

Metaller ve Zeytinyağının Etkileşimi

Interaction of Olive Oil and Metals

Elif Burçin BÜYÜKGÖK¹, Semih ÖTLEŞ²

¹Zeytincilik Araştırma İstasyonu, Zeytinyağı Teknolojisi Bölümü, 35100 Bornova, İzmir, Türkiye

²Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir, Türkiye

Geliş tarihi: 05.05.2011

Kabul tarihi: 14.12.2011

Özet

Zeytinyağı, sadece zeytin ağacı meyvelerinden elde edilen, hiçbir kimyasal işlem görmeden doğal hali ile tüketilebilen ve oda sıcaklığında sıvı olan bir gıda maddesidir. Lezzetinin yanı sıra zeytinyağını kendine özgü yapan özelliklerden biri de oksidatif stabilitesidir. Zeytinyağının oksidatif stabilitesinin bu denli güçlü olması, major bileşenlerden olan yağ asitleri bileşiminden ve minör bileşenlerden fenolik bileşikler, tokoferoller, skualen, steroller, fosfolipitler, karotenoidler, klorofil ve türevleri gibi maddelerden kaynaklanmaktadır. Zeytinyağı dahil tüm yenilebilir yağlar eser miktarda ağır metaller içermektedir. Oksidasyon hızı ile mevcut metallerin miktarı arasında direk ilişkiden bahsetmek mümkündür. Bu metaller bitkinin yetiştiği topraktan ve yağın işlenmesi ve depolanmasında kullanılan ekipmanlardan gelmektedir. Bu nedenle, çeşitli aşamalarda, yağların metallerle teması önlenmelidir. Zeytinyağı sırlı toprak kaplarda, paslanmaz çelik veya cam kaplarda saklanmalı, bakır ve demir kaplar tercih edilmemelidir. Bu derlemede zeytinyağlarının bileşimi, metallerin zeytinyağlarına bulaşma yolları, yağların oksidatif stabilitesi üzerine metallerin etkisi, rafine yağ üretim aşamalarının yağlardaki metal içeriğine etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Zeytinyağı, metaller, yağ oksidasyonu

Abstract

Olive oil, obtained only from the fruits of olive trees, is a food item consumed in natural form without any chemical process and is liquid at room temperature. In addition to its flavor, oxidative stability is the unique property of it. Oxidative stability of olive oil is so powerful is due to its major components which are fatty acids and minor components which are phenolic compounds, tocopherols, squalene, sterols, phospholipids, carotenoids, chlorophyll, etc. All edible oils, including olive oil, contain trace amounts of heavy metals. It is possible to state a direct relationship between the oxidation rate and the amount of metals available in the oil. These metals are coming from the soil which the trees are grown and from the equipments used during the oil processing and storage. Therefore, contact with metals in various stages of oil process should be prevented. Olive oil must be stored in the glazed earthenware pots, stainless steel or glass containers and the copper and iron pots should not be preferred. In this review, the composition of olive oil, metal contamination to olive oil, the effect of metals on the oxidative stability of olive oil and the effect of refining process on the metal content of olive oil were explicated in detail.

Key words: Olive oil, metal, oil oxidation

1. Giriş

Zeytinyağı kendine özgü lezzeti ile bitkisel yağlar içerisinde önemli bir yere sahiptir (Erinç ve Kırılan, 2008). Zeytinyağlarının yağ asidi bileşiminin temel önemi tekli doymamış yağ asidi düzeyinin yüksek olmasıdır. Bunlardan biri olan

oleik asit, zeytinyağında oldukça fazladır (Gergin ve ark., 2008).

Oksidasyon; yemeklik katı ve sıvı yağların kalitesini olumsuz yönde etkileyen bir kimyasal reaksiyonlar serisidir. Bu reaksiyonlar sonunda, gliserid molekülleri parçalanarak serbest yağ

asitleri oluşup asitliği artırabildiği gibi, doymamış yağ asitlerinin oksijenle yükseltgenmesiyle yemeklik yağlarda çeşitli aldehit, keton, hidroksi asit, alkol ve küçük molekülü yağ asitleri gibi istenmeyen bileşikler de meydana gelebilmektedir. Bu olaylar yağların kalitesinin bozulmasına, tadının acımasına hatta tüketilemez duruma gelmesine neden olmaktadır. Yağlarda görülen bütün bu olaylar, yağları; ısı, ışık, nem, atmosferik oksijen, metal ve mikroorganizma etkisinden korumak, uygun antioksidanlar ilave etmek ve uygun ambalajlama materyalleri ile vakum altında ambalajlayarak düşük sıcaklıklarda muhafaza ederek engellenebilir (Göğüş ve ark., 2009).

