T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NATUREL SIZMA ZEYTİNYAĞI FENOLİK BİLEŞENLERİ OPTİMİZASYONU

Saliha Onur SERMET

Danışman
Doç. Dr. Gülcan ÖZKAN

II. Danışman
Yrd. Doç. Dr. Erkan KARACABEY

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA- 2015

© 2015 [Saliha Onur Sermet]

TEZ ONAYI

Saliha Onur SERMET tarafından hazırlanan **"Naturel Sızma Zeytinyağı Fenolik Bileşenleri Optimizasyonu"** adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Süleyman Demirel Üniversitesi Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	**Doç. Dr. Gülcan ÖZKAN** Süleyman Demirel Üniversitesi
II. Danışman	**Yrd. Doç. Dr. Erkan KARACABEY** Süleyman Demirel Üniversitesi
Jüri Üyesi	**Yrd. Doç. Dr. Ayhan DAĞDELEN** Balıkesir Üniversitesi
Jüri Üyesi	**Yrd. Doç. Dr. Alper KUŞÇU** Süleyman Demirel Üniversitesi
Jüri Üyesi	**Yrd. Doç. Dr. Şükran KULEAŞAN** Mehmet Akif Üniversitesi

Enstitü Müdürü **Doç. Dr. Yasin TUNCER**

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Saliha Onur SERMET

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER…….....	i
ÖZET……...	ii
ABSTRACT……	iii
TEŞEKKÜR……	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ……...……..	v
ÇİZELGELER DİZİNİ……	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ…….....	vii
1. GİRİŞ……	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ……..……	4
3. MATERYAL ve METOT……..	23
3.1. Materyal…….……...…….…….	23
3.2. Metotlar……...……	23
3.2.1. Meyvede olgunluk indeksinin belirlenmesi:…….……...……	23
3.2.2. Nem miktarı ve kuru madde miktarının belirlenmesi……..	24
3.2.3. Yağ miktarının belirlenmesi……	24
3.3. Deneysel Tasarımı…….....	24
3.4. Meyveden Abencor Sistem ile Zeytinyağı Ekstraksiyonu…….....	25
3.5. Zeytinyağı Kalite Parametrelerinin Belirlenmesi……...…….....	26
3.5.1. UV ışınında özgül absorbans değerlerinin (K_{232}, K_{270}) belirlenmesi..	26
3.5.2. Serbest asitlik değerinin belirlenmesi……..…	26
3.5.3. Peroksit değerinin belirlenmesi…….……...……...	26
3.6. Zeytinyağından Fenolik Madde Ekstraksiyonu Ve Fenolik Bileşiminin Belirlenmesi…….....	26
3.7. Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi……..…….	28
3.8. DPPH (2,2-difenil-1-pikril-hidrazil) Serbest Radikalleri Yakalama Aktivitesi Tayini……..…….....	28
3.9. Ortodifenol Madde Miktarının Belirlenmesi…….……	29
3.10. İstatistikiAnalizler…….…….....……	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA (ARAŞTIRMA BULGULARI).....	30
4.1. Zeytin Meyvesinin Fizikokimyasal Özellikleri…….……	30
4.2. Zeytinyağı Verim ve Kalite Parametreleri…….……	32
4.3. Zeytinyağı Toplam Fenolik Madde, Ortodifenol Miktarlarının Ve Serbest Radikalleri Yakalama Aktivitesinin Ekstraksiyon Modellemesi….....	40
4.4. Zeytinyağı Fenolik Bileşenlerinin Optimizasyonu……..……..	50
4.5. Zeytinyağı Toplam Fenolik Madde, Ortodifenol, Serbest Radikalleri Yakalama Aktivitesi (DPPH ve Toplam Fenolik Bileşenleri Optimizasyonu……	66
5. SONUÇ VE ÖNERİLER (TARTIŞMA VE SONUÇLAR)……	67
KAYNAKLAR……...…….	69
ÖZGEÇMİŞ…….	80

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NATUREL SIZMA ZEYTİNYAĞI FENOLİK BİLEŞENLERİ OPTİMİZASYONU

Saliha Onur SERMET

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gülcan ÖZKAN

II. Danışman Yrd. Doç. Dr. Erkan KARACABEY

Fenolik maddeler; zeytinyağının rengi, lezzeti, besin değeri ve duyusal özelliklerinin yanında özellikle oksidatif stabilitesinden sorumlu olan bileşenlerdir. Bu tez çalışmasında, 3 farklı olgunluk döneminde toplanmış zeytin örneklerinden elde edilen zeytinyağlarının verim, kalite parametreleri, toplam fenolik madde, ortodifenol, fenolik bileşimi ve serbest radikalleri yakalama aktivitesi (DPPH) üzerine, olgunluğun ve farklı yoğurma koşullarının etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Farklı yoğurma sıcaklık ve süreleri kullanılarak oluşturulan merkezi karma tasarım deneme desenine (central composite design) göre zeytinyağı ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Zeytinyağından elde edilen ekstraktların fenolik bileşik kompozisyonu yüksek performanslı sıvı kromotografisi (HPLC) ile analiz edilmiştir. Optimizasyon için yüzey yanıt yöntemi kullanılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

Elde edilen zeytinyağlarında, toplam fenolik madde miktarının 86.11-338.94 (mg gallik asit eşdeğer (GAE)/kg), ortodifenol miktarının 66.74-154.88 (mg GAE/kg) ve serbest radikalleri yakama aktivitesinin % 42.49- 90.10 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Baskın fenolik bileşenler olarak tirozol, hidroksitirozol, p-kumarik asit, ferulik asit, luteolin, sinamik asit, kuarsetin, vanilik asit ve vanilin belirlenmiştir.

Memecik çeşidi zeytinyağları, yoğurma sıcaklığı ve süresi etkisi bakımından incelendiğinde yüksek sıcaklık ve yoğurma süresince fenolik bileşimi, toplam fenolik madde ve ortodifenol miktarları ile serbest radikalleri yakalama aktivitesi azalış göstermiştir.

Optimizasyon sonuçları ben düşme dönemi için 37 °C' de 39 dakika, mor dönem için 33 °C'de 42 dakika, siyah dönem için 26 °C'de 23 dakika olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeytinyağı, olgunlaşma indeksi, optimizasyon, fenolik, yanıt yüzey yöntemi (RSM)

2015, 81 sayfa

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

OPTIMIZATION OF PHENOLIC COMPOUNDS IN VIRGIN OLIVE OIL

Saliha Onur SERMET

Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gülcan ÖZKAN

Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Erkan KARACABEY

Phenolics are component being responsible especially for oxidative stabilities of olive oil besides to color, taste, nutritional value and organoleptic properties. In this thesis study, it was aimed to determine the effects of maturity and different malaxation conditions on yield, quality parameters, total phenolic content, ortho-diphenol, phenolic composition and free radical scavenging activity of olive oils produced from olives samples harvested at three maturity periods. Olive oil extraction was carried out according to the central composite design created using different malaxation temperature and time. Phenolic composition of extracts obtained from olive oils using high performance liquid chromatography (HPLC) was determined. The results were analyzed using response surface method for optimization.

The amount of total phenolic contents, ortho-diphenols and free radical scavenging activity of oil samples were found to vary in the range of 86.11-338.94 (miligram gallic acid equavalent (GAE)/kg), 66.74-154.88 (mg GAE/kg) and 42.49-90.10 %, respectively. Main phenolic compound tyrosol, hydroxytyrosol, vanilic acid, vanilin, p-cumaric acid, ferulic acid, luteolin was determined.

When olive oil extracted from Memecik cultuvar was investigated in terms of the effects of malaxation temperature and time, at high temperature and for long process time values, total phenolic content and ortho-diphenol amd free radical scavenging activity display decreases.

The optimum conditions of malaxation temperature and time for oil extraction from spotted, purple and black fruits were found as 37°C / 39 min, 33°C / 42 min, and 26°C / 24 min, respectively.

Anahtar Kelimeler: Olive oil, maturity index, optimization, phenolic, response surface method (RSM).

2015, 81 pages

TEŞEKKÜR

Akademik hayata adım attığım ilk andan beri yanımda olan ve tez çalışmamda danışmanlığımı yaparak maddi manevi her konuda desteği ile güç veren saygı değer sevgili hocam Doç. Dr. Gülcan ÖZKAN'a gönülden teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans hayatımın başlangıcından bitimine kadar her konuda yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda bildiğim değerli arkadaşlarım Şerife ÇEVİK, Latife DALGIÇ, Sedef AYDIN ve Duygu ALP'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmamda ve tez yazım aşamasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen sevgili eş danışmanım Yrd. Doç. Dr. Erkan KARACABEY'e teşekkür ederim. Tez çalışmamda zeytin numunelerinin toplanması aşamasında yardımlarını esirgemeyen Çınar ailesine teşekkürü borç bilirim. Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Öğrenci Araştırma ve Uygulama Merkezi'nin değerli çalışanlarına da çok teşekkür ederim. 1282-YL-12 No'lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi 'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Akademik yönden her zaman yanımda olup maddi ve manevi olarak beni destekleyen ve bana sonsuz sabır gösteren, bugünlere gelmemi sağlayan beni yetiştiren annem, babam ve canım ikiz kardeşime sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Saliha Onur SERMET
ISPARTA, 2015

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Hidroksisinamik asit yapısı 6
Şekil 2.2. Ferulik asit, kafeik Asit, p-kumarik asit, o-kumarik asit, sinapik asit yapısı 7
Şekil 1.3. Hidrosifenil asetik asit yapısı 7
Şekil 2.4. Hidroksibenzoik Asit yapısı 8
Şekil 2.5.Vanilik asit, p-hidroksibenzoik asit, gallik asit,şiringik asit, protokateşik asit yapıları 8
Şekil 2.6. Tirozol ve Hidroksitirozolün yükseltgenme reaksiyonları 9
Şekil 2.7. Oleuropein yapısı 10
Şekil 2.8.(+)-1-Asetoksipinoresinol,(+)-1-pinoresinol,(+)-1-hidrosipinoresinol yapılar 11
Şekil 2.9.. Flavanoit Halkası 12
Şekil 2.10.. Flavon yapısı 12
Şekil 2.11. Taksifolin yapısı 13
Şekil 4.1.Deneysel tasarım koşullarına göre işlenmiş olan Memecik zeytinyağlarının ekstraksiyon veriminin (%) olgunluk dönemlerine bağlı değişimi 33
Şekil 4.2.Deneysel tasarım koşullarına göre elde edilen Memecik zeytinyağlarının serbest asitlik değerlerinin olgunluk dönemlerine bağlı değişimi 35
Şekil 4.3.Deneysel tasarım koşullarına göre elde edilen Memecik zeytinyağlarının peroksit değerlerinin olgunluk dönemlerine bağlı değişimi 36
Şekil 4.4.Deneysel tasarım koşullarına göre elde edilen Memecik zeytinyağlarının K_{232} değerlerinin olgunluk dönemlerine bağlı değişimi 38
Şekil 4.5.Deneysel tasarım koşullarına göre elde edilen memecik zeytinyağlarının K_{270} değerlerinin olgunluk dönemlerine bağlı değişimi 39
Şekil 4.6. Ben düşme döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin toplam fenolik madde (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi 43
Şekil 4.7. Mor döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin toplam fenolik madde (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi 43
Şekil 4.8. Siyah döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin toplam fenolik madde (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi 44
Şekil 4.9. Ben düşme döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin ortodifenol miktarı (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi 45
Şekil 4.10. Mor döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin ortodifenol miktarı (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi 45
Şekil 4.11. Siyah döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin ortodifenol miktarı (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi 46
Şekil 4.12. Ben düşme döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%) üzerine etkisi 49
Şekil 4.13. Mor döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%)) üzerine etkisi 49
Şekil 4.14. Siyah döneminde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%) üzerine etkisi 50

Şekil 4.15. Mor dönemde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin vanilin miktarı üzerine etkisi 55
Şekil 4.16. Siyah dönemde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin vanilin miktarı üzerine etkisi 56
Şekil 4.17. Ben düşme dönemde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin p-kumarik asit miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi..... 59
Şekil 4.18. Mor dönemde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin p-kumarik asit miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi..... 59
Şekil 4.19. Mor dönemde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin sinamik asit miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi 62
Şekil 4.20. Ben düşme dönemde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin luteolin miktarı (mg /kg yağ)üzerine etkisi 65
Şekil 4.21. Mor dönemde sıcaklık (°C) ve süre (dk) luteolin miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi..... 65
Şekil 4.22. Siyah dönemde sıcaklık (°C) ve süre (dk) değişkenlerinin luteolin miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi..... 66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Sızma Zeytinyağı Fenolik Bileşenleri..... 5
Çizelge 2.2. Hidroksisinamik asit ve Hidroksibenzoik asit yapıları……... 6
Çizelge 3.1. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış değerleri ….. 24
Çizelge 3.2. Uygulanan Merkezi Karma Tasarım..... 25
Çizelge 3.3. YPSK kademeli elüsyon programı…… 27
Çizelge 4.1. Memecik zeytin çeşidinin meyve fiziksel özelliklerine ilişkin ortalama değerler ve Tek yönlü karşılaştırma (One Way ANOVA) testi sonuçları (n=50)..... 30
Çizelge 4.2.Yağ verim (%) değerlerinin olgunluk dönemi ve yoğurma koşullarına bağlı değişimi..... 32
Çizelge 4.3. Serbest asitlik ve peroksit değerlerinin olgunluk dönemi ve yoğurma koşullarına bağlı değişimi 34
Çizelge 4.4. K_{232} ve K_{270} değerlerinin olgunluk dönemi ve yoğurma koşullarına bağlı değişimi..... 37
Çizelge 4.5. Farklı olgunluk dönemlerinde toplam fenolik madde (mg GAE/kg yağ) ve ortodifenol miktarlarının (mg GAE/kg yağ) yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri…….. 40
Çizelge 4.6. Farklı olgunluk dönemlerinde toplam fenolik madde ve ortodifenol miktarlarının (mg GAE/kg yağ) yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri..... 41
Çizelge 4.7. Farklı olgunluk dönemlerinde serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri 47
Çizelge 4.8. Farklı olgunluk dönemlerinde serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri……..... 48
Çizelge 4.9. Farklı olgunluk dönemlerinde hidroksitirozol (mg/kg yağ) ve tirozol (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri ……... 51
Çizelge 4.10. Farklı olgunluk dönemlerinde hidroksitirozol (mg/kg yağ) ve tirozol (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri…… 53
Çizelge 4.11. Farklı olgunluk dönemlerinde vanilik asit (mg/kg yağ) ve vanilin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri……... 54
Çizelge 4.12. Farklı olgunluk dönemlerinde vanilik asit (mg/kg yağ) ve vanilin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri…… 55
Çizelge 4.13. Farklı olgunluk dönemlerinde p-Kumarik asit (mg/kg yağ) ve ferulik asit (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri……... 57

Çizelge 4.14. Farklı olgunluk dönemlerinde p-kumarik asit (mg/kg yağ) ve ferulik asit (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri……..... 58
Çizelge 4.15. Farklı olgunluk dönemlerinde sinamik asit (mg/kg yağ) ve kuersetin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri……..... 60
Çizelge 4.16. Farklı olgunluk dönemlerinde sinamik asit (mg/kg yağ) ve kuersetin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri…… 61
Çizelge 4.17. Farklı olgunluk dönemlerinde luteolin (mg/kg yağ) miktarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri……. 63
Çizelge 4.18. Farklı olgunluk dönemlerinde luteolin (mg/kg yağ) miktarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri……..... .. 64
Çizelge 4.19. Olgunlaşma sürecinde zeytinyağı toplam fenolik madde, ortodifenol, serbest radikalleri yakalama aktivitesi (DPPH) ve fenolik bileşenlerinin toplamı optimizasyonu …… 66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AOCS	Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
CCD	Merkezi Karma Tasarım
cm	Santimetre
dk	Dakika
GC	Gaz Kromatografisi
g	Gram
HS	Tepe Boşluğu
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
kg	Kilogram
KM	Kuru Madde
meq	Miliekivalen (Milieşdeğer)
mg	Miligram
mm	Milimetre
ml	Mililitre
MS	Kütle Spektrometre
nm	Nanometre
O_2	Oksijen
RSM	Yüzey Yanıt Yöntemi
SPSS	İstatiksel Analiz Programı
SPME	Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
UV	Ultraviyole
TGK	Türk Gıda Kodeksi
µm	Mikrometre
α	Alfa
β	Beta
µl	Mikrolitre
µg	Mikrogram

1. GİRİŞ

Zeytinyağı, sadece zeytin ağacının (*Olea europaea* sativa Hoffm. et Link) meyvelerinden kimyasal rafinasyon işlemi görmeden, fiziksel yöntemlerle elde edilen doğal, kendine has tat ve kokuda olan doğrudan tüketime uygun sağlıklı bir gıda maddesidir (Anonim, 1989; Yıldız Tiryaki, 2005; Köseoğlu, 2006).

2010/35 numaralı Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne göre zeytinyağı; natürel zeytinyağı, rafine zeytinyağı, riviera zeytinyağı ve çeşnili zeytinyağı olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır Natürel zeytinyağının, içerdiği oleik asit cinsinden serbest yağ asitliği miktarına bağlı olarak alt sınıfları bulunmaktadır. Natürel sızma zeytinyağı, doğrudan tüketime uygun serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayan yağlar iken; natürel birinci zeytinyağı, doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan fazla olmayan yağlardır. Ham zeytinyağı/rafinajlık ise, doğrudan tüketime uygun olmayan, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden % 2.0' nin üzerinde olan ya da duyusal ve karakteristik özellikleri bakımından natürel zeytinyağı özelliklerini taşımayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağlar olarak tanımlanmaktadır (Anonim, 2010).

Zeytinyağı bileşiminin % 99' luk kısmını, gliseritler ve yağ asitleri olan major bileşenler oluşturmaktadır. Geriye kalan % 1'lik kısmını ise yağa tipik lezzet, görünüş, aroma ve stabilite karakterlerini sağlayan renk pigmentleri, fenolik bileşenler, tokoferoller, mono- ve diaçilgliseroller, hidrokarbonlar, steroller ve alifatik alkoller gibi minör bileşenler oluşturmaktadır (Kiritsakis ve Markasis, 1984; Visioli ve Galli, 1998; Murkovic vd., 2000; Nergiz ve Engez, 2000; Finotti vd., 2001; Ayton vd., 2001; Aparicio ve Luna, 2002; Sadeghi ve Talaii, 2002; Rial ve Falque, 2003; Garcia vd., 2005; Vinha vd., 2005).

Minör bileşenlerden fenolik maddeler; zeytinyağının rengi, lezzeti, besin değeri ve duyusal özelliklerinin yanında özellikle oksidatif stabilitesinden sorumludurlar (Gorinstein vd., 2003, Karakuş, 2008; Baldioli vd., 1996; Montedoro ve Cantarelli 1969; Montedoro, 1972; Papadopoulos ve Boskou, 1991; Perona vd., 2006, Lee vd., 2008). Aynı zamanda fenolik bileşiklerin enfeksiyon önleyici (Servili ve Montedoro, 2002; Antolovich vd., 2000; Ryan vd., 2002), tansiyon ve kolesterol düşürücü, kolon

ve meme kanseri, diyabet ve kalp ve damar hastalıklarını önleyici etkileri olduğu bildirilmiştir (Owen vd., 2000; Anonim, 2007; Garcia-Gonzalez vd., 2008; Aşık ve Özkan, 2010).

Zeytinyağında tespit edilen fenolik bileşenler; tirozol, hidroksitirozol, 1-asetoksipinoresinol, apijenin, kafeik asit, o- ve p-kumarik asit, ferulik asit, gallik asit, *p*-hidroksibenzoik asit, luteolin, oleuropein, protokaşetik asit, sinapik asit, şirincik asit, vanilik asit ve vanilin' dir (Boskou 1996; Bayrak, 2010). Zeytinyağı fenolik bileşimi ve miktarı, zeytin çeşidi, olgunluk derecesi, iklim, yetiştiği bölge, işleme ve depolama koşullarına göre değişmektedir (Amiot vd., 1989; Catalano ve Caponio, 1996; Alkın, 2003).

Zeytinyağının antioksidan madde içeriği dolayısıyla oksidasyon stabilitesi ve raf ömrü çok sayıda faktöre bağlı değişmesine rağmen, bunlar arasında en önemli faktör zeytin meyvesinin olgunlaşma derecesidir (Boskou, 2006). Zeytin meyvesinde olgunlaşma, aylarca süren yavaş ve uzun bir süreç olup, menekşe rengi lekelerin görülmesinden, kabuk ve etin son renklenme zamanına kadar geçen süre olgunlaşma devresi olarak kabul edilmektedir (Yıldız Tiryaki, 2005). Zeytin meyvesinde olgunluğunun artmasıyla birlikte, toplam polifenol miktarı ve buna bağlı olarak meyvedeki acılık hissinde azalma (Gutierrez vd., 1999; Gimeno vd., 2002; Skevin vd., 2003; Rotondi vd., 2004; Baccuori vd., 2007), zeytinyağı önemli fenolik bileşenlerinden olan hidroksitirozol ve tirozol miktarlarında ise artış görülür (Brenes vd., 1999; Aşık ve Özkan, 2010).

Zeytinyağı verim ve kalitesi üzerine etkili faktörlerden bir diğeri ise yoğurma aşamasıdır (Kayahan ve Tekin, 2006; Bayrak ve Kıralan, 2008). Yoğurmadaki temel amaç, yağ su emülsiyonunu kırıp, yağ damlacıklarını birleştirerek daha büyük damlacıklar oluşturmaktır (Boskou, 2006). Yoğurmayla, hücreden salınan yağ damlacıklarının sayısının arttırılması, küçük yağ damlalarının büyük yağ damlalarına dönüşümü ve yağ-su emülsiyon oluşumunun engellenmesiyle yağın sudan daha kolay ayrılması sağlanmaktadır (Nas vd., 2001; Kıralan vd., 2006). Yoğurma sıcaklığı ve süresi ise zeytinyağı verim ve kalitesi (Uceda vd., 2006) yanında, fenolik bileşimini ve miktarını da etkileyen önemli ekstraksiyon parametreleridir (Servili vd., 1992).

Zeytinyağı ekstraksiyonunda yoğurma şartlarının yağ verimi ve kalite parametreleri üzerine etkileri ile ilgili çalışmalar mevcutken (Ranalli vd., 2001; Angerosa vd., 2001; Giovacchino vd., 2002; Ranalli vd., 2003; Kalua vd., 2006, Stefanoudaki vd., 2011), proses koşullarının ve kalite parametrelerinin optimizasyonuna yönelik sınırlı sayıda çalışma (Gimeno vd., 2002; Servili vd., 2003; Espinola vd., 2011) bulunmaktadır. Aynı şekilde zeytinyağı fenolik bileşenleri üzerine olgunlaşma derecesinin araştırıldığı çalışmalar (Bonoli vd., 2004; Morelloa vd., 2004; Ocakoğlu, 2008; Youssef vd., 2010; Fregapane vd., 2010; Jimenez vd., 2013; Yorulmaz vd., 2013; Dağdelen vd., 2013) olmasına rağmen, ülkemiz zeytin çeşitlerinde, olgunlaşma dönemi ve proses şartlarının zeytinyağı verim, kalite parametreleri ve fenolik bileşenleri için optimize edildiği bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu bilgiler ışığında mevcut tez çalışmasında, zeytinyağı üç farklı olgunluk dönemine ait Memecik çeşidi zeytinlerden, belirlenen deneme deseni uygulanarak; yoğurma işlemlerinden farklı sıcaklık ve süre uygulamalarının gerçekleştirilmesiyle elde edilmiştir. Aynı zamanda zeytinyağı ektraksiyonunun, olgunluk derecesinin, sıcaklık ve süre uygulama koşullarının zeytinyağının verim, kalite parametreleri (asitlik, peroksit, ultraviyole özgül absorbans değerleri) ve fenolik bileşenlerine göre optimize edildiği bu çalışma sonuçları temel nitelikte olup literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bütün bitkiler, kendilerini bazı zararlılara ve iklim koşullarına karşı korumada rolü olduğu düşünülen, bitki metabolizması tarafından ikincil metabolit olarak salgılanan, genellikle bitkilerin meyve, sebze, tohum, çiçek, yaprak, dal ve gövdelerinde bulunan çok sayıda fenolik bileşik içermektedirler (Belitz ve Gros, 1995; Bilaloğlu, 1999; Bianco ve Uccella, 2000; Coşkun, 2006; Aydın ve Üstün, 2007). Polifenol yaygın ismiyle de kullanılan fenolik bileşikler, hidroksil grubu içeren bileşiklerdir. En basit fenolik bileşik, bir tane hidroksil grubu (-OH) içeren benzen yani fenol'dür (Canbaş, 1983). Diğer fenolik bileşikler de fenolden türemiştir. Fenolik bileşikler, bulunduğu bitkilere "acılık" ve "burukluk" gibi tat özellikleri katmasının yanında, sarı-kırmızı-mavi tonlarındaki renk özelliğini de kazandırmaktadır (Cemeroğlu vd., 2001).

Fenolik bileşiklerin antimikrobiyal, antioksidatif ve enzim inhibisyonu etkileri bulunmaktadır. Yüksek antioksidatif etkiye sahip olan bu bileşikler vücutta serbest radikallerden kaynaklanan zararları önlemede etkin rol oynamaktadırlar (Kayahan ve Tekin, 2006; Karadeniz ve Ekşi, 2001). Bitkisel yağlarda, özellikle zeytinyağında önemli miktarlarda bulunan fenolik bileşikler yağların özellikle ağızda buruk bir tat bırakarak lezzetine ve rengine etki etmektedirler (Kayahan ve Tekin, 2006; Karadeniz ve Ekşi, 2001).

Zeytinyağındaki fenolik bileşikler kimyasal yapılarına göre farklı alt gruplarda sınıflandırılırlar (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Sızma Zeytinyağı Fenolik Bileşenleri (Servili ve Montedoro, 2002)

1) Fenolik Asitler
   a) Hidroksisinamik asit
      i) *o*-kumarik asit
      ii) *p*-kumarik asit
      iii) Kafeik asit
      iv) Ferulik asit
   b) Hidroksifenilasetik asit
      i) 4-hidroksifenilasetik asit
      ii) Homovalinik
   c) Hidroksibenzoik asit
      i) Protokateşik
      ii) Gallik
      iii) Vanilik asit
      iv) Şirincik asit
2) Fenolik Alkoller
      i) *p*-Hidroksifenil etanol (p-HPEA, Tirozol)
      ii) 3,4-Dihidroksifenil etanol (3,4-DHPEA, Hidroksitirozol)
3) Glikozitler
      i) Oleuropein (β-glukozillenmiş elenolik asit esteri)
      ii) Ligstrozit
4) Lignanlar
      i) (+)-1-Acetoksipinorezinol
      ii) (+)-Pinorezinol
      iii) (+)-1-Hidroksipinorezinol
      iv) Siringarezinol
5) Flavonoitler
   a) Flavonlar
      i) Apigenin
      ii) Luteolin
   b) Flavonoller
      i) Taksifolin

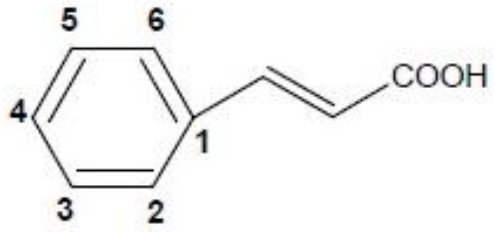
Zeytinyağında bulunan fenolik asitler; hidroksisinamik asitler, hidroksibenzoik asitler ve hidroksifenil asetik asit olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Fenolik asitler genellikle bitkilerin dış yüzeylerindeki hücre duvarlarında yer alırlar ve dış etkilere karşı bitkiyi korurlar. Genel olarak serbest halde bulunmazlar. Karboksil grupları karbonhidratlar, glikozitler, aminoasitler veya proteinlerle reaksiyona girebilirler ve alkollerle fenol esterler, amino bileşikleri ile de amitleri oluştururlar (Balasundram

vd., 2006; Saldamlı, 2007). Çizelge 2.2' de hidroksisinamik asit ve hidroksibenzoik asit yapıları görülmektedir.

