



Avrasya Üniversitesi
Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi
2026, 1 (1)

Araştırma Makalesi/Research Article
[https://doi.org/dergipark.org.tr/xx2025, 1 \(1\), 55-66](https://doi.org/dergipark.org.tr/xx2025, 1 (1), 55-66)



Avrasya University
Science and Engineering Journal
2026, 1 (1)

E-ISSN:
Geliş / Received: 24.11.2025
Kabul / Accepted: 02.02.2026

Afrin Sızma Zeytinyağına %5, %10 ve %20 Oranında Yapılan Pomas (Rafine Pirina Yağı) Tağışına ait Titrimetrik, Spektrofotometrik ve Kromatografik Verilerin İncelenmesi

Seda AĞÇAM¹  , Melina DÖNMEZ² 

Özet

Bu çalışmada Afrin menşeli Natürel Sızma Zeytinyağına %5, %10 ve %20 oranında Pomas (Rafine Pirina Yağı) ilavesiyle zeytinyağının kalitesinde meydana gelen değişimlerin yanı sıra bu oranlarda yapılan tağışın belirlenmesine yönelik titrimetrik, spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerle tespit edilen sonuçların kıyaslanması amaçlanmıştır. Buna ek olarak raf ömrünün sonuçları nasıl etkilediğine dair olarak da çalışma farklı bir açıdan değerlendirilebilir. Bu amaçla zeytinyağında Serbest yağ asitliği, Özgül absorbands Tayini, Peroksit tayini, Yağ asitleri Metil Esterleri (FAME), ECN 42 tayini gibi COI/T20 Yöntemine bağlı analizler yapılarak sonuçlar kıyaslanmıştır. Sonuç olarak zeytinyağına Pomas katıldığında serbest yağ asitliği ve özgül absorbands, ECN42 değerlerinde olumsuz anlamda değişiklik meydana geldiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeytinyağı, Pomas (rafine pirina yağı), Analiz, Tağış

Investigation of Titrimetric, Spectrophotometric and Chromatographic Data of Pomace (Refined Pomace Olive Oil) Adulteration of Extra Virgin Olive Oil at 5%, 10% and 20%

Abstract

This study aimed to evaluate the changes in the quality of Afrin-origin extra virgin olive oil resulting from the addition of pomace oil (refined olive pomace oil) at levels of 5%, 10%, and 20%, as well as to compare the results obtained by titrimetric, spectrophotometric, and chromatographic methods for the detection of adulteration at these levels. In addition, the study can be evaluated from a different perspective by considering the effect of shelf life on the analytical results. For this purpose, analyses including free fatty acidity, specific UV absorbance, peroxide value, fatty acid methyl esters (FAME), and ECN 42 determination were performed in accordance with the COI/T.20 official methods, and the results were comparatively assessed. As a result, it was determined that the addition of pomace oil to olive oil caused unfavorable changes in free fatty acidity, specific UV absorbance parameters, and ECN 42 values, indicating a deterioration in olive oil quality.

Keywords: Olive Oil, Pomace (Refined olive pomace oil), Analysis, Adulteration

¹ Dr. Seda AĞÇAM, Safiyya Tarım ve Gıda San. Tic. Ltd. Şti Antakya, Hatay, Türkiye, sedagcam@gmail.com, ORCID: 0000-0003-1839-6528

² Melina DÖNMEZ (Kimya yüksek lisans öğrencisi) Hatay Mustafa Kemal University, Faculty of Science and Art, Department of Chemistry, Hatay, Türkiye, melinakablan7@gmail.com, ORCID: 0009-0008-8751-5774

Giriş

Zeytinyağı (OO), Akdeniz bölgesinin temel besin kaynağı olmakla birlikte, Zeytin meyvesinin özelliklerinin, özellikle de biyoaktif kapasitesiyle ilgili bileşenlerinin bozulmadan kalmasını sağlayacak şekilde mekanik ve fiziksel işlemler kullanılarak elde edilmektedir (M. Z. Tsimidou ve ark.,2015, F. Visioli ve ark.,2013).

Zeytinyağına olan talep, son yıllarda, besleyici olması ve sağlık üzerine olumlu etkileri ve Akdeniz diyetinin akla gelen ilk gıdası olması sebebiyle artmıştır. Zeytinyağının aroma, tat ve renk kalitesi tüketici algısına göre değişim göstermekle birlikte, Zeytinyağının kalitesi ise çeşit, olgunluk, lokasyon, yağ üretim koşulları, tarımsal uygulamalar ve çevresel faktörlere göre farklılık göstermektedir.

Türkiye, sıvı yağ üretimi açısından zeytin yetiştiriciliğine ayrı önem vermektedir. Türkiye, zeytinyağı üreten ve ihracat yapan ülkeler arasında önemli bir yere sahiptir. Dünyada 37 ülkede toplam 7,5 milyon hektar alanda ekonomik anlamda zeytin üretimi yapılmakla birlikte, Dünya zeytin üretim alanlarının %95'inin Kuzey Akdeniz Bölgesinde yer aldığı görülmektedir. Dünyada zeytin varlığına bakıldığında, en elverişli bölge Akdeniz Bölgesi olup zeytin üretiminin yayılma alanı Türkiye, Yunanistan, İtalya, İspanya, Güney Fransa, Kuzey Afrika ve Ortadoğu' dur. Coğrafik konum göz önünde bulundurulduğunda, Akdeniz iklimine sahip olan ülkelerde zeytin üretimi potansiyeli oldukça fazladır. Türkiye gerek iklim gerekse toprak özellikleri bakımından zeytin üretimi için en uygun coğrafyalardan biri olarak kabul edilmektedir (Ayanoğlu ve ark.,1998, Yavuz, 2000).

Zeytinyağında taklit ve tağşişler fiyatların daha ekonomik olması amacıyla başvuru yollardan biridir. Rafine pirina yağı yüksek peroksit sayısına sahip ham pirina yağlarının fiziksel veya kimyasal yöntemlere maruz kalmasıyla yapılan rafinasyonu sonucu üretilmektedir (Dıraman ve Köseoğlu, 2017; Hirst 2018; Mailer ve Gafner 2020; Tibet 2019). Zeytin posası, zeytin işleme sürecinin başlıca yan ürünlerinden biridir. Kabuk parçaları, posa, çekirdek parçaları ve bir miktar yağ içermesi sebebiyle atık olarak değil de ikincil bir yağ elde etme ürünü olarak görülmektedir. Zeytin posasında bulunan yağ, triaçilgliserol hidrolizini hızlandıran nem içeriği nedeniyle hızla bozulur. Pomas, uygun çözücülerle ekstraksiyon, nötralizasyon, koku ve renk giderme işlemlerini içeren bir rafinasyon işleminden sonra zeytin posasından elde edilir. Bu yağ, OPO (Olive Pomace Oil) olarak bilinen yağ elde etmek için sızma zeytinyağı ile iyileştirilir. Bu yağın düşük fiyatı nedeniyle, bazen sızma zeytinyağında tağşiş yapılması için kullanılır (Guimet ve ark.,2005).

