

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AYVALIK VE MEMECİK ZEYTİNYAĞLARININ COĞRAFI İŞARETLEME
AMACIYLA KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Huri İLYASOĞLU**

Anabilim Dalı : Gıda Mühendisliği

Programı : Gıda Mühendisliği

ARALIK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AYVALIK VE MEMECİK ZEYTİNYAĞLARININ COĞRAFI İŞARETLEME
AMACIYLA KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ
Huri İLYASOĞLU
(506042506)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Temmuz 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Aralık 2009

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Beraat ÖZÇELİK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN (İTÜ)
: Prof. Dr. Ayşe AKSOY (İTÜ)
Doç. Dr. Gürbüz GÜNEŞ (İTÜ)
Doç. Dr. Sevil YÜCEL (YTÜ)**

ARALIK 2009

ÖNSÖZ

Epidemiyolojik çalışmalar, Akdeniz diyetinin kanser ve koroner kalp rahatsızlıklarına karşı koruyucu etkisi olduğunu göstermiştir. Akdeniz diyetinin temel bileşeni zeytinyağıdır. Zeytinyağının sağlık üzerine etkilerinin anlaşılmasıyla kaliteli zeytinyağına olan talep artmıştır. Zeytinyağı kalitesi; çevresel, tarımsal, işleme ve teknolojik faktörlerin etki ettiği varyete ve coğrafi orijine göre değişiklik göstermektedir. Zeytinyağı sektöründe haksız rekabetinin önlenmesi ve zeytinyağı kalitesinin korunması bakımından, zeytinyağlarının zeytin çeşidi ve coğrafi orijine göre tanımlanması ve sınıflandırılması önem kazanmıştır. Bu çalışmada, ülkemizin en önemli yağlık zeytin çeşidi olan Ayvalık ve Memecik tipi zeytinlerden elde edilen naturel sızma zeytinyağlarının kimyasal ve termal özelliklerinin karakterizasyonu ve kimyasal kompozisyon ile termal özellikler arasındaki ilişkilerin incelenmesiyle elde edilen verilerin ülkemiz zeytinyağlarının tanımlanması ve sınıflandırılmasında ihtiyaç duyulan referans veri tabanlarının oluşturulmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada tezin planlanması, örneklerin temin edilmesi, tez deneylerinin gerçekleştirilmesi ve tezin yazımı aşamalarında şüphesiz pek çok kişinin ve kuruluşun yardımları bulunmaktadır. Başta tez danışmanım Doç. Dr. Beraat Özçelik, zeytinyağı örneklerini temin eden TARIŞ, laboratuvarında bana çalışma imkanı sağlayan Gent Üniversitesi Organik Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Roland Verhe ve laboratuvar çalışmamda bana yardımcı olan Asistan Vera Van Hoed, tez izleme komitemde yer alan hocalarım Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN ve Doç. Dr. Gürbüz GÜNEŞ'e teşekkürlerimi sunmak isterim. Aileme de desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Temmuz 2009

Huri İLYASOĞLU
Yük. Müh.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1 Zeytinyağı	5
2.1.1 Naturel zeytinyağı	5
2.1.1.1 Naturel sızma zeytinyağı	5
2.1.1.2 Naturel birinci zeytinyağı	5
2.1.1.3 Naturel ikinci zeytinyağı	5
2.1.1.4 Ham zeytinyağı/lampant	5
2.1.2 Rafine zeytinyağı	6
2.1.3 Riveria zeytinyağı	6
2.1.4 Çeşnili zeytinyağı	6
2.2 Zeytinyağının Tarihçesi	6
2.3 Zeytinyağı Üretimi ve Ticareti.....	6
2.3.1 Dünyada zeytinyağı üretimi	6
2.3.2 Ülkemizde zeytinyağı üretimi.....	8
2.3.3 Zeytinyağı ticareti	9
2.4 Yağlık Zeytin Çeşitleri	10
2.4.1 Ülkemizdeki yağlık zeytin çeşitleri.....	10
2.4.2 Dünyada yağlık zeytin çeşitleri	10
2.5 Zeytinyağının Bileşimi	11
2.5.1 Triaçilgliseroller	11
2.5.2 Yağ asitleri	11
2.5.3 Steroller.....	12
2.5.4 Fenolik bileşenler	13
2.5.5 Uçucu bileşenler	15
2.5.6 Tokoferoller	16
2.5.7 Hidrokarbonlar.....	16
2.5.8 Yağ alkoller, diterpen alkoller ve mumlar	18
2.5.9 Pigmentler.....	18
2.6 Zeytinyağı Üretimi	18
2.6.1 Zeytin hasadı	18
2.6.2 Hasat sonrası taşıma ve depolama	20
2.6.3 Yaprakların ayrılması ve yıkama	20
2.6.4 Zeytinlerin kırılması	21
2.6.5 Hamurun yoğrulması	21
2.6.6 Sıvı ve katı fazın ayrılması	21
2.6.6.1 Presleme.....	21
2.6.6.2 Perklorasyon	22
2.6.6.3 Santrifüjleme	23

2.7 Zeytinyağı Kalitesini Etkileyen Faktörler	24
2.7.1 Çevresel faktörler.....	24
2.7.2 Agronomik faktörler.....	25
2.7.3 İşleme.....	25
2.7.4 Teknolojik faktörler.....	25
2.8 Otantisite ve Coğrafi İşaretleme.....	26
2.9. Zeytinyağı Karakterizasyonu.....	28
2.9.1 Kemometrik analizler	28
2.9.1.1 Temel bileşen analizi.....	29
2.9.1.2 Ayırma analizi	29
2.9.2 Dünyada durum	30
2.9.3 Ülkemizde durum.....	32
2.10 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)	33
2.10.1 DSC ile zeytinyağı karakterizasyonu.....	34
2.11 Zeytinyağı ve Akdeniz Diyeti.....	36
2.11.1 Zeytinyağı ve kanser.....	37
2.11.2 Zeytinyağı ve koroner kalp rahatsızlıkları	37
3. MATERYAL VE METOT	39
3.1 Materyal	39
3.2 Metotlar	40
3.2.1 Serbest yağ asitleri analizi.....	40
3.2.2 UV ışığında absorpsiyon özellikleri.....	40
3.2.3 Tokoferol analizi.....	40
3.2.4 Toplam fenolik madde analizi.....	41
3.2.5 o-difenolik madde analizi.....	41
3.2.6 Yağ asitleri kompozisyonu analizi.....	41
3.2.7 TAG kompozisyonu analizi.....	42
3.2.8 Sterol kompozisyonu analizi.....	42
3.2.9 Fenolik bileşenler analizi.....	43
3.2.10 Aroma bileşenleri analizi	44
3.2.11 Termal özelliklerin analizi	44
3.3 İstatistiksel Analiz.	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	
4.1 Ayvalık ve Memecik Zeytinyağlarının Kimyasal Karakterizasyonu	47
4.1.1 Kalite parametreleri.....	47
4.1.2 Yağ asitleri kompozisyonu	49
4.1.3 TAG kompozisyonu	54
4.1.4 Antioksidan madde içeriği.....	56
4.1.4.1 Tokoferol miktarı	57
4.1.4.2 Fenolik bileşenler	60
4.1.4.3 Toplam fenolik ve o-difenolik madde miktarı	65
4.1.5 Sterol kompozisyonu	67
4.1.6 Aroma bileşenleri	70
4.1.7 Kimyasal kompozisyon üzerine zeytin çeşidinin etkisi.....	75
4.1.8 Kimyasal kompozisyon üzerine hasat yılının etkisi.....	76
4.1.8.1 İklimsel koşulların etkisi	77
4.2 Kemometrik Analiz.....	80
4.2.1 Temel bileşen analizi	80
4.2.1.1 Yağ asitleri kompozisyonu temel bileşen analizi sonuçları.....	80
4.2.1.2 TAG kompozisyonu temel bileşen analizi sonuçları.....	82
4.2.1.3 Antioksidan madde temel bileşen analizi sonuçları.....	84
4.2.1.4 Fenolik bileşenler temel bileşen analizi sonuçları	84
4.2.1.5 Sterol kompozisyonu temel bileşen analizi sonuçları	86
4.2.1.6 Aroma bileşenleri temel bileşen analizi sonuçları	87

4.2.2 Ayırma analizi	89
4.2.2.1 Yağ asitleri kompozisyonu ayırma analizi sonuçları	89
4.2.2.2 TAG kompozisyonu ayırma analizi sonuçları	91
4.2.2.3 Antioksidan madde ayırma analizi sonuçları	91
4.2.2.4 Fenolik bileşenler ayırma analizi sonuçları	91
4.2.2.5 Sterol kompozisyonu ayırma analizi sonuçları	92
4.2.2.6 Aroma bileşenleri ayırma analizi sonuçları	93
4.2.2.7 Seçilmiş veriler ayırma analizi sonuçları	93
4.3.3 Kemometrik analiz sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi	94
4.3 Termal Özelliklerin Karakterizasyonu	95
4.3.1 Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri	
(ısıtma hızı 10°C/dak)	96
4.3.1.1 Ekzotermik değişiklikler	97
4.3.1.2 Endotermik değişiklikler	99
4.3.1.3 Erime profilleri ile kimyasal kompozisyon arasındaki ilişki	103
4.3.2 Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri	
(ısıtma hızı 5°C/dak)	104
4.3.2.1 Ekzotermik değişiklikler	106
4.3.2.2 Endotermik değişiklikler	106
4.3.2.3 Erime profilleri ile kimyasal kompozisyon arasındaki ilişki	111
4.3.3 Erime profilleri arasındaki farklılıkların incelenmesi	112
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	115
KAYNAKLAR	119
EKLER	129
EK A. KALİBRASYON EĞRİLERİ	131
EK B. KROMATOGRAMLAR	135
EK C. DSC GRAFİKLERİ	139
EK D. İSTATİSTİK TABLOLARI	143
EK E. ÖZDEĞER ANALİZ SONUÇLARI	149
ÖZGEÇMİŞ	151

KISALTMALAR

DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
ELSD	: Buharlaştırma, ışık saçılma dedektörü
3,4-DPHEA-EDA	: Hidroksitirozole bağlı elenolik asidin dialdehit formları
DSTAG	: İki tane doymuş yağ asidi içeren triačilgliserol
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi-Kütle spektrofotometresi
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
p-HPEA	: Tirozole bağlı elenolik asidin dialdehit formları
IOC	: Uluslararası Zeytinyağı Konseyi
LC-MS	: Sıvı kromatografisi-Kütle spektrofotometresi
LDA	: Ayırma analizi
LDL	: Düşük yoğunluklu lipoprotein
LOO	: Diöleolinolein
LOX	: Lipoksigenaz metabolik yolu
MSTAG	: Tek doymuş yağ asidi içeren triačilgliseroller
MUFA	: Tekli doymamış yağ asitleri
OOO	: Triolein
PCA	: Temel bileşen analizi
PDO	: Koruma altına alınmış orijin işareti
PGI	: Koruma altına alınmış coğrafi işaret
POO	: Palmitodiolein
PUFA	: Çoklu doymamış yağ asitleri
RI	: Refraktif indeks
SFA	: Doymuş yağ asitleri
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
SPME	: Katı faz mikroekstraksiyon
TAG	: Triačilgliserol
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
TUTAG	: Üç tane doymamış yağ asidi içeren triačilgliserol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Yıllık ortalama zeytinyağı üretim ve tüketim miktarı	7
Çizelge 2.2 : Yağlık zeytin alanı, ağaç sayısı ve üretimi	9
Çizelge 2.3 : Zeytinyağı ticareti	10
Çizelge 2.4 : Zeytinyağının yağ asitleri limit değerleri	12
Çizelge 2.5 : Zeytinyağının fenolik bileşenleri	14
Çizelge 2.6 : Zeytinyağındaki uçucu bileşenler ve duyuşal tanımları	17
Çizelge 3.1 : Zeytinyağı örneklerinin alındığı bölge ve hasat sezonları	39
Çizelge 3.2 : Tokoferol analizinde uygulanan HPLC metodu	40
Çizelge 3.3 : Yağ asitleri analizinde uygulanan GC metodu	42
Çizelge 3.4 : TAG analizinde uygulanan HPLC metodu	42
Çizelge 3.5 : Sterol analizinde uygulanan GC metodu	43
Çizelge 3.6 : Fenolik bileşen analizinde uygulanan HPLC metodu	43
Çizelge 3.7 : Fenolik bileşen analizine ait HPLC gradiyent programı	44
Çizelge 3.8 : Aroma bileşenleri analizinde uygulanan GC-MS metodu	44
Çizelge 3.9 : DSC analizde uygulanan sıcaklık-süre programları	45
Çizelge 4.1 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları kalite parametreleri	48
Çizelge 4.2 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları yağ asitleri kompozisyonu	50
Çizelge 4.3 : Avrupa ülkeleri ve Tunus zeytinyağları yağ asitleri kompozisyonu	53
Çizelge 4.4 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları TAG kompozisyonu	55
Çizelge 4.5 : Ayvalık zeytinyağları TAG kompozisyonu HPLC-RI ve HPLC-ELSD... sonuçları	56
Çizelge 4.6 : Avrupa ülkeleri ve Tunus zeytinyağları TAG kompozisyonu	57
Çizelge 4.7 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının α -tokoferol, toplam fenolik ve o-difenolik madde miktarları	58
Çizelge 4.8 : Avrupa ülkeleri ve Tunus zeytinyağlarının α -tokoferol ve toplam fenolik madde miktarları	59
Çizelge 4.9 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının fenolik bileşenlerini tanımlamada yararlanılan veriler	60
Çizelge 4.10 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları fenolik profil (mg/kg)	61
Çizelge 4.11 : Avrupa ülkeleri zeytinyağlarının fenolik bileşenleri	64
Çizelge 4.12 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarında tespit edilen sterollerin... alıkonma süreleri	67
Çizelge 4.13 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları sterol kompozisyonu	68
Çizelge 4.14 : Avrupa ülkeleri ve Tunus zeytinyağları sterol kompozisyonu	71
Çizelge 4.15 : Zeytinyağında tespit edilen aroma bileşenleri alıkonma süreleri	72
Çizelge 4.16 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları aroma bileşenleri	73
Çizelge 4.17 : Kuzey ve Güney Ege bölgesi 2006 ve 2007 yılları ortalama sıcaklık... değerleri (°C)	78
Çizelge 4.18 : Kuzey Ege ve Güney Ege bölgesi 2006 ve 2007 yılları ortalama yağış miktarları (mm)	78
Çizelge 4.19 : Yağ asitleri kompozisyonu temel bileşen yükleri	81
Çizelge 4.20 : TAG kompozisyonu temel bileşen yükleri	83
Çizelge 4.21 : Antioksidan madde temel bileşen yükleri	84

Çizelge 4.22 :	Fenolik bileşenler temel bileşen yükleri	85
Çizelge 4.23 :	Sterol kompozisyonu temel bileşen yükleri	86
Çizelge 4.24 :	Aroma bileşenleri temel bileşen yükleri	88
Çizelge 4.25 :	Yağ asitleri ayırma fonksiyonu katsayıları	90
Çizelge 4.26 :	TAG kompozisyonu ayırma fonksiyonu katsayıları	91
Çizelge 4.27 :	Fenolik bileşenler ayırma fonksiyonu katsayıları	92
Çizelge 4.28 :	Sterol kompozisyonu ayırma fonksiyonu katsayıları	92
Çizelge 4.29 :	Aroma bileşenleri ayırma fonksiyonu katsayıları	93
Çizelge 4.30 :	Seçilmiş veriler ayırma fonksiyonu katsayıları	98
Çizelge 4.31 :	Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri	
	(ısıtma hızı 10 °C/dak)	98
Çizelge 4.32 :	Ayvalık ve Memecik zeytinyağları termal özellikler ile kimyasal	
	kompozisyon arasındaki ilişkiyi gösteren Pearson korelasyon	
	katsayıları (ısıtma hızı 10 °C/dak)	100
Çizelge 4.33 :	Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri (5 °C/dak)..	107
Çizelge 4.34 :	Ayvalık ve Memecik zeytinyağları termal özellikler ile kimyasal	
	kompozisyon arasındaki ilişkiyi gösteren Pearson korelasyon	
	katsayıları (5 °C/dak)	108
Çizelge D.1 :	Zeytin çeşidi ve hasat yılının etkisinin incelenmesi için iki yollu	
	ANOVA testi sonuçları	143
Çizelge D.2 :	Zeytin çeşidi ve hasat yılının termal özellikler üzerine etkisinin	
	incelenmesi için iki yollu ANOVA testi sonuçları	147
Çizelge D.3 :	Küresellik testi sonuçları (Barlett's sphericity of test)	148
Çizelge D.4 :	Homojenlik testi sonuçları	148
Çizelge D.5 :	Wilk's lambda testi sonuçları	148
Çizelge E.1 :	Antioksidan madde özdeğer analiz sonuçları	149
Çizelge E.2 :	Fenolik bileşenler özdeğer analiz sonuçları	149
Çizelge E.3 :	Yağ asitleri kompozisyonu özdeğer analiz sonuçları	149
Çizelge E.4 :	TAG kompozisyonu özdeğer analiz sonuçları	149
Çizelge E.5 :	Sterol kompozisyonu özdeğer analiz sonuçları	149
Çizelge E.6 :	Aroma bileşenleri özdeğer analiz sonuçları	149

