İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEMLİK YÖNTEMİ İLE İŞLENMİŞ GEMLİK TİPİ SOFRALIK ZEYTİNLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ VE FENOLİK PROFİLLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra KADAKAL

Anabilim Dalı : Gıda Mühendisliği

Programı : Gıda Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEMLİK YÖNTEMİ İLE İŞLENMİŞ GEMLİK TİPİ SOFRALIK ZEYTİNLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ VE FENOLİK PROFİLLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra KADAKAL
(506051505)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Haziran 2009

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Beraat ÖZÇELİK (İTÜ)
Eş Danışman : Prof. Dr. Artemis KARAALİ (YÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ayşe AKSOY (İTÜ)
Doç. Dr. Gürbüz GÜNEŞ (İTÜ)

HAZİRAN 2009

Eşime ve ÇAKA ailesine,

ÖNSÖZ

Türkiye'de yaygın bir biçimde üretimi ve tüketimi bulunan Gemlik yöntemi ile işlenmiş Gemlik tipi sofralık zeytinlerin antioksidan aktivitelerinin ve fenolik profillerinin belirlenmesinin amaçlandığı bu çalışmada, desteklerinden ötürü başta Doç. Dr. Beraat ÖZÇELİK ve Prof. Dr. Artemis KARAALİ'ye ve örnek temini aşamasında yardımlarını esirgemeyen Gemlik Ticaret Borsası ve Zepa Pazarlama A.Ş.'ye, maddi manevi desteğini benden hiç esirgemeyen eşim Çağdaş KADAKAL'a, Annem, Babam ve Kardeşime (ÇAKA ailesine), İTÜ Laboratuvarlarında beni yalnız bırakmayan Nalan DEMİR, Mine GÜLTEKİN ÖZGÜVEN, Huri İLYASOĞU, Ayşe KARADAĞ'a, sevgili arkadaşlarım Ali, Faik, İnan, Burcu ve Sinem'e ve ismini buraya yazamadığım bu zorlu yolculukta yanımda olduklarını hissettiren herkese teşekkürlerimi iletmeyi bir borç bilirim.

Mayıs 2009

Esra KADAKAL

(Gıda Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Amacı 2
1.2 Hipotez 2
2. LİTERATÜR ÖZETİ **3**
2.1 Sofralık Zeytinin Türkiye ve Dünyadaki Durumu 3
2.1.1 Gemlik zeytini 7
2.2 Zeytin Meyvesinin Yapısı ve Bileşenleri 7
2.2.1 Epikarp…… 8
2.2.2 Mezokarp…. 8
2.2.3 Endokarp…. 9
2.3 Sofralık Siyah Zeytin Üretim Yöntemleri 9
2.3.1 Hasat, boylama ve ayıklama 10
2.3.2 Salamura ve fermentasyon 10
2.3.2.1 Gemlik yöntemi 10
Klasik yöntem 10
Tuz katlama yöntemi 11
2.3.2.2 Kıvırcık zeytin üretim yöntemi 12
Sele zeytini üretimi 12
Tenekede kıvırcık zeytin üretimi 12
Fason gres (fason greek) tipi zeytin üretimi 12
2.3.2.3 Konserve tipi zeytin üretim yöntemi 13
Kaliforniya yöntemi 13
Konfit tipi (Fas) zeytin üretimi 13
Kalamata zeytin üretimi 14
Çizme zeytin üretimi 14
2.4 Sofralık Yeşil Zeytin ve Pembe Zeytin Üretim Yöntemleri 14
2.4.1 İspanyol usulü yeşil zeytin üretimi 14
2.4.2 Pembe zeytin üretimi 15
2.4.3 Çizme zeytin üretimi 15
2.4.4 Kırma zeytin üretimi 16
2.5 Fermentasyon Teknolojisi 16
2.6 Zeytinde Fenolik Bileşikler 17
2.6.1 Fenolik bileşiklerin meyve kalitesi üzerine etkisi 19

2.6.2 Zeytinlerin fenolik profilini etkileyen faktörler 21
2.6.2.1 Varyetel faktörler 21
2.6.2.1 Zeytin gelişimi ve olgunlaşma 22
2.6.2.1 Proses faktörleri 23
2.6.2.1 Diğer faktörler 26
3. MATERYAL VE METOT 29
3.1 Materyal 29
3.1.1 Örnekler…..... 29
3.1.2 Reaktifler…..... 29
3.2 Metotlar 29
3.2.1 Nem tayini…..... 29
3.2.2 Kül tayini…..... 29
3.2.3 Yağ tayini 30
3.2.4 Protein tayini 30
3.2.5 Şeker tayini..... 30
3.2.6 Tuz tayini …..... 30
3.2.7 Örnek hazırlama 30
3.2.8 Zeytinden fenolik maddelerin ekstraksiyonu 31
3.2.9 Toplam fenol miktarı tayini..... 31
3.2.10 Toplam antioksidan kapasitesi 31
3.2.10.1 Demir iyonlarını indirgeme antioksidan kapasitesi (FRAP) 31
3.2.10.2 Serbest radikal yakalama aktivitesi (DPPH) 32
3.2.11 HPLC analizleri..... 32
3.2.12 İstatistiksel analiz 33
4.BULGULAR VE TARTIŞMA 35
4.1 Kompozisyon Analizleri 35
4.2 Toplam Fenol Miktarı Tayini 38
4.3 Demir İyonlarını İndirgeme Antioksidan Kapasitesi (FRAP)..... 40
4.4 Serbest Radikal Yakalama Aktivitesi (DPPH) 42
4.5 Örneklerin Fenolik Madde Profilleri 44
4.6 Antioksidan Kapasitesi ile Toplam Fenol Miktarı Analizlerinin İlişkisi 52
4.7 Temel Bileşenler Analizi 54
4.7.1 Zeytin örneklerinin fenolik profil, toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitelerinin temel bileşenler analizi ile ayrıştırılması 56
5.SONUÇ VE ÖNERİLER 59
KAYNAKLAR..... 61
EKLER 65

KISALTMALAR

AOAC : Association of Official Analytical Chemists
DPPH : 2,2-Diphenyl-1-pirlhydrazyl
FRAP : Ferric Reducing Antioxidant Potantial
HPLC : High Performance Liquid Chromotography
IOOC : International Olive Oil Council
TSE : Türk Standartları Enstitüsü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Türkiye'de zeytin ağacı sayısı ve üretimi..... 6
Çizelge 2.2 : Zeytin meyvesinin mezokarpının bileşenleri. 9
Çizelge 2.3 : Farklı proseslerin zeytin kompozisyonuna etkisi. 25
Çizelge 2.4 : Literatürdeki işlenmiş ve işlenmemiş zeytinlere ait fenolik profiller... 27
Çizelge 3.1 : Analizlerde kullanılan standartlar 30
Çizelge 3.2 : Uygulnan yöntemin HPLC koşulları..... 32
Çizelge 3.3 : HPLC gradient koşulları..... 33
Çizelge 4.1 : Gemlik tipi sofralık zeytinlerin kompozisyon analizleri. 37
Çizelge 4.2 : Gemlik tipi zeytinlerdeki toplam fenolik madde miktarı. 39
Çizelge 4.3 : Gemlik tipi zeytinlerin ferrik indirgeme kapasiteleri. 42
Çizelge 4.4 : Zeytin örneklerinin DPPH radikalini indirgeme %'leri. 43
Çizelge 4.5 : Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin fenolik profilleri..... 51
Çizelge 4.6 : Zeytin örneklerinin fenolik profillerine uygulanan temel bileşenler analizinde Korelasyon matrisinin özdeğer analizi 55
Çizelge 4.7 : Zeytin örneklerindeki ortak fenolik bileşenlere uygulanan temel bileşenler analizinde Korelasyon matrisinin özdeğer analizi 55
Çizelge 4.8 : Zeytin örneklerinde toplam fenol, DPPH ve FRAP için temel bileşenler analizinde Korelasyon matrisinin özdeğer analizi 56
Çizelge A.1 : Akhisar' dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları. 66
Çizelge A.2 : Çandarlı' dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları. 67
Çizelge A.3 : Edremit' ten temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları. 68
Çizelge A.4 : Gemlik' ten temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları 69
Çizelge A.5 : İznik' ten temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları. 70
Çizelge A.6: Mudanya' dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları. 71
Çizelge A.7: Orhangazi' den temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları. 72
Çizelge A.8: Sultanhisar' dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları 73
Çizelge B.1 : İlçeler arası toplam fenolik madde varyans analiz sonuçları..... 79
Çizelge B.2 : İlçeler arası DPPH varyans analiz sonuçları 79
Çizelge B.3 : İlçeler arası FRAP varyans analiz sonuçları..... 79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dünyadaki zeytin üretim alanları 3
Şekil 2.2 : Dünydaki sofralık zeytin üretimi (1993-1994, 2002-2003). 4
Şekil 2.3 : Önemli sofralık zeyti üretici ülkelerin üretim ve ihracat miktarları (1993-1994, 2002-2003) 5
Şekil 2.4 : Türkiyede yağlık ve sofralık zeytin üretimi. 6
Şekil 2.5 : Türkiye'de zeytin üretim, tüketim ve ihracatı 7
Şekil 2.6 : Zeytinin enine kesiti. 8
Şekil 2.7 : Zeytin meyvesindeki bazı basit fenoller; hidrokdityrosol, tyrosol, vanillik asit. 19
Şekil 2.8 : Zeytin meyvesindeki genel sekoridoidler ve glukozidler..... 20
Şekil 2.9 : Oleuropeinin alkali hidrolizi. 24
Şekil 4.1 : Kafeik asit kalibrasyon eğrisi 40
Şekil 4.2 : Troloks kalibrasyon eğrisi. 41
Şekil 4.3 : Akhisar Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı..... 44
Şekil 4.4 : Çandarlı Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı..... 45
Şekil 4.5 : Edremit Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı..... 45
Şekil 4.6 : Gemlik Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı. 46
Şekil 4.7 : İznik Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı. 46
Şekil 4.8 : Mudanya Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı. 47
Şekil 4.9 : Orhangazi Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı.... 47
Şekil 4.10: Sultanhisar Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı .. 48
Şekil 4.11 : Toplam fenolik madde ve FRAP regresyon grafiği 53
Şekil 4.12 : Toplam fenolik madde ve DPPH regresyon grafiği 53
Şekil 4.13 : Zeytinlerin fenolik bileşikleri ile farklılıların belirlenmesi; a)PC1 ve PC2için, b)PC1 ve PC3 için, c)PC2 ve PC3 için..... 57
Şekil 4.14 : Zeytinlerin ortak fenolikleri ile farklılıkların belirlenmesi 58
Şekil 4.14 : Zeytinde toplam fenol/antioksdan aktivite farklılıklarının belirlenmesi 58
Şekil A.1 : Gallik asit kalibrasyon grafiği 74
Şekil A.2 : Protokateşuik asit kalibrasyon grafiği 74
Şekil A.3 : Tyrosol kalibrasyon grafiği 75
Şekil A.4 : Vanillik asit kalibrasyon grafiği 75
Şekil A.5 : Kaffeik asit kalibrasyon grafiği 76
Şekil A.6 : Şiringik asit kalibrasyon grafiği 76
Şekil A.7 : p-kumarik asit kalibrasyon grafiği..... 77
Şekil A.8 : Sinapik asit kalibrasyon grafiği ..... ……77
Şekil A.9 : Rutin kalibrasyon grafiği 78
Şekil A.10: Quercetin kalibrasyon grafiği 78

GEMLİK YÖNTEMİ İLE İŞLENMİŞ GEMLİK TİPİ SOFRALIK ZEYTİNLERİN ANTİOKSİDAN ÖZELLİKLERİ VE FENOLİK PROFİLLERİ

ÖZET

Akdeniz diyetinin ana unsurlarından olan zeytin, içerdiği antioksidan özellikli fenolik bileşikler dolayısıyla ilgi çekmektedir. Bu çalışmada, Türkiye' nin Ege ve Marmara bölgelerinin değişik ilçelerinden temin edilen sekiz Gemlik tipi işlenmiş sofralık zeytin, (Akhisar, Çandarlı, Edremit, Gemlik, İznik, Mudanya,Orhangazi, Sultanhisar) toplam fenolik madde içeriği, toplam antioksidan kapasitesi, fenolik profil ile nem, protein, yağ, kül, şeker ve tuz değerleri açısından incelenmiştir. Toplam fenolik madde içeriği; Folin Ciocalteau yöntemi ile toplam antioksidan aktivitesi ise; 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radikalini bağlama oranının tespiti ve demir iyonlarını indirgeme kapasitesi (FRAP) metotları ile belirlenmiştir. Sofralık zeytin örneklerindeki fenolik bileşikler kalitatif ve kantitatif olarak PDA detektör bağlı ters faz HPLC ile tespit edilmiştir.

Toplam fenolik madde içeriği 100 gr zeytin etinde kafeik asit cinsinden yaş baz üzerinden; Sultanhisar (345,38 mg) < Akhisar (370,99 mg) < Edremit (399,44 mg) < Orhangazi (414,69 mg) < İznik (466,37 mg) < Gemlik (488,75 mg) < Çandarlı (494,43 mg) < Mudanya (582,82 mg) şeklinde tespit edilmiştir. Toplam antioksidan kapasitesi ise 30 dakika süre içerisinde % DPPH radikalini bağlama oranı olarak kuru baz üzerinden; Orhangazi (11,5 %) < Akhisar (13,7 %) < Edremit (14,5 %) < Gemlik (15,8 %) < İznik (16,6 %) < Çandarlı (17,0 %) < Mudanya (28,3 %) < Sultanhisar (37,8 %) şeklinde saptanmıştır. Demir iyonlarını indirgeme kapasitesi sonuçlarına göre ise sıralama mg TEAC/100g cinsinden yaş baz üzerinden; Orhangazi (221,75 mg) < Akhisar (338,49 mg) < Sultanhisar (352,71 mg) < Edremit (563,6 mg) < İznik (620,3 mg) < Mudanya (732,9 mg) < Gemlik (758,3 mg) < Çandarlı (867,3 mg) şeklindedir. HPLC analizleri liyofilize edilmiş örneklerin metanol+ su ekstraktlarına (50+50 v/v) uygulanmış ve protokateşuik asit, tyrosol, p-kumarik asit ve apigenin 7-O glukozit tespit edilen ana fenolik bileşikler olmuştur. Sultanhisar zeytinlerinde ise farklı olarak yüksek oranda sinapik asit tespit edilmiştir. Sultanhisar zeytinin toplam fenol miktarı ile DPPH sonuçları arasındaki tezatlık, sultanhisar zeytinin yüksek nem oranı ve fenolik profil farklılığı ile açıklanabilecektir. Zeytinlerin nem oranı % 40,7 ile 58,2, kül oranı %0,9 0ile 0,94 , şeker % 2,5 ile 4,2 , yağ içerikleri %5,3 ile 14,8, protein % 0,86 ile 1,7 ve tuz %7,0 ile 7,7 aralığında tespit edilmiştir.

Yapılan çalışma ile Gemlik yöntemi ile işlenmiş Gemlik tipi siyah zeytinlerin, sağlıklı bir diyet için önemli oranda fenolik bileşik içerdiği ve yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır.

ANTIOXIDANT CAPACITY AND PHENOLIC PROFILE OF GEMLIK TYPE TABLE OLIVES WHICH ARE PROCESSED BY GEMLIK METHOD

SUMMARY

Olives as the main components of the Mediterranean diet are attracting because of potential antioxidant phenolic compounds they contain. In the present work, eight Gemlik type table olives from different districts (Akhisar, Çandarlı, Edremit, Gemlik, İznik, Mudanya, Orhangazi, Sultanhisar) in Aegean and Marmara Regions of Turkey were investigated for their total polyphenol content, total antioxidant capacity, phenolic profile , humidity, protein, fat, ash, sugar and pH. Total polyphenol content is measured with the Folin Ciocalteau assay. Antioxidant activity is determined by the scavenging of the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical and Ferric reducing capacity (FRAP) method. The phenolic compounds present in table olive samples were analysed by reversed-phase HPLC with a PDA detector.

Total polyphenol content is measured as mg caffeic acid per 100 gr of flesh and determined as follows on wet basis; Sultanhisar (345,38 mg) < Akhisar (370,99 mg) < Edremit (399,44 mg) < Orhangazi (414,69 mg) < İznik (466,37 mg) < Gemlik (488,75 mg) < Çandarlı (494,43 mg) < Mudanya (582,82 mg). Total antioxidat capacity is measured as % of scavenging of DPPH radical for 30 minutes on dry basis , in descending order ; Orhangazi (11,5 %) < Akhisar (13,7 %) < Edremit (14,5 %) < Gemlik (15,8 %) < İznik (16,6 %) < Çandarlı (17,0 %) < Mudanya (28,3 %) < Sultanhisar (37,8 %). Ferric reducing capacity is determined by FRAP method as mg TEAC/100g and results are as follows on wet basis; Orhangazi (221,75 mg) < Akhisar (338,49 mg) < Sultanhisar (352,71 mg) < Edremit (563,6 mg) < İznik (620,3 mg) < Mudanya (732,9 mg) < Gemlik (758,3 mg) < Çandarlı (867,3 mg). HPLC analyses were performed on methanol + water extracts (50+50 v/v) of freeze dried samples; protocatechuic acid, tyrosol, p-coumaric acid and apigenin 7-O glucoside were the identified phenols. Apart from these, high amounts of sinapic acid is identified in Sultahnhisar olives extracts. The contradictory results between total phenol content and antioxidant activity may be explained by high humidity and phenolic profile of Sultanhisar olives. The humidity of the flesh of samples were between 40,7-58,2 %, ash 0,90-0,94 %, sugar 2,5–4,2 %, fat 5,3-14,8 %, protein 0,86-1,7 % and salt was measured between 7,0-7,7 %.

Present work proved that, Gemlik type black table olives comprises notable amounts of phenolic compounds and high antioxidant activity which contribute to healthy diet.

1. GİRİŞ

Dünyanın bilinen en eski meyve ağacı olan zeytin ağacı (Olea europea, L.) varlığının % 98' i, Türkiye' nin de içinde bulunduğu Akdeniz' e kıyısı olan ülkelerde yer alır ve bu ağacın meyvesi; zeytinden elde edilen ürünler de Akdeniz diyetinin temel unsurlarını oluşturur (Garcia ve diğ., 2005, Mora ve diğ., 2007). Zeytin meyvesi, işlenmemiş formundaki karakteristik acılığı sebebi ile sofralık zeytin ya da zeytin yağı olarak işlenerek tüketilir. Dünyada üretilen zeytinlerin ortalama %90'ı zeytinyağı üretimi için kullanılmakta, % 10'luk kısmı da sofralık zeytine işlenmektedir (Ryan ve Robards, 1998, Garcia ve diğ., 1995). Ülkemizde ise üretilen zeytinin yine büyük bir kısmı (% 65-70) yağlık, geri kalan kısmı ise sofralık olarak değerlendirilmektedir (Karahocagil ve diğ., 2003).

Zeytin çeşitlerinin hepsi sofralık zeytin olarak işlenebilir ancak kalitede farklılık oluşması sebebiyle sofralık zeytinler farklı işleme teknikleri kullanılarak tüketime hazırlanmaktadır. Genellikle et oranı yüksek, çekirdeği küçük, etinden kolay ayrılabilir, kabuğu ince ve esnek, şeker oranı yüksek ve yağ oranı tercihen düşük türler sofralık zeytin olarak işlenmektedir (Tunalıoğlu, 2002).

Sofralık zeytin, içerdiği doğal fenolik bileşikler dolayısıyla yüksek antioksidan etkiye sahiptir ve fonksiyonel gıda olarak nitelendirilmektedir (Marsilio ve diğ., 2000, Bianchi, 2003). Bu bileşikler, yüksek antioksidan etkileri ile birlikte, zeytine önemli yapısal ve duyusal özellikler de katmaktadır (Bianchi, 2003., Marsilio ve diğ., 2001, Ryan ve diğ., 1998). Zeytinin sofralık zeytine işlenmesi fenolik bileşik profilini önemli oranda değiştirmektedir. Fenolik bileşiklerden oleuropein; işlenmemiş yeşil zeytinin yüksek oranda acılığından sorumlu baskın bir fenolik bileşik iken, işlenmiş sofralık zeytinlerdeki baskın fenolik bileşiklerin tyrosol, hidroksityrosol, oleanolik asit olduğu tespit edilmiştir. Zeytinldeki fenolik bileşiklerin konsantrasyonlarının işleme teknikleri ile birlikte olgunlaşma derecelerine göre de değiştiği vurgulanmaktadır (Bianchi, 2003, Karaman ve diğ., 2006, Sousa ve diğ., 2006). Owen ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan araştırma sonucuna göre, 50 gram siyah zeytin tüketimi ile 400 mg fenolik madde alımı

sağlanacağı ve bunun da 12 gram ekstra sızma zeytinyağı tüketimine denk olacağı yönündedir. Zeytin ve zeytinyağının beraber tüketimi ile fenolik antioksidan alımının artacağı ve dolayısıyla Akdeniz diyetinin sağlık üzerine olumlu ekilerinin artacağı belirtilmektedir. Zeytinyağı tüketimi ve kanser riski üzerine çeşitli epidemiyolojik çalışmalar bulunmakla birlikte, zeytin üzerine bu yönde çalışmalara sık rastlanmamaktadır ve zeytin bu açıdan da ileriki çalışmalara konu olabilecek niteliktedir.

1.1 Tezin Amacı

Zeytin, ülke ekonomisi ve beslenme yönünden önemi büyük olan tarımsal ürünlerdendir. Ülkemizde sofralık zeytinler, farklı çeşitlerden değişik yöntemler ile işlenerek tüketiciye ulaştırılmaktadır. Bu çalışmadaki amaç; Türkiye'de sofralık zeytin olarak yaygın biçimde tüketilen geleneksel Gemlik yöntemi ile üretilmiş Gemlik tipi zeytininin, antioksidan aktivitesinin, toplam fenolik madde miktarının ve fenolik profilinin belirlenmesidir. Böylelikle, Gemlik tipi işlenmiş sofralık zeytinlerin fenolik madde profilleri konusunda uluslar arası literatüre bilgi sağlanabilecek, zeytin yetiştiriciliği ve sofralık zeytin üreticiliğine yönelik çalışmalara katkıda bulunulabilecek, farklı bölgelerde üretilen Gemlik tipi sofralık zeytin türlerindeki fenolik madde profil farklılıkları ve antioksidan aktiviteleri hakkında bilgi edinilebilecektir.

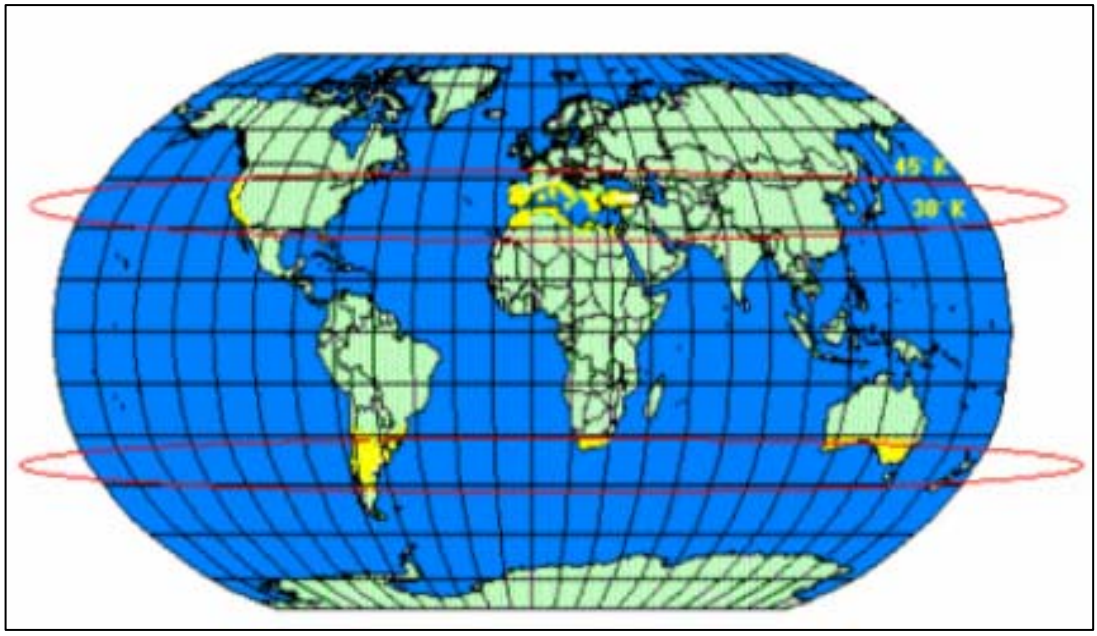
1.2 Hipotez

Çalışma sonucunda, Gemlik yöntemi ile işlenmiş Gemlik tipi sofralık zeytinlerin toplam fenolik madde miktarının va antioksidan aktivitesinin dünya literatüründe çalışılmış zeytin örnekleri ile pararlellik göstereceği, farklı ilçelerden temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytinlerin de kendi içlerinde farklı fenolik profillere sahip olabileceği ve genel anlamda antioksidan aktivite açısından zengin bir gıda olabileceğine yönelik sonuçlar beklenmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Sofralık Zeytinin Türkiye ve Dünyadaki Durumu

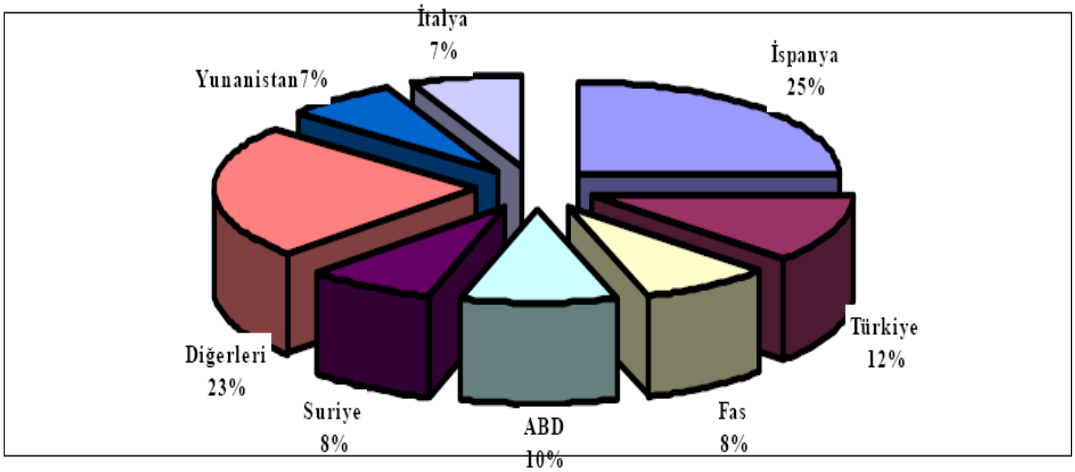
Zeytin ekonomik olarak dünyanın her yerinde yetişmesi mümkün olmayan bir meyve olup, 300-400. enlemler arasında ve %98'i kuzey yarım kürede ve genellikle Akdeniz bölgesinde yetişmektedir (Şekil 2.1). Üretilen zeytin ve zeytinyağının büyük bir kısmı üretici ülkeler tarafından tüketilirken dünya ticaretine ayrılan kısım % 20 civarındadır.



Şekil 2.1.: Dünyadaki zeytin üretim alanları (Tüzün, 2003).

Dünya'da yaklaşık 10 milyon hektar alana yayılmış 900 milyon zeytin ağacı yetiştirilmekte ve tarımın ortalama %98' i Akdeniz Ülkelerinde olmak üzere toplamda 35 ülkede yapılmaktadır (Onurlubaş, 2007). IOOC: Uluslararası Zeytinyağı Konseyi verilerine gore; dünya çapında 2005/2006 sezonunda toplam üretim 1.762.000 tona ulaşmıştır (Lopez ve diğ., 2009). Sofralık zeytin üretimi yapan önemli ülkeler; İspanya, Türkiye, ABD, Fas, Yunanistan ve İtalya olarak sıralanmaktadır. Türkiye sofralık zeytin üretiminde İspanya'dan sonra ikinci sırada, siyah sofralık zeytin üretiminde ise birinci sırada yer almaktadır (Karahocagil ve

diğ., 2003). Yeşil sofralık zeytin üretiminde ise İspanya birinci sıradadır. Ülkeler bazında dünyadaki sofralık zeytin üretimi oranları Şekil 2.2'de sunulmuştur.



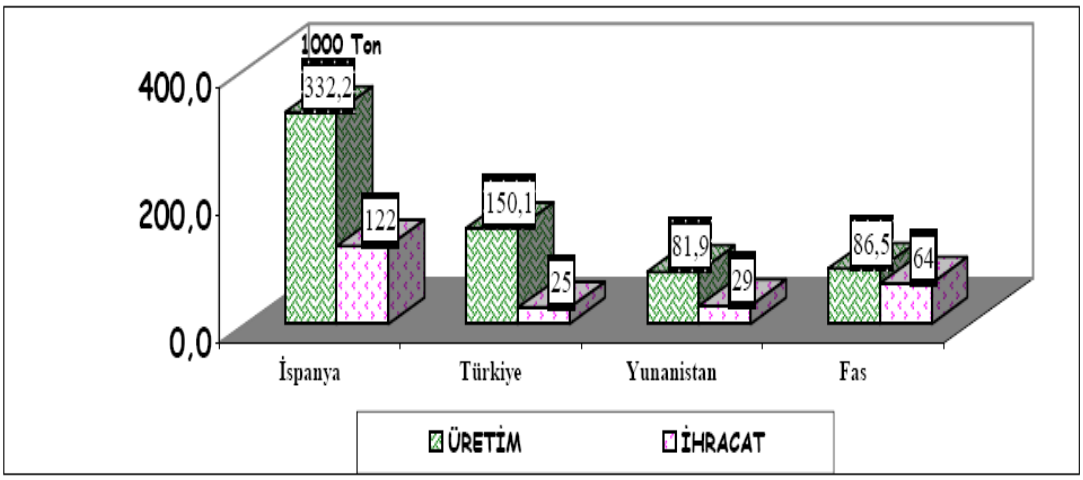
Şekil 2.2: Ülkelerin sofralık zeytin üretim oranları (1993-1994, 2002-2003) (Tunalıoğlu, 2003).

İspanya'da üretilen sofralık zeytinlerin %70'i yeşil % 26'sı rengi dönük, %4'ü ise siyah, İtalya'da üretilen sofralık zeytinlerin %73'ü siyah, %22'si yeşil, %5'i ise rengi dönük olarak işlenmekteyken, Yunanistan'da üretilen sofralık zeytinlerin %65'i siyah, %27'si yeşil ve %8'i rengi dönük olarak işlenmektedir. Türkiye'de ise üretilen sofralık zeytinlerin %85'i siyah, %15'i yeşil ve rengi dönük olarak işlenmektedir (Tunalıoğlu, 2003).