Ağır metaller çevrede bozulmaz ve vücudumuza gıda, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Metabolik faaliyetler açısından eser miktarda bazı metallerin alınması gerekir; fakat yüksek konsantrasyonları zehirlemeye yol açabilir (Gergin ve ark., 2008). Metaller otooksidasyonda başlangıç basamağının aktivasyon enerjisini 63-104 kJ/mol'e düşürdüğü için yağ oksidasyon hızını artırırlar (Choe ve Min, 2006). Yemeklik yağlarda eser element tayini hem yağların kararlılığı hem de metallerin metabolik etkileri nedeni ile oldukça önemlidir. Yağların oksidasyonu çoğu zaman kendiliğinden başlasa da özellikle Cu, Mn, Fe gibi elementlerin katalitik etkisi ile oksidasyon reaksiyonunun hızı oldukça artmaktadır. Bu metaller; yağlarda radikal oluşumuna neden olan, oldukça etkili katalizörlerdir (Gergin ve ark., 2008).

Zeytinyağındaki fenolik bileşikler, hem radikal yakalayıcı, hem de metalleri şelatlayıcı özellikleri nedeniyle, yağın oksidatif stabilitesine katkı sağlamaktadır. Fakat fenoller, ayrıca metalleri indirgeyebilmektedir. Düşük yükteki metal, hidroperoksitlerin serbest radikallere dekompozisyonunu katalizlemede daha aktif olduğu için polifenollerin metalleri indirgeme özellikleri oksidatif reaksiyonu artırabilmektedir (Köprüoğlu ve Tekin, 2008).

2. Zeytinyağının bileşimi

Zeytinyağı sağlık açısından önemlidir. Zeytinyağının bileşenlerinde bulunan yararlı maddelerden önemlilerinin başlıca özellikleri Tablo 1'de verilmiştir (Gergin ve ark., 2008).

Tablo 1. Zeytinyağının kimyasal bileşimi (Gergin ve ark., 2008).

Bileşimler	Oranı, Miktarı
Trigliseritler	%99.8
Doymuş yağ asitleri	%14.0
Palmitik asit (C 16:0)	%7.5-20
Stearik asit (C 18:0)	%0.5-5.0
Tekli doymamış yağ asitleri	%72.0
Oleik asit (C 18:1, n-9)	%55-83
Palmitoleik asit (C 16:1)	%0.3-3.5
Çoklu doymamış yağ asitleri	%12.0
Linoleik asit (C 18:2, n-6)	%3.5-21
Linolenik asit (C 18:3, n-3)	%0.01-1.5
Trigliserit olmayan ögeler	%0.2
Tokoferoller (E vitamini)	150 mg/kg
Polifenoller	300 mg/kg
Kolesterol (mg/dl)	0

E vitamini; A vitamininin okside olmasını önleyerek organizmada etkisini arttırmakta ve karaciğerde depolanmasını sağlamakta, doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu önlemektedir. Ayrıca serbest radikalleri etkisiz hale getirerek kanser oluşum riskini azaltmaktadır. Oleik asit kan kolesterol seviyesinin düzenlenmesinde rol oynayan etkenlerden biridir. Linoleik asit; esansiyel yağ asidi olması nedeniyle besin değerini arttırmakta, çoklu doymamış yağ asitleri sentezinde rol oynamaktadır.

Zeytinyağının yağ asidi bileşiminin ana özelliği tekli doymamış yağ asidi düzeyinin yüksek olmasıdır. Tekli doymamış yağ asitleri, tüm yağ asitlerinin %70'inden fazlasını oluştururlar. Zeytinyağında bulunan yağ asitleri içinde en yüksek oranda yaklaşık %78,5 ile oleik asit olduğu bilinmektedir. Tekli doymamış yağ asitlerinden oleik asit oranının yüksek olması zeytinyağını sağlık açısından avantajlı duruma getirir. Ayrıca zeytinyağında genel olarak yaklaşık %10 oranında çoklu doymamış yağ asitleri de vardır ve sadece yaklaşık %14'ü doymuş yağ asididir. Bu, en modern beslenme ilkelerine uygun olan ve beslenme açısından dengeli bir bileşimdir (Göğüş ve ark., 2009).