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dünyada zeytin yetiştiriciliği	7
Şekil 2.2 : Ülkemizde zeytin yetiştirilen bölgeler	8
Şekil 2.3 : Uçucu bileşenlerin lipoksigenaz metabolik yolu ile oluşumu	16
Şekil 2.4 : Zeytin meyvesinin enine kesiti	19
Şekil 2.5 : Sulu sistem ile zeytinyağı üretim akış şeması	22
Şekil 2.6a : Üç fazlı santrifüj sistemi ile zeytinyağı üretim akış şeması	23
Şekil 2.6b : İki fazlı santrifüj sistemi ile zeytinyağı üretim akış şeması	24
Şekil 4.1 : Yağ asitleri kompozisyonu temel bileşen skor grafiği	82
Şekil 4.2 : TAG kompozisyonu temel bileşen skor grafiği	83
Şekil 4.3 : Antioksidan madde temel bileşen skor grafiği	85
Şekil 4.4 : Fenolik bileşenler temel bileşen skor grafiği	86
Şekil 4.5 : Sterol kompozisyonu temel bileşen skor grafiği	87
Şekil 4.6a : Aroma bileşenleri 1. ve 2. temel bileşen skor grafiği	88
Şekil 4.6b : Aroma bileşenleri 1. ve 3. temel bileşen skor grafiği	89
Şekil 4.6c : Aroma bileşenleri 2. ve 3. temel bileşen skor grafiği	89
Şekil 4.7 : Ayvalık A1 kodlu zeytinyağı örneğinin zamana karşı ısı akışı grafiği..... (ısıtma hızı 10 °C/dak)	96
Şekil 4.8 : Memecik M1 kodlu zeytinyağı örneği zamana karşı ısı akış grafiği..... (ısıtma hızı 10 °C/dak)	97
Şekil 4.9 : Memecik zeytinyağı M1 kodlu örneğinin erime grafiği	101
(ısıtma hızı 10 °C/dak)	101
Şekil 4.10 : Ayvalık zeytinyağı A1 kodlu örneğinin erime grafiği	101
(ısıtma hızı 10 °C/dak)	101
Şekil 4.11 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağı örneklerine ait erime grafikleri.....	102
Şekil 4.12 : Ayvalık A1 kodlu zeytinyağı örneğinin zamana karşı ısı akışı grafiği..... (ısıtma hızı 5 °C/dak)	105
Şekil 4.13 : Memecik M1 kodlu zeytinyağı örneği zamana karşı ısı akış grafiği..... (ısıtma hızı 5 °C/dak)	105
Şekil 4.14 : Memecik zeytinyağı M1 kodlu örneğinin erime grafiği	109
(ısıtma hızı 5 °C/dak)	109
Şekil 4.15 : Ayvalık zeytinyağı A1 kodlu örneğinin erime grafiği	109
(ısıtma hızı 5 °C/dak)	109
Şekil 4.16 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağı örneklerine ait erime grafikleri.....	110
Şekil A.1 : α-Tokoferol kalibrasyon grafiği	131
Şekil A.2 : Toplam fenolik madde kalibrasyon grafiği	131
Şekil A.3 : o-Difenolik madde kalibrasyon grafiği.....	131
Şekil A.4 : Hidroksitirozol kalibrasyon grafiği.....	132
Şekil A.5 : Tirozol kalibrasyon grafiği	132
Şekil A.6 : p-Kumarik asit kalibrasyon grafiği	132
Şekil A.7 : Ferulik asit kalibrasyon grafiği.....	133
Şekil A.8 : Apigenin kalibrasyon grafiği	133
Şekil A.9 : Luteolin kalibrasyon grafiği.....	133
Şekil B.1 : Ayvalık tipi zeytinyağlarının sterol kompozisyonu kromatogramı	135
Şekil B.2 : Memecik tipi zeytinyağlarının sterol kompozisyonu kromatogramı	135

Şekil B.3 : Ayvalık tipi zeytinyağlarının fenolik profili kromatogramı	136
Şekil B.4 : Memecik tipi zeytinyağlarının fenolik profili kromatogramı	136
Şekil B.5 : Ayvalık tipi zeytinyağlarının aroma profili kromatogramı	137
Şekil B.6 : Memecik tipi zeytinyağlarının aroma profili kromatogramı	137
Şekil C.1 : Ayvalık zeytinyağları zamana karşı ısı akışı grafiği	
(ısıtma hızı 10 °C/dak).....	139
Şekil C.2 : Memecik zeytinyağları zamana karşı ısı akışı zaman grafiği.....	
(ısıtma hızı 10 °C/dak).....	139
Şekil C.3 : Ayvalık zeytinyağları zamana karşı ısı akışı grafiği	
(ısıtma hızı 5 °C/dak).....	140
Şekil C.4 : Memecik zeytinyağları zamana karşı ısı akışı zaman grafiği	
(ısıtma hızı 10 °C/dak).....	140
Şekil C.5 : Ayvalık zeytinyağları erime grafiği (ısıtma hızı 10°C/dak)	141
Şekil C.6 : Memecik zeytinyağları erime grafiği (ısıtma hızı 10 °C/dak).....	141
Şekil C.7 : Ayvalık zeytinyağları erime grafiği (ısıtma hızı 5 °C/dak)	142
Şekil C.8 : Memecik zeytinyağları erime grafiği (ısıtma hızı 5 °C/dak).....	142

AYVALIK VE MEMECİK ZEYTİNYAĞLARININ COĞRAFI İŞARETLEME AMACIYLA KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Akdeniz ülkelerinde kalp damar hastalıkları ve kanser vakalarının diğer ülkelere göre düşük oranda olması, Akdeniz diyetinin temel bileşeni olan zeytinyağının sağlık üzerine olan etkilerinin araştırılmasına yol açmıştır. Zeytinyağının sağlık üzerine olumlu etkileri tekli doymamış yağ asidi içeriğinin yüksek olması ile açıklanmaktadır. Zeytinyağının minor bileşenlerinden antioksidan aktiviteye sahip fenolik bileşenler, tokoferoller, pigmentler ve hidrokarbonların da sağlık üzerine olumlu etkileri bulunduğu belirtilmektedir. Zeytinyağının sağlık üzerine etkilerinin anlaşılmasıyla geleneksel üretici olmayan ülkelere de zeytinyağı üretimi ve tüketimi yaygınlaşmış ve kaliteli zeytinyağına olan talep artmıştır. Zeytinyağı kalitesini etkileyen faktörlerin başında zeytin çeşidi ve coğrafi orijin gelmektedir. Günümüzde zeytinyağının ticari değerini artırması nedeniyle coğrafi orijin sertifikasyonu önem kazanmıştır. Coğrafi orijin sertifikasyonunda, zeytinyağını tanımlamada kullanılan duyu parametrelerinin sertifikalı ürünleri başka bölgelere ait benzer ürünlerden ayırmada yetersiz olması, sertifikalı ürünleri tanımlamada kullanılabilecek güvenilir analitik parametrelere ihtiyaç duyulmasına yol açmıştır. Sertifikalı ürünlerin kontrolü ve zeytinyağı kalitesinin korunması açısından, zeytinyağlarının zeytin çeşidi ve coğrafi orijine göre karakterizasyonu önem kazanmıştır. Zeytinyağı üretiminde 5. sırada yer alan ülkemizde, ülkemize özgü zeytinyağlarının zeytin çeşidi ve bölgesel karakterizasyonu üzerine yapılmış çok az sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmada, gerek kalite gerekse ekonomik açıdan en önemli zeytinyağları olan Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının, zeytin çeşidine göre kimyasal ve termal karakterizasyonu ve termal özellikleri ile kimyasal kompozisyonları arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, zeytinyağlarının major (yağ asitleri ve TAG) ve minor (tokoferol, toplam fenolik ve o-difenolik madde, steroller, fenolik ve aroma bileşenleri) bileşenleri analiz edilmiş ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) ile zeytinyağlarının termal özellikleri incelenmiştir.

Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağı örneklerinin major bileşenleri arasında farklılıklar bulunduğu tespit edilmiştir. Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının oleik asit miktarı (% 74,96), Ayvalık tipi naturel sızma zeytinyağlarının oleik asit miktarına (% 71,77) göre daha yüksek bulunmuştur. Ayvalık tipi zeytinyağlarının ise stearik asit (% 2,88) ve linoleik asit miktarının (% 10,55), Memecik tipi zeytinyağlarına (% 2,53; 8,05) göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Naturel sızma zeytinyağlarının TAG kompozisyonları arasında da farklılıklar bulunduğu belirlenmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarının OOO (triolein) miktarı (% 64,97) Ayvalık tipi zeytinyağlarına (% 58,34) göre daha yüksek iken Ayvalık tipi zeytinyağlarının LOO (dioleolinolein) miktarının (% 10,25), Memecik tipi zeytinyağlarına (% 7,31) göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının minor bileşenleri arasında da farklılıklar olduğu belirlenmiştir. Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının antioksidan içeriğinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Memecik tipi zeytinyağlarının ortalama tokoferol miktarı 270 mg/kg ve ortalama toplam fenolik

madde miktarı 164 mg/kg, Ayvalık tipi zeytinyağlarının tokoferol miktarı 202 mg/kg ve toplam fenolik madde miktarı 134 mg/kg olarak bulunmuştur. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarında, basit fenollerden hidroksitirozol ve tirozol, fenolik asitlerden *p*-kumarik ve ferulik asit, flavonoidlerden apigenin ve luteolin ve oleuropein aglikonu tespit edilmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarının fenolik bileşenlerinin miktarı da Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Ayvalık tipi zeytinyağlarının ise toplam sterol miktarının (2519 mg/kg), Memecik tipi zeytinyağlarına (1477 mg/kg) göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Zeytinyağlarında tespit edilen başlıca uçucu bileşenlerin hekzanal, hekzanol, E-2-hekzenal ve Z-3-hekzenol olduğu belirlenmiştir. Pik alanı yüzdeleri olarak, Memecik tipi zeytinyağlarının hekzanal yüzdelerinin (% 11,16) Ayvalık tipi zeytinyağlarına (% 14,25) göre düşük ve hekzanol (% 6,95) ve E-2-hekzenal yüzdelerinin (% 25,80) Ayvalık tipi zeytinyağlarına (% 5,81; 12,69) göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Terpenlerden, limonen ve undekan Ayvalık tipi zeytinyağlarında ve α -kopaen Memecik tipi zeytinyağlarında tespit edilmiştir.

Analiz sonucu elde edilen verilere kemometrik tekniklerden temel bileşen ve ayırma analizi uygulanarak, zeytinyağları zeytin çeşidine göre tanımlanmaya ve sınıflandırılmaya çalışılmıştır. Yağ asitleri, TAG ve sterol kompozisyonu, antioksidan madde, fenolik ve aroma bileşenlerine temel bileşen analizi uygulandığında, antioksidan madde hariç temel bileşen skor grafiklerinde Ayvalık ve Memecik olmak üzere iki ayrı grubun meydana geldiği ve iki grubun birbirinden ayrımının yağ asitleri ve sterol kompozisyonu temel bileşen skor grafiklerinde daha iyi olduğu gözlenmiştir. Yağ asitleri, TAG ve sterol kompozisyonu, fenolik ve aroma bileşenleri ayırma analizi sonuçlarına göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının doğru gruplara atanma oranı % 100 olarak bulunmuştur.

Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının termal özelliklerinden erime başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında farklılıklar bulunduğu tespit edilmiştir. Yağ asitleri ve TAG kompozisyonları ile erime başlangıç ve erime bitiş sıcaklıkları arasında korelasyonlar bulunmuştur. Ayvalık tipi zeytinyağlarının erime başlangıç sıcaklıkları daha düşük bulunmuştur. Oleik asit ve triolein ile erime başlangıç sıcaklığı arasında bulunan pozitif korelasyon ve çoklu doymamış yağ asitleri ile erime başlangıç sıcaklığı arasında bulunan negatif korelasyon, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının termal özellikleri arasında bulunan farklılıkları açıklamaktadır.

Zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonlarının, zeytin çeşidi ve hasat sezonuna göre değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Zeytinlerin yetiştiği coğrafi bölgenin iklim özelliklerinin, sıcaklık ve yağış miktarlarının zeytinyağının kimyasal kompozisyonu üzerine, özellikle yağ asitleri ve antioksidan madde içeriği üzerine etkili olduğu gözlenmiştir.

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının major ve minor bileşenler yardımıyla tanımlanması ve kemometrik teknikler yardımıyla zeytin çeşidine göre sınıflandırılması sağlanmıştır. Zeytinyağlarının termal özelliklerinin de zeytinyağlarını tanımlamada kullanılabileceği belirlenmiştir.

Literatürde, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının karakterizasyonu üzerine yapılmış çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının minor ve major bileşenleri ve termal özelliklerinin belirlendiği ve kemometrik teknikler yardımıyla major ve minor bileşenlere göre Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının sınıflandırıldığı sınırlı sayıda çalışmalardan birisidir. Bu çalışma sonuçlarının, Türk zeytinyağlarının karakterizasyonunda referans veri tabanlarının oluşturulmasına katkı sağlaması beklenmektedir.

CHARACTERIZATION OF AYVALIK AND MEMECİK OLIVE OILS FOR GEOGRAPHICAL INDICATION

SUMMARY

Olive oil, the main component of Mediterranean diet, its effects on the health have been studied owing to the low rates of cardiovascular disease and cancers observed in the Mediterranean countries. The health benefits of olive oil have been attributed to the highest level of monounsaturated fatty acids. Minor compounds such as tocopherols, phenols, sterols and hydrocarbons have been reported to be related to the health benefits of olive oil. Its beneficial effects on health resulted in a large increase in demand for extra virgin olive oil of high quality. The production and consumption of olive oil not only have increased in the traditional producer countries but also in other countries. The variety and geographical origin are the main factors affecting the olive quality. The certification of geographical origin becomes important as the certification enhances the commercial values of products. The sensory properties are insufficient to separate the certificated products from similar products belonging to other regions, therefore, the reliable analytic methods needed to characterize the certificated products. The characterization of olive oils according to variety and geographical origin has become more important to ensure good quality of olive oil and to control the certificated products. Turkey, is the 5th largest producer, however, there are limited studies on the characterization of Turkish olive oils.

The aim of this study was to characterize chemical composition and thermal properties of Ayvalık and Memecik extra virgin olive oils and to determine relationship between chemical composition and thermal properties. Major (fatty acids and TAG) and minor (tocopherols, sterols, total phenols and o-diphenols, phenolic compounds, volatiles) compounds were analyzed. Thermal properties were also determined by DSC.

The difference was found between major components of Ayvalık and Memecik oils. Memecik oils (74.96 %) had a higher content of oleic acid than Ayvalık oil (71.77 %). Otherwise Ayvalık oils had a higher content of stearic acid (2.88 %) and linoleic acid (10.55 %) compared to Memecik oils (2.53; 8.05 %). Whereas Memecik oil had a greater content of triolein (64.97 %) than Ayvalık oils (58.34 %), Ayvalık oils had a greater content of dipalmitolein (10.54 %) than Memecik oils (7.31 %).

The difference was also found between minor components of Ayvalık and Memecik oils. Memecik oils had the highest antioxidant content. Tocopherol and total phenols contents of Memecik oils (270; 164 mg/kg) were higher than Ayvalık oils (202, 134 mg/kg). Hydroxytyrosol, tyrosol, ferulic and *p*-coumaric acid, apigenin, luteolin and oleuropein aglycone were detected. The content of phenolic compounds of Memecik oils was also greater compared to Ayvalık oils. However, total sterol content of Ayvalık oils (2519 mg/kg) was higher than Memecik oils (1477 mg/kg). Hexanal, hexanol, E-2-hexenal and Z-3-hexenol were detected as main volatiles. The percentage of hexanal of Memecik oils (11.16 %) was lower than Ayvalık oils (14.25 %). Otherwise the percentages of hexanol (6.95 %) and E-2-hexenal (25.80 %) of Memecik oils were greater than Ayvalık oils (5.81; 9.24 %). Limonene

and undecane were detected in Ayvalık oils whereas α -copaene was detected in Memecik oils as terpene.

The chemometric techniques such as principal component analysis and discriminant analysis were applied to characterize and to classify olive oils according to the cultivar. When principal component analysis was applied to the fatty acid, TAG and sterol compositions, antioxidant compounds, phenolic and aroma profiles, two groups as Ayvalık and Memecik were observed on score plots, except antioxidant compounds. The separation was wholly distinct according to the fatty acid and sterol compositions. The classification rate of olive oil was found as 100 % in respect of the fatty acid, TAG and sterol compositions, phenolics and aroma profiles.

Thermal properties such as onset temperature and offset temperature of melting of Ayvalık and Memecik oils were found to be different. The correlations were found between the fatty acid, TAG compositions and onset and offset temperature of melting. Ayvalık oils had the lowest onset temperature of melting. The positive correlations were observed between oleic acid, triolein and onset temperature of melting and the negative correlation was observed between polyunsaturated fatty acids and onset temperature of melting. These results revealed the difference between Ayvalık and Memecik oils.

The chemical composition of the olive oils varied to cultivars and crop seasons. The climatic conditions such as temperature and rainfall may have effects on the chemical composition of the olive oils. Especially fatty acid composition and antioxidant content were affected by the climatic conditions.

The characterization and discrimination of Ayvalık and Memecik extra virgin olive oils with major and minor components using chemometric techniques were succeeded. It was determined that thermal properties can be utilized to characterize the olive oil.

In literature, few references were found regarding on characterization of Turkish olive oils. In this study, major and minor compounds and thermal properties of Ayvalık and Memecik oils were evaluated. The discrimination of Ayvalık and Memecik oils according to the major and minor compounds also was performed by using chemometric methods. The results of this study helps to create reference database for the characterization of Turkish olive oils.

1. GİRİŞ

Zeytinyağı, zeytin ağacı (*Olea europaea sativa Hoffm. et Link*) meyvelerinden elde edilen ve oda sıcaklığında sıvı olan bir yağdır. Dünyada yıllık üretim miktarı yaklaşık 2 milyon ton olan zeytinyağı bitkisel yağ üretiminin % 2'sini karşılamaktadır. Zeytinyağı ticari olarak en değerli bitkisel yağdır ve yıllık bitkisel yağ ticaretinin % 30'unu oluşturmaktadır. Zeytinyağı üretiminin %78'i Avrupa Birliği ülkeleri tarafından sağlanmaktadır. İspanya, İtalya ve Yunanistan, Avrupa Birliği zeytinyağı üretiminin % 97'sini karşılamaktadır. Tunus, Türkiye ve Suriye, Avrupa Birliği ülkesi olmayan en önemli zeytinyağı üreticileridir ve zeytinyağı üretimindeki paylarının toplamı yaklaşık % 20'dir (Luchetti ve diğ., 2002).