Yağ asitlerinin Metil esterleri, Gaz kromatografisi kullanılarak, genellikle zeytinyağındaki yağ asidi içeriğini belirlemeye yardımcı olurken, diğer bitkisel yağlardan farkının tespit edilmesinde kullanılan kimyasal bileşiklerdir (Jabeur et al., 2014).

Trilinolein, zeytinyağında bol miktarda bulunması nedeniyle dikkat çekici olmakla birlikte, Zeytinyağı ile karıştırılan diğer yağların varlığını belirlemek için, deneysel ve teorik ECN 42 triaçilgliserol (TAG) içeriği arasındaki fark hesaplanarak zeytinyağında yapılan tağşişin tespit edilmesinde kullanılır. Bu amaçla, yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile belirlenen eşdeğer karbon numarası 42 olan TAG'lerin (ECN₄₂) deneysel değeri ile GC ile yağ asidi bileşiminden elde edilen eşdeğer karbon numarası 42 olan TAG'lerin (ECN₄₂) teorik değeri arasındaki fark hesaplanır ve ΔECN₄₂ değeri olarak ifade edilmektedir. (Kesen, S., 2019).

Zeytinyağına katılan diğer yağlarla birlikte yapılan tağşişin belirlenmesinde kullanılan en güvenilir saflık kriterleri; yağ asitleri kompozisyonu, steroller, triterpen dialkoller, tokoferoller, trans yağ asitleri, eşdeğer karbon sayısı (ECN), steradienler, alifatik alkoller ve mumsu

maddeler olarak belirtilmiştir (Çolakoğlu, 1967, Gunstone ve ark., 1995; Boskou, 1996; Kayahan ve Tekin, 2006).

Bu çalışmanın amacı, Afrin bölgesine ait sızma zeytinyağına %5, %10 ve %20 oranında Pomas katıldığında meydana gelen değişimlerin COI/T20 yönetmeliğine göre nasıl değiştiğinin tespit edilmesiyle birlikte hem tüketicinin hem de ticari işletmelerin değer kaybına uğramamaları adına önemlidir. Bu çalışmanın kapsamı hem ticari değeri hem de besin değeri yüksek olan zeytinyağının taşımasının hangi analizlerle tespit edileceğinin saptanmasıdır. Çalışmanın bir diğer önemli yönü ise raf ömrü bir yıla yakın olan hem sızma zeytinyağı hem de Pomas'ın kullanılmasının sınır değerlerin üzerinde sonuçlara sahip olmasına rağmen raf ömrü etkisinin taşıması nasıl etkilediği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Aseton, Asetonitril, n-Hekzan, Siklohekzan, Etanol, Metanol (yüksek saflıkta olup) KOH, Merck firmasından karşılanmıştır. Alkol-eter, Aktif Kimya, Sodyum Tiyosülfat (0,1 mol/L) , Susuz Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) Isolab firmasından tedarik edilmiştir. Natürel sızma yağı Suriye'nin ilçesi olan Afrin'den Tarım Kredi Birliği yardımıyla tedarik edilmiştir. Pomas telif hakları nedeniyle adını yazamadığımız fakat Türkiye'de faaliyet gösteren bir yağ firmasından temin edilmiştir. Yağ Asidi Metil Esterleri Analizinde standart olarak Supelco 37 compenent Fame mix kullanılmıştır. Tedarikçi firma Merck, üretim kodu: LRAD8804, Parti No: CRM47885, çözücü: Dikloro metan. Kullanılan Pomas numune amaçlı getirilmiş olup numune kodu 232, 07.03.2025 üretim tarihine sahiptir. Telif hakları sebebiyle firma adı verilememiştir. Kapalı rafinasyon sistemiyle, 180–240 °C (vakum altında)' de rafine edilmiştir. Oda sıcaklığında (25 °C) ışık almayan ortamda saklanmıştır.

2.2. Metot

Afrin menşeli Tarım Birlik Kooperatifinden 2025 yılının Ocak ayında tedarik edilen (ayrı ayrı müstahsilden temin edilip kod numarası olmayan 16 kg'lık tenekeler halinde toplanan) Sızma yağına %5, %10 ve %20 oranında Pomas (rafine prina yağı) ilave edildiğinde meydana gelecek değişimlerin tespit edilmesi amacıyla serbest yağ asitliği, Peroksit Tayini, UV ışığında özgül absorbans tayini, Yağ asitleri kompozisyonu ile Gerçek ve Teorik ECN 42 trigliserit içeriği arasındaki en büyük fark gibi değerlerde karşılaştırma yapılarak, taşımanın zeytinyağında meydana getirdiği değişim titrimetrik, spektrofotometrik ve kromatografik olarak gözlemlenmiştir. Analizi yapılan her örnek 3 tekrarlı yapılmış olup varyans analizi olarak ANOVA testine tabii tutulmuştur. Yöntemler COI/20 tebliğine göre yapılmıştır. Elde edilen karşımlar oda sıcaklığında, 20 ml olarak hazırlanmış olup sızma zeytinyağı üzerine %5, %10 ve %20 olacak şekilde Pomas eklemek suretiyle manyetik karıştırıcıda 5 dk boyunca homojenize edilmiştir. Hazırlanan yağlar kullanılmadan önce adi filtre kâğıdından ayrı ayrı süzölmüştür.

2.2.1. Serbest yağ asitliği Tayini (% oleik asit cinsinden)

Bu metot zeytinyağı ve prina yağındaki serbest yağ asitleri miktarının belirlenmesi için kullanılan yöntemdir. Yöntem COI/T20 metoduna uygun olarak yapılmıştır. Serbest yağ asitlerinin miktarı, genel olarak hesaplanan serbest asitlik (oleik asit cinsinden, %) şeklinde ifade edilir. 30 ml Dietil eter ve %95'lik (v/v) etanolün 1:1 (v/v) oranında karışımı 10 g zeytinyağı numunesine ilave edilerek, numune çözülmüştür. 0,35 M Etanollü Potasyum Hidroksit çözeltisi ile Fenolfetalein indikatörü ile titre edilmiştir. Titrasyonda harcanan alkali miktarı serbest yağ asitlik değerini verir.