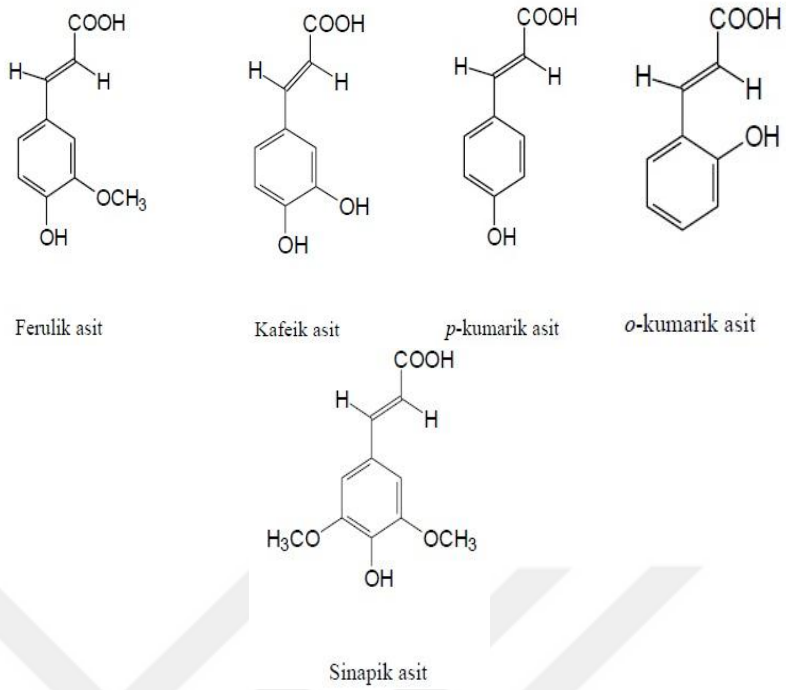
Çizelge 2.2. Hidroksisinamik asit ve Hidroksibenzoik asit yapıları (Saldamlı, 2007)

Bağlanan Grup ve Konumu	Hidroksisinamik Asit	Hidroksibenzoik Asit
2-OH	*o*-Kumarik asit	Salisilik asit
3-OH		*m*-Hidroksibenzoik asit
4-OH	*p*-Kumarik asit	*p*-Hidroksibenzoik asit
2,3-di-OH	Kafeik asit	Prokateşuik asit
3,4,5-tri-OH		Gallik asit
3,4-di-OH		Protokateşik asit
3-OCH_3, 4-OH	Ferulik asit	Vanillik asit
3-OH, 4-OCH_3	İzoferulik asit	İzovanillik asit
3,5-di-OCH_3, 4-OH	Sinapik asit	Şirincik asit

Fenolik asitlerden hidroksisinamik asitler C_6-C_3 fenilpropan yapısındadırlar (Balasundram vd., 2006; Saldamlı, 2007). Şekil 2.1' de Hidroksisinamik asit yapısı ve Şekil 2.2' de hidroksisinamik asitler arasında önem taşıyan ferulik asit, kafeik asit, *o*-kumarik asit ve sinapik asit yapıları verilmiştir.

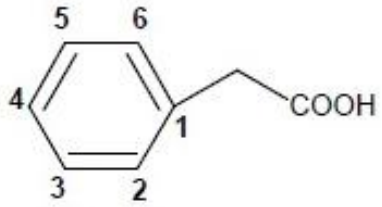


Şekil 2.1. Hidroksisinamik asit yapısı (Bendini vd., 2007)



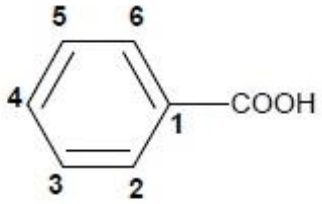
Şekil 2.2. Ferulik asit, kafeik Asit, p-kumarik asit, o-kumarik asit, sinapik asit yapısı (Bayrak ve Kıralan, 2008)

Fenolik asitlerin alt grubunda olan hidroksifenilasetik asit ise C_6-C_2 fenil etan yapısındadır. Şekil 2.3' te hidroksifenilasetik asit yapısı verilmiştir.



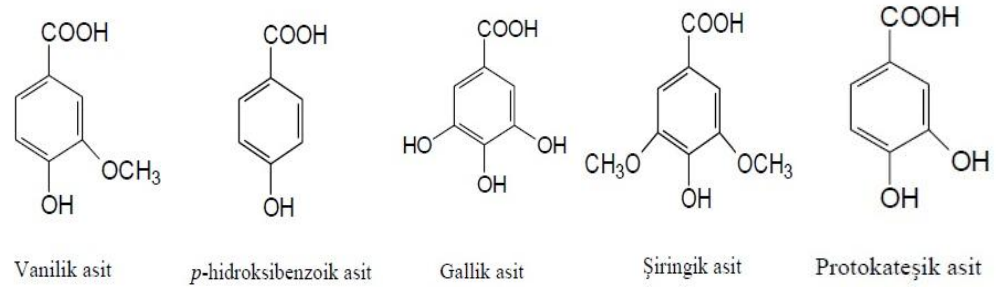
Şekil 2.3. Hidrosifenil asetik asit yapısı (Bendini vd., 2007)

Diğer fenolik asit alt grubu olan hidroksibenzoik asitler ise, C_6-C_1 fenilmetan yapısındadırlar (Şekil 2.4). Bitkisel gıdaların yapısında genellikle iz miktarlarda (10 ppm) bulunurlar ya da hiç bulunmayabilirler. Hidroksibenzoik asitler, hidroksisinamik asitlerden yağ asitlerinin β-oksidasyonu ile analog olan bir reaksiyon zinciri sonucunda oluşmaktadır (Belitz ve Grosch, 1995).



Şekil 2.4. Hidroksibenzoik Asit yapısı (Bendini vd., 2007)

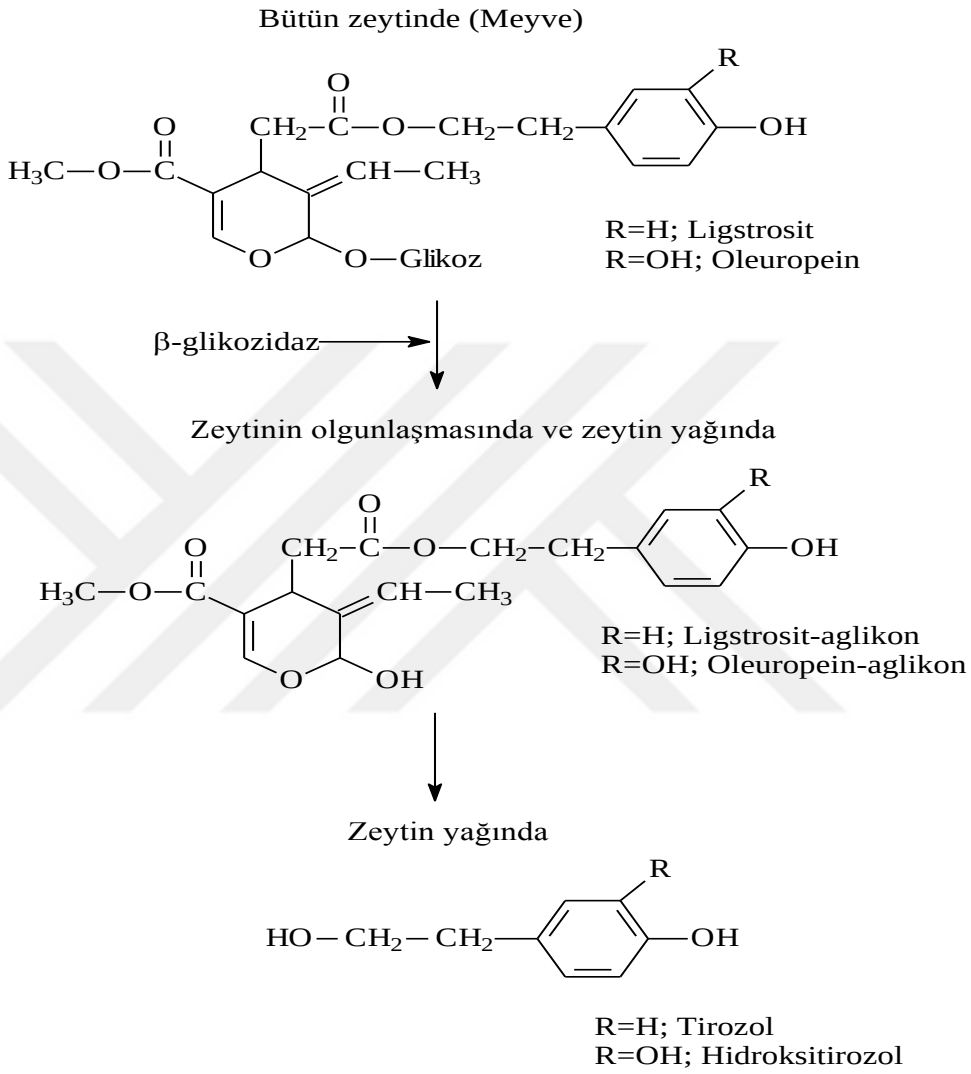
Zeytinyağında bulunan hidroksibenzoik asitlerden olan vanilik asit, *p*-hidroksibenzoik asit, gallik asit, şirincik asit ve protokteşik asit Şekil 2.5' de verilmiştir.



Şekil 2.5. Vanilik asit, *p*-hidroksibenzoik asit, gallik asit, şiringik asit, protokateşik asit yapıları (Bayrak ve Kıralan, 2008)

Zeytin meyvesinde ana fenolik bileşen oleuropein iken, zeytinyağında ana fenolik bileşenler fenolik alkollerden hidroksitirozol ve tirozol' dur (Servili ve Montedoro, 2002). Yeni üretilmiş zeytinyağı az miktarda fenolik alkol içerirken, depolama sırasında sekoiridoitlerin (tirozol ve hidroksitirozole bağlı elenolik asitin dialdehit formları) parçalanması ile zeytinyağının fenolik alkol içeriği artmaktadır (Servili vd., 2004). Asidik şartlar altında zeytindeki oleuropein ve ligstrosit polar fenolik bileşenler tirozol ve hidroksitirozol'e yükseltgenir (Kiritsakis, 2002). Yükseltgenme reaksiyonları Şekil 2.6' da verilmiştir. Fenolik alkollerden olan tirozol ve hidroksitirozol miktarları çeşide göre değişmektedir. Zeytin meyvesinin olgunlaşması boyunca zeytinyağı üretimi gibi zeytinin işlenmesi sonucunda kimyasal ve enzimatik reaksiyonlarla oleuropein miktarı azalır ve hidroksitirozol miktarı artar.

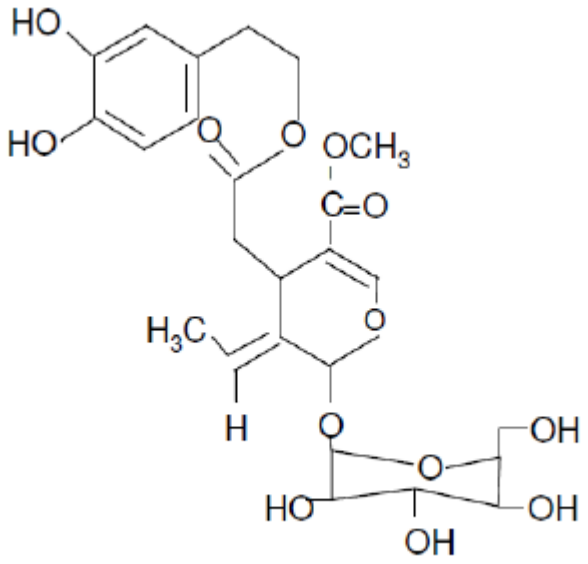
Zeytinin olgunlaşması süresince yüksek molekül ağırlıklı oleuropein gibi bileşiklerin hidrolizi sonucu tirozol ve hidroksitirozol miktarı artar (Ryan ve Robards, 1998).



Şekil 2.6. Tirozol ve Hidroksitirozolün yükseltgenme reaksiyonları (Bayrak ve Kıralan, 2008).

Ayrıca zeytinde diğer meyvelerden farklı olarak sekoiridoitler bulunmaktadır. Sekoiridoitler, yapılarında elenolik asit ve türevlerini içeren fenolik bileşiklerdir. Zeytinde bulunan başlıca sekoiridoitler oleuropein, verbaskosit, ligstrosit ve genellikle çekirdekte bulunan nüzhenittir (Sevili vd., 1999). Oleuropein, elenolik asit ile 3,4-dihidroksifeninetanolün esteri olan, sekoiridoitler olarak adlandırılan kumarin

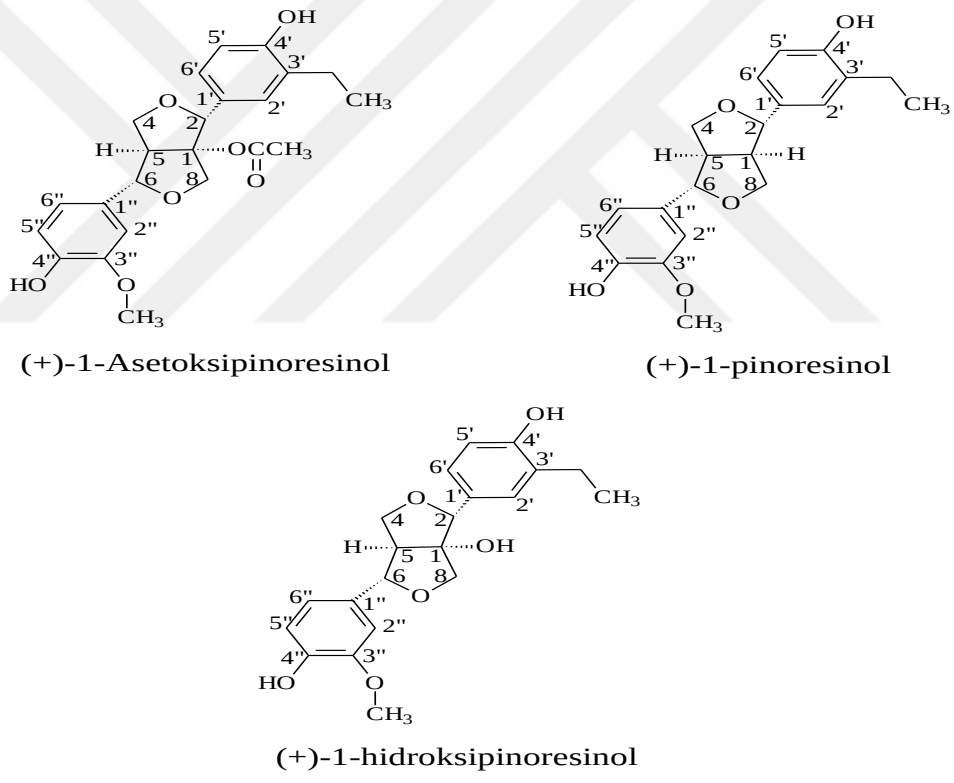
benzeri bileşiktir. Oleuropein, zeytin meyvesinin ilk dönemlerinde meyvede daha fazla bulunan, olgunlaşmanın ilerlemesi ile zamanla metabolize olarak miktarı azalan ve meyveye acılık veren bir maddedir (Amiot vd., 1989; Esti vd., 1998; Ryan vd., 1999; Tuck ve Hayball, 2002; Sanchez vd., 2007). Şekil 2.7'de kimyasal yapısı verilen oleuropeinin antioksidan, antimikrobiyal, antienflamatuar, antikarsinojenik, antiviral özellikler başta olmak üzere çok sayıda farmakolojik özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir (Visioli ve Galli, 1998; Owen vd., 2000; Visioli vd., 2002; Carluccio, 2003; Micol vd., 2005; Tripoli vd., 2005; Sanchez vd., 2007;). Zeytinlerde olgunlaşma etkisinin fenolik bileşikler üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, zeytindeki oleuropein miktarının yeşil dönemden siyah döneme kadar olan sürede önemli miktarda azalış gösterdiği, hidroksitirozol ve elenolik asit glikozit miktarlarının arttığı tespit edilmiştir (Amiot vd., 1989). Diğer sekoiridoit olan ligtrosit türevleri ise, yağın en önemli kalite özelliklerinden biri olan acılıkla (bitter) yakından ilgilidir (Tovar vd., 2001).



Şekil 2.7. Oleuropeinin yapısı (Yıldız ve Uylaşer, 2011)

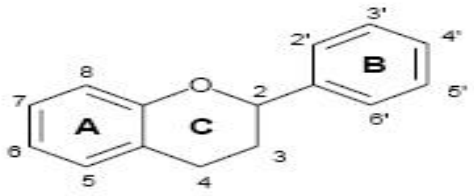
Naturel sızma zeytinağında fenolik fraksiyondaki diğer fenolik bileşen olan lignanlar, (+)-1-asetoksipinoresinol ve (+)-pinoresinol bileşiklerdir (Şekil 2.8). Yapılan çalışmalar, (+)-pinoresinol, (+)-1-asetoksipinoresinol, (+)-1-hidroksipinoresinol ve bunların glikozitlerinin yalnızca zeytin çekirdeğinde bulunduğunu göstermiştir (Tsukamoto vd., 1984; Owen vd., 2000). Lignanlar, (+)-1-

asetoksipinoresinol ve (+)-pinoresinol bileşikleri tohum yağlarında bulunmamakla birlikte rafine zeytinyağlarında da miktarları çok azdır. Sızma zeytinyağlarında ise 100 mg/kg'a kadar bulunabilmektedirler. Basit fenollerin (hidroksitirozol, tirozol) ve sekoiridoitlerin oluşumuyla, farklı orijindeki zeytinyağlarındaki lignan konsantrasyonunda, zeytin çeşidi, iklim koşulları, üretim yeri ve zeytinyağı üretim teknolojisine bağlı olarak farklılık meydana gelmektedir (Tripoli vd., 2005). Bu bağlamada, Brenes vd. (2002) lignanların miktarının sızma zeytinyağında çeşit belirteci olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Örneğin, Picual çeşiti zeytin tarafından çok düşük miktarlarda üretilen lignan olan (+)-1-asetoksipinoresinol bu yağlarda içeriğine göre kimliğini doğrulamak için bir yöntem olarak kullanılmaktadır.



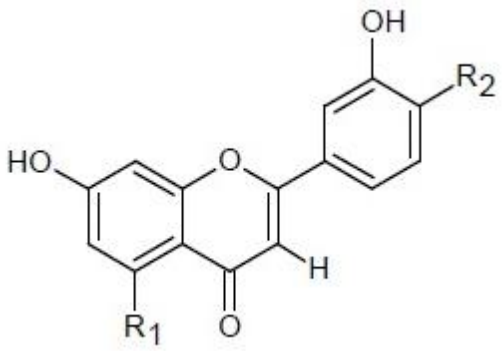
Şekil 2.8. (+)-1-Asetoksipinoresinol, (+)-1-pinoresinol, (+)-1-hidroksipinoresinol yapıları (Bayrak ve Kıralan, 2008)

Fenolik maddelerin diğer bir sınıfını oluşturan flavonoitler C_6-C_3-C_6 difenilpropan yapısındadır ve fenil grupları arasındaki üçlü karbon köprüsü, oksijenle halka oluşturmaktadır (flavan halkası). Temel olarak 3 halkadan oluşurlar. Bunlardan iki adedi aromatik (A ve B), bir adedi ise O-heterosiklik (C) halkadır (Şekil 2.9).

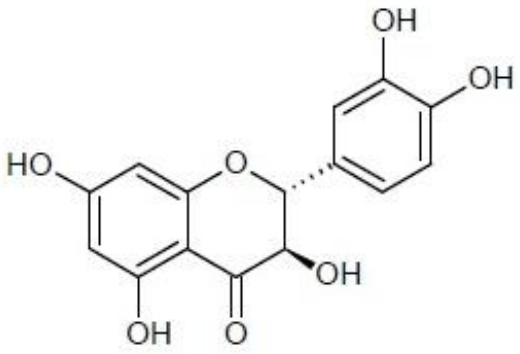


Şekil 2.9. Flavonoit Halkası (Tekin Yalçın, 2013)

Yapılan çalışmalar sonucunda, flavonoitlerin kanser ve koroner kalp hastalıkları ile ilişkileri gibi sağlık üzerine yararlı etkileri belirlenmiştir. Zeytinde yaygın olarak bulunan antosiyaninler, siyanidin ve delfinidin glikozitleri olup, bunların miktarı olgunlaşmayla birlikte artmaktadır (Ryan vd., 2002). Naturel sızma zeytinyağında, flavonoitler genelde apigenin ve luteolinden oluşmaktadır (Servili vd., 1999). Luteolin ve apigenin, flavonoitlerin alt grubunu oluşturan flavonlar, taksifolin ise flavonoller alt grubundadır. Şekil 2.10'da flavon ve Şekil 2.11'de flavonollerden taksifolin genel yapısı verilmiştir.



Şekil 2.10. Flavon yapısı (Saldamlı, 2007)



Şekil 2.11. Taksifolin yapısı (Bendini vd., 2007)

Zeytinyağı fenolik bileşenleri ile birlikte kalite parametreleri; zeytin çeşidine, olgunluğuna, iklim koşullarına, yıllara ve lokasyonlara göre değişim gösterir. Aynı zamanda zeytinyağı fenolik bileşenlerine genetik ve çevresel faktörlerin yanı sıra zeytinyağı ekstraksiyonu için üretim işlemlerinde etkili olan faktörlerin bilinmesi ve kontrol edilmesi gerekmektedir. Zeytinyağı ekstraksiyonu sırasında farklı yoğurma sıcaklık ve süre uygulamaları ile yağın kimyasal bileşimi ve özellikle fenolik bileşen içeriği değişmektedir. Zeytinyağı kalite parametreleri ve fenolik bileşenleri üzerine olgunluğun ve ekstraksiyon parametrelerinin etkisinin incelendiği araştırmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir:

Ülkemizde, zeytinyağı kalite parametreleri üzerine zeytin meyvesinin olgunluk derecesinin araştırıldığı ilk çalışma Çolakoğlu ve Oktar (1975) tarafından yapılmıştır. Türkiye'ye ait olan Ayvalık, Çakır ve Memecik zeytin çeşidinin yedi farklı zaman periyodunda hasat ederek yağın kalitesi üzerine olgunluk derecesinin etkisini araştırmışlardır. Araştırmada zeytin meyvelerinin yağ (%) ve nem (%) oranlarıyla birlikte, meyvelerden elde yağların serbest asitlik, peroksit ve UV özgül absorbans değerleri belirlenmiştir. Olgunlaşmanın artmasıyla birlikte zeytin meyvesindeki yağ oranın arttığı ve nem oranının azaldığı bildirilmiştir. Zeytinyağı örneklerinde serbest asitlik değerlerinde, olgunluğun artmasıyla dalgalanmalar olduğu, peroksit ve UV özgül absorbans değerlerinde ise değişme meydana gelmediği tespit edilmiştir.

Nergiz ve Ünal (1989), zeytindeki olgunlaşmanın zeytinyağının bileşimi ve niteliklerine olan etkilerini inceledikleri bir çalışmada, zeytindeki toplam fenolik madde içeriğinin olgunlaşma ile azaldığını ve dolayısıyla zeytinyağının oksidatif

stabilitesinin ve bazı duyusal özelliklerinin olumsuz olarak etkilendiğini belirtmişlerdir.

Servili vd. (1994), Moraiolo çeşidi zeytinlerden doğrudan preslemek, zeytinleri ezerek preslemek ve zeytinleri ezip yoğurduktan sonra preslemek suretiyle zeytinyağı elde etmişlerdir. Araştırıcılar, en fazla fenolik bileşik miktarının, zeytinlerin ezilip preslenmesi ile elde edilen yağlarda olduğunu, yoğurma sırasında kullanılan su ve yoğurma süresine bağlı olarak yağa geçen fenolik bileşiklerin miktarının azaldığını saptamışlardır.

Dört farklı olgunluk dönemlerinde (yeşil, benekli, mor ve siyah) toplanan Arbequina, Blanqueta, Lechin, Villalonga ve Verdial çeşitlerinde hasat dönemleri ile yağ kalitesi arasındaki ilişkiyi Garcia vd. (1996) araştırmışlardır. Yeşil, benekli, mor ve siyah dönemlerinde zeytin meyvelerinin toplam yağ içeriğinde önemli değişme olmamıştır. Arbequia, Blanqueta ve Villalonga çeşitlerinin ortalama yağ içeriği % 47, Verdial ve Lechin çeşitlerinin ortalama yağ içeriği %39 bulunmuştur. K_{232} değeri ilerleyen dönemlerde Villalonga çeşidi dışındaki tüm çeşitlerde artış göstermiştir. K_{270} değeri ise sadece Arbequina'nın yeşil meyvelerinde siyah meyvelere oranla düşük bulunmuş olup diğer çeşitlerde benekli dönemlerinden itibaren herhangi bir artışa rastlanmamıştır.

Gutierrez vd. (1999), olgunluk derecesinin 2 farklı zeytin çeşidinden (Picual, Hojiblanca) elde edilen zeytinyağlarında kalite parametresi, toplam fenolik madde ve *o*-difenol üzerine etkilerini incelemişlerdir. Picual ve Hojiblanca çeşitlerinde olgunluğun artmasıyla serbest asitlik değerinde sadece hafif bir artış belirlenmişken, istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur. Olgunluğun artmasıyla orantılı olarak her iki çeşitte peroksit değerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Picual ve Hojiblanca çeşitlerinde olgunlaşmanın artmasıyla toplam fenolik madde miktarında azalma meydana geldiği bulunurken, toplam fenolik madde miktarına paralel olarak *o*-difenol miktarının da olgunlaşmanın artmasıyla azalma gösterdiği tespit edilmiştir. K_{232} değeri, Picual çeşidinde olgunlukla orantılı olarak azalırken, Hojiblanca çeşidinde hemen hemen sabit kaldığı belirlenmiştir. K_{270} değerinde ise olgunluğun artmasıyla her iki çeşitte de azalma tespit edilmiştir.