Zeytin yağının %72-75 oleik asit (cis 18:1 n-9), elaidik asit(trans 18:1 n-9) %13-16, doymuş yağ

asidi (SFA) palmitik asit (C16:0) %11-14, stearik asit (C18:0) %2-3 ve %6-11,5 çoklu doymamış yağ asidi (PUFA), linoleik asit (C18:2 n-6) %5-11 ve linolenik asitten (C18:3 n-3) %0,3-0,5 oluşmaktadır. Buna karşılık tokoferoller bitkisel yağlarda 10-12 mg/100 g bulunurken, zeytinyağında (5-15 mg/100g) daha az miktarda bulunur (Gergin ve ark., 2008).

Sızma zeytinyağının başlıca antioksidanları karotenler ile lipofilik (tokoferoller) ve hidrofilik fenolikleri içeren fenolik bileşiklerdir. Sızma zeytinyağı yüksek miktarda hidrofilik fenolik bileşik içermektedir. Bunlar; hidroksibenzoik ve hidroksisinamik türevlerini içeren fenolik asitler, 3,4-dihidroksifeniletanol (3,4- DHPEA veya hidroksitirozol) ve p-hidroksifenil etanolünü (p-HPEA veya tirozol) içeren fenolik alkoller, apigenin ve luteolini içeren flavonoidler, lignanlar ve oleuropein, dimetiloleuropein ile ligstrosit türevlerini içeren sekoiridoitlerdir. Bu sekoiridoitler; 3,4- DHPEA veya p-HPEA'ya bağlı dekarboksimetil elenolik asidin dialdehidik formları (3,4- DHPEA-EDA, p-HPEA-EDA) ve oleuropein aglikonunun izomeri (3,4- DHPEA-EA)'dir. 3,4-DHPEA, 3,4- DHPEA-EDA ve 3,4- DHPEA-EA gibi *o*- difenoller, *p*-HPEA ve tokoferollerden daha yüksek antioksidan aktiviteye sahiptirler ve bu nedenle zeytinyağının oksidatif stabilitesinden de sorumludurlar (Köprücüoğlu ve Tekin, 2008).

3. Metallerin zeytinyağlarına bulaşma yolları

Yağlar genellikle iz miktarda ağır metalleri içerirler. İz metaller ya çamurlu tohum ya da meyveden yağa doğal yolla ya da hammaddenin işlenmesi sırasında metalik ekipmanlardan veya depolama, taşıma aşamasında kullanılan kaplardan bulaşma sonucu geçmektedir (Gümüşkesen ve Yemişçioğlu, 2010).

Yapılan bir çalışmada iki yağ üretim sistemi arasında natürel zeytinyağında demir ve bakır içeriğinin karşılaştırılması yapılmıştır. Eski işleme sistemlerinden (klasik pres ve süper pres) elde edilen yağlarda demir ve bakır seviyeleri, yeni sistemlerden (kontinü dekantör ve sinolea) elde edilen yağlarınkinden daha yüksek bulunmuştur (Garrido ve ark., 1994).

İşletmelerde kullanılan küçük taşıma, biriktirme veya toplama kapları, çoğunlukla demirden yapılmıştır. Temasla metal bulaşmasının önlenmesi için, kabin yağla temas eden iç yüzeyinin yağ tarafından aşındırılmayan bir materyalle kaplanarak, mutlaka kimyasal yönden etkisiz hale getirilmesi gerekmektedir (Kayahan ve Tekin, 2006).

Natürel sızma zeytinyağında metaller, bitki metabolizmasıyla bağlantılı iç faktörlerden veya zirai uygulamalar (gübre veya pestisit kullanımı) ile yağ ekstraksiyonu boyunca (ezme ve yoğurma aşamalarında zeytin hamuru ile metalik yüzeyler arasındaki temasla) ya da yağın depolanması sırasında (kullanılan konteyner tipine göre) maruz kalabilecekleri dış faktörlerden kaynaklanmaktadır (Köprücüoğlu ve Tekin, 2008).