2.2.2. Peroksit Değeri Tayini

Bu metot hayvansal ve bitkisel katı ve sıvı yağlardaki peroksit değerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemi tanımlamaktadır. Yöntem COI/T20 metoduna uygun olarak yapılmıştır. Bu yöntem için alınmış numuneler ışık görmeyecek şekilde, şilifli cam veya mantar tıpa ile hava almayacak şekilde kapatılmış, cam kaplar içinde ve soğukta saklanmıştır. Peroksit değeri: Tanımlanan analiz şartları altında potasyum iyodürü (KI) okside eden bir kilogram yağdaki aktif oksijenin mili eşdeğer ağırlığıdır. Erlenmayere 1.2-2 g arasında zeytinyağı tartılır. 10 ml kloroform ilave edilir. Çözölmüş numunenin üzerine 15 ml asetik asit ve 1 ml doygun potasyum iyodür çözeltisi ilave edilerek balonun kapağı hızlıca kapatılır ve 1 dakika çalkalanır. Balon, 15°C ile 25°C arasındaki sıcaklıkta ve karanlık ortamda 5 dakika bekletilir. Kapak açılır ve balona 75 ml saf su ilave edilir. Balonda oluşan serbest iyot nişasta çözeltisi (%1 m/v) indikatöründe ve titrasyon süresince kuvvetlice çalkalanarak 0,01 M sodyum tiyosülfat çözeltisi kullanılarak, titre edilir. Titrasyonda harcanan değerden, kör numune için harcanan değer çıkarılarak elde edilen sarfiyat miktarı numune ağırlığına bölünür ve sonuç 10 ile çarpılarak peroksit değeri bulunur.

2.2.3. Ultraviyole Işığında Özgöl Soğurma Tayini

Yöntem COI/T20 metoduna uygun olarak yapılmıştır. Bu metot, zeytinyağı ve pirina yağının ultraviyole ışıktaki spektrofotometrik olarak incelenmesi yöntemini tanımlamaktadır. Elde edilen sonuçlar saklama ve işleme sırasında yağda meydana gelebilecek kalite değişimlerinin göstergesidir. Bu yöntemde belirtilen özgöl dalga boylarındaki soğurma, yağlarda bulunan konjuge dien ve trien yapılarından kaynaklanmaktadır. Özgöl soğurma $E_{1cm}^{%1}$ (%1'lik çözeltinin 1 cm ışık yolundaki soğurması) “soğurma katsayısı” olarak bilinen K ile eşdeğerdir. Bu çalışmada Thermo Scientific geneysys 10S UV-VIS cihazı kullanılmıştır. Cihaz çift ışın yollu olup farklı dalga boylarında ölçüm kuvarz küvetler kullanılarak yapılmıştır. %0,01 (m/v) olarak 25 ml hazırlanan numune çözeltisi, eğer çözeltide opaklık veya bulanıklık varsa tekrar filtre edilmelidir. Elde edilen bu çözeltinin absorbans değeri 232-276 nm arasında uygun dalga boylarında saf çözücüye karşı ölçülür.

2.2.3.1. Sonuçların Hesaplanması

Çeşitli dalga boylarında aşağıdaki formülle hesaplanan özgöl soğurmalar (soğurma katsayıları) kaydedilir:

ΔK aşağıdaki formülle hesaplanır;

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

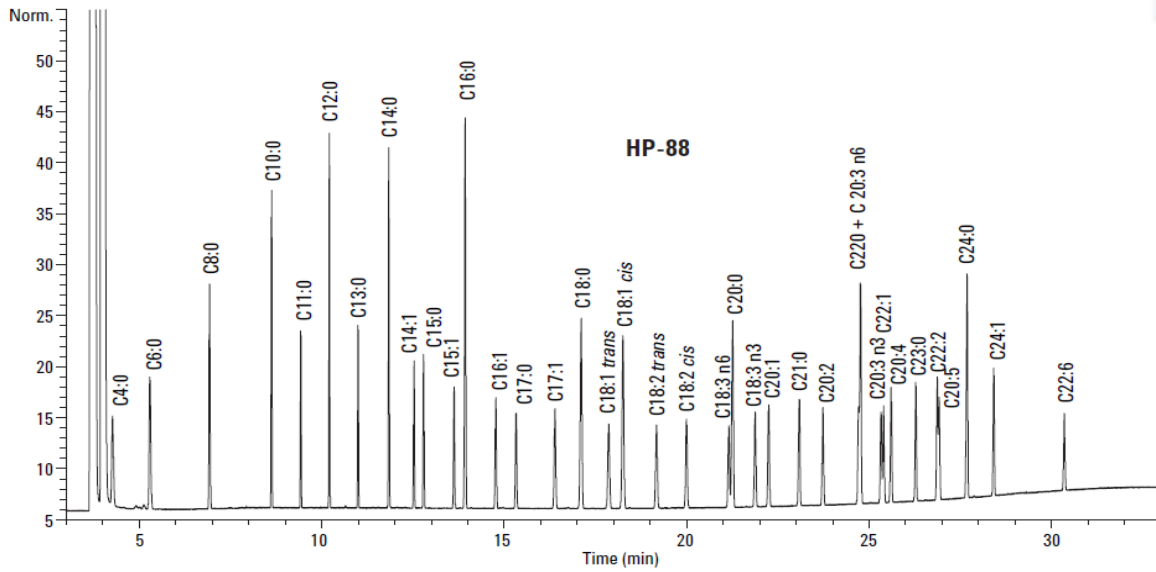
Burada; K_m : m dalga boyunda özgöl soğurma, bulunan ΔK sonucu ΔE olarak da verilebilir.

2.2.4. Yağ Asidi Metil Esterleri Analizi

Yöntem COI/T20 metoduna uygun olarak yapılmıştır. 0,1 g yağ numunesine 10 ml n-Hekzan ilave edilir ve çalkalanır. 0,8 ml 2 M Metanollü Potasyum Hidroksit çözeltisi eklenir, kapağı sıkıca kapatılıp 30 saniye kuvvetlice çalkalanarak, santrifüje verilir. Metil esterleri içeren üst fazı ayrılır. Metil esterlerini içeren çözelti, GC'ye enjekte edildikten sonra hesaplanarak yağ asitlerinin sonuçları yorumlanır.

GC için Çalışma Koşulları: GC Cihazı Agilent marka (7820A model), FID Dedektör, Detektör Sıcaklığı: 280°C, Hidrojen gazı akış hızı: 35 ml/dak, Kuru hava akış hızı: 350 ml/dak, Fırın: 250 °C, Kolon:100 mm x250 µm x0,25 µm, Gaz akış hızı: 1,8 ml/dak, Basınç: 31,198 psi,

Şekil 1’de Standart olarak kullanılan Fame mix çözeltisine ait yağ asitleri metil esterlerinin kromatogramı verilmiştir.



