

DERLEME /REVIEW

ZEYTİN MEYVESİNDE VE SIZMA ZEYTİN YAĞINDA BULUNAN BAŞLICA FENOLLER VE BUNLARI ETKİLEYEN BAZI FAKTÖRLER

Mustafa KIRALAN¹, Aşlı YORULMAZ²

ÖZ

Zeytin ve zeytin yağı, Akdeniz ülkelerinin kültürlerinde ve yaşantılarında çok eski yıllardan bu yana önemli yer tutmaktadır. Çok eski yıllarda, bunlar gıda, ilaç ve kültürel obje olarak kullanılmaktaydı. Günümüzde insanlar sağlıklı yaşamak için diyetlerine ve kilolarına daha fazla dikkat etmektedirler. Bu amaçla, zeytin ve zeytin yağı gibi diyetlerinde yer alacak fonksiyonel gıdaları aramaktadırlar.

Zeytin ve zeytin yağı, insan vücudu için bazı major ve minör bileşenlere sahiptir. Bu minör bileşenlerden önemli bir grup fenolik bileşiklerdir. Bu derlemede, zeytin ve zeytin yağı fenolleri ve bunları etkileyen bazı faktörler tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Zeytin, Zeytin yağı, Fenolik bileşikler, Kalite.

MAJOR PHENOLIC COMPOUNDS IN OLIVE AND VIRGIN OLIVE OIL AND SOME FACTORS AFFECTING THEM

ABSTRACT

Olive and olive oil have been an important role in the cultures and lifes of since Mediterrian countries' ancient times. In that time, they were used as food, medicine and cultural object. Now, people give more attention to their diets' in order to live healty. For this aim, they look for functional foods in their diets such as olives and virgin olive oils.

Olive and olive oils have major and minor components which have various benefits for human body. One important group of these minor components is phenolic compounds. In this review, olive and virgin olive oil phenolics and some factors affecting them were discussed.

Keywords: Olive, Olive oil, Phenolic compounds, Quality.

¹ Abant İzzet Baysal Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü

² Balıkesir Üniversitesi Edremit Meslek Yüksek Okulu Zeytin Endüstrisi Bölümü

1. GİRİŞ

Zeytin meyvesi ve bundan fiziksel yöntemlerle elde edilen zeytin yağı, kendine özgü lezzeti ve bileşimi ile birçok ülkenin diyetinde önemli yer tutmaktadır. Gerek zeytin gerekse de zeytin yağı mükemmel lezzete sahip olmasının yanı sıra sağlık üzerine de birçok olumlu etkiye sahiptir.

Akdeniz civarındaki ülkelerde yaşayan insanların yaşam sürelerinin uzun olması ve birçok hastalıktan en az düzeyde etkilenmeleri araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Akdeniz diyeti olarak da adlandırılan bu diyetle zeytin ve zeytin yağı önemli yer tutmaktadır. Zeytin ve zeytin yağının önemi yapılarında yer alan fenollerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Wahrburg vd., 2002).

Zeytin meyvesi fenolik maddelerce zengindir ve kuru meyve etinin % 1-14'ünü oluşturmaktadır (Solinas vd., 1975). Zeytin meyvesindeki başlıca fenoller; oleuropein, hidroksitirozol, tirozol ve verbaskozitdir. Bu maddelerden oleuropein, zeytin meyvesinde acılıktan sorumlu başlıca bileşendir (Bianchi, 2003). Oleuropein, birçok farmakolojik özelliğe sahiptir.

Sızma zeytin yağının kimyasal bileşimini major ve minör bileşikler oluşturur. Major bileşikler; toplam yağ ağırlığının %98'inden fazlasını oluşturan gliserollerdir. Minör bileşikler ise % 2 gibi düşük bir oranda bulunmalarına karşın; alifatik ve triterpenik alkol, steroller, hidrokarbonlar, uçucu bileşenler ve antioksidanlar gibi 230'dan fazla kimyasal bileşikten oluşmaktadır. Antioksidanların ana kaynağını karotenler ve fenolik bileşikler oluşturur (Boskou, 1996). Fenolik bileşikler ise lipofilik ve hidrofilik fenollerle iktiva etmektedir. Tokoferollerin de içinde yer aldığı lipofilik fenoller diğer bitkisel yağlarda da bulunmasına karşın, bazı hidrofilik fenoller diğer bitkisel yağlarda bulunmaz. Bunun yanında, hidrofilik fenoller ikincil bitki metabolitleridir ve duyuşsal özelliklerin oluşumunda etkili rol oynamaktadırlar (Boskou, 1996; Shahidi, 1996). Sızma zeytin yağının minör bileşiklerinden fenollerin bir çoğu kuvvetli antioksidan aktiviteye sahip olmasından dolayı vücutta serbest radikallerden kaynaklanan zararları bertaraf etmekte ve böylelikle vücudu çeşitli hastalıklara karşı korumaktadır.

2. ZEYTİN MEYVESİ, SIZMA ZEYTİN YAĞI FENOLLERİ VE BUNLARI ETKİLEYEN BAZI FAKTÖRLER

2.1 Zeytin Meyvesi Fenolleri ve Bunları Etkileyen Bazı Faktörler

Zeytin meyvesi fenolik maddelerce zengindir. Fenoller; bakteri, küf ve virüsler gibi patojenlere karşı bitkiyi korumada etkili olmasının yanı sıra esmerleşme reaksiyonlarında da substrat olarak görev alırlar. Bu bileşikler, zeytinlerin besin değeri ve farmakolojik ö-

zellikleri sebebiyle sağlık üzerine olumlu etkileri vardır (Bianchi, 2003).

Zeytin meyvesinde bulunan fenoller; fenolik alkol, fenolik asitler, flavonoidler ve sekoiridoitler olarak sınıflandırılabilir (Servili ve Montedoro, 2002).

Zeytinlerin farklı olgunlaşma aşamalarında dört fenol sınıfı bulunmaktadır. Bunlar; çözünür (örneğin basit fenoller), stoplazma ile kompleks oluşturanlar, esterleşmiş olanlar, çözünmeyen hücre duvarına bağlı olarak bulunmaktadır. İlk üç form sızma zeytin yağında fizikokimyasal, antioksidan ve duyuşsal özelliklerinden ve sofralık zeytin üretiminde ise acılık gidermedeki rolünden dolayı önemlidir. Dördüncü form ise tekstürel yapı üzerine etkili olmaktadır (Uccella, 2001).