Natürel sızma zeytinyağı ve susam yağı gibi rafinasyon işlemine tabi tutulmadan üretilen bitkisel yağlar nispi olarak yüksek miktarda geçiş metallerini içerir (Choe ve Min, 2006). Sızma zeytinyağında, iz miktarda Fe ve Cu; toprak, kimyasal gübre, depolama konteyneri veya işleme ekipmanlarından bulaşabilmektedir. (Erinç ve Kırılan, 2008). Zeytinyağlarında Fe, kuşkusuz en yüksek miktarda bulunan elementtir (Leonardis ve Macciola, 2002). Fe ve Cu miktarları sızma zeytinyağında sırasıyla 0.5-3.0 ve 0.001-0.2 mg/kg arasında olduğu belirtilmektedir. Zeytinyağında bulunan diğer metaller Cr, Mn, Sn, Ni ve Pb'dir ve miktarları birkaç µg/kg'ı geçmemektedir (Erinç ve Kırılan, 2008). Rafine zeytinyağında ise metal içeriği rafinasyon işleminden dolayı natürel zeytinyağının metal içeriğinden daha azdır (Leonardis ve Macciola, 2002).

Zeytin yetiştirilmede kullanılan metal içerikli koruyucu kimyasallar (bakır bileşikleri, kalsiyum fosfat gibi), yetiştirildiği bölgedeki çevresel metal kirliliği ve toprak yoluyla alınmada oldukça etkili toprak karakteristiğine etki eden coğrafi konumu başta olmak üzere pek çok faktör metal düzeyini artırabilmektedir. Bu nedenle zeytinyağının eser element içeriği özellikle kaynağına göre değişmekte; bu içerik de jeolojik karakterizasyonda gündeme gelmektedir.

Metal içeriğinin zeytinin coğrafi kaynağına dayalı değişim gösterdiği belirtilmiştir. Kurşun ve bakır çevresel bulaşmalar sonucu yağda bulunabilirler. Çevre kirliliği ve doğal metal kaynaklar sebebiyle topraktan zeytin bitkisine ulaşır. Bu nedenlerden dolayı, zeytinyağının kaynağına bağlı olarak eser element içeriğinin değiştiği varsayılmaktadır (Atılğan ve ark., 2008).

4. Yağların oksidatif stabilitesi üzerine metallerin etkisi

4.1. Yağ oksidasyonu

Yağlarda veya serbest yağ asitlerinin özellikle çok doymamış yağ asitlerinde meydana gelen oksidasyon, lipit kimyasında en önemli reaksiyonlardan biridir. Yağ ve yağ içeren gıdalarda kalite kaybını etkileyen en önemli faktör oksidasyondur. Kendi kendini katalizleyen bu reaksiyon zinciri üç aşamaya ayrılabilir. Bunlar başlangıç, (Initiation), yayılma-hızlanma (Propagation) ve sonuçlanma (Termination) aşamalarıdır. Ayrıca oluşan oksidasyon ürünleri reaksiyonu katalize etmektedir. Gıdalarda tat ve aroma bozulmasına lipit hidroperoksitleri, karbonil bileşikleri, hidrokarbonlar, ketonlar ve diğer bazı bileşikler eşlik ederek gıdalarda ransiditeye neden olmakta ve vücut hücrelerine zarar verebilmektedir. Üretim sırasında gıdaların temas ettiği metaller oksidasyon yolu ile meydana gelen tat ve koku bozukluklarını daha hissedilir hale getirmektedir. Oksidasyonla bozulma sonucu meydana gelen bazı önemli etkiler ise şöyle sıralanabilir (Coe ve Min, 2006);

1. Katı ve sıvı yağlar ile yağ içeren gıdalarda ransit tat ve aroma oluşumu
2. Pigmentlerde renk açılması
3. Toksik oksidasyon ürünleri oluşumu
4. Üründe tat ve koku kaybı ve bozuklukları
5. Tekstürde değişimler
6. E vitamini ve esansiyel yağ asitlerinin (özellikle linoleik asit) tahribatından dolayı besin değerinin azalması.

