SOFRALIK YEŞİL VE SİYAH ZEYTİN ÖRNEKLERİNDEKİ FE DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ

Sema Gündüz[1], Ümran Seven[2*], Şeref Güçer[3]

[1]Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 4. Sınıf Öğrencisi
[2, 3]Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 16059 Görükle/Bursa
[*]useven@uludag.edu.tr

Zeytinin çeşidine, coğrafi kaynağına, yetiştirildiği çevreye, işlenme metoduna, kullanılan kimyasallara ve ambalaj türüne bağlı olarak eser element içerikleri de farklılık göstermektedir(1).

Zeytin örneklerindeki demir düzeyleri beslenme açısından oldukça önemlidir. Üretim prosesleri, saklama koşulları ve piyasaya sunum için kullanılan materyaller zeytinde demir kirliliğine yol açmaktadır. Özellikle siyah zeytinlere renklendirme amacıyla bazı demir bileşiklerinin katılması da bu kirliliğe kaynak teşkil edebilmekte; bu durumda artan demir düzeylerinin ve kaynağının belirlenmesi önemli bir analitik problem olarak gündeme gelmektedir. Gıda kodeksinde verilen sınır değerler açısından incelendiğinde ise metal içerikleri yönünden standartla uygun olmayan zeytin örneklerinin dış pazarlara gönderilmesinde bazı sorunlar yaşanabilmekte; bu da ekonomik kayıplara ya da iç pazarlara yönelmeye yol açabilmektedir.

Çalışmamızın amacı, iç pazardan temin edilen zeytin örneklerinde uygun örnek hazırlama işlemlerini takiben demir tayininde karşılaşılan analitik sorunların incelenmesidir. Bu amaçla örnek hazırlama basamağında sofralık yeşil ve siyah zeytin örneklerine kompleks oluşturma ve asit karışımı ile yaş yakma işlemleri uygulanarak ultraviyole-görünür bölge (UV-VIS) spektrofotometresi ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile elde edilen analiz sonuçları karşılaştırılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Siyah zeytin, yeşil zeytin, demir, atomik absorbsiyon spektrometresi.

Giriş

Sofralık zeytin; uluslararası standartta kültüre alınmış zeytin çeşitlerinin, işlenebilecek olgunlukta hasat edilen meyvelerinin belirli teknik usullerle acılığının giderilip, tüketimine izin verilen katkı maddeleri ile birlikte veya sade olarak ambalajlanmış, yeme olgunluğu kazanan zeytin daneleri olarak tanımlanmakta ve siyah, yeşil ve rengi dönük (pembe) zeytin olarak sınıflandırılmaktadır (2).

Zeytin ve zeytinyağı yaklaşık 8000 yıl öncesinden bu yana dünyaya güzellik, sağlık ve lezzet pınarı olarak hizmet vermektedir. Zeytin; ağır büyüyen fakat oldukça uzun yaşayan bir ağaçtır. En fazla yağ içeren meyvelerden biridir. Ağırlığının yaklaşık % 20–30 kadarı yağdır. Zeytin meyvesi önceleri yeşil, daha sonra mor ve siyah renge dönüşür. Eylül ve Kasım aylarında renk değiştirmeye başlayan zeytin önce yeşilden mora, sonra siyaha dönüşerek olgunlaşır. Elde edilecek yağın kalitesi zeytinin nasıl toplandığıyla çok yakından ilgilidir. En kaliteli zeytinyağı, dalından tek tek toplanmış zeytinden elde edilir. Zeytin, ayrıca yere dökülerek veya emici makinalar vasıtasıyla toplanır. Zeytinin, hasat edildikten sonra kısa bir zaman sonra işlenmesi gerekmektedir (3). Yemeklik sofra zeytini üreten ülkeler arasında siyah zeytini en çok Türkiye ve Yunanistan' da işlenmektedir. Başta İspanya ve İtalya olmak üzere zeytin yetiştiren ülkelerde yeşil salamura zeytine daha çok önem verildiği bilinmektedir (4).

Zeytin Meyvesinin Fiziksel Özellikleri ve Bileşimi

Zeytin meyvesinin fiziksel özellikleri ve bileşimi çizelge 1'de verilmiştir. Ortalama %22 olarak verilen yağ içeriğinin aslında %13 ile %30 arasında olduğu ve bunda çeşidin büyük etkisinin olduğu dikkate alınmalıdır (2).