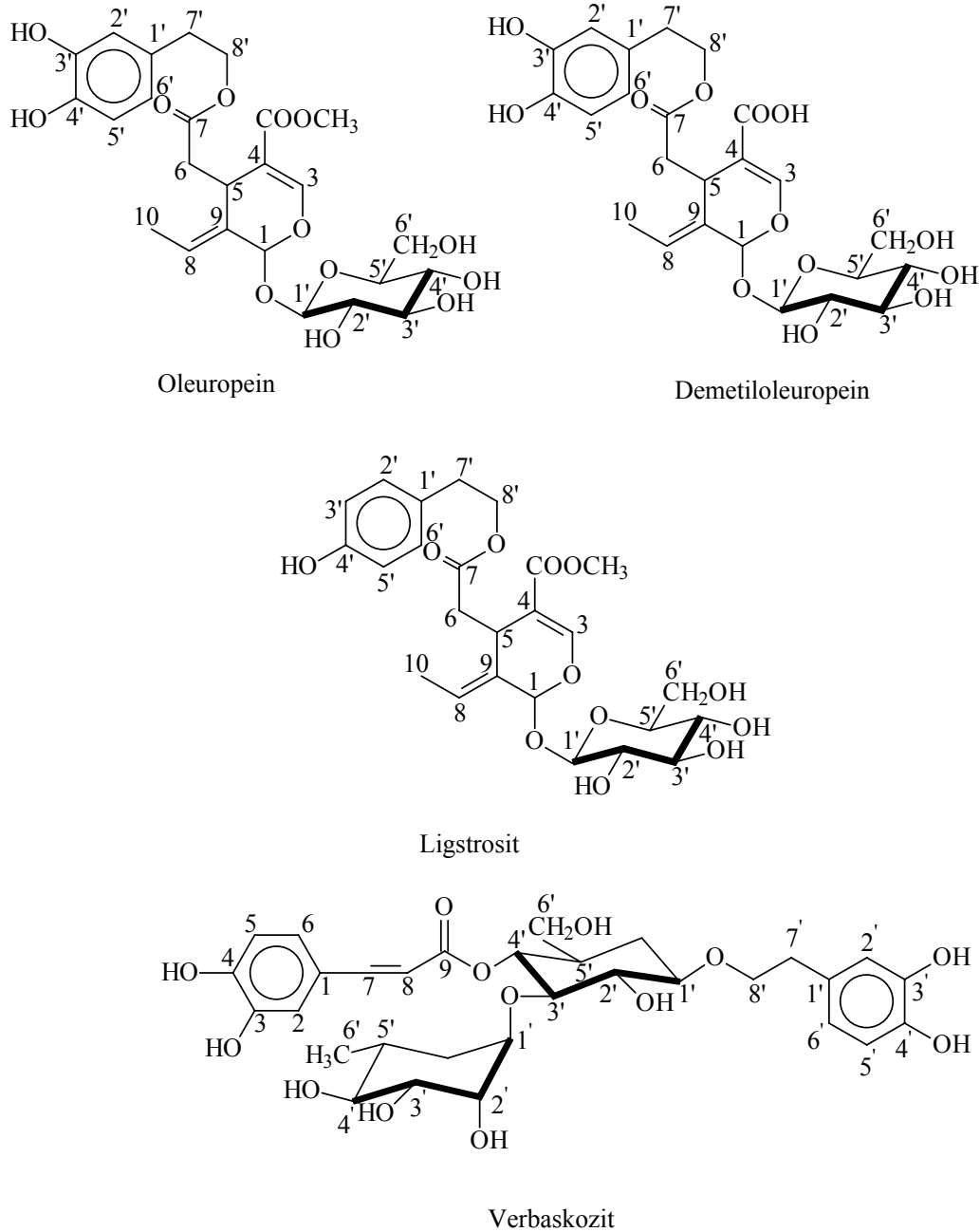
Oleuropein, hidroksitirozol ve oleosit 11-metilesterin esterleşmesinden oluşan sekoiridoit bileşenlerdendir (Şekil 1). Yeşil zeytinlerin acılığında sorumlu olan başlıca bileşendir. Oleuropein, suda çözünen bir bileşendir. Zeytinin zeytin yağına işlenmesinde veya sofralık zeytin üretimi aşamalarında sulu faza difüze olmaktadır. İspanyol yöntemiyle sofralık zeytin üretiminde oleuropein, oda sıcaklığında sodyum hidroksit kalevi (% 1-2) çözeltisi tarafından hidrolize edilmektedir. Ayrıca oleuropein, asitler ve glukozidaz enzimi yardımı ile de hidrolize edilebilmektedir. Oleuropein olgunlaşmanın ileri safhalarında azalmaktadır (Kiritsakis, 1998; Bianchi, 2003).

Oleosit 11-metilester ve demetiloleuropein (Şekil 1), oleuropein düzeyinin azaldığı zeytinin yeşil renk kazandığı olgunlaşmanın başlangıcında görülmektedir. Bunların konsantrasyonu zeytin siyah renk almaya başladığında maksimuma ulaşmaktadır. Siyah zeytinlerin başlıca fenolik bileşeni demetiloleuropeindir (Ragazzi vd., 1973).

Verbaskozit (Şekil 1), bir disakkarit olup, glikoz ve ramnozun, hidroksitirozol ve hidroksisinnamik asit molekülüne bağlanmasıyla oluşmuştur (Bianchi, 2003). Vinha vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada, zeytin çeşitlerinde verbaskozitin % 0.02'den daha az miktarda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca oleuropein miktarının en yüksek olduğu çeşitlerde verbaskozit miktarının en düşük olduğu tespit edilmiştir.

Ligstrosit, genç zeytinlerde bol miktarda bulunmasına karşın olgunlaşma ilerledikçe miktarda azalma görülmektedir. Zeytinlerin gelişme ve olgunlaşması süresince oleosit 11-metilester, tirozol, hidroksitirozol ve bunların glikozitlerinde dikkate değer bir değişim meydana gelmektedir. Oleuropein ve ligstrositin hidrolizi ile bu maddelerin bazılarının miktarı arasında bir korelasyon belirlenmiştir (Bianchi, 2003).

Tirozol, fenolik alkollerden olup, zeytin meyvesinde hidroksitirozolden sonra düşük miktarda bulunan bileşenlerdendir (Romani vd., 1999). Vinha vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada ise, Portekiz zeytin çeşit



Şekil 1. Zeytin meyvesinde yer alan sekoiridoit glikozitlerin kimyasal yapıları (Servili vd., 2004).