Brenes vd. (1999) yapmış oldukları çalışmada 13 farklı İspanyol zeytininden (Picual, Picudo, Hojiblanca, Arbequina, Jarduo, Blanqueta, Empeltre, Villalonga, Cornicabra, Cornezuelo, Lechin, Manzanilla ve Verdial) elde edilen sızma zeytinyağlarında olgunluk derecesinin fenolik bileşenleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Basit fenollerden hidroksitirozol, tirozol, vanilik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit ve vanilin, flavonoitlerden apigenin ve luteolin zeytinyağlarının çoğunda tespit edilmiştir. Elenoik asidin dialdehidik formu tirozol ve hidroksitirozol de oleuropein ve ligstrosit aglikonu gibi belirlenmiştir. Olgunluğu artan zeytin meyvelerinden elde edilen zeytinyağlarında hidroksitirozol, tirozol ve luteolin miktarlarında artış tespit edilirken, glukozit aglikonlarında azalma olduğu belirlenmiştir. Diğer fenolik bileşenlerin olgunluğa bağlı net bir değişimi olmadığı tespit edilmiştir.

Ranalli vd. (2001), Caroleo, Leccino ve Dritta İtalyan zeytin çeşitlerini inceledikleri çalışmada, yoğurma sıcaklığının, zeytinyağı fenolik bileşimi ve analitik özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Yoğurma aşamasında farklı sıcaklık uygulamaları (20, 25, 30, 35 ºC) sonucu elde edilen zeytinyağlarının, fenolik bileşenlerinden tirozol ve hidroksitirozol miktarların (mg/kg), genel olarak yoğurma sıcaklığının artmasıyla arttığı gözlenmiştir. En yüksek tirozol miktarı, Caroleo ve Dritta çeşitlerinde 35 ºC yoğurma sıcaklığında belirlenirken, Leccino çeşidinde 30 ºC yoğurma sıcaklığında tespit edilmiştir. En yüksek hidroksitirozol miktarının ise, Caroleo çeşidinde 35 ºC yoğurma sıcaklığında, Leccino ve Dritta çeşitlerinde 30 ºC yoğurma sıcaklığında olduğu bulunmuştur. *o*-difenol değerinin genel olarak olgunluğun artmasıyla birlikte arttığı belirlenmiş olup, Caroleo çeşidinde, 30 ºC ve 35 ºC, Leccino çeşidinde 30 ºC, Dritta çeşidinde ise 35 ºC yoğurma sıcaklığında en yüksek değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Yoğurma sıcaklığının artmasıyla, her üç çeşit zeytinyağlarındaki serbest asitlik (oleik asit cinsinden, mg/kg) ve peroksit (meq O_2/kg) değerlerinin arttığı görülmüştür. UV ışığında özgül absorbans değerlerinde ise (K_{232} ve K_{270}) yoğurma sıcaklığının artışı ile tüm çeşitlerde arttığı, yoğurma sıcaklıkları 20, 25, 30 ºC olan zeytinyağlarındaki değerlerin birbirine çok yakın olduğu, 35 ºC yoğurma sıcaklığında en yüksek değerde olduğu tespit edilmiştir.

Liberatore vd. (2001), İtalya'da yetiştirien Dritta, Gentile ve Leccino zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarında fenolik bileşiklerini incelemişlerdir. Fenolik bileşiklerden tirozol, *p*-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, protokateşik asit,

şirincik asit, *p*-kumarik asit, ferulik asit ve kafeik asit tüm çeşitlerde tespit edilmiştir. Tirozol miktarı; Dritta çeşidinde 12.3-14.70 mg/kg, Gentile çeşidinde 10.54-24.74 mg/kg, Leccino çeşidinde 1.91-12.82 mg/kg olarak belirlenmiştir. Dritta, Gentile ve Leccino çeşitlerinde vanilik asit miktar sırasıyla, 0.52-1.46, 0.17-0.56; 0.15-1.83 mg/kg aralığında saptanmıştır. *p*-Hidroksibenzoik asit miktarı ise yine aynı sırayla 0.38-0.73, 0.13-0.49, 0.12-0.46 mg/kg arasında değiştiği görülmüştür.

Servili vd., (2003) iki zeytin çeşidinde (Moraiolo, Frantoio) yoğurma sıcaklık ve süresinin fenolik ve aroma bileşenleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Frantoio ve Moraiolo çeşitleri için, zeytin hamurlarının havayla maruz kaldıkları optimum yoğurma süre ve sıcaklık değerlerinin sırasıyla, 30 dak, 22 ºC ve 0 dak 26 ºC olarak belirlenmiştir.

Üç İtalyan zeytin çeşitlerinin (Leccino, Dritta, Caroleo) zeytinyağına işlenme aşamalarından olan yoğurmada sürenin zeytinyağı kalitesi üzerine etkisi Ranalli vd. (2003) tarafından incelenmiştir. Toplam fenol, *o*-difenol, hidroksitirozol, tirozol, tirozol aglikon ve hidroksitirozol aglikonların değerleri, yoğurma süresinin (0, 15, 30, 45, 60, 75 dak.) uzamasıyla ters orantılı olarak azaldığı tespit edilmiştir.

Bonoli vd. (2004), zeytin meyvelerinin olgunluk derecelerinin ekstra sızma zeytinyağında fenolik bileşenlerin nitel ve nicel analiz sonuçlarını değerlendirmişlerdir. 4 farklı olgunluk döneminde (22 Ekim; RS1; 7 Kasım; RS2; 19 Kasım, RS3; 3 Aralık, RS4) hasat edilen zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarında, toplam fenolik madde, *o*-difenol, fenolik bileşenler sonuçlarını saptamışlardır. HPLC ve CZE (capillary zone electrophoresis) yöntemi ile ana fenolik bileşenlerini (hidroksitirozol, tirozol, vanilik asit, pinoresinol ve asetoksipinoresitol) tespit etmişlerdir. Olgunlaşma derecesinin artması ile fenolik bileşik miktarlarının azaldığını bildirmişlerdir. Toplam fenolik madde miktarının olgunlukla değişimi RS1>RS2>RS3>RS4 olarak tespit edilirken, orto difenol miktarı RS2>RS1>RS3>RS4 olarak belirlenmişlerdir.

Rotondi vd., (2004), farklı olgunluk derecelerinde hasad ettikleri Nostrana di Brisighella zeytin çeşidinden toplam fenolik madde ve *o*-difenol miktarlarının (mg/kg gallik asit) olgunluk ile değişimini incelemişlerdir. Olgunluk dereceleri 2.38-

4.21-4.86-5.11 olarak değişen zeytinlerin, toplam fenolik madde miktarı (mg/kg gallik asit) sırasıyla 441-379-277-209, o-difenol miktarını (mg/kg gallik asit) ise 212-228-153-127 olarak saptamışlardır. Toplam fenolik madde ve *o*-difenol miktarlarının en yüksek 2.38 olgunluk derecesinde, en düşük 5.11 olgunluk derecesinde olduğunu belirlemişlerdir.

Kalua vd. (2006), yapımış oldukları çalışmada; Frantoio çeşidi zeytin meyvelerinden, farklı yoğurma süresi (30, 60, 90, 120 dak) ve sıcaklığı (15 ºC, 30 ºC, 45 ºC, 60 ºC) uygulanarak elde edilen zeytinyağlarında yoğurma koşullarının tirozol üzerine olan etkilerini araştırmışlardır. Yoğurma süresi ve sıcaklığının artış göstermesiyle, zeytinyağına geçen tirozol miktarının arttığını saptamışlardır.

Morelloa vd. (2004), 4 hasat yılı süresince, zeytinlerden elde edilen fenolik bileşikleri ve acılık indeksi üzerinde iklim değişikliklerinin etkisini incelemişlerdir. Don zararına uğrayan zeytinlerden elde edilen yağların sekoiridoit içeriklerinin diğerlerine göre düşük olduğu, donu takip eden yılda elde edilen yağların ise özellikle 3,4-dihidroksifenil etanol (3,4-DHPEA-EDA) içeriğinin diğer yıllara oranla yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, don zararına uğramış zeytin ağaçlarının, bir sonraki yaz döneminde su eksikliğine neden olan strese karşı çok hassas olmaları olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, fenolik bileşik miktarı yüksek olan yağların oksidasyon stabilitesinin ve acılık indeksinin de yüksek olduğu vurgulanmıştır.

Ekstra sızma zeytinyağında, fenolik bileşenleri ve uçucu aroma bileşenleri üzerine meyve olgunluğu ve sulama yöntemlerinin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada Cornicabra zeytin çeşidi kullanılmıştır (Goamez-Rico vd., 2006). Olgunlaşma derecesinin artması ile sekoiridoit fenolik bileşenlerinin azaldığını bildirmişlerdir. Olgunlaşma derecesi arttıkça tirozolün, 770 mg/kg yağ miktarıdan 450 mg/kg yağ miktarına düştüğü görülmüştür. Hidrositirozol miktarının ise olgunluk derecesinin artmasıyla tirozol miktarından daha fazla azalış gösterdiği tespit edilmiştir.

Ocakoğlu vd. (2008) 2005/2006 ve 2006/2007 hasat yıllarında Ege bölgesinden toplanan Memecik, Erkence, Domat, Nizip, Yağlık, Gemlik ve Ayvalık çeşidi zeytinlerden elde edilen sızma zeytinyağlarında basit fenoller, fenolik asitler ve

flavanoit içeriklerini araştırmışlardır. Her iki hasat yılında en belirgin fenolik bileşenler olarak hidroksitirozol, tirozol, vanilik asit, p-kumarik asit, sinamik asit, luteolin ve apigenin tespit edilmiştir. Memecik zeytinyağı örneklerinde 2005/2006 ve 2006/2007 hasat yılı fenolik bileşenleri miktarları sırasıyla hidroksitirozol (2.32; 0.25 mg/kg), tirozol (14.17; 3.31 mg/kg), *p*-kumarik asit (0.8; 0.96 mg/kg), luteolin (2.4; 1.91 mg/kg) ve apigenin (10.66; 11.19 mg/kg) tespit edilmiştir. Bu çalışmada 2005/2006 yılı hasat edilen zeytinlerden elde edilen sonuçlar, 2006/2007 yılına göre fenolik bileşen miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir.

Garcia vd. (2009), Cornicabra zeytin çeşidinin farklı olgunluk dönemlerinde (4.5, 4.7), farklı yoğurma süresi (20 ºC, 24 ºC, 28 ºC, 35 ºC, 40 ºC) ve sıcaklıklarının (15, 30, 45, 60, 90 dak) toplam fenol, ortodifenol ve sebest radikalleri yakalama aktivitesi üzerine etkisini araştırmışlardır. Olgunluk artışı, toplam fenolik madde, ortodifenol ve serbest radikalleri yakalama aktivitesi üzerine ters etki yaparak azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir. Sabit süre (45 dak), farklı yoğurma sıcaklıklarında (20 ºC, 24 ºC, 28 ºC, 35 ºC, 40 ºC) yoğurma sıcaklığı artışı ile toplam fenolik madde, ortodifenol ve serbest radikalleri yakalama aktivitesinde artış gösterdiğini saptamışlardır. Sabit sıcaklık (28 ºC) farklı süre uygulamalarında ise (15, 30, 45, 60, 90 dak); toplam fenolik madde ve ortodifenol mikatarlarının en yüksek 45 dakikada, serbest radikaleri yakalama aktivitesinin en yüksek 15 dakika uygulamalarında olduğunu bildirmişlerdir.

Bayrak vd. (2010), "Ege Bölgesi Zeytinyağlarının Aroma Profilleri ve Bazı Kalite Özelliklerinin Araştırılması" isimli çalışmalarında, 2007/2008 ve 2008/2009 yıllarında farklı olgunluk dönemlerinde hasat edilen meyvelerden elde edilen zeytinyağlarının (Memecik, Gemlik, Ayvalık, Domat, Uslu) toplam fenolik madde ve fenolik bileşenlerini araştırmışlardır. 2007/2008 hasat döneminde elde edilen Memecik çeşidi zeytinyağlarının toplam fenolik madde miktarı, olgunluk derecesinin artmasıyla birlikte dalgalanma gösterdiği tespit edilmiştir. Olgunluk derecesi en az olan zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarında toplam fenolik madde miktarının en düşük olduğu saptanmıştır. 2008/2009 yıllarında hasat edilen zeytinyağları toplam fenolik madde miktarında ise, olgunluk derecesinin artmasıyla, genel olarak düşüş meydana geldiği görülmüştür.

İlyasoğlu ve Özçelik (2011), Memecik zeytinyağlarında kalite parametreleri, yağ asitleri, triaçilgliserol ve sterol kompozisyonu, alfa-tokoferol ve toplam fenolik madde içerikleri, fenolik madde ve aroma profilini belirlemişlerdir. Memecik zeytinleri İzmir ve Aydın illerinden 2006/2007 ve 2007/2008 hasat sezonlarında mor olgunlukta hasat edilmiştir. Memecik çeşidi zeytinyağlarının fenolik madde profilinde, hidroksitirozol, tirozol, ferulik asit, *p*-kumarik asit, apigenin ve luteolin tespit edilmiştir.

Yousseff vd. (2010), 4 farklı olgunluk döneminde hasad edilen Chetoui çeşidi zeytinlerde olgunluğun toplam fenolik madde ve o-difenol üzerine etkisini araştırmışlardır. Olgunluk dereceleri 1.18-2.05-3.18-4.52-5.42 olan zeytinyağlarında toplam fenolik madde miktarı (mg/kg yağ) sırasıyla 750-1043-916-516-483; o-difenol miktarları (mg/kg yağ) ise 200-216-214-70-75 olarak saptamışlardır.

Picual çeşidi zeytinlerinin ardışık iki hasat döneminde, farklı olgunluk indekslerinde toplanarak elde edilen 7 farklı zeytinyağı örneğinin kullanıldığı çalışmada, yağ verimi, kalitesi ve kompozisyonu üzerine yoğurma sıcaklığı ve süresinin etkisi yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak belirlenmiştir (Espinola vd. 2011). İlk kez bu çalışmada, sızma zeytinyağının ekstraksiyonunda en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla matematiksel modelleme yöntemi kullanılmıştır. Bağımsız değişkenler olarak, yoğurma sıcaklığı ve süre; bağımlı değişkenler olarak ise ekstraksiyon verimi, asitlik ve peroksit değerleri, UV spektrofotometrik değerler (K_{232}, K_{270} ve ΔK), toplam fenolik madde içeriği, klorofil miktarı ve karotenoit içeriği seçilmiştir. Yağ asitliği üzerinde sadece yoğurma sıcaklığının hafif bir etkisinin olduğu, peroksit değerinin yoğurma sıcaklık ve süresinden az oranda etkilendiği tespit edilirken; K_{232}, K_{270} ve ΔK değerlerinin farklı sıcaklık ve süre koşullarında örnekler arasında önemli farklılıklar göstermediği belirlenmiştir. Optimizasyon, ekstraksiyon verimi, klorofil, karotenoit ve polifenol içeriklerinin maksimize edilmesi, asitlik ve peroksit değerlerinin minimize edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimi zeytin hamurunun düşük sıcaklıklarda ve uzun sürelerde yoğurulmasıyla elde edilmiştir. Optimum sıcaklık 20.1-32.2 $^{\circ}$C arasında, yoğurma süresi 73.3-90.0 dk arasında değişmektedir. En düşük asitlik ve peroksit değerlerinin olduğu yağlar kısa süreli, düşük sıcaklıkların olduğu yoğurma koşullarında (30 ºC ve 30 dk) elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde (40 ºC ve 90 dk) yoğurma sonucu elde

edilen yağların klorofil ve karotenoit içerikleri en yüksek oranda elde edilirken, polifenol içerikleri yüksek sıcaklık ve düşük süreli (40 ºC ve 20 dk) yoğurma koşullarında maksimum seviyeye ulaşmıştır.

İlyasoğlu ve Özçelik (2011) 'in Memecik zeytin çeşidi zeytinyağlarının kalite parametreleri yağ asitleri, triaçilgliserol (TAG), sterol kompozisyonu, α-tokoferol ve toplam fenolik içerikleri, fenolik madde ve aroma profilini araştırmış oldukları çalışmada, materyal olarak 5 zeytin örneği Aydın ilinden, 4 zeytin örneği de İzmir ilinden toplanmıştır. Araştırma bulguları, zeytinyağı örneklerinin kalite parametreleri, yağ asitleri ve sterol bileşiminin (kampesterol hariç) Türk Gıda Kodeksi'ne uygun olduğunu göstermektedir. Memecik çeşidi zeytinyağlarının fenolik madde profilinde, basit fenollerden; hidroksitirozol (0.53-14.24 mg/kg), tirozol (7.41-20.08 mg/kg) ve hidroksitirozol asetat (0.51-4.67 mg/kg); fenolik asitlerden; p-kumarik asit (0.58-1.40 mg/kg) ve ferulik asit (0.26-0.51 mg/kg), flavonoidlerden; apigenin (0.8-1.39 mg/kg) ve luteolin (0.97-3.68 mg/kg) tespit edilmiştir.

Aşık (2011) tez çalışmasında Memecik çeşidine ait zeytin meyve ve yağlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine olgunlaşma derecesinin etkisini araştırmıştır. Farklı olgunlaşma dönemlerinde (ben düşme, mor ve siyah) elde edilen zeytinyağlarının nem, kuru madde ve yağ miktarı, klorofil ve karetonoit pigment içeriği, serbest asitlik, peroksit ve UV özgül absorbans değerlerini tespit etmiştir. Olgunlaşma ilerledikçe yağ miktarında ve serbest asitlik derecesinde artış, klorofil ve karotenoit pigmentlerinde azalma, nem miktarı ve peroksit değerinde ise dalgalanmalar belirlemiştir. K_{232} ve K_{270} değerlerinin olgunluk derecesinin artmasıyla, önce artış sonra azalış gösterdiğini saptamıştır.

Aşık ve Özkan (2011), Memecik zeytin çeşidinden elde edilen zeytinyağının fiziksel, kimyasal ve antioksidan özelliklerinin belirlenmesi isimli çalışmalarında, olgunluk derecesi 6.91 olan Memecik zeytinlerini kullanmışlardır. Kalite parametrelerinden serbest asitlik, peroksit değeri, K_{232},K_{270}, toplam klorofil, toplam karetonoit ile kırılma indeksi araştırılmıştır. 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikal giderme yöntemi kullanılarak belirlenen zeytinyağlarının antioksidan aktivitesi (9.55 meq/kg yağ) DPPH radikalinin yüzde inhibisyonunu %85.55 olarak saptamışlardır. Toplam

fenolik madde miktarını ise 169.25 mg gallik asit eşdeğeri/kg olarak tespit etmişlerdir.

Kelebek vd. (2012) ise yapmış olduğu çalışmada, 3.8 olgunluk indeksinde hasat edilen Gemlik zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının fenolik bileşik içerikleri ve antioksidan kapasiteleri incelenmiştir. Fenolik bileşikleri, zıt fazla, diyot array dedektörlü HPLC cihazıyla ve tanımlamaları ise sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi (LC-MS) analizleri ile gerçekleştirmiştir. Araştırmada, hidroksitirozol, tirozol, 4-hidroksibenzoik asit, tirozol, 2,3-dihidroksibenzoik asit, kafeik asit, vanilik asit, vanilin, şirincik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, sinamik asit, apigenin ve luteolin olmak üzere toplam 13 adet fenolik bileşik olduğu belirlenmiştir.

Dağdelen vd. (2013), tarafından yapılan çalışmada farklı olgunluk dönemlerinin zeytin meyvesinde ve zeytinyağlarında fenolik bileşenleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Ağustos, Eylül, Ekim, Kasım ve Aralık aylarında toplanan Ayvalık, Domat ve Gemlik çeşidi zeytin meyvelerinin ve bu zeytin meyvelerinden elde edilen zeytinyağlarının fenolik bileşikleri belirlenmiştir. Zeytin meyveleri ve zeytinyağlarındaki fenolik bileşikler Yüksek Performanslı Sıvı Kromotografisi (HPLC) ile belirlenmiştir. Ayvalık, Domat ve Gemlik zeytin meyvelerinden elde edilen zeytinyağlarında hidroksitirozol, tirozol, vanilin, apigenin ve luteolin fenolik bileşikleri her bir olgunluk döneminde tespit edilmiştir. Ayvalık, Domat ve Gemlik çeşitlerinde en yüksek hidroksitirozol miktarı Ekim ayında hasat edilen zeytin meyvelerinden, en düşük hidroksitirozol miktarı Ağustos ayında hasat edilen zeytin meyvelerinden elde edilen yağlarda belirlenmiştir. En yüksek tirozol miktarı, Ayvalık, Domat ve Gemlik çeşidi zeytinyağlarında sırasıyla Aralık, Kasım ve Ağustos aylarında; en düşük tirozol miktarı ise Ayvalık ve Domat çeşitleri için Ekim ayı, Gemlik çeşidi içinse Aralık ayında olduğu tespit edilmiştir. Her üç çeşit için de olgunluğun artmasıyla vanilin miktarında azalma meydana geldiği görülmüştür. Apigenin ve luteolin miktarında tüm çeşitlerde genel olarak olgunluğun artmasıyla artış olduğu tespit edilmiştir.

Yousseff vd. (2013), yapmış oldukları çalışmada, Chetoi ve Chemlali zeytin çeşitlerinde farklı yoğurma süresi (15, 30, 45, 60 dak) uygulamalarının, zeytinyağında toplam fenolik madde ve *o*-difenol madde miktarı üzerine etkilerini

araştırmışlardır. Her iki çeşitte de yoğurma süresinin artması ile toplam fenolik madde miktarı ve ortodifenol miktarında azalma meydana geldiğini saptamışlardır.

Franco vd. (2014), yapmış olduğu çalışmada, farklı olgunluk dönemlerinde toplanan Arbequina, Carrasquena, Corniche, Mannzanilla Cacerena, Morisca, Picual ve Verdial de Badajoz zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarına özgü fenolik bileşenlerin karakterizasyonunu araştırmışlardır. Çalışmada incelenen tüm zeytinyağı çeşitlerinde, en çok fenolik alkoller, flavonoitler, fenolik asitler ve sekoiridoit türevleri tespit edilmiştir. Tirozol türevleri major bileşen olarak Verdial de Badajoz ve Manzanilla Cacerena çeşitlerinde tespit edilmişken, hidroksitirozol sekoiridoit türevleri Picual ve Carrasquena çeşitleri için önemli kompleks bileşen olarak bulunmuştur. Zeytinyağı çeşitleri içerisinde, Arbequina çeşidinde hidroksitirozol ve tirozolün sekoiridoit türevlerinin düşük konsantrasyonda olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak tüm erken hasat örneklerinden elde edilen zeytinyağlarında tirozol, hidroksitirozol, vanilik asit, *p*-kumarik asit, luteolin ve apigenin miktarlarının daha fazla olduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL-METOT

3.1.Materyal

Muğla İli Yatağan İlçesi'nde yetiştirilen Memecik zeytin çeşidi bu projede araştırma materyali olarak kullanılmıştır. Zeytin ağaçlarının her yönünden örnek alanı temsil edecek şekilde olgunlaşmanın benekli, mor ve siyah olduğu dönemlerde yaklaşık 50'şer kg zeytin elle hasat edilmiştir. Analizlerin sağlıklı yürütülebilmesi ve çalışmanın amacına ulaşılabilmesi için sadece sağlıklı meyveler toplanmıştır. Farklı olgunluk dönemlerinde hasat edilen zeytin meyveleri en kısa sürede meyve fiziksel, fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve zeytinyağının elde edilmesi için Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü Bitkisel Yağ Laboratuvarına getirilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Meyvede olgunluk indeksinin belirlenmesi:

Her üç olgunluk dönemi için rastgele seçilmiş olan 150 adet zeytin meyvesinin olgunlaşma derecesi aşağıda verilen formül kullanılarak belirlenmiştir (Kiritsakis, 1998), (3.1).

$$Olgunluk\ İndeksi = \{(0 \times n_1) + (1 \times n_2) + \cdots \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + (7 \times n_7)\}/100 \quad (3.1)$$

0=kabuk rengi koyu yeşil
1= kabuk rengi sarı-sarımsı yeşil
2= kabuk rengi kırmızımsı lekeli
3= kabuk rengi açık menekşe
4= kabuk rengi siyah meyve eti yeşil
5= kabuk rengi siyah, meyve eti yarısına kadar menekşe
6=kabuk rengi siyah, meyve eti hemen hemen çekirdeğe kadar menekşe
7=kabuk rengi siyah, meyve eti tamamıyla koyu renk olan zeytinler

Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

3.2.2. Nem miktarı ve kuru madde miktarının belirlenmesi

Zeytin meyve örnekleri etüvde 105 ºC'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Tartım sonrası nem miktarı g nem/100 g örnek ve kuru madde miktarı g kuru madde/ 100 g örnek olarak hesaplanmıştır. Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

3.2.3. Yağ miktarının belirlenmesi

Kırıcı sonrasında elde edilen zeytin hamuru etüvde 105 ºC'da sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Etüv sonrası kuru örneklerden yaklaşık 10 g meyve örneği 200 ml hekzan ile Soxhlet cihazında yaklaşık 4 saat ekstrakte edilmiştir (Guinda vd. 2003). Evaporasyon sonrası ham yağ miktarı g yağ/100 g kuru örnek olarak hesaplanmıştır. Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

3.3. Deneysel Tasarımı

Zeytinden yağ ekstraksiyon verimi ile yağlarda serbest asitlik değerlerinin, peroksit değerlerinin ve fenolik bileşenlerinin yanıt yüzeylerinin oluşturulması için Yanıt Yüzey Metodu (Response Surface Method, RSM) kullanılmıştır. Merkezi Karma Tasarım (Central Composite Design) deneysel tasarım olarak seçilmiştir. Bağımsız değişken olarak sıcaklık (X1) ve süre (X2) belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış değerleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve kodlanmamış değerleri

Bağımsız değişkenler	Faktör Seviyeleri				
	En düşük (-1.41)	Düşük (-1)	Merkez (0)	Yüksek (1)	En yüksek (1.41)
X1: Sıcaklık (ºC)	21	25	35	45	49
X2: Süre (dakika)	24	30	45	60	66

Çizelge 3.2' de uygulanan merkezi karma tasarımına ait denemelerin değişkenleri (sıcaklık ve süre) ve 5 adet merkezi noktalı 13 farklı uygulama içeren deneme deseni verilmiştir.