Zeytin üretiminin hızla geliştiği ülklerden bir diğeri Avustralya'dır. Zeytin üretiminin gelişimi için hükümet ve üretici organizasyonlarının ortak çalışmalarının gerçekleştirildiği ülkede, 1990-2000 yıllarında yaklaşık 4,6 milyon yeni zeytin ağacı, 2002 yılı sonu itibariyle de yaklaşık 7,5 milyon adet zeytin ağacı dikilmiştir. Avustralya'da sürekli artan tüketici talebi ve ithalat yatırımcılarının bu endüstriye yönelmesini sağlamıştır (Duman, 2003).

Sofralık zeytin üreticisi ülkelerde, sofralık zeytin tüketim ve ihracatları üretimlerine paralel olarak değişkenlik göstermektedir. Örneğin; siyah sofralık zeytin üreten ve işleyen ülkelerin buna paralel olarak tüketimleri ve ihracatları da siyah sofralık zeytin ağırlıklı olmaktadır. Sofralık zeytin üretildiği ülkelerdeki farklı beslenme alışkanlıkların getirdiği farklı tüketim çeşitlerine konu olmaktadır. Örneğin, sofralık zeytin Türkiye, Fas ve Yunanistan'da genellikle kahvaltı, yemek öncesi ve sonrası öğünlerde tüketilirken, İspanya, İtalya ve ABD'de ara öğünlerde, ikramlarda ve pizza gibi hamur işlerinde tüketilmektedir (Tunalıoğlu, 2003).

Türkiye dünyada zeytin üretiminde ilk sıralarda yer almasına rağmen ihracatta aynı başarıyı gösterememektedir. İspanya ürettiği sofralık zeytinin yaklaşık % 40'ını, Yunanistan %35'ini, Fas %75'ini ihraç edebilirken, Türkiye ürettiği sofralık zeytinin %14'ünü ihraç edebilmektedir. Önemli sofralık zeytin üretici ülkelerin üretim ve ihracat oranları Şekil 2.3'de sunulmuştur (Tunalıoğlu, 2003).



Şekil 2.3. : Önemli sofralık zeytin üretici ülkelerin üretim ve ihracat miktarları 1993/1994-2002/2003) (Tunalıoğlu, 2003).

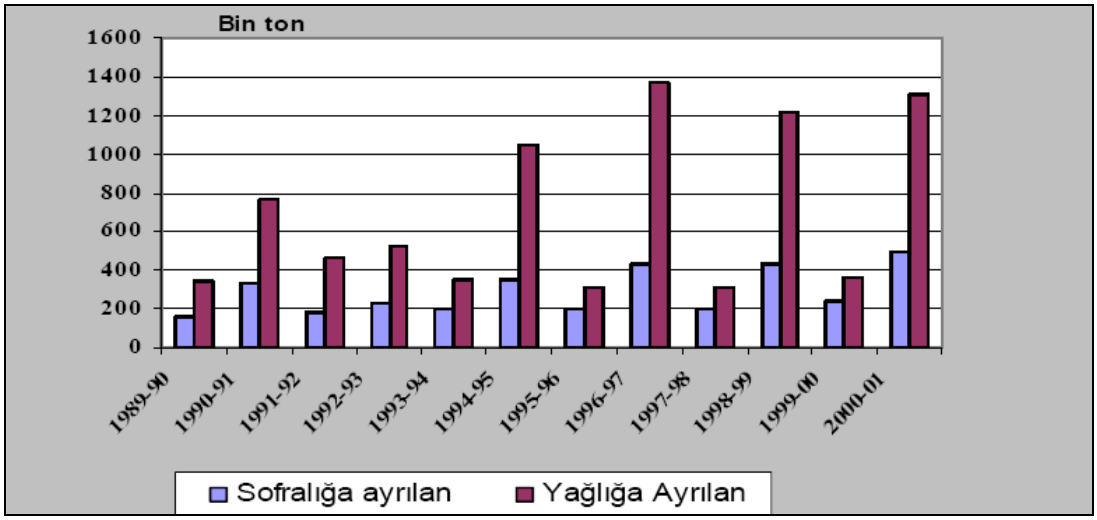
Türkiye'de tarım alanlarının %3'ünü zeytinlikler oluşturmaktadır (Onurlubaş, 2007). Türkiye İstatistik Kurumu'nun rakamlarına gore; Türkiye'de 100 milyon civarında zeytin ağacı bulunmakta, bu ağaçların % 75'i Ege, % 14'ü Akdeniz, % 9,3'ü Marmara ve % 1,7'si Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer almaktadır (Onurlubaş, 2007). Zeytin üretiminin %20'si Marmara bölgesinde (üretimin %85'i sofralıktır), %65'i Ege Bölgesi'nde (üretimin %28'i sofralıktır) ve %15'i Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde gerçekleşmektedir. Türkiye'de sofralık zeytin üretiminde birinci sırayı Gemlik çeşidi başta olmak üzere siyah zeytin almaktadır (Tunalıoğlu, 2003). Türkiye'de mevcut zeytinlik alanı, ağaç sayısı ile zeytin üretim miktarları Çizelge 2.1.'de, üretilen sofralık ve yağlık zeytin miktarları ise Şekil 2.4'de sunulmuştur.

Türkiye'de zeytin hasadında bir yıl var bir yıl yok yılı olarak hesaplandığında, üretilen toplam dane zeytinin yaklaşık %30'u sofralık işlenmek üzere ayrılmaktadır. Bu miktar var yok yılları ortalamasına göre 150 bin ton civarındadır. Bu miktar; 75 bin tona düşebildiği gibi 225 bin tona da çıkabilmektedir. Üretimdeki dalgalanmadan tüketim etkilenirken, ihracatın bu dalgalanmadan etkilenmediği Şekil 2.5'de görülmektedir.

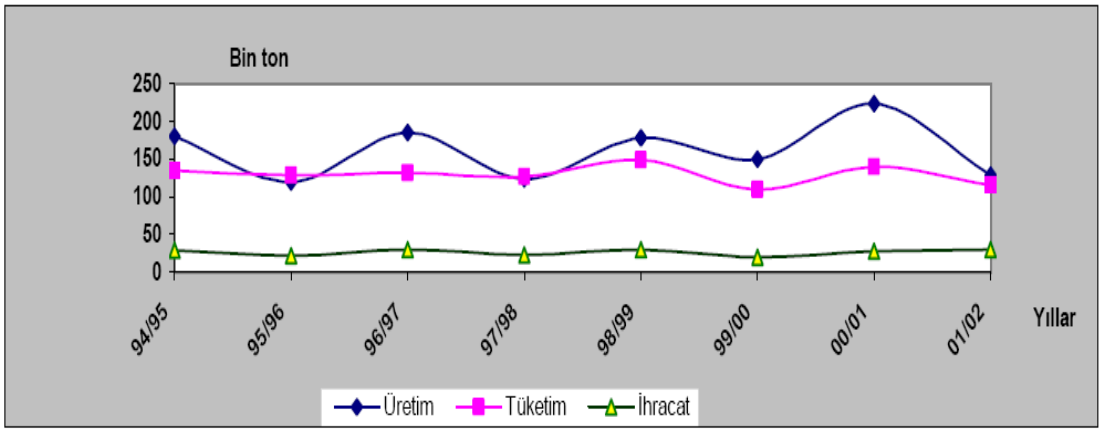
Çizelge 2.1.: Türkiye'de zeytin ağacı sayısı ve üretimi (Onurlubaş, 2007).

Yıllar	Alan	Ağaç Sayısı (1000 adet)	Zeytin Sofralık	Üretimi Yağlık	(Ton) Toplam
1996/97	568.405	89.740	435.000	1.365.000	1.800.000
1997/98	657.647	95.730	200.000	310.000	510.000
1998/99	600.000	93.450	430.000	1.220.000	1.650.000
1999/00	595.000	95.500	240.000	360.000	600.000
2000/01	600.000	97.770	490.000	1.310.000	1.800.000
2001/02	600.000	99.000	235.000	365.000	600.000
2002/03	620.000	101.600	450.000	1.350.000	1.800.000
2003/04	625.000	102.750	350.000	500.000	850.000
2004/05	644.000	107.100	400.000	1.200.000	1.600.000
2005/06	660.000	109.000	280.000	600.000	880.000

Türkiye siyah sofralık zeytin ağırlıklı olmak üzere yılda 25 ile 35 bin ton olan sofralık zeytin ihracatını genellikle Romanya, Bulgaristan, Rusya, Almanya gibi ülkelere yapmaktadır. Çünkü Türk tipi siyah sofralık zeytin işleme tekniği ve damak zevki ancak bu ülkelerle uyum göstermektedir (Tunalıoğlu, 2003).



Şekil 2.4. :Türkiye'de yağlık ve sofralık zeytin üretimi (Karahocagil ve diğ., 2003).



Şekil 2.5: Türkiyede Zeytin Üretim, Tüketim ve İhracatı (Tunalıoğlu, 2003).

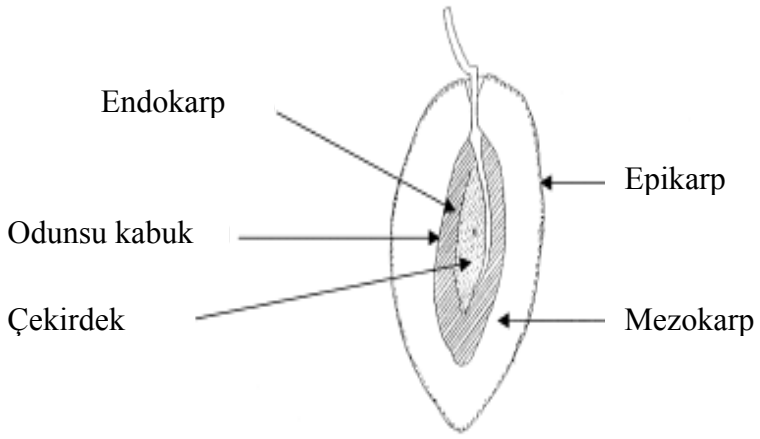
2.1.1. Gemlik Zeytini

Marmara bölgesinin tipik zeytini olan gemlik zeytini bölgedeki zeytin varlığının % 80'ini oluşturmaktadır. Kabuğunun ince ve etine yapışık, et kalınlığının fazla, çekirdeği küçük, yuvarlakça ve üstü pürüzsüz oluşu ve aromatik olması dolayısıyla, Gemlik tipi zeytinden yüksek kaliteli sofralık zeytin üretilebilmektedir. Kilogramdaki dane adedi 280-320 arasındadır. Zeytin, Gemlik, Bursa ve yakınlarında *Gemlik* adını alırken, Orhangazi'de *Kaplık*, Mudanya'da *Trilye*, ayrıca Orhangazi ve Gemlik'te *Kıvırcık* ve *Kara* isimlerini de alır. Gemlik zeytini sahip olduğu yüksek kalite dolayısıyla diğer zeytin çeşitlerine göre çok daha yüksek fiyatlara satılmaktadır. Gemlik zeytini piyasada bulunduğu yüksek fiyatlar nedeniyle Ege Bölgesinde'de yetiştirilmeye başlanmıştır. Ancak zeytin, Ege'de daha kalın kabuk ve daha az aroma oluşturmaktadır (Aktan ve Kalkan, 2000).

2.2. Zeytin Meyvesinin Yapısı ve Bileşenleri

Zeytin meyvesi, üç ayrı anatomik bölüm altında incelenir. Bu bölümler; Şekil 2.6'da belirtildiği üzere koruyucu bir doku olan "epikarp" bölümü, etli kısım "mezokarp" ve çekirdek "endokarp" olarak sıralanır. Epikarp yapı, meyve ağırlığının %1 ile 3'ünü oluşturur ve mumsu bir tabaka ile kaplıdır. Epikarp, sofralık zeytin üretiminde suyun iç bölgelere geçişini engellemesi ile üretimde önemli rol oynar. Mezokarp tabaka bütün zeytinin % 70 ile 80'lik kısmını oluşturur. Yapısında; lipid, şeker, lif, protein, organik asit ve tuzları, fenolik bileşikler, pektinli bileşikler ve diğer bileşikleri içermektedir. Zeytindeki bu üç yapının oranları son ürün kalitesini

doğrudan etkilemektedir (Bianchi, 2003, Ryan ve Robards, 1998). Zeytin meyvesinin bileşenleri Çizelge 2.2' de sunulmuştur.



Şekil 2.6: Zeytinin enine kesiti.

2.2.1. Epikarp

Meyve ağırlığının ortalama % 1-3' ünü oluşturan epikarp yapı meyve için koruyucu özellik taşır. Kabuk mumsu bir tabaka ile kaplıdır. Meyvenin gelişim döneminde kabuk klorofil birikimi dolayısıyla parlak yeşil renkli iken, olgunlaşma ile birlikte soluk yeşil, saman sarısı, pembe, mor-pembeden ve siyah renge dönüşür.

Sofralık zeytin üretiminde epikarp büyük önem taşımaktadır. Kabuktaki kutin ve gömülmüş durumdaki mumsu tabaka, suyun meyvenin içine girmesini engeller. Bununla birlikte, meyveyi fiziksel hasarlardan, küf ve böcek saldırılarından korumaktadır (Bianchi, 2003).

2.2.2. Mezokarp

Kabuk ile birlikte yenilebilir kısmı oluşturan mezokarp toplam meyve ağırlığının %70-80' ini oluşturur. Mezokarp, % 70-75 oranında su ve yeşil zeytinde % 14-15 ile siyah zeytinde %30' a varan yağı içeren tüm bileşenlerin rezervi şeklinde bir yapıdır.

Genellikle sofralık zeytinlerde yapıdaki sıkılığı bozması dolayısıyla yüksek oranlarda yağ istenen bir özellik değildir. Zeytinde bulunan serbest organik asitler, okzalik, suksinik, malik ve sitrik asit (% 1.2-2.1 oranında) ile birlikte değişen oranlardaki serbest yağ asitlerinden oluşmaktadır. Şekerler ise, mezokarpın % 3.5-6' sını oluşturmakta, sakkaroz ve mannitole nazaran ağırlıklı olarak glikoz ve fruktoz bulunmaktadır. Olgunlaşma ile birlikte şeker miktarı düşmektedir. Protein % 1.5-2.2

oranında bulunmaktadır. Bunların dışında, hücrelerarası lamelin ana bileşenleri olarak polisakkaritler ve pektik maddeler bulunmakta, işleme sürecinde bu pektik maddeler pektinolitik enzimler ile parçalanarak meyvenin yumuşaması sağlanmaktadır. Zeytin ağırlığının %1-3'ü oranında da serbest fenoller ve glikozitleri bulunmaktadır (Bianchi, 2003).

Çizelge 2.2: Zeytin meyvesi mezokarpının bileşenleri (Mafra ve Coimbra, 2004)

BİLEŞENLER	ORAN %
Nem	60-75
Lipidler	10-25
İndirgen Şeker	3-6
İndirgen Olmayan Şeker	≤0,3
Mannitol	0,5-1,0
Ham Lif	1-4
Protein (N*6,25)	1-2
Kül	≤1,0
Organik Asit ve Tuzları	0,5-1,0
Fenolik Bileşikler	2-3
Pektinli Bileşikler	≤0,6
Diğer Bileşenler	3-7

2.2.3. Endokarp (Çekirdek)

Çekirdek, meyvenin % 18-22' sini oluşturmaktadır. Çekirdeğin iç kısmında bulunan tohum da ağırlığın % 2-4' ünü oluşturmakta ve % 22-27 oranında yağ içermektedir. Son ürünün kalitesini belirlemekdeki faktörlerden biri de çekirdeğin boyutu, ağırlığı ve etinden kolay ayrılabilir olmasıdır (Bianchi, 2003).

Çekirdek, ana bileşen olarak, hemiselüloz, selüloz ve lignin içeren lignoselülozik bir yapıdır. Çekirdekteki yağ çoklu doymamış yağ asitleri açısından zengindir. Protein miktarı ise, zeytinin kalan kısmındaki protein miktarından daha fazladır. Çekirdek içeriğindeki yağ, gıda, ilaç ve kozmetik sanayiinde kullanıldığı gibi, çekirdeğin tümü ve içindeki tohum, hayvan yemi, reçine, biyosorbent ve plastik dolgusu yapımında kullanılması ile pek çok farklı sanayii kolunda uygulama alanı bulmaktadır (Rodriguez ve diğ., 2007)

2.3. Sofralık Siyah Zeytin Üretim Yöntemleri

Sofralık zeytin seçiminde, meyvenin hacmi ve şekli, çekirdek et oranı, etin lezzeti ve sıkılığı, çekirdekten kolay ayrılabilir olması, kabuk inceliği, çekirdek yapısı ve hacmi

ile işlenmiş ürünün tadı dikkate alınmaktadır (Bianchi, 2003). Zeytin meyvesine bu özellikler de göz önüne alınarak, sofralık siyah zeytin ve sofralık yeşil zeytin olarak farklı metotlar kullanılarak tatlandırma işlemi yapılabilmektedir. Sofralık siyah zeytin üretimi, her çeşit zeytinden yapılabilmekle birlikte eti fazla, çekirdeği küçük, kabuğu ince olan Gemlik çeşidi zeytinlerden daha kaliteli ürün elde edilmektedir (Url-2, 2007).

2.3.1. Hasat, boylama ve ayıklama

Sofralık siyah zeytin kalitesinde önemli rol oynayan hasat, erken olduğu takdirde koyu siyah renkte son ürün elde edilemezken, geç hasat edilen zeytinlerde ise salamurada yumuşama ve ezilme durumu gözlenir. Olgunlaşma ile birlikte parti parti hasat işlemi gerçekleştirilmeli ve taşınma sırasında zeytinlerin hasar görmemelerine dikkat edilmelidir.

Salamura öncesi zeytinler, küçük daneli yağlık zeytinlerin ayrımı için boylama ve zedelenmiş, hastalıklı ve yumuşak zeytinlerin uzaklaştırılması için ayıklama işlemlerine tabii tutulur**.**

Salamura öncesi, zeytinler, toz toprak ve kirlilikten arınması için yıkama işlemine tabii tutulur (Url-2, 2007)**.**

2.3.2. Salamura ve fermentasyon

2.3.2.1. Gemlik yöntemi

Klasik yöntem

Geleneksel olarak ülkemizde uygulanmakta olan klasik yöntem; 1980'li yıllara kadar tek başına uygulanmıştır. Bu yöntemde zeytinler, 2 metre civarındaki beton, polietilen, polyester ve fiberglas tanklarda salamuraya konur. Konulan zeytin miktarı 1.8 metreyi geçmemelidir. Zeytinler üzerine 10 bome (%10 luk salamura) olarak hazırlanmış tuzlu su verilir ve zeytinler salamuraya bırakılır. Salamura zeytin tanelerinin tamamını örtmeli, sıvı yüzeyi ile üst kapak arasında hava boşluğu kalmamalıdır. Zeytinlerin slamuraya konmasından sonra salamuradan daneye tuz geçişi başlar ve bome 5-6'ya kadar düşer. Salamura tuzu 10 bomede tutulacak şekilde sürekli kontrol altında tutulur (Aktan ve Kalkan, 2000). Salamuraya konduktan sonra zeytinlerde 3 gün sonrasında fermentasyon başlar. Fermentasyonda

zeytin danesinde bulunan şekerler laktik asit bakterileri tarafından laktik aside dönüştürülür. Oluşan laktik asit, zeytinlerin muhafazasında rol oynar ve iyi bir muhafaza için salamurada %0.9 oranında laktik asit bulunması gerekir. Fermentasyon için en uygun sıcaklık 20°C civarındadır. Ülkemizde zeytinin salamuraya konma zamanı kış ayların denk gelmekte ve fermentasyon düşük sıcaklık dolayısıyla yavaş seyreder ve yaz aylarında tamamlanır. Böylece Gemlik yöntemi ile zeytinler, 6 ile 9 ayda yeme olgunluğuna erişir (Tunalıoğlu, 2002, Url-2, 2007).

Klasik yöntem, uluslararası salamura yöntemine gösterdiği yakınlık ile birlikte, dış ticarete konu olacak olan gemlik tipi zeytinlere uygulanmakta, ülkemizde tüketilecek olan zeytinlere uygulanan salamura yöntemi birtakım farklılıklar içermektedir.

Tuz –katlama yöntemi

Diğer uluslararası yöntemlerden farklı olarak, yurt içi tüketime sunulan gemlik tipi sofralık zeytinlerin üretimi farklılık gösterir. Bunun sebebi zeytinlerin çok etli ve yumuşak bir yapıya sahip olmasıdır.

Zeytinin bünyeye henüz su almadan tuzla doğrudan temasa geçerek öz suyundan kaybetmesi ve danelere doğrudan temas eden tuzun zeytinin içine hızlı şekilde geçmesi sağlanır. Böylece normal salamura ile yavaş olarak meydana gelecek ozmoz da hızlanır ve zeytinin hızla tuza kavuşması ile yumuşama olmaz (Aktan ve Kalkan, 2000, Url-2, 2006).

Tuz katlama yönteminde zeytin ağırlığının % 10'u kadar tuz, fermentasyon tanklarına bir kat tuz bir kat zeytin olacak şekilde katlanarak yerleştirilir ve fermentasyon tankları üzerine kapaklar yerleştirilir. Kapaklar üzerine zeytin ağırlığının % 10-15' i oranında ağırlık konur ve bundan sonra tahta baskıların üzerini örtünceye dek temiz su ile dodurulur. Üzerleri örtülüp, baskı tahtalarının yerleştirilip, taşalrın konması sırasında birkaç saat geçer ve işte bu aşamada zeytin ile tuz arasında gerçekleşen ozmoz ile zeytin hücrelerinde öz su dışarı çıkar ve kaybedilen özsu kadar su kazanılamadığından zeytinlerde yanak oluşur. Kuru madde oranı da göreceli olarak artacağından zeytindeki lezzet fazlalaşır. Fermentasyon tankı altında biriken tuzlu su atılarak üzerine ilave edilecek su ile devir daim sağlanır ve zeytinler salamura içerisinde fermentasyona bırakılır. Bu metotla, zeytinlerin tatlanması 6-12 ay sürer ve bundan sonra piyasaya arz edilir (Aktan ve Kalkan, 2000, Url-2, 2007).

2.3.2.2. Kıvırcık zeytin üretim yöntemleri

Sele zeytini üretimi

Sele zeytini, özellikle Gemlik tipi zeytinde ince kabuklu, kalın etli ve küçük çekirdekli olmaları sebebiyle iyi sonuç vermektedir. İyice kararıp olgunlaşan zeytinlerin 100 kg zetine 15 kg iri tuz kullanılacak şekilde 30-50 kg'lık sele, sepet ya da tahta sandıklar içerisinie bir kat tuz bir kat zeytin istifi şeklinde sistem hazırlanır ve kabın ağzı uygun bir bezle kapatılır. Kaplar birkaç günde bir ters-yüz, sağ-sol yapılarak tanelerin tuz ile iyice temas etmesi sağlanır.

Kullanılan tuzun iri taneli olması, tuzun erimesine ve zeytinin içine girmesine mani olur. Tuzun zeytine değdiği yerler içeri doğru çökerek zeytin kıvırcıklaşır. Suyunu salan tanelerin 3-4 hafta da acılıkları gider ve yenecek duruma gelirler. Tuzundan temizlenen zeytinler piyasaya arz edilirler (Aktan&Kalkan, 2000).

Tenekede kıvırcık zeytin üretimi

Genellikle Gemlik tipi zeytinlere uygulanan bu yöntem Marmara bölgesinde Gemlik, Orhangazi ve Mudanya'da tenekelerde salamurasız olarak kuru tuz ile yapılan bir üretim şeklidir.

Tenekelere doldurulan kalibre edilmiş zeytinlerin arasına zeytin miktarının %7-8'I kadar iri dişli tuz konulur. Üzerine zeytinin %3-4'ü kadar zeytin yağı konur. Kekik dene, karanfil ve sarımsak gibi koku verici baharatlar isteğe gore tenekelere konarak tenekelerin ağzı kapatılır. Her gün altüst edilerek 40-50 gün içerisinde zeytinler tatlandırılır. Bu üretim tekniğinde salamura kullanılmadığından zeytin tuzun etkisi ile çok su kaybeder ve %10-20 gibi yüksek oranlarda fire çıkar. Ancak kuru maddesi artan zeytin çok daha lezzetli olur (Aktan ve Kalkan, 2000).

Fason Gres (Fason Greek) tipi zeytin üretimi

Kıvırcık zeytin üretim yöntemlerinden biri olan bu yöntemdeki en büyük farklılık zeytinlerin konfit tipinde olduğu gibi kostik ile tatlandırılmasıdır. Kostik ile acılığı giderilen zeytin, salamura kullanılmadan ince tuz ile fıçılara katlanır. Kullanılan tuz toplam zeytinin %5-7'si kadardır. Tatlanma büyük ölçüde kostik ile sağlandığından tuzda kalma süresi 7-10 gün kadardır. Bu sure zarfında gün aşırı yuvarlanan fıçılar içerisindeki zeytin bünyesine tuzu alır ve kıvırcıklaşır (Aktan ve Kalkan, 2000).

2.3.2.3.Konserve tipi zeytin üretim yöntemleri

Kaliforniya yöntemi

Ripe olive yöntemi olarak da adlandırılan bu yöntemde, yeşil olgunlaşma döneminde hasat edilen zeytinlerin alkali ile acılığının giderilmesi ve okisdasyon ile karartılarak sterilize edilmesine dayanır.

Siyah olgunlaşma döneminde gelmeden hasat edilen zeytinler, yıkandıktan sonra kostikleme tanklarına alınır. Üç kez farklı konsantrasyonlarda kostik çözeltileri (sırasıyla, %2, %1.0-1,5, %0,5-1.0) ile muamele edilen zeytinlerin her kostikleme sonrası yıkanarak acılığının giderilmesi ve ardından da sterilize edilmesi prensibine dayanır. İşlem sürecinde zeytinin rengi siyaha döner, bu renk değişimine fenolik bileşiklerin oksidasyonu ve polimerizasyonu sebep olur. Kostikleme ve yıkama aşamalarında sürekli hava verilerek zeytinin kararması hızlandırılır. Üçüncü kostiklemeden sonra yıkama suyuna HCL veya laktik asit ilave edilerek nötralleşme kolaylaştırılır. Ortam asitliğinin artması rengin açılmasına sebep olacağından demir ferro glukonat veya demir laktat ile siyah renk stabilize edilir. Bu işlemin ardından salamuraya alınan siyah zeytinler % 4-5 oranında tuzlu salamuraya alınır. 80-90°C sıcaklıktaki salmuralar kutulara dolum yapıldktan sonra ısıl işleme tabi tutularak sterilize edilir (Bianchi, 2003 ve Marsilio ve diğ.,2001).

Türkiyede ripe olive yöntemine uygun zeytin türü Ege bölgesinde yaygın olarak yetiştirilen memecik'dir. Diğer ülkelerde bu yöntem için manzanilla kullanılır. Yöntem gereği birkaç kez kostikleme işlemine ve bir saat kadar 121°C'de ısıl işleme maruz kalmaları sebebiyle bu yöntem ile işlenecek zeytinler sert dokulu ve sıcaktan etkilenmeyecek yapıda olmalıdır (Aktan ve Kalkan,2000).

Konfit tipi (Fas) zeytin üretimi

Bu yöntem Fransa ve Fas'ta sıklıkla kullanılan bir işleme yöntemidir. Esası zeytinlerin acılığının kostik ile giderilerek, oksidasyon ile karartılmasına dayanır. Zeytindeki acılık tamamen giderilemeyebilir. Yöntemde zeytinlerin acılıklarının giderilmesi için % 1.5-2 orannda kostik çözeltisi uygulaması yapılır. Kostik çözeltisi zeytin etinin ¾ üne işlediği zaman zeytindeki istenmeyen acılık kaybolur, sudkostik çözeltisi boşaltılır, kaba su doldurulur ve 4 kez yıkama işlemi yapılıp zeytinler havalandırılır. Bu sırada zeytinin rengi siyahlaşır, bu siyah rengin stabil olması için %0,1 oranında ferroglikonat veya %0,05 oranında ferrolaktat ile muamele edilir.

Zeytinler, 1.5 ay kadar 10-12 bomeli tuzlu su içerisinde muhafaza edilerek fermentasyona tabi tutulur. Bu yöntemle hazırlanan zeytinler, düşük tuz ile hazırlanan ambalaj salamurası içerisinde pastörizasyon ya da sterilizasyon işlemine tabi tutulur (Aktan&Kalkan, 2000 ve Tunalıoğlu, 2002).

Kalamata zeytin üretim

Kalamata; Yunanistan'da bir bölgenin ismidir. Bu bölgede zeytinlere uygulanan işleme tekniği de kalamata tipi zeytinin üretim teknolojisi olarak adlandırılmaktadır.

Esasen Türkiye'de Karamürsel'de yetişen *Karamürsel Su* adındaki zeytin çeşidi bu yönteme uygun olmakla birlikte, Ege Bölgesinde yetişmekte olan Eşek zeytini olarak da bilinen *Çelebi* çeşidi de kalamata yöntemi için uygundur. Bu yöntemde zeytinlerin acılığını kısa sürede gidermek için, çizme makinesi ile çizilen zeytinler su dolu tanklara % 2-3 tuz içeren salamuraya konur. Zeytin acılığı gidene kadar salamura hergün ya da günaşırı değiştirilir. Acılık 1-4 hafta içerisinde kaybolur. Acılığı giderilen zeytinler 1-2 gün sirke içerisinde bırakılır. (Aktan&Kalkan, 2000 ve Url-2, 2007).

Çizme zeytin üretimi

Genellikle eti sert olan zeytin çeşitlerinde kullanılan bu yöntemde zeytin daneleri uzunluğu boyunca üç yerinden et kısmının yarısına kadar bir bıçakla çizilir. Çizilen zeytinler su dolu tanklara konur ve su her gün veya gün aşırı değiştirilir. Bu işlem acılık kaybolana kadar (15-30 gün) surer. Acılığı giderilen zeytiner, % 8-10' luk salamuraya konarak 8-10 gün bırakılır. Bu sure sonunda zeytinler %5-8 lik salamura, %1 sitrik asit, bir miktar zeytinyağı ve aromatik madderler ile paketlenir (Url-2, 2007).