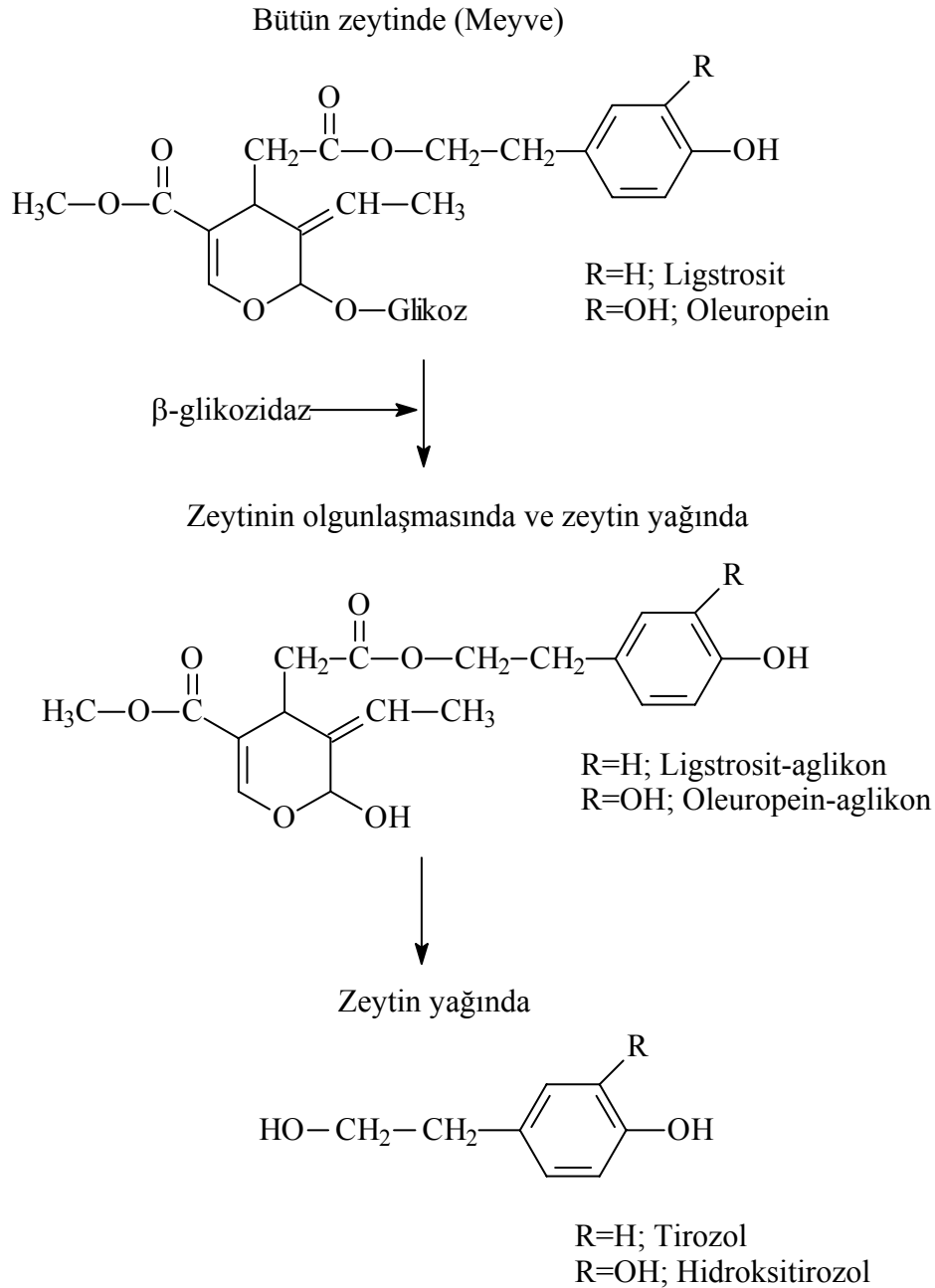
lerinde tirozolün iz miktarda olduğu veya hiç bulunmadığı belirlenmiştir. Zeytin meyvesinde önemli diğer fenolik alkol olan hidroksitirozolün, bazı araştırmacılar tarafından oleuropeinin parçalanma ürünü olduğu (olgunlaşmanın ileri aşamalarında oleuropein konsantrasyonu azaldıkça hidroksitirozolün arttığı) öne sürülmüştür. Fakat Vinha vd. (2005) olgunlaşma indeksi ile hidroksitirozol/ oleuropein arasında yüksek bir korelasyon belirleyememişler ve özellikle aynı çeşit zeytinlerde olgunlaşma indeksi ve hidroksitirozol konsantrasyonu arasında korelasyon tespit edilmemiştir.

Fenolik asitlerden olan klorojenik asitin oluşumu ilk kez zeytin yapraklarında tespit edilmiştir (Ryan vd., 2002). Vinha vd. (2005) ise 29 zeytin örneğinden 23'ünde bu asidi tespit etmişler ve yaklaşık 12.5 mg/kg'ın altında olduğunu belirlemişlerdir.

2.2 Zeytin Yağı Fenolleri ve Bunları Etkileyen Bazı Faktörler

Zeytin yağında fenol içeriği; zeytin çeşiti, olgunlaşma düzeyi, zeytin zararlıları ve iklimi de kapsayan birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir (Boskou, 2000). Skevin vd. (2003), zeytin çeşiti ve hasat zamanının zeytin yağının fenol bileşimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Olgunlaşma düzeyi arttıkça toplam fenol ve o-difenol içeriğinin azaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca her bir zeytin çeşitinin farklı fenol içeriklerine sahip olduklarını tespit etmişlerdir (Tablo 1).

Yapılan diğer bir çalışmada ise, İspanya'nın güneyindeki bir bölgeden 1999/2000 ve 2000/2001 yıllarının başı ve sonunda hasat ettikleri zeytinlerden ürettikleri zeytin yağlarında fenol içeriği ve bileşimini incelemişlerdir. 1999/2000 yıllarının başında ve



Şekil 2. Tirozol ve hidroksitirozolün parçalanma iz yolu (Visser vd., 2001).

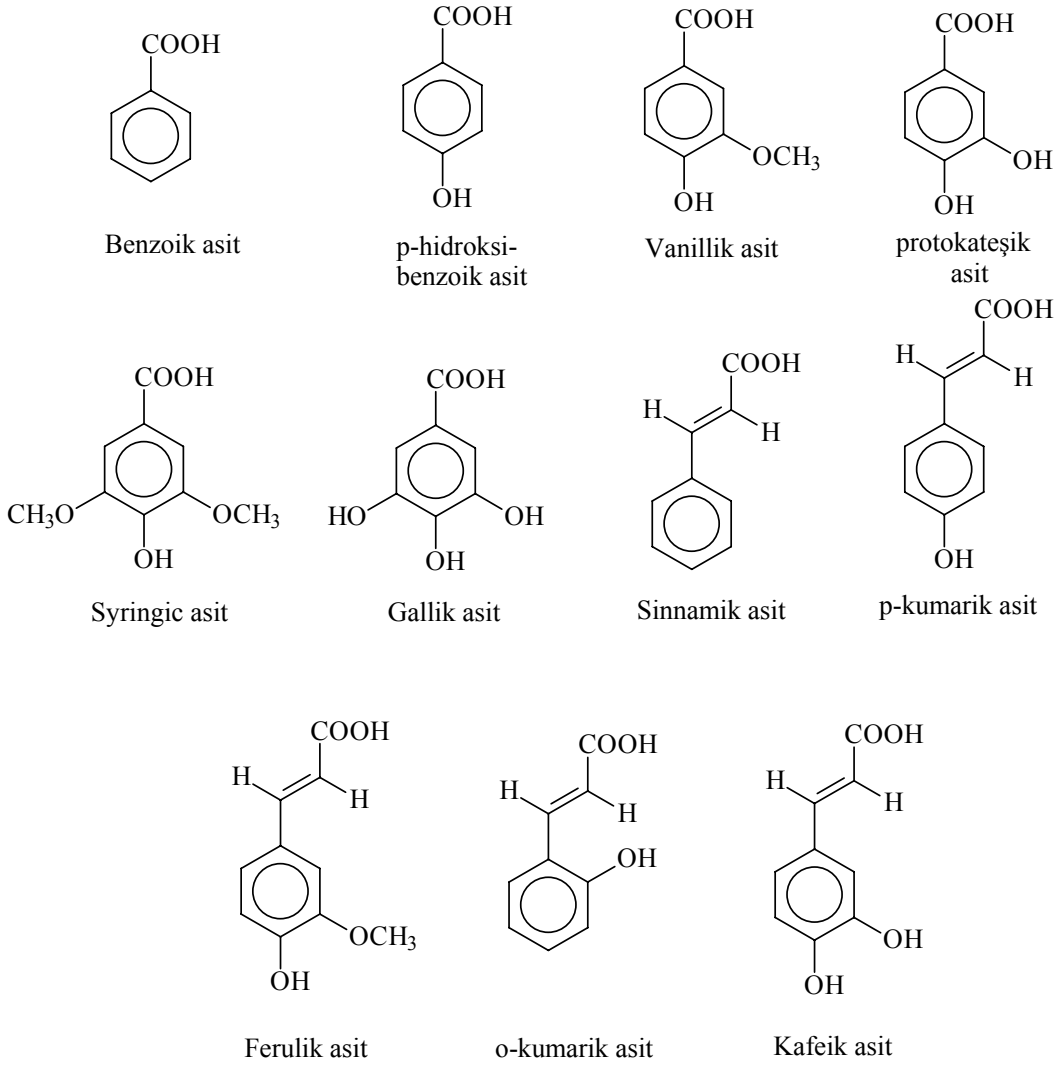
sonunda hasat edilen zeytinlerden elde edilen zeytin yağlarının fenol içeriği sırası ile 558 ve 394 mg/kg olarak belirlenirken, 2000/2001 yılları için bu değerler sırası ile 607 ve 303 ppm olarak tespit edilmiştir (Garcia vd., 2002).