Çizelge 3.2. Uygulanan Merkezi Karma Tasarım

	Kodlanmış Değişkenler		Bağımsız Değişkenler	
Deney No[a]	X1	X2	Sıcaklık (ºC)	Süre (dakika)
1	1	-1	45	30
2	1	1	45	60
3	0	0	35	45
4	-1.41	0	21	45
5	0	0	35	45
6	0	0	35	45
7	0	0	35	45
8	1.41	0	49	45
9	-1	1	25	60
10	0	1.41	35	66
11	-1	-1	25	30
12	0	0	35	45
13	0	-1.41	35	24

[a] Rastgele seçilmiş

3.4. Meyveden Abencor Sistemle Zeytinyağı Ekstraksiyonu

Olgunlaşma dereceleri belirlenen zeytin meyveleri mini kırıcı (100 kg/saat) ile kırılarak hamur haline getirilmiştir. Daha sonra deneme deseninde belirlenen koşullarda yoğurucuda (malaksör, 250 devir/dak) yoğurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hamurda bulunan zeytinyağını ayırmak için hidrolik el presi (Arıkan Makine, Isparta, Türkiye) kullanılmıştır. Soğuk presleme işleminde yoğurma aşamasından sonra 1kg zeytin hamuru bez içerisine yaklaşık 200 g gelecek şekilde 5 kat doldurulup, basınç kademeli olarak 10 bar' lık artışlarla 0 bar'dan başlayıp 60 bara kadar her basınç seviyesinde 30 saniye tutarak artırılmıştır. Uygulanan basınç 60 bara ulaştıktan sonra sistem bu basınç altında 5 dakika tutulmuştur. Elde edilen zeytinyağları analizler yapılana kadar koyu renkli cam şişelerde, içinde hava kalmayacak şekilde +4 ºC 'de muhafaza edilmiştir. Yağ verimi aşağıdaki formül kullanırak hesaplanmıştır (3.2).

$$Yağ\ Verimi = \{Yağ\ Miktarı\ (g) \div Zeytin\ Hamuru\ (kg)\} \times 100 \quad (3.2)$$

3.5. Zeytinyağı Kalite Parametrelerinin Belirlenmesi

3.5.1. UV ışınında özgül absorbans değerlerinin (K_{232}, K_{270}) belirlenmesi

Çalışmada UV ışınında özgül absorbans değerleninin (K_{232}, K_{270}) belirlenmesi için Codex Alimentarius (2001) tarafından tanımlanan yöntem kullanılmıştır. Bunun için 100'er mg yağ örneği tartılıp, üzerine 10 ml siklohekzan ilave edilerek yağın siklohekzan içinde %1' lik solüsyonu hazırlanmıştır. UV ışınında özgül absorbans değerleri spektrofotometrede (T70+UV/VIS spectrophotometer, PG Instruments, England) 232 ve 270 nm dalga boylarında absorbansları ölçülerek belirlenmiştir. Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

3.5.2. Serbest asitlik değerinin belirlenmesi

Elde edilen yağların serbest yağ asitliği AOCS Official Method Ca 5a-40'a göre yapılmış ve sonuçlar % oleik asit cinsinden hesaplanmıştır (Anonim, 2006). Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

3.5.3. Peroksit değeri belirlenmesi

Örneklerin peroksit sayıları, AOCS Official Method Cd 8-53'e göre belirlenmiştir (Anonim, 2006). Analizler üç paralel halinde yapılmış, sonuçlar 1 kg yağda bulunan milieşdeğer peroksit oksijeni hesaplanarak verilmiştir.

3.6. Zeytinyağından Fenolik Madde Ekstraksiyonu ve Fenolik Bileşiminin Belirlenmesi:

Yağdan üç defa methanol:su (80:20 v/v) karışımı ile ekstrakte edilen fenolik maddeler mikropor filtreden geçirilerek (0.45 μm) HPLC' ye enjeksiyon yapılmıştır. Fenolik maddelerin profilini belirlemek için kademeli elüsyon (gradient) programı kullanılmıştır (Caponio vd., 1999). Kademeli elüsyon profilinde mobil faz olarak, asetik asitin- suda %3'lük çözeltisi (Çözücü A) ve Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (YPSK) saflıkta metanol (Çözücü B) çözeltileri kullanılmıştır. Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

Fenolik madde standartları olarak. 1. hidroksitirozol, 2.tirozol, 3. oleuropein, 4. rutin, 5. luteolin, 6. kersetin, 7. vanilin, 8. sinamik asit, 9. gallik asit, 10. klorojenik asit, 11. vanilik asit, 12. sinapinik asit, 13. şirincik asit, 14. *p*-kumarik asit, 15. *o*-kumarik asit, 16. ferulik asit ve 17. benzoik asit kullanılmıştır. Analizler üç paralel yapılmıştır.

YPSK koşulları aşağıdaki gibidir

1-Kolon: C-18 kolon (Agilent Eclipse XDB; 250 x 4.6 mm. 5μ)

2-Mobil faz: Çözücü A (Asetik asitin- suda %3'lük çözeltisi) – Çözücü B (Metanol)

3-Akış hızı: 0.8mL/dak

4-Dalga boyu: 278nm

5-Sıcaklık: 30$^{\circ C}$

6- Enjeksiyon hacmi : 20μL

7-Dedektör: DAD (Diode arrray dedektör) (λmax=278nm)-SHIMADZU

9-Pompa Sistemi : LC-10AD VP- SHIMADZU

10-Degazör : DGU-14A- SHIMADZU

11-Kolon Fırını : CTO-10 AVP – SHIMADZU

12-Proğram : Class-VP. 5.0 (Software)

YPSK kademeli elüsyon programı aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir (Çizelge 3.3).

Çizgel 3.3. YPSK kademeli elüsyon programı

Zaman	Metanol	Asetik asit (%3)
3	7	93
20	28	72
28	25	75
35	30	70
45	33	67
60	33	67
62	42	58
70	50	50
75	80	20
80	10	90

3.7. Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi:

Yağdan üç defa metanol:su (80:20 hacim/hacim) karışımı ile ekstrakte edilen fenolik maddelerin toplam fenolik madde miktarları Folin-Ciocalteu spektrofotometrik metodu kullanılarak, Singleton ve Rossi (1965)' ye göre belirlenmiştir. Fenolik ekstraktlardan 40 µl alınarak bir tüp içerisine pipetlenmiş ve üzerine 2.40 ml saf su eklenerek seyreltilmiştir. Daha sonra 200 µl Folin-Ciocalteu ayıracı eklenerek karıştırılmıştır. Karışıma en erken 30 saniye en geç 7.5 dakika içinde 600 µl doymuş sodyum karbonat çözeltisi (% 38 ağırlık/hacim) ilave edilmiştir. Son olarak 760 µl saf su eklenerek iyice karıştırılmıştır. Karanlıkta iki saat bekletildikten sonra, çözeltinin absorbansı şahit çözeltiye karşı 765 nm dalga boyunda spektrofotometre (T70+UV/VIS spectrophotometer. PG Instruments. England) ile ölçülmüştür. Sonuçlar gallik asitten hazırlanmış çözeltilerden elde edilen kalibrasyon eğrisi (r^2 = 0.999) kullanılarak mg gallik asit eşdeğeri (GAE)/g yağ şeklinde hesaplanmıştır. Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

3.8. DPPH (2,2-difenil-1-pikril-hidrazil) Serbest Radikalleri Yakalama Aktivitesi Tayini

Zeytinyağlarındaki fenolik maddelerin hidrojen bağlama yeteneği Dorman vd. (2003) tarafından yayınlanmış olan 2,2-difenil-1-pikril-hidrazil (DPPH) serbest radikal yakalama aktivitesi tayini kullanılarak hesaplanmıştır. Zeytinyağından metanol su (80:20 v/v) karışımı ile elde edilen fenolik ekstraktlardan 50 µl alınarak tüplere pipetlenmiş ve üzerine 450 µl Tris-HCl tamponu (50mM, pH:7.4) ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışıma 1.00 mL DPPH (0.10 mM, metanol içerisinde) çözeltisinden eklenerek oda sıcaklığında 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Reaksiyon süresinin bitiminde çözeltinin 517 nm' de absorbansı spektrofotometrede (T70+UV/VIS spectrophotometer, PG Instruments, England) okunmuştur. Kontrol olarak fenolik ekstraktı yerine saf su kullanılmıştır.

DPPH (2,2-Difenil-1-pikril-hidrazil) serbest radikalleri yakalama aktivitesi aşağıdaki formül (3.3) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar % inhibisyon olarak verilmiştir. Analizler üç paralel halinde yapılmıştır.

% İnhibisyon (DPPH) = [($Abs_{Kontrol}$ - $Abs_{Örnek}$)/$Abs_{Kontrol}$]*100 (3.3)

3.9. Ortodifenol Madde Miktarının Belirlenmesi

Yağdan üç defa metanol: su (80:20. hacim/hacim) karışımı ile ekstrakte edilen fenolik maddelerin ortodifenol miktarları, Cerretani vd., (2005) metodu kullanılarak belirlenmiştir. Metanollü ekstraktan pipet yardımıyla 2.0 mL alınarak ve üzerine 0.5 mL % 10'luk sodyum molibdat ($Na_2MoO_4.2H_2O$) çözeltisi (% 5'lik sodyum molibdat dihidratın etanol:su (1:1, v/v)'da hazırlanması ile elde edilen) ilave edilmiştir. Karışım 15 dakika bekletildikten sonra köre karşı 370 nm'de absorbans değeri ölçülmüştür (Cerretani vd., 2005).

3.10. İstatistiki Analizler

Meyve fizikokimyasal özelliklerinin istatistiki olarak değerlendirilmesinde SPSS 18.0 istatistik programı kullanılmıştır. Gruplar arası farklılığın belirlenmesinde Duncan çoklu karşılaştırma testi yapılmıştır. Zeytinyağı ekstraksiyonu için çalışmanın planlanması (merkezi karma tasarım), elde edilen yanıtların değerlendirilmesi ve optimum noktaların belirlenmesinde Minitab paket programı yüzey yanıt yöntemi (Response Surface Method, RSM) kullanılmıştır.

Deney verileri ise Minitab istatistiki analiz yazılımı (Minitab 16.1.1) kullanılarak analiz edilmiştir. Model yeterliliği, R^2 testleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Yanıt yüzeyleri ve tasarımları yaklaşımında Merkezi Karma Tasarım (Central Composite Design) kullanılmıştır. Modeller iki değişkenli ikinci dereceden eşitliğe göre belirlenmiştir (3.4).

$$Z = \beta_0 + \sum_{i=1}^{2} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{2} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{1} \sum_{j=i+1}^{2} \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.4)$$

Eşitlikte Z bağımlı değişken, X bağımsız değişken, β_0 sabit katsayı, β_i birinci dereceden (doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. ZeytinMeyvesinin Fizikokimyasal Özellikleri

Memecik çeşidi zeytin meyvesinin olgunluk indeksi, meyve eni (cm), meyve boyu (cm), meyve ağırlığı (g), kuru madde miktarı (%), nem miktarı (%) ve yağ miktarı (%) gibi fizikokimyasal özelliklerine ait ortalama değerler ve tek yönlü karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Memecik zeytin çeşidinin meyve fiziksel özelliklerine ilişkin ortalama değerler ve tek yönlü karşılaştırma (One Way ANOVA) testi sonuçları (n=50)

Fiziksel Özellikler	Ben düşme Dönem	Mor Dönem	Siyah Dönem
Olgunluk İndeksi	3.01 ± 0.38^{c}	4.76 ± 0.43^{b}	6.63 ± 0.49^{a}
Meyve Eni (mm)	14.76 ± 1.27^{b}	16.33 ± 1.38^{a}	14.11 ± 1.06^{c}
Meyve Boyu (mm)	20.68 ± 1.45^{c}	23.61 ± 1.73^{a}	21.90 ± 1.75^{b}
Meyve Ağırlığı (g)	2.87 ± 0.62^{c}	3.49 ± 0.76^{a}	3.11 ± 0.55^{b}
Nem (%)	53.01 ± 0.80^{a}	52.36 ± 0.82^{a}	47.52 ± 0.26^{b}
Kuru Madde (%)	46.99 ± 0.80^{b}	47.64 ± 0.82^{b}	52.48 ± 0.26^{a}
Yağ (%, KM'de)	46.87 ± 0.60^{b}	48.42 ± 0.51^{a}	49.18 ± 0.92^{a}

*Aynı satırda aynı harfle işaretlenen ortalama değerler, istatistik olarak birbirinden farklı değildir ($p\leq0.001$).

Üç farklı olgunluk dönemlerinde hasat edilen Memecik zeytin çeşidinin olgunluk dereceleri ben düşme dönemi, 3.01; mor dönemi, 4.76; siyah dönemi, 6.63 olarak tespit edilmiştir. Meyve fiziksel özelliklerinden meyve eni, boyu ve ağırlığı sırasıyla 14.11-16.33 mm, 20.68-23.61mm ve 2.87-3.49 g değerleri arasında bulunmuştur. Mor dönemde en yüksek değerlere ulaşan fiziksel özellikler; meyve eni, boyu ve ağırlığı olarak tespit edilmiştir. Meyve özellikleri olgunluk derecesi bakımından istatistiki olarak değerlendirildiğinde üç farklı grupta yer almıştır. Sonuçlarımızla benzer şekilde, Dalgıç vd. (2013)' i Memecik zeytin çeşidinin olgunluk derecesine bağlı olarak meyve özelliklerinin değişimini inceledikleri çalışmada, olgunluk derecesi artıkça meyve eni boyu ve ağırlığının artış gösterdiğini bildirmişlerdir. Başka yerli çeşitlerde yapılan çalışmalarda da aynı şekilde olgunluk derecesinin artmasıyla birlikte meyve eni, boyu ve ağırlığının arttığı bildirilmiştir (Gümüşoğlu, 2005; Dağdelen, 2008). Nergiz ve Engez (2000) ile Aşık (2011) ise farklı olarak olgunlaşma derecesi arttıkça meyve eni, boyu ve ağırlığının azaldığını bildirmişlerdir. Elde ettiğimiz veriler ile bazı çalışmalar arasındaki farklılıkların

olgunluk derecesi, çeşit, iklim koşulları ve lokasyon farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Memecik zeytin çeşidinin olgunlaşma sürecinde nem miktarı (%) ve kurumadde miktarı (%) incelendiğinde en yüksek nem miktarı (% 53.01) ile en düşük kuru madde miktarı (% 46.99) ben düşme döneminde tespit edilirken, en düşük nem miktarı (% 47.52) ile en yüksek kuru madde miktarı (% 52.48) siyah dönemde belirlenmiştir. Olgunlaşma süreci ilerledikçe nem miktarında azalma meydana gelirken, kuru madde miktarında ise artış tespit edilmiştir. Olgunluk derecesi bakımından nem içeriği ve kuru madde miktarı istatistiki olarak incelendiğinde ise nem içeriği ve kuru madde miktarı ben düşme ve mor dönemde aynı grupta, siyah dönemde farklı grupta yer almıştır. Benzer şekilde Toker (2009), Aşık (2011) ve Dalgıç vd. (2013) da olgunlaşmanın nem ve kuru madde üzerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında farklı olgunluk dereceleri arasında dalgalanmalar meydana gelmesine rağmen kuru madde miktarının olgunlaşmayla arttığını tespit etmişlerdir. Olgunlaşma sürecine kadar devam eden yağ sentezinin sonucu olarak meyvede meydana gelen su kaybı hücre içindeki yağın oranını artırmaktadır.

Farklı olgunluk dönemlerinde toplanan Memecik zeytinlerinin kuru maddedeki yağ miktarı (%) olgunluk arttıkça artmış olup; % değerleri 46.87 ile 49.18 arasında değişim göstermiştir. İstatistiksel olarak değerlendirildiğinde ise olgunluklar arası farklılıklar yağ miktarı bakımından önemli bulunmuştur ($p<0.05$). Sonuçlarımızla benzer şekilde, Çolakoğlu ve Oktar (1975) ile Aşık (2011) ve Dalgıç vd. (2013) tarafından yapılan çalışmalarda Memecik zeytin çeşidinde, yağ miktarının olgunluk derecesinin ilerlemesi ile birlikte arttığı belirlenmiştir. Memecik çeşidi üzerine Yorulmaz vd. (2013) yapmış oldukları çalışmada, yağ içeriğinin olgunlaşmayla azaldığını bildirmişlerdir. Elde ettiğimiz bulgular ile bu gibi çalışmaların arasındaki farklılıkların lokasyon farklılığı, hasat zamanı, zeytin işleme prosesi ve iklim koşulları olduğu düşünülmektedir.

4.2. Zeytinyağı Verim ve Kalite Parametreleri

Genel olarak ülkemizde ekonomik açıdan yağ teknolojisinde; zeytin meyvesinin yüksek verim vermesi amacıyla, zeytin meyveleri olgunlaşma sürecini tamamladıktan sonra hasat edilerek zeytinyağı elde edilir (Yıldız Tiryaki, 2005; Dıraman ve Dibeklioğlu, 2009). Çalışmamızda Memecik zeytinyağlarının olgunluk dönemlerine ait ortalama verim (%) değerleri incelenmiş ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

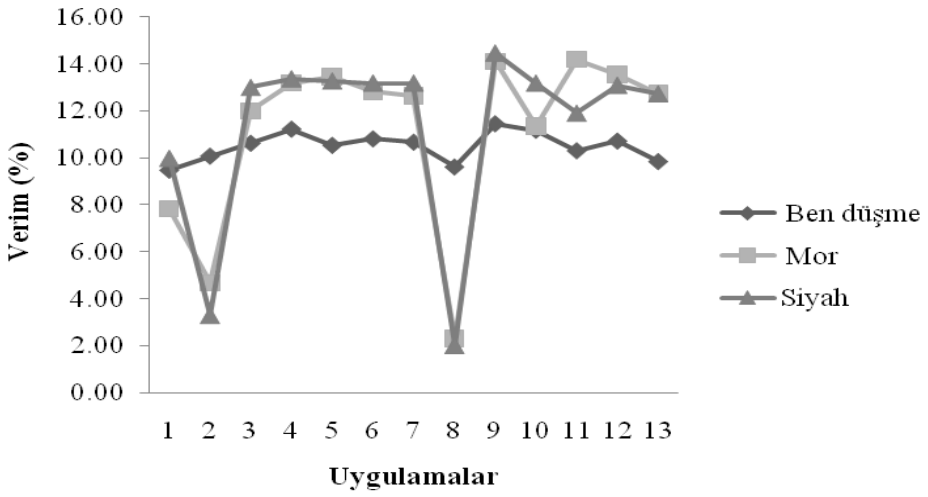
Çizelge 4.2. Yağ verim (%) değerlerinin olgunluk dönemi ve yoğurma koşullarına bağlı değişimi

Deney No[a]	Yoğurma Sıcaklığı	Yoğurma Süresi	Verim (%)		
			Ben düşme	Mor	Siyah
1	45	30	9.47	7.82	9.97
2	45	60	10.07	4.67	3.29
3	35	45	10.61	11.99	12.99
4	21	45	11.21	13.18	13.36
5	35	45	10.52	13.45	13.27
6	35	45	10.80	12.81	13.18
7	35	45	10.66	12.63	13.18
8	49	45	9.61	2.29	2.01
9	25	60	11.44	14.09	14.46
10	35	66	11.16	11.35	13.18
11	25	30	10.29	14.18	11.90
12	35	45	10.71	13.54	13.08
13	35	24	9.84	12.72	12.72

a, rastgele seçilmiş

Farklı olgunluklarda toplanan Memecik zeytinyağı veriminin ekstraksiyon parametreleri olan sıcaklık ve süreye bağlı değişimi Çizelge 4.2'de görülmektedir. Ben düşme, mor ve siyah dönemlerde yağ verimlerinin en yüksek olduğu değerlerin sırasıyla %11.44, %14.18, %14.46 olduğu tespit edilmiştir. Olgunluk süreci ilerledikçe, ben düşme döneminden siyah döneme geçişte yağ veriminin arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.1.). Espinola vd. (2011) Picual çeşidi zeytinlere ait zeytinyağlarının farklı olgunluk derecelerinde yağ ekstraksiyon verimini incelemiş ve olgunluk derecesi arttıkça ekstraksiyon veriminin de artış gösterdiğini bildirmişlerdir.

Yoğurma sıcaklığı ve süresi bakımından Şekil 4.1 incelendiğinde, yoğurma sıcaklığının artışı ile ekstraksiyon veriminin azaldığı, düşük sıcaklıklarda yoğurma süresinin artışı ile de ekstraksiyon veriminin arttığı belirlenmiştir. En yüksek yağ verimi (%) ben düşme ve siyah olgunluk dönemlerinde 9 (25 ºC, 60 dak) numaralı uygulamada, mor olgunluk döneminde ise 11 (25 ºC 30 dak) numaralı uygulamada elde edilmiştir. En düşük yağ verimi ise ben düşme döneminde uygulama 1 (45 ºC, 30 dak)'de, mor ve siyah dönemde uygulama 8 (49 ºC, 45 dak)'de tespit edilmiştir. Ranalli vd. (2001), Giovacchino vd. (2002) yoğurma sıcaklığı ve süresi arttıkça yağ veriminin artığını tespit etmişlerdir. Uceda vd. (2006) verim bakımından optimum yoğurma sıcaklığını (ºC) 30 ile 40 ve yoğurma süresini (dakika) 50 ile 75 arasında saptamışlarlardır. Espinola vd. (2011) ve Kalua vd. (2006) ise yüksek ekstraksiyon veriminin düşük yoğurma sıcaklığı ve uzun yoğurma sürelerinde elde edileceğini belirmiştir. Aynı zamanda Espinola vd. (2011) çalışmalarında optimum ekstraksiyon sıcaklığı ve süresini sırasıyla 20.1-32.2 ºC ile 73.3-90.0 dakikalar arasında değişim gösterdiğini bildirmişlerdir. Literatür sonuçları bulgularımızı destekler nitelikte olup, uzun yoğurma sıcaklık ve sürelerinde verim düşüşünün yağ-su ve yağ-katı emülsiyonlarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Ranalli vd., 2003).



Şekil 4.1. Deneysel tasarım koşullarına göre işlenmiş olan Memecik zeytinyağlarının ekstraksiyon veriminin (%) olgunluk dönemlerine bağlı değişimi

Zeytinyağlarının kalite bakımından değerlendirilmesinde ve sınıflandırılmasında en önemli parametrelerden biri olan serbest asitlik, yağlarda bağlı olmayan yağ asitleri toplamının oleik asit yüzdesi olarak tanımlanmasıdır. 1 kg yağdaki aktif oksijenin

milieşdeğer miktarı olarak tanımlanan peroksit değeri ise yağlarda birincil oksidasyon ürünlerinin göstergesi olması bakımından önemlidir (Nas vd., 2001). Çizelge 4.3'te Farklı olgunluk dönemlerinde toplanan Memecik çeşidi zeytinyağlarının yoğurma koşullarına bağlı ortalama serbest asitlik ve peroksit değerleri verilmiştir.

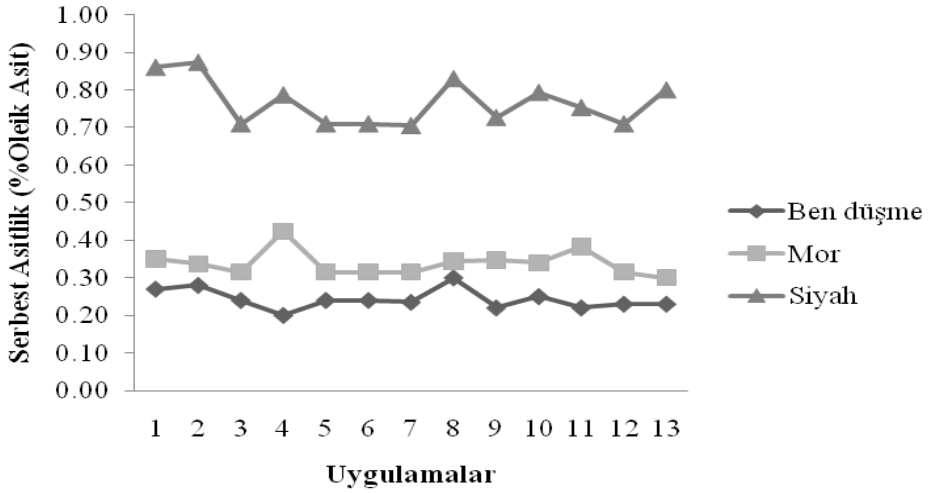
Çizelge 4.3. Serbest asitlik ve peroksit değerlerinin olgunluk dönemi ve yoğurma koşullarına bağlı değişimi

Deney No[a]	Serbest Asitlik (% Oleik Asit)			Peroksit Değeri (meq O_2/kg yağ)		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
1	0.27	0.35	0.86	15.78	11.19	7.29
2	0.28	0.34	0.87	18.30	11.90	7.94
3	0.24	0.32	0.71	12.91	9.42	8.24
4	0.20	0.42	0.79	13.85	9.13	6.52
5	0.24	0.32	0.71	12.78	9.25	8.24
6	0.24	0.32	0.71	12.75	9.23	8.23
7	0.24	0.32	0.71	12.94	9.24	8.24
8	0.30	0.34	0.83	23.42	11.59	7.58
9	0.22	0.35	0.73	16.32	9.13	7.92
10	0.25	0.34	0.79	18.85	10.30	8.23
11	0.22	0.38	0.75	14.68	7.47	7.37
12	0.23	0.32	0.71	12.91	9.26	8.22
13	0.23	0.30	0.80	14.65	9.23	8.05

a, rastgele seçilmiş

Farklı yoğurma sıcaklık ve süresine bağlı elde edilen zeytinyağlarının serbest asitlik değerleri (% oleik asit) Çizelge 4.3' te verilmiştir. Serbest asitlik değerleri ben düşme döneminde 0.20-0.30, mor dönemde 0.30-0.42 ve siyah olgunluk döneminde ise 0.71-0.87 arasında tespit edilmiştir. Serbest asitlik, siyah dönemin 1, 2 ve 8 nolu uygulamaları hariç tüm dönemlerde 0.80'in (% oleik asit) altında tespit edilmiş olup Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne göre natürel sızma zeytinyağı kategorisinde yer almıştır (Anonim, 2010). Memecik zeytinyağlarının asitlik derecelerinin olgunlukla değişimi grafik üzerinde incelendiğinde, olgunlukla beraber serbest asitliğin arttığı görülmektedir (Şekil 4.2). Ayrıca, yoğurma koşulları (sıcaklık ve süre) bakımından incelendiğinde en yüksek serbest asitlik derecesi ben düşme döneminde uygulama 8 (49.14 ºC, 45 dakika), mor dönemde uygulama 4 (20.85 ºC, 45 dakika) ve siyah dönemde ise uygulama 2 (45 ºC, 45 dakika)'de belirlenmiştir. En düşük asitlik dereceleri ise ben düşme döneminde uygulama 4

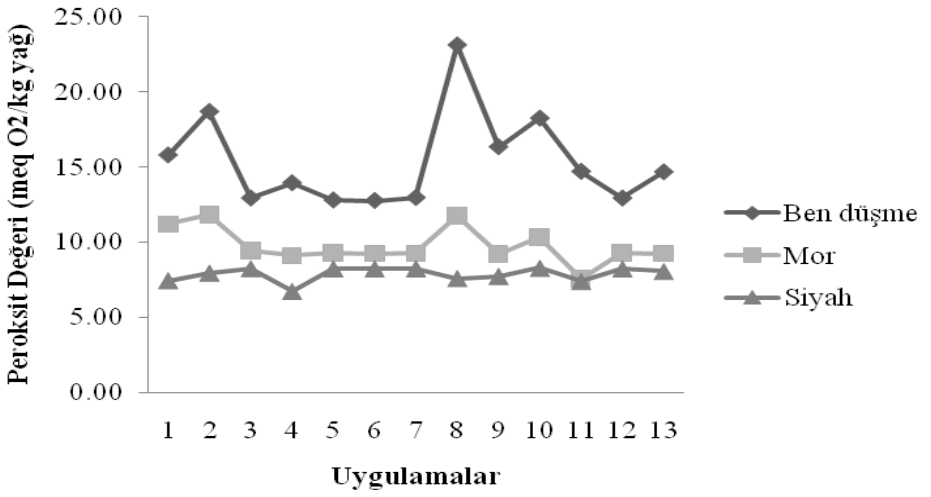
(20.85ºC, 45 dakika), mor dönemde uygulama 13 (35 ºC, 23.79 dakika) ve siyah dönemde merkezi noktalarda (35 ºC, 45 dakika) tespit edilmiştir. Bulgularımız ile birlikte diğer araştırma sonuçlarında da olgunluk ilerledikçe serbest asitliğin artış gösterdiği belirlenmiştir (Finotti vd., 2001; Salvador vd., 2001; Yıldız Tiryaki, 2005; Anonymous, 2008; Dıraman ve Dibeklioğlu, 2009; Aşık, 2010; Dalgıç, 2013). Yoğurma şartlarının (sıcaklık ve süre) optimize edildiği çalışmalarda ise benzer şekilde yoğurma sıcaklık ve süre artışı ile yağların serbest asitlik değerinin arttığı saptanmıştır (Olias vd., 1993; Ranalli vd., 2001; Giovacchino vd., 2002, Kalua vd., 2006, Espinola vd., 2011).