Zeytinyağının major bileşeni olan triaçilgliseroller, zeytinyağının yaklaşık % 98'ini oluşturmaktadır. Zeytinyağı yüksek miktarda tekli doymamış yağ asidi (oleik asit) ve düşük miktarda doymuş yağ asidi (stearik ve palmitik asit) içermektedir. Zeytinyağı çok sayıda, düşük miktarda bulunan bileşikler içermektedir. Bu bileşikler; tokoferoller, fenoller, steroller, aroma bileşikleri ve hidrokarbonlar olmak üzere alt gruplara ayrılmaktadır (Wahrburga, et. al., 2002).

Akdeniz diyetinin temel bileşeni olan zeytinyağının terapötik özellikleri ve nutrasetik olarak kullanımı eski zamanlardan beri bilinmektedir. Zeytinyağının çeşitli kanser tiplerine ve kalp damar hastalıklarına karşı koruyucu etkileri olduğu belirtilmektedir. Antioksidan özellik gösteren minor komponentlerinin sağlık üzerine olan etkileri araştırılmaktadır. Günümüzde zeytinyağı tüketimi ile kanser, diyabet ve beyin gelişimi arasındaki ilişkileri araştıran çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır (Garcia-Gonzalez ve diğ., 2008).

Zeytinyağının çeşitli hastalıklara karşı koruyucu etkileri ve organoleptik özellikleri kaliteli zeytinyağına olan talebi artırmıştır (Forina ve diğ., 2007). Zeytinyağı kalitesi; zeytin çeşidi, zeytinin yetiştiği coğrafi bölgenin iklim ve toprak özellikleri, zeytin meyvesinin hasat esnasındaki olgunluk derecesi, tarımsal uygulamalar ve zeytinyağı üretim prosesi gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Lazzez ve diğ., 2008). Avrupa Birliği, belli coğrafi bölgede üretilen ve tipik kalitede olduğu iddia edilen zeytinyağlarının üretildikleri coğrafi bölgenin adıyla sertifikalandırılmasına izin vermiştir. PDO (Protected designation origin, koruma altına alınmış orijin işareti) ve

PDI (protected designation indication, koruma altına alınmış coğrafi işaret) sertifikaları ürünlerin ticari değerini artırmaktadır. Sertifikalı ürünler profesyonel tadım panelistleri tarafından yapılan duyu analizleri ile tanımlanmaktadır. Ancak zeytinyağlarının kalitesinin korunmasında, duyu özelliklerinin karakterizasyonu yeterli olmamaktadır (Garcia ve diğ., 2002; Forina ve diğ., 2007). Günümüzde PDO ürünlerini farklı bölgelerin benzer ürünlerinden ayırmada kullanılabilecek analitik bir parametre bulunmamaktadır. PDO ürünlerinin haksız rekabete karşı korunabilmesi için zeytinyağlarını sınıflandırmada kullanılabilecek metodların geliştirilmesi önem arz etmektedir. Zeytinyağı ile ilgili yasal düzenlemelerde birçok kimyasal ve fiziksel parametrenin analiz edilmesi gerekmektedir. Yasal düzenlemelerde yer alan metodlar zeytinyağlarının coğrafi sertifikasyonunda nadiren kullanılmaktadır. Coğrafi orijin sertifikasyonunda güvenilir metotlara ihtiyaç duyulmaktadır (Cosio ve diğ., 2006).

Zeytinyağının varyetesi ve coğrafi orijini tanımlamak, taşıdığı tespit etmek ve duyu testleri yapılmadan zeytinyağının otantikasyonu sağlamak için çok sayıda metod geliştirilmiştir. Metodlar; identifikasyon ve parmak izi teknikleri olarak ikiye ayrılmaktadır. İdentifikasyonda, zeytinyağında bulunan major ve minör bileşenlerin (TAG, serbest yağ asitleri, triterpenik alkol, hidrokarbonlar, steroller, fenoller, flavanoidler, pigmentler, uçucu bileşikler) tespiti yapılmaktadır. Parmak izi tekniklerinde, elektronik burunlar ve spektroskopik teknikler kullanılmaktadır (Benincosa ve diğ.; Forina ve diğ. 2007).

Zeytinyağının tipik kalitesi coğrafi ve botanik orijin ile ilişkili olduğundan zeytinyağının çeşit ve bölgesel karakterizasyonu önem kazanmıştır. Zeytinyağlarının çeşit ve bölgesel bazda kısa sürede ve sağlıklı bir şekilde sınıflandırılabilmesi için kemometri olarak isimlendirilen çok değişkenli istatistiksel tekniklerden yararlanılmaktadır. Kemometrik tekniklerde, analiz sonucu elde edilen veriler istatistiksel metodlar yardımıyla analiz edilmektedir. Zeytinyağı karakterizasyonunda en yaygın kullanılan kemometrik teknikler temel bileşenler analizi, kümeleme ve doğrusal ayırma analizleridir (Marini ve diğ., 2006; Dıraman ve diğ., 2007).

Literatürde zeytinyağlarının kemometrik teknikler yardımıyla çeşit ve bölgesel karakterizasyonu ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda yağ asitleri ve sterol kompozisyonu, fenolik ve aroma bileşenleri analiz edilip, analiz verilerine kemometrik analizler uygulanarak zeytinyağları varyete veya coğrafi orijine göre sınıflandırılmıştır (Giansante ve diğ., 2003; Lanteri ve diğ., 2002; Ollivier ve diğ., 2003; Boggia ve diğ., 2002).

Zeytinyağı üretiminde 5. sırada yer alan ülkemiz üretiminin büyük bir kısmını ihraç etmektedir (IOC, 2009). Ülkemizde gerek kalite gerekse üretim miktarı olarak en önemli zeytinyağları, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinlerden elde edilmektedir. (Özkaya ve diğ., 2009). Ülkemizde Güney Ege bölgesi ve Edremit Körfez bölgesi zeytinyağları ve Ayvalık zeytinyağları için coğrafi işaret alınmıştır (TPE, 2009).

Ülkemizde üretilen zeytinyağlarının kalitesinin korunması ve ticari değerinin artırılabilmesi için ürünlerimizin coğrafi orijin sertifikası alması bir zorunluluktur. Coğrafi orijin sertifikasyonunda, sertifikalı ürünlerin kontrolü ve coğrafi orijin sertifikasına sahip ürünlerin diğer bölgelerin benzer ürünlerinden ayrılabilmesi için zeytinyağlarının tanımlanması ve sınıflandırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde, ülkemizin ekonomik açıdan en önemli ve kalitesi yüksek zeytinyağları olan Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının karakterizasyonuna ilişkin çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Mevcut çalışmalarda genelde yağ asitleri ve sterol kompozisyonu belirlenmiş ve bulunan değerlerin Kodeks'te yer alan değerler ile uyumlu olup olmadığı incelenmiştir (Gümüskesen ve diğ., 2003; Zengin, 2006). Antioksidan özellik gösteren tokoferol ve fenolik madde içerikleri ile ilgili çalışma sayısı da son derece azdır (Andjelković ve diğ., 2009; Ocakoğlu ve diğ., 2009). Ülkemizde zeytinyağı karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda sonuçların kemometrik metotlar yardımıyla değerlendirildiği sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Dıraman ve diğ., 2007; Gürdeniz ve diğ., 2008). Türk zeytinyağlarının kemometrik metotlar yardımıyla zeytin çeşidine göre sınıflandırıldığı çalışmalarda sadece yağ asitleri ve fenol bileşenleri verilerinden yararlanılmıştır.

Bu çalışmada, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının kimyasal özelliklerinin karakterize edilmesi, kimyasal verilerin kemometrik metotlar yardımıyla analizi ile zeytin çeşidine göre zeytinyağlarının sınıflandırılması, kimyasal ve kemometrik analizler sonucu elde edilecek bulgular ile Türk zeytinyağlarının coğrafi işaretleme çalışmalarında kullanılabilecek analiz parametrelerini belirlemek amaçlanmıştır. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonu ve termal özellikleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi ve zeytinyağlarının varyeteye göre sınıflandırılmasında, parmak izi tekniklerden olan DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) kullanılabilirliğini de incelemek amaçlanmıştır. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının hem major ve hem de minor bileşenlerinin kemometrik teknikler yardımıyla değerlendirilerek, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının varyeteye göre tanımlandığı çok az sayıda çalışmalardan birisi olan bu çalışmada elde edilen sonuçların, zeytinyağı sektöründe güncel bir konu haline gelen coğrafi işaretleme için referans veri tabanının oluşturulmasına katkıda bulunması beklenmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Zeytinyağı

Zeytinyağı sadece zeytin ağacı, *Olea europaea sativa Hoffm. Et Link* meyvelerinden elde edilen yağlardır. Solvent kullanılarak ekstrakte edilen veya reesterifikasyon işlemi ile naturel trigliserid yapısı değiştirilmiş yağlar ve cins yağlarla karışımı zeytinyağı tanımının dışındadır (TGK, 2007). Zeytinyağı, Türk Gıda Kodeksi'ne göre naturel, rafine, riviera ve çeşnili olmak üzere 4 gruba ayrılmaktadır.

2.1.1 Naturel zeytinyağı

Zeytin ağacı meyvesinden doğal niteliklerinde değişikliğe neden olmayacak bir ısı ortamda, sadece yıkama, sızdırma, santrifüj ve filtrasyon işlemleri gibi mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen, fiziksel, kimyasal ve duyuşal özellikleri itibarıyla sınıfına ait özelliklere uygun yağlarını ifade eder. Naturel zeytinyağı; naturel sızma zeytinyağı, naturel birinci zeytinyağı, naturel ikinci zeytinyağı ve ham zeytinyağı olarak sınıflandırılır (TGK, 2007).

2.1.1.1 Naturel sızma zeytinyağı

Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0,8 gramdan fazla olmayan yağlardır.

2.1.1.2 Naturel birinci zeytinyağı

Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2,0 gramdan fazla olmayan yağlardır.

2.1.1.3 Naturel ikinci zeytinyağı

Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 3,3 gramdan fazla olmayan yağlardır.

2.1.1.4 Ham zeytinyağı/lampant

Doğrudan tüketime uygun olmayan, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden % 3,3 üzerinde olan ya da duyuşal ve karakteristik özellikleri bakımından naturel zeytinyağı özelliklerini taşımayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağlardır.

2.1.2 Rafine zeytinyağı

Ham zeytinyağının doğal gliserid yapısında değişikliğe yol açmayan metotlarla rafine edilmeleri sonucu elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramında 0,3 gramdan fazla olmayan yağdır

2.1.3 Riviera zeytinyağı

Rafine zeytinyağı ile gıda olarak doğrudan tüketilebilecek naturel zeytinyağları karışımından oluşan ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1,0 gramdan fazla olmayan yağdır.

2.1.4 Çeşnili zeytinyağı

Naturel sızma zeytinyağlarına değişik baharat, meyve ve sebzeler veya bunların doğal aroma maddeleri katılarak çeşitlendirilmesi ile elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0,8 gramdan fazla olmayan yağdır.

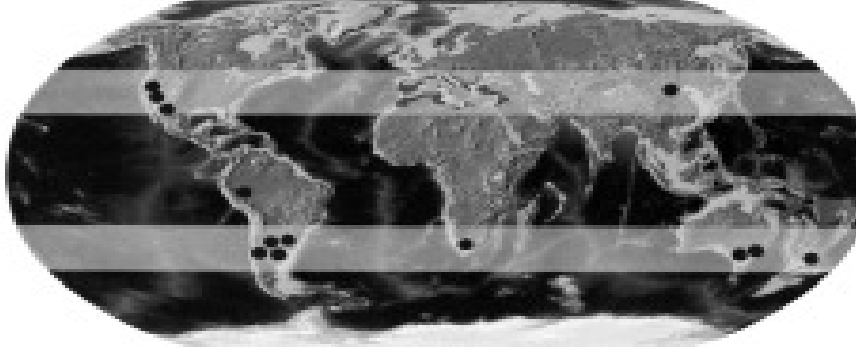
2.2 Zeytinyağının Tarihçesi

Zeytinin kültür bitkisine dönüşmesi 6000 yıl öncesine dayanmaktadır. Zeytinin anavatanı Güneydoğu Anadolu Bölgesi, Suriye, Lübnan ve Filistin'i içine alan Doğu Akdeniz kıyılarıdır (Luchetti, 2002; Vossen, 2007). Fenikeliler vasıtasıyla Yunanistan adalarına ve İspanya'ya yayıldığı düşünülmektedir. Yunanistan, Türkiye ve Mısır'da arkeolojik kazılarda zeytinyağı üretimi ve depolanmasında kullanılan aletlerin kalıntıları bulunmuştur. Girit adasında M.Ö. 1700'de zeytinyağı ticareti yapıldığı ile ilgili kayıtlar bulunmuştur. Zeytinyağı üretiminde artış 1700'lü yıllarda başlamıştır (Vossen, 2007).

2.3. Zeytinyağı Üretimi ve Ticareti

2.3.1 Dünyada zeytinyağı üretimi

Dünyada yaklaşık 10 milyon hektar alan üzerinde, 890 milyon zeytin ağacı yetiştirilmekte olup, toplam ağaç sayısının % 97'si Akdeniz ülkelerinde yer almaktadır. Dünyada zeytin yetiştiriciliği yapılan bölgeler Şekil 2.1' de verilmiştir. İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye, Tunus, Suriye ve Fas önemli zeytinyağı üreticisi ülkelerdir (Tunalıoğlu ve Karahocagil, 2006). 1996/1997-2001/2002 ve 2002/2003-2007/2008 yıllarına ait yıllık ortalama zeytinyağı üretim miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir (IOC, 2009).



Şekil 2.1 : Dünyada zeytin yetiştiriciliği (Luchetti, 2002).

Çizelge 2.1 : Yıllık ortalama zeytinyağı üretim ve tüketim miktarı (IOC, 2009).

Ülke	Üretim Miktarı (ton)		Tüketim Miktarı (ton)	
	1996/1997- 2001/2002	2002/2003- 2007/2008	1996/1997- 2001/2002	2002/2003- 2007/2008
İspanya	978.400	1.070.500	554.100	563.100
İtalya	549.000	632.400	725.200	785.500
Yunanistan	407.700	376.300	250.000	270.000
Portekiz	38.400	35.500	64.800	71.300
Fransa	3.300	4.400	86.700	98.800
Tunus	158.800	172.000	52.800	45.500
Türkiye	120.000	118.800	72.200	61.800
Suriye	108.000	134.000	92.300	113.800
Fas	63.300	73.800	53.300	53.800
ABD	0,800	1,300	162.800	222.200
Avustralya	800	6.600	24.500	36.700
Japonya	-	-	29.500	30.700
Arjantin	8.500	17.600	7.100	4.900
Avrupa Birliği Ülkeleri	1.976.800	2.125.000	1.652.900	1.795.600
Dünya	2.538.100	2.775.800	2.446.900	2.781.800

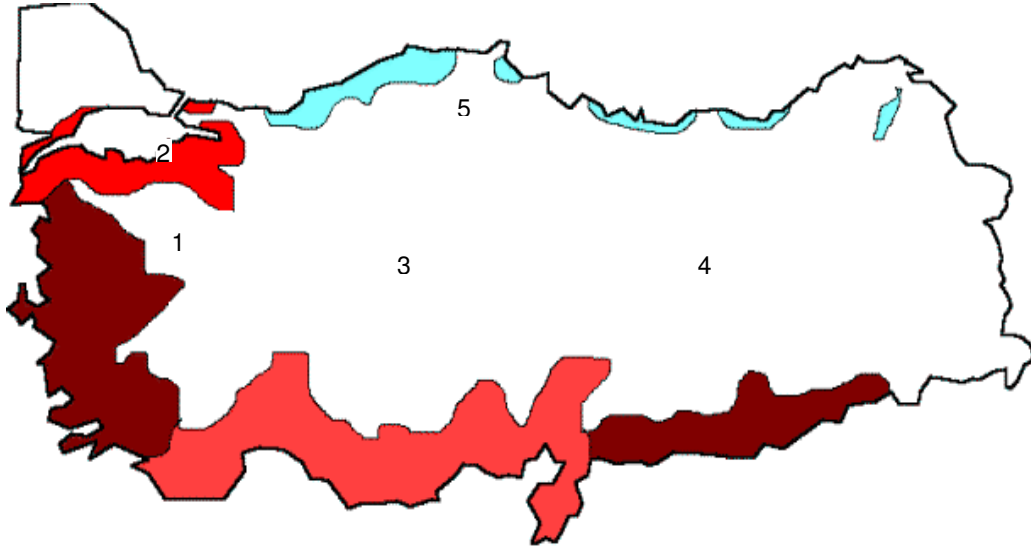
Toplam üretimin yaklaşık % 78'i Avrupa Birliği ülkeler tarafından karşılanmaktadır (IOC, 2009). Avrupa Birliğinin koruyucu tarım politikaları İspanya, İtalya ve Yunanistan'da zeytinyağı sektörünün gelişmesine katkıda bulunmuştur (Kayahan ve Tekin, 2006). Zeytinyağı üretiminde İspanya 1. sırada, İtalya 2. sırada ve Yunanistan 3. sırada yer almaktadır. Tunus, Türkiye ve Suriye Avrupa Birliği üyesi olmayan en önemli zeytinyağı üreticisi ülkelerdir (IOC, 2009).

Zeytinyağı tüketiminde 2002-2008 verilerine göre, 1.800.000 ton (% 65) ile Avrupa ülkeleri en büyük paya sahiptir. Zeytinyağı genelde üretici ülkelerde tüketilmekle birlikte, günümüzde tüketicilerin sağlık yararı olan gıdalara yönelmesi ve zeytinyağının sağlık üzerine olumlu etkilerinin ortaya çıkması ile zeytinyağı üreticisi olmayan ülkelere de tüketicilerin zeytinyağı tüketimine yönelmelerine yol açmıştır. Amerika Birleşik Devletleri (ABD), 222.200 ton ile üretici olmayan en büyük tüketim miktarına sahip ülkedir (IOC, 2009).

2.3.2 Ülkemizde zeytinyağı üretimi

Ülkemiz yıllık ortalama 120 bin ton zeytinyağı üretim miktarı ile dünya üretiminde 5. sırada yer almakta ve zeytinyağı üretiminin yaklaşık % 5'ini karşılamaktadır (IOC, 2009).