Mousa vd. (1996), zeytinin yetiştiği yükseklik ile fenol içeriği arasında bir ilişki olduğunu ve daha yüksekte yetişen zeytinlerin fenol içeriğinin daha az olduğunu belirlemişlerdir. Garcia vd. (2002), ise farklı iklim ve yağış rejimlerine sahip bölgelerden elde ettikleri zeytinlerden ürettikleri zeytin yağlarının fenol içeriklerinde istatistiki olarak bir farklılık belirlememişlerdir.

Zeytin yağında yüksek konsantrasyonda bulunan fenolik bileşikler; glikozit oleuropein, hidroksitirozol

(3,4-dihidroksifenil etanol), tirozoldür. Bu bileşikler kimyasal olarak birbirine benzemektedir. Fakat hidroksitirozol meta pozisyonunda tirozolden bir fazla hidrojen atomuna sahiptir. Oleuropein ise hidroksitirozol ve elenolik asidi içeren esterdir. Zeytin meyvesinde ana fenolik bileşik oleuropein iken zeytin yağında ana fenolik bileşik hidroksitirozoldür (Amiot vd., 1996). Tirozol ve hidroksitirozol, oleuropein ve ligstrositin parçalanması sonucu oluşmaktadır (Kiritsakis, 2002). Bu parçalanma reaksiyonları Şekil 2’de gösterilmektedir.

Sızma zeytin yağında bulunan diğer bir fenolik grubu sekoiridoitlerdir. Bu bileşikler, oleuropein, demetiloleuropein ve ligstrosit türevleridir. Sızma zeytin yağında fazla miktarda bulunan sekoiridoitler; 3,4-DHPEA veya p-HPEA’ya bağlı dekarboksimetil elenolik asitin dialdehidik formları (3,4-DHPEA-



Şekil 3. Sızma zeytin yağında bulunan başlıca fenolik asitlerin kimyasal yapıları

EDA, p-HPEA-EDA), oleuropein aglikonun izomeri (3,4-DHPEA-EA)dir (Montedoro vd., 1992a, 1992b).

Sızma zeytin yağında ilk tespit edilen fenolik asitlerinden bazıları kafeik, vanilik, syringic, p-kumarik, protokateşik, sinapik ve p-hidroksibenzoik asit'dir (Montedoro, 1972; Vasquez Roncero, 1978). Sızma zeytin yağında sekoiridoit ve lignanlar, fenolik bileşikler içinde en fazla miktarda iken fenolik asitler daha düşük miktarda bulunmaktadır (Montedoro, 1972; Vasquez Roncero, 1978; Solinas ve Cichelli, 1981). Sızma zeytin yağında bulunan başlıca fenolik asitlerin kimyasal yapıları Şekil 3'de gösterilmektedir.

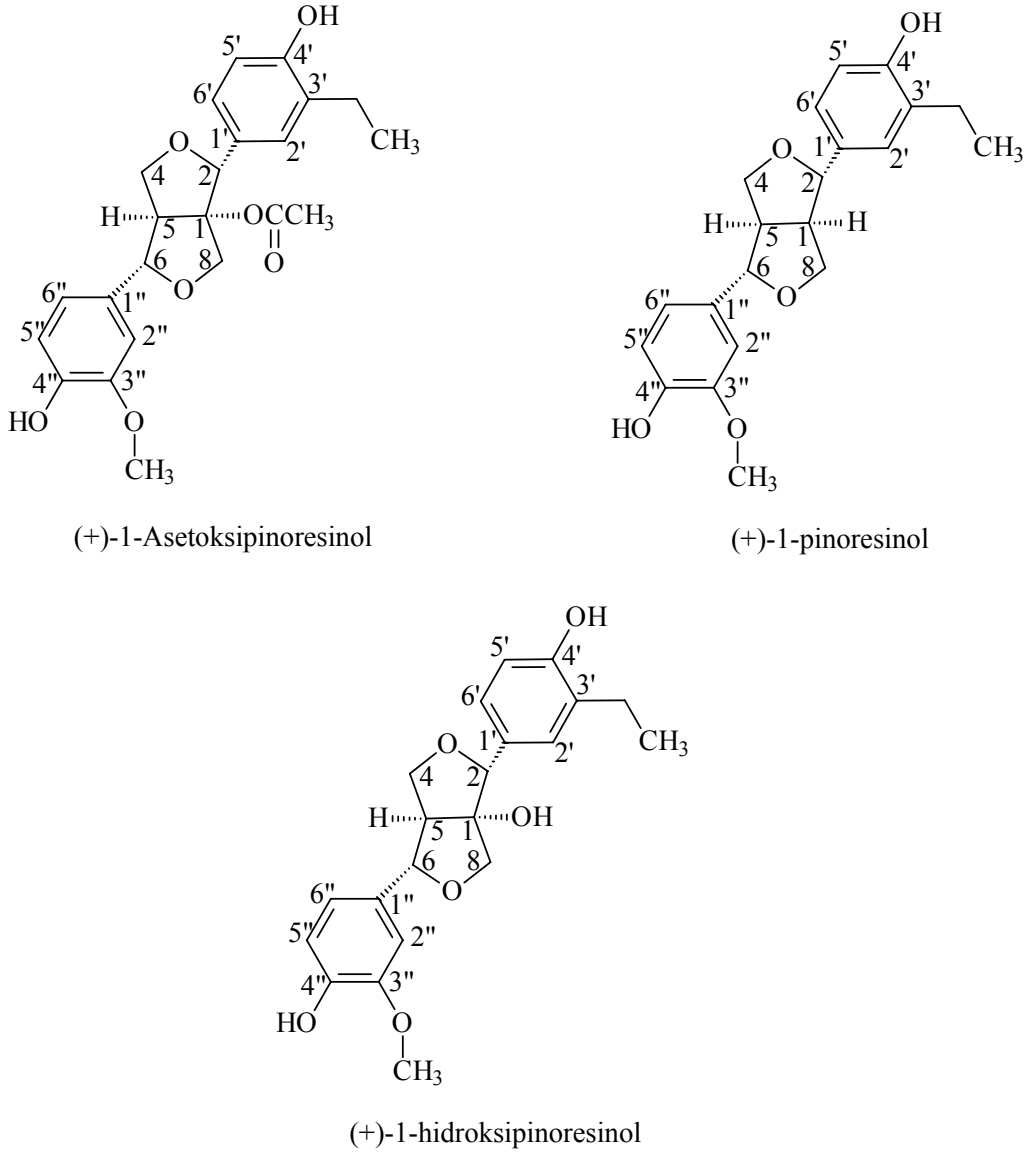
Sızma zeytin yağında luteolin ve apigenin gibi flavonoidlerin bulunduğu belirlenmiştir (Rovelli vd., 1997). Garcia vd. (2002), yaptıkları çalışmada luteolinin 20 µmol/kg'dan az olduğunu ve ayrıca hasat zamanının geç yapıldığı takdirde azaldığını belirlemişler.