2.4. Sofralık Yeşil Zeytin ve Pembe Zeytin Üretim Yöntemleri

2.4.1. İspanyol usulü yeşil zeytin üretimi

Yöntem; ilk kez İspanyollar tarafından uygulandığı ve tanıtıldığı için İspanyol usulü yeşil zeytin üretim teknolojisi olarak isimlendirilir. İspanyol usülü zeytin üretimi; kostik uygulaması, yıkama ve fermentasyon aşamalrından oluşur. Bu yöntemde, yeşil zeytin, % 2-2,5'lik kostik içeren su içerisinde, kostik zeytin danesinin 2/3 veya en fazla 3/4'lük kısmına işleyene kadar tutulur ve sonrasında yıkama işlemi yapılarak

salamuraya alınır. Kostik konsantrasyonu zeytin çeşidine gore farklılık gösterebilir. Kostikli su, zeytin baskısının üzerine çıkmalı ve kostiğin daneye işleme oranı 8-12 saat sonrasından itibaren gözlenmelidir. Kostiğin, danenin 2/3'üne kadar işlemesinin hemen ardından zeytinlere yıkanmalı ve kostikten uzaklaştırılmalıdır. Kostik kontrolü için, dane ortadan ikiye kesilerek etli kısma sürülen fenolfitaleyn'in reaksiyonu gözlenir. Fenolfitaleyn, kostiğin ete işlediği yerde pembe renk verir. Kostik muamelsinin sonlandırılması ile yıkama işlemi gerçekleşir ve fenolfitaleyn çözeltisi ile suda kostik kalmayıncaya dek yıkama işlemi sürdürülür. Ortamın nötralizasyonu için, sulu ortama hidroklorik asit ya da karbondioksit kabarcığı ilave verilebilmektedir.Yıkama sonrası, salamura işlemine geçilir. Bu işlem için, genel olarak %5-9 'luk tuzlu salamura kullanılmkatadır (Bianchi, 2003).

Ülekmizde İspanyol tipi yeşil zeytin üretiminde salamura tuz konsantrasyonu zeytin çeşidine gore farklılık gösterebilir, *domat-manzanilla* türünde tuz konsantrasyonu % 8 olmalıyken, *Memecik* çeşidinde konsantrasyon çeşidin sert kabuklu olması ve kabukta buruşma istenmemesi sebebiyle % 6 civarında tutulur. Fermentasyon optimum koşullarda 21-30 gün surer ve fermentasyonun başlamasının ardından 5-7 gün sonra konulmuş salamuranın %1-2'si kadar sitrik asit ilave edilir. Böylelikle düşen ortam pH'sında laktik asit fermentasyonu daha sağlıklı ilerler (Aktan ve Kalkan, 2000).

2.4.2. Pembe zeytin üretimi

Pembe zeytin üretim teknolojisi , ispanyol tipi yeşil zeytin üretim teknolojisi ile gerçekleştirilmekte olup, kostik muamelesinde, kostik konsantrasyonunda ve kostikle muamele süresinde farklılık olmaktadır. Pembe zeytinlerde kostikleme süresi daha kısadır.

2.4.3. Çizme zeytin üretimi

Çizme zeytin üretimine en uygun olanı; Ayvalık (Edremit) Zeytinidir. Bununla birlikte, Domat çeşidi, Memecik, Edincik-su, Tavşan yüreği, Yamalak gibi pek çok çeşitler bu amaçla kullanılabilmektedir. Üretiminde, zeytinler elle veya çizme makineleri ile çizilerek çeşme suyu altında suyu 1-2 günde bir değiştirilerek, oleuropein dolayısıyla acılığı uzaklaştırılır. Ancak bu aşamda, suda çözünür maddelerin tümü ve yağın da bir kısmı uzaklaştırılmış olur.

Bu yöntemde doğru olanı, zeytinlerin çizildikten sonra, once %2-2,5'lik tuzlu salamuraya alınıp, 3-4 gün sonrasından itibaren, 3 günde bir %1-2 oranında tuzu arttırarak, nihai tuz oranı %5-6 seviyesine ulaşana kadar tuz ilave etmek, sonrasında da %1-1,5 oranında sitrik asit ilave edilmelidir (Url-3, 2007).

2.4.4. Kırma zeytin üretimi

Kırma zeytin için en uygun zeytin çeşitleri, Ayvalık(Edremit), Sivri olarak adlandırılan memecik zeytinin Muradiye-Menemen yöresindeki bir varyetesi, Memeli ve Yamalak'tır. Üretim teknolojisi çizme zeytin ile büyük benzerlik gösterir. Çizme işlemi yerine zeytinlere kırma işlemi uygulanır. Çekirdekler parçalanmadan kalır. Tatlanma kısa sürede olduğu için, zeytinler yeşil olgunluğa ulaşır ulaşmaz kırılır ve tatlandırılır. Uygulanan yöntem, çizme zeytindeki metotlar gibidir (Aktan ve Kalkan, 2000 ve Url-3, 2007).

2.5. Fermentasyon Teknolojisi

Zeytin fermentasyonu, diğer doğal bitkisel fermentasyonlarda olduğu gibi, spontan geleneksel laktik asit fermentasyonu ile proses ortamı ve hammadde'de bulunan mikroorganizmalarca gerçekleştirilir. Zeytin üretiminde başarılı bir fermentasyon için ortam mikroorganizma florasının kontrol edilmesi son derece önemlidir. Laktik asit fermentasyonu laktik asit bakterilerince gerçekleştirlir. Homofermentatif laktik asit bakterileri ile yalnız laktik asit üretimi gerçekleşirken, heterofermentatif laktik asit bakterileri ile laktik asit ile birlikte asetik asit, etil alkol ve karbondioksit de oluşur (Aktan ve Kalkan, 2000).

Geleneksel metotlarda fermentasyon salamurasında *Lactobacillus plantarum* gelişimi istenir. *L. plantarum*, ürün korumasında etkin rol oynayan laktik asidin oluşumundan ve karakteristik aromadan sorumludur. İncelenen değişik salamuralarda laktik asit bakterileri arasında % 39,9 oranla *L. plantarum*'un baskın tür olduğu saptanmıştır. Diğer türler ise, *L. pentosus, L. rhamnosus, L.paracasei* şeklinde tespit edilmiştir. (Othman ve diğ., 2009).

Normal fermentasyon üç aşamada gerçekleşir;

Başlangıç aşamasında gelişen mikroorganizlar; *Lactobacillus mesenteroides*, Streptococcus, Pediococcus, gram pozitif bakteriler, gram negatif bakteriler'dir.

Başlangıç dönemi 7-14 gün kadar sürmektedir ve fermentasyonun ilk saatlerinde *L. mesenteroides* baskın türdür. Ancak bu aşamada ortam asitliği yüksek olmaması sebebi ile istenmeyen mikroorganizmaların gelişimini önlemek için tuz konsntrasyonu % 9'un altına düşmemelidir.

İkinci aşamada ise 14-21 gün arası surer ve baskın türler, *Leuconostoc mesenteroides, lactobacillus plantarum* ve *lactobacillus brevis*'dir. Bu aşamada gram pozitif ve gram negative bakteriler tamamen yok olurlar. Leucunostoc'lar ikinci aşamanın başlarında baskın olmakla birlikte asitliğe daha az dayanıklı olmaları sebebiyle azalırlar ve lactobacilluslar ortama hakim olurlar. Latobacillus türünden sonra tuza en dayanıklı tür homofermentatif bakteri *L. plantarum'dur*.

Fermentasyonun üçüncü aşaması 21-28 sürer ve bu dönemde hakim olması istenen *L. plantarum'dur* (Aktan ve Kalkan, 2000).

2.6. Zeytinde Fenolik Bileşikler

Biyofenoller genel olarak bitkisel kökenli gıdalarda bulunan aktif non-nutrient bileşiklerdir ve monomerik dihidroksi aromatik parçacıklar şeklindedir (Ucella, 2001). Zeytin yüksek konsantrasyonlarda kompleks fenoller içerir ve bu fenolik bileşikler yüksek antioksidan etkisine sahiptir. Sofralık zeytinlerdeki önemli fenolik sınıfları fenolik asitler, fenolik alkoller, flavonoidler ve sekoroidlerdir (Sousa ve diğ., 2006). Hemen hemen tüm fenolik bileşikler belli başlı genel biyolojik ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu özellikler, antioksidan aktivitesi, aktif oksijen türlerini ve elektrofilleri toplama özelliği, nitrozasyonu engelleme ve metal iyonların şelatlama özelliğini engelleme, ve belirli hücresel enzim aktivitelerini düzenleme şeklinde sıralanabilir (Ryan ve Robards, 1998, Nasir ve Bradford, 2006, Sousa ve diğ., 2006). Temel kimyasal özellikleri dolayısı ile, fenolik bileşikler lipid peroksidasyonunu engellerler ve değişik fizyolojik aktiviteler sergilerler (Ryan ve Robards, 1998)

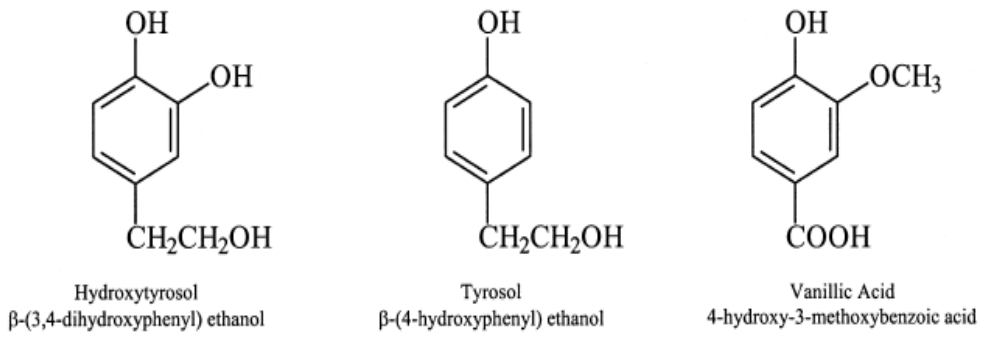
Antioksidan hipotezine göre, reaktif oksijen ve azot türleri (ROS/RON Reactive Oxygen Species, Reactive Nitrogen Species) enerji sağlanması, detoksifikasyon, kimyasal sinyalleme ve bağışıklık fonksiyonlarında önemli rol oynamaktadırlar. İnsan vücudunda sürekli olarak üretilemkte olan bu bileşikler süperoksit dismutaz, glütathio peroksidaz, katalaz gibi endojen enzimler ile kontrol edilmektedir. Bu türlerin üretimindeki artış, dış oksidan maddelerin artışına, savunma mekanizmasının

zarar görmesine ya da DNA, lipidler, proteinler gibi değerli biyomoleküllerin zarar görmesine neden olur. Bu hasarlar da, kardiyovasküler hastalıklar, kanser ve diğer kronik hastalıkların artışı ile ilişkilendirilir. Antioksidanlar oksidatif hasarları önler, ve dietlere yüksek miktarlarda alımı kronik hastalık riskini azaltır (Dimitros, 2006).

Saija ve Ucella (2001) tarafından Napoli ve Bristol halkı üzerinde yapılan bir araştırmaya göre, aynı kan kolesterol seviyelerine sahip olmakla birlikte Napolili' lerde plazma lipid peroksidasyon belirtilerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Yüksek plazma antioksidan seviyelerindeki bu farkın sebebi olarak taze domates ve ekstra sızma zeytinyağı tüketiminin Napolili'lerde daha fazla olması gösterilmektedir. Bu da Akdeniz tipi beslenmenin sadece düşük doymuş yağ/yüksek doymamış yağ asidi dengesiyle alakalı olmadığını, vitaminler ve biyofenoller gibi diyetteki diğer minör biyomoleküllerin de etkili olduğunu göstermektedir.

Her ne kadar, fenolik bileşikler üzerine yapılmış çalışmalar bitki ile diğer organizmalar arasındaki etkileşimler üzerine olmuşsa da, bu bileşiklerin bitki sistemi üzerinde de etkiye sahip olduğu bilinmektedir. (Ryan ve Robards,1998 ve Ucella, 2001). Bazı fenolik bileşikler, zeytin bitkisinin büyümesi üzerinde rol oynarken, bazıları da güçlü ultraviyole emişleri dolayısıyla fotooksidasyona uğrayabilen değerli hücre bileşenlerini koruyabilmektedir. Bununla birlikte, fenolik bileşikler bitkilerde patojen ve insekt atağına karşı koruma mekanizmasında önemli rol oynamaktadır (Ryan ve Robards, 1998, Nasir ve Bradford, 2006,Saija ve Ucella 2001, Ucella 2001). Fenolik bileşiklerin antimikrobiyal özelliklerine örnek olarak Molusidal özellikleri ile, *Dacus oleae* saldırısına ve diğer parazit istilalarına karşı koruyucu etki yaratmaları verilebilir. Chowdhury ve arkadaşları, yaptıkları çalışma ile çeşitli basit ve kompleks fenollerin dört farklı patojen bakteri üzerine etki edebilen minimum konsantrasyonları araştırmışlardır. Bakterisidal etki de gösteren ve ham zeytindeki major bileşik olan oleuropeine rağmen, kafeik asidin en etkili ajan olduğu tespit edilmiştir. 1960' lı yılların ortalarında da fitoaleksinlerin sadece enfeksiyona değil değişik fizyolojik streslere karşı da etkili olduğu saptanmıştır (Ryan ve Robards, 1998).

Zeytin meyvesindeki önemli fenolik bileşikler fenolik asitler, fenolik alkoller, flavonoidler ve sekoridoidlerdir. Fenolik alkoller; hidroksityrosol ve tyrosol, flavonoidler; luteolin-7-glikozid, rutin, apigenin 7-o-glukozid, antosiyaninler; siyanidin 3-o-glukozid, siyanidin 3-o-rutinosid'dir.



Şekil 2.7: Zeytin meyvesindeki bazı basit fenoller; hidroksityrosol, tyrosol, vanillik asit (Bianchi, 2003).

Oleuropein ve ligustrozid, meyve pulpundaki baskın sekoiridoidlerdir. Verbaskozid ise ana hidroksisinnamik asittir (Vinha ve diğ., 2005).

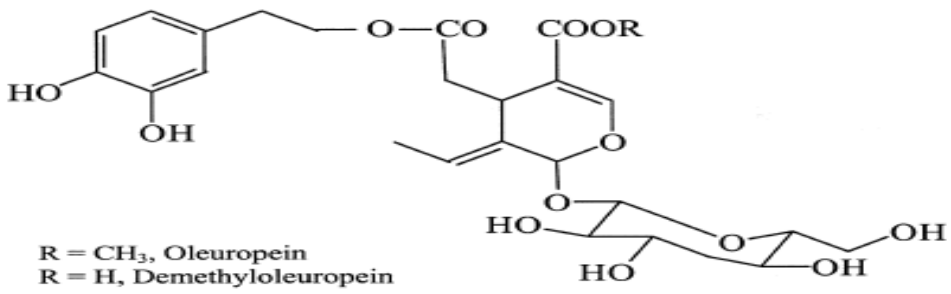
Sofralık zeytinlerde fenoller ürünün renk, tat ve dokusu üzerinde etkili olduğundan büyük önem taşır. İşleme sürecinde, kararma reaksiyonlarında oksidaz enzimlerine sübstrat olmaları ile siyah renk oluşumu için esasnisyel konumdadırlar (Marsilio ve diğ., 2001).

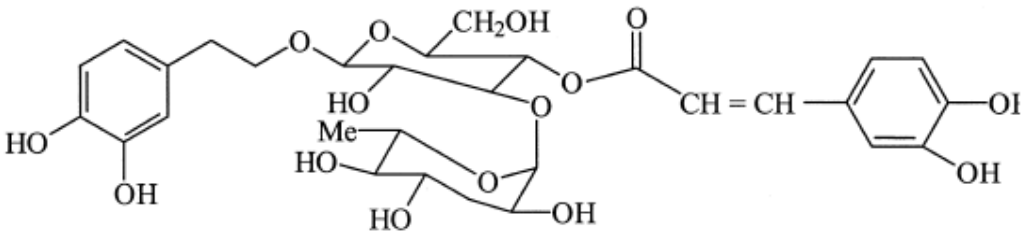
2.6.1.Fenolik bileşiklerin meyve kalitesi üzerine etkisi

Fenolik bileşikler meyve kalitesini; renk, aroma, yapı ve benzeri duyusal özellikleri yönünden etkilemektedir (Bianco and Ucella, 2000). Oleuropein; işlenmemiş zeytinin acılığından sorumlu baskın bir fenolik bileşiktir. Sofralık zeytinin işlenerek yenebilir hale gelmesinden önce elimine edilerek yerine hidroksitirosol, oleuropein aglikonları, oleosit-11-metil esterleri gibi hidrolitik türevler baskın hale geçer (Marsilio ve diğ., 2001, Nasir ve Bradford, 2006).

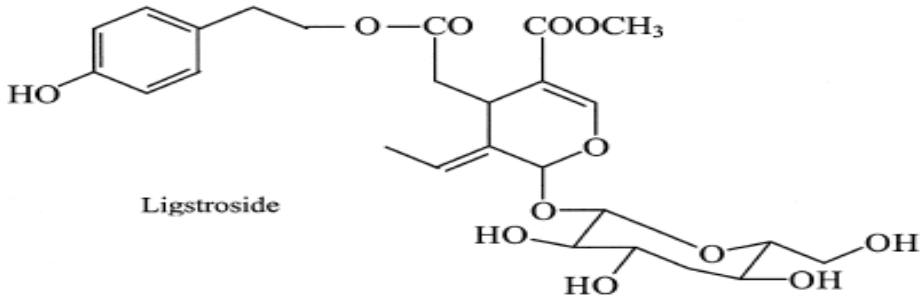
Zeytin çekirdeğinde teşhis edilen ve acılık üzerine etkisi olan diğer fenolikler, glukozidler, salidrosidler, nüzhenidler, ve nüzhenid oleosid' lerin tyrosol, elenolik asit ve glukoz parçacıkları içeren yapısı tam belirlenemeyen iki sekoridoid glukozitleridir (Ryan ve Robards,1998).

Fenolikler, meyvenin kalitesini kararma reaksiyonlarındaki rolleri ile de etkilerler. Şöyle ki, oleuropeinin oksidasyon ürünlerinin diğer fenolik bileşiklerle birleşiminin olgun meyvedeki karakteristik siyah renk üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Kararma reaksiyonları demir (3 değerlikli) ve mangan gibi metal iyonları varlığında gerçekleşir.





Verbascoside (a caffeoylphenylethanoid glycoside)



Şekil 2.8: Zeytin meyvesindeki genel sekoiridoidler ve glukozidler (Bianchi, 2003).

Zeytinlerin kararmaya yatkınlıkları, polifenoloksidaz ve fenolik içerik arasındaki kompleks etkileşimlerin izlenmesi ile belirlenebilir. Bazı durumlarda kararma oranının; oleuropein ve polifenol oksidaz miktarı ile doğru orantılı olduğu saptanmış, çoğu incelemede ise reaksiyonun sübstrat ile (oleuropein) sınırlı olduğu ve enzim aktivitesi ile herhangi bir ilişki olmadı belirtilmiştir (Ryan ve Robards, 1998).

Zeytindeki fenolik bileşikler, meyve hücre duvarının moleküler yapısındaki polisakkaritler arasında çapraz bağlar oluşturarak ürünün tekstürel özelliklerinin oluşumunda da rol oynarlar. Dolayısıyla zeytinin işlenmesi sırasında acılığının giderilmesinin yanısıra tekstürel özelliklerin gelişimi ile de doğrudan ilgilidirler. Bu tekstürel etki, zeytinin sofralık ve yağlık olarak işlenmesi sonrasında

yutulabilirliğinin artması, tat molekülleri ve antioksidan olarak etki etmeleri şeklinde açılanmaktadır. (Bianco ve Ucella, 2000).

2.6.2. Zeytinlerin fenolik profilini etkileyen faktörler

Fenolik bileşikler, yeşil bitkilerin karakteristik bileşenlerinden olup, genel olarak tüm parçalarına yayılmış şekilde bulunurlar ve aynı bitki türünün değişik topluluklarında bile kantitatif olarak değişiklik gösterebilirler. Zeytin pulpu ve yağınaki fenolik bileşikler, kompleks bi karışım olup tam kimasal yapıları henuz açıklanamamıştır.

Fenolik dağılımın çeşitliliği, tür, coğrafya, genetik, olgunluk, iklim, ağaçtaki pozisyonu, kök durumu ve tarımsal uygulamalar'dan kaynaklanmaktadır. Ürünün işlenmiş bir ürün olması durumunda zeytin meyvesi üzerine uygulanan teknolojik işlemler de fenol içeriği üzerinde etkili olmaktadır (Ryan ve Robards, 1998).

Vinha ve arkadaşları (2005) tarafından değişik coğrafi bölgelerden toplanan değişik tür ve olgunlaşma indekslerine sahip zeytin türleri üzerine yapılan çalışma; diğer iki faktör sabit tutularak yapılan çalışmalarada her bir faktörün zeytindeki fenolik profili üzerine önemli etkisi olduğu saptanmıştır. Örneğin aynı coğrafi bölge ve olgunlaşma indeksine sahip farklı tür zeytinler, ya da aynı coğrafi bölge ve türe sahip farklı olgunlaşma indeksine sahip zeytinler arasındaki fark ne kadar belirginse aynı tür ve olgunlaşma indeksine sahip farklı coğrafi bölgelerden toplanan zeytinlerin fenolik profilleri arasında belirgin farklar tespit edilmiştir.

2.6.2.1. Varyetel faktörler

Bilinen ortalama 2500 zeytin türü vardır ve bunların 250 tanesi Uluslararası Zeytinyağı Konseyi (IOOC) tarafından ticari türler olarak değerlendirilmektedir. Bu kultivarlar, yağlık olarak ya da sofra zeytini olarak değerlendirilmektedir. Bir kultivarın ne şekilde değerlendirileceği, yağ miktarı ve büyüklüğüne göre yapılmaktadır. 4 gramdan daha büyük olan meyveler, sofralık zeytin olarak değerlendirilmektdir. %12' den daha az yağ içeren Askolano, Kalamata and Manzanillo gibi zeytin türleri de sofralık zeytin olarak değerlendirilmketedir (Ryan ve Robards, 1998). Ülkemizde yetiştirilen zeytin çeşitlerinden, yüksek yağ içeriğine sahip Ayvalık, Nizip, Yağ Çelebi (Gaziantep) yağlık olarak değerlendirilirken, Gemlik, Edincik Su, Kalembezi (Nizip), Uslu (Akhisar) sofralık siyah zeytin olarak

işlenmekte, Çelebi (İznik), Domat (Akhisar), İzmir Sofralık ve Memecik (Muğla) sofralık yeşil zeytin olarak işlenmektedir (Url-1, 2007).

Farklı tür zeytinlerdeki baskın fenolik bileşiklerin de farklılık gösterdiği birçok çalışma ile tespit edilmiştir. Bianco ve Ucella (2000) tarafından siyah ve yeşil zeytinler üzerine yapılan çalışma sonucunda tüm siyah ve yeşil zeytinlerde baskın fenol hidroksityrosol iken, Hojiblanca türünde hidroksityrosol' e benzer şekilde kafeik asit yüksek oranda tespit edilmiş, siyah Duro türünde, yeşil Duro zeytininden farklı olarak tyrosol miktarında azalma, kafeik asit miktarıonda ise artış gözlenmiştir. Tipik Yunan kültivarında toplam biyofenollerin %5-10 kadar hidroksikafeik asit, önemli oranlarda (%20-25) tyrosol ve %10 oranında p-kumarik asit olduğu tespit edilirken, tipik İtalyan kültivarları ise yüksek hidroksityrosol oranları ile (%50-%70) karakterize edilmiştir. Bu miktar diğer kültivarlarda %40-45 civarındadır.

2.6.2.2. Zeytin gelişimi ve olgunlaşma

Zeytin ağacının çiçeklenmesi meyve gelişiminin başlangıcıdır. İlerleyen altı ile sekizinci aylarda zeytin maksimum meyve ağırlığına ulaşır. Bunu meyvede renk değişimi izler ve beraberinde morumsu siyah renk ile birlikte fizyolojik modifikasyonlar da gerçekleşir. Yeşil ve siyah olgunlaşma olmak üzere iki çeşit olgunlaşma derecesi vardır. Yeşil olgunlaşma, meyvedeki klorofil içeriğinin düşmesi, meyvenin yumuşaması ve yağ içeriğinin artması şeklinde ifade edilirken, siyah olgunlaşma evresi klorofilin daha da azalarak, CO_2 birikiminin artışı, etilen salgılanması ve antosiyanin içeriğinin artması ile zeytin meyvesinin renginin siyaha dönmesi şeklinde tanımlanır. Zeytinde tanımlanan bir diğer gelişme aşaması da büyüme fazı olarak adlandırılır ve yeşil olgunlaşma öncesinde oleuropein birikiminin olduğu dönem olarak açıklanır (Ryan ve Robards, 1998, Ryan ve diğ., 1999).

Fenolik bileşiklerin konsantrasyonu meyvenin olgunluğu ile ilişkilidir. Erken gelişme döneminde oleuropein baskın fenolik bileşikdir ve meyvenin kuru madde üzerinden %14' üne ulaşır. Yeşil hasat edilen zeytinler için hasat zamanında da yüksek olan oleuropein, tamamen siyah olarak hasat edilen zeytinlerde hasat döneminde hiç bulunmayabilir (Bianchi, 2003 ve Othman, 2009).

Oleuropein konsantrasyonu meyve olgunlaştıkça düşer ve oleuropein parçalanmasının ardından dimetiloleuropein ve elenolik asidin birikimi gerçekleşir.

Bu bileşenlerin hiçbiri yeşil olgunlaşmadan önce görülmemektedir (Ryan ve Robards, 1998). Siyah olgunlaşma dönemi antosiyanin varlığı ile karakterize edilir.

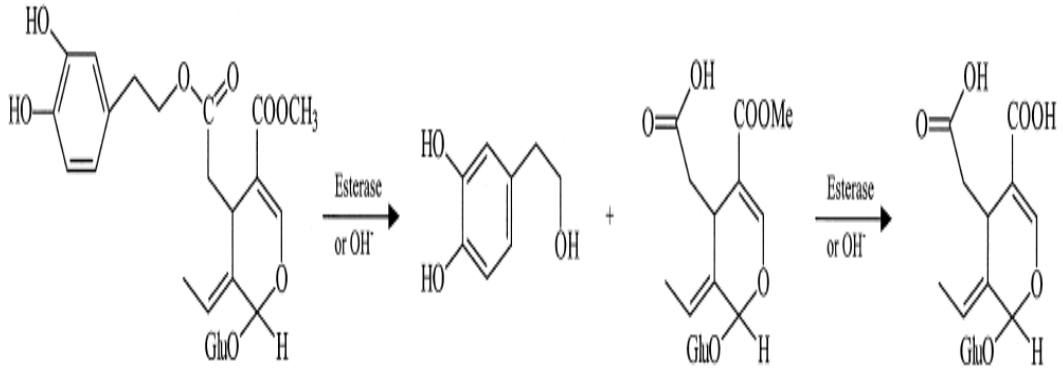
2.6.2.3. Proses faktörleri

Yağlık ve sofralık olarak değerlendirilen zeytinlere uygulanan işlemler olan ekstraksiyon ve kimyasal muameleler ürünün fenolik madde içeriğini ve dolayısı ile stabilitesi ve kalitesini etkilemektedir. (Bianco ve Ucella, 2000, Ryan ve Robards, 1998, Sousa ve diğ., 2006). Fenollerin son üründeki miktarı ve dönüşüm ürünleri proses yöntemine bağlıdır, böylelikle son ürünün renk ve tadındaki farklılıkların sebebi de açıklanmaktadır (Bianchi, 2003).

Zeytinin işlenmesinde kullanılan tüm prosesler toplam fenol miktarının düşüşüne sebep olur. İşleme ile birlikte oleuropein yıkılır ve baskın fenolik bileşikler tirosol, hidroksitirosol ve oleanolik asit olarak şekillenir. Sofralık zeytinin et ve çekirdeğinde tespit edilen fenolik bileşikler, hidroksityrosol ve tyrosol fenolik asitler kafeik asit, ferulik asit, p-hidroksibenzoik asit, p-hidroksi-fenil asetik asit, p-hidroksi fenil propanoik asit, protokateşuik asit, p-kumarik asit, sinamik asit, 3,4-dihidroksi-fenilasetik asit ve vanillik asittir. Oleanolik asit yalnız zeytin etinde tespit edilmiştir (Boskou ve diğ.,2006).

Sofralık zeytinin işlenme sürecinde fenolik bileşikler, uygulanan proseslerdeki çeşitli mekanizmalar sebebiyle kalitatif ve kantitafif olarak önemli değişiklikler sergilemektedir. Doğal siyah zeytinlerin fermentasyonu sürecinde glukozidlerin hidrolizi gerçekleşen ana reaksiyonlardandır, dolayısıyla son üründe görünen en önemli bileşik hidroksityrosol'dür. Antosiyanin bileşiklerinin polimerizasyonu da zeytinlerin son renginin oluşumunda rol almaktadır (Othman ve diğ, 2009).

İspanyol tipi yeşil zeytin prosesinde ise NaOH muamelesi sebebi ile glukozid hidrolizi gerçekleşmekte ve hidroksityrosol oluşumu gerçekleşmektedir. Oleuropein, sodyum hidroksitin etkisiyle, oleosid 11 metil esterlerine ve hidroksityrosol' e dönüşür. Fermentasyon sürecinde pH'nın düşmesiyle asitlik artar ve oleoside 11 metil ester'in kararsız asetal grupları hisroliz olarak oleosid miktarında düşüşe sebep olur ve hidroliz ürünlerinde artış gerçekleşir. Oleuropein'in alkali hidrolizi Şekil 2.9'da sunulmaktadır. Verbaskozid hidrolizi ile de kafeik asit oluşumu gözlenmiştir (Bianchi, 2003 ve Othman ve diğ., 2009).



Şekil 2.9: Oleuropein'in alkali hidrolizi (Bianchi, 2003).

Kaliforniya tipi işlemedeki sodyum hidroksit muamelesi, salamurada saklama ve hava ile oksidasyon işlemlerinin zeytin fenoliklerine etkisi incelenmiştir. Buna göre işlenmemiş zeytinde majör fenolik bileşikler oleuropein, oleoside-11-metil ester, hidroksityrosol, tyrosol ve oleuropein aglikonları iken, salamurada saklama sonrasında oleuropeinin neredeyse tamamen kaybolduğu, aglikonların ve hidroksityrosolün arttığı gözlenmiştir. Ne varki alkali aerobik oksidasyon, fenollerde önemli değişikliğe sebep olmakta ve kompozisyonu tyrosol ve hidroksityrosole'e dönüştürmektedir. Ferrik iyonları varlığında hidroksityrosol miktarınn düşüşü de fazla olmamaktadır (Bianchi, 2003).

Othman ve arkadaşları (2009) tarafından siyah ve yeşil zeytinler üzerinde yapılan çalışma da doğal ve kontrollü fermentasyon sürecinin zeytinin fenolik miktarını nasıl etkilediği açıklanmıştır. Buna göre, yeşil, rengi dönük ve siyah zeytinlerden birer grubu doğal fermentasyona bir diğer grubu L. Plantarum ile kontrollü fermentasyona (%8'lik tuzlu suda 67 gün) bırakılmıştır. Sonuçlar; zeytin fermentasyonunun 9. gününde fenolik bileşiklerde maksimum kaybın gerçekleştiği 23. günden sonra ise zeytinden salamuraya fenolik bileşik kaybının gözlenmediği belirtilmektedir. 67 gün sonra salamura yeşil zeytinlerde toplamda % 58,1'lik bir azalma gerçekleştiği, rengi dönük zeytinlerse ise, kontrolsüz ve kontrollü fermentasyonlar sonrasında sırasıyla %55 ve %46 oranlarında fenolik bileşik kayıplarının yaşandığı belirtilmektedir. Salamura siyah zeytinlerdeki kontrolsüz ve kontrollü fermentasyonlar sonrasındaki kayıplar, yeşil ve rengi dönük zeytinlere nazaran %43 ve %32'lik oranlar ile daha az gerçekleşmiştir. Siyah ve rengi dönük zeytinlerin basit fenolik miktarlarının fermantasyon sonrasında arttığı yeşil zeytinlerde ise azalma olduğu saptanmıştır. Bunun sebebi, siyah ve rengi dönük

zeytinlerde yüksek miktarlarda bulunan polimerize fenolik bileşiklerin asidik ve enzimatik hidrolizler ile basit fenollere dönüşmesi ile açıklanmıştır.