KimyaKongreleri.org

Çizelge 1. Zeytin meyvesinin fiziksel özellikleri ve bileşimi

Fiziksel özellikler		*Tipik zeytin bileşimi*	
Dane ağırlığı	2-12 g	Su	% 50
Çekirdek oranı	%13-30	Yağ	% 22
Et (pulp) oranı	%66-85	Protein	% 1.6
Meyve kabuğu	%1,5-3,5	Selüloz	% 5.8
		Şeker	% 19.1
		Kül	% 1.5

Kaynak: http://www.ziraatcim.net/downloads.php?cat_id=5&download_id=69.

Softalık Zeytinin Besin Değeri ve Sağlık Açısından Önemi

Zeytin; besin değeri çok yüksek bir yiyecektir (4). İçerik olarak; su, protein, yağ, selüloz, fosfor, kükürt, kalsiyum, klor, demir, bakır, manganez, A, C ve E vitaminlerinden meydana gelir (5).

Yenilebilen 100 g siyah ve yeşil zeytinin besin değerleri çizelge 2'de verilmiştir. Siyah zeytindeki yağ içeriği ve enerji miktarı yeşil zeytine göre daha yüksek iken; özellikle A vitamini, demir ve kalsiyum yönünden tersi bir durum olduğu çizelgede görülmektedir (2).

Çizelge 2. Yenilebilen 100 g siyah ve yeşil zeytinin besin değerleri

	siyah zeytin	*yeşil zeytin*
Enerji (kalori)	207	144
Yağ (g)	21.0	13.5
Karbonhidrat (g)	1.1	2.8
Protein (g)	1.8	1.5
Kalsiyum (mg)	77	90
Demir (mg)	1.6	2.0
Vitamin A (IU)	60	300
Vitamin B1 (mg)	0.02	0.02
Vitamin B2 (mg)	0.02	0.02
Niasin (mg)	0.2	0.1
Vitamin C (mg)	0	0

Kaynak: http://www.ziraatcim.net/downloads.php?cat_id=5&download_id=69

Zeytin ve zeytinyağı özellikle dolaşım hastalıkları açısından sağlıklı ve koruyucu olarak bilinen Akdeniz beslenme biçiminin en önemli bileşenidir. Besinlerdeki metalin ayrımı ve çeşitlendirilmesi; metalin toksik etkisi, organizmanın duyarlılığını anlamakta çok önemli görülmektedir (6). Zeytinyağının en önemli özelliklerinden biri de kalp ve damar hastalıkları üzerine olan olumlu etkisidir. Yurtiçi ve dışında yapılan birçok araştırmada zeytinyağının kandaki kolesterol düzeyinin denetlenmesinde rolü olduğu ve kalp krizi riskini azalttığı belirtilmektedir (3).

Minerallerin ve Demirin Sağlık Açısından Önemi

Mineraller vücudun kendi kendine oluşturamadığı inorganik maddelerdir. Sağlığımız için çok önemli olan 15' ten fazla mineral vardır; bunlar hücre korunması, sağlıklı diş, kemik ve cilt yapısı için önem teşkil etmektedir. Mineraller aynı zamanda kanın osmatik basıncının ayarlanması, kalp ritmi, kas fonksiyonları, sinirlerde uyartının iletilmesi, vücuttaki sıvı dengesinin muhafaza edilmesi, üreme ve daha pek çok fonksiyonda önemli rol almaktadırlar (7).

Vücudun yapısına katılan, günlük beslenmede alınması gereken minerallerden biri de demirdir. Vücudumuzdaki demirin yarıdan fazlası kana kırmızı rengini veren hemoglobinin içinde bulunmaktadır

KimyaKongreleri.org

(7).Vücutta oksijenin akciğerlerden hücrelere taşınmasında görev yapan hemoglobinle kompleks halinde ve oksijeni kullanmamıza izin veren bazı özel solunum enzimlerinin içerisinde rol alır. Demir yetersizliğinin neden olduğu en sık rastlanan hastalıkların başlıcaları bebeklik, gebelik ve ergenlik dönemi süresince gözlenmektedir. Yeterli miktarda demir alınmaması, anemiye neden olmaktadır. Bazı insanlar bu amaçla günlük beslenmelerine demir içeren örneğin; multivitaminler gibi takviyeler alır. Bu yüzden ilaç ve yiyecek takviyelerinde demirin belirlenmesi için kesin, hızlı ve ucuz bir metod geliştirilmesi gerekmektedir (8).