Sızma zeytin yağlarında tespit edilen en son fenol grubu lignanlardır. Sızma zeytin yağlarında yaygın olarak yer alan lignanlar; (+)-1-asetoksinopiresinol, (+)-1-pinoresinol ve (+)-1-hidroksipinoresinol'dür

(Owen vd., 2000a; 2000b) (Şekil 4). İspanya'da üretilen Picual yağları çok düşük oranda 1-asetoksinopiresinol içermekte ve bu parametre, Picual çeşitlerinden elde edilen zeytin yağlarını Hojiblanca, Coricabra ve Arbequina çeşitlerinden elde edilenlerden ayırmada kullanılmaktadır (Brenes vd., 2002).

Sızma zeytin yağının fenol içeriği ve bileşimini etkileyen diğer önemli bir faktör de işlem aşamalarıdır. Fenol içeriği ve bileşimini etkileyen en önemli işlem aşamaları; kırma, yoğurma, sıvı ve katı fazın ayrılmasıdır.

Kırma süresince oleuropein, demetiloleuropein ve ligstrositin hidroliziyle 3,4-DHPEA-EDA, p-HPEA-EDA ve 3,4-DHPEA-EA gibi sekoiridoit aglikonlar oluşmaktadır. Bu olay, reaksiyonun endojen β-glikozidaz tarafından katalizlendiğinde meydana gelmektedir. Tablo 2'de kırma aşamasından önce ısıtma uygulanan ve uygulanmayan zeytinlerin fenol bileşimi ile birlikte kırma işleminden sonra elde edilen ezmeledeki ve yağlarındaki fenol bileşimi gösterilmektedir. Isıtma işlemi ile endojen glikozidazlar inaktive edilmektedir. Böylece oleuropein ve demetiloleuropeinin konsantrasyonunda



Şekil 4. Sızma zeytin yağlarında yer alan lignanların kimyasal yapıları

Tablo 1. 1997-2000 yıllarında hasat edilen zeytinlerden elde edilen yağların toplam fenol ve o-difenol içerikleri (Skevin vd., 2003)

Örnekler*	Toplam fenol içerikleri (mg/kg, kafeik asit olarak)		o-difenol içerikleri (mg/kg, kafeik asit olarak)	
	Ortalama+Standard sapma	Değişim aralığı	Ortalama+Standard sapma	Değişim aralığı
1L	277± 81	193-387	35±17	21-52
2L	175± 49	112-218	26±13	14-42
3L	130± 33	103-177	17± 4	13-23
1B	382± 80	312-497	34±10	27-48
2B	338±116	196-470	33± 9	24-43
3B	305± 50	257-355	39± 7	30-48
1Bu	265± 30	248-300	33± 6	27-38
2Bu	160± 60	86-226	26± 9	17-38
3Bu	125± 41	91-173	18± 7	14-28

*Zeytin türleri: L – Leccino, B – Bianchera, Bu – Busa; 1 – Birinci hasat zamanı, 2 – İkinci hasat zamanı, 3 – Üçüncü hasat zamanı.

önemli bir değişim gerçekleşmemekle beraber bunların aglikon türevleri yağda bulunmamaktadır. Ayrıca yağlarda, oleuropein ve demetiloleuropein bulunmamaktadır. Bunun nedeni ise, bu glikozidik bileşik-

lerin yağ fazında çözünürlüğünün az olmasıdır (Servili ve Monte-doro, 2002).

Kırma yönteminin yağların toplam fenol içeriği üzerine etkileri vardır. Çok sert metal kırıcıların kul-

Tablo 2. Isıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış zeytinlerden elde edilen ezme ve yağların fenolik bileşimi (Servili ve Montedoro, 2002) (T.E: Tespit Edilmemiş).

	Zeytinler		Kırılmış zeytinler		Isıtılmış ve kırılmış zeytinler	
	Kontrol (mg/kg, kuru ağırlık)	Isıtılmış (mg/kg, kuru ağırlık)	Ezme (mg/kg, kuru ağırlık)	Yağlar (mg/kg, kuru ağırlık)	Ezme (mg/kg, kuru ağırlık)	Yağlar (mg/kg, kuru ağırlık)
3,4-DHPEA	0.32±0.08	0.46±0.14	0.58±0.07	0.76±0.04	0.44±0.02	0.15±0.05
p-HPEA	0.11±0.01	0.14±0.04	0.24±0.05	1.33±0.10	0.16±0.02	0.72±0.08
Kafeik asit	0.09±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.86±0.08	0.06±0.01	0.12±0.02
Demetiloleuropein	8.43±0.74	9.15±0.64	1.09±0.15	T.E.	7.33±0.60	T.E.
Verbaskozit	16.40±0.40	17.05±0.92	14.95±0.92	T.E.	14.50±0.38	T.E.
3,4-DHPEA-EDA	1.48±0.21	1.9±0.15	11.80±0.71	535.15±7.11	1.66±0.25	T.E.
Oleuropein	10.70±0.48	11.10±0.85	2.02±0.25	T.E.	11.15±0.49	T.E.
3,4-DHPEA-EA	T.E.	T.E.	T.E.	178.85±4.17	T.E.	T.E.

lanılması ile elde edilen yağların toplam fenol içeriği taş kırıcıların kullanılması ile elde edilen yağların toplam fenol içeriğine kıyasla daha yüksektir. Bu durum zeytin etinin tamamen kırılması, zeytin etinin farklı hücrel dokularına bağlı fenolik maddelerinin yüksek oranlarda salınmasıyla açıklanmaktadır ve böylece zeytin ezmesinde fenolik maddelerin konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır (Di Giovacchino vd., 2002).

Caponio vd. (2003), metal ve çekiçli kırıcıların zeytin yağı kalitesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çekiçli kırıcı kullanılması ile elde edilen yağda kompleks, hidrolize olabilir fenolik bileşiklerin miktarı 318.8 mg/kg iken metal kırıcıda ise bu değer 315.0 mg/kg olarak belirlenmiştir. Basit, hidrolize olabilir fenolik bileşiklerin miktarı ise her iki kırıcı kullanılması durumunda da 8.1 mg/kg olarak belirlenmiştir. Her iki kırıcı arasında fenolik bileşikler açısından herhangi bir farklılık belirlenmemiştir.

Coratina ve Oliarola adlı iki zeytin çeşidinden kırıcı olarak çekiçli ve bıçaklı kırıcılar, ekstraksiyon sistemi olarak ise üç fazlı santrifüj sistemini kullanmışlar ve kırıcıların zeytin yağı kalitesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Tablo 3’de iki zeytin çeşidinden farklı kırıcılar kullanılarak edilen yağların kalite kriterleri gösterilmektedir. Serbest yağ asitliği, peroksit değeri, UV bölgede özgül soğurma değeri ve toplam fenol içerikleri değişmemektedir. Farklı kırıcılar kullanılması zeytin yağının fenol bileşiklerinin konsantrasyonu üzerine etki göstermektedir. Bu durum Tablo 4’de görülmektedir (Servili vd., 2002).