Şekil 4.2. Deneysel tasarım koşullarına göre elde edilen Memecik zeytinyağlarının serbest asitlik değerlerinin olgunluk dönemlerine bağlı değişimi

Zeytinyağlarının birincil oksidasyon ürünlerinin belirlenmesinde kullanılan peroksit değeri (meq O_2/kg yağ) ise farklı yoğurma şartları sonrasında ben düşme, mor ve siyah dönemlerinde sırasıyla 12.75-23.42, 9.23-11.90 ve 6.52-8.24 arasında tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği 'nde belirlenen üst sınır 1 kg yağ için 20 meq O_2 olup (Anonim, 2010), ben düşme döneminde uygulama 8 (49ºC, 45 dakika) haricindeki tüm zeytinyağları peroksit değerleri bakımından standart içinde yer almıştır. Memecik zeytinyağlarının olgunlaşma derecesi ilerledikçe peroksit değerlerinde azalma meydana geldiği Şekil 4.3'te görülmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda da bulgularımıza benzer şekilde olgunluk derecesinin artışı ile peroksit değerinde azalma olduğu tespit edilmiştir (Gutierrez vd., 1999; Giovacchino vd., 2002). Ancak bazı çalışmalarda ise peroksit

değerini, olgunluk derecesi ilerledikçe arttığı bildirilmiştir (Guiterrez vd., 1999b; Finotti vd., 2001, Dalgıç, vd., 2013). Ayrıca, yapmış olduğumuz çalışmada peroksit değeri en fazla, siyah dönem hariç tüm dönemlerde sıcaklığın en yüksek olduğu 8 numaralı uygulamada (49 ºC, 45 dakika) belirlenmiştir. Bulgularımızla benzer şekilde Ranali vd. (2001) yoğurma sıcaklığının artışının peroksit değerini artırdığını ve Espinola vd. (2011) ise yüksek yoğurma sıcaklık ve süresinin peroksit değerini arttırdığını tespit etmişlerdir. Ancak bulgularımızın tersine Giovacchino vd. (2002) ve Ranalli vd. (2003) yoğurma süresi arttıkça peroksit değerinde azalma olduğunu saptamışlardır. Olgunluk ve yoğurma koşulları bakımından peroksit değerlerindeki bulgularımızla olan farklılıkların zeytin çeşidi, olgunluk derecesi, zeytinyağı işleme ve yoğurma şartlarının farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.3. Deneysel tasarım koşullarına göre elde edilen Memecik zeytinyağlarının peroksit değerlerinin olgunluk dönemlerine bağlı değişimi

Oksidasyona dayanıklılığın ölçütü olarak bilenen K_{232} ve K_{270} özgül absorbans değerleri, birincil oksidasyon ürünlerinin göstergesi olan konjuge dien bileşikleri 232 nm dalga boyunda, ikincil oksidasyon ürünlerinin ve yağın saflığının göstergesi olan konjuge trien bileşenleri ise 270 nm dalga boyunda spektroskopik olarak tespit edilirler. Memecik zeytinyağlarının farklı olgunluk dönemleri ve yoğurma koşullarına bağlı ortalama K_{232} ve K_{270} değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

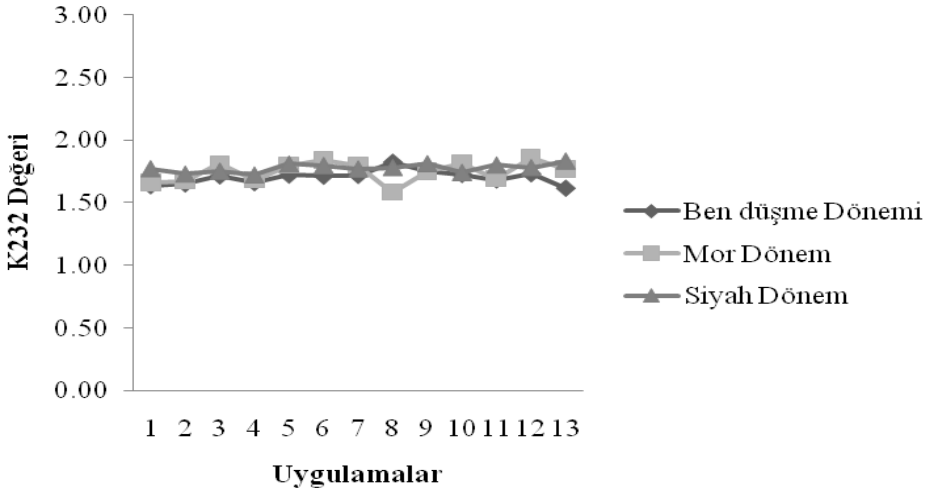
Çizelge 4.4. K_{232} ve K_{270} değerlerinin olgunluk dönemi ve yoğurma koşullarına bağlı değişimi

Deney No[a]	K_{232}			K_{270}		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
1	1.64	1.66	1.77	0.11	0.13	0.12
2	1.65	1.67	1.73	0.18	0.14	0.11
3	1.71	1.81	1.75	0.13	0.14	0.13
4	1.66	1.68	1.72	0.13	0.12	0.11
5	1.72	1.80	1.81	0.13	0.13	0.13
6	1.71	1.84	1.80	0.15	0.15	0.13
7	1.72	1.80	1.77	0.16	0.13	0.13
8	1.82	1.58	1.78	0.15	0.17	0.13
9	1.75	1.75	1.81	0.13	0.13	0.12
10	1.72	1.81	1.74	0.16	0.17	0.12
11	1.68	1.69	1.80	0.19	0.12	0.13
12	1.73	1.86	1.78	0.16	0.14	0.14
13	1.62	1.77	1.83	0.13	0.13	0.12

a, rastgele seçilmiş

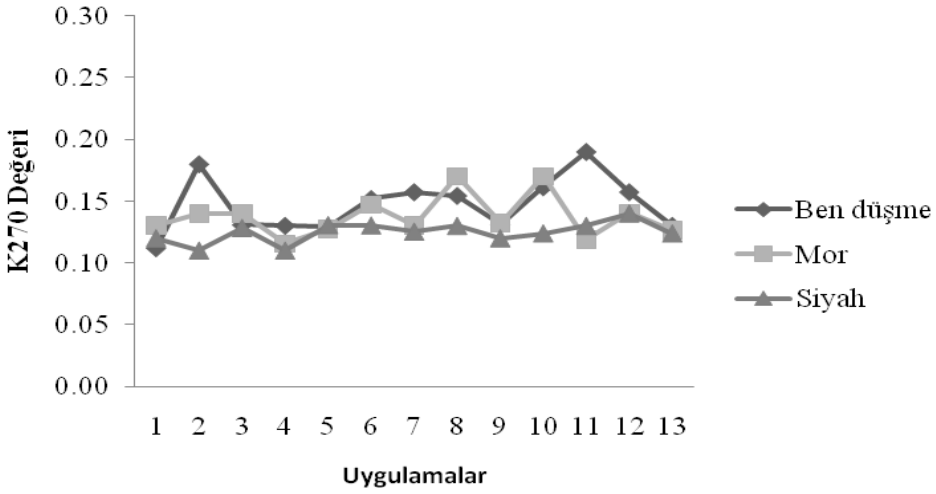
Yağların birincil oksidasyon ürünlerinden olan hidroperoksit ve konjuge dienlerin belirlenmesinde kalite parametresi olarak kullanılan UV özgül absorbans değerlerinden K_{232} değeri, ben düşme, mor ve siyah dönemlerde sırasıyla 1.62-1.82, 1.58-1.86 ve 1.72-1.83 arasında değiştiği saptanmıştır. Zeytinyağı ikincil oksidasyon ürünlerinden karbonilik bileşikler ile konjugetrienlerin göstergesi ve saflık kriteri olan K_{270} değeri ise ben düşme döneminde 0.11-0.19, mor dönemde 0.12-0.17 ve siyah dönemde 0.11-0.14 arasında değiştiği gözlenmiştir. Yağların naturel sızma sınıfında yer alabilmesi için, Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen K_{232} değerinin 2.50' dan K_{270} değerinin ise 0.22'den küçük olması gereken sınır değerler göz önüne alındığında, farklı olgunluklarda ve yoğurma koşullarında elde edilen yağlarımız K_{232} ve K_{270} değerleri bakımından natürel sızma zeytinyağı kategorisinde yer almıştır.

Memecik zeytinyağlarının K_{232} ve K_{270} değerlerinin olgunluğa bağlı değişimi ise sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Deneysel tasarım koşullarına göre elde edilen Memecik zeytinyağlarının K_{232} değerlerinin olgunluk dönemlerine bağlı değişimi

Şekil 4.4 incelendiğinde K_{232} değerlerinin olgunlaşmanın ilerlemesiyle arttığı görülmektedir. Garcia vd. (1996), Guiterrez vd. (1999b) ve Salvador vd. (2001) bulgularımızla benzer şekilde K_{232} değerinin olgunluk arttıkça arttığını; Gutierrez vd. (1999) ve Aşık (2011) ise farklı olarak K_{232} değerinin olgunlukla değişmediğini veya azaldığı bildirmişlerdir. K_{232} değeri yoğurma sıcaklık ve süresinden az etkilenmiş olup, bulgularımızla benzer şekilde Ranalli vd. (2001), Giovacchino vd. (2002) ve Espinola vd. (2011) de yoğurma süresi arttıkça K_{232} değerinin az miktarda arttığını ve bu artışın uygulamalar arasında istatistiki olarak önemli bir farklılık yaratmadığını tespit etmişlerdir.



Şekil 4.5. Deneysel tasarım koşullarına göre elde edilen Memecik zeytinyağlarının K_{270} değerlerinin olgunluk dönemlerine bağlı değişimi

Şekil 4.5 incelendiğinde olgunluk derecesi arttıkça K_{270} değerinin azaldığı görülmektedir. Bulgularımızla benzer şekilde Garcia vd. (1996), Gutierrez vd. (1999), Salvador vd. (2001) ve Aşık (2011) da K_{232} değerinin olgunlukla azaldığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda yoğurma sıcaklık ve süresindeki artış ben düşme ve mor dönem zeytinyağlarının K_{270} değerlerini artırırken, siyah dönemde K_{270} değeri sıcaklık ve süreden çok fazla etkilenmemiştir. Bulgularımızla benzer şekilde Ranalli vd. (2001) UV özgül absorbans değerlerinden K_{270} değerininde, yoğurma sıcaklığının artışı ile tüm çeşitlerde arttığını, Giovacchino vd. (2002) ise yoğurma süresi arttıkça K_{270} değerinin değişmediğini saptamışlardır.

4.3. Zeytinyağı Toplam Fenolik Madde, Ortodifenol Miktarlarının Ve Serbest Radikalleri Yakalama Aktivitesinin Ekstraksiyon Modellemesi

Çizelge 4.5. Farklı olgunluk dönemlerinde toplam fenolik madde (mg GAE/kg yağ) ve ortodifenol miktarlarının (mg GAE/kg yağ) yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri

Deney No[a]	Toplam Fenolik Madde			Ortodifenol		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
1	152.20	158.46	173.98	139.73	89.35	103.92
2	115.90	163.96	86.11	114.94	99.83	85.24
3	191.50	325.92	137.68	149.54	134.22	76.06
4	118.90	252.08	171.97	97.29	98.24	89.20
5	188.50	308.40	160.46	111.15	153.76	90.64
6	202.01	318.16	156.20	115.37	154.88	84.53
7	207.52	338.94	164.46	130.95	128.88	88.26
8	169.22	139.18	115.65	128.89	106.85	81.97
9	113.40	204.27	153.70	103.49	97.81	66.74
10	128.42	211.52	149.69	85.96	92.79	72.25
11	186.74	222.54	186.74	76.64	94.80	112.47
12	224.29	316.41	184.74	128.19	119.67	92.67
13	191.50	276.11	199.01	80.17	99.19	98.13

Çizelge 4.5 incelendiğinde, toplam fenolik madde miktarlarının 1 kg yağda ben düşme döneminde 113.40-224.29 mg GAE, mor dönemde 139.18-338.94 mg GAE ve siyah dönemde 86.11-199.01 mg GAE arasında değiştiği görülmektedir. Ortodifenol miktarları (mg GAE/kg yağ) ise ben düşme, mor ve siyah dönemlerde sırasıyla 76.64-149.54, 89.35-154.88 ve 66.74-112.47 arasında olduğu tespit edilmiştir. Zeytinyağında bulunan, toplam fenolik madde ve ortodifenol miktarlarının en yüksek değerleri mor dönemde, en düşük değerleri ise siyah dönemde saptanmıştır. Bulgularımız ile benzer şekilde, ülkemiz çeşitleri olan Memecik, Gemlik, Ayvalık, Domat, Uslu zeytin meyveleri ile yapılan çalışmalarda, genel olarak olgunluk derecesinin artmasıyla toplam fenolik madde ve ortodifenol miktarının azaldığı bildirilmiştir (Nergiz ve Ünal, 1989; Ocakoğlu, 2008; Kaya 2009; Bayrak vd., 2010). Yabancı zeytin çeşitlerden (Picual, Hojiblanca, Cornicabra, Chemlali, Chetoui) yapılan çalışmalarda ise, yine bulgularımıza benzer olarak olgunluk derecesinin artmasıyla toplam fenolik madde miktarı ve ortodifenol madde miktarının azalmıştır (Ranalli vd., 2001; Bonoli vd., 2004; Rotondi vd., 2004; Beltran vd., 2005; Goamez-Rico vd.,2006; Yousseff vd., 2010).

Çalışmada farklı olgunluklarda elde edilen zeytinyağlarının toplam fenolik madde ve ortodifenol miktarları yoğurma koşullarına bağlı olarak modellenmiştir. Modelleme sonucu gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı olgunluk dönemlerinde toplam fenolik madde ve ortodifenol miktarlarının (mg GAE/kg yağ) yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları[a]	Toplam Fenolik Madde			Ortodifenol		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
β0	-247.516^{ns}	-754.635^{**}	68.681^{***}	-291.385^{*}	-277.035^{*}	231.195^{***}
β1	19.991^{**}	44.645^{***}	9.5911^{**}	8.382^{ns}	12.719^{*}	-3.306^{ns}
β2	5.742^{ns}	16.544^{**}	-0.2248^{**}	10.833^{**}	8.444^{**}	-3.068^{***}
β11	-0.318^{**}	-0.710^{***}	-0.1069^{ns}	-0.043^{ns}	-0.188^{**}	0.018^{ns}
β22	-0.106^{*}	-0.209^{***}	0.020^{ns}	-0.086^{**}	-0.098^{**}	0.007^{ns}
β12	0.062^{ns}	0.040^{ns}	-0.091^{ns}	-0.086^{ns}	0.012^{ns}	0.045^{ns}
Model	**	***	**	*	*	*
R^2	86.45	93.59	85.41	80.21	82.75	81.45

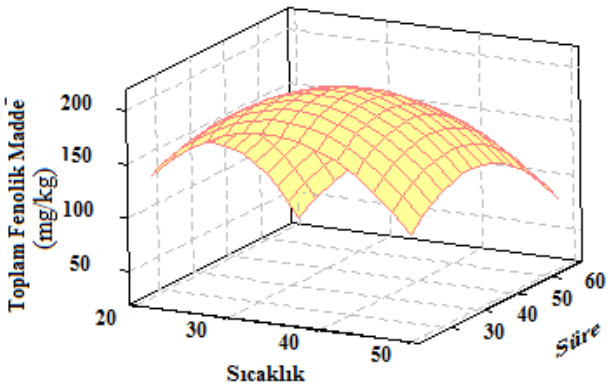
[a], β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns}, İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); *, İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); **, İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); ***, İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Yanıt yüzey yöntemine göre elde edilen modellerde bağımsız değişkenlerden, toplam fenolik madde üzerine sıcaklığın etkisi ben düşme ve siyah döneminde % 99 seviyesinde, mor dönemde % 99.9 seviyesinde önemli olduğu saptanmıştır. Ortodifenol üzerine sıcaklığın etkisi ise sadece mor dönemde % 95 seviyesinde önemli olup, diğer dönemlerde önemsiz bulunmuştur (Çizelge 4.6). Model içerisinde sıcaklığın ikinci dereceden değişkeni ise yine toplam fenolik maddede ben düşme ve mor dönemlerinde sırasıyla % 99 ve % 99.9 seviyesinde önemli, ortodifenolde ise sadece mor döneminde % 99 seviyesinde önemli tespit edilmiştir. Süre ise toplam fenolik maddede mor ve siyah dönemde önemli ($p \leq 0.01$), ben düşme döneminde önemsiz bulunmuştur. Ortodifenolde sürenin etkisi, ben düşme, mor ve siyah dönemlerde önemlidir ($p \leq 0.01$). Modellerin süreye bağlı ikinci dereceden terimleri ise toplam fenolik maddede ben düşme dönemde % 95 seviyesinde, mor dönemde % 99.9 seviyesinde önemli iken, ortodifenolde ben düşme ve mor dönemlerde % 99 seviyesinde önemlidir. Sıcaklık ve süre etkileşimleri ise her iki bileşen için de tüm dönemlerde istatistiki olarak önemsizdir. Modellerin performansları

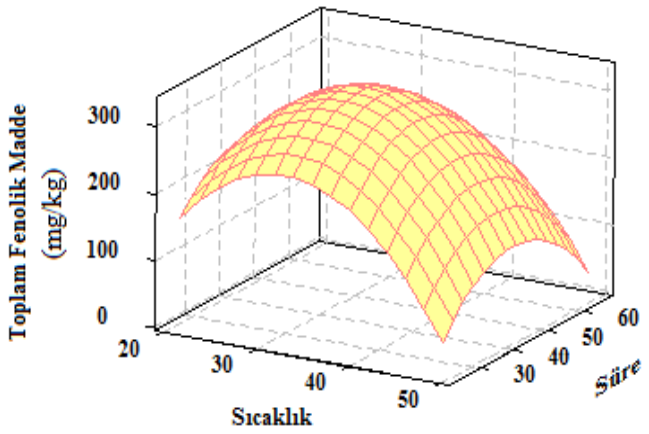
değerlendirildiğinde ise toplam fenolik madde ve ortodifenol miktalarının yoğurma koşullarına bağlı tahmininde modelimizin başarı ile çalıştığı görülmektedir (R^2 >0.80).

Ben düşme ve mor olgunluk dönemlerinde yoğurma koşullarının toplam fenolik madde üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 30-40 ºC'a kadar toplam fenolik madde miktarını artırdığı, daha yüksek sıcaklıklarda bu bileşen miktarında azalışa sebep olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.6, Şekil 4.7). Yoğurma parametrelerinden sürenin etkisi ise; toplam fenolik madde miktarının 40-50 dak arasında yüksek olduğu, süre uzadıkca toplam fenolik madde miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Siyah olgunluk döneminde ise yoğurma sıcaklığı ve süresinin yağın toplam fenolik içeriği üzerindeki etkileri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Kısa süreli yoğurma işlemlerinde sıcaklık değişiminin belirgin bir etkisi görülmezken, uzun yoğurma işlemlerinde sıcaklık artışıyla birlikte toplam fenolik içeriğinde bir azalış tespit edilmiştir. Benzer şekilde yoğurma sıcaklığının en düşük olduğu durumda sürenin toplam fenolik içeriği üzerinde bir etkisi saptanmazken, sıcaklık artışıyla birlikte olumsuz süre etkisi ortaya çıkmıştır.

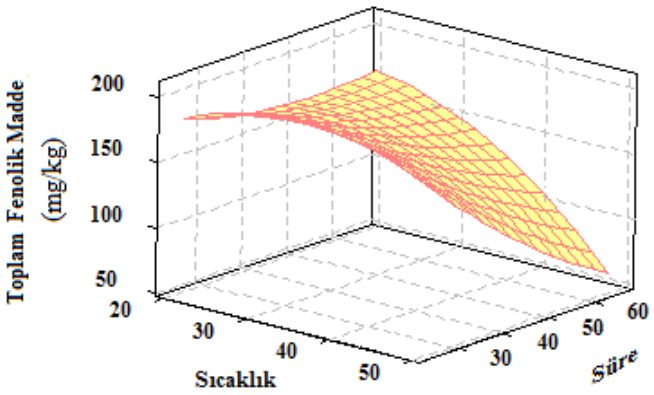
Bulgularımızı tartışmak için yoğurma süresi ile ilgili herhangi bir optimizasyon çalışması olmamakla birlikte, Ranalli vd. (2003) sabit bir sıcaklıkta ve farklı sürelerde yoğrularak elde edilen zeytinyağlarının toplam fenolik madde miktarı üzerine sürenin ters orantılı ve olumsuz özellik gösterdiğini bildirmişlerdir. Aynı şekilde Giovacchino (2002), Stefanoudaki vd. (2011), Yousseff vd. (2013), Jimenez vd. (2014) yapmış oldukları çalışmalarda süre artışının, toplam fenolik madde miktarında azalmaya neden olduğu bildirilmiştir. Bulgular arası farklılıkların, çeşit, lokasyon, yetişme şartları, iklim, proses ve olgunluk derecesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yine bulgularımızı tartışmak için yoğurma sıcaklığı ile ilgili herhangi bir optimizasyon çalışması mevcut olmayıp, Ranalli vd. (2001) ve Garcia vd. (2009)' nin süreyi sabit tutup farklı yoğurma sıcaklıklarında elde edilen yağların toplam fenolik madde miktarı üzerine sıcaklığın etkisinin belirlendiği çalışmalarında ise, yoğurma sıcaklığı arttıkça toplam fenolik madde miktarları artış göstermiştir.



Şekil 4.6. Ben düşme döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin toplam fenolik madde (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi



Şekil 4.7. Mor döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin toplam fenolik madde (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi

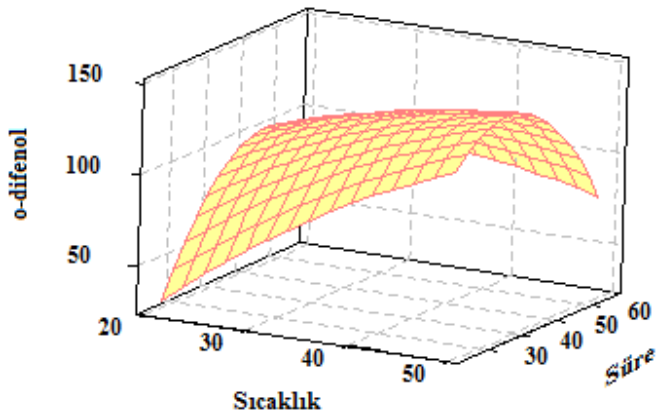


Şekil 4.8.Siyah döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin toplam fenolik madde (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi

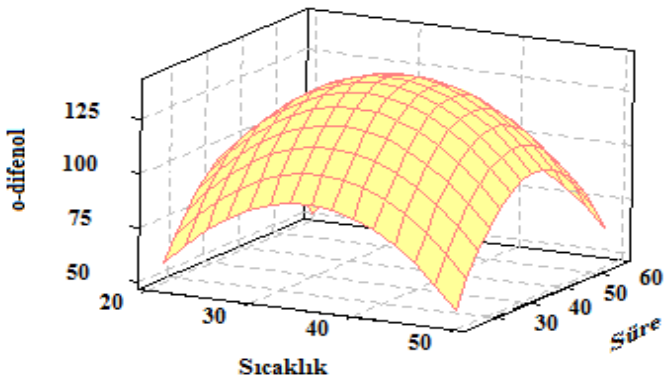
Yoğurma koşullarının farklı olgunluk dönemlerinde üretilen zeytinyağlarının ortodifenol miktarları üzerine etkileri ise Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de gösterilmiştir. Ben düşme olgunluk dönemlerinde yoğurma koşullarının ortodifenol üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklık artışının ortodifenol miktarını artırdığı, yoğurma parametrelerinden süre, 40-50 dk. arasında ortodifenol miktarının yüksek olduğu, daha üzeri sürelerde ise ortodifenol miktarının azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.9). Şekil 4.10. incelendiğinde ise, mor olgunluk dönemlerinde yoğurma koşullarının ortodifenol üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 30-40 ºC'e kadar olan artışının ortodifenol miktarını artırdığı, daha yüksek sıcaklıklarda ortodifenol miktarını düşürdüğü görülmektedir. Bağımsız değişken olan sürenin ortodifenol miktarına etkisi ise, 40 dk.'ya kadar ortodifenol miktarını arttırmış, daha uzun süreler ise ortodifenol miktarını azaltmıştır (Şekil 4.10). Siyah olgunluk dönemine ait zeytinyağlarında, düşük sıcaklıkta süre artışıyla ortodifenol miktarının azaldığı, yüksek sıcaklıkta iste ortodifenol miktarının süre ile değişmediği görülmüştür (Şekil 4.11).

Bulgularımızı tartışmak için yoğurma süresi ve yoğurma sıcaklığı ile ilgili herhangi bir optimizasyon çalışması olmamakla birlikte, Ranalli vd. (2003) ve Garcia vd. (2009) sabit bir sıcaklıkta ve farklı sürelerde yoğrularak elde edilen zeytinyağlarının ortodifenol miktarı üzerine sürenin ters orantılı ve olumsuz özellik gösterdiğini bildirmişlerdir. Ranalli vd. (2001) ve Garcia vd. (2009)' nin süreyi sabit tutup farklı yoğurma sıcaklıklarında elde edilen yağların ortodifenol miktarı üzerine sıcaklığın

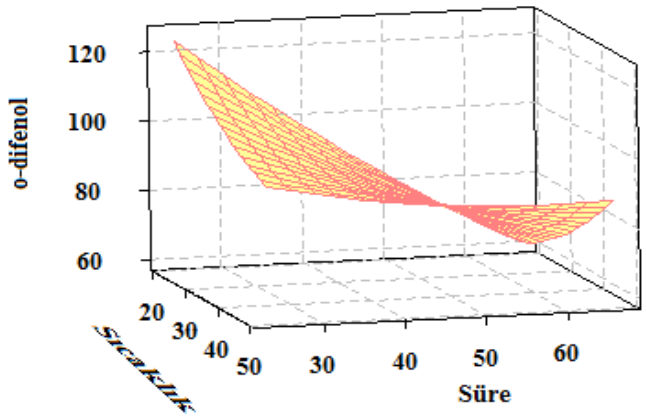
etkisinin belirlendiği çalışmalarında ise, yoğurma sıcaklığı arttıkça ortodifenol miktarları artış göstermiştir.