Demir; hemoglobin (kırmızı kan hücresi), miyoglobin (kas pigmenti) ve enzim üretimi için gereklidir. Vücuttaki demirin sadece % 8'i kan damarlarından gelir. Demir vücutta büyümeye yardım eder, yorgunluğa karşı ve hastalıklardan korunmada kullanılır. Ayrıca demir, vücuttaki B grubu vitaminlerinin kullanımını arttırmaktadır (7).

Kanın en önemli fonksiyonel komponentini oluşturan demir, dokulardaki oksidasyon olaylarının sürdürülmesi için gereklidir. Demir eksikliğine bağlı olarak kansızlık, yorgunluk ve çalışma kapasitesinde azalma görülmektedir (9).

Bunlara rağmen; demir - çelik fabrikalarında tehlikeli bir atık madde olarak ortaya çıkan teknik demir, arsenik, civa, kurşun gibi ağır metaller ihtiva etmekte ve bu nedenle kesinlikle gıdalarla temas etmemesi gerekmektedir. Çünkü vücutta biriken bu ağır metallerin son yılların moda hastalığı olan alzheimere yol açtığı düşünülmektedir. Ayrıca zeytinin, zehirli tekstil boyasıyla veya demir sülfat gübresi ile karartıp satılması için, zeytin havuzuna atılan demir parçaları da alzheimer hastalığına sebep olmaktadır (10).

Örnek hazırlama teknikleri-deneysel ön işlemler için; analit içeren değişik bileşenlerin çözgen ekstraksiyonu, adsorbsiyon, iyon değişimi, filtreleme ya da değişik fraksiyon ayrımındaki elementer ayrımını takip eden ultra filtreleme basamakları önerilmiştir (6). Fe analizi için ilaç ve çevresel örneklerde potansiyometri,kemiluminesans, grafit fırın atomik absorbsiyon spektrometri, alevli atomik absorbsiyon spektrometri, florometrik analiz, anodik sıyırma voltametri, volumetrik analiz ve spektrofotometriyi içeren birçok yöntemlerinden yararlanıldığı görülmektedir. Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, değişik örneklerdeki elementlerin analizi için spektrofotometri basit, hızlı ve maliyeti oldukça düşüktür. Aynı zamanda bunları da içeren farklı ikili teknikler de kullanılabilmekte ve pek çok nedenle alevli atomik absorpsiyonun avantajları belirtilmektedir (1, 11).

Materyal ve Yöntem

Pazarımızdan alınan siyah ve yeşil sofralık zeytin örnekleri öncelikle ayıklanarak küçük parçalara ayrılmıştır. Bu örneklerden yaklaşık 1'er gram tartım alınarak HNO_3/H_2O_2 karışımı ile yaş yakma işlemine tabi tutulmuş ve 50 mL' ye tamamlanarak 0,45µm PVDF filtreden süzülmüştür. Standart Fe çözeltileri (1-20 mg/L) 1M HNO_3' te hazırlanmıştır. ATI UNICAM 929 AAS ile alevli modda sulu kalibrasyon ve standart katma yöntemleri ile çalışılmıştır. AAS parametreleri çizelge 3' te belirtilmiştir.

Çizelge 3. Alevli AAS için optimum çalışma şartları

Fe için optimum çalışma şartları	
Dalga boyu, nm	248,3
Lamba akım şiddeti, mA	13
Slit aralığı, nm	0,2
Alev Tipi	Hava/Asetilen

UV/VIS analizleri ATI UNICAM UV 2 model cihazda 0,001 M $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, 0,1M KSCN, 0,1M HCl çözeltileri ile sulu ortamda hazırlanan standartlardan (5-20 mg/L) yararlanılmıştır. Örnekler HCl ortamında 0,1M KSCN ile kompleksleştirilmiştir.