Yoğurma işlemi, kırma işleminden sonra uygulanan ve zeytin yağının kalitesini etkileyen önemli işlem aşamalarından biridir. Yoğurma (malaksiyon) süresince 3,4-DHPEA-EDA ve 3,4-DHPEA-EA gibi sekoiridoit aglikonların ve fenolik alkollerin konsantrasyonu sıcaklığın ve sürenin artması ile birlikte hızlı bir şekilde azalmaktadır (Servili vd., 1994; 1999). Yağ ve su fazında hidrofilik fenollerin dağılımı, sadece yoğurma sırasında fenolik bileşiklerin birbirlerine dönüşümlerinin yanı sıra işleme aşamaları sırasın-

da fenolik bileşiklerin oksidasyonuna yardımcı olan peroksidaz ve polifenoloksidaz gibi endojen oksidoredüktazların katalizlediği oksidasyon reaksiyonlarına da bağlıdır (Sciancalepore, 1985; Servili vd. 1998; 1999). Tablo 5’de görüleceği üzere, oksijen (O₂) konsantrasyonu azaltılarak polifenoloksidaz ve peroksidaz enzimlerinin inhibisyonuyla birlikte zeytin ezmesi ve zeytin yağındaki hidrofilik fenollerin konsantrasyonu artırılmıştır (Servili vd., 1999; 2000; Servili ve Montedoro, 2002).

Ranalli vd. (2003), Leccino, Dritta, Caroleo üç İtalyan zeytin çeşidinin işlenmesinde yoğurma süresinin zeytin yağı kalitesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yoğurma süresi uzadıkça toplam fenol, odifenoller, başlıca serbest (tirozol ve hidroksitirozol) ve hidrolize olmuş (tirozol-aglikon ve hidroksitirozol-aglikon) fenollerin miktarı azalmıştır. Tablo 6’da Leccino çeşidinin işlenmesinde yoğurma süresinin fenol içeriği ve bileşimi üzerine etkileri görülmektedir. Bu fenol içeriğindeki azalma zeytin yağının oksidasyonunu katalizleyen polifenoloksidaz (PPO), peroksidaz (POD) ve lipoksigenaz (LOX) enzimlerinin aktivite göstermesi ile açıklanmaktadır. Servili vd. (1992), zeytin kırma aşamasında POD’nin inaktif hale geldiğini, oksidoredüktaz olarak ise PPO ve LOX enzimlerinin aktivite gösterebileceklerini belirtmektedirler.

Ranalli vd. (2001), Leccino, Dritta, Caroleo üç İtalyan zeytin çeşidinin işlenmesinde yoğurma sıcaklığının zeytin yağı kalitesi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla bitkisel dokudan salınan fenollerde artış olmakta ve nihayetinde yağ fazında çözünen fenol miktarı da artmaktadır. Fenollerdeki bu artış, 25 °C’den 30 °C’a çıkışta gözlenmektedir. Sıcaklık 30 °C’den 35 °C’a çıkınca fenol miktarında artış görülmemektedir. Bu açıklamalara göre, maksimum fenol içeriği 30 °C’da yakalanmaktadır. Tablo 7’de Caroleo çeşidinin işlenmesinde yoğurma sıcaklığının fenol içeriği ve bileşimi üzerine etkileri gösterilmektedir.

Sızma zeytin yağı, fiziksel güçlere dayalı farklı düzenekleri kullanmak suretiyle ekstrakte edilir. Sızma zeytin yağı ekstraksiyonunda presleme, santrifüj ve perkolasyon sistemleri kullanılmaktadır. Di Giovacchino vd. (1994), zeytin işlemede kullanılan perkolasyon, üç fazlı santrifüj ve presleme ekstraksiyon sistemlerini kullanarak elde ettikleri zeytin yağının özelliklerini incelemişlerdir. Üç fazlı santrifüj sistemi ile elde edilen zeytin yağının toplam fenol içeriği (121 mg/kg, gallik asit cinsinden) presleme (158 mg/kg, gallik asit cinsinden) ve perkolasyon sistemine (157 mg/kg, gallik asit cinsinden) kıyasla oldukça düşük bulunmuştur. Bunun nedeni ise, üç fazlı santrifüj sisteminde su kullanılmasıdır. Böylelikle su ile birlikte fenollerin bir kısmı kaybolmaktadır. Fakat perkolasyon ve presleme sistemlerinde su ilavesi söz konusu değildir.

De Stefano vd. (1999), Coratina ve Oliarola zeytin çeşitlerini iki ve üç fazlı santrifüj sistemlerini kullanarak elde ettikleri sızma zeytin yağının fenolik bileşenlerdeki değişimi araştırmışlardır. İki fazlı sistemle elde edilen zeytin yağının indüksiyon süresi ve toplam fenol içeriğinin yanı sıra fenolik bileşenlerin miktarı da üç fazlı santrifüj sistemi kullanarak elde edilen zeytin yağdakine kıyasla oldukça yüksektir. Tablo 8'de Oliarola çeşidinden elde edilen zeytin yağında oleuropein aglikon türevleri olan 3,4-DHPEA-EDA ve p-HPEA-EA iki fazlı santrifüj sistemde oldukça yüksek miktarda iken üç fazlı sistemde daha düşük miktarda bulunduğu tespit edilmiştir. Buna karşın, p-HPEA ve türevleri (p-HPEA esteri ve p-HPEA-EDA) ekstraksiyon sistemine göre daha az değişim göstermektedir.

3. SONUÇLAR

Zeytin ve zeytin yağını kıymetli yapan değerlerden biri de bileşiminde yer alan minör bileşiklerdir. Bu bileşiklerden fenoller gerek sağlık açısından gerekse kalite açısından çok önemlidir. Bu bileşikler, zeytin çeşidi, iklim, hasat zamanı gibi birçok yetiştirilme faktörüne bağlı olarak değişmektedir. Bunun yanı sıra, işlem aşamalarına bağlı olarak da değişmektedir. Zeytin ve zeytin yağı üretiminde tüm bu parametreler dikkate alınarak üstün ve albenisi fazla ürün elde etmek mümkün olacaktır. Fenol bileşimi ve miktarı esas alınarak en uygun çeşitler belirlenerek bu türlerin tarımının yaygınlaşması sağlanabilecektir. Zeytinlerin hasatı hem sofralık zeytin üretiminde hem de zeytin yağı üretiminde önem arz etmektedir. Mümkün bir hammadde elde edilse de işlem aşamalarında dikkatli olunmaz ise kötü kalitede ürün elde edilmektedir. Sofralık zeytin üretiminin önemli aşamalarından biri olan acılık giderme aşamasında kullanılan kalevi çözeltisinin konsantrasyonu iyi ayarlanmalı ve gereğinden fazla kullanılmamalıdır. Zeytin yağı üretiminde ise, kırma işleminin mümkün olduğu kadar O₂'den uzak bir ortamda yapılması fenollerin oksidasyonunu önlemede etkin rol oynayacaktır. Yoğurma işleminde, süre ve sıcaklık önemli kavramlardır. Sıcaklığın 35 °C'ı geçmemesi ve sürenin ise 30-45 arasında olması gerekmektedir. Uygulanan sıvı ve katı ayırma yöntemleri ise diğer önemli işlem parametresidir. Santrifüj sistemde iki fazlı sistem tercih edilmeli eğer imkânlar yeterli ise perkolasyon sistemi tercih edilmelidir.