Ülkemizde Ege, Akdeniz, Marmara ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yağlık zeytin üretimi yapılmaktadır (Şekil 2.2). Türkiye İstatistik Kurumu 2008 verilerine göre ülkemizde yaklaşık 99 milyon yağlık zeytin ağacı bulunmaktadır. Mevcut yağlık zeytin ağaçlarının % 53'i Ege, % 24'ü Akdeniz, % 14'ü Marmara ve % 9'u Güneydoğu Anadolu bölgesindedir (TÜİK, 2009). Meyve verimindeki periyodisiteden dolayı zeytin üretiminde yıldan yıla büyük değişimler görülmekte ve 1 yıl yüksek (var yılı) ve 1 yıl düşük (yok yılı) miktarda ürün alınmaktadır (Göksu, 2006). Özellikle yanlış hasat teknikleri periyodisite etkisini artırmakta ve yıllara göre dalgalanmada artış görülmektedir. Çizelge 2.2'de verilen yağlık zeytin üretim miktarı verileri periyodisite etkisini göstermektedir. Yağlık zeytin üretiminin yoğun olduğu iller Aydın, İzmir, Balıkesir, Çanakkale ve Muğla'dır (TÜİK, 2009).



Şekil 2.2 : Ülkemizde zeytin yetiştirilen bölgeler (Özkaya ve diğ., 2009).
1. Ege, 2. Marmara, 3. Akdeniz, 4. Güneydoğu Anadolu, 5. Karadeniz.

Çizelge 2.2 : Yağlık zeytin dikim alanı, ağaç sayısı ve üretim (TÜİK, 2009).

Bölge	Alan (dekar)	Ağaç sayısı (1000 Adet)	Üretim (ton)
Yıl			
Ege			
2004	2.933.780	44.663.508	772.636
2005	3.007.250	45.863.669	256.405
2006	3.090.807	49.231.637	745.913
2007	3.152.952	50.600.121	232.493
2008	3.191.785	52.521.400	541.661
Akdeniz			
2004	548.680	10.440.235	165.843
2005	564.410	11.898.646	181.397
2006	711.939	18.533.149	215.847
2007	770.919	21.488.442	219.523
2008	855.424	24.005.368	211.489
Marmara			
2004	1.005.410	13.313.080	215.738
2005	979.940	13.458.211	292.075
2006	956.603	10.952.570	189.716
2007	968.390	13.363.910	110.194
2008	971.780	13.438.195	165.206
Güneydoğu			
2004	330.130	4.188.032	44.915
2005	356.410	4.643.592	69.197
2006	419.240	6.097.497	58.174
2007	563.555	7.686.844	57.258
2008	596.457	8.567.620	33.611

2.3.3 Zeytinyağı ticareti

Zeytin üretiminin Akdeniz iklimine sahip ülkelerde yapılabilmesi zeytinyağı ticaretinde Akdeniz ülkelerinin söz sahibi olmasına neden olmuştur. Zeytinyağı ihracat ve ithalat değerleri incelendiğinde, Avrupa Birliği ülkelerinin zeytinyağı ticaretinde söz sahibi olduğu ortaya çıkmaktadır (Çizelge 2.3). Avrupa Birliği'nin koruyucu politikaları zeytinyağı ticaretinde, Avrupa Birliği ülkelerinin söz sahibi olmasına katkıda bulunmuştur (Göksu, 2006).

2002-2008 yılları ortalama yıllık zeytinyağı ihracatı 601.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Avrupa Birliği ülkeleri 330.500 ton (% 55) ile ihracatta en büyük paya sahip ülkelerdir. İtalya 182.400 ton ile 1. sırada ve İspanya ise 114.900 ton ile 2. sırada yer almaktadır. İtalya ve İspanya dünya ihracatının yaklaşık % 50'si karşılamaktadır. Tunus 126.300 ton yıllık ortalama ile zeytinyağı ihracatında Avrupa Birliği ülkesi olmayan en büyük ihracatçı ülke konumundadır. Türkiye, Tunus'tan sonraki en büyük ihracatçı ülkedir (IOC, 2009).

Çizelge 2.3 : Zeytinyağı ticareti (IOC, 2009).

Ülke	İhracat Miktarı (ton)		İthalat Miktarı (ton)	
	1996/1997- 2001/2002	2002/2003- 2007/2008	1996/1997- 2001/2002	2002/2003- 2007/2008
İspanya	82.500	114.900	29.300	44.400
İtalya	152.800	182.400	97.600	134.000
Yunanistan	7.800	11.300	0	0
Portekiz	16.300	18.900	1.700	1.500
Fransa	1.200	1.200	0.400	1.00
Tunus	106.000	126.300	0	0
Türkiye	49.700	57.800	0.500	0
Suriye	5.200	31.600	0	0
Fas	9.800	15.800	53.300	53.800
ABD	6.400	7.800	167.900	227.800
Avustralya	-	1.300	24.000	31.400
Japonya	-	-	29.300	30.700
Arjantin	5.800	12.100	4.200	200
Avrupa Birliği Ülkeleri	261.600	330.500	129.200	182.200
Dünya	448.700	601.000	474.100	627.700

İthalat değerlerine bakıldığında, Avrupa Birliğinin 182.200 ton ile ithalatta söz sahibi olduğu ortaya çıkmaktadır. Avrupa Birliği ülkelerinin dökme zeytinyağı ithal edip paketleyip satması ithalatta da önemli bir paya sahip olmasına neden olmaktadır (Onurlubaş, 2007). Tunus ve Türkiye gibi zeytinyağı üretiminde önemli paya sahip ülkeler zeytinyağı ithal etmemektedir. Zeytinyağı üreticisi olmayan ABD, 227.800 ton ile en büyük zeytinyağı ithalatçısı ülke konumundadır (IOC, 2009).

2.4 Yağlık zeytin çeşitleri

2.4.1 Ülkemizdeki yağlık zeytin çeşitleri

Toplam ağaç sayısının % 45'ini oluşturan Memecik çeşidi ve toplam ağaç sayısının % 19'unu oluşturan Ayvalık çeşidi, yağlık olarak değerlendirilen en önemli zeytin çeşitleridir. Ege bölgesinin ağaç varlığının % 50'den fazlasını oluşturan Memecik çeşidi yaygın olarak Muğla, İzmir ve Aydın illerinde, Ayvalık çeşidi ise Marmara bölgesinde Balıkesir ve Çanakkale illerinde ve Ege bölgesinde İzmir ilinde yetişmektedir. Saurani ve sarı haşebi, Akdeniz bölgesinde yağlık olarak değerlendirilen zeytin çeşitleridir. Nizip yağlık ve Kilis yağlık, Güneydoğu Anadolu bölgesinin en önemli yağlık zeytin çeşitleridir (Kayahan ve Tekin, 2006).

2.4.2 Dünyada yağlık zeytin çeşitleri

Cornicabra, Picual ve Hojiblanca İspanya'nın, Leccino ve Frantonio İtalya'nın, Koroneiki, Megatiriki ve Tsounati Yunanistan'ın, Chemlai ve Cheutoui Tunus'un yağlık olarak değerlendirilen en önemli zeytin çeşitleridir (Garcia ve diğ., 2005; Manai ve diğ., 2007).

2.5 Zeytinyağının Bileşimi

Zeytinyağı, zeytin ağacı (*Olea europaea sativa Hoffm. et Link*) meyvelerinden elde edilen ve oda sıcaklığında sıvı olan bir yağdır. Naturel zeytinyağı major ve minör komponentler içermektedir. Zeytinyağının major bileşeni triaçilgliserollerdir (TAG) ve zeytinyağının yaklaşık % 98'ini oluşturmaktadır. Zeytinyağı düşük miktarlarda 230'dan fazla minor komponent (alifatik ve terpenik alkoller, steroller, hidrokarbonlar, uçucu bileşikler ve antioksidanlar) içermektedir (Servili, et. al., 2004).

2.5.1 Triaçilgliseroller (TAG)

Gliserolün yağ asitleri ile esterleşmesiyle meydana gelen triaçilgliseroller, bitkisel yağların temel bileşenidir. Triaçilgliserolün yapısındaki yağ asitlerinin üçü de aynı ise basit TAG olarak adlandırılır. Yağ asitlerinin ikisi veya üçü farklı ise karışık TAG olarak isimlendirilir. Teorik olarak zeytinyağında yağ asitleri kompozisyonuna göre 70'den fazla TAG bulunması beklenmektedir. Ancak zeytinyağında mevcut triaçilgliserollerin sayısı daha azdır. Doymuş yağ asitlerinden meydana gelen TAG (PPS, SSS, PSP) ve üçlü doymamış yağ asitlerinden meydana gelen triaçilgliserollerin (PPLn, SSLn) zeytinyağında bulunmadığı belirlenmiştir (Fadıloğlu ve Göğüş, 2008). Zeytinyağlarında bulunan başlıca triaçilgliseroller OOO, POO, OOL, POL ve SOO olup, OOO miktarı zeytinyağlarının diğer bitkisel yağlarla tağışlarının tespitinde kullanılmaktadır (Boskou, 2006).

P : palmitik, S : stearik, O: oleik, L : linoleik, Ln: linolenik asit

2.5.2 Yağ asitleri

Palmitik asit, stearik asit, oleik asit ve linoleik asit zeytinyağında bulunan başlıca yağ asitleridir. Zeytinyağının tekli doymamış yağ asidi içeriği yüksektir. Oleik asit, zeytinyağındaki en önemli tekli doymamış yağ asididir. Zeytinyağında doymuş yağ asidi oranı düşüktür. Stearik ve palmitik asit zeytinyağında bulunan başlıca doymuş yağ asitleridir. Linoleik asit zeytinyağında bulunan çoklu doymamış yağ asididir (Wahrburg ve diğ., 2002).

Çizelge 2.4'de verilen, Türk Gıda Kodeksi (TGK) ve Codex Alimentarius'da zeytinyağları için belirlenmiş yağ asitleri değerleri incelendiğinde, gerek Ulusal ve gerekse Uluslararası Kodekste sınırların çok geniş olduğu görülmektedir. Yağ asitleri değerleri, zeytinin yetiştiği coğrafik bölgeye değişiklik gösterdiğinden sınırlar geniş tutulmuştur. İtalyan ve İspanyol zeytinyağlarının oleik asit miktarı yüksek, palmitik ve linoleik asit miktarı düşüktür. Tunus zeytinyağlarının oleik asit miktarı düşük ve palmitik ve linoleik asit miktarı yüksektir (Manai ve diğ., 2007).

Çizelge 2.4 : Zeytinyağının yağ asitleri limit değerleri.

Yağ asitleri	Türk Gıda Kodeksi (2007) (%)	Codex Alimentarius(2003) %
Miristik (C14:0)	≤ 0.05	≤ 0.05
Palmitik (C16:0)	7.5-20	7.5-20
Palmitoleik (C16:1)	0.3-3.5	0.3-3.5
Margarik (C17:0)	≤ 0.3	≤ 0.3
Margoleik (C17:1)	≤ 0.3	≤ 0.3
Stearik (C18:0)	0.5-5	0.5-5
Oleik (C18:1)	55-83	55-83
Linoleik (C18:2)	3.5-21	3.5-21
Linolenik (C18:3)	≤ 1	Ulusal limit değer
Gadoleik (C20:1)	≤ 0.4	≤ 0.4
Behenik (C22:0)	≤ 0.2	≤ 0.2
Lignoserik (C24:0)	≤ 0.2	≤ 0.2

Yağ asidi kompozisyonu, zeytin çeşidi ve çevresel faktörlere (iklim, yükseklik) göre değişiklik göstermektedir. Sıcaklık düştükçe ve yükseklik arttıkça zeytinyağının doymamış yağ asidi içeriğinin arttığı belirlenmiştir (Aparicio ve Luna, 2002). Yüksekliği farklı bölgelerden elde edilen tek çeşit zeytinyağlarının yağ asidi kompozisyonu ile ilgili bir çalışmada, yüksek rakımlı bölgelere ait zeytinyağlarının oleik asit içeriğinin yüksek ve düşük rakımlı bölgelere ait zeytinyağlarının doymuş yağ asidi içeriğinin yüksek olduğu rapor edilmiştir (Stefanoudaki ve diğ., 1999).

Zeytin meyvesinin hasat sırasındaki olgunluk derecesi yağ asidi kompozisyonu etkileyen faktörlerden biridir. Zeytin meyvesinin olgunlaşma indeksinin Cornicabra tipi zeytinyağlarının kalitesi üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, olgunlaşma indeksi arttıkça stearik asit ve linoleik asit miktarının arttığı ve oleik asit miktarının azaldığı rapor edilmiştir (Salvador ve diğ., 2001). Manai ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise meyve olgunlaştıkça palmitik asit miktarının azaldığı ve linoleik asit miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Zeytinyağının oksidatif stabilitesi diğer bitkisel yağlara göre yüksektir. Oleik asit/linoleik asit oranı, yağ stabilitesini etkileyen faktörlerden biridir (Manai ve diğ., 2007). Picual tipi sızma zeytinyağlarının oksidatif stabilitesi ile oleik/linoleik asit oranı arasında korelasyon ($R = 0,71$) bulunduğu bildirilmiştir (Aparicio ve diğ., 1999).

2.5.3 Steroller

Fitosterol olarak isimlendirilen bitki sterolleri, lipidlerin sabunlaşmayan kısmının en önemli bölümünü oluşturan bileşiklerdir (Ben Temime ve diğ., 2008). Fitosteroller yapısal olarak kolesterole benzemekte ve kolesterolden farklı olarak yan zincirde farklı gruplar içermektedir. Fitosteroller serbest veya yağ asitleri ile esterleşmiş formda bulunabilir (Tnahh ve diğ., 2006). Zeytinyağında sabunlaşmayan kısmın yaklaşık % 20'sini steroller oluşturmaktadır (Matos ve diğ., 2007). Zeytinyağının

başlıca steroller 4 α -desmetil sterollerden β -sitosterol, Δ 5-avenasterol ve kampesteroldür. Zeytinyağının β -sitosterol içeriği % 75-90, Δ 5-avenasterol içeriği % 5-20 ve kampesterol içeriği % 1-4 aralığında değişmektedir. Stigmasterol, 24-metilen-kolesterol, Δ 7-stigmastenol, Δ 5,23-stigmastadienol ve Δ 7-avenasterol zeytinyağında düşük miktarda bulunan diğer 4 α -desmetil sterollerdir (Kayahan ve Tekin, 2006).

Zeytinyağının sterol kompozisyonu çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Zeytin çeşidi, zeytinin hasat sırasındaki olgunluk derecesi, tarımsal uygulamalar, iklim ve yağ eldesinde kullanılan sistem zeytinyağının sterol kompozisyonunu etkileyen başlıca faktörlerdir (Canabate-Diaz ve diğ., 2007; Ben Temime ve diğ., 2008). Cornicabra tipi zeytinyağları ile ilgili yapılan bir çalışmada, meyvenin olgunlaşma derecesi arttıkça β -sitosterol miktarının azaldığı ve Δ 5-avenasterol miktarının arttığı tespit edilmiştir (Salvador ve diğ., 2001).

Steroller LDL-kolesterolün ince bağırsakta emilimini önleyerek kandaki LDL-kolesterol seviyesini düşürebilir. Ateş düşürücü, antibakteriyel ve antioksidan özellik gösterebilir (Martinaz Vidal ve diğ., 2007). Epidemiyolojik çalışmalar sterollerin kolon, bağırsak ve prostat kanserlerini önleyebileceğini göstermiştir (Sivakumar ve diğ., 2006).

Steroller zeytinyağının stabilitesine katkıda bulunmaktadır. Sterollerin yüksek sıcaklıklarda polimerizasyon reaksiyonu önlediğini kanıtlayan çok sayıda çalışma mevcuttur. Δ 5-avenasterol ve Δ 7-avenasterolün polimerizasyon reaksiyonunu önlemede etkili olduğu ve β -sitosterol, kampesterol ve stigmasterolün etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir (Velasco ve Dobergones, 2002).

Zeytinyağının diğer bitkisel yağlarla taşışışını tespitinde sterol kompozisyonundan yararlanılmaktadır (Del Alamo ve diğ., 2004).

2.5.4 Fenolik bileşenler

Fenolik bileşikler bitkilerde doğal olarak bulunan kompleks bileşiklerdir. Antioksidan özellikleri nedeniyle oksidasyonu geciktirirler. Zeytinyağının renk, acılık ve aroma gibi duyuşal özelliklerini etkilerler. Kalp ve damar hastalıklarını önleyici özellikleri vardır. Fenolik bileşiklerin kalite ve sağlık üzerine etkileri nedeniyle, son yıllarda zeytinyağında mevcut fenolik bileşiklerin tanımlanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır (De La Torre-Carbot ve diğ., 2005).

Zeytinyağının fenolik bileşikleri zeytinyağına diğer bitkisel yağlardan farklı özellikler kazandırmaktadır. Zeytinyağı fenolik asit, fenolik alkol, flavanoid, sekoiridoid ve

lignan gibi farklı fenolik gruplar içermektedir. Zeytinyağında fenolik bileşiklerin varlığını açıklayan biyokimyasal mekanizma bilinmemektedir. Sekoridoidler, sekoridoid glukozitlerin türevleridir. Zeytin meyvesinde bulunan sekoridoid glukozitler yağ eldesi esnasında açığa çıkmaktadır. Fenolik alkoller, fenolik asitler ve flavanoidler birçok meyve ve sebzede bulunurken sekoridoidler sadece zeytin meyvesi ve zeytinyağında bulunmaktadır (Servili ve diğ., 2002). Çeşitli araştırmacılar tarafından zeytinyağında tespit edilen fenolik bileşikler Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Tirozol (p-hidroksifeniletanol) ve hidroksitirozol (3,4-dihidroksifeniletanol) zeytinyağında bulunan fenolik alkollerdir. Yeni üretilmiş zeytinyağı az miktarda fenolik alkol içermektedir. Depolama sırasında sekoridoidlerin (tirozol ve hidroksitirozole bağlı elenolik asitin dialdehit formları) parçalanması ile zeytinyağının fenolik alkol içeriği artmaktadır (Servili ve diğ., 2004).