Şekil 4.9. Ben düşme döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin ortodifenol miktarı (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi



Şekil 4.10. Mor döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin ortodifenol miktarı (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi



Şekil 4.11. Siyah döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin ortodifenol miktarı (mg GAE/kg yağ) üzerine etkisi

Farklı olgunluk dönemlerinde serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (%) yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Çizelge incelendiğinde, Serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (DPPH) ben düşme döneminde % 42.49-71.34, mor dönemde % 57.14-90.10 ve siyah dönemde % 56.69-73.54 arasında değiştiği görülmektedir. Serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (%), zeytinyağında olgunluk dönemlerine göre değişimi incelendiğinde ise, uygulamalar arası farklılıklar gözlensede en yüksek değerler mor dönemde, en düşük değerler ise siyah dönemde belirlenmiştir. Bulgularımız ile benzer şekilde, ülkemiz çeşitlerinden Memecik ve Edremit çeşitlerinda toplam 12 örneğin çalışıldığı bir çalışmada, serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (%) 38.55-88.40 arasında değiştiği bildirilmiştir (Karakuş, 2008).

Çizelge 4.7. Farklı olgunluk dönemlerinde serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (%) yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri

Deney No[a]	Serbest Radikalleri Yakalama Aktivitesi		
	Ben düşme	Mor	Siyah
1	48.79	69.28	73.54
2	45.00	68.87	62.53
3	60.89	90.10	56.69
4	42.49	75.76	57.42
5	59.47	89.94	58.92
6	65.81	89.79	59.01
7	63.30	89.97	63.12
8	58.15	57.14	57.28
9	47.60	63.58	57.64
10	45.87	71.52	57.14
11	49.02	70.61	61.94
12	71.34	89.97	63.67
13	58.51	89.40	72.20

[a] rastgele seçilmiş

Serbest radikalleri yakalama aktivitesini (DPPH) yoğurma koşullarına bağlı olarak farklı olgunluk dönemlerinde modellenmiştir (Çizelge 4.8). Yanıt yüzey yöntemine göre elde edilen modellerde bağımsız değişkenlerden sıcaklığın etkisi serbest radikalleri yakalama aktivitesi (DPPH) üzerinde ben düşme ve mor dönemlerinde önemli ($p \leq 0.01$, $p \leq 0.05$), siyah dönemde önemsiz olduğu saptanmıştır. Model içerisinde serbest radikalleri yakalama aktivitesi üzerine sürenin etkisi ben düşme ve siyah dönemde önemli bulunurken ($p \leq 0.05$), sürenin ve sıcaklığın ikinci dereceden değişkenlerinin etkisi ise ben düşme ve mor dönemde önemli tespit edilmiştir. Model performansları değerlendirildiğinde ise serbest radikalleri yakalama aktivitelerinin (DPPH) yoğurma koşullarına bağlı tahmininde modelimizin başarı ile çalıştığı görülmektedir ($R^2 > 0.75$).

Çizelge 4.8. Farklı olgunluk dönemlerinde serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (%) yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

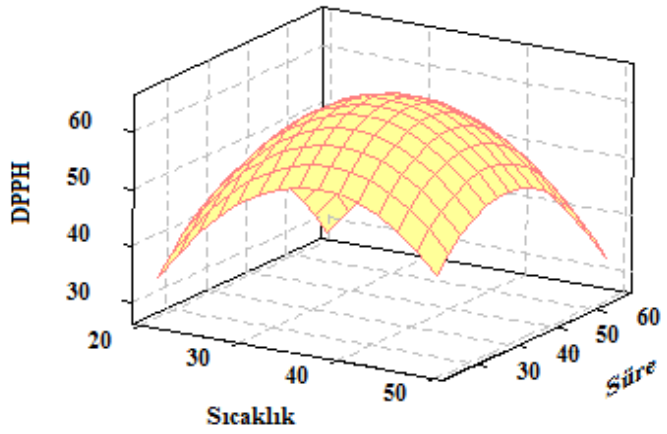
Model Katsayıları[a]	Serbest Radikalleri Yakalama Aktivitesi		
	Ben düşme	Mor	Siyah
β0	-99.906^{ns}	-85.759^{ns}	66.453***
β1	5.902**	8.384*	1.226^{ns}
β2	2.707*	1.779^{ns}	-1.082**
β11	-0.078**	-0.131***	-0.007^{ns}
β22	-0.031*	-0.027*	0.013^{ns}
β12	-0.004^{ns}	0.011^{ns}	-0.011^{ns}
Model	*	**	*
R^2	78.75	87.83	75.27

[a], β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns}, İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); *, İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); **, İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); ***, İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

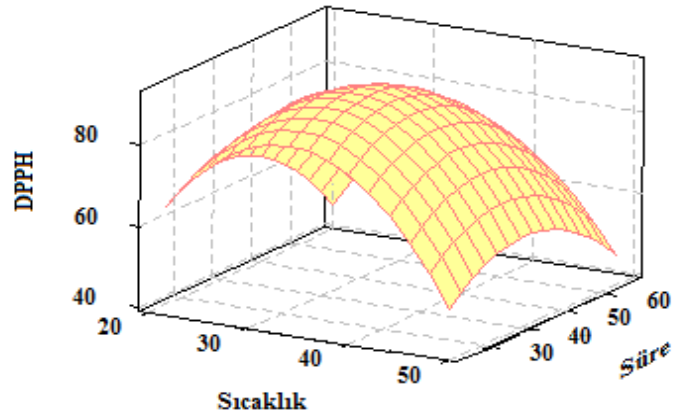
Yoğurma koşullarının farklı olgunluk dönemlerinde üretilen zeytinyağlarının serbest radikalleri yakalama aktivitesi (DPPH) üzerine etkileri Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'te gösterilmiştir. Ben düşme ve mor olgunluk dönemlerinde yoğurma koşullarının serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%) üzerine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 30-40 ºC'ye kadar artışının serbest radikalleri yakalama aktivitesini (DPPH) artırdığı, daha yüksek sıcaklıklarda azalmaya sebep olduğu görülmektedir. Yoğurma parametrelerinden süre, 30-40 dk arasında serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (DPPH) yüksek olduğu, daha üzeri sürelerde ise serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (DPPH) azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.12, Şekil 4.13). Şekil 4.14 siyah olgunluk dönemindeki zeytinlerden elde edilen yağların antioksidan aktivitelerinin (DPPH) yoğurma koşullarına bağlı değişimini göstermektedir. Yoğurma işleminin bu dönemdeki zeytinlerde uzun tutulmasının sıcaklıktan bağımsız olarak elde edilen yağın antioksidan aktivite potansiyelini olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Öte yandan sıcaklığın etkisi incelendiğinde özellikle kısa süreli yoğurma işlemlerinde sıcaklık artışının DPPH aktivitesini artırdığı, ancak yoğurma süresinin uzaması ile bu etkinin kaybolduğu belirgin bir değişiminin gözlenmediği anlaşılmaktadır (Şekil 4.14).

Bulgularımızı tartışmak için yoğurma ve sıcaklık ve süresinin zeytinyağı serbest radikalleri yakalama aktivitesi üzerine etkisinin araştırıldığı herhangi bir modelleme

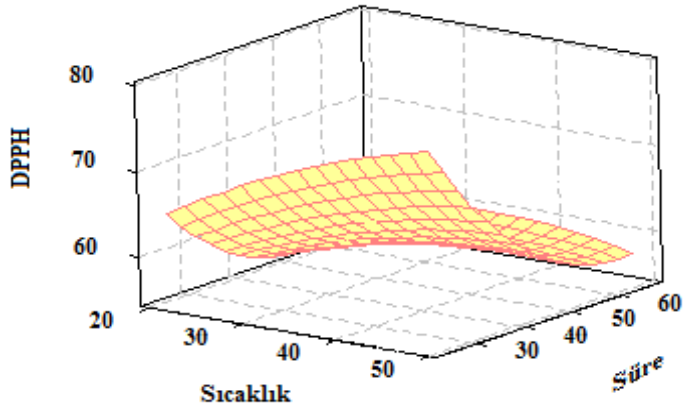
çalışması mevcut değildir. Ancak Garcia vd. (2009), yoğurma süre (15, 30, 45, 60, 75 dak) ve sıcaklıklarını (20 ºC, 28 ºC, 40 ºC) araştırdıkları çalışmalarında, sabit yoğurma sürelerinde (45 ve 60 dak); yoğurma sıcaklığının artması ile serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%) artış göstermiştir. Sabit sıcaklıkta (28 ºC) ise farklı yoğurma süreleri (15, 45, 30, 60, 75 dak) uygulandığında, serbest radikalleri yakalama aktivitesinin yoğurma süresi arttıkça azaldığı (15 dak>30 dak>60 dak>45 dak>75 dak) bulunmuştur (Garcia vd., 2009).



Şekil 4.12. Ben düşme döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin serbest radikalleri yakalama aktivitesi (DPPH, %) üzerine etkisi



Şekil 4.13. Mor döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%) üzerine etkisi



Şekil 4.14. Siyah döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin serbest radikalleri yakalama aktivitesi (%) üzerine etkisi

4.4 Zeytinyağı Fenolik Bileşenlerinin Optimizasyonu

Zeytinyağı fenolik bileleşenleri; yapılan araştırmalarda başlıca (majör) bileşenler hidroksitirozol ve tirozol olarak, diğer bileşenler ise 4-asetoksi-etil-1,2-dihidroksibenzen, 1-asetoksipinorezinol, apigenin, kafeik asit, o-kumarik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, gallik asit, homovanilik asit, p-hidroksibenzoik asit, luteolin, oleuropein, pinorezinol, protokatesik asit, sinapik asit, şirincik asit, vanilik asit ve vanilin olarak bildirilmiştir (Boskou 1996, Ocakoğlu 2008, Bayrak 2010, İlyasoğlu ve Özçelik, 2011, Dağdelen vd. 2013).

Zeytinyağlarının farklı olgunluklardaki (ben düşme, mor ve siyah) başlıca bileşenleri olan hidroksitirozol ve tirozol bileşenlerinin yoğurma koşullarına bağlı değişimi Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Farklı olgunluk dönemlerinde hidroksitirozol (mg/kg yağ) ve tirozol (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri

Deney No[a]	Tirozol			Hidroksitirozol		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
1	15.45	20.71	9.67	10.40	20.58	10.16
2	27.27	20.38	16.82	14.07	17.66	15.39
3	30.94	37.32	17.02	18.97	37.56	13.13
4	14.33	46.48	17.72	7.26	37.95	13.83
5	30.20	38.91	20.48	18.38	39.04	15.23
6	33.17	39.88	14.79	20.74	38.90	11.60
7	27.81	40.49	21.69	17.70	40.52	15.81
8	21.18	14.06	9.48	14.13	12.29	10.37
9	12.68	14.80	19.66	6.95	11.41	13.58
10	14.27	21.53	15.65	7.47	17.40	12.33
11	18.71	16.23	19.47	10.27	14.28	15.94
12	31.69	42.44	19.26	19.56	40.23	14.65
13	46.80	37.17	26.76	27.97	37.25	24.18

[a] rastgele seçilmiş

Ben düşme, mor ve siyah dönemlerde tirozol miktarlarının (mg/kg yağ) sırasıyla 12.68-46.80, 14.06-46.48, ve 9.48-26.76 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.9). Hidroksitirozol miktarlarının ise 1 kg yağda ben düşme döneminde 6.95-27.97 mg, mor dönemde 11.41-40.52 mg ve siyah dönemde 10.16-24.18 mg arasında olduğu bulunmuştur. (Çizelge 4.9). Zeytinyağında bulunan tirozol ve hidroksitirozol bileşenlerinin, olgunluk derecesine göre değişimi incelendiğinde genel olarak, en yüksek miktarlara mor dönemde ulaştığı, en düşük miktarların ise siyah dönemde tespit edildiği görülmektedir. Bulgularımız ile benzer şekilde, ülkemiz çeşitlerinden Ayvalık, Gemlik, Memecik, Domat, Edremit zeytinyağlarında tirozol ve hidroksitirozol başlıca fenolik bileşenler olarak tespit edilmiştir (Ocakoğlu, 2008; Bayrak vd., 2010; İlyasoğlu ve Özçelik, 2011; Dağdelen 2013). Yine bulgularımızla destekler şekilde, ülkemiz zeytin çeşitlerinde olguluk derecesinin artmasıyla tirozol miktarının azaldığı bildirilmiştir (Ocakoğlu, 2008; Dağdelen vd., 2013; Yorulmaz, 2013). Hidroksitirozol miktarının ise olgunlukla değişimi incelendiğinde, olgunluk artışıyla arttığı (Yorulmaz, 2013) ve azaldığı (Dağdelen vd., 2013) çalışmalar mevcuttur. Diğer yabancı çeşitlerde yapılan çalışmalarda ise, olgunluk derecesi arttıkça zeytinyağında tirozol ve hidroksitirozol miktarının azaldığı belirlenmiştir (Bonoli vd., 2004; Goamez-Rico vd., 2006; Cioffi vd., 2010; Youssef vd., 2010). Olgunluk ve yoğurma koşulları bakımından tirozol ve hidroksitirozol bileşenlerinin

miktarlarının bulgularımızla olan farklılıkları zeytin çeşidi, olgunluk derecesi ve yoğurma şartlarının farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çalışmada tirozol ve hidroksitirozol miktarları yoğurma koşullarına bağlı olarak farklı olgunluk dönemlerinde modellenmiştir (Çizelge 4.10). Tirozol miktarı üzerine yoğurma şartlarından sıcaklığın ikinci dereceden değişkeni sadece ben düşme döneminde istatistiki olarak % 95 seviyesinde önemli bulunurken diğer değişkenler önemsizdir. Hidroksitirazol miktarına ise ben düşme döneminde sıcaklık ve sıcaklığın ikinci dereceden değişkeni ile mor dönemde sıcaklık ve sürenin ikinci derceden değişkenlerinin etkisi istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p \leq 0.05$). Çizelge 4.10 incelendiğinde, tüm dönemlerde ve her iki fenolik bileşik içinde model performanslarının önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($p \geq 0.05$).

Tartışma için hidroksitirozol ve tirozol ektraksiyonunun modellendiği bir çalışmaya rastlanmamış olup, farklı yoğurma koşullarının (süre, sıcaklık) yağa geçen tirozol ve hidroksitirozol miktarı üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda; bazı araştırıcılar sıcaklık artışı ile hidroksitirozol ve tirozol miktarının arttığını bulurken (Ranalli vd., 2001; Ranalli vd., 2003; Kalua vd., 2006), Goamez-Rico vd. (2009) ise sıcaklık artışının hidroksitirozol ve tirozol miktarında azalmaya sebep olduğunu bildirmiştir. Yoğurma süresinin bu bileşenler üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda ise, Ranalli vd., (2003) tirozol ve hidroksitirozol miktarlarının süre artışı ile azaldığını, Goamez-Rico vd. (2009) süre artışı ile hidroksitirozol miktarında artış tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.10. Farklı olgunluk dönemlerinde hidroksitirozol (mg/kg yağ) ve tirozol (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları[a]	Tirozol			Hidroksitirozol		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
β0	-26.970^{ns}	-100.67^{ns}	26.00^{ns}	-36.71^{ns}	-132.31^{ns}	42.24^{ns}
β1	4.456^{ns}	4.864^{ns}	1.115^{ns}	3.279*	6.438^{ns}	0.261^{ns}
β2	-0.769^{ns}	3.007^{ns}	-0.888^{ns}	0.002^{ns}	3.131^{ns}	-1.252^{ns}
β11	-0.079*	-0.077^{ns}	-0.028^{ns}	-0.0513*	-0.096*	-0.013^{ns}
β22	-0.007^{ns}	-0.036^{ns}	0.005^{ns}	-0.007^{ns}	-0.038*	0.008^{ns}
β12	0.030^{ns}	0.002^{ns}	0.012^{ns}	0.012^{ns}	-0.000^{ns}	0.013^{ns}
Model	ns	ns	ns	ns	ns	ns
R^2	65.10	57.86	62.03	70.50	68.13	57.54

[a], β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns}, İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); *, İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); **, İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); ***, İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Vanilik asit (mg/kg yağ) ve vanilin (mg/kg yağ) miktarlarının ben düşme, mor ve siyah dönemlerinde görülen farklılıkları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Vanilik asit miktarının sırasıyla 0.40-0.66, 0.07-0.25 ve 0.05-0.17 arasında değiştiği görülmektedir. Vanilin miktarı (mg/kg yağ) ise ben düşme döneminde 0.18-0.37, mor dönemde 0.13-0.32 ve siyah dönemde 0.10-0.26 arasında olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.11). Zeytinyağı vanilik asit (mg/kg yağ) miktarının olgunluk dönemlerine göre değişimi incelendiğinde, en yüksek değerler ben düşme döneminde tespit edilmiş olup, en düşük değerlerin siyah dönemde olduğu belirlenmiştir. Ben düşme döneminde en yüksek olan vanilik asit miktarında olgunluğun artması ile birlikte azalma meydana geldiği görülmüştür. Ülkemiz çeşitlerinden olan Memecik, Domat, Erkence, Nizip-Yağlık, Gemlik ve Ayvalık zeytin çeşitlerinden yapılan çalışmalarda, bulgularımızla benzer olarak olgunluk derecesinin artmasıyla vanilik asit mikarında azalma meydana geldiği saptanmıştır (Ocakoğlu, 2008; Bayrak, 2010; Dağdelen vd., 2013). Vanilin miktarında ise, yine bulgularımızla benzer olarak, Dağdelen vd. (2013), olgunluk derecesinin artışıyla Domat ve Gemlik çeşitlerinde azalma meydana geldiğini bildirmişlerdir. Bulgularımızdan farklı olarak Ayvalık çeşidinde ise vanilin miktarında olgunlaşmanın artmasıyla artış olduğunu saptamışlardır.Olgunluk bakımından vanilik asit ve vanilin değerlerininin bulgularımızla olan farklılıklarının

zeytin çeşidi, olgunluk derecesi, lokasyon ve yoğurma şartlarının farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. Farklı olgunluk dönemlerinde vanilik asit (mg/kg yağ) ve vanilin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri

Deney No[a]	Vanilik Asit			Vanilin		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
1	0.40	0.11	0.09	0.28	0.21	0.20
2	0.63	0.14	0.15	0.36	0.27	0.26
3	0.66	0.13	0.06	0.26	0.19	0.13
4	0.45	0.25	0.13	0.36	0.14	0.11
5	0.66	0.13	0.08	0.26	0.19	0.14
6	0.65	0.13	0.06	0.27	0.19	0.13
7	0.62	0.13	0.09	0.26	0.18	0.15
8	0.64	0.09	0.05	0.37	0.32	0.17
9	0.45	0.07	0.11	0.21	0.12	0.11
10	0.46	0.14	0.10	0.25	0.21	0.15
11	0.53	0.14	0.09	0.18	0.13	0.10
12	0.66	0.12	0.06	0.27	0.18	0.13
13	0.65	0.14	0.17	0.22	0.16	0.13

[a] rastgele seçilmiş

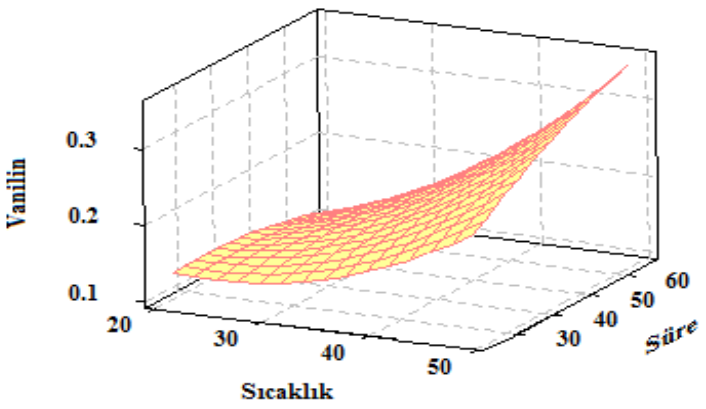
Farklı olgunluk dönemlerine ait Memecik çeşidinden elde edilen zeytinyağlarında, yoğurma koşullarına bağlı olarak yağa geçen vanilik asit (mg/kg yağ) ve vanilin (mg/kg yağ) miktarlarına ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Vanilik asit model parametreleri açısından değerlendirildiğinde, ben düşme dönemde sıcaklık X sıcaklık etkileşimi, siyah olgunluk döneminde ise süre ile süre X süre etkileşimi önemli bulunmuştur ($p \leq 0.05$). Vanilin bileşeni incelendiğinde ise ben düşme dönemde sıcaklık X sıcaklık etkileşimi önemli (% 95), mor dönemde sıcaklık, sıcaklık X sıcaklık etkileşimi ve sıcaklık X süre etkileşimi önemli (% 95), siyah dönemde ise sadece sıcaklık etkili (% 99) bulunmuştur. Model performansı açısından değerlendirdiğimizde vanilik asit için her üç dönemde önemsiz iken vanilin için mor ve siyah dönemde önemli bulunmuştur ($R^2 > 0.75$).

Çizelge 4.12. Farklı olgunluk dönemlerinde vanilik asit (mg/kg yağ) ve vanilin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

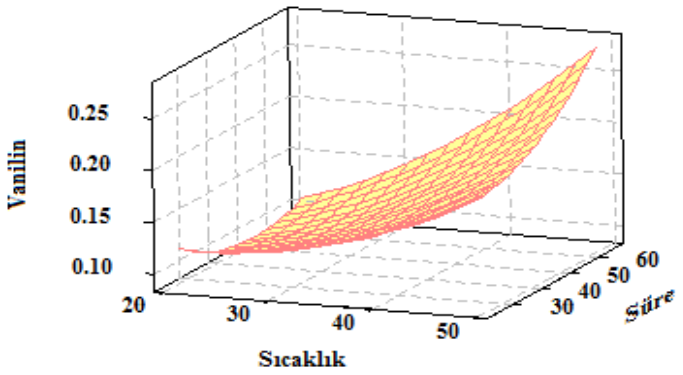
Model Katsayıları[a]	Vanilik Asit			Vanilin		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
β0	0.070^{ns}	0.596^{ns}	0.626^{*}	0.490^{ns}	0.264^{ns}	0.287^{***}
β1	0.025^{ns}	-0.018^{ns}	-0.011^{ns}	-0.029^{ns}	-0.011^{*}	-0.006^{**}
β2	0.004^{ns}	-0.005^{ns}	-0.015^{*}	0.008^{ns}	-0.001^{ns}	-0.006^{ns}
β11	-0.001^{*}	0.000^{ns}	0.000^{ns}	0.000^{*}	0.0001^{*}	0.000^{ns}
β22	-0.002^{ns}	-0.000^{ns}	0.0001^{*}	-0.000^{ns}	-0.000^{ns}	0.000^{ns}
β12	0.001^{ns}	0.000^{ns}	0.000^{ns}	0.000^{ns}	0.0001^{*}	0.000^{ns}
Model	ns	ns	ns	ns	***	*
R^2	71.28	39.75	52.96	72.74	96.00	75.32

[a], β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns}, İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); *, İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); **, İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); ***, İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Şekil 4.15 ve 4.16 incelendiğinde, mor ve siyah olgunluk dönemlerinde, sıcaklık ve süre artışının yağdaki vanilin miktarını arttırdığı, düşük sıcaklık ve sürenin vanilin miktarına etkisinin olmadığı görülmektedir. Karşılaştırma amacıyla yoğurma şartlarının vanilin ve vanilik asit üzerine etkisinin araştırıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 4.15. Mor döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin vanilin miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi



Şekil 4.16. Siyah döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin vanilin miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi

Farklı olgunluk dönemlerinde hasad edilen Memecik zeytin çeşide, p-kumarık asit ve ferulik ast miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak değişimleri bağlı gerçekleşen değişimler Çizelge 4.13'te verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, p-kumarik asit miktarlarının ben düşme döneminde 1 kg yağda 0.85-1.14 mg, mor dönemde 0.26-0.81 mg, ve siyah dönemde 0.16-0.42 mg arasında olduğu görülmektedir. Ferulik asit miktarlarının (mg/kg yağ) ise ben düşme, mor ve siyah dönemlerde sırasıyla 0.08-0.12, 0.02-0.06 ve 0.03-0.05 mg arasında değiştiği belirlenmiştir. Olgunluk dönemlerine göre zeytinyağı *p*-kumarik asit (mg/kg yağ) miktarının değişimi incelendiğinde, en yüksek değerler ben düşme dönemde, en düşük değerler ise siyah dönemde belirlenmiştir. Ferulik asit miktarı da *p*-kumarik asit ile benzer şekilde siyah dönemde en düşük, ben düşme döneminde ise en yüksek değerlerde tespit edilmiştir. Olgunluk derecesi arttıkça ferulik asit miktarında azalış gözlenmiştir Ülkemiz çeşitleri ile yapılan çalışmalarda bulgularımızla benzer şekilde Memecik, Erkence, Ayvalık, Gemlik çeşidi zeytinlerde olgunlaşmanın artmasıyla *p*-kumarik asit miktarının azaldığını,. Domat çeşidi zeytinde ise olgunlaşmanın artması ile *p*-kumarik asit miktarında artma meydana geldiğini bildirilmiştir (Ocakoğlu, 2008; Bayrak, 2010; Dağdelen vd., 2013). Yerli çeşitlerden elde edilen zeytinyağlarının ferulik asit bileşeninin ise olgunlukla birlikte azaldığı saptanmıştır (Ocakoğlu, 22008; Dağdelen vd., 2013). Olgunluk bakımından *p*-kumarik asit ve ferulik asit miktarlarının bulgularımızla olan farklılıklarının zeytin çeşidi, olgunluk derecesi, lokasyon ve yoğurma şartlarının farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.13. Farklı olgunluk dönemlerinde *p*-kumarik asit (mg/kg yağ) ve ferulik asit (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri

Deney No[a]	*p*-Kumarik Asit			Ferulik Asit		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
1	1.14	0.43	0.41	0.08	0.03	0.05
2	0.95	0.66	0.42	0.09	0.05	0.05
3	0.86	0.64	0.23	0.11	0.05	0.03
4	0.92	0.60	0.33	0.09	0.06	0.05
5	0.86	0.59	0.27	0.11	0.05	0.04
6	0.86	0.60	0.25	0.09	0.04	0.04
7	0.90	0.53	0.32	0.10	0.04	0.04
8	1.00	0.42	0.16	0.10	0.04	0.03
9	0.95	0.26	0.25	0.11	0.02	0.04
10	0.85	0.52	0.33	0.12	0.04	0.04
11	0.92	0.81	0.19	0.10	0.05	0.04
12	0.86	0.55	0.22	0.10	0.03	0.03
13	0.98	0.64	0.32	0.09	0.04	0.04

[a] rastgele seçilmiş

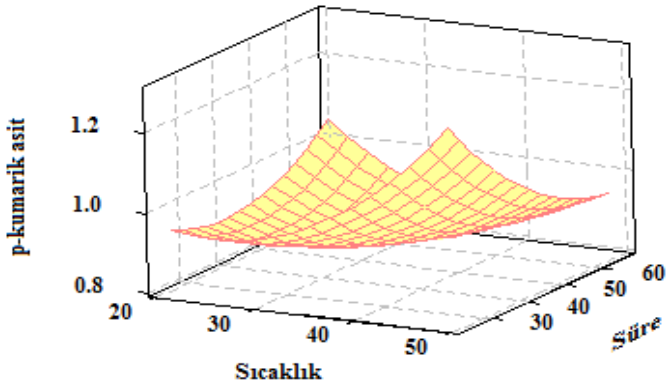
Çizelge 4.14'de farklı olgunluk dönemlerinde *p*-kumarik asit (mg/kg yağ) ve ferulik asit (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri verilmiştir. Çalışmada yoğurma koşullarına bağlı olarak farklı olgunluk dönemleri, *p*-kumarik asit ve ferulik asit miktarları için modellenmiştir. Yanıt yüzey yöntemine göre elde edilen modellerde p-kumarik asit bileşeni ben düşme dönemde sıcaklık X sıcaklık etkileşimi % 99 seviyesinde, süre X süre etkileşimi % 95 seviyesinde, sıcaklık X süre etkileşimi ise % 99 seviyesinde önemli bulunmuştur (Çizelge 4.14). Mor dönemde ise süre % 99 seviyesinde, sıcaklık X süre etkileşimi % 99 seviyesinde önemli tespit edilmiştir. Ferulik asit bileşeninde de, sadece mor dönem sıcaklık X süre etkileşimi önemli ($p \leq 0.05$) bulunmuştur. Model performansı değerlendirildiğinde ise ferulik asit için tüm olgunluk dönemlerinde model başarısı düşük bulunurken, *p*-kumarik asit miktarının yoğurma koşullarına bağlı tahmininde modelimizin ben düşme ve mor dönemlerde yüksek başarı ile çalıştığı görülmektedir ($R^2 > 0.89$).