Tablo 3. Coratina ve Oliarola çeşitlerinden çekiçli ve bıçaklı kırıcılar kullanılarak elde edilen yağların kalitatif özelliklerinin ortalama değerleri (Servili vd., 2002)

	Coratina		Oliarola	
	Çekiçli kırıcı	Bıçaklı kırıcı	Çekiçli kırıcı	Bıçaklı kırıcı
Serbest yağ asitliği (%)	0.49	0.47	0.52	0.48
Peroksit değeri (meqO ₂ /kg)	8.5	8.4	8.8	8.0
K232	1.935	1.953	2.397	2.304
K270	0.129	0.150	0.174	0.185
Toplam fenol ^a	328.5	383.0	174.7	186.7

^a Kolorimetrik olarak değerlendirilmiştir ve sonuçlar 3,4-dihidroksifeniletanol (3,4-DHPEA) cinsinden mg/kg olarak verilmiştir.

Tablo 4. Coratina ve Oliarola çeşitlerinden çekiçli ve bıçaklı kırıcılar kullanılarak üretilen yağların fenol bileşiklerinin ortalama değerleri (Servili vd., 2002)

	Coratina		Oliarola	
	Çekiçli kırıcı	Bıçaklı kırıcı	Çekiçli kırıcı	Bıçaklı kırıcı
3,4-DHPEA	2.3	1.1	0.6	0.5
p-HPEA	2.9	3.8	7.3	8.1
Vanilik asit	0.3	0.5	0.3	0.3
Kafeik asit	0.3	0.3	0.4	0.4
3,4-DHPEA-EDA	301.6	366.6	53.3	54.6
p-HPEA-EDA	52.6	67.0	43.0	40.6
p-HPEA-ester	36.1	42.4	32.4	37.6
3,4-DHPEA-EA	257.0	269.4	97.2	124.6

Tablo 5. Yoğurma süresince ezmelerin O₂ ve O₂'siz ortamda işlenmeleri ile elde edilen zeytin yağı ve zeytin ezmelerinin fenolik bileşimi (Servili ve Montedoro, 2002)

	Hava temaslı ortamda yoğurma		N ₂ temaslı ortamda yoğurma	
	Ezme (mg/kg, kuru ağırlık bazında)	Yağ (mg/kg)	Ezme (mg/kg, kuru ağırlık bazında)	Yağ (mg/kg)
O ₂ (ppm)	6.9±0.7	-	0.16±0.07	-
Fenolik bileşikler				
3,4-DHPEA	0.04±0.01	0.7±0.1	0.04±0.01	2.0±0.2
p-HPEA	0.04±0.01	1.2±0.1	0.03±0.01	2.6±0.3
3,4-DHPEA-EDA	5.7±0.3	317±16	10.6±0.5	504±6
p-HPEA-EDA	-	25.8±1.4	-	28.4±1.4
p-HPEA türevi	-	24.2±0.8	-	21.6±1.3
3,4-DHPEA-EA	-	177±8	-	242±5
Demetiloleuropein	0.30±0.01	-	0.71±0.04	-
Verbaskozit	1.3±0.1	-	2.4±0.2	-
Oleuropein	0.75±0.05	-	1.19±0.03	-
Luteolin-7-glikozit	0.13±0.01	-	0.25±0.01	-
Rutin	0.11±0.01	-	0.17±0.01	-

Tablo 6. Farklı yoğurma sürelerinin yağın fenol miktarı ve bileşimi üzerine etkileri (Ranalli vd. 2003)

Analitik yağ parametreleri	Yoğurma süresi (dakika)					
	0	15	30	45	60	75
Toplam fenol (kafeik asit olarak, mg/kg)	139	110	84	83	71	64
o-Difenoller (kafeik asit olarak, mg/kg)	68	59	45	48	42	32
Tirozol (serbest + aglikon), [rezorsinol olarak, mg/kg]	19.5	17.3	15.0	15.5	14.0	12.7
Hidroksitirozol (serbest + aglikon), [rezorsinol olarak, mg/kg]	25.0	22.1	19.7	19.1	17.9	15.1

Tablo 7. Farklı yoğurma sıcaklıklarının yağın fenol miktarı ve bileşimi üzerine etkileri (Ranalli vd., 2001)

	Sıcaklık (°C)			
	20	25	30	35
Fenolikler (kafeik asit olarak, mg/kg)	115	126	146	144
o-Difenoller (kafeik asit olarak, mg/kg)	56	65	79	79
Tirozol (serbest + aglikon), [rezorsinol olarak, mg/kg]	20.3	26.1	37.2	38.5
Hidroksitirozol (serbest + aglikon), [rezorsinol olarak, mg/kg]	35.1	41.3	52.7	53.5

Tablo 8. İki ve üç fazlı santrifüj sistemlerinin yağın fenol miktarı ve bileşimi üzerine etkileri (De Stefano vd., 1999)

	Santrifüj sistemi	
	İki fazlı santrifüj sistemi	Üç fazlı santrifüj sistemi
3,4-DHPEA*	0.66	0.50
p-HPEA	3.30	4.22
Vanilik asit	0.26	0.41
Kafeik asit	0.09	0.21
3,4-DHPEA-EDA	30.09	18.53
p-HPEA-EDA	20.99	22.40
p-HPEA esteri	48.00	46.72
3,4-DHPEA-EA	68.01	52.04
Toplam polifenoller**	304	263

*HPLC'de değerlendirilmiş ve mg/kg olarak ifade edilmiştir.