Şekil 1. Supelco Fame mix 37’ standart karışımıyla elde edilen GC-FID kromatogramı

2.2.5. Gerçek ve Teorik ECN 42 Triglicerid İçeriği Arasındaki Maksimum Farkın Tayini

Yöntem COI/T20 metoduna uygun olarak yapılmıştır. Metot, eşdeğer karbon sayısı (ECN) 42 olan TAG’lerin HPLC ile belirlenen deneysel ECN değeri ve GC ile tespit edilen yağ asidi kompozisyonundan hesaplanan teorik ECN değeri arasındaki farkın saf zeytinyağlarında belirli bir sınırdan olması prensibine dayanır. TGK-Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde belirtilen değerlerden daha büyük bir fark, o yağın tohum yağı içerdiğini işaret eder. 10-mL’lik deney tüpüne 0,5 g zeytinyağı tartılır ve üzeri asetonla 10 ml’ye tamamlanarak çalkalanır. Şırınga filtre kullanarak süzülen örnek HPLC’ye enjekte edilir. Sonuçlar Trilinolein pikleri toplamı ve GC den elde edilen yağ asitleri piklerinin alanıyla birlikte hesaplanarak, ECN 42 farkı değeri olarak hesaplanır.

2.2.5.1. HPLC Çalışma Koşulları

Agilent Marka HPLC cihazı, izopompa (G1310A) RID Dedektör (1260 model), C18 Kolon (ACE 254 nm, 250mmx4,6mm), Hareketli faz: 364 ml Asetonitril:636 ml Aseton izokratik akış, akış hızı 1,2 ml/dk, Sıcaklık: 35°C, enjeksiyon hacmi 20 µL

3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

3.1. Serbest yağ asitliği Tayini (% oleik asit cinsinden)

Saf sızma zeytinyağına, sırasıyla %5, %10 ve %20 Pomas eklenmiş zeytinyağının asitlik değerleri 0,72 0,69 ve 0,64 asit olarak tespit edilmiştir. Pomas’ın maksimum asitlik değeri 0,3 asit olması sebebiyle zeytinyağına eklenmesi durumunda asitlik değerini düşürdüğü sonucuna varılmıştır. Sonuçlar Tablo 1’ de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Zeytinyağı, %5, %10 ve %20 Pomas karıştırılmış zeytinyağına ait serbest yağ asitliği sonuçları (% oleik asit cinsinden) (n=3)

Analiz Adı	SerbestYağ Asitliği	Geçerli değerler (%oleik cinsinden) COI/T2
Pomas	0,16 ± 0,006 ^c	0-0,30
Sızma Zeytinyağı	0,75 ± 0,006 ^a	0-0,80
%5 Pomas Katkılı	0,72 ± 0,006 ^b	
%10 Pomas Katkılı	0,69 ± 0,006 ^c	
%20 Pomas Katkılı	0,64 ± 0,006 ^d	

Analiz edilen örnekler arasında istatistiksel olarak ileri derecede anlamlı farklılıklar belirlenmiştir (p <0,001). En yüksek değer sızma zeytinyağında saptanırken, Pomas ilavesiyle birlikte ölçülen parametrede kademeli ve anlamlı bir azalma meydana gelmiştir. En düşük değer Pomas'ta belirlenmiştir (Tukey testi, p <0,05).

3.2. Peroksit Değeri Tayini

Saf Sızma zeytinyağında Peroksit değeri 37,5 olarak tespit edilmiştir. Sırasıyla %5, %10 ve %20 Pomas eklenmiş zeytinyağının Peroksit değerleri 35,6 35,0, 34,20 olarak tespit edilmiştir. Pomas'ın maksimum peroksit değerinin 5 olması beklenirken kullanılan yağın raf ömrünün bir yıla yaklaşmasıyla birlikte okside olup peroksit değerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Buna rağmen sonuçlara bakıldığında zeytinyağının da raf ömrünün bir yıla yakın olması sebebiyle okside olup peroksit değerinin sınırın üzerinde olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuçlar kıyaslandığında belli oranlarda Pomas katkılı zeytinyağının peroksit değerinin düştüğü hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Zeytinyağı, %5, %10 ve %20 Pomas karıştırılmış Zeytinyağına ait Peroksit Sonuçları

Analiz Adı	Peroksit	Geçerli Değerler ((meq O ₂ /kg) COI/T2
Pomas	30,1 ± 0,75 ^c	5,0
Sızma Zeytinyağı	37,5 ± 0,72 ^a	20,0
%5 Pomas Katkılı	35,6 ± 0,25 ^b	
%10 Pomas Katkılı	35,0 ± 0,65 ^b	
%20 Pomas Katkılı	34,2 ± 0,65 ^a	

Peroksit değerleri açısından örnekler arasında anlamlı farklılıklar gözlenmiştir (p < 0,001). En yüksek peroksit değerleri sızma zeytinyağı ve %20 Pomas katkılı yağda belirlenmiş olup bu iki grup arasında istatistiksel fark bulunmamıştır (p > 0,05). %5 ve %10 Pomas katkılı örnekler orta düzey peroksit değerleri göstermiş ve birbirleriyle benzer bulunmuştur. En düşük peroksit değeri ise Pomas'ta tespit edilmiştir. (Tukey testi, p > 0,05).

3.3. Ultraviyole Işığında Özgül Soğurma Tayini

Saf Sızma zeytinyağında K₂₇₀ değeri 0,29 bulunurken sırasıyla %5, %10 ve %20 Pomas

eklenmiş zeytinyağının K_{270} değeri 0,34, 0,38 ve 0,48 olarak hesaplanmıştır. Saf Sızma zeytinyağında K_{232} değeri 2,443 bulunurken sırasıyla %5, %10 ve %20 Pomas eklenmiş zeytinyağının K_{232} değeri 2,78, 2,82 ve 3,05 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde hem zeytinyağının hem de Pomas'ın raf ömrü nedeniyle %5'lik Pomas taşışında bile K_{232} ve K_{270} değerinde standart dışı sonuçlar elde edilmiştir. Taşış yapılan yağlarda "Ultraviyole Işığında Özgül Soğurma Tayini" sonuçları zeytinyağında yapılan olası taşışların önüne geçilmesinde en önemli spektrofotometrik analizlerden bir tanesidir. Sonuçlar kıyaslamalı olarak Tablo 3 'te verilmiştir.