Tüm zeytin türleri için söylenebilecek genel değişiklikler ise, protokateşuik asit, ferulik asit, oleuropein miktarındaki azalmadır. Diğer taraftan hidroksityrosol ve kafeik asit miktarlarının fermentasyon sonrasında arttığı gözlenmiştir. Zeytin meyvesinde bulunmayan kafeik asit, fermentasyon sonrasında tüm zeytin türlerinde gözlenmiştir. Kafeik asidin verbaskozid'in yıkımı ile oluştuğu çeşitli çalışmalarda gösterilmektedir. Gallik, p-hidroksifenilasetik, vanillik ve benzoik asit rengi dönük zeytinlerde fermentasyon sonrasında arttığı gözlenmiştir (Othman ve diğ.,2009)

Çizelge 2.3: Farklı proseslerin zeytin kompozisyonu üzerine etkileri (Bianchi, 2003).

	İspanyol tipi	Yunan Tipi	Kaliforniya Tipi
Trigliseridler	→	→	→
Fenoller	⇉	⇉	↘
Triterpen asitler	⇉	⇉	⇉
Glikozitler	↘	↘	↘
Şekerler	↘	↘	↘
Proteinler	→	→	→

→ Değişiklik yok ⇉ Kısmi azalma ↘ Azalma

Bianchi (2003) tarafından yapılan çalışma ile, genel Yunan (siyah zeytinde doğal salamura yöntemi), İspanyol (yeşil zeytinde kostikle muamele ve ardından salamuraya alınma) ve Kaliforniya (siyah zeytinde kostik ile muamele ve ardından salamuraya alınma) tipi işlemenin zeytinin fenolik kompozisyonu ve diğer bileşenleri üzerine etkileri Çizelge 2.3'de sunulmuştur. Buna göre, kaliforniya yöntemi ile işlemede yüksek oranda fenolik bileşik kayıpların olduğu görülmekte, İspanyol ve Yunan tipi işlemede ise kayıpların kısmi olduğu gösterilmektedir.

2.6.2.4. Diğer faktörler

Fenolik bileşiklerin, bitkilerin her türlü strese karşı ürettikleri kimyasallar olduğu göz önüne alındığında yukarıda bahsedilen faktörlere ek olarak, meyvenin yetiştiği yükseklik, iklim, ağacın kök durumu, meyvenin daldaki pozisyonu gibi çok çeşitli faktörler fenolik profili etkileyebilmektedir. Her ne kadar agronomik ve iklimsel faktörlerin fenolik profil üzerine etkisini araştıran çalışmalar az da olsa, yağmur ve yetişme sıcaklığının zeytinyağının karakteristiklerine olan etkisi üzerine yapılan çalışmadan, bu faktörlerin zeytin meyvesine olan etkisine de bağlantı kurulabilir. Örnek olarak, 800 metredeki bahçelerde yetişen meyveden üretilen yağın kalitesinin 100 m yükseklikteki bahçelerden elde edilen meyvenin yağından acılaşma açısından daha kaliteli olduğu saptanmıştır. Yüksek bölgelerde yetişen meyvelerden elde edilen yağların yüksek kalitesi ile bahsedilmek istenen bu yağların yüksek oksidatif stabiliteleridir. Bu da yüksek bölgelerden toplanan meyvelerin daha fazla tokoferol ve toplam fenolik maddeye sahip olmaları ile ilişkilendirilmektedir. Fenolik profillere iklimin etkisini vurgulayan bir başka çalışmada ise, etkilenen bileşiklerin alifatik alkoller, fenoller ve duyusal karakteristikleri ile yağ kalitesini etkileyen bileşikler olduğu belirtilmiştir (Ryan ve Robards, 1998).

Zeytin meyvesinde, tür farklılıkları, olunlaşma indeksi farklılıkları, farklı coğrafi bölge ve proses koşulları gibi pek çok faktörden etkilenen fenolik bileşikler için yapılan literatür araştırması sonucunda, işlenmiş ve işlenmemiş zeytinlerdeki fenolik bileşikler ve miktarlarının mg/100 g cinsinden belirtildiği Çizelge 2.4'de sunulmuştur. Buna göre, farklı tür zeytinler, farklı olgunlaşma indeksleri ve farklı proses koşullarının fenolik profilleri nasıl çeşitlendirebildiği tablodan da anlaşılmaktadır. İşlenmemiş siyah zeytinler üzerinde yapılan çalışmalarda oleuropein ve oleuropein aglikonları baskınken, işlenmiş zeytinlerde protokateşuik asit ve hidroksityrosol gibi fenolik bileşiklerde artış olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 2.4: Literatürde işlenmiş ve işlenmemiş zeytinlerin fenolik profilleri

FENOLİK BİLEŞİKLER (mg/100g)	Vinha at. al.2005	Owen at al. 2003		Marsilio at al. 2001			Gomez Rico at al. 2008.			Boskou at al.2006			Sousa at al.2006	Bianco & Ucella 2000				Ryan at al.2001
	a	a	b	a	b	c	A	b	c	a	b	c	a	a	b	c	d	a
Apigenin		13	trace															
Apigenin-7-glucoside	3,7						2,2	6,8	1,5				0,14					
acteoside 1		483	trace															
acteoside 2		195	trace															
Caffeic acid										0,8	0,6	4		9	-	-	1	170
5-caffeoylquinic acid	0,21																	
Chlorogenic acid														-	26	13	1	
Cinnamic acid										0,9	2	3						
Cornoside										12	14	6						
0-Coumaric acid														-	trace	20	1	
m-Coumaric acid														25	trace	16	trace	
p-Coumaric acid										0,1	0,2	1		4	17	-	2	
cynidin-3-rutinoside	76,8						315,9	323,6	105,8									
cyanidin-3-glucoside	52,2						23,3	87,4	96,4									
dihydrocaffeic acid		179	trace															
3,4 dihydroxy-phenyl acetic acid										0,04	0,2	ND					1	
demethyloleuropein							198,5	0	0					43	12	14	20	
ferulic acid										ND	ND	0,04		1	4	5	trace	
homovanillic acid														3	4	-	-	
p-hydroxybenzoic acid										0,5	0,4	1		7	trace	14	1	
p-hydroxyphenylacetic acid										0,5	0,9	0,6						
p-hydroxyphenyl propanoic acid										2	7	2						
hydroxytyrosol	810	578	448	57	395	1030	34,9	23,6	22,9	66	39	21		52	116	93	13	<1
hydroxytyrosol glucoside																		10
hydroxytyrosilelenolate														17	22	-	trace	
luteolin	0,33	35	trace										11,17					
luteolin-7-glucoside	45,5			2	-	-	26,6	31,4	29,6				0,93					

Çizelge 2.4:(Devam) Literatürde işlenmiş ve işlenmemiş zeytinlerin fenolik profilleri

FENOLİK BİLEŞİKLER (mg/100g)	**Vinha at. al.2005**	**Owen at al. 2003**		**Marsilio at al. 2001**			**Gomez Rico at al. 2008.**			**Boskou at al.2006**			**Sousa at al.2006**	**Bianco & Ucella 2000**				**Ryan at al.2001**
	a	**a**	**b**	**a**	**b**	**c**	**a**	**b**	**c**	**a**	**b**	**c**	**a**	**a**	**b**	**c**	**d**	**a**
oleanolic acid										**14**	**12**	**25**						
oleuropein	1032			1650	10		6,3	634	263,9					17	51	325	62	2510
oleuropein aglycon				55	390	13								14	81	36	2	
enololeuropeindiale														129	145	135	2	
oleoside ve oleuroside				140	120	trace												
protocatechuic acid										3	1	1		21				
phloretic acid		108	trace															
quercetin-3-rhamnoside	4,31																	
quercetin-3-rutinoside							0,19	1,89	0,61									
rutin	64,5			8	-	-	50	35,9	35,9									
sinapic acid														40	5	83	14	
syringic acid														-	12	-	1	
tyrosol		40	trace	40	63	152												
tyrosol glucoside																		44
vanillic acid				3	-	-				0,1	0,2	0,2		-	4	12	-	
verbascoside	2,53						123,1	3,5	35,6									

Vinha et al. 2005; işlenmemiş siyah zeytin (a)*Picual*
Owen et al. 2003; (a)salamura siyah zeytin (b) salamura yeşil zeytin
Marsilio et al. 2001; (a) işlenmemiş (b) salamurada saklanmış (c) alkali uygulanmış siyah zeytin
Gomez Rico et al.2008; işlenmemiş siyah zeytin (a) *arabequina,* (b) *cornicabra,* (c) *morisca*
Boskou et al.2006; sofralık siyah zeytinler(a) *amfissa* (b) *kalomon* (c) *crete*
Sousa et al., 2006; sofralık siyah zeytin (a) *alcaparra*
Bianco&Ucella, 2000; işlenmemiş zeytin (a)*black hojiblanca, (*b)*green duro*, (c)*green cassenese,* (d)*black cassenese*
Ryan et al., 2001; yeşil olgunlaşma döneminde zeytin (a) manzani

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1.Örnekler

Marmara ve Ege Bölgesi'ndeki çeşitli ilçelerden tüketime hazır Gemlik yöntemi ile işlenmiş (*salamura yöntemi; yurtiçi üretimde kullanılan tuz katlama yöntemi*) Gemlik tipi zeytinler; Gemlik (Bursa), Mudanya (Bursa), Edremit (Balıkesir), İznik (Bursa), Orhangazi (Bursa), Çandarlı (İzmir), Sultanhisar (Aydın), Akhisar (Manisa) ilçelerinden; Zepa Paz. A.Ş., Gemlik Ticaret Borsası, Alan Zeytin A.Ş. ve Fat Tarım Ür. A.Ş. vasıtasıyla, toplam 8 farklı ilçedeki 2'şer farklı üreticiden olacak şekilde temin edilmiştir.

3.1.2. Reaktifler

Analizlerde; DPPH (2,2-Diphenyl-1-pirlhydrazyl) (Fluka), Folin-Ciocalteu reaktifi (Sigma), Metanol HPLC grade (Riedel), Asetik asit (Riedel), Hekzan (Merck), 2,4,6-tris(2-pyridyl)-s-triazine (TPTZ), 6-hydroxyl-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox) kimyasalları kullanılmıştır. HPLC analizlerinde kullanılan standartların listesi Çizelge 3.1' de verilmiştir.

3.2. Metodlar

Çalışma kapsamında yapılan analizler ve metotları aşağıda sunulmuştur.

3.2.1. Nem tayini

Zeytin numunelerinde nem tayini AOAC No:925.09 metodu ile vakumlu etüvde kurutularak üç paralel üzerinden çalışılmıştır.

3.2.2. Kül tayini

Zeytin örneklerinde kül tayini AOAC No: 923.03:2000 ile; $540^{O}C$' de kül fırınında yakma ile çalışılmıştır. Çalışmalar üç paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1: Analizlerde kullanılan standartlar.

Kullanılan standartlar
Gallik asit (Fluka)
Protokateşuik asit(Sigma)
Tyrosol (Aldrich)
Vanillik asit (Fluka)
Klorojenik asit(Sigma)
Kaffeik asit(Fluka)
Siringik asit(Fluka)
p-Kumarik asit(Sigma)
Sinapik asit(Sigma)
Rutin(Sigma)
Apigenin 7-glukozit (Sigma)
Quersetin(Aldrich)
Luteolin (Sigma)

3.2.3. Yağ tayini

Zeytin örneklerinde yağ tayini Soxhelet yöntemi ile üç paralelli olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Protein tayini

Zeytin örneklerinde protein tayini Kjeldahl yönetmi ile üç paralelli olarak çalışılmıştır.

3.2.5. Şeker tayini

Zeytin örneklerinde şeker tayini Luff Scroll yöntemi ile üç paralelli olarak çalışılmıştır.

3.2.6. Tuz tayini

Zeytin örneklerinde tuz tayini TS 774' e göre üç paralelli olarak çalışılmıştır.

3.2.7. Örnek hazırlama

Fenolik ekstraksiyon ve ileriki analizler için örnekler, çekirdekleri çıkarılıp karıştırıcı ile parçalanarak liyofilizasyona tabi tutulmuş ve -18°C' de saklanmıştır.

3.2.8. Zeytinden fenolik maddelerin ekstraksiyonu

Liyofilize zeytin örneklerinin ekstraksiyonu Ryan ve arkadaşları (2001) tarafından gerçekleştirilen prosedür adapte edilerek gerçekleştirilmiştir. 0,5 gram liyofilize zeytin örneği 10 ml metanol+su (50+50 v/v) ile 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Filtre kağıdı ile süzülen metanolik ekstraktın 2 kez 10 ml hekzan ile yıkanarak yağı uzaklaştırılmıştır. Ryan ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada liyofilize zeytin örnekleri için metanol+su (50+50 v/v) çözücüsünün ve 30 dakika bekleme süresinin HPLC kromotogramında maksimum pik yüksekliğini veren ideal koşullar olduğu belirtilmektedir. Elde edilen ekstrakt HPLC analizleri için 0.45 µm filtreden geçirilmiştir ve bekletilmeden analizlenmiştir.

3.2.9.Toplam fenolik miktarı tayini

Toplam fenolik madde analizi Singh ve arkadaşları'nın (2002) çalışmasında olduğu gibi Folin Ciocalteau metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üç paralelli olarak gerçekleştirilen çalışmalarda, 300 µm 1/10 oranında seyreltilmiş metanolik ekstraktlara 1/10 oranında sulandırılmış 1,5 ml Folin Ciocalteau reaktifi, ardından da 1,2 ml 1 M sodyum karbonat eklenerek 90 dakika inkübasyona bırakılmıştır. Örneklerin absorbans değerleri çift ışınlı UV-Visible spektrofotometresiyle (Shimadzu UV-1700 Pharmospec) 765 nm'de ölçülmüştür. Sonuçlar, hazırlanan kafeik asit kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak değerlendirilmiştir.

3.2.10. Toplam antioksidan kapasitesi

3.2.10.1. Demir iyonlarını indirgeme antioksidan kapasitesi (FRAP)

Demir iyonlarını indirgeme antioksidan kapasitesi (FRAP) analizinde, örneklerin ferrik indirgeme özelliklerinin troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi mgTEAC/100g cinsinden ölçümü, Alothman ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan metoda göre gerçekleştirilmiştir. Buna göre, zeytin örneklerinin 1/10 oranında seyreltilmiş metanolik ekstraktlarından alınan 40 µl ekstrakt ile 3 ml FRAP reaktifi karıştırılarak 37°C'de 4 dakika inkübe edilmiştir. Daha sonra ölçümler 593 nm'de saf su ile hazrlanmış köre karşı yapılarak hesaplamalar yapılmıştır. FRAP reaktifi taze olarak 40 mM HCL çözeltisindeki 2,5 ml 10mM 2,4,6-tris (1-pyridil)-5-triazine (TPTZ), 2,5 ml $FeCl_2$.$6H_20$ ve 25 ml 0,3 M asetat tampon çözeltisi'nden (pH=3,6) hazırlanmıştır. Troloks çözeltisinin değişken konsantrasyonları sonuçları üzerinden

(25,40,50,80,100, 200, 400,800 µM) kalibrasyon grafiği çizilmiş ve örneklerin ferrik indirgeme özellikleri Troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi mg/100g (TEAC mg/100g zeytin) olarak ifade edilmiştir.

3.2.10.2. Serbest radikal yakalama aktivitesi % (DPPH)

Toplam antioksidan aktivitesi, numunelerin metanolik akstraktlarının, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radikalinini temizleme (scavenge) oranının belirlenmesi şeklinde Boskou ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan metoda göre gerçekleştirilmiştir. 1/10 oranında seyreltilmiş 100 µl metanolik ekstrakt ile 3,9 ml, $6x10^5$M DPPH çözeltisi karıştırılarak 30 dakika beklenmiş ve sonuçlar üç paralelli olarak 515 nm' de çift ışınlı UV-Visible spektrofotometresiyle (Shimadzu UV-1700 Pharmospec) ölçülmüştür.

3.2.11. HPLC analizleri

Zeytin numuneleri üç paralelli olarak PDA dedektörü bağlı, ters faz HPLC ile analizlenmiştir. Zeytin örneklerinin fenolik profillerini belirlemede bazı modifikasyonlar uygulanarak Dragovic-Uzelac ve arkadaşları'na (2005) ait metot kullanılmıştır. Örneklere ait metanolik ekstraklar HPLC'ye 3 paralelli olarak enjekte edilmiştir. Uygulanan HPLC koşulları Çizelge 3.2 ve gradien koşulları Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Uygulanan yöntemin HPLC koşulları.

HPLC sistemi	**Waters 2695 Seperation module, Waters 2996 PDA dedektör**
Kolon	Supelcosil C18, 5 µm, (25 x 4,6 mm)
Mobil sistem	Gradient
Mobil faz A	3% asetik asit - H_2O
Mobil faz B	%3 asetik asit, %25 CH_3CN, %72 H_2O
Kolon sıcaklığı	20ºC
İnjeksiyon hacmi	20 µl
Dalga boyu	278 nm (210-360 nm arası)
Yazılım	Empower Build 1154

Sonuçlar integrasyon alan hesabı ile değerlendirilmiştir. Alanlar, her standart için kalibrasyon eğrilerinden faydalanılarak konsantrasyona çevrilmiştir. Standartlara ait kalibrasyon grafikleri Ek A'da sunulmuştur.

Çizelge 3.3: HPLC gradient koşulları.

Zaman	Başlangıç %A	Final %A	Akış Hızı
0-40 dk.	%100 A	%30 A	1 ml / dk
40-45 dk.	%30 A	%20 A	1 ml / dk
45-55 dk.	%20 A	%15 A	1.2 ml/dk
55-57 dk.	%15 A	%10 A	1.2 ml/ dk
57-75 dk.	%10 A	%10 A	1.2 ml/dk

3.2.12. İstatistiksel analiz

Kimyasal kompozisyon, toplam fenolik madde ve antioksidan aktiviteleri açısından Gemlik tipi sofralık zeytinlerde şehirler arası farklılıklar tek yollu varyans analizi, Levene test yöntemi ile SPSS istatistik yazılımı (Versiyon 11,5) vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir ($p<0,05$). Antioksidan potansiyeli tayin metotları ile tüm sofralık zeytin örneklerinin fenolik madde içerikleri ise lineer regresyon varyans analizi ile incelenmiştir.

Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde lokasyonlar arasındaki ayrımın belirlenmesi, Temel Bileşenler analiz yöntemi ile Statistica istatistik yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kompozisyon Analizleri

Örneklere ait nem, kül, protein, yağ, şeker ve tuz sonuçları Çizelge 4.1' de sunulmuştur. Gemlik tipi zeytinlerin tüm kompozisyon analizlerinde ilçeler arası farklılık istatistiksel olarak önemsizdir ($p>0,05$).

Zeytin örneklerindeki nem tayini sonucunda zeytinlerin nem miktarları; % 40,73 ile % 58,25 aralığında tespit edilmiştir. En yüksek nem miktarı; Edremit'ten temin edilen ikinci tekrar Gemlik tipi zeytinde % 58,25 olarak bulunurken, tekrarlar arası ortalamalara bakıldığında en yüksek nem miktarı % 57,25 ile Sultanhisar'dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytinde tespit edilmiştir. En düşük nem miktarı ise % 40,8 ile Mudanya'dan temin edilen Gemlik tipi zeytinde tayin edilmiştir. Boskou ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada salamura siyah zeytinlerin nem miktarı % 54 ile % 71 arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Owen ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan çalışmada ise salamura siyah zeytinde nem miktarı %50, yeşil zeytinde ise % 73,7 olarak tespit edilmiştir. Örneklere ait nem sonuçlarının literatür ile kıyaslandığında; literatürdeki veriler ile paralel olduğu gözlenmektedir.

Zeytin örneklerindeki kül tayini sonuçları ise yaş bazda % 0,95 ile % 0,90 aralığında saptanmıştır. Mafra ve Coimbra (2004), zeytin meyvesinde toplam kül miktarını % 1' den düşük olarak belirtmekte ve Karaman ve arkadaşları (2006) tarafından, % 45 nem oranına sahip işlenmemiş Gemlik tipi zeytinler üzerinde yapılan çalışmada kül miktarı % 1,45 olarak tespit edilmektedir. Burada, zeytinin düşük nem miktarı göz önüne alındığında, örneklerde saptanan kül değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Protein analizleri sonucunda en yüksek protein içeren Gemlik tipi zeytin; % 1,7 protein oranı ile Gemlik'ten temin edilen zeytin iken, en düşük protein içeriğine sahip zeytin, % 0,9 ile Edremit yöresinden temin edilenler olarak tespit edilmiştir.

Mafra ve Coimbra (2004) ise işlenmemiş zeytin meyvesinde toplam protein miktarının %1 ile 2 arasında olduğunu belirtmektedir. Bununla birlikte, Karaman ve arkadaşları (2006) tarafından işlenmemiş Gemlik tipi zeytin üzerine yapılan çalışmada; Gemlik bölgesinden toplanan zeytinlerde % 2,34 ile 3,09 aralığında bulunan protein miktarı Mudanya'dan temin edilen zeytinlerde % 1,78 ile 2,26 aralığında tespit edilmiştir. Bu çalışmada Mudanya' dan temin edilen zeytinlerde protein oranı % 1,26 - 1,29 aralığında saptanmıştır.

Örnekler üzerinde yapılan yağ analizi sonuçlarına göre, en yüksek yağ oranı % 14 ile Orhangazi, en düşük yağ oranı ise % 7 ile Edremit' ten temin edilen Gemlik tipi zeytinlerde tespit edilmiştir. Ryan ve Robards (1998) zeytin meyvesindeki yağ oranı için % 15-30 aralığını gösterirken, Owen ve arkadaşları (2003) yağ oranını İtalyan salamura siyah zeytinde % 7,69, yeşil zeytinde % 16,13 olarak belirlemiştir. Boskou ve arkadaşları (2006) tarafından Yunanistan menşeili salamura siyah zeytinlerde yapılan çalışmada ise yağ oranı % 19-39 aralığında tespit edilmiştir. Buna gore, Gemlik tipi zeytinlerin yağ oranının İtalyan salamura zeytinlerine benzerlik gösterdiği, Yunan salamura zeytinlerinden ise daha düşük olduğu görülmektedir.

Şeker analizi sonuçlarına göre, örneklerde şeker oranları % 3,6-2,7 aralığında değişim göstermektedir. Ryan ve Robards (1998) zeytin meyvesindeki şeker miktarının % 3 ile 7,5 oranında değiştiğini belirtmektedir. Mafra ve Coimbra (2004) işlenmemiş zeytindeki şeker miktarının % 3-6 aralığında değiştiğini, Karaman ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada ise zeytin meyvesindeki şeker oranının % 1,3 ile 3,1 arasında değişkenlik gösterdiğini saptamıştır. Buna göre analizlenen Gemlik tipi zeytin örneklerinin literatürdeki çalışmalar ile de uyumlu olduğu görülmüştür.

Gemlik tipi zeytin örneklerine ait tuz değerleri ise % 7,0 ile % 7,50 arasında değişkenlik göstermiştir. En düşük tuz oranı Çandarlı'dan temin edilen zeytin örneklerinde tespit edilirken, en yüksek tuz oranına sahip zeytin örnekleri ise Sultanhisar'dan temin edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi, Sofralık Zeytin Tebliği'ne (Tebliğ No:2008/24) gore ısıl işlem görmeyen doğal salamura siyah zeytinlerde tuz oranı en az %4,5 olarak belirtilmektedir. Buna gore, Gemlik tipi zeytin örneklerindeki tuz oranın Tebliğ'e uygun, diğer zeytin türleri ile karşılaştırldığında ise yüksek olduğu söylenebilir. Gemlik tipi zeytinin ihracatta önünü kesen özelliklerden biri de tuz oranın yüksek olmasıdır.

Çizelge 4.1: Gemlik tipi sofralık zeytinlerin kompozison analizleri.

ÖRNEK	NEM %	KÜL %	PROTEIN %	YAĞ %	ŞEKER %	TUZ %	KARBONHİDRAT %
Akhisar 1	52,03±0,07	0,92±0,01	1,43±0,02	6,73±0,04	3,16±0,05	7,1±0,1	28,62±0,23
Akhisar 2	56,19±0,05	0,91±0,01	0,99±0,07	7,19±0,06	4,10±0,20	7,2±0,20	23,43±0,34
Çandarlı 1	55,36±0,24	0,90±0,01	1,55±0,09	10,57±0,11	2,60±0,00	7,0±0,06	21,98±0,23
Çandarlı 2	55,35±0,63	0,92±0,04	0,86±0,03	6,22±0,17	3,76±0,15	7,2±0,25	25,68±0,41
Edremit 1	56,13±0,16	0,92±0,02	0,88±0,03	5,31±0,03	4,16±0,05	7,2±0,06	25,44±0,15
Edremit 2	58,25±0,21	0,92±0,04	0,92±0,53	9,45±0,12	2,50±0,40	7,2±0,06	20,80±0,36
Gemlik 1	47,48±0,08	0,93±0,01	1,29±0,09	9,7±0,41	3,60±0,27	7,7±0,10	29,32±0,22
Gemlik 2	48,30±0,17	0,93±0,04	1,70±0,11	6,99±0,03	4,23±0,06	7,3±0,10	30,57±0,09
İznik 1	50,08±0,06	0,92±0,06	1,52±0,09	12,22±0,15	3,26±0,07	7,2±0,21	24,77±0,26
İznik 2	50,17±0,95	0,93±0,07	1,49±0,12	12,16±0,08	3,20±0,17	7,2±0,20	24,69±0,72
Mudanya 1	40,72±0,11	0,93±0,03	1,26±0,03	10,35±0,05	2,90±0,40	7,4±0,21	36,47±0,24
Mudanya 2	40,97±0,08	0,93±0,05	1,29±0,04	10,51±0,06	2,86±0,45	7,4±0,20	36,04±0,75
Orhangazi 1	50,16±0,11	0,93±0,05	1,69±0,07	14,56±0,97	3,76±0,45	7,3±0,10	21,60±0,81
Orhangazi 2	50,19±0,99	0,93±0,06	1,67±0,08	14,76±0,94	3,73±0,06	7,2±0,10	21,52±1,93
Sultanhisar 1	57,10±0,08	0,95±0,10	1,12±0,06	9,81±0,07	2,66±0,05	7,5±0,10	20,85±0,19
Sultanhisar 2	57,39±0,07	0,94±0,05	0,99±0,05	9,65±0,05	2,70±0,50	7,4±0,21	20,90±0,66

* 1 ve 2 numaralar aynı bölgeden farklı üreticilerden temin edilmiş numuneleri simgelemektedir.

**Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

4.2. Toplam Fenol Miktarı Tayini

Zeytin örneklerindeki fenolik madde miktarları, kafeik asit cinsinden mg/ 100 gram'da kuru baz ve yaş bazda hesaplanarak Çizelge 4.2' de sunulmuştur. Hesaplamalarda kullanılan kafeik asit kalibrasyon eğrisi ise Şekil 4.1' de belirtilmektedir. Kuru madde üzerinden Gemlik tipi sofralık zeytinlerin fenolik miktarları arasında şehirler arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemsizdir ($p>0,05$). Teste ait sonuçlar, Ek B, Çizelge B.1'de verilmiştir.

Hesaplamalar neticesinde, kuru madde üzerinden en yüksek fenolik madde miktarı, 1343,97 mg CA/100 gram ile Çandarlı ilçesinden temin edilen ikinci tekrar Gemlik tipi sofralık zeytin örneğinde bulunmuşken, en düşük fenolik madde miktarı 634,18 mg CA/100 gram ile İznik ilçesinden temin edilen ikinci tekrar Gemlik tipi zeytin örneğinde saptanmıştır. Kuru madde bazındaki hesaplamalarda, ortalamalar göz önüne alındığında; 1107,45 mg CA/100 gram ile Çandarlı ilçesinden temin edilen zeytin örnekleri ilk sırada yer almaktadır. Özetle; kuru baz üzerinden toplam fenolik madde içeriklerine gore sıralama şu şekilde olmaktadır; Çandarlı > Mudanya > Iznik > Gemlik >Edremit > Orhangazi > Sultanhisar > Akhisar.

Yaş baz dikkate alındığında ise durum tamamen değişiklik göstermektedir. Zeytinlerin nem oranlarındaki farklılık yaş bazda toplam fenol içeriği sıralamasını da değiştirmektedir. Yaş baz üzerinden, kafeik asit cinsinden en yüksek fenol miktarı, 582,82 mgCA/100g ile Mudanya'dan temin edilen Gemlik tipi zeytin'de hesaplanırken, en düşük fenol miktarı ise yüksek nem oranı dolayısyla; 345,38 mgCA/100g ile Sultanhisar'dan temin edilen Gemlik tipi zeytinlerde hesaplanmıştır. Özetle yaş baz üzerinden toplam fenolik madde içerikerine gore sıralanış şu şekilde olmaktadır; Mudanya > Çandarlı > Gemlik > İznik > Orhangazi > Edremit > Akhisar > Sultanhisar.

Boskou ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada Yunan tipi salamura siyah zeytin perikarpında yaş bazda toplam fenolik madde içeriği 155 mg CA/100 g ile 85 mg CA/100g aralığında değiştiği görülmüştür. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında, Gemlik tipi zeytin örneklerinden tespit edilen toplam fenolik madde miktarı daha yüksek bulunmuştur. Turan (2005) tarafından yapılan çalışmada ise Tarsus Sarı Ulak zeytininde toplam fenol miktarı 286 mg CA/100 gram olarak tespit edilmiştir. Bu değer, Gemlik tipi zeytin örneklerinde tespit edilen değerlere daha yakındır.