**Kolorimetrik olarak değerlendirilmiş, mg/kg ve 3,4-DHPEA eş değeri olarak ifade edilmiştir.

4. KAYNAKLAR

- Amiot, M. J., Fleuriot, A., Macheix, J. J. (1996). Importance and evolution of phenolic compounds in olive during growth and maturation. *J. Agric. Food Chem.* 34, 823-826.
- Angerosa, F., D'Alessandro, N., Corana, F., Mellerio, G. (1995). Characterization of phenolic and secoiridoid aglycons present in virgin olive oil by gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 43, 1802-1807.
- Bianchi, G. (2003). Lipids and phenols in table olives. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 229-242.
- Boskou, D. (1996). Olive oil chemistry and technology. AOCS Press, Champaign, IL (USA), pp. 52-83.
- Boskou D. (2000). Olive oil. In: Simopoulos A, Visioli F, editors. Mediterranean diets. Basel: Karger Press, *Wld. Rev. Nutr. Diet.* 87, 56-77.
- Brenes, M., Garcia, A., Rios, J. J., Garcia, P., Garrido, A. (2002). Use of 1-acetoxypinoresinol to authenticate Picual olive oils. *Int. J. Food Sci. Technol.* 37, 615-625.
- Caponio, F., Gomes, T., Summo, C., Pasqualone, A. (2003). Influence of the type of olive-crusher used on the quality of extra virgin olive oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 201-206.
- De Stefano, G., Piacquadio, P., Servili, M., Di Giovacchino, L., Sciancalepore, V. (1999). Effect of extraction systems on the phenolic composition of virgin olive oils. *Fett/Lipid.* 101, 328-332.
- Di Giovacchino, L., Solinas, M., Miccoli, M. (1994). Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 1189-1194.
- Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D. (2002). Influence of olive processing on virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 587-601.
- Garcia, A., Brenes, M., Romero, C., Garcia, P., Garrido, A. (2002). Study of phenolic compounds in virgin olive oils of the Picual variety. *Eur. Food Res. Technol.* 215,407-412.
- Kiritsakis, A. K. (1998). Olive oil from the tree to the table. Food and Nutrition Pres, Inc. USA. 348 p.
- Kiritsakis, A. K. (2002). Virgin Olive Oil Composition and its effect on human health. *Health and Nutrition.* 75, 673-681.
- Montedoro, G. F. (1972). I costituenti fenolici presenti negli oli vergini di oliva. Nota 1: identificazione di alcuni acidi fenolici e loro potere antiossidante. *S. T. A.* 3, 21-26.
- Montedoro, G. F., Servili, M., Baldioli, M., Miniati, E. (1992a). Simple and hydrolyzable compounds in virgin olive oil. 1. Their extraction, separation and quantitative and semiquantitative evaluation by HPLC. *J. Agric. Food Chem.* 40, 1571-1576.
- Montedoro, G. F., Servili, M., Baldioli, M., Miniati, E. (1992b). Simple and hydrolyzable compounds in virgin olive oil. Note 2: Initial characterization of the hydrolyzable fraction. *J. Agric. Food Chem.* 40, 1577-1580.
- Mousa, M. Y., Gerosopoulos, D., Metzidakis, I., Kiritsakis, A. (1996). Effect of altitude on fruit and quality characteristics of "Mas-toides" olives. *J. Sci. Food Agric.* 71, 345-350.
- Owen, R. W., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W. E., Spiegelhalder, B., Bartsch, H. (2000a). Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food Chem. Toxicol.* 38, 647-659.
- Owen, R. W., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W. E., Spiegelhalder, B., Bartsch, H. (2000b). Identification of lignans as major components in the phenolic fraction of olive oil. *Clin. Chem.* 46, 976-988.
- Ragazzi, E., Veronese, G., Guiotto, A. (1973). Demetiloleuropeina, nuovo glucoside isolato da olive mature. *Ann. Chim.* 63, 13-27.
- Ranalli, A., Contento, S., Schiavone, C., Simone, N. (2001). Malaxing temperature affects volatile and phenol composition as well as other analytical features of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103, 228-238.
- Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S., Iannucci, E., Lucera, L. (2003). Effect of olive paste kneading process time on the overall quality of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 57-67.
- Romani, A., Mulinacci, N., Pinelli, P., Vincieri, F. F., Cimato, A. (1999). Polyphenolic content in five Tuscany cultivars of *Olea europaea* L. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 964-967.
- Rovelli, P., Cortesi, N., Fedeli, E. (1997). Analysis of flavonoids from *Olea europaea* by HPLC-UV and HPLC-electrospray-MS. *Riv. Ital. Sostanze Grasse.* 74, 273-279.

- Ryan, D., Antolovich, M., Herlt, T., Prenzler, P. D., Lavee, S., Robards, K. (2002). Identification of phenolic compounds in tissues of the novel olive cultivar Hardy's Mammoth. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6716-6724.
- Sciancalepore, V. (1985). Enzymatic browning in five olive varieties. *J. Food Sci.* 50, 1194-1195.
- Servili, M., Baldioli, M., Montedoro, G. F. (1992). The mechanisms influencing the concentration in polyphenols of virgin olive oil. Abstract, presented at the "Olive oil quality" Congress, Florence (Italy).
- Servili, M., Baldioli, M., Montedoro, G. F. (1994). Phenolic composition of virgin olive oil in relationship to some chemical and physical aspects of malaxation. *Acta Horticulturæ.* 356, 331-336.
- Servili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Mariotti, F., Federici, E., Montedoro, G. F. (1998). Effect of malaxation under N₂ flush on phenolic and volatile compounds of virgin olive oil. 13th International Symposium on Plant Lipids, Siviglia (Spain) 307-310.
- Servili, M., Baldioli, M., Mariotti, F., Montedoro, G. F. (1999). Phenolic composition of olive fruit and virgin olive oil: distribution in the constitutive parts of fruit and evolution during oil mechanical extraction process. *Acta Horticulturæ.* 474, 609-619.
- Servili, M., Baldioli, M., Begliomini, A. L., Selvaggini, R., Montedoro, G. F. (2000). The phenolic and volatile compounds of virgin olive oil: relationships with the endogenous oxidoreductases during the mechanical oil extraction process. *Flavour and Fragrance Chemistry*, Eds. V. Lanzotti and O. Tagliatalata-Scafati, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (The Netherlands) 163-173.
- Servili, M., Piacquadio, P., De Stefano, G., Taticchi, A., Sciancalepore, V. (2002). Influence of a new crushing technique on the composition of the volatile compounds and related sensory quality of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 483-489.
- Servili, M. and Montedoro, G. F. (2002). Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 602-613.
- Shahidi, F. (1996). *Natural antioxidants Chemistry, health effect and applications.* AOCS Press, Champaign, IL (USA), pp. 97-149.
- Skevin, D., Rade, D., Strucelj, D., Mokrovcak, Z., Nederal, S., Bencic, D. (2003). The influence of variety and harvest time on the bitterness and phenolic compounds of olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 536-541.
- Solinas, M., Di Giovacchino, L., Cucurachi, A. (1975). I polifenoli delle olive e dell'olio di oliva. *Ann. Ist. Speriment. Elaiotec.* 5, 105-126.
- Solinas, M., Cichelli, A. (1981). Sulla determinazione delle sostanze fenoliche dell'olio di oliva. *Riv. Ital. Sostanze Grasse.* 58, 159-164.
- Uccella, N. (2001). Olive biophenols: biomolecular characterization, distribution and phytoalexin histochemical localization in the drupes. *Trends in Food Science & Technology.* 11, 315-327.
- Vasquez Roncero, A. (1978). Les polyphenols de l'huile d'olive et leur influence sur les caractéristiques de l'huile. *Rev. Fr. Corps Gras.* 25, 21-26.
- Vinha, A. F., Ferreres, f., Silva, B. M., Valentao, P., Goncalves, A., Pereira, J. A., Oliveira, M. B., Seabra, R. M., Andrade, P. M. (2005). Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (*Olea europaea* L.): Influences of cultivar and geographical origin. *Food Chemistry.* 89, 561-568.
- Wahrburg, U., Kratz, M., Cullen, P. (2002). Mediterranean diet, olive oil and health. *European J. Lipid Sci. Technol.* 104, 698-705.



Mustafa Kıralan, 1981 yılında Muğla ilinde doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimimi Muğla'da tamamladıktan sonra 1999 yılında Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2003 yılında aynı bölümden mezun olup aynı yıl Yüksek Lisans'a başladı ve 2006 yılında tamamladı. 2004 yılında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora öğrenimine devam etmektedir.

Ashlı Yorulmaz, 1980 yılında Aydın'da doğdu. İlk ve orta öğrenimimi Aydın'da tamamladıktan sonra 1998 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nden 2002 yılında Gıda Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. 2002-2004 yılları arasında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine devam etti.