KimyaKongreleri.org

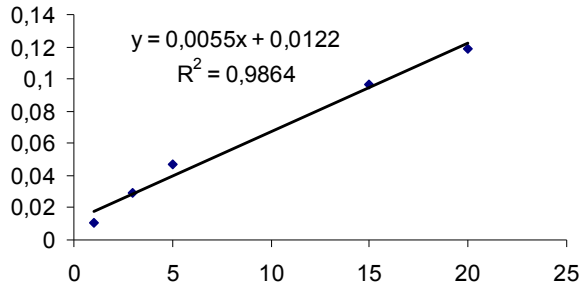
Bulgular ve Tartışma

1. Alevli AAS sonuçları

Sulu kalibrasyon ve standart katma yöntemi ile elde edilen sonuçlar ve analize ilişkin kalibrasyon eğrileri çizelge 4, çizelge 5, şekil 1 ve şekil 2' de belirtilmiştir.

Çizelge 4. Sulu kalibrasyonda elde edilen analitik parametreler

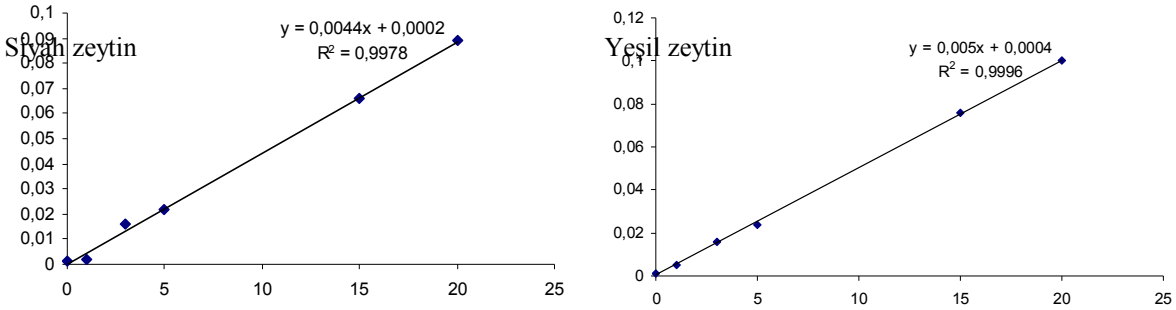
Fe	*Kalibrasyon Eğrisi*	*LOD (mg/L)*	*LOQ (mg/L)*
Sulu Kalibrasyon	y=0,0055x+0,0122 R^2=0,9864	0,315	1,050



Şekil 1. Kalibrasyon eğrisi (sulu kalibrasyon)

Çizelge 5. Standart katmada elde edilen analitik parametreler

Standart Katma	*Kalibrasyon Eğrisi*	*LOD (mg/L)*	*LOQ (mg/L)*
Siyah zeytin	y=0,0044x+0,0002 R^2=0,9978	0,787	2,624
Yeşil zeytin	y=0,005x+0,0004 R^2=0,9996	0,600	1,800



Şekil 2. Kalibrasyon eğrileri (standart katma)

Zeytinlerdeki demir miktarı çizelge 6'da verilmiştir.

KimyaKongreleri.org

Çizelge 6. Zeytin örneklerinde Alevli AAS ile belirlenen Fe düzeyleri

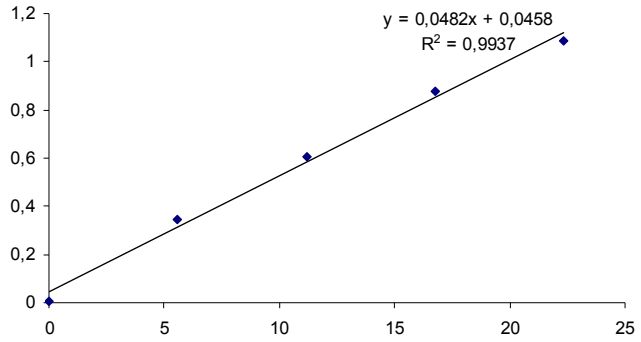
Fe miktarı (mg/kg)		
Sulu Kalibrasyon	Siyah zeytin	7,20±0,11
	Yeşil zeytin	42,06± 0,17
Standart Katma	Siyah zeytin	22,58±4,52
	Yeşil zeytin	38,55±7,25

2. UV-VIS Sonuçları

Zeytin örneklerine ait UV-VIS sonuçları çizelge 7 ve çizelge 8'de; kalibrasyon eğrisi ise şekil 3' te verilmiştir.