Tablo 3. Zeytinyağı, %5, %10 ve %20 Pomas karıştırılmış Zeytinyağına ait UV ışığında özgül soğurma 232 nm ve 270 nm sonuçları (n=3)

Analiz Adı Özgül Abs.	232 nm	270 nm	ΔE	Geçerli Değerler (COI/T20)
Pomas	3,65±0,25 ^a	1,29±0,02 ^a	0,27±0,01 ^a	2,0-0,01
Sızma Zeytinyağı	2,65±0,03 ^d	0,29±0,00 ^c	0,03±0,00 ^c	2,5-0,22-0,01
% 5 Pomas	2,78±0,07 ^c	0,34±0,02 ^d	0,05±0,01 ^d	
% 10 Pomas	2,82±0,03 ^c	0,38±0,01 ^c	0,06±0,00 ^c	
% 20 Pomas	3,05±0,10 ^b	0,48±0,02 ^b	0,08±0,01 ^b	

K_{270} değeri Pomas katkısı ile kademeli ve anlamlı şekilde artmaktadır. Bu durum sekonder oksidasyon ürünlerinin ve rafinasyon/ısı geçmişinin göstergesi olarak değerlendirilebilir. Her grup birbirinden istatistiksel olarak farklıdır. Pomas, en yüksek K_{232} değerine sahiptir. %5 ve %10 Pomas katkılı yağlar istatistiksel olarak benzerdir. Pomas oranı arttıkça K_{232} genel olarak artış göstermektedir, bu durum primer oksidasyon ürünlerinin yükseldiğini göstermektedir. Pomas ilavesi renk farkını anlamlı şekilde artırmaktadır. ΔE değeri, Pomas katkı oranı ile doğru orantılıdır. Bu parametre taşış tespiti için oldukça güçlü bir ayırt edici olarak değerlendirilebilir. K_{232} , K_{270} ve ΔE parametreleri açısından örnekler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar belirlenmiştir ($p < 0,001$). Pomas ilavesiyle birlikte hem primer hem de sekonder oksidasyon göstergelerinde kademeli artış gözlenmiştir. Bu bulgular, Pomas katkısının zeytinyağı kalitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu ve ilgili parametrelerin taşışın belirlenmesinde etkin göstergeler olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Bu artış trendi literatür tarafından da desteklenmiştir; depolama süresi uzadıkça primer oksidasyon ürünlerini gösteren K_{232} ve sekonder oksidasyon ürünlerini gösteren K_{270} değerlerinde belirgin artışlar bildirilmiştir. Rafinasyon işlemiyle birlikte, sterollerin dehidrasyonu ile oluşan steradienler, özellikle rafine yağlarla yapılan taşışların belirlenmesinde bir kalite kriteri olarak kullanılmaktadır. Ağartmayla birlikte deodorizasyon esnasında, B-sitosterol 3,5 stigmasteradienlere, kampesterol 3,5 ekampesteradienlere, stigmasteroller 3,5,22 stigmasteratrienlere dönüşür. Özellikle 3,5 stigmasteradienlerin varlığı, rafine bitkisel yağlarla yapılan taşışların belirlenmesinde kullanılan bir parametredir (Aparicio ve Aparicio-Ruiz, 2000).

Yaptıkları çalışmada zeytinyağının kalite özelliklerine ekstraksiyon sistemiyle birlikte, depolama süresinin ve saklama koşullarının etkisi araştırdıklarında; ANOVA analizinden elde edilen sonuçlarda, depolama süresinin özelliklerinin çoğunu (peroksit değeri, K_{270} , K_{232} değişkenliğinin hem ekstraksiyon sistemine hem de depolama süresine bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Serbest yağ asitliğinin çoğunlukla ekstraksiyon sistemine bağlı olduğunu, bununla birlikte depolama süresinin artmasının serbest yağ asitlerinde hafif ancak önemli bir birikime ve oksidasyon indekslerinde daha yüksek değerlere neden olduğunu gözlemlemişlerdir. Peroksit, K_{270} ve K_{232} değerinin depolamanın ilk aylarından itibaren en yüksek artış oranlarını 6. aydan itibaren kaydettiklerini ortaya koymuşlardır (El Yamani ve ark.,2022)

3.4. Yağ Asidi Metil Esterleri Analizi (FAME)

Saf Sızma zeytinyağıyla birlikte, %5, %10 ve %20 Pomas eklenmiş zeytinyağının yağ asitleri metil esterlerinin sonuçları Tablo 4 de verilmiştir.

	Pomas	Sızma Zeytin Yağı	% 5 Pomas	% 10 Pomas	% 20 Pomas	Geçerrli değerler(COI/T20)
Miristik (C14:0)	0,030±0,00 ^a	0,020±0,00 ^a	0,020±0,00 ^a	0,025±0,05 ^a	0,025±0,05 ^a	En çok 0,03
Palmitik (C16:0)	12,51±0,08 ^c	14,77±0,85 ^a	14,45±0,15 ^a	13,47±0,96 ^b	14,12±0,21 ^{ab}	7,5-20
Palmitoleik (C16:1)	0,655±0,05 ^b	0,85±0,10 ^a	0,84±0,02 ^a	0,75±0,10 ^b	0,45±0,32 ^c	0,3-3,5
Heptadekanoik (C17:0)	0,177±0,015 ^a	0,145±0,05 ^b	0,145±0,05 ^b	0,160±0,010 ^b	0,150±0,00 ^b	En çok 0,4
Heptadesenoik (C17:1)	0,213±0,06 ^b	0,193±0,012 ^b	0,190±0,00 ^b	0,210±0,010 ^b	0,195±0,05 ^b	En çok 0,6
Stearik (C18:0)	3,415±0,065 ^b	3,80±0,02 ^b	3,74±0,01 ^b	3,55±0,20 ^b	3,67±0,05 ^b	0,5-5,0
Oleik (C18:1)	68,75±0,01 ^a	68,57±0,41 ^a	68,46±0,01 ^a	68,40±0,07 ^a	68,72±0,17 ^a	55,0-83,0
Linoleik (C18:2)	12,43±0,12 ^a	10,75±1,08 ^a	9,92±0,38 ^a	11,48±1,05 ^a	10,63±0,00 ^a	3,5-21,0
Linolenik (C18:3)	0,575±0,05 ^a	0,673±0,023 ^a	0,685±0,05 ^a	0,66±0,07 ^a	0,70±0,02 ^a	En çok 1,0
Araşidik (C20:0)	0,725±0,015 ^a	0,607±0,029 ^a	0,595±0,05 ^a	0,625±0,055 ^a	0,595±0,05 ^a	En çok 0,6
Gadoleik (C20:1)	0,375±0,05 ^b	0,293±0,06 ^a	0,305±0,05 ^a	0,34±0,04 ^b	0,335±0,025 ^b	En çok 0,4
Behenik (C22:0)	0,010±0,00 ^b	0,157±0,012 ^a	0,095±0,065 ^a	0,185±0,025 ^a	0,185±0,05 ^a	En çok 0,2
Lignoserik (C24:0)	0,120±0,020 ^a	0,073±0,046 ^a	0,060±0,040 ^a	0,075±0,025 ^a	0,120±0,020 ^a	En çok 0,2
C18:1	0,045±0,05 ^b	0,013±0,06 ^c	0,010±0,00 ^c	0,035±0,05 ^b	0,075±0,025 ^a	En çok 0,05
Trans C18:2 T + C18:3 T	0,050±0,00 ^a	0,023±0,06 ^c	0,020±0,00 ^c	0,045±0,05 ^b	0,045±0,05 ^b	En çok 0,05