Zeytinyağında benzoik ve sinamik asidin türevleri olan fenolik asitler de az miktarda bulunmaktadır. Kafeik, p-kumarik, gallik, protokateşik, vanillik ve p-hidroksibenzoik asit zeytinyağında tespit edilen fenolik asitlerdir. Zeytinyağında flavonlardan apigenin ve luteolin, lignanlardan (+)-1-asetoksinoresinol, (+)-pinoresinol ve (+)-1-hidroksipinoresinol tespit edilmiştir (Servili ve diğ., 2002).

Çizelge 2.5 : Zeytinyağının fenolik bileşenleri (Servilli and Montedoro, 2002).

Fenolik alkoller	Fenolik asitler
Tirozol	Vanillik asit
Hidroksitirozol	p-kumarik asit
Hidroksitirozol-glukozit	o-kumarik asit
	Gallik asit
Sekoiridoidler	Kafeik asit
Oleuropein aglikon	Protokateşik asit
Ligstrosid aglikon	p-hidroksibenzoik asit
Elenolik asitin dialdehit formu-hidroksitirozol	Sinamik asit
Elenolik asitin dialdehit formu-tirozol	Benzoik asit
	Syringic asit
Lignan	Flavon
(+)-1-asetoksinoresinol	Apigenin
(+)-pinoresinol	Luteolin
(+)-1-hidroksipinoresinol	

Elenolik asit veya elenolik asit türevi içeren fenolik bileşikler, sekoridoidler olarak adlandırılmaktadır. Zeytinyağında bulunan başlıca sekoridoidler, hidroksitirozol veya tirozole bağlı elenolik asidin dialdehit formlarıdır. Zeytinyağında düşük miktarda oleuropein ve ligstrosid aglikonları da tespit edilmiştir (Servili ve diğ., 2002).

Fenolik madde miktarını, agronomik ve teknolojik faktörler belirlemektedir. Zeytin meyvesinin çeşidi, meyvenin olgunluk derecesi ve iklim başlıca agronomik faktörlerdir. Sıvı ve katı fazın ayrılmasında kullanılan metodun koşulları en önemli teknolojik faktördür (Servili and Montedoro, 2002).

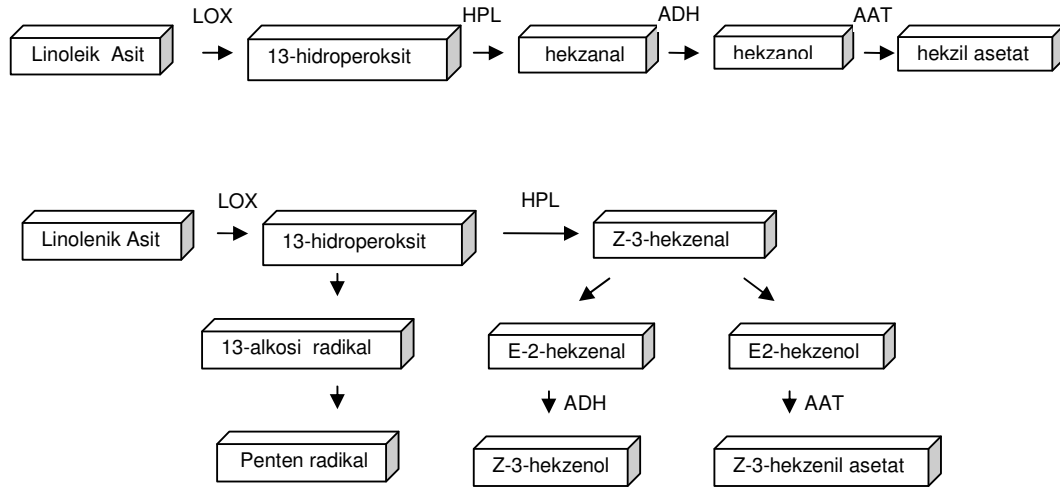
Polifenollerin, özellikle o-difenollerin zeytinyağının oksidatif stabilitesini katkıda bulunduğu bilinmektedir. Zeytinyağında bulunan başlıca o-difenoller, hidroksitirozol ve oleuropein aglikonlarıdır. Fenolik asit ve fenolik alkollerin antioksidan özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda, hidroksitirozolün monofenollere (tirozol, ferulik asit ve *p*-kumarik asit) göre daha yüksek antioksidan aktivite gösterdiği tespit edilmiştir (Velasco ve Dobrgones, 2002; Servili ve diğ., 2002).

2.5.5 Uçucu bileşenler

Zeytin meyvesinde enzimatik reaksiyonlar sonucu uçucu bileşenler meydana gelmektedir. Linoleik ve linolenik asitin, lipoksigenaz (LOX) enzimi vasıtasıyla parçalanması ile oluşan 9 ve 13-hidroksiperoksitlerden, hidroperoksit liyaz (HPL) enzimi etkisiyle C6 aldehitler oluşmaktadır. Cis-3 formundaki aldehitler daha stabil olan trans-2 formuna dönüşmektedir. C6 aldehitler, alkol dehidrogenaz (ADH) enzimi vasıtasıyla C6 alkollere dönüşmekte ve C6 alkoller ise alkol asetil transferaz (AAT) enzimi ile parçalanarak C6 esterler oluşmaktadır. Enzimatik reaksiyonlar ile uçucu bileşiklerin meydana gelişi Şekil 2.3'de verilmiştir. Yağ ekstraksiyonu esnasında zeytin meyvesindeki uçucu bileşikler zeytinyağına geçmektedir (Angerosa ve diğ., 2004). Aldehitler, alkoller, esterler ve hidrokarbonlardan oluşan zeytinyağı aroması kompleks bir karışımdır. C6 aldehit oranı yüksek zeytinyağları kaliteli kabul edilmekte ve C7-C11 aldehit, dallanmış C5 aldehit ve alkoller içeren yağlar ise kalitesi düşük zeytinyağı olarak kabul edilmektedir (Kayahan ve Tekin, 2006).

Enzimatik oksidasyon zeytinyağında istenen aromanın oluşmasını sağlamaktadır. Şeker fermentasyonu, küflerin neden olduğu enzimatik reaksiyonlar ve otooksidasyon sonucunda ise zeytinyağında istenmeyen tat ve kokudan sorumlu bileşenler meydana gelmektedir. Zeytinyağında tespit edilmiş uçucu bileşenler ve duyuşsal tanımları Çizelge 2.6'da verilmiştir (Angerosa ve diğ., 2004).

Yeşilimsi ve meyvemsi olarak tanımlanan uçucu bileşenler (C6 aldehitler) zeytinyağının karakteristik aromasını veren bileşenlerdir. Zeytinyağının uçucu bileşen kompozisyonu etkileyen faktörler; zeytin çeşidi, coğrafi orijin, zeytin meyvesinin olgunluk derecesi, çevresel ve teknolojik faktörlerdir (Vichi ve diğ., 2003).



Şekil 2.3 : Uçucu bileşenlerin lipoksigenaz metabolik yolu ile oluşumu (Angerosa ve diğ., 2004).

LOX : lipoksigenaz metabolik yolu, HPL : hidroperoksit liyaz ADH : alkol dehidrogenaz,
AAT : alkol asetil transferaz

2.5.6 Tokoferoller

E vitamini aktivitesi gösteren tokoferollerin α , β , γ ve δ olmak üzere 4 formu bulunmaktadır (Cet ve diğ., 2000). α -Tokoferol biyolojik aktivitesi en yüksek olan formdur. Zeytinyağının toplam tokoferol içeriğinin % 95'ini α -tokoferol oluşturmaktadır. Tokoferoller antioksidan özellik gösteren maddelerdir. Serbest radikal oluşumunu engelleyerek gıda ve biyolojik sistemlerde lipid oksidasyonu önlerler (Oliveras-Lopez ve diğ., 2008). Zeytinyağının tokoferol içeriğinin, zeytin çeşidine bağlı olarak 5-300 ppm arasında değiştiği ve iyi kalitede zeytinyağlarının tokoferol içeriğinin 100-300 ppm arasında olduğu bildirilmiştir (Salvador ve diğ., 2001).

2.5.7 Hidrokarbonlar

Kolesterol biyosentezinin ara ürünü olan squalene zeytinyağında bulunan başlıca hidrokarbondur. Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmının yaklaşık % 40'ını oluşturan squalene biyolojik değeri yüksek olup ilaç, kozmetik ve gıda formülasyonlarında hammadde olarak kullanılmaktadır. Squalene içeriği 4000-5000 mg/kg aralığında değişen zeytinyağı bitkisel yağlar içinde en fazla squalene içeren yağdır (Fadıloğlu ve Göğüş, 2008).

Çizelge 2.6 : Zeytinyağındaki uçucu bileşenler ve duyuşsal tanımları (Angerosa ve diğ., 2004).

Uçucu bileşen	Tanım	Uçucu bileşen	Tanım	Uçucu bileşen	Tanım
Aldehitler		Ketonlar		Esterler	
Asetaldehit	Keskin, tatlı, çiçeksi	Pentan-3-on	Tatlı	Metil asetat	Ester
Propanol	Keskin, tatlı, çiçeksi	1-Penten-3-on	Tatlı, keskin, acı, yeşil, metalik	Butil asetat	Yeşil, keskin, tatlı
2-Metil-propanal	Pişmiş, karamel	1-Okten-3-on	Mantarimsı	Etil asetat	Tatlı, aromatik
Hekzanal	Yeşil, elma, çimen			Etil propanoat	Tatlı, çilek, elma
Heptanal	Yağsı	Alkoller		Etil butirat	Peynirimsi, meyvemsi
Oktanal	Sabunsu	Etanol	Alkolik, olgun elma, çiçeksi	Etil isobutirat	Meyvemsi
Nonanal	Sabunsu	Pentan-1-ol	Acı	Etil 2-metilbutirat	Meyvemsi
Dekanal	Sabunsu	Hekzan-1-ol	Meyvemsi, aromatik, çimen	Etil 3-metilbutirat	Meyvemsi
2-Metil butanal	Malt gibi	2-Metil-propan-1-ol	Etil asetat gibi	Z-3-Hekzenil asetat	Yeşil-muz, meyvemsi, yeşil
3-Metil butanal	Tatlı, meyvemsi, malt gibi	2-Metil-butan-1-ol	Balık yağı	Hekzil asetat	Tatlı, meyvemsi, çiçeksi
2-Metil-butenal	Elma	Z-2-Penten-1-ol	Muz	3-Metilbutirat asetat	Muz
E-2-Pentenal	Yeşil, elma, çiçeksi	E-3-Hekzen-1-ol	Meyvemsi, yağsı, acı, çimen	Metil 2-metilbutirat	Meyvemsi
Z-2-Pentenal	Yeşil, hoş, tatlı	Z-3-Hekzen-1-ol	Muz, yaprak gibi, yeşil meyvemsi,	Metil dekanolat	Temiz
E-2-Hekzenal	Acı, badem, yeşil, elma, çimen	E-2-Hekzen-1-ol	acı	Metil nonanolat	Meyvemsi, tatlı, çiçeksi
Z-3-Hekzenal	Yeşil, meyvemsi, tatlı	Z-2-Hekzen-1-ol	Yeşil, çimensi, meyvemsi, yağsı,		
2-Oktenal	Meyvemsi, sabun	1-Penten-3-ol	acı	Diğerleri	
Z-2-Nonenal	Yeşil, yağsı		Yeşil meyve, yeşil meyvemsi	Metilbenzen	Tutkal
E-2-Nonenal	Kağıt gibi, yağsı, keskin	Asitler	Islak toprak	Etilbenzen	Ağır koku
2-Desenal	Yağsı	Asetik asit		Etilfuran	Tatlı, bozulmuş
2,4-Hekzadienal	Kesilmiş çimen	Propanoik asit		Demetilsulfit	Organik, ıslak toprak
2,4-Heptadienal	Yağsı, fındık	Butanoik asit	Keskin, asetik asit gibi	Dipropil disulfit	Pişmiş et
2,4-Nonadienal	Yağda kızartılmış	Pentanoik asit	Aromatik, acı	Siklopropan	Misk koku
2,6-Nonadienal	Salatalık gibi	Hekzanoik asit	Tereyağımsı		
2,4-Dekadienal	Yağda kızartılmış	3-Metilbutirik	Ter kokulu, keskin, kokuşmuş		
Benzaldehit	Badem		Ter kokulu		
Fenilasetaldehit	Acı, fenolik		Ter kokulu		

2.5.8 Yağ alkoller, diterpen alkoller ve mumlar

Dekakosanol, tetrakosanol, hekzakosanol ve oktakosanol zeytinyağında bulunan düz zincirli alkollerdir. Zeytinyağında eser miktarda trikosanol, pentakosanol ve heptakosanol gibi tek karbon atomu içeren alkoller de bulunmaktadır. Fitol ve geranilgeraniol diterpenik alkollerdir. Doymuş ve doymamış yapıdaki yağ alkollerinin, uzun zincirli yağ asitleri ile esterleşmesiyle meydana gelen mumlar zeytinyağında çok az miktarda bulunmaktadır. Sızma zeytinyağına, prina yağı karıştırılıp karıştırılmadığı belirlemek için yağ alkoller ve mum analizlerinden yararlanılabileceği bildirilmiştir (Kayahan ve Tekin, 2006).

2.5.9 Pigmentler

Zeytin meyvesinden ekstraksiyon esnasında iki grup pigment (klorofil ve karotenoid) zeytinyağına geçmektedir. Zeytinyağının yeşilimsi sarıdan altın sarısına kadar değişen rengi pigment içeriği ile ilişkilidir. Zeytinyağının rengi önemli bir kalite parametresidir. Tüketici tarafından değerlendirilen ilk duyuşsal özellik zeytinyağının rengidir (Manai ve diğ., 2007; Cerretani ve diğ., 2008).

Zeytinyağının pigment içeriği; zeytin çeşidi, meyvenin olgunluk derecesi, çevresel koşullar, sıvı ve katı fazın ayrılması ve depolama koşulları gibi faktörlere bağlıdır. Sıvı ve katı fazın ayrılması sırasında pigment kaybı olmaktadır. Klorofillerin feofitine dönüşmesiyle özellikle klorofil kaybı meydana gelmektedir. Zeytinyağının yeşilimsi rengi klorofilden ve sarımsı rengi ise karotenoid içeriğinden kaynaklanmaktadır (Guiffreda ve diğ., 2007).

Klorofil ve karotenoidler karanlıkta antioksidan ve ışıktaki oksidant özellik gösteren maddelerdir (Manai ve diğ., 2007). Karotenoidler, fenol ve tokoferoller ile zeytinyağının oksidatif stabilitesine katkıda bulunur ve sinerjistik etkiye sahiptir (Guiffreda ve diğ., 2007).

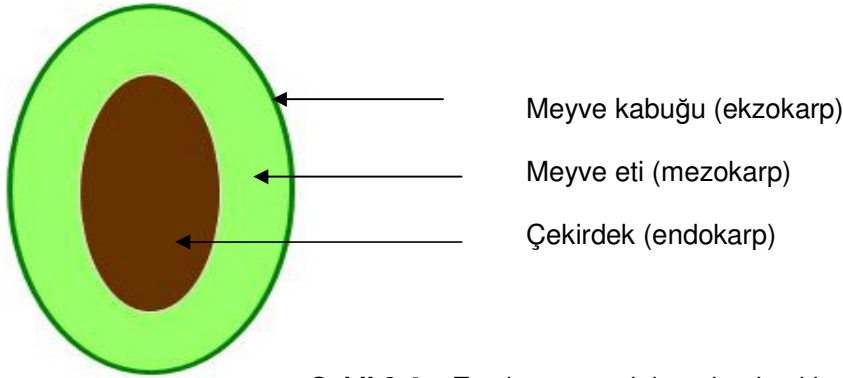
2.6 Zeytinyağı Üretimi

2.6.1 Zeytin hasadı

Zeytinden zeytinyağı eldesi zeytin hasadı ile başlamaktadır. Zeytin meyvesi; meyve kabuğu, meyve eti ve çekirdek olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır (Şekil 2.4). Yağ elde etmek için etli kısmın olgunlaşması ve yağ içeriğinin maksimum seviyeye ulaşması önemlidir. Yağ veriminin yüksek olması için zeytin tanesinin en fazla yağ depoladığı zaman zeytinler hasat edilmelidir. Zeytin meyvesinin içerdiği yağ miktarının % 95-98'i meyve etinde bulunmaktadır. Erken hasatta meyve etinde

yeterli yağ birikmediği için yağ verimi düşük olacaktır. Geç hasatta ise yağ ayırma verimi düşecektir.

Olgunluk katsayısı hasat dönemini belirlemek için kullanılan en pratik metottur. Zeytin ağaçlarından rastgele toplanan zeytinlerin renk özellikleri incelenmektedir. Toplam 100 adet zeytin tanesinin renkleri 8 ayrı renk grubuna ayrılır, her gruba ait zeytin sayısı belirlenir ve tane sayıları aşağıda formülde verilen katsayılar ile çarpılarak olgunluk katsayısı hesaplanır. Olgunluk katsayısı zeytin çeşidi ve çevresel faktörlere bağlıdır. Olgunlaşma katsayısının 4 ile 6 arasında olduğu zaman en uygun hasat dönemi olarak kabul edilmektedir (Göğüş ve Yıldırım, 2008).



Şekil 2.4 : Zeytin meyvesinin enine kesiti.

$$\text{Olgunluk katsayısı} = [(0 \cdot n_0) + (1 \cdot n_1) + (2 \cdot n_2) + (3 \cdot n_3) + \dots + (7 \cdot n_7)] / 100$$

n_0 : koyu yeşil renkli tanelerin sayısı

n_1 : sarı yada sarımsı-yeşil renkli tanelerin sayısı

n_2 : kırmızı-mor benekli sarımsı renkli tanelerin sayısı

n_3 : kırmızımsı-mor renkli tanelerin sayısı

n_4 : içi yemyeşil olan siyah renkli tanelerin sayısı

n_5 : içi morlaşmaya başlamış siyah renkli tanelerin sayısı

n_6 : içi çekirdek hariç morlaşmış olan siyah renkli tanelerin sayısı

n_7 : içi çekirdekle beraber koyulaşmış olan siyah renkli tanelerin sayısı

Zeytin meyvesinin optimum hasat seviyesini belirleyebilmek için malik asit/sitrik asit oranı, meyve eti renginin 665 ve 525 nm dalgaboylarında absorpsiyon değerlerinin ölçülmesi gibi analitik metotlardan da yararlanılmaktadır (Salvador ve diğ., 2001).