Çizelge 7. UV-VIS ile elde edilen analitik parametreler (λ_{max}=463 nm)

Fe	*Kalibrasyon Eğrisi*	*LOD (mg/L)*	*LOQ (mg/L)*
	y=0,0482x+0,0458 R^2=1	0,130	0,432



Şekil 3. Kalibrasyon eğrisi (UV-VIS)

Çizelge 8. Zeytin örneklerinde UV-VIS ile belirlenen Fe düzeyleri

Fe miktarı (mg/kg)	
Siyah zeytin	28,82±0,10
Yeşil zeytin	33,78± 0,14

Çalışmamızda pazarımızdan alınan zeytin örneklerindeki Fe düzeylerinin literatürde de belirtildiği gibi kullanılan metoda ve örnek yapısına bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir. Standartlarda, sofralık siyah ve yeşil zeytinde daha düşük düzeyde olması gerektiği belirtilen demir değerlerinden yüksek sonuçlar belirlenmesi, farklı şekillerde değerlendirilebilir. Örneklerdeki Fe düzeyleri hazırlama işlemleri sırasında kullanılan tuzlar ya da üretim, depolama-saklama koşullarındaki kirlenmelerden kaynaklanabilecektir. Literatürde de Fe düzeylerinin seçilen zeytin örneğine göre geniş bir aralıkta değişebileceği belirtilmektedir (1). Çalışmamızda bu belirtilen aralıklarla kıyaslandığında olası sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

KimyaKongreleri.org

Sonuç

Zeytin örneklerindeki Fe miktarları, zeytin türüne ve kaynağına göre değişiklik gösterecektir. Bu nedenle üretimden piyasaya sunumdaki tüm basamaklar, Fe düzeyinin artmasına neden olabilecek olası parametreler olarak göz önüne alınabilir; zira Fe düzeyleri aynı zeytin örneğinin farklı bir işleme grubunda bile farklılık gösterebilecektir. Özellikle siyah zeytinde gündeme gelen ve kullanılan Fe tuzlarından kaynaklanabilen Fe gibi metal düzeylerinin belirlenmesi, sağlık ve beslenme gereksinimi açısından önem teşkil etmektedir. Sadece koyulaştırma amaçlı katılabilecek Fe kaynaklı kimyasallar haricinde; işlem görme sırasında kullanılan kimyasallardaki safsızlıklar da dahil farklı kirlilikler Fe düzeyini artırabilir. Çalışmamızda AAS dışında UV-VIS analizi ile doğruladığımız ve yeşil zeytinde daha yüksek belirlenen Fe düzeylerinin açıklaması da buna dayandırılabilir. Zeytin örneklerinde metal düzeyleri belirlenirken kesin yargıya varabilmek için daha selektif ve doğruluğundan emin olunan farklı analitik yöntemlerle ya da referans standart malzemelerle doğrulama çalışması yapılmasının gerekli olduğu söylenebilir.

Kaynaklar

1. Şahan Y., Başoğlu F, Güçer Ş. 2007. ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. Food Chemistry, 105: 395-399.
2. http://www.ziraatcim.net/downloads.php?cat_id=5&download_id=69
3. http://www.zeytinweb.com/content/view/13/35/
4. http://www.zeytinweb.com/content/view/20/48/
5. http://www.zeytinweb.com/content/view/12/34/
6. Bağdat Yaşar S. , Güçer Ş. 2004. Fractionation analysis of magnesium in olive products by atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 505: 43–49.
7. http://www.ebilge.com/11858/Minerallerin_insan_vucudu_acisindan_onemi_nedir.html
8. Tesfaldet Z. O., van Staden J. F., I. Stefan R. 2004. Sequential injection spectrophotometric determination of iron as Fe(II) in multi-vitamin preparations using 1,10-phenanthroline as complexing agent. Talanta, 64: 1189–1195.
9. http://www.medikal24.com/modules/xoopsfaq/index.php?cat_id=11#q81
10.http://www.ekolojikyemek.com/ekolojikyasamportali/bpg/publication_view.asp?iabspos=1&vjob=vdocid,146977
11. Yebra M.C., Cancela S., Cespo´n R.M. 2008. Automatic determination of nickel in foods by flame atomic absorption spectrometry. Food Chemistry, 108: 774–778.

KimyaKongreleri.org