerilen pozitif anlamlı özellikler 'meyvemsi, acı, ve yakıcı' dır. Önerilen negatif özellikler ise 'küflü, küflü-ağır, çamursu, şarapsı, metalik, ransit' gibi karakterlerdir. Ayrıca 'yanmış, samansı, zorlu, gres yağı, sebze suyu, salamura, halfa otu, toprak, kirli/kurtlu, hiyar' gibi diğer tanımlayıcı terimlerde önerilmiştir. Bunlardan

Tablo 1. Zeytinyağlarındaki Önemli Aroma Maddeleri (Boskou, 1996'dan alınmıştır).

Aroma Maddesi	Duysal Tanımı	Aroma maddesi	Duysal Tanımı
3-Metilbütanal	Malt gibi	(Z)-3-Nonenal	Yağimsı
1-Penten-3-one	Keskin, acı	Nonanal	Sabun, portakal-gibi
3-Metilbütanol	Malt gibi	2-Feniletanol	Tatlı, bal-gibi
Etil-2-metilpropanoat	Meyvemsi	Etil sikloheksanoat	Meyvemsi
(Z)-3-Hekzenal	Yeşil, elma-gibi	(Z)-2-Nonenal	Yağimsı
Hekzenal	Yeşil, çimensi	(E,Z)-2,6-Nonadienal	Hiyar-gibi
Etil 2-metil-bütanoat	Meyvemsi	(E)-2-Nonenal	Yağimsı
(E)-2-Hekzenal	Yeşil, acımsı	2,4-Nonadienal	Kızartılmış
(Z)-3-Hekzenol	Yeşil yaprak	Dekanal	Sabun, portakal-gibi
Heptanal	Yağimsı	(E,E)-2,4-Nonadienal	Kızartılmış
1-Okten-3-one	Mantarimsı, topraklı	2-Dekenal	Yağimsı
Oktenal	Sabun, portakal-gibi	(E)-2-Dekenal	Yağimsı
(Z)-3-Heksenil asetat	Meyvemsi	2,4-Dekadienal	Kızartılmış
Fenilasetaldehit	Tatlı, bal-gibi	(E,E)-2,4-Dekadienal	Kızartılmış
(E)-2-Oktenal	Yağimsı	trans-4,5-Epoksi-(E)-2-	
Guaiakol	Yanmış	dekenal	Metal
Etilfuran	Tatlı-yeşil	Trideken	Acı

Vanilyayı artırdığı ve bunlarında daha tatlı bir yağ lezzetine neden olduğu belirlenmiştir (Motilva ve ark, 2003).

Sonuç ve Öneriler

Türkiye'nin natürel zeytinyağlarıyla yapılmış ve uluslar arası literatürde yayınlanmış aroma karakterizasyon ve duyuşal değerlendirme çalışmalarına rastlanamamıştır. Bu konuda çok önemli bir boşluk bulunmaktadır. Özellikle farklı bölgelerimizde farklı tür ağaçlardan üretilen natürel zeytinyağlarının aroma ve duyuşal karakterizasyonu ve karşılaştırılması, ürün yelpazesinin ve seçeneklerinin tanıtımı açısından son derece önemlidir. Farklı kültürlerde farklı özelliklerde zeytinyağlarının beğenildiği düşünüldüğünde bunun önemi anlaşılacaktır. Örneğin Amerikalı tüketiciler nötr tatta, aroması az, açık sarı renkli zeytinyağlarını beğenirken, Ortadoğulu tüketiciler acımsı, tam aromatik, koyu renkli yağları tercih etmektedirler (nsal, 2003). Belirlenen zellikler ışığında hedef pazarlara ve pazarlara yönelmek mümkündür. Ayrıca genel olarak zeytin yağlarımızın kalitesini yükseltmek için de bu tarz çalışmalara ihtiyaç vardır. Bulgular ışığında, hasat tarihi ve şekli, yeni türler ve tarım uygulamaları, işleme teknikleri ve ilave işlemler önerilebilir veya modifiye edilebilir. Gerçekten de bir bütün olarak bunların düşünülüp kapsamlı çalışmalar yapılması ülkemiz zeytinyağlarının kalitesinin yükseltilmesi, kalite sınıflarının belirlenmesi ve tanıtımı açısından çok faydalı olacaktır.