Zeytin hasadını, ağaç üzerinde ve yerden toplama olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür. Ağaç üzerinden hasat el veya alet ile olabilir. Yerden toplamada ise alet veya makine kullanılmaktadır (Di Giovacchino ve diğ., 2002).

El ile toplanan zeytinlerde yaralanma riski az olduğundan elle toplanan zeytinlerden elde edilen yağ en kaliteli yağdır. El ile toplamada, toplama kapasitesinin düşük olması teknolojik gelişmelere bağlı olarak değişik ekipmanların tasarlanmasına yol açmıştır. Hasat tarağı gibi el ile toplamaya yardımcı aletlerin kullanımı ile toplama kapasitesi artmaktadır. Ancak uygun geometriye sahip olmayan taraklar kullanıldığında zeytin ve zeytin ağacına zararlar verilebilmektedir. Dal ve gövde sallayıcı hasat makineleri ile zeytinler yere dökülerek toplanabilmektedir. Hasat makineleri ile hasatta olgunlaşmamış taneler dökülmediğinden tekrar hasat yapmak gerekmektedir (Gögüş ve Yıldırım, 2008).

2.6.2 Hasat sonrası taşıma ve depolama

Kaliteli zeytinyağı elde edebilmek için mümkün olan en kısa sürede zeytinlerin yağının çıkarılması gerekmektedir. Hasat edilen zeytinler uygun koşullarda depolanmazsa, zeytinyağı kalitesinde kayıplar meydana gelir. Günümüzde zeytinlerin delikli veya kafesli kasalarda depolanması önerilmektedir. Böylelikle taneler arasında taze hava sirkülasyonu sağlanarak, katabolik etki ile meydana gelen sıcaklık artışı önlenabilmektedir. Ayrıca taşınma sırasında meydana gelecek darbelerden zeytin tanelerinin korunması sağlanmaktadır (Kayahan ve Tekin, 2006).

2.6.3 Yaprakların ayrılması ve yıkama

Ağaç veya yerden toplanan zeytinler yaprak ve ince dal gibi bitkisel safsızlıklar ve toprak ve toz gibi mineral safsızlıklar içerebilir. Kaliteli zeytinyağı üretimi ve proses ekipmanlarında meydana gelebilecek arızaların önlenmesi için zeytinin dış yüzeyinde bulunan safsızlıkların sıvı ve katı fazın ayrılması öncesi uzaklaştırılması gerekir. Zeytinler yapraklar ile birlikte ezilirse, zeytinyağının yeşilimsi renginde artış olur ve duyuşal değerdendirilmede yeşil ve yapraklı olarak nitelendirilerek tüketici tarafından kabul görmeyebilir (Di Giovacchino ve diğ., 2002).

Zeytinlerden yabancı maddelerin ayrılmasında zeytin daneleri ile yabancı maddeler arasındaki yoğunluk farkına göre çalışan basınçlı hava veya basınçlı su kullanan sistemlerden yararlanılmaktadır. Zeytinlerden yabancı maddeleri ayırmada kullanılan makineler 4 grup altında toplanabilir (Kayahan ve Tekin, 2006).

- Su içine daldırılmış helezonlar ile zeytinlerin hareket ettirildiği sistemler
- Döner trommeller içinde zeytinlerin hareket ettirildiği sistemler
- Basınçlı hava ile zeytinlerin hareket ettirildiği sistemler
- Yıkama suyunu devir daim ettirerek zeytinlerin yıkandığı sistemler

2.6.4 Zeytinlerin kırılması

Meyve etini oluşturan hücrelerden yağın dışarıya alınabilmesi için meyve etinin parçalanması gerekmektedir. Zeytinlerin kırılmasında taş ve metal değirmenler kullanılmaktadır. Sıvı ve katı fazları ayırmak için presleme metodu kullanan işletmelerde taş değirmenler, santrifüj metodu kullanılan işletmelerde ise metal değirmenler kullanılmaktadır. Kırma sisteminin zeytinyağının kalite parametreleri üzerine etkisi bulunmamakla beraber toplam fenolik madde ve uçucu madde içeriğini etkilediği gözlenmiştir (Di Giovacchino ve diğ., 2002).

2.6.5 Hamurun yoğrulması

Zeytinler kırıldıktan sonra elde edilen hamurun katı ve sıvı fazların ayrılması için hazırlanması gerekir. Hamurun yoğrulması ile yağ-su emülsiyonu kırılarak serbest yağ yüzdesi artırılmakta ve yağ damlacıkları daha büyük damlalar haline gelmektedir. Yoğurma işleminin etkinliği yoğurma sıcaklığı ve süresine bağlıdır. Taş değirmen ve presin kullanıldığı sistemlerde taş değirmenin hızı düşük olduğu için yağ ile diğer sıvılar arasında emülsiyon oluşmadığından yoğurma işlemi önemli değildir. Fakat santrifüjlü sistemlerde metal değirmenlerin neden olduğu emülsiyonun kırılması ve serbest yağın oluşumunda, yoğurma işleminin sıcaklığı ve süresi önemlidir. Yoğurma işleminin sıcaklığı ve süresi arttıkça yağ verimi artmaktadır. Yoğurma işleminin süresi arttıkça zeytinyağının toplam fenol içeriğinin azaldığı gözlenmiştir. Sterol ve yağ asitleri kompozisyonunda değişiklik görülmemiştir (Di Giovacchino ve diğ., 2002).

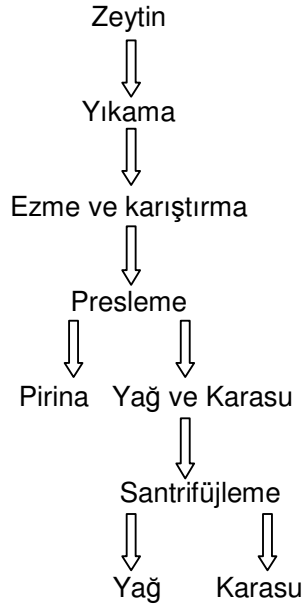
2.6.6 Sıvı ve katı fazın ayrılması

Zeytinyağı zeytin hamurundan mekaniksel işlemlerle elde edilir. Kimyasal işlem görmeden, fiziksel ve mekaniksel işlemlerle üretilen tek bitkisel yağ zeytinyağıdır. Zeytin hamurunda sıvı fazı katı fazdan ayırmak için presleme, santrifüj ve perklorasyon metotlarından yararlanılmaktadır (Di Giovacchino ve diğ., 2002).

2.6.6.1 Presleme

En eski metot olan presleme günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeytin hamurundaki sıvı faz basınç altında katı fazdan ayrılmaktadır. Günümüzde hidrolik presler kullanılmaktadır. Sıvı fazın hamurdan ayrılması için hamura uygulanması gereken basınç 150-200 bardır. Basınç 200 barın üzerine çıkınca yağla birlikte gelmesi istenmeyen bileşenler gelmekte ve yağın asitliği artmaktadır. Zeytin hamuruna uygulanan basıncın etkisiyle yağ-su karışımının katı fazdan ayrılması filtreleme ile meydana gelmektedir. Düşük yatırım maliyeti, basit makine donanımı,

düşük enerji gereksinimi, prinada kalan nem miktarının düşüklüğü ve karasuda kalan yağ miktarının az olması presleme sisteminin avantajlarıdır. Ancak makine donanımının kapladığı yerin fazla, işçilik giderlerinin yüksek, ortamın yağın bozulması için uygun, işlemin kesikli olması sistemin dezavantajlarıdır (Göğüş ve Yıldırım, 2009). Sulu sistem (hidrolik pres) ile zeytinyağı üretimi akış şeması Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5 : Sulu sistem ile zeytinyağı üretimi akış şeması (Boskou, 2006).

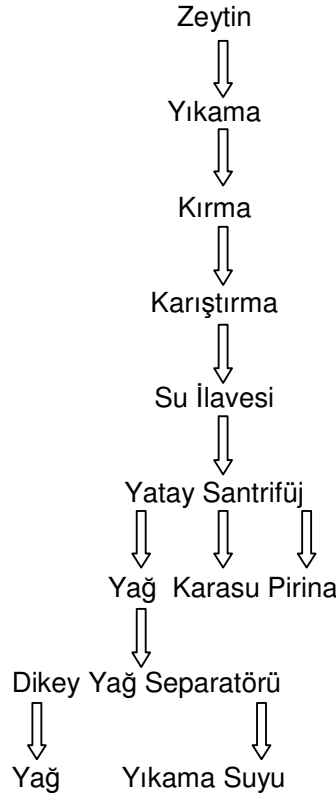
2.6.6.2 Perklorasyon

Perklorasyon da eski metotlardan biridir. Sıvıların fiziksel özelliklerindeki farklılıklara bağlı olarak temasta oldukları yüzeye yapışma özellikleri farklılık göstermektedir.

Hamurdaki sıvı fazların yüzey gerilimleri farklı olduğundan çelik plaka zeytin hamuruna daldırıldığında plaka hamurdaki yağ ile kaplanmaktadır. Yağın çelik plakaya yapışmasından yararlanıldığından küçük damlaların birleşmesiyle daha büyük yağ damlaları elde edilmekte ve sistem verimi artmaktadır. Fakat perklorasyon sistemi diğer sistemlerle karşılaştırıldığında sistem kapasitesi ve verimi düşüktür. Sistemin avantajı işçilik maliyeti ve enerji ihtiyacının düşük olmasıdır. Ancak zeytin hamurundaki yağın tamamı alınamamaktadır (Göğüş ve Yıldırım, 2009).

2.6.6.3. Santrifüjleme

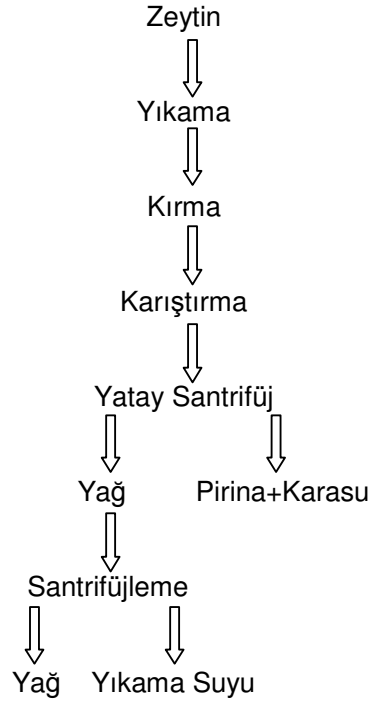
Zeytin hamuruna santrifüj kuvveti uygulanan santrifüjleme metodu, sıvı ve katı fazların özgül ağırlıklarının farklı olması prensibine dayanır (Di Giovacchino ve diğ., 2002). Hamuru oluşturan su, yağ ve katı maddeler yoğunluk farkına göre ayrılmaktadır. Fazlar arasında yoğunluk farkı arttıkça ayırma işlemi kolaylaşmaktadır. İlk geliştirilen üç fazlı santrifüjlerde, hamur su ile karıştırılarak yumuşatıldıktan sonra santrifüje verilmektedir. Üç fazlı sistemde, karasu ve yağ fazları birbirinden tam olarak ayırlamadığından günümüzde az kullanılmaktadır. Hamuru sıvı ve katı faz olmak üzere iki faza ayıran iki fazlı sistemler geliştirilmiştir (Kayahan ve Tekin, 2006). Şekil 2.6a'da üç fazlı santrifüjleme sistemi ile zeytinyağı üretim akış şeması ve Şekil 2.6b'de iki fazlı santrifüjleme sistemi ile zeytinyağı üretim akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.6a : Üç fazlı santrifüjleme ile zeytinyağı üretimi akış şeması (Boskou, 2006).

Yağ eldesinde kullanılan sistemin kalite parametreleri üzerine önemli bir derecede etkisi gözlenmemiştir. Zeytinyağının fenolik madde içeriğinin yağ eldesi için kullanılan sistemden etkilendiği tespit edilmiştir. Üç fazlı santrifüj kullanıldığında, zeytin hamurunu seyreltmek için su ilave edilmesi, yağ fazındaki fenolik madde

miktarının seyrelmesine neden olmaktadır. Presleme ve perklorasyon sistemlerinde su ilave edilmemektedir (Di Giovacchino ve diğ., 2002).



Şekil 2.6b : İki fazlı santrifüjleme ile zeytinyağı üretimi akış şeması (Boskou, 2006).

2.7 Zeytinyağı Kalitesini Etkileyen Faktörler

Tek çeşit (monovarietal) zeytinyağının duysal ve kimyasal özelliklerini etkileyen faktörler; çevresel (iklim ve toprak), agronomik (gübreleme ve sulama), işleme (hasat ve olgunluk) ve teknolojik (hasat sonrası depolama ve ekstraksiyon) faktörler olmak üzere 4 grup altında toplanabilir. Faktörlerin çeşitliliği ve faktörler arası etkileşim, zeytinyağının kimyasal karakterizasyonu güçleştirmektedir. Çok sayıda değişken (kimyasal veya duysal) analiz edilmeli ve analiz verilerine istatistiksel analiz teknikleri uygulanmalıdır. Yağ asitleri kompozisyonu zeytinyağı ile ilgili temel bir bilgi vermekle birlikte, kimyasal özellikleri birbirine yakın zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarını karakterize etmek için yeterli değildir (Aparicio ve Luna, 2002).

2.7.1 Çevresel faktörler

Zeytin ağacı 30-45 enlem dereceleri arasında, kışları yumuşak ve yağışlı, yazları kurak, baharları serin ve yağışlı olan iklim kuşaklarında yetişmektedir. Zeytin ağacı için yıllık ortalama sıcaklık 15-20 °C ve yıllık toplam yağış miktarının 500-1200 mm olması gerekmektedir (Kayahan ve Tekin, 2006).

2.7.2 Agronomik faktörler

Sulama ve gübreleme, zeytinyağı kalitesini etkileyen en önemli agronomik faktörlerdir. Sulamadan etkilenen en önemli bileşen fenolik bileşenlerdir. Zeytin meyvesinde fenolik madde sentezinde yer alan L-fenilalanin amino liyaz enziminin aktivitesi zeytin meyvesindeki su miktarındaki değişimlerden etkilenmektedir (Artojo ve diğ., 2006). Zeytinyağının fenolik ve aroma bileşenleri üzerine sulamanın etkisinin incelendiği çalışmada, sulama ile zeytinyağının fenolik ve aroma profilinde değişimler meydana geldiği belirlenmiştir. Sulamadan en çok etkilenen bileşenlerin fenolik bileşenlerden sekoroid türevleri ve aroma bileşenlerinden E-2-hekzenal, Z-3-hekzenol ve hekzanol olduğu belirlenmiştir. Sulama ile sekoroid türevlerinin miktarının azaldığı ve E-2-hekzenal, Z-3-hekzenol ve hekzanol miktarının arttığı tespit edilmiştir (Gomez-Rico ve diğ., 2006). Bir başka çalışmada ise sulama miktarı arttıkça, toplam fenolik madde miktarının azaldığı ve yağ asitleri kompozisyonunun sulamadan etkilenmediği bildirilmiştir (Patumi ve diğ., 2002).

Zeytin ağacının verimini artıran en önemli besin maddesi azottur. Gübrelemenin zeytinyağı kalitesi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda, zeytin ağacına ihtiyaç duyduğu azot miktarından fazla miktarlarda azot uygulandığında fenolik madde miktarının azaldığı, tokoferol madde miktarının arttığı, yağ asitleri kompozisyonu ve pigment miktarında değişme olmadığı bildirilmiştir (Fernandez-Escobar ve diğ., 2006; Moreles-Sillero ve diğ., 2007).

2.7.3 İşleme

Zeytin meyvesinin hasat sırasındaki olgunluk derecesi zeytinyağı kalitesini etkileyen faktörlerden biridir. Meyvenin olgunlaşması esnasında genetiksel (zeytin çeşidi) ve çevresel (iklim ve toprak) faktörlere bağlı kimyasal ve fiziksel değişiklikler meydana gelmektedir. Hasat zamanı, yağ kalitesi ve yağ verimini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Optimum hasat zamanında hasat edilmeyen zeytinlerden elde edilen yağların kalitesi düşük olmaktadır. Erken hasat edilen zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının fenolik madde içeriği yüksek olduğundan acılıkları yüksektir. Geç hasat edilen zeytinler bozulmaya karşı hassas olduğundan yağ kaliteleri düşmektedir. Zeytin meyvesinin olgunlaşması birkaç ay sürmektedir (Manai ve diğ., 2007).

Zeytin meyvesinin olgunluk derecesi arttıkça, antioksidan madde içeriğinin azaldığı rapor edilmiştir. Rotondi ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada olgunlaşma indeksi ile toplam fenolik madde içeriği arasında negatif korelasyon (-0,88) bulunmuştur. Tokoferol içeriğinde de olgunlaşma indeksi arttıkça azalma

gözlenmiştir (Beltran, 2005). Zeytin meyvesinin olgunlaşması sırasında, tekli doymamış yağ asitlerinin/çoklu doymamış yağ asitlerine oranının azaldığı belirlenmiştir (Gutierrez ve diğ., 1999).

2.7.4 Teknolojik faktörler

Zeytinden yağ elde edilmesinde kullanılan sistemlerin zeytinyağı kalitesi üzerine etkileri bulunduğu bilinmektedir. Özellikle sıvı ve katı fazın ayrılmasında kullanılan sistemin zeytinyağı bileşimi üzerine etkisi bulunmaktadır.