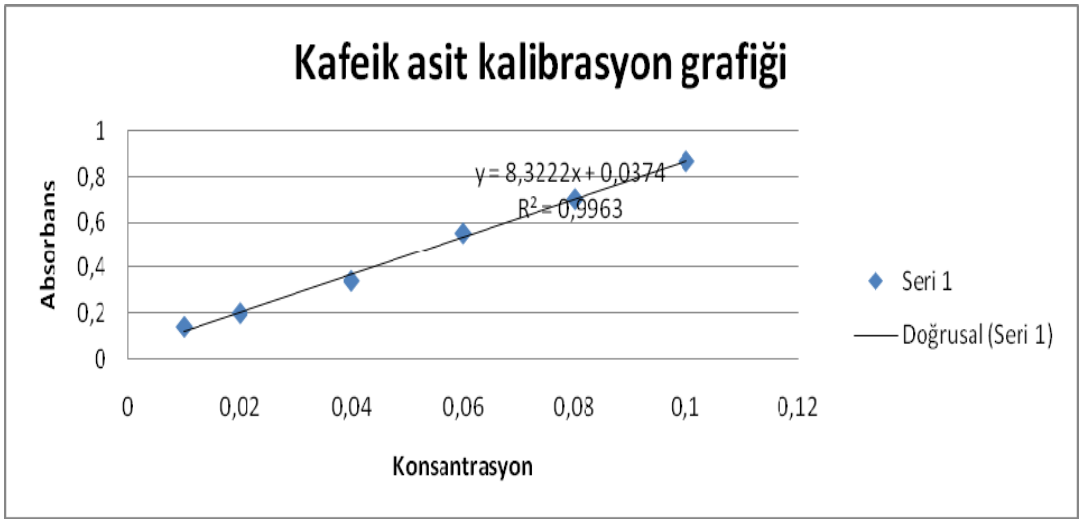
Çizelge 4.2: Gemlik tipi zeytin örneklerinde toplam fenolik madde miktarı.

ÖRNEK	Toplam Fenolik Madde mg (CA)/100 gram örnek (kuru bazda) (ORTALAMA)	Toplam Fenolik Madde mg (CA)/100 gram örnek (yaş bazda) (ORTALAMA)
AKHİSAR 1	924,00±249,21 (802,95)	443,24 (370,99)
AKHİSAR 2	681,90±50,35	298,74
ÇANDARLI 1	870,93±241,17 (1107,45)	388,78 (494,43)
ÇANDARLI 2	1343,97±102,84	600,10
EDREMİT 1	989,86±186,60 (931,63)	434,251 (399,44)
EDREMİT 2	873,41±156,35	364,64
GEMLİK 1	908,92±298,33 (938,17)	477,36 (488,75)
GEMLİK 2	967,42±54,31	500,16
İZNİK 1	1235,43±124,10 (934,80)	616,73 (466,37)
İZNİK 2	634,18±88,97	316,01
MUDANYA 1	1322,11±41,83 (978,14)	783,75 (582,82)
MUDANYA 2	646,95±70,91	381,89
ORHANGAZİ 1	582,42±157,85 (832,38)	290,28 (414,69)
ORHANGAZİ 2	1082,35±98,22	539,12
SULTANHİSAR 1	883,38±167,40 (807,6)	378,97 (345,38)
SULTANHİSAR 2	731,74±62,16	311,79

* Sonuçlar kuru bazda ve yaş bazda, ve her bir ilçe için ortalamalar parantez içinde verilecek şekilde düzenlenmiştir.

Owen ve arkadaşları (2003) tarafından İtalyan salamura zeytinler üzerine yapılan çalışmada; 100 gram siyah salamura zeytin perikarpındaki fenolik madde miktarı 820 mg, 100 gram salamura yeşil zeytindeki fenolik madde miktarı ise 118 mg olarak saptanmıştır. Gemlik tipi zeytin örneklerinin fenolik madde içeriklerinin belirtilen bu çalışmadaki İtalyan siyah salamura zeytinlere nazaran daha düşük fenolik içeriğe sahip olduğu görülmektedir. Bianco ve Ucella (2000) tarafından yapılan çalışmada; siyah zeyin türlerindeki toplam fenolik madde miktarının tespiti için çözünebilir biyofenolleri, çözünebilir ve esterleşebilir biyofenolleri ve çözünemeyen bağlı

biyofenolleri kazanmak amacıyla farklı ekstraksiyon yöntemleri uygulanmış ve ekstraktlara Folin Ciocalteu metodu ile toplam fenolik madde analizi uygulanmıştır.



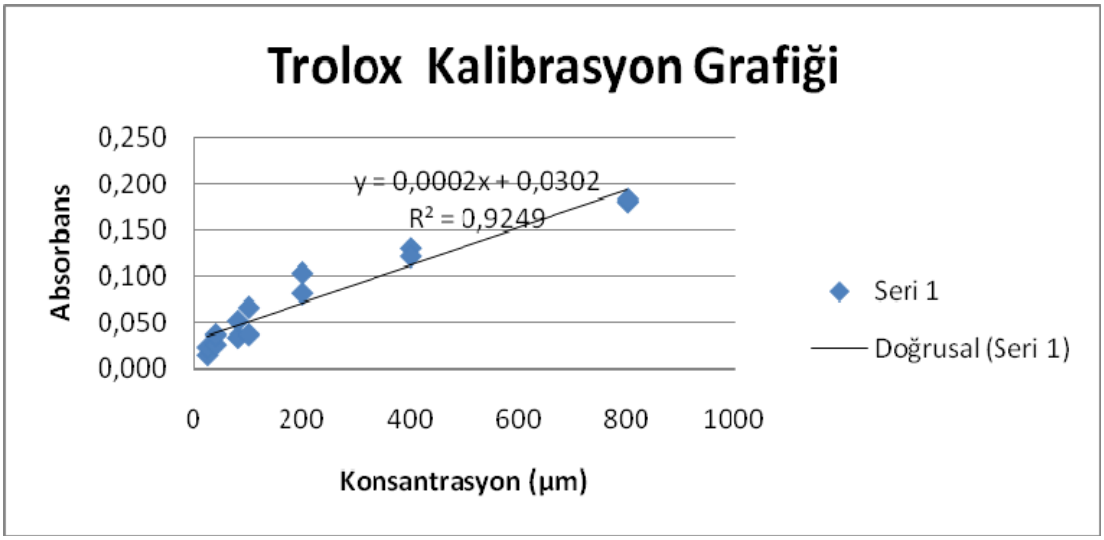
Şekil 4.1: Kafeik asit kalibrasyon grafiği.

Sonuçlar, çözünebilir biyofenol miktarının 394 ile 129 mg CA/100gr , çözünebilir esterleşebilir biyofenol miktarının 101 ve 232 mg CA/100 gr ve çözünemeyen bağlı biyofenol miktarını ise 162-130 mg CA/100 gr olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, çözünebilir (serbest) biyofenol miktarının analizlendiği Gemlik tipi sofralık zeytin örnekleri ile paralellik göstermektedir.

4.3. Demir İyonlarını İndirgeme Antioksidan Kapasitesi (FRAP)

Zeytin örneklerinin 1/10 oranında seyreltilmiş ekstraktlarında ferrik indirgeme özelliklerini gösteren absorbans değerleri, troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi mg/100 g TEAC cinsinden çizelge 4,3'de sunulmuştur. Hesaplamalarda kullanılan trolox kalibrasyon eğrisi ise Şekil 4.2'de sunulmuştur. Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin, demir iyonlarını bağlama kapasitesi açısından ilçeler arası farklılığı istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0,05$).

Analiz sonuçlarına gore en yüksek ferrik indirgeme özelliği 2092,88 mg/100g TEAC ile Çandarlı'dan temin edilen ikinci tekrar Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinde tespit edilmiştir. En düşük ferrik indirgeme özelliği ise 315,75 mg/100g TEAC değeri ile Orhangazi'den temin edilen birinci tekrar Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinde tespit edilmiştir. İlçeler arası ortalama ferrik indirgeme özellikleri sıralamaları yaş baz ve kuru bazda nem miktarlarındaki farklılıklar sebebi ile değişkenlik göstermektedir.



Şekil 4.2: Trolox kalibrasyon grafiği.

İlçeler arası ortalamalara bakıldığında örnekler kuru madde üzerinden sırasıyla; Çandarlı > Gemlik > Edremit > İznik > Mudanya > Sultanhisar >Akhisar > Orhangazi olarak sıralanmıştır. Aynı sıralama yaş baz üzerinden tekrarlandığında; Çandarli > Gemlik > Mudanya > İznik > Edremit > Sultanhisar > Akhisar > Orhangazi olarak değişmektedir.

Fang ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışma ile defne ağacı meyvesi suyunun (bayberry) ferrik indirgeme özellikleri, troloks eşdeğeri antioksidan kapasitesi TEAC cinsinden, kültivarlara gore 1425 TEAC mg/L ile 351 TEAC mg/L arasında tespit edilmiştir. Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin ferrik indirgeme özelliklerinin, analizlenen defne ağacı meyve suları ile kıyaslandığında, bunlardan ortalama olarak 1.5 katı ile 6 katı daha yüksek olduğu görülmektedir.

Saura-Calixto ve Goni tarafından 2006 yılında yapılmış tipik akdeniz diyetinin antioksidan kapasitesinin belirlenmesine dayanan çalışmaya göre, akdeniz diyetinin temel bileşenlerinden olan zeytinyağının ferrik indirgeme özelliği; 152 µmol TE/ g, genel olarak kabuklu meyvelerin ferric indigeme özelliği 44.8 µmol TE/ g , genel olarak meyvelerin ferric indigeme özellikleri 25.5 µmol TE/ g ve sebzelerin ise 10.3 µmol TE/ g olarak tespit edilmiştir. Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinde ise sonuçlar; 82,61 ile 12,6 µmol TE/g arasında değişkenlik göstermektedir. Bu verilerden yola çıkarak; işlenmiş Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin genel meyve, sebze ve kabuklu meyvelere göre daha yüksek ferrik indirgeme özelliğine sahip olduğu söylenebilecektir.

Çizelge 4.3: Gemlik zeytinlerinin ferrik indirgeme kapasiteleri (FRAP).

ÖRNEK	µM TE/g (km.) (ORTALAMA)	mg TEAC/100g (km) (ORTALAMA)	mg/100g TEAC (yaş baz) (ORTALAMA)
AKHİSAR 1	36,9±4	924,81±100,12 (728,74)	443,63 (338,49)
AKHİSAR 2	21,3±2,5	532,67±52,99	233,36
ÇANDARLI 1	71,6±2,5	1792,52±62,99 (1942,69)	800,18 (867,32)
ÇANDARLI 2	83,6±6,8	2092,88±170,36	934,47
EDREMİT 1	72,28±4,5	1809,21±112,87 (1304,43)	793,70 (563,77)
EDREMİT 2	31,94±3,6	799,66±90,25	333,85
GEMLİK 1	12,6±0,7	1008,25±137,85 (1458,79)	529,53 (758,32)
GEMLİK 2	22,9±3,6	1909,33±218,68	987,12
İZNİK 1	77,6±4,5	1942,6953±112,87 (1241,85)	970,95 (620,29)
İZNİK 2	21,6±2,5	541,10±62,99	269,63
MUDANYA 1	73,94±8,1	1850,92±204,88 (1237,69)	1097,22 (732,91)
MUDANYA 2	24,94±2,6	624,45±66,22	368,61
ORHANGAZİ 1	12,6±7,5	315,75±187,87 (445,07)	157,33 (221,75)
ORHANGAZİ 2	22,9±3,6	574,39±90,25	286,10
SULTANHİSAR 1	36,3±3,2	908,13±80,46 (824,69)	389,58 (352,71)
SULTANHİSAR 2	29,6±2,2	741,26±56,3	315,85

* örneklere ait standart sapmalar ve ilçe ortalamaları (parantez içinde) tabloda sunulmuştur.

4.4. Serbest Radikal Yakalama Aktivitesi (DPPH)

Zeytin örneklerinin 1/10 oranında seyreltilmiş ekstraktlarında DPPH üzerindeki serbest radikalleri indirgeme kapasitelerini gösteren absorbans değerleri Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Gemlik tipi zeytinlerin DPPH radikalini indirgeme yüzdelerinde ilçeler arası farklılık istatistiksel olarak önemlidir ($p<0,05$).

4,5 g / L konsantrasyondaki zeytin ekstraklarının DPPH radikalini indirgeme yüzdeleri incelendiğinde en yüksek radikal indirgeme aktivitesine sahip örnek % 37,81 ile Sultanhisar'dan temin edilen zeytin örneklerinde, en düşük radikal indirgeme aktivitesi ise % 11,49 ile Orhangazi'den temin edilen zeytin örneklerinde tespit edilmiştir. Sonuçlara göre ilçe sıralamaları, kuru madde ve yaş baz üzerinden, zeytinlerdeki nem oranın farklılığı sebebiyle farklılaşmıştır.

Çizelge 4.4: Zeytin örneklerinin DPPH radikalini indirgeme %'leri.

ÖRNEK	DPPH % (ORTALAMA)
AKHİSAR 1	17,72±1,30
	(13,71)
AKHİSAR 2	9,71±1,70
ÇANDARLI 1	16,05±0,65
	(17,04)
ÇANDARLI 2	18,02±0,44
EDREMİT 1	17,25±1,62
	(14,57)
EDREMİT 2	11,89±2,11
GEMLİK 1	16,28±0,84
	(15,83)
GEMLİK 2	15,38±0,84
İZNİK 1	19,53±4,52
	(16,67)
İZNİK 2	13,81±5,99
MUDANYA 1	22,54±0,66
	(28,32)
MUDANYA 2	34,11±0,18
ORHANGAZİ 1	8,87±0,79
	(11,49)
ORHANGAZİ 2	14,12±3,69
SULTANHİSAR 1	38,60±1,80
	(37,81)
SULTANHİSAR 2	37,02±3,42

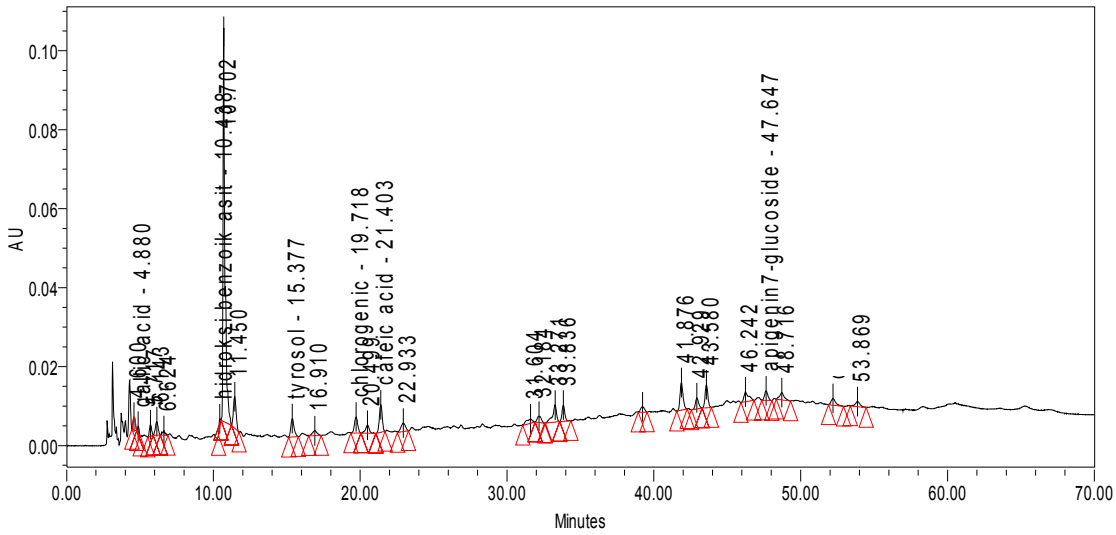
DPPH analizi ile zeytin örneklerindeki genel sıralama şu şekilde olmuştur; Orhangazi (11,49 %) < Akhisar (13,71 %) < Edremit (14,57 %) < Gemlik (15,83 %) < İznik (16,67 %) < Çandarlı (17,04 %) < Mudanya (28,32 %) < Sultanhisar (37,81 %). Boskou ve arkadaşları (2006), siyah salamura zeytinde DPPH radikalini %50 oranında indirgemek için $4*10^{-2}$ gram zeytin perikarpa ihtiyaç duyulacağını belirtmiştir. Bu oranı, örnek sonuçları ile değerlendirmek gerektiğinde, $1*10^{-2}$ gram Sultanhisar zeytini için, DPPH radikalini % 37, $1*10^{-2}$ gram Akhisar zeytini, DPPH radikalini %13,71 oranında indirgeyebilmektedir. Analiz sonuçları, Gemlik tipi sofralık zeytinlerin

DPPH radikalini indirgeme aktivitelerini Yunan tipi sofralık zeytinlere paralel olduğunu göstermektedir.

4.5. Örneklerin Fenolik Madde Profilleri

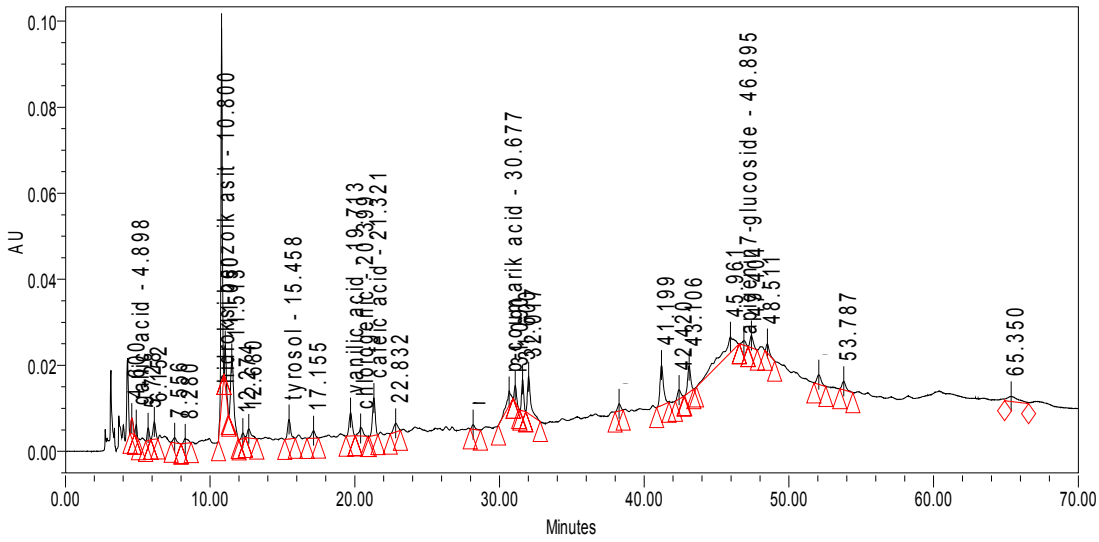
Fenolik madde miktarları, DPPH radikalini bağlama kapasitesi ve (FRAP) Ferrik indirgeme kapasitesine dayalı antioksidan aktiviteleri belirlenmiş olan numunelerin bu özelliklerini ortaya koyan fenolik madde profillerinin belirlenmesi için HPLC ile kromatografik ayrımları yapılmıştır.

Akhisar' dan temin edilen zeytinlere ait HPLC kromatogramı Şekil 4.3' de, Çandarlı' dan temin edilen zeytinere ait HPLC kromatogramı Şekil 4.4' te, Edremit' ten temin edilen zeytinlere ait HPLC kromatogramı Şekil 4.5' te, Gemlik' ten temin edilen zeytinlere ait HPLC kromatogramı Şekil 4.6' te, İznik' ten temin edilen zeytinlere ait HPLC kromatogramı Şekil 4.7' da, Mudanya' dan temin edilen zeytinlere ait HPLC kromatogramı Şekil 4.8' de, Orhangazi' den temin edilen zeytinlere ait HPLC kromatogramı Şekil 4.9' de ve son olarak Sultanhisardan temin edilen zeytinlere ait HPLC kromatogramı Şekil 4.9' da sunulmaktadır. Kromotogramlara ait değerlendirme tabloları ise Ek A' da sunulmuştur.



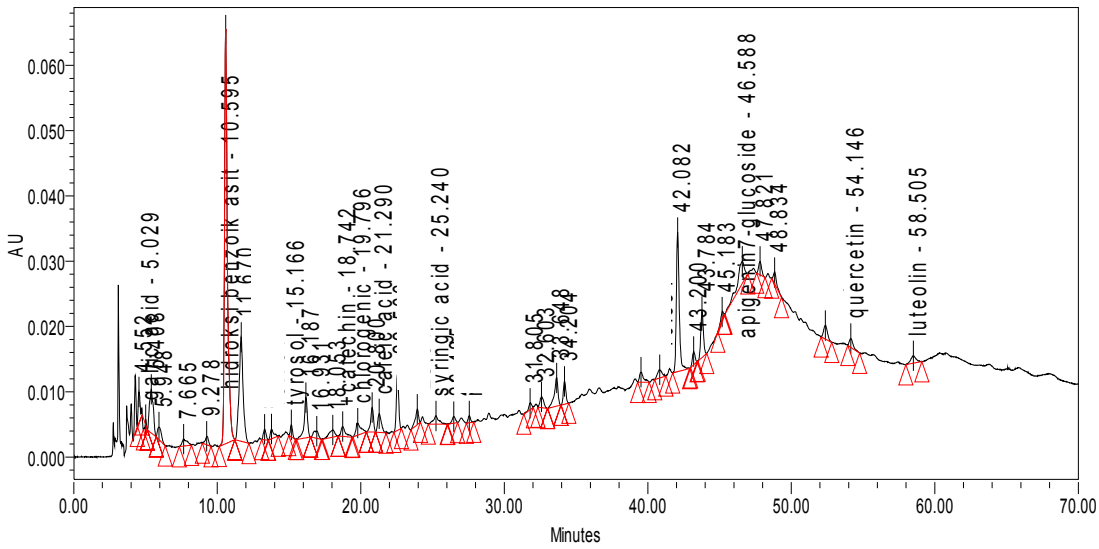
Şekil 4.3: Akhisar Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı.

Akhisar'dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytine ait kromogramlar incelendiğinde; gallik asit, protokateşuik asit (3,4 dihidroksi benzoik asit), tyrosol, klorojenik asit, kafeik asit apigenin 7-glukozit fenoliklerinin varlığı saptanmıştır.



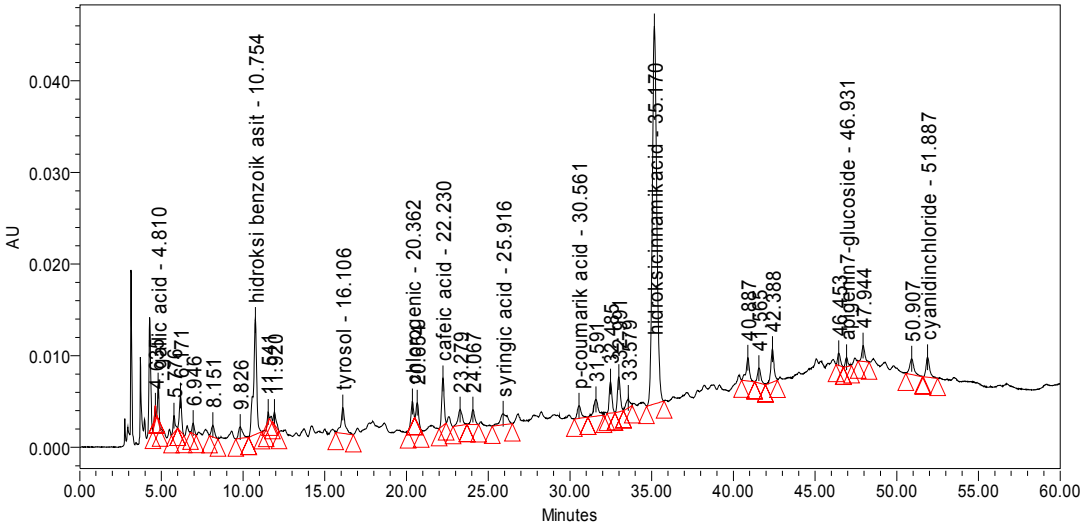
Şekil 4.4: Çandarlı Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı.

Çandarlı'dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytine ait kromogramlar incelendiğinde; gallik asit, protokateşuik asit, tyrosol, vanillik asit, klorojenik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, apigenin 7-glukozid fenoliklerinin varlığı saptanmıştır.



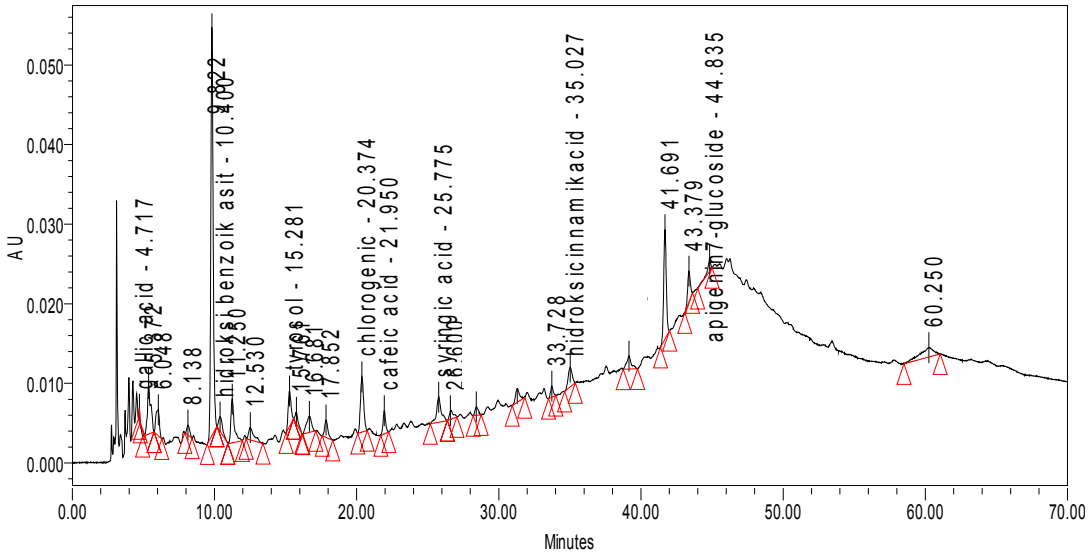
Şekil 4.5: Edremit Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotoramı.

Edremit ilçesinden temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytinlere ait kromogram incelendiğinde, gallik asit,protokateşuik asit, tyrosol, klorojenik asit, kafeik asit, siringik asit, apigenin 7-glukozid, quersetin ve luteolin fenoliklerinin varlığı saptanmıştır.



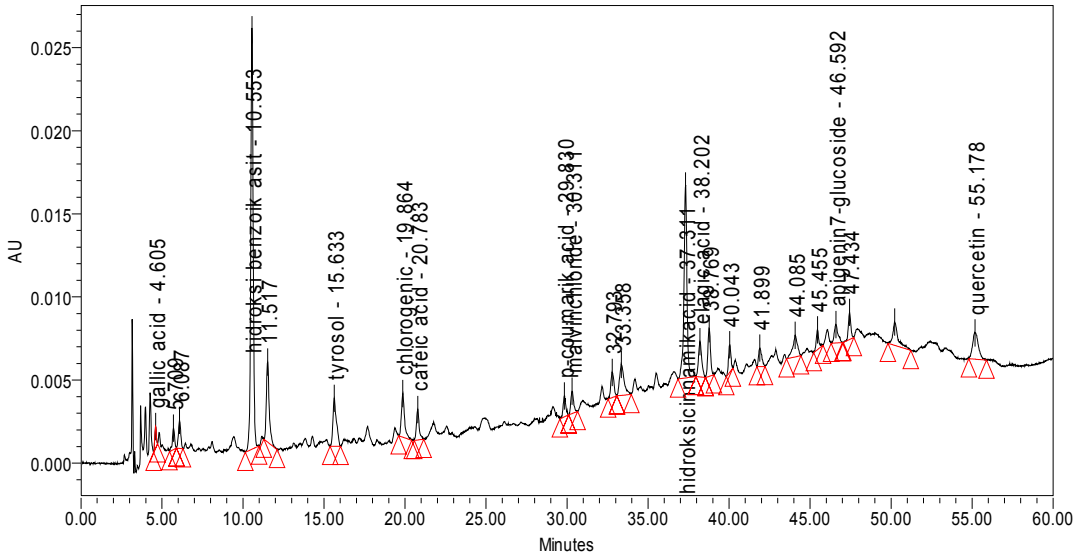
Şekil4.6: Gemlik Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı.

Gemlik ilçesinden temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytine ait kromogramlar incelendiğinde, gallik asit, protokateşuik asit, tyrosol, kafeik asit, p-kumarik asit,sinapik asit ve apigenin 7-glukozid fenoliklerinin varlığı saptanmıştır.



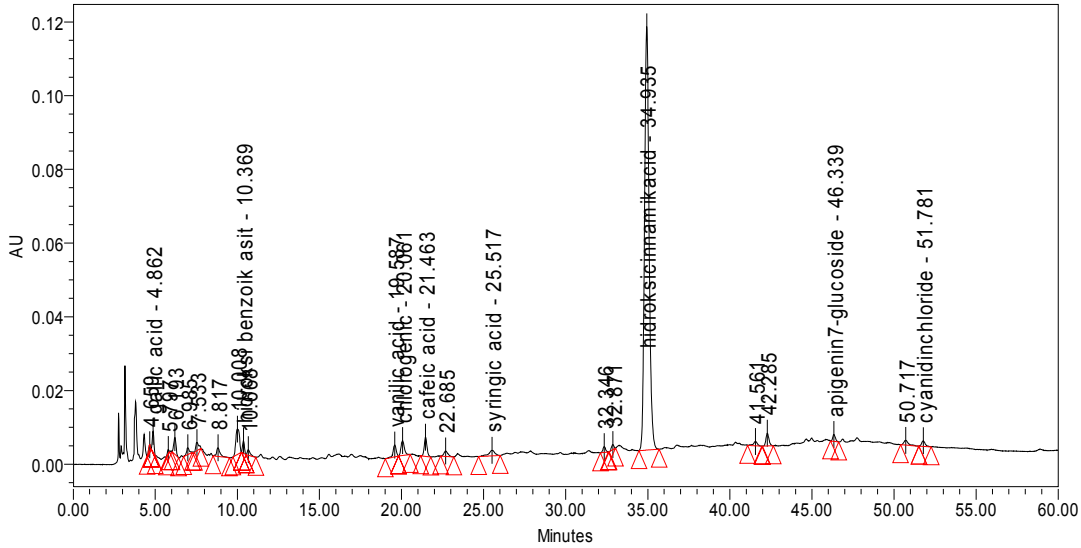
Şekil 4.7: İznik Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı.

İznik ilçesinden temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytine ait kromogram incelendiğinde, gallik asit, protokateşuik asit, tyrosol, klorojenik asit, kafeik asit, siringik asit, sinapik asit ve apigenin 7-glukozit fenoliklerinin varlığı saptanmıştır.