Tablo 4. Zeytinyağı, %5, %10 ve %20 Pomas karıştırılmış Zeytinyağına ait yağ asitleri metil esterleri (FAME) sonuçları (n=3)

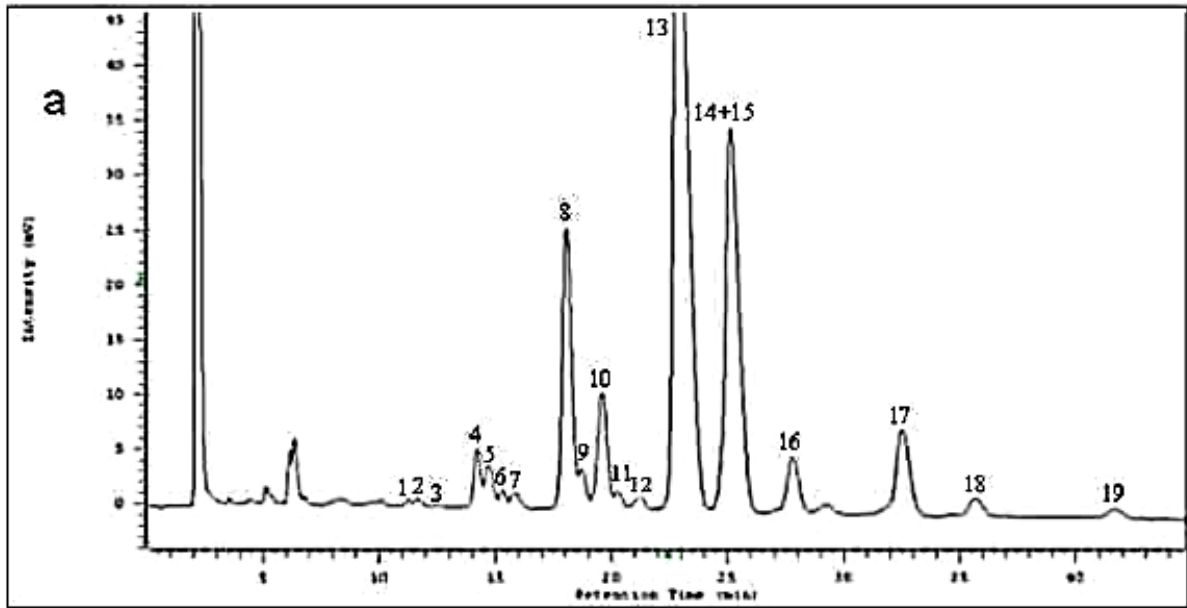
Yağ asidi kompozisyonuna ait veriler üzerinde tek yönlü varyans analizi (tek-yönlü ANOVA) uygulanmıştır. ANOVA sonucunda gruplar arası ortalamalar arasında istatistiksel olarak

anlamli fark bulunan parametreler ($p < 0,05$) için çoklu karşılaştırma amacıyla Tukey'in post-hoc testi kullanılmıştır. Tablo içerisinde yer alan üst simge harflendirme, Tukey testi sonuçlarına göre gerçekleştirilmiş olup, aynı satırda farklı harfler taşıyan ortalamalar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunduğunu göstermektedir. Bu analizlere dayanarak özellikle palmitik asit (C16:0), palmitoleik asit (C16:1), heptadekanoik asit (C17:0), gadoleik asit (C20:1) ve trans yağ asitleri bakımından Pomas ilavesinin yağ asidi profili üzerinde anlamlı etkiler oluşturduğu belirlenmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, Palmitik asit, Araşidik asit, Linoleik ve Oleik asit değerlerinde Pomas miktarı arttıkça azalma gözlemlenirken, Gadoleik asit miktarında artış tespit edilmiştir. En önemli değişme Araşidik asit miktarında gözlemlenmiştir. Afrin zeytin yağına has özellik Araşidik asit miktarı 0,61 çıkarken Pomas ilavesiyle bu değerin 0,59'a kadar düştüğü tespit edilmiştir. Bir diğer önemli değişim zeytinyağında bulunan C_{18:1T} trans yağ asitlerinde %20 Pomas katkılı zeytinyağında belirgin yükselme görülmüştür. C_{18:2T} + C_{18:3T} trans yağ asitlerinde Zeytinyağında tespit edilen değer 0,02 iken %10 ve %20 Pomas katkılı Zeytinyağında 0,045 sınır değere kadar ulaşarak taşıyış noktasında önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır.

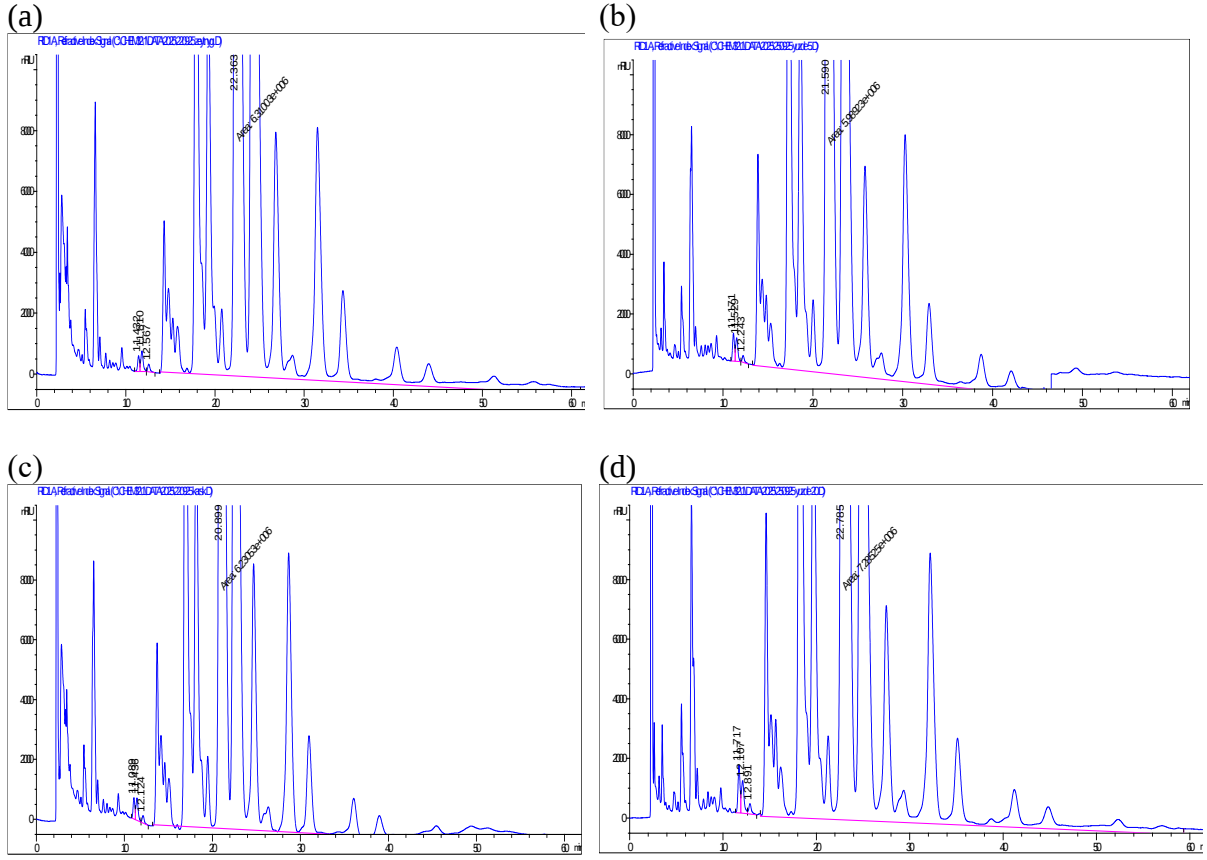
3.5. Gerçek ve Teorik ECN 42 Trigliserid İçeriği Arasındaki Maksimum Farkın Tayini