Presleme ve santrifüj metodu ile elde edilen Cornicabra tipi zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonları arasında farklılıklar bulunduğu belirlenmiştir. Yağ eldesinde kullanılan sistemin özellikle antioksidan madde içeriği ve oksidatif stabilite üzerine etkili olduğu bildirilmiştir. α -tokoferol ve toplam fenolik madde miktarının; iki fazlı santrifüj sistemi ile elde edilen zeytinyağında (178 mg/kg; 160 mg/kg), üç fazlı santrifüj (160 mg/kg; 142 mg/kg) ve presleme (134 mg/kg; 100 mg/kg) sistemi ile elde edilen zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yağ asitleri ve sterol kompozisyonlarının sıvı ve katı fazı ayırmada kullanılan sistemden çok az etkilendiği bildirilmiştir. Yağ asitlerinden palmitik, palmitoleik ve linoleik asit miktarları ve sterollerden stigmasterol, β -sitosterol ve $\Delta 5$ -avenasterol miktarları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu rapor edilmiştir. Zeytinyağlarının kalite parametreleri arasında fark görülmemiştir (Salvador ve diğ., 2003).

İki farklı santrifüj sistemiyle (iki fazlı ve üç fazlı santrifüj) elde edilen sızma zeytinyağlarının α -tokoferol ve β -karoten içerikleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemsiz bulunurken toplam fenolik madde içerikleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli bulunduğu bildirilmiştir (Gimeno ve diğ., 2002). Üç fazlı santrifüj sisteminde zeytin hamuruna santrifüj öncesi ılık su ilave edilmesiyle zeytin hamurunun seyreilmesiyle doğal antioksidan içeriğinde azalmalar meydana gelmektedir. Su ve yağ fazında çözünen fenolik maddelerin dağılma katsayıları ve ekstraksiyon sıcaklığına bağlı olarak, su ilavesi ile yağdaki polar fenolik madde miktarının azaldığı rapor edilmiştir (Salvador ve diğ., 1998). Yağ asitleri kompozisyonu arasında sıvı ve katı fazın ayrılmasında kullanılan sisteme bağlı olarak değişimler görülmediği bildirilmiştir (Gimeno ve diğ., 2002).

Klasik sistem (presleme), 2-fazlı santrifüj ve 3-fazlı santrifüj sistemlerle ekstrakte edilen sızma zeytinyağlarının kampesterol, stigmasterol, β -sitosterol ve $\Delta 5$ -avenasterol yüzdeleri arasında farklılıklar bulunduğu rapor edilmiştir. Kampesterol/stigmasterol oranı santrifüjlü sistemler ile elde edilen zeytinyağlarında

daha yüksek iken β -sitosterol ve stigmasterol yüzdesinin ise klasik sistemle elde edilen zeytinyağlarında yüksek olduğu belirlenmiştir (Koutsaftakis ve diğ., 1999).

Hamur yoğurma sıcaklığı zeytinyağı bileşimini etkileyen faktörlerden birisidir. Stigmasterol ve $\Delta 5$ -avenasterol, yoğurma sıcaklığından etkilenen başlıca sterollerdir. Stigmasterol yüzdesi yoğurma sıcaklığı 30 °C olan sistemde ve $\Delta 5$ -avenasterol yüzdesi yoğurma sıcaklığı 45 °C olan sistemde yüksek bulunmuştur. Kampesterol/stigmasterol oranı 30° C olan sistemde yüksek bulunması, düşük sıcaklıkta elde edilen zeytinyağlarının kalitesinin daha iyi olduğunu gösterir niteliktedir (Koutsaftakis ve diğ., 1999).

2.8 Otantisite ve Coğrafi İşaretleme

Otantisite taşıyış, yanlış etiketleme, yanıltıcı coğrafi orijin veya varyete bildirme ve karakterizasyon gibi birçok alanı kapsayan geniş bir kavramdır. Zeytinyağı otantisitesi, gerek ticari ve gerekse sağlık açısından önem arz eden bir konudur. Günümüzde tüketicilerin büyük bir kısmı sağlık yararı nedeniyle zeytinyağını tercih etmektedir. Zeytinyağının diğer bitkisel yağlarla taşıyış çok yaygındır. Tüketicileri ve üreticileri haksız rekabetten korumak için zeytinyağı ihracatçısı ülkelerde daha sıkı kontrollere ve yönetmeliklere ihtiyaç duyulmaktadır (Aparicio, 2000).

Otantisite coğrafi orijine bağlı olduğu için son yıllarda besinsel açıdan değerli gıda maddelerinin coğrafi orijinlerinin sertifikasyonu önem kazanmıştır (Casio ve diğ., 2006). Tüketicileri korumak ve ürün orijini etiketlerinde belirterek rekabet gücünü artırmak isteyen üretici ve sanayiciler arasında düzeni sağlayarak, haksız rekabeti önlemek amacıyla Avrupa Birliği, 1992 yılında 2081/1992 sayılı “Tarımsal Ürünler ve Gıda Maddelerinin Orijin Belgesi ve Coğrafi İşaretlerinin Korunması” Tüzüğünü yayınlamıştır. 2006 yılında 510/2006 sayılı yeni tüzük yürürlüğe girmiştir. PDO (protected designation of origin/koruma altına alınmış orijin işareti) ve PGI (protected geographical indication/koruma altına alınmış coğrafi işaret) olmak üzere koruma altına alınmış 2 tane coğrafi işaret bulunmaktadır. Üretim tekniği açıkça belirtilmiş, belli bir gıda maddesi veya tarımsal ürünün belli bir coğrafi alanda üretilmiş, işlenmiş ve hazırlanmış olduğunu gösteren işarete PDO; söz konusu ürünün üretim, işleme ve hazırlanış aşamalarından en az birinin belirtilen coğrafi alanda yapılmış olduğunu gösteren işaret ise PGI olarak isimlendirilmektedir (EC, 2006). AB ülkelerinde zeytinyağı sektörünün coğrafi işaretleme konusuna ilgisi oldukça fazladır. İtalya’da 37 adet ürün PDO ve 1 ürün PGI, İspanya’da 19 adet ürün PDO, Yunanistan’da 15

ürün PDO ve 11 ürün PGI, Fransa'da 7 adet ürün PDO ve Portekiz'de 5 ürün PDO sertifikası almıştır (EC, 2009).

Ülkemizde 1995 yılında "Coğrafi İşaretlerin Korunması" Hakkında 555 Sayılı Kanun Hükmünde Kararname yayınlanmıştır. Bu kanun ile coğrafi işaretler menşe (designation of origin) ve mahreç işareti (geographical origin) olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Zeytinyağı sektöründe menşe işareti almış 3 adet ürün bulunmaktadır. Güney Ege bölgesi ve Edremit Körfez bölgesi zeytinyağları için menşe işareti TARİŞ tarafından ve Ayvalık zeytinyağları için ise menşe işareti Ayvalık Ticaret Borsası tarafından alınmıştır. Avrupa Birliği tarafından coğrafi işaret koruması alınabilmesi için ulusal bazda sertifika alındıktan sonra Avrupa Birliğine başvuru yapılabilmektedir (TPE, 2009). Ülkemizde, Avrupa Birliği tarafından coğrafi işaret koruması almış veya almak için başvuru yapılmış ürün bulunmamaktadır (EC, 2009).

2.9 Zeytinyağı Karakterizasyonu

Zeytin çeşidi ve zeytin ağacının yetiştiği coğrafi bölgeye göre zeytinyağlarının karakterizasyonu günümüzdeki önemli problemlerden birisidir (D'Imperio ve diğ., 2007). Zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonu ile zeytin çeşidi ve coğrafi orijin arasındaki bağlantıyı belirlemek için yapılan çalışmalarda, kimyasal parametre verilerine kemometrik teknikler uygulanarak zeytinyağları sınıflandırılmaya çalışılmıştır. Genelde zeytinyağının kimyasal bileşenleri kromatografik metotlarla belirlenerek zeytinyağları karakterize edilmeye çalışılmıştır. Son yıllarda farklı teknikler (NMR ve elektronik burun) de zeytinyağı karakterizasyonunda kullanılmaya başlanmıştır (Diaz ve diğ., 2005).

2.9.1 Kemometrik Analizler

Zeytinyağının coğrafi orijine ve zeytin çeşidine göre sınıflandırılabilmesi için kemometrik tekniklerden yararlanılmaktadır. Kemometrik teknikler, kimyasal verileri kullanarak yorum yapmaya yarayan istatistiksel tekniklerdir. Vektör ve matrislerden yararlanılarak analiz verilerinin grafiksel olarak gösterimi ile analiz verilerinin yorumlanmasını sağlanmaktadır (Diaz ve diğ., 2005). Kimyasal analiz sonucu elde edilen verilerin, istatistiksel ve matematiksel metotlar yardımıyla analizi ile zeytinyağlarının zeytin çeşidi ve coğrafi orijine göre karakterizasyonu ve sınıflandırılması mümkün olmaktadır. Temel bileşen analizi, ayırma analizleri ve kümeleme analizleri zeytinyağlarını sınıflandırmada en yaygın kullanılan istatistiksel tekniklerdir (Dıraman ve diğ., 2007).

2.9.1.1 Temel bileşen analizi

Temel bileşen analizi bir değişkenler setinin varyans yapısını bu değişkenlerin doğrusal bileşenleri ile açıklayıp yorumlanmasını sağlayan çok değişkenli bir istatistiksel metottur. Temel bileşen analizinde, birbiri arasında korelasyon yapısı bulunan (p) adet değişken, birbiri arasında korelasyon bulunmayan doğrusal ve ortogonal (k) adet değişkene dönüştürülür (Özdamar, 2004).

Bir veri setine temel bileşen analizi uygulanabilmesi için veri setinin değişkenleri arasında ilişki bulunmalıdır. Bir değişken setinin verileri arasında ilişki bulunup bulunmadığı incelemek için küresellik testi uygulanır. Küresellik testi sonucunda değişkenler arasında ilişki önemli bulunursa veri setine temel bileşen analizi uygulanabilir (Saraçlı ve diğ., 2004).

Veri setini temsil eden temel bileşen sayısı seçilirken uygulanan çeşitli kriterler vardır. Özdeğer sayısı 1'den büyük olan temel bileşenleri seçmek en yaygın uygulamadır. Toplam varyansın % 67'sini açıklayan temel bileşen sayısı seçmek bir diğer uygulamadır. Temel bileşen sayısı seçilirken yamaç eğimi testinden de yararlanabilir. Yamaç eğimi grafiğinde, özdeğerler büyüklük sırasına göre bir grafiğe yerleştirilir. Eğimin sabitleştiği noktaya kadar olan temel bileşen sayısı seçilir (Özdamar, 2004).

Temel bileşenler kovaryans veya korelasyon matrisinden hesaplanabilir. Veri setinde yer alan değişkenlerin ölçü birimleri ve değişim aralıkları farklı ise korelasyon matrisi kullanılmalıdır (Özdamar, 2004).

Temel bileşenler seçildikten sonra temel bileşenler yorumlanmalıdır. Temel bileşenler yorumlanırken bağımlı değişkenlerin birbiriyle ve bileşenlerle ilişkileri tanımlanır. Negatif veya pozitif olarak bir boyuta yerleştirilen tanımlayıcılar bu boyutu tanımlamada kullanılırlar. Temel bileşenin yapısını açıklanmasında sadece ağırlıklı olarak yerleştirilmiş tanımlayıcıların kullanılması tavsiye edilmektedir (Lawless ve Heymann, 1998).

2.9.1.2 Ayırma analizi

Ayırma analizi, bir veri setindeki değişkenlerin iki veya daha fazla gruplara ayrılmasını, birimlerin gerçek gruplarına atanmalarını ve gruplar arasındaki farklılıkları incelemeyi sağlayan çok değişkenli bir istatistiksel metottur. Ayırma analizi ile grup ortalama vektörlerini birbirinden ayıran fonksiyonlar geliştirilerek ortak özelliklere sahip grupların birbirinden ayrılması sağlanmaktadır (Özdamar, 2003).

Doğrusal ve karesel olmak üzere ayırma analizleri iki gruba ayrılır. Doğrusal ayırma analizi kovaryans matrislerinin homojen olan gruplara uygulanır. Kovaryans matrisleri homojen değil ise karesel ayırma analizi uygulanmaktadır (Özdamar, 2003).

2.9.2. Dünyada durum

Yunanistan'ın Floria, Kakopetros, Falasarna ve Chrysopigi bölgelerinden, 2 hasat sezonunda toplanan sızma zeytinyağı örneklerinin (n : 105) yağ asitleri kompozisyonu verilerine ayırma analizi uygulanarak coğrafi orijine göre zeytinyağları sınıflandırılmaya çalışılmıştır. Yüksek rakımlı (Kakopetros ve Floria) ve alçak rakımlı bölgelerin (Chrysopigi ve Falasarna) birbirinden ayrıldığı, alçak rakımlı bölgelerin iki ayrı grup oluşturduğu ve yüksek rakımlı bölgelerin ise tek grup oluşturduğu bildirilmiştir (Stefanoudaki ve diğ., 1999).

Avrupa Birliği projesi kapsamında, İtalya'nın Coratina, İspanya'nın Picual ve Yunanistan'ın Koroneiki tipi zeytinyağlarının duyu ve kimyasal özelliklerinin (yağ asitleri, sterol ve toplam fenol) analizi sonucu bulunan verilere, ayırma ve kümeleme analizi uygulanarak zeytinyağları karakterize edilmiştir. Palmitoleik asit, linoleik asit, behenik asit, kampesterol, β -sitosterol, 3-4-DHPEA-EDA ve rancimat verilerine ayırma analizi uygulandığında, Coratina, Picual ve Koroneiki tipi zeytinyağlarının doğru sınıflara atanma oranı % 100 olarak bulunmuştur (Stefanoudaki ve diğ., 2000).

İtalya'nın Calabria bölgesine ait 3 farklı zeytin çeşidinden elde edilen zeytinyağlarının yağ asitleri kompozisyonu verilerine temel bileşen analizi ve SIMCA (soft independent modelling of class analogies) uygulanmıştır. Carolea, Cassanese ve Dolce di Rossano tipi zeytinyağlarının SIMCA metodu ile sınıflara ayrımı (% 60-94 tahmin oranı) gerçekleştirilmiştir (Lanteri ve diğ., 2002).

Boggia ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, İtalya'nın coğrafi orijin sertifikası bulunan Riviera Liguria bölgesinin zeytinyağlarını sınıflandırmak için kalite parametreleri, yağ asitleri ve sterol kompozisyonu, tokoferol ve polar bileşenlerinin analiz sonucu elde edilen verilere aşamalı ayırma analizi uygulanmıştır. Zeytinyağlarını birbirinden ayırmada önemli derecede etkisi bulunan parametrelere doğrusal ayırma analizi uygulanmıştır. Üç bölgeye ayrılan Liguria bölgesinin ait zeytinyağlarının doğru gruplara atanma oranı 1. bölge için % 97,6; 2. bölge için % 78,5 ve 3. bölge için % 94 olarak bulunmuştur.

İtalya'nın Gulf of Trieste ve Lake Garda bölgelerine ait zeytinyağlarının, uçucu bileşen verilerine ayırma analizi uygulanarak zeytinyağlarının coğrafi orijine göre doğru sınıflandırılma oranının % 100 olarak bulunduğu rapor edilmiştir (Vichi ve diğ., 2003).

İtalya'nın Dritta, Tortiglione, Leccino ve Gentile tipi zeytinyağlarının pigment kompozisyonu verilerine temel bileşen analizi uygulandığında 3 grubun meydana geldiği gözlenmiştir (Cichelli ve diğ., 2004).

Fransa'da 5 farklı bölgeden (Nyons, Vallee des Baux, Aix-en-Provence, Haute Provence ve Nice) temin edilen zeytinyağlarını bölgelere göre sınıflara ayırmak için yağ asitleri ve TAG kompozisyonu verilerinden yararlanılmıştır. Yağ asidi ve TAG kompozisyonu verilerine doğrusal ayırma analizi uygulanmıştır. OOO, LOO, POO, PoOO, LOL, tekli doymamış yağ asitleri toplamı, oleik asit, palmitik asit, stearik parametrelerinin ayırma gücü en yüksek olan parametreler olduğu tespit edilmiştir. Doğrusal ayırma analizi ile 5 bölge 4 grup altında toplanmıştır. Üç bölge (Nyons, Nice ve Haute-Provence) üç ayrı grup oluştururken iki bölgenin (Aix-en-Provence ve Valle des Baux) tek grup oluşturduğu belirlenmiştir (Ollivier ve diğ., 2006).

Luna ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada farklı ülkelere ait zeytin çeşitlerinden elde edilmiş 39 tip zeytinyağının aroma bileşenleri verilerine kümeleme analizi uygulandığında 4 ana grup belirlenmiştir. İspanya'nın Arbequina, Manzanilla, Manzanillo Cordobes, Morruda, Negro, Nevado, İtalya'nın Coratina, Cima di Bitonto, Frantoio, Moraiolo, Santa Caterina, Yunanistan'ın Mostoides, Nisjot, Konservalia, Mısır'ın Chemlal of Kabylie tipi zeytinlerinden elde edilen zeytinyağlarının, yüksek düzeyde E-2-hekzenal, orta düzeyde alkol ve ester ve düşük düzeyde hekzenal içeriği ile 1. grubu; İtalya'nın Leccino ve Ogghiaredda, İspanya'nın Lechin, Yunanistan'ın Megaritiki zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının, yüksek düzeyde E-2-hekzenal, düşük düzeyde alkol ve yüksek düzeyde ester içeriği ile 2. grubu; İspanya'nın Cornicabra, Empeltre, Hojiblanca, Imperial, Picual, Türkiye'nin Memecik, Fas'ın Picholine Marocaine ve Suriye'nin Sourani tipi zeytinlerinden elde edilen zeytinyağlarının, yüksek düzeyde hekzenol, Z-3-hekzenol, düşük düzeyde E-2-hekzenal ve ester içeriği ile 3. grubu; Yunanistan'ın Adramytini, Koroneiki, Tsounati, İspanya'nın Canivano, Chorro, Nevadillo, Picudo, Redondilla, Verdial de Huevar, Suriye'nin Chami ve Zaiti ve Tunus'un Chetoui tipi zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının, yüksek düzeyde E-2-hekzenal ve hekzenal, orta düzeyde alkol ve düşük düzeyde ester ile 4. grubu oluşturduğu belirlenmiştir.