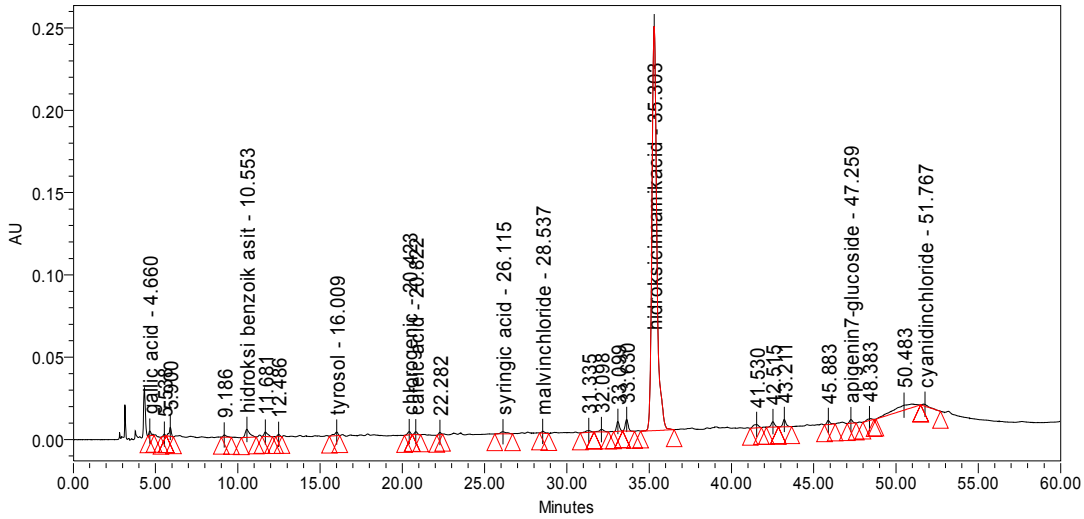
Şekil 4.8: Mudanya Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı.

Mudanya yöresinden temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytine ait kromogramlar incelendiğinde, gallik asit, protokateşuik asit, tyrosol, klorojenik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, sinapik asit, apigenin 7-glukozid fenoliklerinin varlığı saptanmıştır.



Şekil 4.9: Orhangazi Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı.

Orhangazi ilçesinden temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytinlere ait kromogram incelendiğinde, protokateşuik asit, kafeik asit, vanillik asit, klorojenik asit, şiringik asit, hidroksisinamik asit (sinapik asit), apigenin 7-glukozid fenoliklerinin varlığı saptanmıştır



Şekil 4.10: Sultanhisar Gemlik tipi sofralık zeytinlerine ait HPLC kromotogramı.

Sultanhisar yöresinden temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytinlere ait kromogramlar incelendiğinde, gallik asit, protokateşuik asit, tyrosol, kafeik asit, klorojenik asit, şiringik asit, baz pik olarak sinapik asit ve apigenin 7-glukozid fenoliklerinin varlığı saptanmıştır.

Sekiz farklı yöreden temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytinlerin fenolik profilleri incelendiğinde baskın fenolik bileşiklerin, protokateşuik asit, tyrosol, p-kumarik asit, ve siringik asit ve apigenin 7-O glukozid olduğu tespit edilmiştir. Ancak Sultanhisar' dan temin edilen zeytinlerde diğer örneklerden farklı olarak, baz pik sinapik asit olarak tespit edilmiştir. 8 farklı ilçeden temin edilmiş Gemlik tipi zeytinlerin fenolik profillerine karşılık tespit edilen fenolik bileşiklerin miktarları Çizelge 4.5'de sunulmuştur.

Sousa ve arkadaşları (2006) tarafından "alcaparra" tipi sofralık zeytinlerde yapılan fenolik profil belirleme çalışmaları sonucunda zeytinlerde üç flavonoidin tespit edillip ölçüldüğü, bunların da; luteolin 7-O-glukozid, apigenin 7-O-glukozid ve luteolin olduğu görülmektedir. Alcaparra türü sofralık zeytinde tespit edilen luteolin 7-O-glukozit 0,93 mg/100g (kuru bazda), Apigenin 7-0-glukozit; 0,14 mg/100g (kuru bazda) ve luteolin ; 11,17mg/100g (kuru bazda) olarak tespit edilmiştir. Sekiz farklı yöreden temin edilen Gemlik tipi zeytin örneklerinin tamamında apigenin 7-O- glukozit tespit edilmiştir. Bunlardan en düşük Apigenin miktarı İznik'ten temin

edilen ikinci tekrar örnekte 0,3 mg/100g (kuru bazda) olarak ve en yüksek Apigenin miktarı 5,92 mg/100g (kuru bazda) ile Edremit'ten temin edilen birinci tekrar örnekte tespit edilmiştir.

Boskou ve arkadaşları (2006) tarafından Yunan tipi salamura siyah zeytinlere uygulanan GC-MS analizleri sonucunda, zeytin örneklerinde; sinamik asit, tyrosol, p-hidroksibenzoik asit, p-hidroksi fenil asetik asit, p-hidroksi fenil propanoik asit, vanillik asit, hidroksityrosol, protokateşuik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, kafeik asit ve oleanolik asit tespit edilmiştir. Çalışma sonucuna paralel olarak, analizlenen Gemlik tipi zeytin örneklerinde de tyrosol, protokateşuik asit, vanillik asit, p-kumarik asit ve kafeik asit tespit edilmiştir. Boskou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yunan tipi salamura siyah zeytinlerdeki kafeik asit miktarı 0,6-4 mg/100 g (kuru bazda) arasında değişkenlik gösterirken, Othman ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada salamura siyah zeytinlerde kafeik asit miktarı 1 mg/100 g (km) olarak tespit edilmiştir. Gemlik tipi zeytin örneklerinde de literaürdeki bu değerlere yakın olarak , kafeik asit miktarı 0,05- 0,31 mg/100 g (km) arasında tespit edilmiştir.

Boskou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2006) protokateşuik asit, yunan tipi salamura siyah zeytinlerde 1-3 mg/100 g arasında tespit edilirken, Othman ve arkadaşları tarafında yapılan çalışmada (2009), kontrollü fermentasyona tabi tutulan salamura siyah zeytinlerde protokateşuik asit miktarı 9,7 mg/100 g (km) olarak tespit edilmiştir. Gemlik tipi zeytinlerde protokateşuik asit miktarı Akhisar ve İznik'ten temin edilenlerde ortalama 3 mg/100g civarındayken, Edremit'ten temin edilen Gemlik tipi zeytinlerde 49 mg/100g'ı bulmaktadır. Bianco ve Ucella (2000) tarafından yapılan çalışmada *Black Hojiblanka* türünde 21mg/100g oranında protokateşuik asit tespit edildiği belirtilmektedir. Edremit'ten temin edilen gemlik tipi zeytinlerde 49 mg/100g oranındaki protokateşuik asit oranına en yakın sonuç Bianco ve Ucella (2000)'nın çalışmasında karşımıza çıkmaktadır.

Bianco ve Ucella (2000) tarafından yapılan çalışmada; 100 gram işlenmemiş zeytin etinde tespit edilen fenolik bileşiklerden sinapik asit, Gemlik tipi zeytinler arasında Sultanhisar'dan temin edilenlerde yüksek oranda belirlenmiştir. Buna göre, Bianco

ve Ucella tarafından; Black Cojiblanca, Green Duro, Black Cassenese ve Green Cassanese türlerinde sırasıyla 40, 5, 83 ve 14 mg/100 gram (gallik asit cinsinden, yaş bazda) olarak tespit edilen sinapik asit, Sultanhisar zeytinlerinde; 914 mg/100g (kuru baz) / 393 mg/100 g (yaş bazda) ve 971 mg/100 g (kuru bazda) / 417 mg/100 g (yaş bazda) olarak tespit edilirken galik asit cinsinden bu değerler; 56 / 45 mg/100 g ve 59 / 96 mg/100 g olarak hesaplanmış ve bu değerler Bianco & Ucella (2000)'nın çalışma sonucu ile paralellik göstermistir.

Bianco ve Ucella (2000) tarafından yapılan çalışmalara göre, tipik Yunan kültivarlarında hidroksikafeik asit varlığı tespit edilmiş ve önemli oranda (toplam fenolik maddenin % 20-25' i kadar) tyrosol ve toplam fenolik madde içeriğinin % 10' u oranında p-kumarik asit tespit edilmiştir. Ryan ve arkadaşları (2001) tarafından zeytinin yeşil olgunlaşma döneminde yapılan analizlerde ise , metanolik ekstrakttaki tyrosol miktarı kuru madde üzerinden 44 mg/100 gram olarak tespit edilirken, Marsilio ve arkadaşları (2002), *Intosso* türünden kaliforniya tipi işlenmiş zeytinlerde tyrosol miktarını, taze zeytinde 40mg/100g (km), 4 ay salamurada bekletilmiş zeytinde 63 mg/100g (km), kostik muamelesi ve hava ile okside edilen zeytinlerde 152 mg/100g (km) olarak tespit etmiştir. Gemlik tipi sofralık zeytinlerdeki tyrosol miktarı; 27 mg/100 g (km) ie 39 mg/100 g(km) arasında değişmiş ve genel olarak da literatürdeki verilerle paralellik göstermiştir.

Othman ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışma ile salamurada zeytin fermentasyonu ile oluşan fenolik bileşik kayıpları incelenmiştir. Bu çalışmada, spontan fermentasyona tabi tutulan siyah zeytinlerde gallik asit miktarı 4,4 mg/100 g (km'de), kontrollü fermentasyona tabi tutulan siyah zeytinlerde gallik asit miktarı 10,8 mg/100g (km'de) olarak tespit edilmiştir. Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinde ise gallik asit miktarı 1,4 ile 2,34 mg/100 g (km) olarak tespit edilmiştir.

p-kumarik asit Gemlik tipi sofralık zeytinlerde 2,3 ile 2,7 mg/100 g(km) arasında tespit edilmiştir. Buna benzer olarak, Othman ve arakdaşları (2009) tarafından salamura siyah zeytinlerde p-kumarik asit 2,7 mg/100 g olarak tespit edilmiştir. Boskou ve diğ. (2006) tarafından yunan tipi zeytinlerde 0,1 ile 2 mg/100 g aralığında tespit edilen p-kumarik asit, Bianco ve Ucella (2000) tarafından

Çizelge 4.5: Gemlik tipi sofralık zeytinlerin fenolik profilleri ve belirlenen profiller üzerinden toplam fenol miktarları(mg/100g).

	GA	PRTCA	TYR	VA	CHLOR.A	CA	SA	P-COU	SINAP.	RUTIN	AP.7.GLUK.	QUERC.	TOPLAM*
AKHİSAR 1	1,48±0,03	3,64±2,48	35,47±3,33	-	3,14±0,36	0,26±0,13	-	-	-	14,97±0,19	1,83±0,11	-	**60,89**
AKHİSAR 2	2,34±0,09	3,87±0,57	28,94±2,05	14,59±0,03	6,95±3,99	0,31±0,02	-	-	-	-	1,33±0,11	-	**58,33**
ÇANDARLI 1	1,80±0,11	38,74±4,7	30,1±6,26	-	3,5±1,5	0,24±0,17	2,14±0,2	-	-	-	1,09±0,57	-	**77,61**
ÇANDARLI 2	-	12,8±0,2	39,3±0,8	13,2±0,06	0,9±0,5	0,2±0,001	1,7±0,07	2,72±0,001	-	14,26±0,92	1,3±1,1	-	**86,38**
EDREMİT 1	1,78±0,6	49,08±6,2	32,19±7,7	13,2±0,3	2,5±0,5	0,25±0,1	1,8±0,1	2,13±0,1	-	15,6±0,8	5,92±1,2	16,1±0,35	**140,55**
EDREMİT 2	-	12,8±0,23	39,3±0,76	13,2±0,06	0,92±0,6	0,19±003	1,67±0,07	2,7±0,02	-	14,5±1,3	1,28±0,1		**86,56**
GEMLİK 1	1,66±0,27	3,56±0,6	33,8±2,1	-	4,08±1,38	0,19±0,10	1,88±0,07	-	7,23±0,5	14,02±0,1	0,93±0,15	17,25±0,12	**84,6**
GEMLİK 2	1,46±0,06	13,5±7,9	30,1±1,9	13,2±0,41	0,9±0,4	0,16±0,07	-	2,7±0,04	18,4±6,5	17,3±3,6	1,3±0,4	19,72±0,6	**118,74**
İZNİK 1	1,4±0,08	3,5±0,6	35,5±1,2	-	6,97±0,2	0,3±0,2	2,14±0,8	-	16±3,5	14,7±1,8	1,9±09		**82,41**
İZNİK 2	1,7±0,2	3,9±0,5	27,7±0,4	-	0,5±0,2	0,17±0,02	1,5±0,1	-	67,1±5,8	-	0,3±0,1		**102,87**
MUDANYA 1	1,41±0,02	24,88±9,43	34,62±2,29	-	1,55±1,24	0,09±0,03	1,31±0,05	2,28±0,3	47,42±19,83	15,77±1,98	0,83±0,38	17,54±0,45	**147,7**
MUDANYA 2	2,18±0,16	7,05±0,55	-	-	1,36±0,29	0,19±0,01	1,36±0,06	-	6,2±0,31	13,85±0,04	0,61±0,28	-	**32,8**
ORHANGAZİ 1	2,02±0,27	2,86±1,18	33,47±4,43	13,904±0,63	2,30±0,27	0,26±0,01	1,47±0,18	-	432,265±30,21	-	1,08±0,108	-	**489,624**
ORHANGAZİ 2	1,67±0,1	11,99±1,02	28,47±0,73	-	0,241±0,05	0,108±0,01	-	-	60,19±1,6	-	2,67±1,79	-	**105,339**
SULTANHİSAR 1	2,073±0,13	8,57±0,81	30,89±1,98	-	1,51±0,31	0,05±0,01	1,82±0,08	-	914,03±131,7	15,07±0,47	1,39±0,25	-	**975,4**
SULTANHİSAR 2	1,90±0,09	5,47±0,91	29,83±1,49	-	0,87±0,22	0,06±0,01	1,48±0,19	-	971,05±40,35	-	1,16±0,52	-	**1011,82**

GA: Gallik asit, PRTCA: Protokateşuik asit, TYR:Tyrosol, VA:Vanillik asit, CHOR.A:Klorojenik asit, CA:Kafeik asit, SA:Siringik asit, P-COU: p-kumarik ast, SINAP: Sinapik asit, RUTIN: Rutin, AP.7.GLUK:Apigenin 7-glukozit, QUERC:Kuersetin

yapılan çalışmada işlenmemiş siyah zeytinlerde 2 ile 4 mg/100 g, işlenmemiş yeşil zeytinde ise 12 mg/100 g, Marsillio ve arkadaşları (2001) tarafından işlenmemiş zeytinde 3 mg/100 g olarak tespit edilmiştir.

Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinde 1,5 ile 2,14 mg/100 g (km) arasında tespit edilen şiringik asit değerleri, Othman ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada salmura siyah zeytinde 2,2 ile 2,7 arasında tespit edilmiştir.

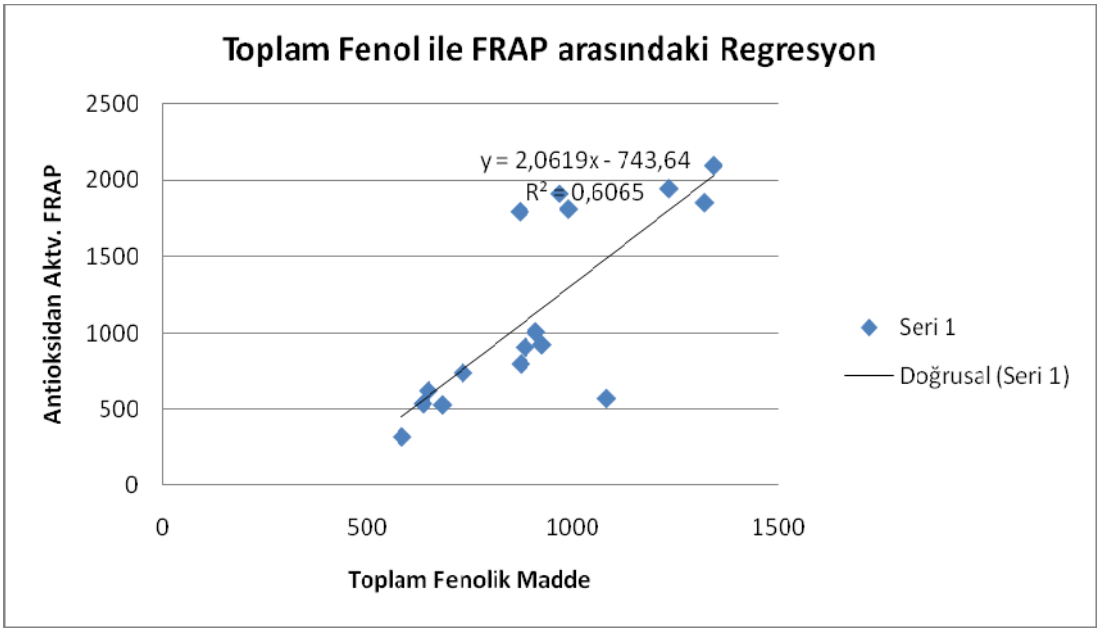
Vinha ve arkadaşları (2005) tarafından *picual* türü işlenmemiş siyah zeytinde 64 mg/100g, Gomez Rico ve arkadaşları (2008) tarafından 35 ile 64 mg/100 g arasında bulunan rutin, Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinde 15 mg/100 g(km) olarak tespit edilmiştir.

4.6. Antioksidan Kapasitesi İle Toplam Fenol Miktarı Analizlerinin İlişkisi

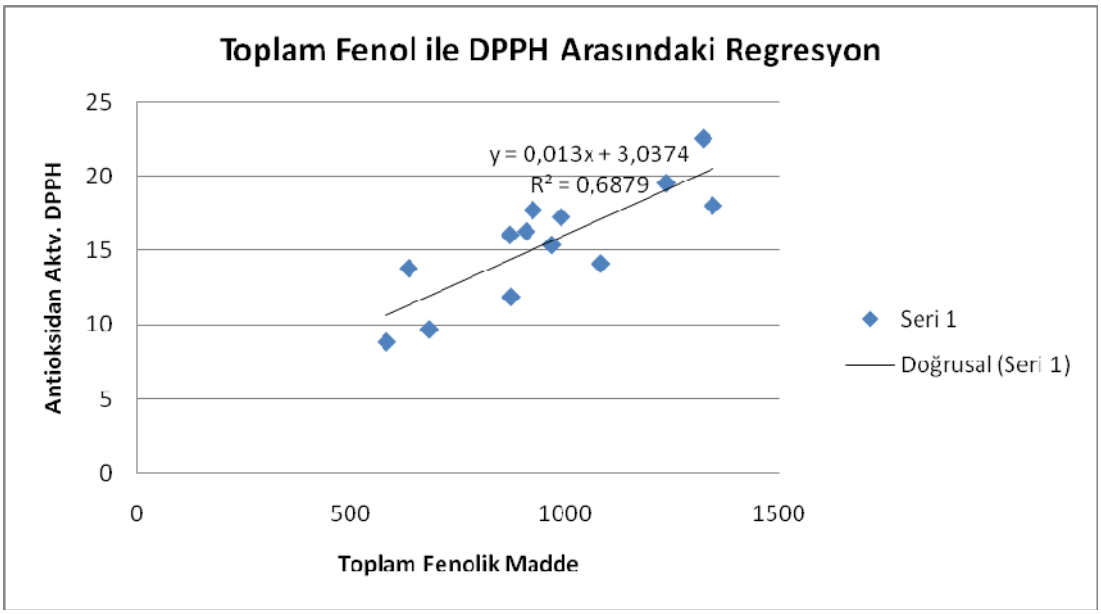
Antioksidan potansiyeli tayin metotlarından DPPH ve FRAP ile tüm zeytin örneklerinin toplam fenolik madde miktarları arasındaki ilişkiyi açıklama amaçlı, bu analiz sonuçları üzerinde lineer regresyon varyans analizi gerçekleştirilmiştir ($P<0.01$).

Elde edilen sonuçlara göre, toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan tayin yöntemleri arasındaki regresyon grafikleri Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmektedir. Toplam fenolik madde içeriğinin, FRAP yöntemi ile arasındaki ilişki; r=0,60 olarak bulunduğundan, aralarında orta dereceli ilişki olduğu ortaya çıkmaktadır. Toplam fenolik madde ile DPPH arasındaki ilişki ise r=69 olarak bulunmuştur.

Toplam fenolik madde miktarı ile DPPH korelasyon katsayısını düşüren etkenlerden biri, Sultanhisardan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytinlerdir. Toplam fenolik madde içeriği diğer örneklerle kıyaslandığında istatistiksel olarak farklı olmamasına rağmen DPPH radikalini yakalama aktivitesindeki yüksek değer, fenolik profilindeki farklılık ile açıklanabilmektedir. Fenolik profilindeki farklılık, sinapik asidin Sultanhisar zeytininde yüksek miktarda bulunmasıdır ki bu durum çalışmayı sinapik asidin antioksidan aktivitesinin araştırılması yönüne sevk etmiştir



Şekil 4.11: Toplam fenolik madde ve FRAP regresyon grafiği.



Şekil 4.12: Toplam fenolik madde ve DPPH regresyon grafiği.

Zhang ve arkadaşları (2008) tarafından polifenollerin antioksidan özellikleri ile hücre koruyucu etkileri üzerine yapılan araştrmaya göre; Sinapik asit, DPPH radikalini yakalama kapasitesi açısından kafeik asit ve klorojenik asitin 3,5 katı daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitelerini araştıran bir diğer çalışmada ise; sinnamik asit ve benzoik asit türevlerinin antiksidan aktiviteleri farklı yöntemler ile belirlenmiştir. ABTS metoduna göre fenolik

bileşiklerin antioksidan aktivitesi sıralaması; vanillik asit > sinapik asit > protokateşuik asit > şiringik asit > kafeik asit > ferulik asit olarak belirlenmişken, DPPH ile bu sıralama metil ferulat > metil siringat > siringaldehit=vanillik asit > siringik asit = sinapik asit = protokateşuik asit = ferulik asit > p-kumarik asit > kafeik asit > metil vanilat olarak sıralanmıştır. Çalışma genelinde en yüksek antiradikal aktiviteye sahip fenoliklerin vanillik asit, protokateşuik asit ve sinapik asit olduğu belirtilmiştir (Szwajgier ve diğ., 2005).

Benzoik asitin dört türevi ile sinnamik asidin dört homolog türevinin antioksidan aktivitesi açısından karşılaştırmasının yapıldığı bi diğer çalışmada; sinnamik asidin benzoik asitten daha etkin olduğu saptanmıştır. Bileşikler; aromatik farklılıklar (p-hidroksi, p-hidroksimetoksi, p-hidroksidimetoksi, dihidroksi) ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Antoksidan aktivitesi,

i) Peroksil radikalini söndürme kapasitesini ölçen, "competition" kinetik test

ii) 2,2'-azobis (amidinoropan) dihidroklorit ile başlatılan ya da Cu(II) ile katalizlenen in vitro düşük yoğunluklu lipoproteinin (LDL) oksidatf modifikasyonu ile ölçülmüştür.

Kinetik testler neticesinde antioksidan aktivitesi sıralaması p-hidroksi < p-hidroksimetoksi < dihidroksi < p-hidroksidimetoksi şeklinde sıralanmıştır. Bu durum; "3-5dimetoksi-4-hidroksisinamik asit" kimyasal formülüne sahip sinapik asitin en yüksek antioksidan aktiviteye sahip sinamik asit türevlerinden olduğunu açıklamaktadır (Natella ve diğ, 1999).

4.7. Temel Bileşenler Analizi

Aralarında ilişki bulunan çok sayıda değişken olduğu durumlarda tüm değişkenleri aynı anda kullanabilmek ve değişken sayısını azaltmak için temel bileşenler analiz yöntemi kullanılır. Bu yöntem ile amaçlanan çok sayıda değişkeni en az sayıda değişkenle açıklamaktır. Oluşturulan yeni değişkenler arasında istatistiki açıdan hiçbir ilişki yoktur. Bu çalışmada bu yöntem kullanılarak zeytin örnekleri arasıdaki lokasyon farklılıkları ortaya konulmaya çalışılmıştır. Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere, zeytinlerin fenolik profilleri ile ilgili değişkenler üzerinde yapılan temel bileşenler

analizi sonucu elde edilen temel bileşenlerden birinci temel bileşen (PC1) tüm değişkenlerdeki bilginin %25,8 , ikincisi (PC2) %18,6, üçüncüsü (PC3) % 14,5 ve dördüncüsü (PC4) %12,4'lük bilgiyi açıklamaktadır. Burada, önceki değişkenler hakkında en fazla bilgiyi içeren en az sayıda yeni değişkeni kullanmak olduğundan, önceki değişkenlerin % 60'ını içeren PC1 ve PC2 ve PC3 kullanılarak kısmen istenilen amaca ulaşılabilinecektir.

Çizelge 4.6: Zeytin örneklerinin fenolik profillerine uygulanan temel bileşenler analizinde korelasyon matrisinin özdeğer analizi.

No	Özdeğer	Oran %	Kümülatif	Kümülatif %
1	3,095437	25,79531	3,095437	25,79531
2	2,229602	18,58001	5,325039	44,37532
3	1,744532	14,53777	7,069571	58,91309
4	1,485957	12,38298	8,555528	71,29607

Tüm fenolik bileşiklerin her bir ilçeden alınan zeytinlerde tespit edilmediği düşünüldüğünde, tüm zeytin örneklerinde tespit edilen fenolik bileşikler için hazırlanan korelasyon matrisi özdeğer analizi analizi Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Buna göre, tüm zeytin örneklerinde ortak olarak bulunan fenolik profiller ile ilgili değişkenler üzerinde yapılan temel bileşenler analizi sonucunda elde edilen temel bileşenlerden birincisi (PC1) tüm değişkenlerdeki bilginin % 45,2 , ikincisi (PC2) tüm değişkenlerdeki % 39,2'lik bilgiyi açıklamaktadır.

Çizelge 4.8: Zeytin örneklerindeki ortak fenolik bileşenlere uygulanan temel bileşenler analizinde Korelasyon matrisinin özdeğer analizi.

No	Özdeğer	Oran %	Kümülatif	Kümülatif %
1	1,80696	45,17401	1,80696	45,17401
2	1,569259	39,23147	3,376219	84,40548

Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere, zeytinlerin toplam fenol miktarları ve antioksidan aktiviteleri (DPPH ve FRAP) ile ilgili değişkenler üzerinde yapılan temel bileşenler analizi sonucu elde edilen temel bileşenlerden birincisi (PC1) tüm değişkenlerdeki bilginin %59,9 , ikincisi (PC2) %33,3'lük bilgiyi açıklamaktadır.

Çizelge 4.10: Zeytin örneklerinde toplam fenol,DPPH ve FRAP için temel bileşenler analizinde Korelasyon matrisinin özdeğer analizi.

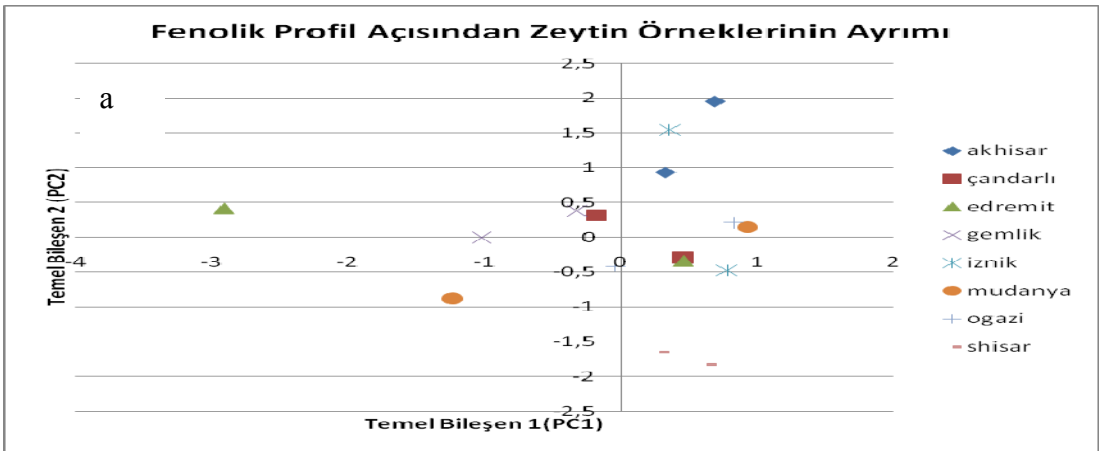
No	Özdeğer	Oran %	Kümülatif	Kümülatif %
1	1,779094	59,30312	1,779094	59,30312
2	0,999752	33,32507	2,778846	92,62819

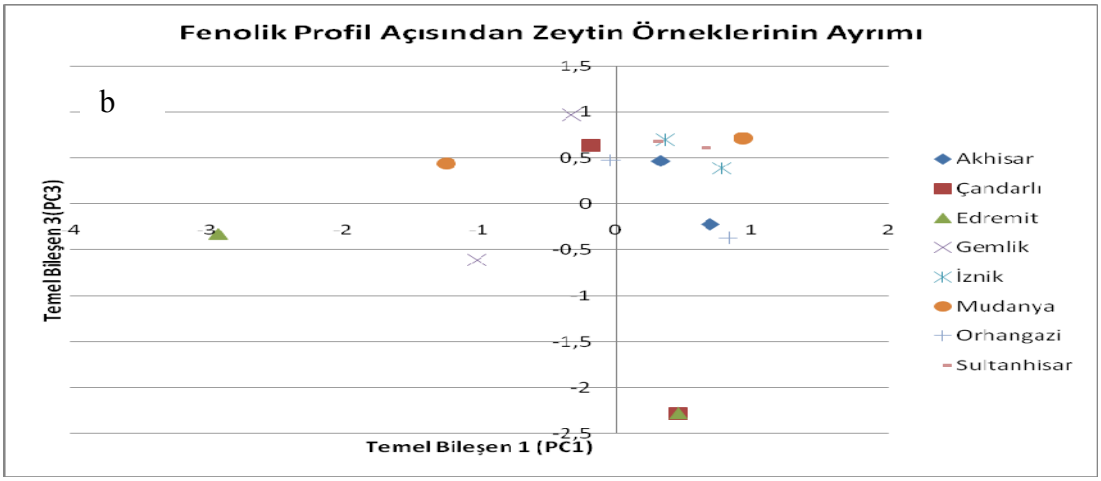
4.7.1. Zeytin örneklerinin fenolik profil, toplam fenolik madde ve antioksidan aktivitelerinin temel bileşenler analizi uygulanarak ayrıştırılması

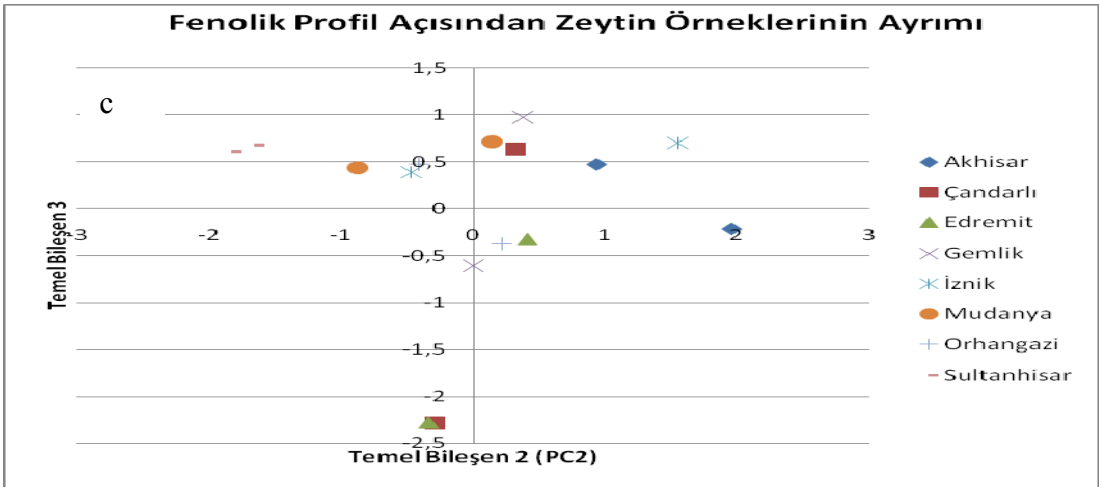
Toplam fenolik profil açısından zeytin örnekleri arasındaki ayrım Şekil 4.13'de sunulmuştur. Bu değerlendirmede önceki değişkenler hakkında en fazla bilgiyi içeren en az sayıda yeni değişkeni kullanmak gerekecek ve bu çalışma için önceki değişkenlerin % 60'ını içeren PC1 ve PC2 ve PC3 kullanılarak kısmen istenilen amaca ulaşılabilecektir. Bu üç değişken, Şekil 4.13'de verilen birbirlerine karşı çizilmiş üç ayrı grafik üzerinden değerlendirilecektir.