ECN 42 tayini yağ taşıyışlarında önemli analizlerden bir tanesidir. Özellikle tohum yağlarının tespitinde öne çıkan kromatografik analizlerin başında gelir. COI/T20 tebliğine göre hareketli faz olarak aseton/asetonitril kullanıldığında zeytinyağına ait elde edilen standart kromatogram Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Kromatografik piklerin ana bileşenleri: ECN42: (1) LLL + PoLL; (2) OLLn + PoOLn; (3) PLLn;

Saf zeytinyağı, %5, 10 ve 20 oranında Pomas katkılı yağlar için elde edilen TAG kromatogramları Şekil 4'te verilmiştir. Elde edilen ECN 42 sonuçlarının sayısal değerleri ise, Tablo 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Zeytinyağı^(a), %5^(b), %10^(c) ve %20^(d) Pomas katkılı zeytinyağına ait TAG Kromatogramları

Tablo 5. Zeytinyağı, %5, %10 ve %20 Pomas karıştırılmış Zeytinyağına ait ECN 42 sonuçları(n=3)

Analiz Adı	ECN 42	Geçerli değerler (COI/T20)
Pomas	0,28 ± 0,04 ^a	0,20
Sızma Zeytinyağı	0,03 ± 0,00 ^c	
%5 Pomas Katkılı	0,04 ± 0,02 ^c	
%10 Pomas Katkılı	0,07 ± 0,04 ^{bc}	
%20 Pomas Katkılı	0,15 ± 0,03 ^b	

ECN 42 değeri bakımından örnekler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Pomas örneği en yüksek ECN 42 değerini göstermiş olup, bunu sırasıyla %20, %10 ve %5 Pomas katkılı yağlar izlemiştir. Sızma zeytinyağı örneği ise en düşük ECN 42 değerine sahiptir. Post-Hoc Tukey testi sonuçlarına göre, Pomas ve yüksek oranlı Pomas katkılı yağlar (özellikle %20) sızma zeytinyağından istatistiksel olarak anlamlı düzeyde farklı bulunmuştur. Düşük oranlı katkı (%5) ile sızma zeytinyağı arasındaki fark ise daha sınırlıdır. Bu sonuçlar,

Pomas katkı oranı arttıkça ECN 42 değeri yükseldiğini ve ECN 42'nin Pomas taşımasının belirlenmesinde ayırt edici bir parametre olduğunu göstermektedir. ECN 42 değerleri bakımından örnekler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar tespit edilmiştir (tek-yönlü ANOVA, $p < 0,05$). Pomas ve yüksek oranlı Pomas katkılı yağların ECN 42 değerlerinin anlamlı şekilde artması, ECN 42 parametresinin Pomas taşımasının tespitinde ayırt edici bir gösterge olduğunu ortaya koymaktadır. Kesen, S. (2019), yaptığı çalışmada Kilis yağlık olarak nitelendirilen zeytinyağına %1, %5 ve %10 oranında Pirina yağı karıştırarak yaptığı çalışmada, ECN 42 farkını sırasıyla 0,04, 0,12, 0,13 ve 0,12 olarak tespit etmiştir. Yağ asitleri metil esterleri sonucunda Trans Linolenik asit (C18:3T) değerini sırasıyla 0,67, 0,88, 0,88 ve 0,85 olarak tespit etmiştir.

Sonuç

Sonuç olarak Afrin menşeli Sızma Zeytinyağına %5, %10 ve %20 Pomas katıldığında meydana gelen değişimlere genel olarak bakıldığında; titrimetrik olarak, serbest yağ asitliğinde ve spektrofotometrik olarak, özgül absorbans değerlerinde olumsuz yönde değişikliklere yol açtığı özellikle Özgül absorbans değeri olan K_{232} ve K_{270} değerlerinde sınır değerlerin çok üzerinde sonuçlar tespit edilmiştir. Bu durumda %5, %10 ve %20 Pomas katkılı bile olsa taşıması tespit etmeye yönelik önemli bir analiz olduğu sonucunu doğurur. Değerlerin yüksek çıkması rafinasyon işlemi sırasında oluşan dienlerin varlığına bağlanmaktadır. Rafinasyon, yağ asitlerinin konfigürasyonunu değiştirerek, konjuge dien ve trienlerin oluşumuna neden olur (Angerosa ve ark.,2004).

Yağ asitleri metil esterlerinin trans yağ asitlerindeki değişim belirleyici olmuştur. ECN42 değerlerinde anlamlı değişiklikler özellikle %20 Pomas katkılı zeytinyağında tespit edilmiştir. Bu çalışma daha yüksek oranlarda Pomas ya da tohum yağları katılarak genişletilebilir ve hangi oranlarda parametrelerin değiştiği tespit edilebilir. Tespit yöntemlerinde, spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerin yol gösterici olduğu sonucuna varılmıştır. Analizlere ek olarak ester, waks ve sterol analizleri eklenerek sonuçlar güçlendirilebilir. Bu çalışmada Afrin menşeli zeytinyağı ve Pomas'ın raf ömrünün bir yıllık olması zamana bağlı olarak oto oksidasyonunun sebep olduğu ikincil metabolitlerin varlığıyla kolayca değişen peroksit ve özgül absorbans değerlerinin sınır değerlerin üzerinde olmasına yol açmıştır. Buna rağmen özellikle Pomas'ın özgül absorbans sonuçlarının çok yüksek olduğu ve %10'luk oranda zeytinyağına katıldığında bile meydana gelen taşımalı yağın tespit edilmesine yönelik önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada Afrin menşeli sızma zeytinyağına %5, %10 ve %20 oranlarında Pomas yağı ilavesinin titrimetrik, spektrofotometrik ve kromatografik parametreler üzerindeki etkileri istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Tek yönlü varyans analizi (tek-yönlü ANOVA) sonuçları, özellikle ECN 42, K_{232} , K_{270} ve bazı yağ asidi bileşenlerinin Pomas ilavesine duyarlı parametreler olduğunu ortaya koymuştur ($p < 0,05$).