Çizelge 4.14. Farklı olgunluk dönemlerinde *p*-kumarik asit (mg/kg yağ) ve ferulik asit (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

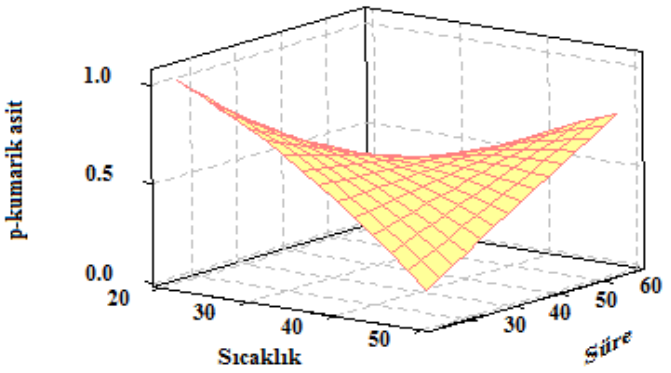
Model Katsayıları[a]	*p*-Kumarik Asit			Ferulik Asit		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
β0	1.328**	2.459***	0.430^{ns}	0.044^{ns}	0.195*	0.123^{ns}
β1	-0.021^{ns}	-0.036^{ns}	0.004^{ns}	0.003^{ns}	-0.01^{ns}	-0.003^{ns}
β2	-0.0006^{ns}	-0.050**	-0.013^{ns}	0.000^{ns}	-0.002^{ns}	-0.002^{ns}
β11	0.001**	-0.000^{ns}	0.000^{ns}	-0.000^{ns}	0.00^{ns}	0.000^{ns}
β22	0.0002*	-0.000^{ns}	0.000^{ns}	0.000^{ns}	-0.00^{ns}	0.000^{ns}
β12	-0.0004*	0.001***	-0.000^{ns}	0.000^{ns}	0.0001*	-0.000^{ns}
Model	**	**	ns	ns	ns	ns
R^2	89.55	91.02	22.12	50.33	59.62	34.17

[a], β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns}, İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); *, İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); **, İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); ***, İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Ben düşme ve mor dönemlerinde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin *p*-kumarik asit miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkileri Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.17'de ben düşme döneminde sıcaklık ve süre değişkenlerinin *p*-kumarik asit miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Düşük sıcaklıkta sürenin artmasıya, yağa geçen *p*-kumarik asit madde miktarının arttığı, yüksek sıcaklıkta yoğurma süresinin artması *p*-kumarik asit miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Mor dönemde ise; sıcaklık derecesinin artmasıyla *p*-kumarik asit miktarının azaldığı, bağımsız değişken olan sürenin artmasıyla ise artış olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.18). Mor dönemde, düşük sıcaklık uygulamasındaki yoğurma süresinin uzamasıyla yağa geçen *p*-kumarik madde miktarının azaldığı, yüksek yoğurma sıcaklığında sürenin uzamasıyla yağa geçen p-kumarik madde miktarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. Yoğurma şartlarının ferulik ve *p*-kumarik asit üzerine etkisinin araştırıldığı herhangi bir literatür bilgisine rastlanmamıştır.



Şekil 4.17. Ben düşme döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin p-kumarik asit miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi



Şekil 4.18. Mor döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin p-kumarik asit miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi

Yağa geçen sinamik asit (mg/kg yağ) ve kuersetin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak olgunluk dönemlerine göre gerçekleşen değişimleri ise Çizelge 4.15'te verilmiştir. Farklı olgunluk dönemlerinde elde edilen zeytinyağlarında, ben düşme ve siyah dönemlerde sinamik asit tespit edilmemiş olup, sadece mor dönemde tespit edilmiştir. Çizelge 4.15'te sinamik asit miktarı mor dönemde 1 kg yağda 0.00-0.10 mg arasında değiştiği görülmektedir. Kuersetin miktarı (mg/kg Yağ) ise ben düşme döneminde 0.33-0.42, mor dönemde 0.14-0.26, siyah dönemde 0.11-0.24 arasında değiştiği saptanmıştır (Çizelge 4.15). Sinamik asit miktarının (mg/kg yağ) olgunluk dönemlerine göre değişimi incelendiğinde, ben düşme ve siyah dönemlerinde saptanamamış olup mor dönemde tespit edilmiştir.

Olgunluk dönemlerine göre zeytinyağı kuersetin (mg/kg yağ) miktarının değişimi incelendiğinde, olgunluğun ilerlemesi ile uygulamalar arası farklılık gözlenmekle birlikte, en yüksek değerler ben düşme dönemde, en düşük değerler ise siyah dönemde belirlenmiştir.

Bulgularımızla benzer şekilde, Bayrak (2010) yapmış olduğu çalışmada, Memecik çeşidi zeytinyağlarında olgunlaşma derecesinin artmasıyla sinamik asit miktarının 1.49'dan 0.15 mg/kg yağ değerlerine doğru azalma gösterdiğini bildirmiştir. Ülkemiz çeşitlerinden Ayvalık, Domat ve Gemlik çeşitlerinin araştırıldığı başka bir çalışmada; sinamik asitin Ayvalık çeşidinde olgunluk ile azaldığı, Domat ve Gemlik çeşidinde ise olgunlukla artış gösterdiği tespit edilmiştir. Kuersetin bileşeni ise; Ayvalık çeşidinde hiç saptanamamış olup, Domat ve Gemlik çeşidi zeytinyağlarında sadece Kasım ayında belirlenmiştir (Dağdelen vd., 2013).

Çizelge 4.15. Farklı olgunluk dönemlerinde sinamik asit (mg/kg yağ) ve kuersetin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri

Deney No[a]	Sinamik Asit			Kuersetin		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
1	*	0.08	*	0.34	0.15	0.19
2	*	0.00	*	0.40	0.18	0.21
3	*	0.10	*	0.42	0.26	0.14
4	*	0.05	*	0.33	0.26	0.24
5	*	0.09	*	0.42	0.25	0.16
6	*	0.09	*	0.40	0.26	0.13
7	*	0.08	*	0.39	0.24	0.16
8	*	0.00	*	0.39	0.14	0.11
9	*	0.00	*	0.39	0.15	0.19
10	*	0.00	*	0.35	0.22	0.20
11	*	0.06	*	0.40	0.18	0.21
12	*	0.08	*	0.41	0.25	0.15
13	*	0.00	*	0.58	0.18	0.22

[a] rastgele seçilmiş

Farklı olgunluk dönemlerinde sinamik asit (mg/kg yağ) ve kuersetin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Yanıt yüzey yöntemine göre elde edilen modellerde bağımsız değişkenler, sinamik asitin tespit edildiği mor dönemde sıcaklığın, sürenin ve sıcaklığın ikinci dereceden değişkeninin

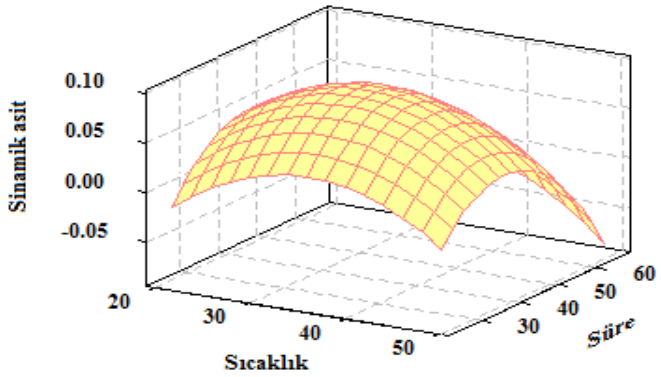
etkileri % 95 seviyesinde önemli iken, süreninin ikinci dereceden değişkeninin etkisi % 99 seviyesinde önemli, sıcaklık ve süre etkileşimleri önemsizdir (Çizelge 4.16). Kuersetinde ise sadece mor dönemde sıcaklık X sıcaklık ve süre X süre etkileşimi % 95 seviyesinde önemli bulunmuştur (Çizelge 4.16). Modellerin performansları değerlendirildiğinde ise kuersetinin tüm olgunluk dönemlerinde yoğurma şartlarına bağlı tahmini istatistiki olarak önemsiz bulunmuş olup, sinamik asitin mor olgunluk döneminde yoğurma koşullarına bağlı tahmininde modelimiz başarı ile çalışmıştır (R^2 >0.77). Yağa geçen sinamik asit ve kuersetin bileşenleri üzerine, yoğurma şartlarının (süre, sıcaklık) etkisinin araştırıldığı literatür bilgisine rastlanılmamıştır.

Çizelge 4.16. Farklı olgunluk dönemlerinde sinamik asit (mg/kg yağ) ve kuersetin (mg/kg yağ) miktarlarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

Model Katsayıları[a]	Sinamik Asit			Kuersetin		
	Ben düşme	Mor	Siyah	Ben düşme	Mor	Siyah
β0	-	-0.552*	-	0.502^{ns}	-0.266^{ns}	0.838**
β1	-	0.019*	-	0.027^{ns}	0.017^{ns}	-0.016^{ns}
β2	-	0.015*	-	-0.015^{ns}	-0.011^{ns}	-0.016*
β11	-	-0.0003*	-	-0.000^{ns}	0.0003*	0.000^{ns}
β22	-	-0.0002**	-	0.000^{ns}	-0.0001*	0.0001*
β12	-	-0.000^{ns}	-	0.000^{ns}	0.000^{ns}	0.000^{ns}
Model	-	*	-	ns	ns	ns
R^2	-	77.24	-	49.61	74.33	72.80

[a], β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns}, İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); *, İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); **, İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); ***, İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

Mor dönem Memecik zeytinyağında, sinamik asit miktarına sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin etkisi Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Hasad edilen Memecik çeşidi zeytinyağlarının yoğurma koşullarından biri olan sıcaklığın 30 ºC'a kadar sinamik asit bileşen miktarını artırdığı, daha yüksek sıcaklıkların bu bileşen miktarında azalışa sebep olduğu gözlenmiştir. Sinamik asit üzerinde yoğurma parametrelerinden sürenin yaklaşık 40 dakikaya kadar bileşen miktarını arttırdığı daha sonra ise azaltığı görülmektedir.



Şekil 4.19. Mor döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin sinamik asit miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi

Farklı olgunluk dönemlerinde luteolin (mg/kg yağ) miktarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri Çizelge 4.17'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, luteolin miktarlarının 1 kg yağda ben düşme döneminde 0.40-1.26 mg, mor dönemde 0.37-1.26 mg, ve siyah dönemde 0.29-1.11 mg arasında olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, luteolin miktarının (mg/kg yağ) olgunluk dönemlerine göre değişimi incelendiğinde, ben düşme dönem ile mor dönem miktarlarının birbirine çok yakın olması ile birlikte en yüksek mor dönemde, en düşük siyah dönemde tespit edilmiştir. Ülkemiz çeşitlerinden Ayvalık, Gemlik, Memecik, Domat ve Uslu zeytinyağlarında da tespit edilen luteolin miktarının; Ayvalık ve Memecik çeşidinde olgunluk derecesinin artmasıyla azaldığı belirlenmişken, diğer çeşitlerde genel olarak artış meydana geldiği bildirilmiştir (Ocakoğlu, 2008; Bayrak, 2010; İlyasoğlu ve Özçelik, 2011; Dağdelen vd., 2013). Olgunluk bakımından luteolin miktarlarının bulgularımızla olan farklılıklarının zeytin çeşidi, olgunluk derecesi, lokasyon ve yoğurma şartlarının farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.17. Farklı olgunluk dönemlerinde luteolin (mg/kg yağ) miktarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değişimleri

Deney No[a]	Luteolin		
	Ben düşme	Mor	Siyah
1	0.69	0.50	0.65
2	0.40	0.57	0.38
3	0.51	0.84	0.39
4	0.48	1.26	1.11
5	0.53	0.78	0.37
6	0.46	0.71	0.38
7	0.53	0.72	0.33
8	0.41	0.37	0.29
9	1.26	1.01	0.66
10	0.76	0.76	0.52
11	0.96	1.05	0.88
12	0.50	0.58	0.40
13	0.92	0.51	0.59

[a] rastgele seçilmiş

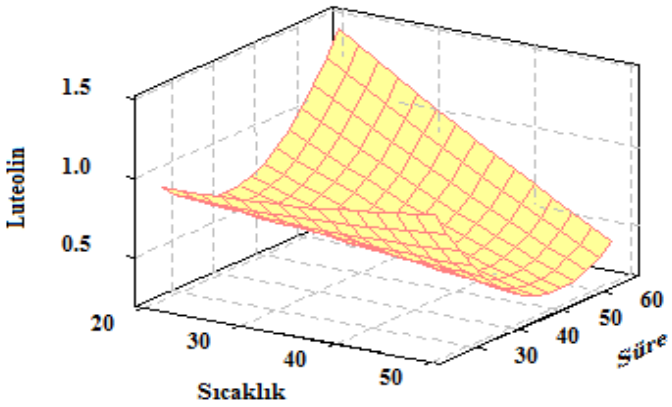
Çizelge 4.18'de görüldüğü üzere, yoğurma koşullarına bağlı olarak farklı olgunluk dönemleri luteolin miktarı için modellenerek, yanıt yüzey yöntemine göre elde edilen modellerde bağımsız değişkenlerin luteolin miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Luteolin miktarı üzerine sıcaklığın etkisi, mor dönemde önemli ($p \leq 0.05$), siyah dönemde önemli ($p \leq 0.01$), ben düşme dönemde önemsiz bulunmuştur (Çizelge 4.18). Sıcaklığın ikinci dereceden değişkeninin etkisi ise, sadece siyah dönemde önemli ($p \leq 0.01$), ben düşme ve mor dönemde önemsiz bulunmuştur. Yoğurma süresinin luteolin miktarı üzerine etkisi tüm dönemlerde önemsiz saptanmıştır. Sürenin ikinci dereceden değişkenin etkisi ise ben düşme ve siyah dönemlerde önemli ($p \leq 0.01$) olmuştur. Sıcaklık ve süre etkileşimlerinin luteolin üzerine etkisi tüm dönemlerde önemsiz bulunmuştur (Çizelge 4.17). Modellerin performansları değerlendirildiğinde ise luteolin miktarının tüm olgunluk dönemlerinde yoğurma koşullarına bağlı tahmininde modelimizin başarı ile çalıştığı görülmektedir ($R^2 > 0.73$).

Çizelge 4.18. Farklı olgunluk dönemlerinde luteolin (mg/kg yağ) miktarının yoğurma koşullarına bağlı olarak gerçekleşen değerlere ilişkin model katsayıları ve değerlendirme parametreleri

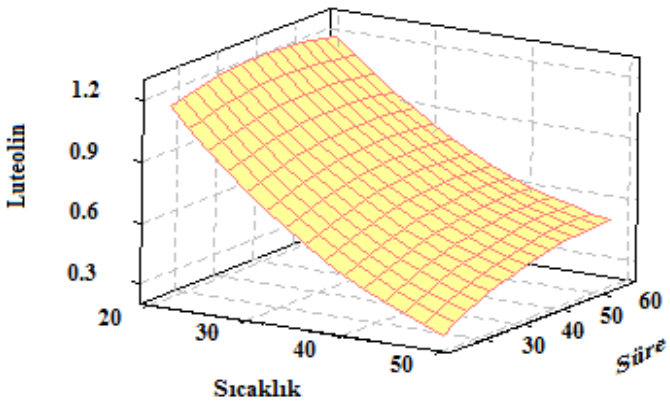
Model Katsayıları[a]	Luteolin		
	Ben düşme	Mor	Siyah
β0	1.736 ^{ns}	2.295*	4.094**
β1	0.017 ^{ns}	-0.078*	-0.134**
β2	-0.053 ^{ns}	0.009 ^{ns}	-0.040 ^{ns}
β11	0.000 ^{ns}	0.001 ^{ns}	0.002**
β22	0.001*	-0.000 ^{ns}	0.0004*
β12	-0.000 ^{ns}	0.000 ^{ns}	-0.000 ^{ns}
Model	*	***	**
R^2	73.97	91.22	89.26

[a], β_0 sabit katsayı, β_i Birinci dereceden (Doğrusal) denklem katsayısı, β_{ii} ikinci dereceden denklem katsayısı ve β_{ij} iki faktörlü çapraz etkileşim katsayısıdır. ^{ns}, İstatistiksel olarak önemsiz ($p \geq 0.05$); *, İstatistiksel olarak % 95 seviyesinde önemli ($p \leq 0.05$); **, İstatistiksel olarak % 99 seviyesinde önemli ($p \leq 0.01$); ***, İstatistiksel olarak % 99.9 seviyesinde önemli ($p \leq 0.001$).

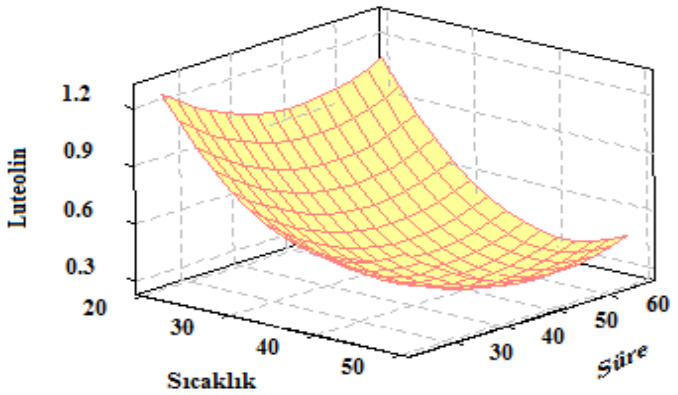
Yoğurma koşullarının farklı olgunluk dönemlerinde üretilen zeytinyağlarının luteolin bileşen miktarları üzerine etkileri Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22'de gösterilmiştir. Şekil 4.20 incelendiğinde, ben düşme döneminde hasat edilen Memecik çeşidi zeytinyağlarının farklı yoğurma koşullarında sıcaklığın artmasıyla luteolin bileşen miktarının artırdığı görülmektedir. Uzun süreli yoğurma koşullarında sıcaklığın artmasıyla luteolin miktarının azaldığı, kısa süreli yoğurma koşullarında ise sıcaklığın artmasıyla luteolin miktarının arttığı belirlenmiştir. Mor dönem hasat edilen Memecik çeşidi zeytinyağlarında, yoğurma parametrelerinden sıcaklığın artmasıyla luteolin miktarının azaldığı, bağımsız değişken olan sürenin artmasıyla luteolin miktarının artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.21). Şekil 4.22 incelendiğinde ise, siyah dönem hasat edilen Memecik çeşidi zeytinyağlarının yoğurma koşullarında, sıcaklığın 40 ºC'a kadar luteolin bileşen miktarını azalttığı, daha yüksek sıcaklıklarda bu bileşen miktarında artışa sebep olduğu saptanmıştır. Yoğurma parametrelerinden sürenin 40 dakikaya kadar sıcaklığa bağlı olarak luteolin miktarını azaltığı, daha sonra artırdığı görülmektedir. Bulgularımızı tartışmak için herhangi modelleme çalışması bulunmamakta ancak yoğurma şartlarının araştırıldığı bir çalışmada, bulgularımızla benzer olarak luteolin miktarının sıcaklık ve süre artışı ile arttığı bildirilmiştir (Goamez-Rico, 2009).



Şekil 4.20. Ben düşme döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin luteolin miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi



Şekil 4.21. Mor döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin luteolin miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi



Şekil 4.22. Siyah döneminde sıcaklık (ºC) ve süre (dk) değişkenlerinin luteolin miktarı (mg /kg yağ) üzerine etkisi

4.5. Zeytinyağı Toplam Fenolik Madde, Ortodifenol, Serbest Radikalleri Yakalama Aktivitesi (DPPH) ve Toplam Fenolik Bileşenlerinin Optimizasyonu

Çalışmada Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Metod, RSM) kullanılarak toplam fenolik madde, ortodifenol, serbest radikalleri yakalama aktivitesi (DPPH) ve toplam fenolik bileşenleri (Tirozol+Hidroksitirozol+Vanilik Asit+Vanilin+*p*-Kumarik+Ferulik+Sinamik+Kuersetin+Luteolin) maksimize edilerek yoğurma sıcaklık ve süresinin optimum değerleri belirlenmiştir. Sonuçlar ben düşme, mor ve siyah dönem için ayrı ayrı Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Olgunlaşma sürecinde zeytinyağı toplam fenolik madde, ortodifenol, serbest radikalleri yakalama aktivitesi (DPPH) ve fenolik bileşenlerinin toplamı optimizasyonu

Olgunluk Derecesi	Optimum Sıcaklık (ºC)	Optimum Süre (dakika)
Ben düşme Dönemi	37.00	39.00
Mor Dönem	33.00	42.00
Siyah Dönem	26.00	23.00

Zeytinyağı için optimum yoğurma sıcaklığı ve süresi ben düşme döneminde 37 ºC'de 39.00 dak, mor dönemde 33 ºC'de 42.00 dak ve siyah dönemde ise 26 ºC'de 23.00 dak olarak belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Memecik zeytin meyveleri % yağ verimi bakımından incelendiğinde en yüksek yağ verimine olgunlaşma indeksinin 6.63 olduğu siyah dönemde ulaşılmıştır.

Zeytinyağı kalite parametreleri açısından değerlendirdiğimizde olgunlaşma derecesi arttıkça serbest asitlik derecesi artarken, peroksit ve UV özgül absorbans değerlerinde azalma tespit edilmiştir.

Kalite parametreleri farklı yoğurma sıcaklığı ve süresi açısından değerlendirildiğinde ise sıcaklık ve süre artışı zeytinyağı kalitesini olumsuz yönde etkilemiştir.

Toplam fenolik madde, ortodifenol ve serbest radikalleri yakalama aktivitesinin (DPPH) en yüksek mor dönemde, en düşük siyah dönemde saptanmıştır.

Memecik zeytinyağlarının başlıca fenolik madde bileşenleri her üç olgunluk döneminde de hidroksitorol ve tirozol olarak belirlenmiştir.

Ben düşme, mor ve siyah olgunluk döneminde tespit edilen tirozol ve hidroksitorol bileşenleri mor dönemde en yüksek, siyah dönemde en düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir.

Toplam fenolik madde ve ortodifenol miktarları ile serbest radikalleri yaklama aktivitesi yoğurma sıcaklığı ve süresi bakımından incelendiğinde, toplam fenolik madde miktarı ve serbest radikalleri yaklama aktivitesi ben düşme ve mor olgunluk dönem zeytinyağlarında, ortodifenol miktarı sadece mor dönem zeytinyağlarında yüksek sıcaklık ve sürelerde istatistiki olarak önemli azalış göstermiştir.

Memecik zeytinyağının toplam fenolik madde, ortodifenol, toplam fenolik bileşenlerince ve serbest radikalleri yakalama aktivitesince zengin olduğu optimum yoğurma koşulları, ben düşme döneminde 37 ºC' de 39 dak, mor dönemde 33 ºC'de 42 dak ve siyah dönemde ise 26 ºC'de 23 dak olarak belirlenmiştir.

Memecik zeytinlerinden iyi kalitede naturel sızma zeytinyağı elde etmek için yağ veriminin yüksek olduğu, kalite parametreleri ile fenolik bileşenlerin vee antioksidan özelliklerin istenilen seviyede tespit edildiği olgunluk indeksinin 4.76 olduğu mor olgunluk dönemi tercih edilmelidir.

KAYNAKLAR

Alkın, E., 2003. Zeytin meyvesinde bulunan hydroxytyrosolün özellikleri ve insan sağlığı üzerine etkileri. 1. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu, 107-111 S, 02-03 Ekim, İzmir.

Amiot, M.J., Fleuriet, A. and Macheix, J.J. 1989. Accumulation of oleuropein derivatives during olive maturation. Phytochemistry, 28, 67-69.

Angerosa, F. Mostallino, R., Basti, C., Vito, R., 2001. Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. Food Chemistry, 72, 19–28.

Anonim, 1989. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed.. Champaign IL:American Oil Chemists' Society.

Anonim, 2007. International Olive Council. Coi/T.20/Doc No.15. Rev.02 September, 2007.

Anonim, 2006. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' society, Fourth Edition, Methods: Ca5a-40 and Cd8-53.

Anonim, 2010. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı 7 Ağustos 2010, Resmi Gazete Sayı: 27665 Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği (Tebliğ No: 2010/35).

Antolovich, M., Prenzler, P., Robards, K. and Ryan, D., 2000. Sample preparation in the determination of phenolic compounds in fruits. Analyst 125, 989–1009.

Aparicio, R., Luna, G. 2002. Characterisation Monovarietal Virgin Olive Oils. European Journal of Lipid Science and Technology, 104, 614-627.

Aşık H, 2011. Zeytinyağı olgunlaşma derecesinin fiziksel, kimyasal ve antioksidan özellikleri üzerine etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi. Isparta Türkiye, 90 s.

Aşık H., Özkan, G., 2010. Zeytinyağının Bileşenleri ve Sağlık Üzerine Etkileri. Zeytin ve Zeytin Sektöründe Ortak Akıl ve Güçbirliği 1 Kitapçığı, 274-284.

Aşık Uğurlu, H., Özkan, G., 2011. Physical, Chemical and Antioxidant Properties of Olive Oil Extracted from Memecik Cultivar. Akademik Gıda 9(2), 13-18.

Aydın, S.A, Üstün, F., 2007. Tanenler 1 kimyasal Yapıları, Farmakolojik Etkileri, Analiz Yöntemleri. İstanbul Üniv. Vet. Fak. Derg., 33 (1), 21-31.

Ayton, J., Mailer, R.J., Robards, K., Orchard, B., Vonarx, M., 2001. Oil concentration and composition of olives during fruit maturation in south-western New South Wales, Australian. Journal of Experimental Agriculture, 41, 815-821.