Fenolik profiller açısından ayrım tabloları incelendiğinde, aynı ilçelere ait zeytin örnekleri için ilçeler açısından ayrımın çok net olmadığı görülmektedir. Aynı ilçeye ait numune sayısının arttırılması durumunda netlik sağlanabilecekir. Bununla birlikte, Sultanhisar ve Akhisar ilçelerinde grup ayrmı daha net gerçekleşmiştir. Sultanhisar'dan temin edilen zeytinlerdeki farklılık dikkat çekerken, Sultanhisar zeytinine en yakın zeytin, İznikten temin edilen Gemlik tipi zeytinler olarak yorumlanabilir.

Fenolik bileşiklerin tamamının tüm zeytin örneklerinde tespit edilemediği Çizelge 4.5'de görülmektedir. Tüm zeytin örneklerinde tespit edilen fenoliklerin üzerinde temel bileşenler analizine göre, toplam değişkenlerin %84,4'lük kısmını temsil eden temel bileşen 1 (PC1) ve temel bileşen 2 (PC2) 'den elde edilen ayrım grafiği Şekil 4.14'de sunulmuştur.



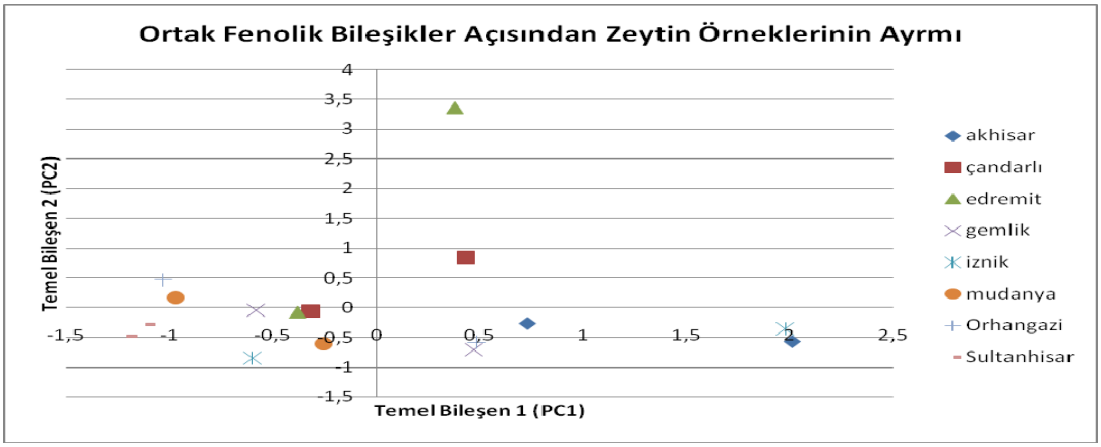




Şekil 4.13: Zeytinlerin fenolik bileşikleri ile farklılıklarının belirlenmesi; a) PC1 ve PC2 için, b) PC1 ve PC3 için, c) PC2 ve PC3 için.

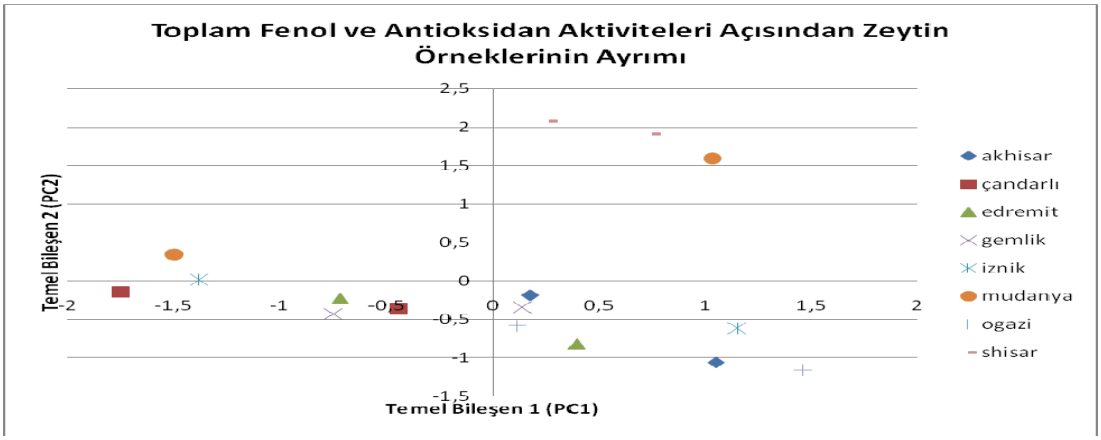
Şekil 4.14'de Fenolik profil ayrım tablolarına nazaran ilçeler arası grupların birbirne daha yakın olduğu tablodan anlaşılmaktadır. Sultanhisar ve Mudanya'dan temin

edilen zeytinlerle birlikte toplam 9 zeytin örneğinin kendi aralarında ortak fenolik profil açısından grup oluşturduğu söylenebilir.



Şekil 4.14: Zeytinlerin ortak fenolik bileşikleri ile farklılıkların belirlenmesi.

Toplam fenolik madde ve antioksidan aktiviteleri (FRAP ve DPPH) açısından ayrım tabloları (Şeki 4.15) incelendiğinde, aynı ilçelere ait zeytin örnekleri için ilçeler açısından ayrımın net olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte, Sultanhisar zeytinlerindeki ilçesel gruplaşma ve diğer zeytinlerden ayrışması dikkat çekicidir. Sultanhisar zeytini ile gruplaşan Mudanya'dan temin edilen ikinci tekrar zeytin de anlamlıdır. Bu üç grup zeytin, geçen toplam fenol miktarlarının nispeten düşük olmasına karşın yüksek DPPH aktiviteleri ile dikkat çekmişti. Toplam fenol–DPPH korelasyonu üzerine de negatif etki yapan bu zeytinlerin gruplaşması tablodan da gözlenebilmektedir.



Şekil4.15 : Zeytinlerin toplam fenol ve antioksidan aktiviteleri ile farklılıkların belirlenmesi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmayla, tipik Akdeniz diyetinin ana bileşenlerinden olan ve çok çeşitli yöntemlerle işlenerek tüketilebilen sofralık zeytinlerden, Türkiye' ye özgü Gemlik yöntemi ile işlenen ve yurt içi tüketimde birinci sırada yer alan Gemlik tipi sofralık zeytinlerin toplam fenolik madde miktarları, fenolik madde profilleri araştırılmış ve antioksidan aktiviteleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Marmara ve Ege bölgesindeki toplam sekiz ilçeden (Akhisar, Çandarlı, Edremit, Gemlik, İznik, Mudanya, Orhangazi ve Sultanhisar) temin edilen, Gemlik yöntemi ile (salamura (tuz katlama) yöntemi) işlenmiş Gemlik tipi sofralık zeytinlerin konu olduğu çalışmada, Türkiye'nin çeşitli ilçelerinde üretimi yapılan Gemlik zeytinlerinin kimyasal kompozisyonu, antioksidan aktivitesi, toplam fenol miktarı ve fenolik profilleri belirlenerek literatürdeki sofralık zeytinler ile kıyaslama yapılmıştır.

Zeytin örneklerinin kimyasal kompozisyonları literatür ile parallellik göstermiştir. Nem; % 40,7 ile 58,2, kül ; %0,9 0 ile 0,94 , şeker ; % 2,5 ile 4,2 , yağ içerikleri; %5,3 ile 14,8, protein; % 0,86 ile 1,7 ve tuz; %7,0 ile 7,7 aralığında tespit edilmiştir. Bununla birlikte farklı ilçelerden temin edilmiş zeytin örneklerinde bahsedilen kimyasal bileşenler açısından istatistiksel açıdan fark önemsiz bulunmuştur.

Zeytin örneklerinde toplam fenol miktarı ve antioksidan aktivitesi sonuçları, literatür ile karşılaştırıldığında diğer kültivarlar ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır ve zeytin örneklerinin yüksek fenolik madde içeriğine ve antioksidan aktiviteye sahip olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Gemlik tipi sofralık zeytinlerde tespit edilebilen genel fenolik profil; protokateşuik asit, tyrosol, p-kumarik asit ve apigenin 7-O glukozid olarak ortaya çıkmıştır. Sultanhisar'dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytinlerde ise yüksek oranda hidroksisinamik asit türevi olan sinapik asit tespit edilmiştir. Sultanhisar zeytinlerinde, DPPH ile tespit edilen yüksek antioksidan aktivite de fenolik profildeki bu farklılaşma ile açıklanmıştır.

Zeytin örneklerinin toplam fenolik madde içeriği 100 gr zeytin etinde kafeik asit cinsinden yaş bazda; Sultanhisar (345,38 mg) < Akhisar (370,99 mg) < Edremit (399,44 mg) < Orhangazi (414,69 mg) < İznik (466,37 mg) < Gemlik (488,75 mg)

< Çandarlı (494,43 mg) < Mudanya (582,82 mg) şeklinde sıralanmıştır. Toplam antioksidan kapasitesi ise 30 dakika süre içerisinde % DPPH radikalini bağlama oranı olarak kuru bazda; Orhangazi (11,5 %) < Akhisar (13,7 %) < Edremit (14,5 %) < Gemlik (15,8 %) < İznik (16,6 %) < Çandarlı (17,0 %) < Mudanya (28,3 %) < Sultanhisar (37,8 %) şeklinde saptanmıştır. Demir iyonlarını indirgeme kapasitesi (FRAP) sonuçlarına göre ise sıralama mg TEAC/100g cinsinden yaş bazda; Orhangazi (221,75 mg) < Akhisar (338,49 mg) < Sultanhisar (352,71 mg) < Edremit (563,6 mg) < İznik (620,3 mg) < Mudanya (732,9 mg) < Gemlik (758,3 mg) < Çandarlı (867,3 mg) olarak tespit edilmiştir. Zeytin örneklerinin, toplam fenol miktarlarının ilçeler bazındaki farklılığı istatistiksel olarak önemsiz olarak tespit edilmiş, antioksidan aktiviteleri arasındaki farklılık ise istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Buradan, fenolik profiller arasındaki farklıkların antioksidan aktivitesi üzerine etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Fenolik bileşiklerin bireysel olarak antioksidan aktiviteyi ne derece belirlediğini tam olarak açıklayabilmek için, zeytinin fenolik profilinin tamamen aydınlatılması, tanımlanamayan fenolik bileşiklerin miktarlarının belirlenmesi ve bireysel olarak her bir fenolik bileşiğin antioksidan akivitesinin ölçümü ileriki çalışmalara konu olabilecektir.

Temel bileşenler analizine tabi tutulan Gemlik tipi sofralık zeytinlerden; Sultanhisar zeytinlerinde grup ayrımı belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Genel olarak ise zeytinlerde ilçeler arası grup ayrımlarının çok net olmadığı yorumu yapılmıştır.

Bu çalışma ile, Türkiye'de Marmara ve Ege Bölgesinin farklı 8 ilçesinden temin edilen 16 adet Gemlik yöntemi ile işlenmiş Gemlik tipi sofralık zeytin örneğinin, fenolik profilleri ve antioksdan aktiviteleri açısından farklı olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Bu farklılık, fenolik bileşiklerin, bitkilerin strese karşı ürettikleri ve tür aynı olsa da olgunlaşma ideksi, yetiştiği coğrafya ve daha birçok farklı faktörden etkilendikleri göz önüne alınarak açıklanabilmektedir.

Sonuç olarak, Gemlik tipi sofralık zeytinlerde yüksek oranda fenolik bileşik ve yüksek antioksidan aktivite özelliği saptanmıştır. Toplam fenol miktarları ve antioksidan aktiviteleri açısından literatürde belirtilen yeşil sofralık zeytinlere nazaran daha yüksek, salamura siyah zeytinlerle de benzer olduğu görülmüştür. Sağlıklı bir diyet için yüksek antioksidan özelliği tespit edilen Gemlik tipi sofralık zeytinlerin tüketimi, tanıtımı ve teşvikinin arttırılması faydalı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Aktan, N. ve Kalkan, H., 2000. *Sofralık Zeytin Teknolojisi.* Ege Üniversitesi Basımevi. ss:1-119.

Alothman, M., Bhat, R.ve Karim, A.A., 2009. Antioxidant capacity of phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents. *Food Chemistry*. Vol.**115**, pp.785-788

Bianchi, G., 2003. Lipids and phenols in table olives. *European Journal of Lipid Science and Techonolgy* . Vol. **105**, pp. 229-242.

Bianco, A. and Ucella N., 2000. Biophenolic components of olives. *Food Research International.* Vol. **33**, pp. 475-485.

Boskou, G., Salta, F.N., Chrysostomou S., Mylona, A., Chiou, A. , Andrikopoulos, N.K., 2006. Atioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek Market. *Food Chemistry.* Vol. **94**, pp. 558-564.

Dimitros, B., 2006. Sources of natural phenolic antioxidants. *Trends in Food Science and Technology*. Vol. **17**, pp. 505-512.

Dragovic-Uzelac, V., Pospisil, J., Levaj, B. And Delonga, K., 2005. The Study of phenolic profiles of raw apricots and apples and their purees by HPLC fort the evaluation of apricot nectars and jams authenticity. *Food Chemistry.* Vol. **91**, pp. 373-383.

Duman, S., 2003. Dünya sofralık zeytin üretimi, dış ticareti ve son dönemdeki gelişmeler. *Türkiye 1. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu.* Tariş Zeytinyağı Üretim Tesisleri. İzmir ,2-3 Ekim, s.115-122.

Fang, Z., Zhang, Y., Lü, Y., Ma, G., Chen, J., Liu, D., Ye, X., 2009. Phenolic compounds and antioxidant capacities of bayberry juices. *Food Chemistry.* Vol.**113**, pp.884-88.

Fernandez, A.G., Diez, M.J.F. and Adams, M.R., 1997. *Table Olives Production and Processing.* Chapman & Hall. pp: 382-398

Fki, I., Bouaziz, M., Sahnoun, Z. And Sayadi, A., 2005. Hypocholesterolemic effects of phenolic-rich extracts of Chemlali olive cultivar in rats fed a cholesterol rich diet. *Bioorganic and Medicinal Chemistry.* Vol. **13**, pp. 5362-5370.

Garcia, E. Luh, B.S. and Martin, M.H., 2005. Olives in *Processing Fruits Science and Technology*. pp CRC Press LLC.

Gomez-Rico, A., Fregapane, G. and Salvador, M.D., 2008. Effect of Cultivar and Ripening on minor components in Spanish olive fruits and their corresponding virgin olive oils. *Food Research International.* Vol. **41**, pp. 433-440.

Karahocagil, P., Tunalıoğlu, R. ve Tan, M., 2003. Dünyada, Türkiyede Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin, Durum, Tahmin, Öngörü. *Türkiye 1. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu.* Tariş Zeytinyağı Üretim Tesisleri. İzmir, 2-3 Ekim, s.13-17.

Karaman, B., Yılmaz, N., Tamer, C.E:, Uylaşer, V., Çopur, Ö.U., 2006. Bursa Yöresinde Yetiştirilen Zeytinlerin Bileşimleri Üzerine Bir Araştırma. *Hasad Gıda*. Sayı. **248**, ss.18-22.

López-López, A., Rodríguez-Gómez, F., Ruíz-Méndez, M.V., Delgado,A.C., Garrido-Fernández, A., 2009. Sterols, fatty alcohol and triterpenic alcohol changes during ripe table olive processing. *Food Chemistry*. Article In Press.

Mafra I., Coimbra, M.A., 2004. *The case of olives in Texture in Foods*. CRC Press LLc, ss.9-13

Marsilio, V., Campestre, C., Lanza, B., 2001. Phenolic Compounds change during California Style ripe olive processing. *Food Chemistry*. Vol. **74**, pp. 55-60.

Natella, F., Nardini, M., Felice, M., Scaccini, C., 1999. Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants:Structure-activity relation.*Journal of Agr. and Food Chemistry*. Vol.**47(4)**, pp.1453-1459.

Obied, H.K., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D. and Robards, K., 2007. Chemical Screening of olive biophenol extracts by hypnated liquid chromotography. *Analytica Chimica Acta*. Vol. **603**, pp. 176-189.

Onurlubas, E., 2007. Zeytinyağı.T.E.A.E Bakış. Tarımsal Ekonomi araştırma Enstitüsü.http://www.tarimsalpazarlama.com/upload/files/9.%20Zeytinya%C4%9F%C4%B1%20(H.Ebru%20ONURLUBA%C5%9E).pdf Alındığı tarih 10.12.2008

Othman, N.B., Roblain, D., Chammen, N., Thonart, P., Hamdi, M., 2009. Antioxidant phenolic compounds loss during the fermentation of chetoui olives. *Food Chemistry*. Article In Press.

Owen, R.W., Haubner, R., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W.E., Spiegelhalder, B., Bartsch, H., 2003. Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes. *Food and chemical toxicology*. Vol. **41**, pp. 703-717.

Papoti, V.T. and Tsimidou, M.Z., 2008. Looking through the qualities of a fluorometric assay fort the total phenol content estimation in virgin olive oil , olive fruit or leaf polar extract. *Food Chemistry*. Vol. **112**, pp.246-252.

Rodriguez, G., **Lama, A., Rodriguez, R., Jimenes, A., Guillen, R., Fernandez-Bolonoz, J.,** 2007. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresource technology.* Vol.**99**, pp.5261-5269.

Ryan, D., Robards, K. and Lavee, S., 1999. Determination of phenolic compounds in olives by reversed –phase chromotography and mass spectrometry. *Journal of Chromotography. A.* Vol. **83**, pp. 87-96.

Ryan, D., Lawrence, H., Prenzler, P.D., Antolovich, M., Robards, K., 2001. Recovery of phenolic compounds from *Olea europea. Analytica Chimica Acta.* Vol. **445**, pp. 67-77.

Ryan, D., Robards K. and Lavee, S., 1999. Changes in phenolic content of olive during maturation. *International Journal of Food Science and Technology.* Vol. **34**, pp. 265-274.

Saura-Calixto, F. And Goni, I., 2006. Antioxidant Capacity of Spanish Mediterranean diet. *Food Chemistry.* Vol.**94/3**, pp.442,447.

Saija, A., Ucella, N., 2001. Olive Biophenols: functional effects on human wellbeing. *Trends in Food Science and Technology*. Vol. **11**, pp. 357-363.

Singh, R.P., Chidambara, K.N., Jayapraksina, G.K., 2002. Studies on the antioxidant activity of pomegrenate peel and seed extracts using in vitro models. *J.Agric. Food Chem.* Vol.**50**, pp.81-87.

Sousa, A., Ferreira, I.C.F.R., CAlhelha, R., Andrade, P.B., Valentao, P., Seabra, R., Estevinho, L., Bento, A. and Pereira, J.A., 2006. Phenolics and antimicrobial activity of traditional stoned table olives "alcaparra". *Bioorganic &Medicinal Chemistry.* Vol.**14**, pp. 8533-8538.

Spacil, Z., Novakova, L., Solich, P., 2008. Analysis of phenolic compounds by high performance liquid chromotography and ultraperformance liquid chromotography. *Talanta*. Vol.**76**, pp. 189-199.

Szwajgier, D., Pielecki, Z., Targonski, Z., 2005. Antioxidant activities of cinnamic and benzoic acid derivatives. *Anta Sci.Pol.Techno Aliment.,* Vol.**4 (2),** pp.129-142.

Tunalıoğlu, R., 2002. Zeytinyağı. TEAE Bakış Raporu. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye.

Tunalıoğlu, R., 2003. Sofralık Zeytin. TEAE Bakış Raporu. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, Ankara, Türkiye.

Tüzün, Y.T., 2003. Zeytin Üretimindeki periyodisitenin zeytinyağı ekonomisine etkileri. *Türkiye 1. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu.* Tariş Zeytinyağı Üretim Tesisleri. İzmir, 2-3 Ekim, s.13-17.

Ucella, N., 2001. Olive Biophenols:novel ethnic and technological approach. *Trends in Food Science.* Vol. **11**, pp.328-339.

Url-1 <*http://www.evkd.org/arsiv/EKONOMIK%20ITKILER/ ZEYT%DO%ADN /ZEYT%DO%ADN%20YET%DO%AD%DO%AET%DO%ADRME %2oTEKKN %DO%ADKLER%DO%AD.doc*>, Alındığı Tarih 01.11.2007.

Url-2 < *http://www.erzurum-tarim.gov.tr/teknik/gida/szeytin.htm*>, Alındığı tarih 01.11.2007.

Url-3 <*http://www.tedgem.gov.tr/docs/e-kitap/Gida.zip* >, Alındığı tarih 15.09.2008.

Url-4 < *http://www.erzurum-tarim.gov.tr/teknik/gida/yzeytin.htm*>, Alındığı tarih 01.11.2007.

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

Zhang, J., Melton, L., Adaim, A., Skinner, M., 2008. Cytoprotective effects of polyphenolics on hydrogen peroxide induced cell death in SH-SY5Y cells in relation to their antioxdant activities. *Eur. Food.Res . Technol.* Vol.**228**, pp.123-131.

EKLER

EK A: Zeytin örneklerine ait HPLC kromotogram değerlendirme çizelgeleri ve şekilleri.

EK B: İstatistiksel analiz çizelgeleri

EK A: Zeytin örneklerine ait HPLC kromotogram değerlendirme çizelgeleri ve şekilleri.

Çizelge A.1: Akhisar' dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerini HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları.

Pik No	Fenolik İsmi	Alıkonma Süre (dk)	Alan	% Alan	Yükseklik	Miktar	Birim
1		4.600	36351	1.69	3265		
2	gallic acid	4.880	12548	0.58	1734	1,48	mg/100mL
3		5.717	30418	1.41	2928		
4		6.143	44891	2.09	3450		
5		6.624	15144	0.70	1179		
6	protocatechuic acid	10.438	13835	0.64	2299	3,64	mg/100mL
7		10.702	917480	42.63	99217		
8		11.450	102078	4.74	7971		
9	tyrosol	15.377	71836	3.34	4680	35,47	mg/100mL
10		16.910	27521	1.28	1265		
11		18.800					
12	vanilic acid	19.200					
13	chlorogenic	19.718	62676	2.91	4078	3,14	mg/100mL
14		20.499	36486	1.70	2032		
15	cafeic acid	21.403	95029	4.42	6998	0,26	mg/100mL
16		22.933	45743	2.13	2168		
17	syringic acid	25.000					
18		28.890					
19	p-coumarik acid	29.350					
20		31.604	32832	1.53	1080		
21		32.184	30854	1.43	1607		
22		33.271	80166	3.72	4325		
23		33.836	54233	2.52	4090		
24	sinapic acid	36.700					
25	rutin	39.235	25034	1.16	1376	14,97	mg/100mL
26		41.876	99632	4.63	7000		
27		42.929	41657	1.94	2820		
28		43.580	78134	3.63	5865		
29		46.242	55026	2.56	2509		
30	apigenin7-glucoside	47.647	37171	1.73	2398	1,83	mg/100mL
31		48.716	39896	1.85	1861		
32		52.198	36056	1.68	1698		
34	quercetin	56.800					
35	luteolin	56.847					

Çizelge A.2: Çandarlı' dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları.

Pik No	Fenolik İsmi	Alıkonma Süre (dk)	Alan	% Alan	Yükseklik	Miktsr	Birim
1		4.600	39202	1.50	3628		
2	gallic acid	4.898	21313	0.82	2856	1,80	mg/100mL
3		5.728	28518	1.09	2965		
4		6.152	51223	1.96	4022		
5		7.556	20252	0.78	1221		
6		8.280	21544	0.83	1082		
7	protocatechuic acid	10.800	592560	22.69	86740	38,7	mg/100mL
8		11.050	69716	2.67	9124		
9		11.513	218187	8.36	15268		
10		12.274	14772	0.57	1249		
11		12.680	39734	1.52	2110		
12	tyrosol	15.458	65156	2.50	4566	30,1	mg/100mL
13		17.155	30332	1.16	1765		
14		18.800					
15	vanilic acid	19.713	79206	3.03	5409	13,2	mg/100mL
16	chlorogenic	20.399	37309	1.43	1853	3,5	mg/100mL
17	cafeic acid	21.321	115720	4.43	8753	0,25	mg/100mL
18		22.832	40969	1.57	2035		
19	syringic acid	25.000					
20		28.182	15469	0.59	1066		
21	p-coumarik acid	30.677	69996	2.68	3286	2,7	mg/100mL
22		31.090	40114	1.54	3861		
23		31.600	71797	2.75	7289		
24		32.017	131813	5.05	8578		
25	sinapic acid	36.700					
26	rutin	38.274	25196	0.96	1645		
27		41.199	154342	5.91	9384		
28		42.420	34648	1.33	2106		
29		43.106	88789	3.40	6230		
30		45.961	252503	9.67	3708		
31	apigenin7-glucoside	46.895	18448	0.71	1069	1,3	mg/100mL
32		47.404	43460	1.66	2836		
33		48.511	29444	1.13	2178		
34		52.068	44758	1.71	2265		
35		53.787	37342	1.43	2007		
36	quercetin	56.800					
37	luteolin	56.847					

Çizelge A.3: Edremit' ten temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları.

Pik No	Fenolik ismi	Alıkonma Süre (dk)	Alan	% Alan	Yükseklik	Miktar	Birim
1		4.552	47153	1.57	4685		
2	gallic acid	5.029	10237	0.34	1586	1,78	mg/100mL
3		5.408	121626	4.06	6701		
4		5.948	36348	1.21	1926		
5		7.665	26158	0.87	1061		
6		9.278	20831	0.70	1304		
7	protocatechuic acid	10.595	903731	30.16	63556	49,05	mg/100mL
8		11.670	309136	10.32	15931		
9		13.308	20979	0.70	1612		
10		13.791	24797	0.83	1500		
11	tyrosol	15.166	19606	0.65	1855	32,2	mg/100mL
12		16.187	96372	3.22	6162		
13		16.931	27015	0.90	1099		
14		18.053	31978	1.07	1065		
15		18.742	32534	1.09	1516		
16	vanilic acid	19.200					
17	chlorogenic	19.796	44080	1.47	1833	0,9	mg/100mL
18		20.800	52884	1.76	3758		
19	cafeic acid	21.290	49853	1.66	2844	0,25	mg/100mL
20		22.566	98506	3.29	8637		
21		23.947	37551	1.25	2364		
22	syringic acid	25.240	33981	1.13	1232	1,8	mg/100mL
23		26.485	16484	0.55	1026		
24		27.562	13293	0.44	1068		
25	p-coumarik acid	29.350					
26		31.805	14393	0.48	1011		
27		32.603	29732	0.99	1662		
28		33.648	78517	2.62	4354		
29		34.204	43471	1.45	3526		
30	sinapic acid	36.700					
31	rutin	39.531	30463	1.02	1529	15,6	mg/100mL
32		40.834	28142	0.94	1263		
33		42.082	300337	10.02	21345		
34		43.200	25797	0.86	2032		
35		43.784	90955	3.04	7071		
36		45.183	14677	0.49	1202		
37	apigenin7-glucoside	46.588	115003	3.84	3404	5,92	mg/100mL
38		47.821	29260	0.98	2059		
39		48.834	26945	0.90	1738		
40		52.373	39051	1.30	2088		
41	quercetin	54.146	24980	0.83	1360		
42	luteolin	58.505	29507	0.98	1126		

Çizelge A.4: Gemlik'ten temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları.

Pik no	Fenolik İsmi	Alıkonma Süre (dk)	Alan	% Alan	Yükseklik	Miktar	Birim
1		4,635013	11467,86	0,65879	1693,727		
2	gallic acid	4,809838	24804,46	1,424933	3961,91	1,60	mg/100mL
3		5,775642	16362,66	0,93998	1875,237		
4		6,171084	36106,92	2,074222	3915,336		
5		6,946458	10791,64	0,619943	1153,798		
6		8,150559	16743,17	0,961839	1266,672		
7		9,825612	22618,34	1,299348	1252,222		
8	protocatechuic acid	10,75352	173982,1	9,994688	12537,95	3,56	mg/100mL
9		11,54133	7101,791	0,407974	1131,698		
10		11,91975	14907,44	0,856383	1349,835		
11	tyrosol	16,10557	48664,52	2,795614	2832,829	33,8	mg/100mL
12		18,8					
13	vanilic acid	19,2					
14	chlorogenic	20,36199	22504,3	1,292796	2271,018	4,08	mg/100mL
15		20,65407	22491,97	1,292088	2147,377		
16	cafeic acid	22,22974	54297,42	3,119204	5188,211	0,19	mg/100mL
17		23,27932	30274,26	1,739155	1717,014		
18		24,0669	23048,5	1,324059	1633,488		
19	syringic acid	25,91607	37309,04	2,143279	1197,878	1,80	mg/100mL
20		28,89					
21	p-coumarik acid	30,56084	22785,32	1,30894	1380,492	2,7	mg/100mL
22		31,59065	38008,81	2,183479	1806,644		
23		32,48526	39309,87	2,25822	3452,951		
24		32,9905	45357,39	2,60563	3810,648		
25		33,5785	17381,03	0,998482	1003,927		
26	sinapic acid	35,17024	780858,3	44,85769	41251	18,2	mg/100mL
27	rutin	38					
28		40,88739	36966,24	2,123586	2553,78		
29		41,56481	23239,56	1,335035	1642,751		
30		42,3875	47922,83	2,753006	3623,274		
31		46,45321	15856,67	0,910912	1340,747		
32	apigenin7-glucoside	46,93068	11117,45	0,63866	1024,44	1,3	mg/100mL
33		47,94429	22432,59	1,288677	1746,219		
34		50,90699	32130,72	1,845802	1722,483		
35		51,88672	33902,49	1,947584	2200,732		
36	quercetin	56,8					
37	luteolin	56,847					

Çizelge A.5: İznik'ten temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları.