Oksidasyona yol açan veya hızlandıran reaktiflerin başında oksijen gelmekte olup, ayrıca ışık, sıcaklık, demir ve bakır gibi metal iyonları, bir

kısım pigmentler ve doymamışlık derecesi oksidasyonu hızlandırmaktadır (Çakmakçı ve Gökalp, 1992). Natürel zeytinyağında lipit oksidasyonu tüketici için büyük bir endişe konusudur çünkü lipit oksidasyonu sadece raf ömrü, görünüş ve lezzet gibi gıdanın kalite özelliklerini değiştirmez; aynı zamanda besinsel değerde azalmaya, potansiyel olarak toksik bileşiklerin oluşumuna ve antioksidanların kaybına neden olur (Paiva-Martins ve ark., 2006).

4.2. Metallerle fenolik bileşiklerin etkileşimi

Natürel sızma zeytinyağındaki fenolik bileşikler normalde antioksidan gibi davranırlar fakat belirli şartlarda prooksidan ajan olurlar ve oksidatif reaksiyon hızını arttırlar. Aslında fenolik bileşiklerin metal indirgeme özellikleri metal iyonlarını hidroperoksit parçalanmasını katalizlemek için daha etkili oldukları düşük yüke (örneğin $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ ya da $Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+}$) indirgerler (Bendini ve ark., 2006). Bunun yanında, flavonoidlerin birçoğu lipit peroksidasyonunu başlatan radikallerin ve lipid peroksidaz radikallerinin oluşumunu engellerler. Flavonoidler, bunların dışında metal iyonlarını bağlayarak lipitlerin oksidasyonunu önleyebilmekte ve serbest radikallerin oluşmasında görev yapan enzim sistemini inhibe edebilmektedirler (Erman, 2007).

Metalik maddelerin olmadığı zeytinyağında ve emülsiyon sistemlerde fenolik bileşiklerin antioksidatif etkileri yüksektir. Geçiş metallerinin bulunması durumunda, bu bileşiklerin antioksidan özellikleri azalmakta ve hatta bazı koşullarda prooksidan bile olabilmektedirler. Fenolik bileşikler, radikalleri yakalama ve metalleri şelatlama özellikleri ile antioksidatif etkiye sahip olurken; geçiş metallerini, hidroperoksitlerin parçalanmasını katalizlemede daha aktif oldukları düşük yüke de indirgeyerek oksidasyonu hızlandırmaktadırlar. Bütün fenolik bileşikler, $Fe(+3)$ 'ü indirgeme kapasitelerinden 5 kattan fazla $Cu(+2)$ indirgeme kapasitesine sahiptirler. Zeytinyağı-su emülsiyon sistemlerinde ise hidroksitirozol ve oleuropein, pH 3.5 ve 5.5'de $Fe(+3)$ iyonlarının varlığında, pH 5.5'de Cu varlığında prooksidan etki göstermekte iken, pH 7.4'de her iki fenolik bileşik için antioksidan etki

gözlenebilmektedir. 3,4-DHPEA-EDA yüksek konsantrasyonlarda, Fe(+3) iyonlarının varlığıyla sadece pH 3.5'da prooksidan etki göstermekte iken 3,4-DHPEA-EA, Fe(+3) ve Cu(+2) varlığında bütün pH değerlerinde de antioksidan aktivite göstermektedir (Köprücüoğlu ve Tekin, 2008).

Şelatlama ajanları metal iyonlarını inaktif hale getirebilir ve potansiyel olarak metal bağımlı reaksiyon mekanizmalarını durdurabilir. Polifenollerin metal şelatlama özelliklerine ilişkin literatürde belirsiz bazı sonuçlar vardır. Polifenollerin antioksidan ve prooksidan olarak davranabilmesi antioksidan özelliklerinde azalmaya sebep olabilir. Metal şelatlama bazı uzmanlar tarafından bazı polifenollerde minör bir mekanizma olarak tanımlanır. Henüz serbest radikal süpürme ya da polifenollerin antioksidatif etkisine metal iyon şelatlamının katkısı tam olarak tanımlanmamıştır. Metal iyonlarının şelatlanması serbest radikal reaksiyonlara karşı bir önleme mekanizması olabilir (Andjelkovic ve ark., 2006).