Yağ asidi kompozisyonu bakımından yapılan değerlendirmelerde, oleik asit ana bileşen olarak korunmakla birlikte, palmitik, palmitoleik ve gadoleik asit gibi bazı minör yağ asitlerinde Pomas katkısına bağlı istatistiksel farklılıklar tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, Pomas ilavesinin zeytinyağının trigliserit ve yağ asidi profilini değiştirdiğini ve bu değişimlerin çoklu analitik yaklaşımlar ile güvenilir biçimde ortaya konulabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, titrimetrik, spektrofotometrik ve kromatografik analizlerin birlikte değerlendirilmesi, Pomas yağı katkısının tespitinde güçlü ve tamamlayıcı bir yaklaşım sunmakta; özellikle ECN 42 ve UV absorbans parametreleri, düşük oranlı taşışların belirlenmesinde dahi kritik göstergeler olarak öne çıkmaktadır.

Bu çalışma zeytinyağı gibi insan sağlığına yararlı bir gıdanın rafinasyona tabii tutulmuş yağlarla karıştırıldığında gerek tüketinceye gerek bu işin ticaretini yapan iş sahiplerinin haklarını korumak hem kalitatif hem de kantitatif analiz yöntemleriyle taşışın tespit ve önlenmesine yönelik olarak önemli katkıda bulunmuştur. Ayrıca zamanın bu yağları negatif yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Analizlerin yapılmasına olanak sağlayan Safi yağ Tarım ve Gıda San. Tic. Ltd. Şti. ye katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Angerosa F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi A., Esposto S., Montedoro G.F., 2004. Volatile Compounds in Virgin Olive Oil: Occurrence and Their Relationship With The Quality. *Journal of Chromatography A*, 1054: 17–31.
- Aparicio, R., Aparicio-Ruiz, R., 2000. Authentication of Vegetable Oils By Chromatographic Techniques. *Journal of Chromatography A*, 881, 93-104.
- Ayanoğlu, H., Toplu, C., Bayaz_T, S., 1999. Hatay ili Zeytinciliğinin Teknik Yapısı, Mustafa Kemal Üniversitesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Antakya, Hatay.
- Boskou, D., 1996. Olive Oil Chemistry and Technology. Department of Chemistry Aristotle University of Thessaloniki. Thessaloniki, Greece.
- Çevik,Ş.,Özkan, G.,Kıralan M.,2015. Çeşit, Olgunluk ve Yoğurma Şartlarının Zeytinyağı Verimi, Bazı Kalite Parametreleri ve Aroma Profili Üzerine Etkisi. *Akademik Gıda* 13(4) 335-347
- Çolakoğlu, 1974. Zeytin ve Ayçiçeği yağlarının Triglicerid Bünyeler Ve Zeytinyağlarına Ayçiçeği Yağı İle Yapılan Taşışın Saptanması Üzerinde Kromatografik Araştırmalar, Doçentlik Tezi, Ankara üniversitesi Ziraat Fakültesi, 129 s.
- Dıraman, H., Köseoğlu, O.,2017. Zeytinyağı Kimyası. 5. Bölüm, Sayfa 297316, Sofralık Zeytin ve Zeytinyağı Teknolojisi (Editörler: Erkan Susamcı, Semih Ötleş, Harun Dıraman) İzmir Nisan ISBN 978-605-9175-73-9.
- Guimet, F.,Ferre, J., Boque.,R.,2005. The adulteration of extra virgin olive oils produced under the "Siurana" designation of origin with olive pomace oil can be rapidly detected using stimulation-emission fluorescence spectroscopy and three-way analysis methods. *Analytica Chimica Acta*,544:143-152
- Gunstone, F. ,Hardwood, J. and Padley, F, The Lipid Handbook, 1995, Chapman and Hall, 720 pages.Gimeno, E., Fitó, M., Lamuela-Raventós, R.M., Castellote, A. I., Covas, M., Farré, M., de La Torre-Boronat, M.C., López-Sabater, M.C., 2002. Effect of ingestion of virgin olive oil on human low-density lipoprotein composition. *Eur. Clin. Nutr.*, 56: 114-120.
- Hirst, K.K., "The Ancient History of Making Olive Oil." Thought Co., (2019). [thoughtco.com/ancient-history-of-makingolive-oil-4047748](https://www.thoughtco.com/ancient-history-of-makingolive-oil-4047748) (Erişim 04.09.2020).
- International Olive Council (IOC). (2019). Determination of triacylglycerols in olive oils by HPLC (COI/T.20/Doc. No. 20). Madrid, Spain.
- Kayahan, M., Tekin, A., 2006. Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi:15 ISBN 9944-89-207-6, 198 s.
- Kesen,S.,2019. Using Chromatographic Methods in Detection of Olive oil Adulteration. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Derg.* 23(3): 335-344, Naci Topcuoglu Vocational High School, Food Processing Department, Gaziantep.
- Mailer, R.J, Gafner, S., (2020) Adulteration of olive oil. *Botanical Adulterants Prevention Bulletin*. Austin, TX: ABC-AHPNCNPR Botanical Adulterants Prevention Program
- Tibet, U., (2019). Türk Zeytinyağlarında Sterol Kompozisyonunda Bazı Limit Dışı Parametreler İçin Karar Ağaçları Oluşturarak Özgünlüğün Belirlenmesi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi. s. 350. Bornova-İzmir.
- Tsimidou, M. Z., Boskou, D.,2015. The health claim on olive oil polyphenols” and the need for meaningful terminology and effective analytical protocols.*EurJ Lipid Sci Technol* 117(8), 1091-1094
- Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina yağı, Analiz Metotları Tebliği (tebliğ no: 2023/20)
- Visioli F., Bernardini, E., 2013.Extra virgin olive oil’s polyphenols:Biological activities. *Curr Pharm Des* 17,786–804
- Yamani,E.M.,Sakar,E.H.,Boussakuran,A.,Rharrabi,Y.2022. The effect of storage time and conditions on the quality characteristics of 'Moroccan Picholine' olive oil. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*.39-102244
- Yavuz, O., Gürbüz,B., 2000. Türkiye Zeytin ve Zeytinyağı Sektörünün Üretim ve Pazar Yapısı, Sorunları ve Çözüm Önerileri, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Ekonomisi Bölümü, Bursa.