Baccouri, B., Zarrouk, W., Krichene, D., Nouri, I., Youssef, N.B., Daoud, D. and Zarrouk, M., 2007. Influence of Fruit Ripening and Crop Yield on Chemical Properties of Virgin Olive Oil from Seven Selected Oleasters (Olea europea L.). Journal of Agronomy 6 (3), 388-396.

Balasundram, N., Sundram, K., Samman, Samir., 2006. Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. Food Chemistry, 99, 191–203.

Baldioli, M., Servili, M., Perretti, G. and Montedoro, G.F., 1996. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 73, 1589-1593.

Bayrak, A., 2010. Ege Bölgesi Zeytinyağlarının Aroma Profilleri ve Bazı Kalite Özelliklerinin Araştırılması. Ankara Üniversitesi Bilimsel Arastırma Projeleri 08B4343006 No'lu proje, 95s.

Bayrak, A., Kıralan, M., 2008. Sızma Zeytinyağı ve Kalite Faktörleri. Hasat Yayıncılık LTD. ŞTİ., 80s, Ankara.

Belitz, H.D., Grosh, W., 1995. Food Chemstry, Springer verlag, Heidelberg, 992p.

Beltran, G., Aguilera, M.P., Rio, C.D., Sanchez, S. and Martinez L., 2005. Influence of Fruit Ripening Process on the Natural Antioksidant Content of Hojiblanca Virgin Olive Oils. Food Chemistry, 89, 207-215.

Bendini, A., Cerretani, L., Pancorbo, A.C., Caravaca, A.M.G., Carretero, A.S., Gutierrez, A.F., Lercker, G., 2007. Phenolic Molecules in Virgin Olive Oils: a Survey of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity and Analytical Methods. An Overview of the Last Decade. Molecules, 12, 1679-1719.

Bianco, A., Uccella, N., 2000. Biophenolic components of olives. Food Res. Int. 33, 475-485.

Bilaloğlu, G.V., Harmandar, M., 1999. Flavonoidler. Aktif Yayınevi, 334-354ss, İstanbul.

Bonoli, M., Bendini, A., Cerretani, L., Lercker, G., Gallina-Toschi, T., 2004. Qualitative and semiquantitative analysis of phenolic compounds in extra virg.in olive oils as a function of the ripening degree of olive fruits by different analytical techniques. J. Agric. Food Chem., 52, 7026-7032.

Boskou, D., 1996. Olive oil chemistry and technology. AOCS Press, Champaign, IL, 161p, USA.

Boskou, D., 2006. Olive oil chemistry and technology. AOCS Press, Champaign, IL, 268p, USA.

Brenes, M., Garcı´a A., Garcia P., Rios Jose J., and Garrido A., 1999. Phenolic Compounds in Spanish Olive Oils. Food Biotechnology Department, Instituto de la Grasa, CSIC, Avenida Padre Garcı´a Tejero 4,41012 Sevilla, Spain.

Brenes, M., García, A., Dobarganes, M. C., Velasco, J., Romero, C., 2002. Influence of thermal treatments simulating cooking processes on the polyphenol content in virgin olive oil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, 5962-5967.

Canbaş, A., 1983. Şaraplarda Fenol Bileşikleri ve Bunların Analiz Yöntemleri. Tekel Enstitüleri, İstanbul.

Caponio, F., Alloggio, V., Gomes, T., 1999. Phenolic Compounds Of Virgin Olive Oil: İnfluence Of Paste Preparation Techniques.Food Chem., 64, 203-209.

Carluccio, M.A., Siculella, L., Ancora, M.A., Massaro, M., Scoditti, E., Storelli, C., Visioli, F., Distante, A., DeCaterina, R., 2003. Olive oil and red wine antioxidant polyphenols inhibit endothelial activation: antiatherogenic properties of mediterranean diet phytochemicals. Arterioscler Thromb. Vasc. Biol. 23, 622‑629.

Catalano, P.; Caponio, F. 1996. Machines For Olive Paste Preparation Producing Quality Virgin Olive Oil. Fett Lipid 1996, *98*, 408-412.

Cemeroğlu, B., Yemenicioğlu, A., Özkan, M., 2001. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, 1. Meyve ve Sebzelerin Bileşimi, Soğukta Depolanmaları. Gıda Teknolojisi Dergisi Yayınları, No: 24, 328s.

Cerretani, L., Bendini, A., Carrasco-Pacorbo, A., Segura-Carretero, A., Del Carlo, M.,Gallina-Toschi, T., Lercker, G., Compagnone, D. and Guiterrez, F. 2005. Evaluation of the antioxidant capacity of individual phenolic compounds in virgin olive oil. J. Agric. Food Chem., 53, 8918-8925.

Cioffi, G., Pesca, M.S., de Caprariis, P., Braca, A., Severino, L., de tomması, N., 2010. Phenolic compounds in olive oil and olive pomace from Cilento (Campania, Italy) and their antioxidant activity.Food Chemistry, 121(1), 105-111.

Coşkun, F., 2006. Gıdalarda Bulunan Doğal Koruyucular. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 1 (2), 27-33.

Çolakoğlu, A, Oktar, A., 1975. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Araştırma Özetleri (1969-2009). Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, 268. Zeytin Danesinin Olgunluk Derecesinin Yağın Kalitesine Etkileri. 209s, Bornova-İzmir.

Dağdelen, A., Tumen, G., Ozcan, M.M., Dundar, E., 2013. Phenolics profiles of olive fruits (Olea europaea L.) and oils from Ayvalık, Domat and Gemlik varieties at different ripening stages. Food Chemistry, 136, 41–45.

Dalgıç L., Sermet S. O., Büyükateş K., Canlı F., Özkan G., 2013. Olgunlaşma Sürecinin Erken Hasat Memecik Zeytinyağlarının Raf Ömrü ve Bazı Kalite Kriterlerine Etkileri. Z&Z Akdeniz Kültürü Dergisi, 29, 74-84.

Dıraman, H., Dibeklioğlu, H., 2009. Characterization of Turkish Virgin Olive Oils Produced from Early Harvest Olives. J. Am. Oil Chem. Soc. 86, 663-674.

Dorman, H.J.D., Peltoketo, A., Hiltunen, R. and Tikkanen, M.J., 2003. Characterization of the antioxidant properties of de-odourised aqueous extracts from selected Lamiaceae herbs, Food Chemistry 83 (2), 255–262.

Espinola F., Moya M., Ferna´ndez D.G., Castro E., 2011. Modelling of virgin olive oil extraction using response surface methodology. International Journal of Food Science and Technology, 46, 2576–2583.

Esti, M., Cinquanta, L., La Notte, E., 1998. Phenolic compounds in different olive varieties. J. Agric. Food Chem. 46, 32–35.

Finotti, E., Beye, C., Nardo, N., Quaglia, G.B., Milin, C. and Giacometti, J., 2001. Physico-Chemical Characteristics of Olives and Olive Oil from Two Mono-Cultuvars During Various Ripening Phases. Nahrung/Food, 45 (5), 350-352.

Franco, M.N., Galeano-Díaz, T., López, O., Fernández-Bolaños, J.G., Sanchez, J., De Miguel, C., Gil, M.A.,Martín-Vertedor, D., 2014. Phenolic compounds and antioxidant capacity of virgin olive oil. Food Chemistry, Volume 163, 289–298.

Fregapane, G., Gómez-Rico, A., and Salvador, M.D., 2010. Influence of Irrigation Management and Ripening on Virgin Olive Oil Quality and Composition. Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention. ISBN: 978-0-12-374420-3.

Garcia, A.M.I., Goamez-Rico, A. Salvador, M.D., Fregapane, G., 2009. Influence of Malaxation Conditions on Virgin Olive Oil Yield, Overall Quality and composition. Eur Food Research Technol, 228, 671-677.

Garcia, J.M., Gutierrez, F. and Perez Camino, M.C., 1996. Infuence of Storage Temparature on Fruit Ripenning and Olive Oil Quality. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 264-267.

Garcia, J.M., Yousfi, K., 2005. Non destructive and objective methods for the evaluation of the maturation level of olive fruit. Eur. Food Res. Technol. 221, 538–541, http://dx.doi.org/10.1007/s00217-005-1180-x.

Garcia-Gonzalez D.L., Aparicio-Ruiz, R., Aparicio, R., 2008. Virgin olive oil. Chemical implications on quality and health. Eur J Lipid Sci Technol, 110, 602-607.

Gimeno, E., Castellote, A.I., Lamuela-Raventos, R.M., De La Torre, M.C., Lopez-Sabater, M.C., 2002. The Effects of Harvest and Extraction Methods on the Antioxidant Content (phenolics, α-tocopherol and β-carotene) in Virgin Olive Oil. Food Chemistry, 78, 207–211.

Giovacchino, D.L., Sestili, S., Di Vincenzo, D., 2002. Influence of Olive Processing On Virgin Olive Oil Quality. European Journal of Lipid Science & Technology, 104, pp. 578‐601.

Goamez-Rico, A., Salvador D.M., Greca, M., Fregapane, G., 2006. Phenolic and Volatile Compounds of Extra Virgin Olive Oil (Olea europaea L. Cv. Cornicabra) with Regard to Fruit Ripening and Irrigation Management. Agricalture and Food Chemistry. Departamento de Quı´mica Analı´tica y Tecnologı´a de los Alimentos and Instituto Regional de Investigacio´n Cientı´fica Aplicada (IRICA), Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, Spain.

Goamez-Rico, A., Inarejos-Garcia, A.M., Salvador, D.M., Frepagane, G., 2009. Effect of Malaxtation Conditions on Phenol and Volatile Profiles in Olive Paste and the Corresponding Virgin Olive Oils (Olea europea L. Cv. Cornicabra). J. Agric. Food Chem., 2009, 57, 3587-3595.

Gorinstein, S., Martin-Belloso, O., Katrich, E., Lojek, A., Ciz, M., Gligelmo-Miguel, N., Haruenkit, R., Park, Y.S., Jung, S.T., Trakhtenberg, S., 2003. Comparision of the contents of main biochemical compounds and the antioxidant activity of some Spanish olive oils as determined by four different radical scavenging tests. J. Nutr. Biochem., 14,154-159.

Guinda, A., Dobarganes, M., Mendez, M.V., 2003. Chemical And Physical Properties of A Sunflower Oil With High Levels of Oleic and Palmitic Acids. European Journal of Lipid Science and Technology, 105,130-137.

Gutierrez, F., Jimenez, B., Ruiz, A., Albi, M.A., 1999. Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca and on the different components involved. Journal of Agricultural and Food Chemistry 47, 121–127.

Gümüşoğlu, G., 2005. Seçilmiş Zeytin Çeşitlerinin Mekanik Hasadına Yönelik Bazı Özelliklerin Saptanması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makinaları Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 90s, Adana.

İlyasoğlu, H., Özçelik, B., 2011. Memecik Zeytinyağlarının Biyokimyasal Karakterizasyonu. Gıda, 36 (1), 33-41.

Jimenez, B., Sanchez-Ortiz, A., Lorenzo, M.L., Rivas, A., 2013. Influence of fruit ripening on agronomic parameters, quality indices,sensory attributes and phenolic compounds of Picudo olive oils. Food Research International 54 1860–1867.

Jimenez, B., Sanchez-Ortiz, A., Rivas, A., 2014. Influence of the Malaxation Time and Olive Ripening Stage on Oil Quality and Phenolic Compounds of Virgin Olive Oils. International Journal of Food Science and Technology, 49, 2521-2527.

Kalua C.M., Bedgood D.R.,Jr., Bıshop., A.G., Prenzler P.D., 2006. Changes in Volatile and Phenolic Compounds with Malaxation Time and Temperature during Virgin Olive Oil Production. Journal of. Agricultural. Food Chemistry, 54, 7641-7651.

Karadeniz, F., Ekşi, A., 2001. Elma Suyunda Fenolik Madde Dağılım Üzerine Araştırma. Tarım Bilimleri Dergisi, 7, (3), s135 - 141

Karakuş, M., 2008. Bazı Zeytin Çeşitlerinden elde edilen yağların oksidasyon stabilitelerinin araştırılması. Ankara Üniversitesi Fen bilimleri Yüksek Lisans Tezi Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Ankara.

Kaya, Ü., 2009. İznik'te Yetiştirilen Gemlik Zeytininin Ve Yağının Bazı Fiziksel, Kimyasal Ve Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi, Adana 2009.

Kayahan, M., Tekin, A., 2006. Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TBMM Gıda Mühendisleri Odası, Filiz Matbaacılık San. Ve Tic. Ltd.Şti., 198s, Ankara.

Kelebek, H., Kesen, S., Sabbağ, Ç., Selli, S., 2012. Gemlik Zeytin Çeşidinden Elde Edilen Natürel Zeytinyağında Fenol Bileşiklerinin Ve Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi. Gıda, 37 (3), 133-140.

Kıralan, M., Yorulmaz, A., Tekin, A., 2006. Sızma Zeytin Yağı Kalitesi Üzerine Kırma Ve Yoğurma Aşamalarının Etkileri. Türkiye 9. Gıda Kongresi, 80s, Bolu.

Kiritsakis, A., Markakis, P., 1984. Effect of Olive Collection Regime on Olive Oil Quality. Journal of the Science of Food and Agriculture. Volume 35, Issue6, pages 677-678.

Kiritsakis A. K.,1998. Processing of olive fruit, Olive Oil From The Tree To The Table. 2th ed. Food & Nutrion Press, Inc., 348p, USA.

Kiristakis, A,, Kanavouras, A., Kiristakis, K., 2002. Chemical Analysis, Quality Control And Packaging İssues Of Olive Oil. Eur J Lipid Sci Technol 104,628–638.

Köseoğlu, O., 2006. Zeytinden Yağ Elde Etme Sistemlerinin Zeytinyağının Kalitesi İle Acılığı Üzerine Etkileri. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

Lee, O., Lee, Kim, Y., Shetty, K., Kim, Y. 2008. Radical Scavenging-Linked Antioxidant Activity of Ethanolic Extracts of Diverse Types of Extra Virgin Olive Oils. Journal of Food Science. Volume 73, Issue 7, 519-525.

Liberatore, L., Procida, G., d'Alessandro, N., Cichelli, A., 2001. Solid Phase Exraxction And Gas Chormatographic Analysis Of Phenolic Compunds in Virgin Olive Oil. Food Chemistry, 73, 119-124.

Micol, V., Caturla, N., Perez-Fons, L., Mas, V., Perez, L., Estepa, A., 2005. The olive leaf extract exhibits antiviral activity against viral haemorrhagic septicaemia rhabdovirus (VHSV). Antivir. Res. 66,129‑136.

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, 177- 186.

Montedoro, G., Cantarelli, C., 1969. Indagini sulle sostanze fenoliche presenti negli oli d'oliva. Riv ital Sostanze Grasse 46, 3-12.

Murkovic., M., Toplak, H., Adam, U., Pfannhauser, W., 2000. Analysis of Anthocyanins in Plasma for Determination of Their Bioavailability. Journal Food Composition Analysis. 13 (4),291-296.

Nas, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M., 2001. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları Yayınları, No 005, 329s. Denizli.

Nergiz, C., Engez, Y., 2000. Compositional Variation Of Olive Fruit During Ripening. Food Chemistry, 69, 55-59.

Nergiz, C., Ünal, K., 1989. Naturel Zeytinyağında Bulunan Fenolik Bileşikler Ve Stabiliteye Olan Etkileri, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Cilt7, Sayı2.

Ocakoglu D., 2008. Classification of Turkish Virgin Olive Oils Based on Their Phenolic Profiles. Yüksek Lisans Tez Çalısması. İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü, Gıda Mühendisligi Anabilim Dalı, 125s, İzmir.

Olias J.M., Pérez A.G., Ríos J.J., Sanz L.C., 1993. Aroma of virgin olive oil: Biogenesis of the ''Green'' Odor Notes, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 41, 2368–2373.

Owen, R.W., A. Giacosa, W.E., Hull, R., Haubner, G., Würtele, B., Spiegelhalder, S., Bartsch, H., 2000. Olive oil consumption and health: the possible role of antioxidants. Lancet. Oncol., 21,107–112.

Papadopoulos, G., Boskou, D., 1991. Antioxidant Effect of Natural Phenols On Olive Oil. J. Amer. Oil Chem. Soc., 68, 669-671.

Perona J.S., Cabello-Moruno R, Ruiz-Gutierrez V., 2006. The Role of Virgin Olive Oil Components in the Modulation of Endothelial Function. J. Nutr. Biochem., 17(7),429-445.

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. European Journal of Lipid Science and Technology, 103, 228–238.

Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S., Lannucci, E., Lucera, L., 2003. Effect of Olive Paste Kneading Process Time on the Overall Quality of Virgin Olive Oil. European Journal of Lipid Science and Technology, 105, 57–67.

Rial, D.G., Falque, E., 2003. Characteristics of Olive Fruits and Extra-Virgin Olive Oils Obtained from Olive Trees Growing in Appellation of Controlled Origin "Sierra Magina". Journal Of The Science Of Food and Agriculture, 83, 912–919.

Rotondi, A., Bendini, A., Cerretani, L., Mari, M., Lercker G., Toschi, T.G., 2004. Effect of Olive Ripening Degree on the Oxidative Stability and Organoleptic Properties of Cv. Nostrana di Brisighella Extra Virgin Olive Oil. J. Agric. Food Chem., 52, 3649-3654.

Ryan, D., Robards, K., 1998. Phenolic compounds in olives. Analyst, 123, 31–44.

Ryan, D., Robards, K., Lavee, S., 1999a. Changes in Phenolic Content of Olive During Maturation. International Journal of Food Scince and Technology, 34, 265–274.

Ryan, D., Robards, K., Lavee, S., 1999b. Determination of Phenolic Compounds in Olives by Reversed Phase Chromatography and Mass Spectrometry. Journal of Chromatography A, 832, 87–96.

Ryan D., Antolovich M., Prenz P., Robards K., Lavee S., 2002. Biotransformations of phenolic compounds in Olea europaea L. Scientia Horticulturae 92, 147-176.

Sadeghi, H., Talaii, A.R., 2002. Impact of Environmental Conditions on Fatty Acids Combination of Olive Oil in an Iranian Olive, cv. Zard. Acta Hort. 586, 579-581.

Saldamlı, İ., 2007. Fenolik Bileşikler ve Doğal Renk Maddeleri, Saldamlı, İ., (Ed.) Gıda Kimyası İçinde (463-492), Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 577s, Ankara.

Salvador, M.D., Aranda, F., Fregapane, G., 2001. Influence of Fruit Ripening on 'Cornicabra' Virgin Olive Oil Quality. A study of Four Successive Crop Seasons. Food Chemistry, 73, 45-53.

Sanchez, C., González, A., García-Parrilla, M., Granados, J., García De La Serrana, H., Martínez, M., 2007. Different radical scavenging tests in virgin olive oil and their relation to the total phenol content. Anal. Chim. Acta, 593 (1), 103-107.

Servili, M., Begliomini, A.L., Montedoro., G., 1992. Utilisation of a Yeast Pectinase in Olive Oil Extraction and Red Wine Making Processes. Science Food Agricalture, 58, 253-260.

Servili, M., Baldioli, M., Montedoro, G.F., 1994. Phenolic Composition of VOO in Relationship To Some Chemical and Physical Aspects of Malaxation. Acta Hortic., 1, 331-336.

Servili, M., Baldioli, F., Mariotti, G., Montedoro, 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 Horticulturae 474, 609-619.

Servili, M., Montedoro, G.F., 2002. Contribution of Phenolic Compounds to Virgin Olive Oil Quality.European Journal of Lipid Science & Technology, 104, 602–613.

Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., Montedoro, G., 2003. Volatile Compounds and Phenolic Composition of Virgin Olive Oil: Optimization of Temperature and Time of Exposure of Olive Pastes to Air Contact during the Mechanical Extraction Process. J. Agric. Food Chem., 2003, 51, 7980-7988.

Servili, M., Selvaggini, R., Esposto, S., Taticchi, A., Montedoro, G.F., Morozzii, G., 2004. Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols: Agronomic and technological aspects of production that affect their occurrence in the oil. Journal of Chromatography, 1054, 113–127.

Singleton, V.L., Rossi, J.R., 1965. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolibdic-Phosphothungstic Acid. American Journal of Enology And Viticulture, 16, 144- 158.

Skevin, D., Rade, D., Strucelj, D., Mokrovcak Z., Nederal, S., Bencic, D., 2003. Influence of Variety and Harvest Time on the Bitterness and Phenolic Compounds of Olive Oil. European Journal of Lipid Science Technology, 105, 536-541.

Stefanoudaki, E., Koutsaftakis, A., Harwood, J.L., 2011. Influence of Malaxation Conditions on Characteristic Qualities of Olive Oil. Food Chemistry, 127 (4), 1481-1486.

Tekin Yalçın, G., 2013. Flavonoidlerin Kanser Hücrelerine Etkisi. Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 73s, Konya.

Toker C., 2009. Ayvalık Zeytin Çesidinde Kuzey Ege Agroekolojik Sartlarında Meyve Kalitesinde ve Aroma Bilesenlerinin Belirlenmesi Üzerine

Arastırmalar. Zeytincilik Arastırma Enstitüsü Müdürlügü Proje No: 186, 70 s, İzmir.

Tovar, M.J., Romero, M.P.J., Motilva, M.J., 2001. Changes in the Phenolic Composition of Olive Oil from Young Trees (Olea europaea L. cv. Arbequina) grown under linear irrigation strategies. J. Agric. Food Chem., 49, 5502–5508.

Tripoli, E., Giammanco, M., Tabacchi, G., Di Majo, D., Giammanco, S., La Guardia, M., 2005. The Phenolic Compounds of Olive Oil: Structure, Biological Activity and Beneficial Effects On Human Health. Nutrition Research Reviews, 18, 98–112.

Tsukamoto, H., Hisada, S., Nishibe, S., 1984. Lignans from Bark of the Olea Plants. I. Chem. Pharm. Bull., 32, 2730-2735.

Tuck, K.L., Hayball, P.J., 2002. Major Phenolic Compounds in Olive Oil: Metabolism and Health Effects. J. Nut. Biochem., 13, 636-644.

Uceda, M., Jimenez, A., Beltran, G., 2006. Olive Oil Extraction and Quality. Grasas Aceites, 57, 25–31.

Vinha, A. F., Ferreres, F., Silva, B.M., Valentao, P., Gonçalves, A., Pereira, J. A., Oliveira, M.B., Seabra, R.M., Andrade, P.B., 2005. Phenolic profiles of Portuguese olive fruits (Olea europaea L.): Influences of cultivar and geographical origin. Food Chem., 89, 561-568.

Visioli, F., Galli, C., 1998. The Effect of Minor Constituents of Olive Oil on Cardiovascular Disease: New Findings. Nutrition Reviews, 56, 142-147.

Visioli, F., Poli, A., Galli, C., 2002. Antioxidant and Other Biological Activities of Phenols from Olives and Olive Oil. Medicinal Research Reviews, 22, 65-75.

Yıldız Tiryaki, G., 2005. Erken Hasadın Zeytinyağı Kalitesi Üzerine Etkileri. Gıda, 30 (3), 193-196.

Yıldız, G., Uylaşer, V.,2011. Doğal Bir Antimikrobiyel:Oleuropein. U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 25 (1), 131-142.

Yorulmaz, A., Erinc, H., Tekin, A., 2013. Changes in Olive and Olive Oil Characteristics During Maturation. Journal of the American Oil Chemists' Society, 90, 647–658.

Youssef, N.B., Zarrouk, W., Carrasco-Pancorbo, A., Ouni, Y.,.a Antonio Segura-Carretero, Alberto Fern´andez-Guti´ errez,Douja Daouda and Mokhtar Zarrouk, 2010. Effect of olive ripeness on chemical properties and phenolic composition of ch´etoui virgin olive oil. J Sci Food Agric 2010; 90: 199–204.

Yousseff, O., Mokhtar, G., Abdelly, C., Mohammed, S.N., Mokhtar, Z., Guildo, F., 2013. Changes in Volatile Compounds and Oil Quality with Malaxation Time of Tunisian Cultivars of Olea Europea. Food Science Technology, 48, 74-81.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Saliha Onur SERMET

Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 1988

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : s.onursermet@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Hacı Dudu Mehmet Gebizli Lisesi 2002-2005

Lisans : SDÜ, Gıda Mühendisliği, 2006-2011

Yüksek Lisans :SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği ABD, 2011-

Ulusal Makaleleler

1. Dalgıç L**.,** **Sermet S.O**., Özkan G., 2011. Farklı Kavurma Sıcaklıklarının Menengiç Yağ Kalite Parametreleri Üzerine Etkisi. AKADEMİK GIDA 9 (3): 26-36.
2. Dalgıç L., **Sermet S.O.,** Canlı F., Büyükateş K., Özkan G., 2013. Erken hasat zeytinyağlarında olgunluk indeksinin raf ömrü ve bazı kalite kriterlerine etkileri. Z&Z Akdeniz Kültür Dergisi, 29: 76-86.

Ulusal Bildiriler

1. Dalgıç L, **Sermet S.O**, Büyükateş K, Canlı F, Özkan G 2012. Olgunlaşma Sürecinin Erken Hasat Memecik Zeytinyağlarının Raf Ömrü ve Bazı Kalite Kriterlerine Etkileri. III. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 16-18 Mayıs 2012, Aydın.

Uluslararası Bildiriler

1. Ozkan G., Karacabey E., Dalgic L**.**, **Sermet S.O** 2012. Functional Properties of Aromatized Virgin Olive Oil by Rosemary (*Rosmarinus officinalis*). 10th Euro Fed Lipid Congress, 23-26 September 2012, Cracow-Poland.
2. Karacabey E., Ozkan G., **Sermet S.O**., Dalgic L. 2012. Effect of Aromatization with Rosemary on the Yield and Quality Parameters of Boutique Olive Oil. 10th Euro Fed Lipid Congress, 23-26 September 2012, Cracow-Poland.
3. Dağdelen A., Özkan G., **Sermet S.O.,** Dalgıç L., Çevik Ş., Aydın S 2012. Functional Properties of Olive Mill Waste Water from Different Olive Cultivars Grown in South Marmara, Turkey. 10th Euro Fed Lipid Congress, 23-26 September 2012, Cracow-Poland.

4. Dağdelen A, Çevik Ş, Aydın S, **Sermet SO**, Dalgıç L, Ozkan G, Effect of Geographical Location on Some Physicochemical Quality Parameters and Pigments of Virgin Olive Oils of the Ayvalık Variety, GeoMed 2013 The 3rd International Geography Symposium, Eds: Atalay, İ., Efe, R., 10-13 June, 2013, Kemer Antalya, pp. 108.

5. Dağdelen A, Dalgıç L, **Sermet SO**, Aydın S, Çevik Ş, Ozkan G, Determination of Cultivar Effect on Phenolic Compositions of Olive Mill Wastewaters Obtained From Olive Cultivars Graduated in Particular Geographical Location (Edremit Region), GeoMed 2013 The 3rd International Geography Symposium, Eds: Atalay, İ., Efe, R., 10-13 June, 2013, Kemer Antalya, pp. 107.

6. Dağdelen A, Özkan, G., Dalgıç L, **Sermet SO**, Comparison of Antioxidant Capacities and Phenolic Compositions of Ayvalık Olive Oils from South Marmara and Mediterranean Regions in Turkey. 11th EURO FED LIPID CONGRESS, 27-30 October 2013, Antalya, Turkey pp. 393.