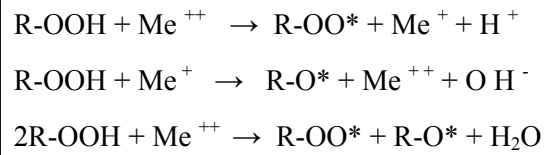
4.3. Metallerin yağ oksidasyon mekanizmasına etkisi

Güneş ışığı, hava, sıcaklık, nem ve metal oksitlenmesi nedeniyle zeytinyağında oksidasyona dayalı acılaşıma meydana gelebilir. Oksidasyon, yağ asidindeki çift bağlardan başlar; ilk aşamada ısı, ışık, bazı metaller gibi faktörlerin etkisiyle serbest radikaller oluşmaya başlar. İlerleme aşamasında zincir reaksiyonlar hızlanır ve oksidasyonun hızı artar. Son aşamada ise serbest radikaller kendi aralarında birleşerek son ürünleri meydana getirirler, oksidasyon hızı düşer. Sonuçta yağ asitlerinin molekül yapısı bozulur ve acılaşıma meydana gelerek yağın tadı ağırlaşır (Gergin ve ark., 2008).

Yağın depo veya ambalaj materyalinin etkisinde bozulması, birinci derecede yağın temas ettiği yüzeyden, çok değerlikli metal iyonları ile bulaşmasından kaynaklanmaktadır (Kayahan ve Tekin, 2006). Metallerin etkisiyle gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları redoks tepkimeleridir. Özellikle Cu, Mn, Fe gibi elementler oksidasyon sorununu artırabilirler. Bu metaller; yağlarda radikal oluşu-

muna neden olan, oldukça etkili katalizörlerdir (Gergin ve ark., 2008).

Yağa bulaşan çok değerlikli metal iyonları, Şekil 1'de verilen redoks tepkimelerine ait eşitlikte görüldüğü gibi, peroksit yapılardan hidrojen kopararak, oksidatif tepkimelerin başlayıp ilerlemesi için gerekli olan aktif ya da serbest radikallerin kolaylıkla oluşmasını sağlamaktadır (Kayahan ve Tekin, 2006).



Şekil 1. Çok değerlikli metallerin etkisinde oksit ve peroksit radikallerinin oluşumu, (Kayahan, ve Tekin, 2006)

Lipit peroksidasyonu, zincirleme bir reaksiyon olup, devamlı olarak daha ileri peroksidasyonlara yol açan serbest radikalleri üretir. Zincir reaksiyonunun başlatıcısı ise, ilk aşamada meydana gelen hidroperoksitlerdir. Yağların oksidasyonu 3 aşamalıdır: İlk aşamada, doymamış yağ asidinin çift bağından biri ısı, ışık, bazı metaller gibi faktörlerin etkisiyle oksijen alır ve serbest radikaller oluşmaya başlar. Oksidasyonun bu aşamasında yağların kompozisyonunda çok büyük değişiklikler oluşmaz. Peroksitlerin oluşumu ile 37 derecede 4,5 -7,5 pH aralığında linoleik ve linolenik yağ asitleri gibi doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu metaller tarafından katalizlenir. Co (+2) ve Mn(+2) çok aktif katalizörler iken, Cu(+2), Fe(+3) ve Fe(+2) zayıf aktif katalizörlerdir (Gergin ve ark., 2008). Bakır, hidrojen peroksit parçalanmasını Fe(+2) iyonundan 50 defa, Fe(+2) iyonu ise Fe(+3) iyonundan 100 defa daha fazla hızlandırır. Metaller aynı zamanda hidroperoksitlerin ayrıştırılmasıyla yağın otooksidasyonunu hızlandırır. Fe(+2) iyonu $1.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ hız ile otooksidasyonu katalizlemek için lipit hidroperoksitlerinin parçalanmasında Fe(+3) iyonundan çok daha aktiftir (Choe ve Min, 2006).

Yağ asitlerindeki allil grubunun (-C=C-) artması reaksiyon hızının artması anlamına gelir. Lipit oksidasyon reaksiyonlarının birinci basamağını aktif radikal oluşumu meydana getirir. Isı, ışık

Yapılan bir araştırmada, bir zeytinyağı örneği içi epoksi reçine ile sırlandırılmış tanklar kullanılarak ve sıcaklık değişimi ve ışık geçişi yönünden gereken önlemler alınarak, 325 gün süreyle depolanmıştır. Depolama süresi sonunda analiz edilen bu zeytinyağının, demir tankta depolanmış olan örneğe kıyasla, serbest asitlik, peroksit değeri ve demir içeriği yönünden büyük bir üstünlük gösterdiği saptanmıştır (Kayahan ve Tekin, 2006).