Pik No	Fenolik İsmi	Alıkonma Süre (dk)	Alan	% Alan	Yükseklik	Miktar	Birim
1	gallic acid	4.717	6181	0.34	1415	1,4	mg/100mL
2		5.372	103090	5.65	6387		
3		6.048	54807	3.00	3291		
4		8.138	17782	0.97	1252		
5		9.822	590336	32.33	51375		
6	protocatechuic acid	10.400	34150	1.87	1781	3,5	mg/100mL
7		11.250	92425	5.06	5498		
8		12.530	40766	2.23	1546		
9	tyrosol	15.281	61803	3.38	4474	35,5	mg/100mL
10		15.761	21121	1.16	1435		
11		16.681	50483	2.76	2035		
12		17.852	34904	1.91	2171		
13		18.800					
14	vanilic acid	19.200					
15	chlorogenic	20.374	108874	5.96	6960	6,9	mg/100mL
16	cafeic acid	21.950	37254	2.04	2921	0,3	mg/100mL
17	syringic acid	25.775	70779	3.88	3147	2,15	mg/100mL
18		26.600	20540	1.12	1080		
19		28.420	16815	0.92	1080		
20	p-coumarik acid	29.350					
21		31.303	33755	1.85	1727		
22		33.728	17626	0.97	1398		
23	sinapic acid	35.027	48518	2.66	2499	16	mg/100mL
24	rutin	39.154	37232	2.04	1630	14,7	mg/100mL
25		41.691	173412	9.50	13795		
26		43.379	50014	2.74	3877		
27	apigenin7-glucoside	44.835	21461	1.18	1426	1,9	mg/100mL
28		52.000					
29	quercetin	56.800					
30	luteolin	56.847					

Çizelge A.6: Mudanya'dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları.

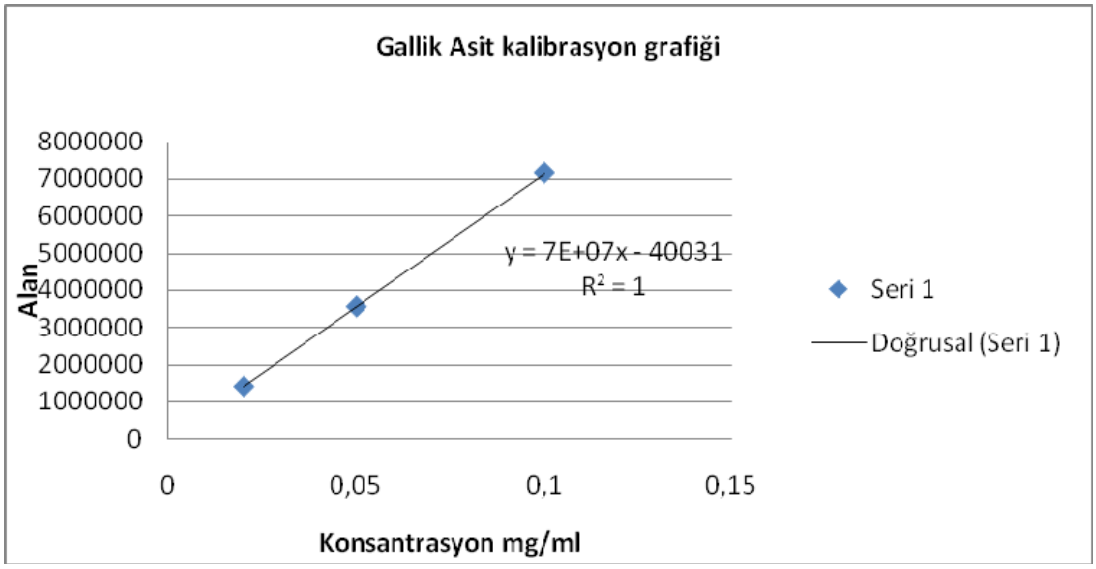
Pik No	Fenolik İsmi	Alıkonma Süre (dk)	Alan	% Alan	Yükseklik	Miktar	Birim
1	gallic acid	4,604935	8922,052	0,946839	1307,733	1,41	mg/100mL
2		5,709033	12645,94	1,342032	1306,27		
3		6,087107	17420,78	1,848753	1694,601		
4	protocatechuic acid	10,55277	260779,2	27,6748	25318,19	24,8	mg/100mL
5		11,5172	59589,5	6,323845	4840,514		
6	tyrosol	15,63303	43924,67	4,661439	2884,95	34,62	mg/100mL
7		18,8					
8	vanilic acid	19,2					
9	chlorogenic	19,86383	35272,37	3,743226	2630,562	1,55	mg/100mL
10	cafeic acid	20,78256	21291,04	2,259479	1835,567	0,09	
11	syringic acid	25					
12	p-coumarik acid	29,82988	14569,35	1,54615	1283,828	2,3	mg/100mL
13		30,31144	16284,65	1,728184	1362,274		
14		32,79325	20551,53	2,180999	1520,68		
15		33,3575	36532,57	3,876964	1863,176		
16	sinapic acid	37,3106	153164,5	16,25435	11603,55	47,4	mg/100mL
17	rutin	38,20169	29532,29	3,134069	2107,99	15,7	mg/100mL
18		38,76947	33020,34	3,504233	2882,444		
19		40,04272	17191,33	1,824404	1652,518		
20		41,89899	15277,32	1,621282	1116,643		
21		44,08475	26311,04	2,792219	1281,886		
22		45,4546	13393,74	1,42139	1197,164		
23	apigenin7-glucoside	46,5917	17997,01	1,909905	1110,533	0,83	mg/100mL
24		47,43432	16936,12	1,79732	1599,72		
25		50,2259	31796,98	3,374406	1405,268	17,5	mg/100mL
26	quercetin	55,17815	39894,28	4,233719	1592,557		
27	luteolin	56,847					

Çizelge A.7: Orhangazi'den temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları.

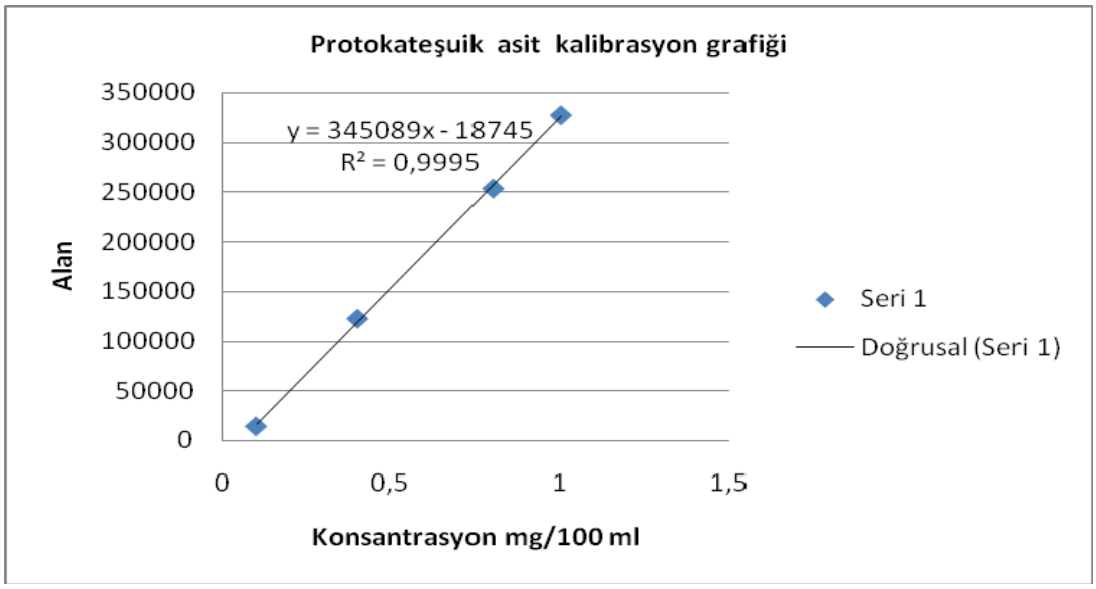
Pik No	Fenolik İsmi	Alıkonma Süre (dk)	Alan	% Alan	Yükseklik	Miktar	Birim
1		4,659221	13971,09	0,474614	1884,085		
2	gallic acid	4,862047	37826,69	1,285015	5598,531	1,9	mg/100mL
3		5,796681	6799,215	0,230977	1081,672		
4		6,192845	44976,99	1,527919	4560,243		
5		6,98466	21853,86	0,7424	1863,519		
6		7,533339	28700,94	0,975003	2287,799		
7		8,817233	34066,19	1,157267	2321,572		
8		10,00822	104729,5	3,557779	6898,201		
9	protocatechuic acid	10,36901	25938,51	0,88116	3366,376	2,86	mg/100mL
10		10,66806	17962,39	0,610203	1494,785		
11	tyrosol	15,41537					
12		18,8					
13	vanilic acid	19,58726	42638,9	1,448492	3196,158	13,9	mg/100mL
14	chlorogenic	20,06061	57240,96	1,94454	4023,826	2,3	mg/100mL
15	cafeic acid	21,46322	62218,83	2,113644	5251,032	0,26	
16		22,68481	25075,85	0,851855	1449,892		
17	syringic acid	25,5169	39972,71	1,357918	1504,785	1,47	mg/100mL
18		28,89					
19	p-coumarik acid	29,35					
20		32,34649	17651,23	0,599632	1549,48		
21		32,87128	14077,39	0,478225	1389,407		
22	sinapic acid	34,93531	2215464	75,26183	114927,5	432,3	mg/100mL
23	rutin	38					
24		41,56129	19888,35	0,67563	1178,213		
25		42,2854	43083,54	1,463597	3438,964		
26	apigenin7-glucoside	46,33864	21091,96	0,716518	1845,753	1,08	mg/100mL
27		50,71672	24518,27	0,832913	1268,985		
28		51,78092	23928,15	0,812866	1524,406		
29	quercetin	56,8					
30	luteolin	56,847					

Çizelge A.8: Sultanhisar'dan temin edilen Gemlik tipi sofralık zeytin örneklerinin HPLC kromotogramları değerlendirme tabloları.

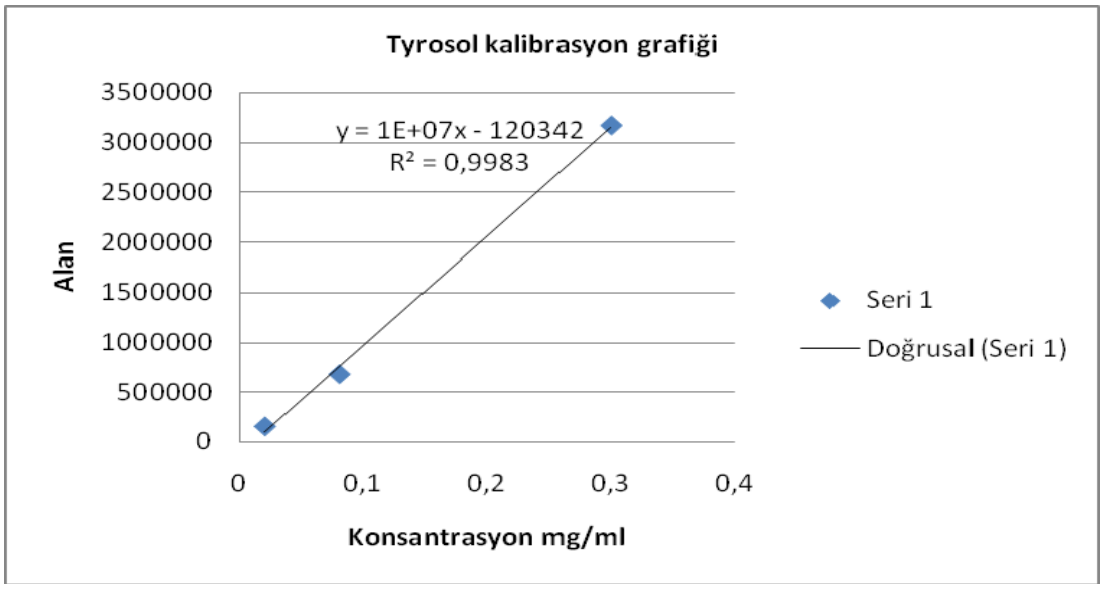
Pik No	Fenolik İsmi	Alıkonma Süre (dk)	Alan	% Alan	Yükseklik	Miktar	Birim
1	gallic acid	4,589379	37873,47	0,579837	3857,048	2,07	mg/100mL
2		5,714153	23583,3	0,361057	2305,258		
3		6,123526	53518,12	0,819354	5975,279		
4		6,849272	18743,24	0,286956	1267,53		
5		7,443628	34720,16	0,53156	1791,851		
6		9,400259	14335,24	0,21947	1514,21		
7		9,775746	18475,23	0,282853	1174,849		
8	protocatechuic acid	10,75546	114548,5	1,75372	8726,824	8,57	mg/100mL
9		11,64882	27575,76	0,42218	2720,118		
10		11,97818	56314,83	0,862171	4228,315		
11		12,68054	15631,02	0,239308	1599,313		
12	tyrosol	16,16777	43949,52	0,67286	3071,251	30,89	mg/100mL
13		18,8					
14	vanilic acid	19,2					
15	chlorogenic	20,57985	39498,99	0,604723	3281,443	1,51	mg/100mL
16	cafeic acid	20,95496	21643,47	0,331358	1895,716	0,05	mg/100mL
17		22,41897	68522,33	1,049066	5771,583		
18		23,64941	13105,06	0,200636	1200,706		
19	syringic acid	26,22266	39113,1	0,598815	1365,457	1,82	mg/100mL
20		28,61107	19328,7	0,295919	1380,412		
21	p-coumarik acid	29,35					
22		32,16242	35729,19	0,547008	1666,935		
23		33,11575	79857,91	1,222612	6813,42		
24		33,64727	99931,2	1,529931	8143,987		
25	sinapic acid	35,37474	5145727	78,78025	248039,1	914,3	mg/100mL
26	rutin	37,60679	26728,46	0,409208	1312,999	15,07	
27		41,41884	43891,98	0,671979	2076,286		
28		42,53416	30091,88	0,460702	2006,726		
29		43,22012	49438,82	0,7569	3588,028		
30		45,90256	26565,37	0,406712	2149,803		
31	apigenin7-glucoside	46,75059	29894,73	0,457684	1203,879	1,39	mg/100mL
32		47,28099	25293,29	0,387236	1914,105		
33		51,84946	229765,2	3,517668	3289,8		
34		53,24697	48352,42	0,740268	2143,865		
35	quercetin	56,8					
36	luteolin	56,847					



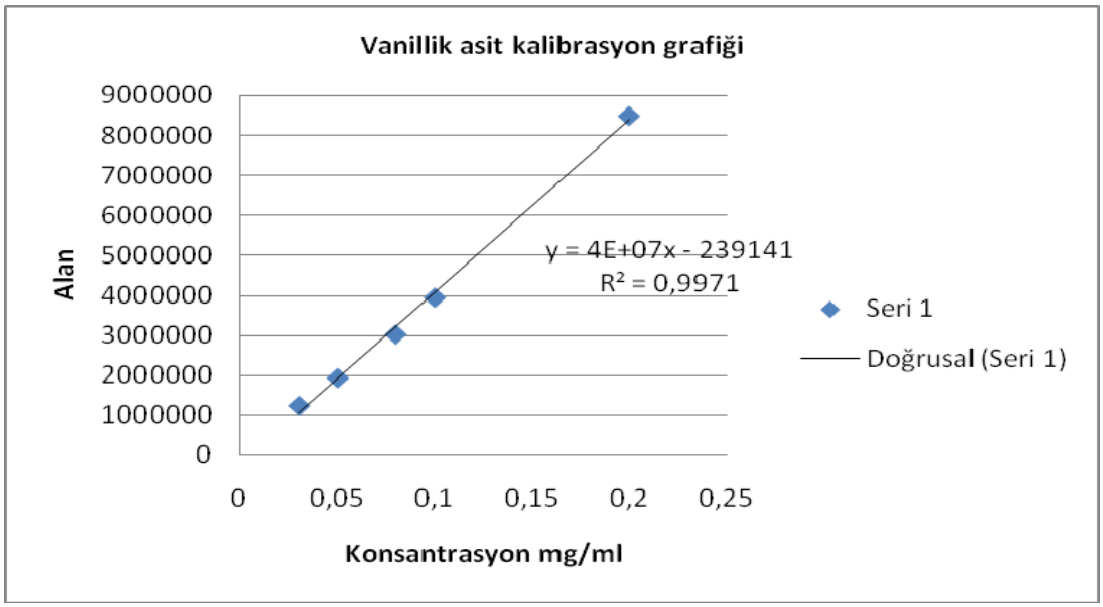
Şekil A.1: Gallik asit kalibrasyon grafiği.



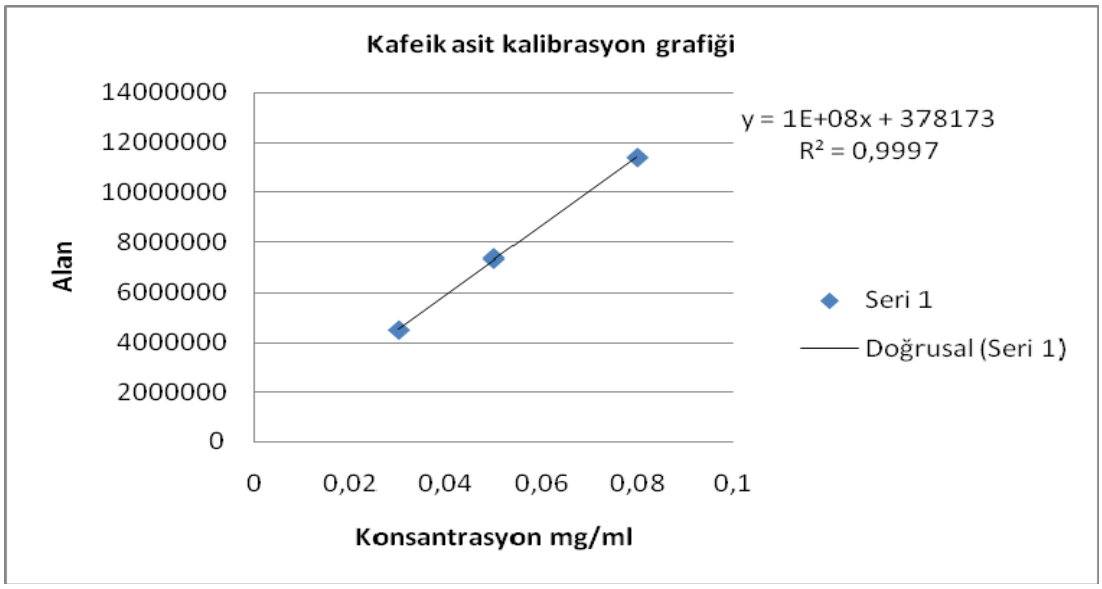
Şekil A.2: Protokateşuik asit kalibrasyon grafiği.



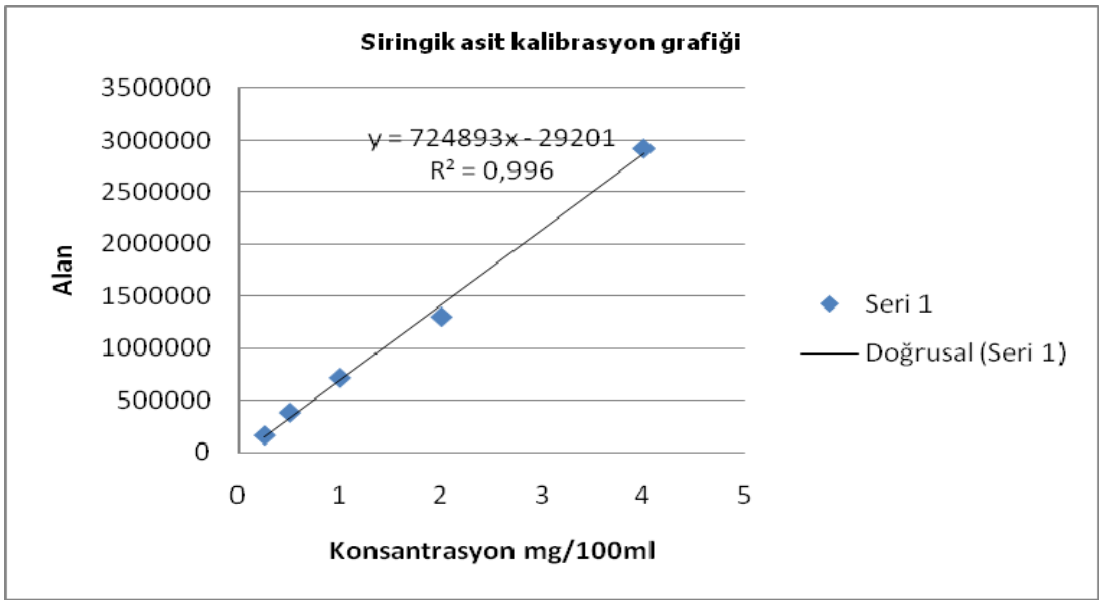
Şekil A.3: Tyrosol kalibrasyon grafiği.



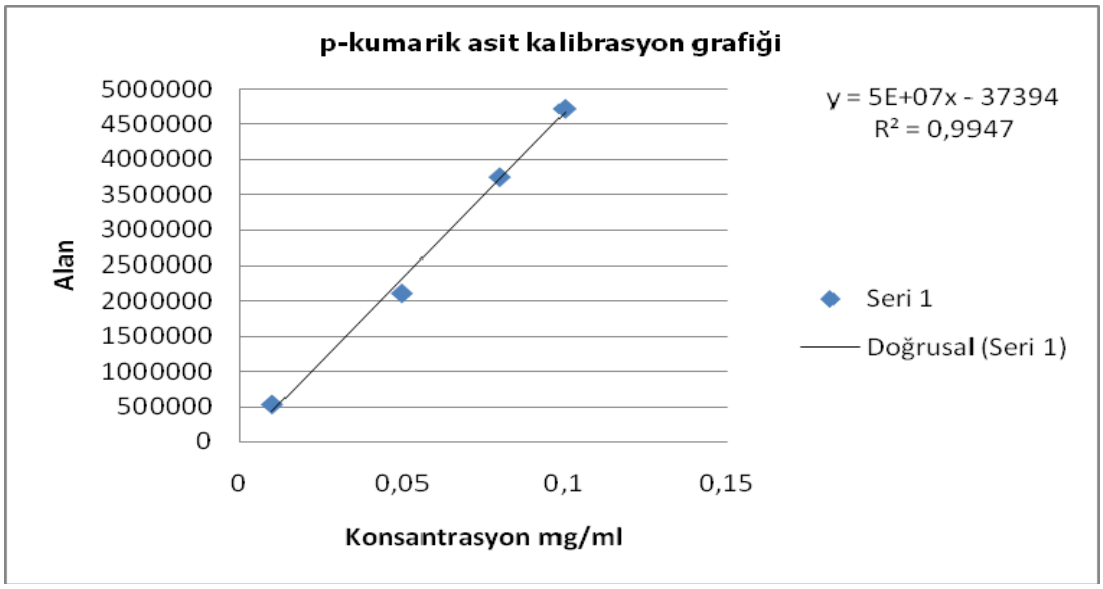
Şekil A.4: Vanillik asit kalibrasyon grafiği.



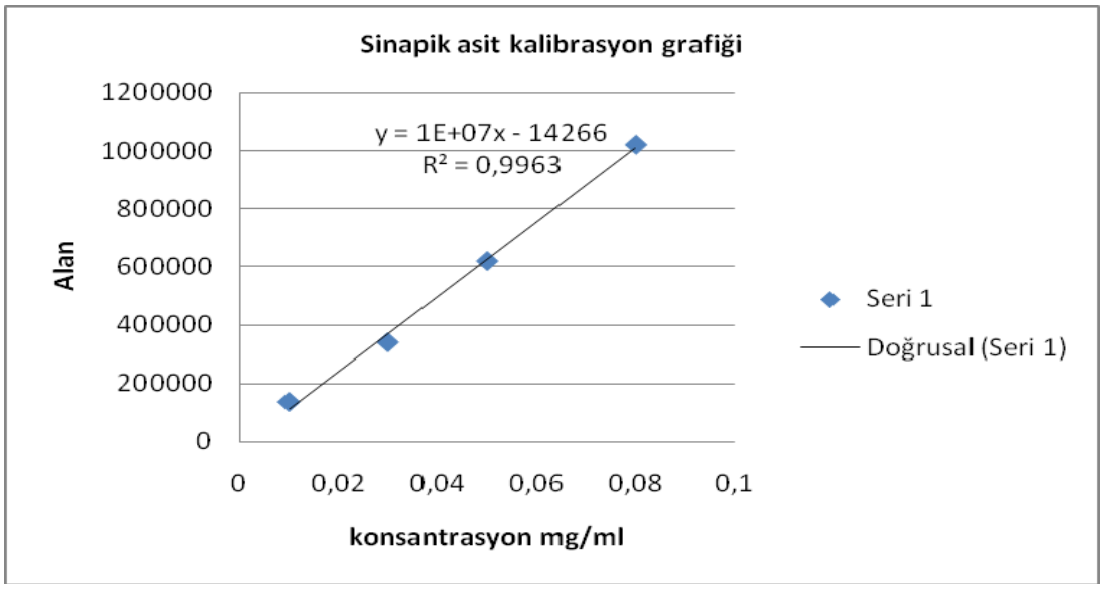
Şekil A.5: Kafeik asit kalibrasyon grafiği.



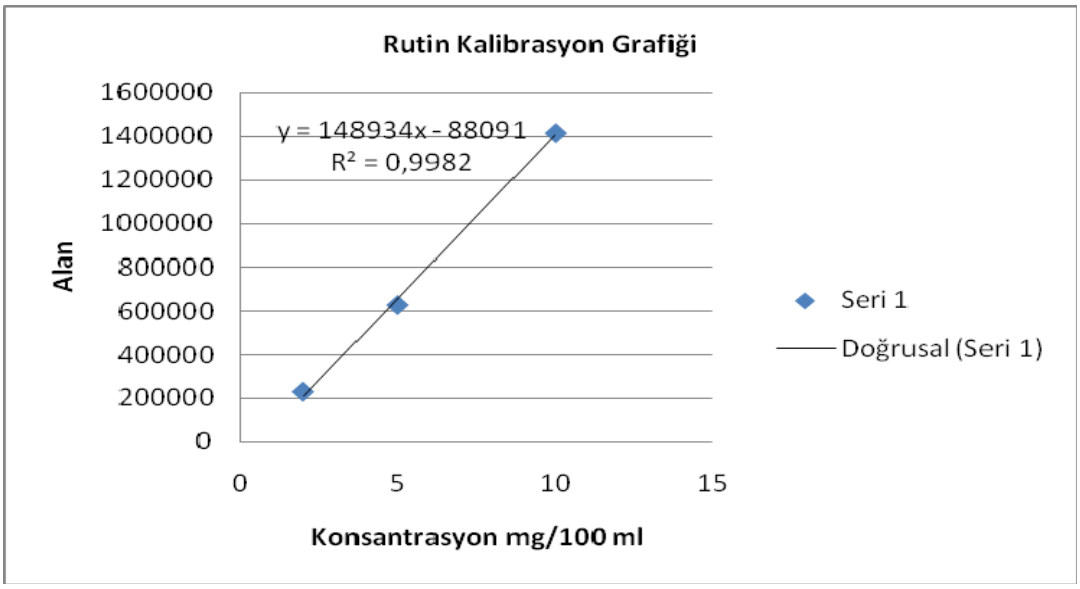
Şekil A.6: Siringik asit kalibrasyon grafiği.



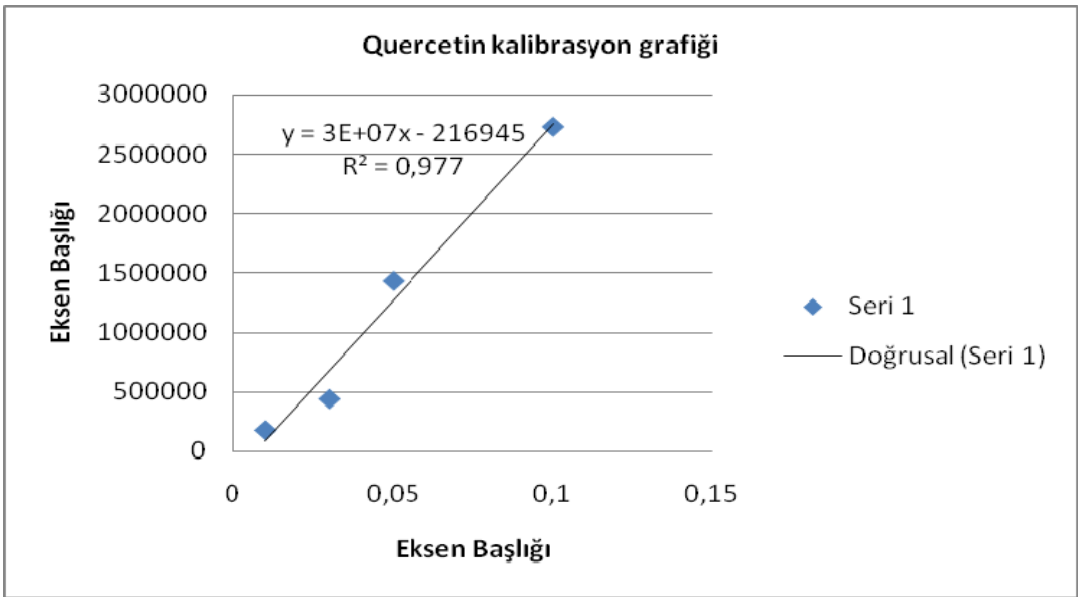
Şekil A.7: p-kumarik asit kalibrasyon grafiği.



Şekil A.8: Sinapik asit kalibrasyon grafiği.



Şekil A.9: Rutin kalibrasyon grafiği.



Şekil A.10: Quercetin kalibrasyon grafiği.

EK B. İstatistiksel analiz çizelgeleri

Çizelge B.1: İlçeler toplam fenolik madde varyans analizi.

TOPLAM FENOLİK MADDE	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalamsı	F	P
Gruplar arası	443711,676	7	63387,382	0,891	0,523
Hata	2846703,501	40	71167,588		
Toplam	3290415,177	47			

Çizelge B.2: İlçeler arası DPPH radikalini bağlama kapasitesi varyans analizi.

DPPH	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalamsı	F	P
Gruplar arası	3374,943	7	482,135	30,071	0,000
Hata	641,330	40	16,033		
Toplam	4016,272	47			

Çizelge B.3: İlçeler arası demir iyonlarını indirgeme aktivitesi varyans analizi.

FRAP	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalamsı	F	P
Gruplar arası	8798689,279	7	1256955,611	5,583	,000
Hata	9006190,872	40	225154,772		
Toplam	17804880,15	47			

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Esra KADAKAL

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul 1981

Adres: Yaşamkent Altayçeşme Konutları Seri Sokak

Manolya Blok No:11-C/27 Maltepe/İSTANBUL

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi: -