Kaynaklar

- Angerosa, F., Basti, C., ve Vita, R. 1999. Virgin olive oil volatile compounds from lipoxygenase pathway and characterization of some Italian cultivars. *J. Agric. Food Chem.* 47:836-839.
- Angerosa, F., Mostallino, R., Basti, C., ve Vito, R. 2000. Virgin olive oil odour notes: their relationships with volatile compounds from the lipoxygenase pathway and secoiridoid compounds. *Food Chem.* 68:283-287.
- AOCS. 2003. Amerikan Yağ Kimyaları Derneği Resmi Metot Kitabı, Metot Ch 7-94, AOCS Pres, Chicago, ABD.
- Aparicio, R., Gutierrez, F., ve Morales, J.R. 1992. Relationship between flavour descriptors and overall grading of analytical panels for virgin olive oil. *J. Sci. Food Agric.* 58:555-562.
- Aparicio, R., Morales, M.T., ve Alonso, V. 1997. Autentication of European virgin olive oils by their chemical compounds, sensory

- attributes, and consumers' attitudes. *J. Agric. Food Chem.* 45:1076-1083.
- Aparicio, R., ve Morales, M.T. 1999. Effect of extraction conditions on sensory quality of virgin olive oil. *JAOCS*, 76:295-300.
- Boskou, D. 1996. *Olive Oil: Chemistry and Technology*. AOCS Pres, ABD.
- EU. 1991. EC regulation 2568/91. *Off. J. Commission Eur. Communities*.
- Flamini, G., Cioni, P.L. ve Morelli, I. 2003. Volatiles from leaves, fruits, and virgin oil from *olea europaea* cv. *Olivastra Seggianese* from Italy. *J. Agric. Food Chem.* 51:1382-1386.
- Flath, R.A., Forrey, R.R., ve Guadagni, D.G. 1973. Aroma components of olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 21:948-954.
- Gutierrez, F., Varona, I., ve Albi, M.A. 2000. Relation of acidity and sensory quality with sterol content of olive oil from stored fruit. *J. Agric. Food Chem.* 48:1106-1110.
- IOOC. 1987. *Sensory analysis standard for olive oil*. International Olive Oil Council Publications, Madrid, İspanya.
- Kiritsakis, A.K. 2002. Virgin olive oil composition and its effect on human health. *INFORM*, 13:237-241.
- Lopez-Tamames, E., Vichi, S., Castellote, A.I., Pizzale, L., Conte, L.S., ve Buxaderas, S. 2003a. Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *J. Chrom. A*, 983:19-33.
- Lopez-Tamames, E., Vichi, S., Castellote, A.I., Pizzale, L., Conte, L.S., ve Buxaderas, S. 2003b. Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: characterization of virgin olive oils from two distinct geographical areas of northern Italy. *J. Agric. Food Chem.* 51:6572-6577.
- Motilva, M-J., Morello, J-R., Ramo, T., ve romero, M-P. 2003. Effect of freeze injuries in olive fruit on virgin olive oil composition. *Food Chem.* 81:547-553.
- Rial, D.J., ve Falque, E. 2003. Characteristics of olive fruits and extra-virgin olive oils obtained from trees growing in Appellation of Controlled Origin 'Sierra Magina'. *J. Sci. Food Agric.* 83:912-919.
- Sanz, C., Perez, A.G., Luaces, P., Rios, J.J., ve Garcis, J.M. 2003a. Modification of volatile compound profile of virgin olive oil due to hot-water treatment of olive fruit. *J. Agric. Food Chem.* 51:4741-4745.
- Sanz, C., Luaces, P., ve Perez, A.G. 2003b. Role of olive seed in the biogenesis of virgin olive oil aroma. *J. Agric. Food Chem.* 51:6544-6549.
- Sindona, G., Benincasa, C., De Nino, A., Peri, E., Lombardo, N., ve Tagarelli, A. 2003. Assay of aroma active components of virgin olive oils from southern Italian regions by SPME-GC/Ion trap mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 51:733-741.
- nsal, A. 2003. Zeytin ve Zeytinyağının Anayurdu. *Ege Zeytin ve Zeytinyağı İhracatları Birliği*, İstanbul.
- Warner, K. 1996. Flavors and sensory evaluation. In: *Bailey's Industrial Oil & Fat Products*, Vol. 1, Y.H. Hui (Ed.), p.105-145, John Wiley & Sons, ABD.
- Yılmaz, E. 2001. Duyusal analizler ve yeni gıda rnleri geliştirme ve pazarlamasında kullanımı. *Dnya Gıda*, 4:88-91.

International Symposium of PESTICIDES IN FOOD AND THE ENVIRONMENT In Mediterranean Countries and MGPR Annual Meeting 2005

September 21-24 2005 Kuşadası

web:www.mgpr2005.com
email: mgpr-izmir@mgpr2005.com