5. Rafinasyonun yağların metal içeriğine etkisi

Yağdaki yapışkan maddelerin fosforik asitle giderilmesi sırasında iz metal miktarında da bir azalma meydana gelmektedir. Degumming işlemi sırasında yağın demir ve fosfor miktarlarında sırasıyla %14-57 ve %80-96 oranında bir azalma oluşmaktadır. Dolayısıyla fosforik asit kullanımıyla gerçekleştirilen asit degumming işlemi zeytinyağının oksidatif stabilitesini olumlu yönde etkilemektedir.

Yağların oksidasyonunda prooksidan özelliğinden dolayı katalizör rolü oynayan demirin, rafinasyon işlemi ile yağdan uzaklaştırılması zorunludur. Kimyasal ve fiziksel rafinasyon kademelerinin zeytinyağlarının demir içeriği üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Kimyasal rafinasyon işlemi sırasında nötralizasyon ve renk açma kademelerinde yağın demir içeriğinde genel olarak bir düşme görülmektedir. Bu durum oluşan sabun fazının sürükleyici etkisinden ve özellikle ağartma topraklarının fosfolipit benzeri iz metallerle şelat oluşturan unsurları uzaklaştırmasından kaynaklanmaktadır.

Deodorizasyon ve özellikle yüksek asitli zeytinyağlarının işlendiği buhar destilasyonu kademelerinde yüksek asitliğin sistemlerde oluşturabileceği korozyon etkisi büyük önem taşımaktadır. Yüksek sıcaklığın etkisiyle bu işlemlerde iz metal bulaşmasının gerçekleşebileceği bilinmektedir. Bununla birlikte yağların demir miktarlarında meydana getirdikleri azalma açısından rafinasyon yöntemleri arasında önemli bir farklılık olmadığı saptanmıştır. Diğer yandan zeytinyağlarının demir içerikleri ile serbest asit içerikleri arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde bir ilişki olduğu bilinmektedir.

Bitkisel yağların içerdiği fosfor, fosfolipitlerin yapısında yer alan fosfordan kaynaklanmaktadır. Zeytinyağlarının fosfolipit içeriği diğer yağlara göre çok düşük düzeydedir. Bu nedenle zeytinyağlarına bazı işletme akışlarında konvansiyonel degumming uygulanmamakta; fosfolipitlerin giderilmesi alkalilerle yapılan asitlik giderme işleminin hemen öncesinde gerçekleştirilebilmektedir. Genel olarak fosfolipit içeriğindeki azalma degumming işleminde gerçekleşmekte, kalan fosfolipitler ise renk açma işlemi sırasında ağartma toprağı tarafından adsorbe edilerek yağdan uzaklaştırılmaktadır. Bunun yanı sıra yağın fosfolipit içeriği; özellikle buhar destilasyonu öncesinde önemli düzeyde azaltılmalıdır. Fosfolipitlerin yüksek sıcaklıklara duyarlılığı ve renkte olumsuz değişmelere neden olmaları dolayısıyla degumming işleminin fosfolipit miktarında sağlaması gereken azalma önemlidir (Gümüşkesen ve Yemişçioglu, 2010).

6. Sonuç

Bitkisel yağların oksidatif stabilitesi üzerine iz miktardaki metallerin zararlı etkileri olabileceği belirtilmektedir (Velasco ve Dobarganes, 2002). Zeytinyağında kaliteyi etkileyen parametrelerden biri oksidasyondur ve burada katalizör olarak işlev gören metallerin önemli yeri vardır. Üretimden piyasaya sürüme kadar pek çok aşamada oksidasyonu önleyici veya en aza indirgeyecek şekilde tedbirler alınmalıdır. Bu nedenle de metallerin belirli seviyelerde olmaları gerekli görülmekte; metal düzeylerinin hassas ve güvenilir şekilde belirlenmesi de önem teşkil etmektedir (Gergine ark., 2008).

Natürel zeytinyağının oksidasyonunda sadece metallerden kaynaklanan etkinin miktarını belirlemek oldukça zordur. Aslında natürel zeytinyağı, oksidatif bozunmayı eş zamanlı olarak hızlandırabilen (klorofiller) veya geciktirebilen (fenoller, tokoferoller ve karotenoidler) mikro bileşenleri içerir. Rafine zeytinyağı yukarıda bahsedilen mikro bileşenleri çok az içermesinden dolayı oksidasyon çalışmalarına yardımcı bir sistem olarak düşünülebilir (Leonardis ve Macciola, 2002).

Doğal ve besleyici bir gıda olan zeytinyağını, üretiminden tüketiciye ulaşmaya kadar olan süreç içinde sağlığımız için önemli değerlere sahip besin öğeleri ve fitokimyasalları koruyarak, olumsuz bileşiklerin oluşumuna meydan vermeden üretmeli ve soframızdan eksik etmemeliyiz.

Kaynaklar

- Andjelkovic, M., Camp, C.V., Meulenaer, B.D., Depaemelaere, G., Socaciu, C., Verleoo, M., Verhe, R. 2006. Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. *Food Chemistry*. 98: 23-31.
- Atılğan, S., Seven, Ü., Güçer, Ş. 2008. Zeytinyağındaki Fe ve Cu Düzeylerinin Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Belirlenmesi ve Önemi. I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi. 229-234. Edremit-Balıkesir.
- Bendini, A., Cerretani, L., Vecchi, S., Carrasco-Pancorbo, A., Lercker, G. 2006. Protective effects of extra virgin olive oil phenolics on oxidative stability in the presence or absence of copper ions. *J. Agric. Food Chem.* 54: 4880-4887.
- Choe, E., Min, D.B. 2006. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 5: 169-186.
- Çakmakçı, S., Gökalp, H.Y. 1992. Gıdalarda kısaca oksidasyon; antioksidantlar ve gıda sanayiinde kullanımları. *Atatürk Ü. Zir. Fak. Der.* 23(2): 174-192.
- Erinç, H., Kırılan, M. 2008. Zeytinyağı Bileşiminin Oksidatif Stabiliteye Etkisi. I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi. 168-173. Edremit-Balıkesir.
- Erman, Y. 2007. Fenolik Bileşikler. Y. Erman., A.Ö. Özçelik. Erkek ve Kadınların Diyet-Kanser İlişkisi Hakkında Bilgi ve İnanışları. *Ankara Üni. Basımevi*: 160 s.
- Garrido, M.D., Frias, I., Diaz, C., Hardisson, A. 1994. Concentrations of Metals in Vegetable Edible Oils. *Food Chemistry*. 50: 237-243.
- Gergin, G., Seven, Ü., Güçer, Ş. 2008. Zeytinyağı Kompozisyonunda Yağ Asitlerinin Önemi ve Yağın Bozunmasında Metallerin Etkisi. I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi. 158-161. Edremit-Balıkesir.
- Göğüş, F., Özkaya, M.T., Ötleş, S. 2009. Zeytinyağı. 1. Basım, ISBN: 978-605-4160-04-4, İzmir, 274 s.
- Gümüşkesen, A.S., Yemişçiöğlü, F. 2010. Bitkisel Sıvı ve Katı Yağ Üretim Teknolojisi. Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri. ISBN: 975-94208-0-5, İzmir, 216 s.
- Kayahan, M., Tekin, A. 2006. Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi:15, ISBN: 9944-89-207-6, Ankara, 198 s.
- Köprücüoğlu, Y., Tekin, A. 2008. Oksidasyonda Metaller ve Zeytinyağı Fenoliklerinin Etkileşimi. I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi. 32-36. Edremit-Balıkesir.
- Leonardis, A.D., Macciola, V. 2002. Catalytic effect of the Cu(II)- and Fe(III)-cyclohexanebutyrates on olive oil oxidation measured by Rancimat. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 156-160.
- Paiva-Martins, F., Santos, V., Mangericao, H., Gordon, M.H. 2006. Effects of Copper on the Antioxidant Activity of Olive Polyphenols in Bulk Oil and Oil-in-Water Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* 54: 3738-3743.
- Scrimgeour, C. 2005. Chemistry of Fatty Acids. In Bailey's Industrial Oil and Fat Products in Volume Sixth Edition. John Wiley & Sons, USA. 606 p.
- Velasco, J., Dobarganes, C. 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104: 661-676.

İLETİŞİM

Elif Burçin Büyükgök
Zeytincilik Araştırma İstasyonu,
Zeytinyağı Teknolojisi Bölümü,
35100 Bornova, İzmir
E-posta: elifbuyukgok@hotmail.com