İtalya'nın Sicilya bölgesinde 22 farklı zeytin çeşidinden elde edilmiş zeytinyağlarının yağ asidi kompozisyonu analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu elde edilen verilere temel bileşen analizi uygulanarak, zeytinyağları arasındaki farklılıklara zeytin çeşidinin etkisi incelenmiştir. Temel bileşen skor grafiği üzerinde, 22 tip zeytinyağının 3 grup (A, B ve C) oluşturduğu gözlenmiştir. A grubu zeytinyağlarının başlıca Ogliarola messinese, B grubu zeytinyağlarının başlıca Cerasuola ve C grubu zeytinyağlarını ise Minuta, Biancolla, Tonda Iblea ve Santagatese zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının oluşturduğu tespit edilmiştir. Diğer 16 çeşit zeytinden elde edilen zeytinyağları temel bileşen skor grafiği üzerinde dağılımı heterojen olduğundan, homojen dağılımın gözlemlendiği 6 çeşit üzerinde analizlere devam edilmiştir. ANOVA analizi sonuçları palmitik asit, palmitoleik, oleik ve linoleik asit parametrelerinin 6 tip zeytinyağını birbirine ayırmada en etkili parametreler olduğu belirlenmiştir (D'Imperio ve diğ., 2007).

2.9.3 Ülkemizde durum

Literatürde, Türk zeytinyağlarının karakterizasyonu üzerine yapılan çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. İlk çalışma Zeytincilik Araştırma Enstitüsü tarafından 1968-1975 yıllarında yapılmış ve önemli zeytin çeşitlerinin (Ayvalık, Çakır, Erkence, Memecik, Memeli, Gemlik, Halhalı, Karamani, Kilis Yağlık, Nizip Yağlık) yağ asitleri kompozisyonu analiz edilmiştir. Bu çalışmada analiz sonuçlarına kemometrik analiz teknikleri uygulanmadan, klasik istatistiksel teknikler yardımıyla ortalama değerler ve değişim aralıkları hesaplanarak, Kodeks Alimentarius'daki değerler ile karşılaştırılmıştır (Dıraman, 2006).

"Türk Zeytinyağlarının Bölgesel Karakterizasyonu" projesinde Ayvalık, Memecik ve Gemlik gibi önemli zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının yağ asitleri ve sterol kompozisyonları incelenmiştir. Analiz sonucu elde edilen veriler, Türk Gıda Kodeksi'nde yer alan değerler ile karşılaştırılmış ve kemometrik teknikler kullanılarak bir değerlendirme yapılmamıştır (Gümüşkesen ve diğ., 2003)

Ulusal Zeytin Gen Bankasındaki önemli yerli (Memecik, Uslu, Domat, Ayvalık, Çelebi, Memeli, Erkence, Gemlik, Çakır, İzmir Sofralık, Çekişte ve Çilli) ve yabancı (Picholine, Arbequina, Leccio, Frontoio, Hojiblanca, Manzanilla, Meski, Bedrani, Saurani) zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının yağ asitleri kompozisyonu ve squalene düzeyleri belirlenmiştir. Yağ asitleri ve squalen analizi sonucu elde edilen verilere, kemometrik tekniklerden temel bileşen ve kümeleme analizi uygulanarak zeytinyağları tanımlanmaya ve sınıflandırılmaya çalışılmıştır. Kümeleme analizi ile zeytinyağlarının 5 alt gruba ayrıldığı gözlenmiştir. Temel

bileşen ve kümeleme analiz sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi ile zeytinyağları yağ asitlerine göre karakterize edilmeye çalışılmıştır. Ülkemizin ekonomik açıdan önem taşıyan Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının yabancı çeşitlerden Picholine, Saurani, Badrani ve Meski ile aynı grupta yer aldığı ve oleik asit, linoleik asit ve squalene ile karakterize olduğu belirlenmiştir (Dıraman ve diğ., 2007).

İzmir ilinde üretilen naturel zeytinyağlarından 2 hasat sezonunda alınan örneklerin yağ asitleri kompozisyonları analiz edilmiş ve analiz sonucu bulunan verilere temel bileşen ve ayırma analizi uygulanarak zeytinyağları sınıflandırılmaya çalışılmıştır. Üç grup (işletmeler, İzmir yarımadası, markalı firmalar) altında toplanan örneklerin ayırma analizi ile doğru sınıflara atanma oranının % 84,4-85,7 olarak bulunduğu rapor edilmiştir (Dıraman ve diğ., 2008).

2.10 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Bitkisel yağların kalite, yapı ve coğrafi orijinin belirlenmesinde, kalorimetrisinin kullanılmasıyla güvenilir bilgiler elde edilebileceği birçok araştırmacı tarafından önerilmiştir. DSC genelde sıcaklığa karşı termo-oksidatif prosesi izlemek için kullanılmaktadır. Fazlar arası geçiş (sıvı-katı, katı-sıvı) molekülün kompozisyonundan etkilenmektedir. Dolayısıyla erime ve kristalizasyon prosesleri yağ kalitesi, yapısı ve orijin hakkında bilgi verebilmektedir. Bitkisel yağların (kakao ve fındık) kalorimetri ile parmak izi veri bankası oluşturulmaya çalışılmıştır. Günümüzde ısıtma ve soğutma hızının erime ve kristalizasyon termogramları üzerine etkisi araştırılmaktadır. Kalorimetrik metotların kalite kontrolde kullanımı görüşülmeye başlanmıştır(Anguili ve diğ., 2006; Ferrari ve diğ., 2007).

Kalorimetrik metotların hassaslığı katı TAG polifomları yanı sıra yağın organoleptik özelliklerini etkileyen minor komponentlere bağlıdır. Çok sayıda minor komponent, kristallerin çekirdekleşme prosesi ile etkileşime girerek erime ve katılma termogramlarını etkilemektedir. Bu nedenle i) ticari hile ii) coğrafi orijin iii)depolama özellikleri belirlenmesinde erime ve kristalizasyon termogramlarından yararlanılabilir (Ferrari ve diğ., 2007).

DSC kristalizasyon ve erime grafikleri sıcaklık ve entalpi değerleri ile yenilebilir yağların kalitesi ve stabilitesi arasında ilişki bulunabilmektedir. Oksidasyon ile ilgili verdiği bilgilerden yararlanılarak depolama koşullarının iyileştirilmesi mümkün olabilmektedir (Anguili ve diğ., 2006).

Her yağın kendine has yağ asidi ve TAG profili vardır. Yağ çeşidine göre yağ asidi ve TAG değiştiğinden, tahşişin tespitinde yağ asidi ve TAG profilinden

yararlanılabilir. Yağ asitleri kompozisyonundaki varyasyonlar zincir uzunluğu ve doymamışlık ile ilişkilidir. Termal profillerdeki değişimler, TAG profilindeki değişimlerden etkilenmektedir. Yağların depolanma esnasında meydana gelen sıcaklık değişimleri, erime eğrisini (yağların poliformlar oluşturmuş olması) etkilemektedir. Bu yüzden erime profillerini yorumlamak zordur. Endotermik piklerden ayrılmayan omuzlar vardır. Çünkü yağların poliformizmi sonucu olarak TAG kompleks yapıya sahiptir. DSC bitkisel yağların kimyasal kompozisyonu ile ilgili direkt bir bilgi vermemekle birlikte faz geçişleri arasında meydana gelen termodinamik değişiklikler yararlı bilgiler vermektedir. Bu termodinamik özellikler kimyasal kompozisyona hassastır. Kalitatif ve kantitatif değerlendirmelerde kullanabilir. DSC kullanımında termal eğrinin ısıtma hızına bağlı olması sınırlayıcı bir özelliktir (Tan ve Man, 2000).

Erime grafiklerindeki pik sayısı, pik geçiş sıcaklığı ve pikin şekli ısıtma hızına bağlıdır. Belirli sıcaklıklarda 2 veya 3 farklı triağılglicerolün birlikte erimesiyle geniş endotermik pikler elde edilmektedir. Doymuş triağılglicerollerin erime noktası doymamış triağılglicerollere göre yüksektir. Erime sırasında ısıya dayanıklı TAG tekrar poliformlar meydana getirmektedir. Erime prosesi esnasında 1'den fazla endotermik pik ve omuzlar görülmesi triağılglicerollerin erime noktaları arasındaki farklılıkla ve poliformizm ile açıklanabilir (Tan ve Man, 2002).

Bitkisel yağlar farklı poliformlarda (α , β , β') kristalize olabilir. α -formunun kristallenmesi β' formuna göre daha hızlı iken β' formu β formuna göre daha hızlı kristalize olmaktadır. Soğutma hızlı olursa küçük, şekilsiz ve yumuşak kristaller meydana gelmektedir. Soğutma eğrileri TAG bağlı olarak farklı ekzotermik bölgelere ayrılmaktadır. Sıvı yağ soğutulduğunda ilk önce erime noktası yüksek olan komponent kristalize olur. Yağ örnekleri çoklu ekzotermik göstermektedir. Ekzotermiklerin pozisyonu ve şiddeti soğutma hızına bağlıdır. Soğutma hızı arttıkça daha düşük sıcaklıklarda kristallenme meydana gelmektedir. Soğutma hızı azaltıldığında, ekzotermik pikin sıcaklığı artmakta ve yan yana iki pik arasındaki fark azalmaktadır. Soğutma hızı az olunca, TAG birbiriyle daha fazla etkileşime girerek tek ekzotermik meydana gelmektedir (Man ve Tan, 2002)

2.10.1 DSC ile zeytinyağı karakterizasyonu

Çeşitli bitkisel yağların termal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, kristalizasyon prosesi sırasında meydana gelen ekzotermik pik sayısı ve erime prosesi sırasında meydana gelen endotermik pik sayısının yağdan yağa farklılık gösterdiği gözlenmiştir. Piklerin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları hesaplanarak aralarında fark

olup olmadığı incelenmiştir. Kristalizasyon başlangıç ve erime bitiş sıcaklıkları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir. DSC'nin bitkisel yağların kimyasal kompozisyonu ile ilgili direkt bir bilgi vermediği, ancak faz geçişleri arasında meydana gelen termodinamik değişiklikler ile ilgili yararlı bilgiler verdiği belirlenmiştir. Bu termodinamik özellikler kimyasal kompozisyona hassas olduğundan, kalitatif ve kantitatif değerlendirmelerde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı ve erimenin sona erdiği sıcaklığının, yağ tipini tanımlamada kullanılabileceği önerilmiştir (Tan ve Man, 2000).

Marquez ve Maza (2003) tarafından İspanyol sızma zeytinyağlarının termal özellikleri ile kompozisyonları arasındaki ilişki incelenmiştir. İncelenen zeytinyağlardan, 3 tanesinde 2 tane endotermik pik ve 3 tanesinde ise bitiş noktasında omuz olan 1 tane endotermik pik olduğu gözlenmiştir. Doymamış yağ asit yüzdesi daha fazla olan Picual tipi zeytinyağının, doymamış yağ asit yüzdesi daha az olan Blanqueta tipi zeytinyağına göre daha yüksek pik geçiş sıcaklığına sahip olduğu ve doymamışlık oranı arttıkça erimenin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Çift doymuş yağ asidi içeren TAG (P00) miktarı daha fazla olan Arbequina, Blanqueta, Picudo tipi zeytinyağlarının ikinci endotermik pike sahip olduğu gözlenmiştir. Analiz sonuçları termal özellikler ile kimyasal kompozisyonlar arasında ilişki olduğunu göstermiştir. Özellikle doymamışlık oranının erime sıcaklığı üzerine etkisi olduğu gözlenmiştir (Marquez ve Maza, 2003).

Sızma zeytinyağlarının kompozisyonu ile termal özellikleri arasındaki ilişkinin incelendiği bir çalışmada, farklı ısıtma hızlarında (1,5,10) çalışılmış ve soğutma hızı arttıkça (1, 5,10) ekzotermik pikin daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği gözlenmiştir. Isıtma hızı 5 °C/dak iken sonuçların tekrar edilebilirliği, ısıtma hızı 1 °C/dak ve 10 °C/dak göre daha iyi bulunmuştur. Birçok araştırmacı 5 °C/dak ısıtma hızında çalıştığı için karşılaştırma yapma imkanı vermiştir. Kristalizasyon geçiş sıcaklığı, iki farklı zeytin tipinde farklı bulunmuştur. Yapısında linoleik asit içeren TAG miktarı daha az olan Picual tipi zeytinyağlarının kristalizasyon noktası daha yüksek bulunmuştur. Kristalizasyon başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında zeytin çeşidine göre farklılıklar belirlenmiştir. Isıtma prosesi sırasında Arbequina tipi zeytinyağında 2 tane endotermik pik ve Picual tipi zeytinyağında ise 1 tane büyük pik ve 1 tane de büyük pik ile çakışan omuz şeklinde 2. pik gözlenmiştir. Picual tipi zeytinyağında ısıtma hızı arttıkça, pikin yüksekliği ve pikin geçiş sıcaklığının arttığı ve 2. pikin kaybolup omuz görüntüsü aldığı belirlenmiştir. 5° C/dak ısıtma hızında varyasyon katsayısı daha az bulunmuş ve hız arttıkça dönüşümün şiddeti artıp yukarıya doğru kayma olduğu gözlenmiştir. Pik geçiş sıcaklıkları arasında fark

istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Çift doymuş TAG içeriği yüksek olan Arbequina tipi zeytinyağında ikinci pik daha belirgin iken Picual tipi zeytinyağında ikinci pikin omuz şeklinde olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar kimyasal kompozisyonunun termal özellikler üzerine etkisini göstermektedir (Marquez ve diğ., 2007).

Biancolilla, Cerasuola ve Nocellara tipi Sicilya zeytinyağlarının termal özellikleri ile kimyasal kompozisyonu arasındaki ilişki incelenmiştir. Doymamışlık oranı (tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri ve triolein) yüksek olan Cerasulo tipi zeytinyağında kristalizasyonun daha düşük sıcaklıkta ve erimenin ise daha yüksek sıcaklıkta başladığı tespit edilmiştir. Analiz sonuçları termal özelliklerin zeytinyağı kompozisyonundan, özellikle de doymamışlık oranından etkilendiği göstermektedir (Chiavaro ve diğ., 2007; Chiavaro ve diğ., 2008).

Tuscan tipi naturel sızma zeytinyağlarının termal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada (ısıtma hızı 10 °C/dak) bir tane büyük ve bir tane küçük olmak üzere iki tane endotermik pik gözlenmiştir. Farklı bölgelere ait Tuscan tipi naturel sızma zeytinyağları ile ticari zeytinyağlarının erime profilleri arasında özellikle ikinci pikte farklılık gözlenmiştir. Bu sonuçlar DSC ile yağlarda ticari hilelerin tespit edilebileceğini göstermektedir (Anguili ve diğ., 2006).

Farklı kategorilere ait zeytinyağlarının (ekstra sızma zeytinyağı, zeytinyağı, rafine zeytinyağı ve prina yağı) termal özelliklerinin incelendiği çalışmada, kristalizasyon başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında farklılıklar tespit edilmiştir. Farklı kategorilere ait zeytinyağlarını sınıflandırmada, DSC termogramlarından yararlanılabileceği önerilmiştir (Chiavaro ve diğ., 2008).

2.11 Zeytinyağı ve Akdeniz diyeti

Gıda tüketimi ile insan sağlığı arasındaki ilişkileri saptamak için yapılan epidemiyolojik çalışmalar, Akdeniz diyetinin kanser ve koroner kalp rahatsızlıklarına karşı koruyucu etkisi olduğunu göstermiştir. Akdeniz diyeti, Akdenizi çevreleyen ülkelerdeki beslenme alışkanlıklarını ifade etmektedir. Akdeniz diyetinde çoğunlukla bitkisel kaynaklı besinler tüketilmekte ve hayvansal kaynaklı besinler düşük oranda tüketilmektedir. Akdeniz ülkelerinde kalp rahatsızlıklarının düşük oranda ve ortalama hayat beklentisinin yüksek olması nedeniyle Akdeniz diyetine olan ilgi artmıştır. Akdeniz diyetinde ülkeden ülkeye değişiklik olmakla birlikte, temel bileşen zeytinyağıdır. Diyet ile sağlık arasındaki ilişkiler incelenirken üzerinde en fazla durulan diyetteki yağ miktarı ve doymuş/doymamış yağ oranıdır. Zeytinyağının

doymamış yağ asit içeriğinin yüksek olması ve sağlık yararı olan komponentler içermesi nedeniyle zeytinyağı ile ilgili çalışmalar yapılmakta ve bu çalışmalar günümüzde de devam etmektedir (Wahrburg ve diğ., 2002; Harwood and Yaqoob, 2002).

2.11.1 Zeytinyağı ve kanser

Diyet kanser oluşumunu etkileyen önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir. Sağlıklı beslenme ile dünyada görülen kanser vakaların 1/3'ün azaltılabileceği tahmin edilmektedir. Ancak gıdaların kanseri önlemede tek başına yeterli olduğunu kanıtlayan yeterli sayıda epidemiyolojik çalışma yoktur. Epidemiyolojik çalışmalarda, sebze ve meyvelerin kansere karşı koruyucu özellikleri olduğu belirlenmiştir. Obezite ile kanser arasında ilişki olduğu düşünülmektedir. Diyetle sebze ve meyve miktarının artırılması ve hayvansal kaynaklı yağların azaltılması ile obezitenin önlenebileceğinin önerilmesi, Akdeniz diyetinin kansere karşı koruyucu özelliği olduğunu düşündürmektedir (Wahrburg ve diğ., 2002). Zeytinyağı tüketiminin yüksek olduğu İtalya, İspanya ve Yunanistan'da göğüs ve kolon kanseri vaka sayısının zeytinyağı tüketimi düşük olan İngiltere, İsveç ve Danimarka gibi ülkelere oranla düşük olması, zeytinyağının kanseri önleyici özelliği olduğunu görüşünü desteklemektedir (Owen ve diğ., 2000).

Vitro çalışmalarda, zeytinyağının içerdiği fenolik bileşiklerin tümör oluşumunu önleyici özellikleri bulunduğunu gösteren bulgular elde edilmiştir (Tripoli ve diğ., 2005). Zeytinyağının içerdiği antioksidan özellik gösteren maddeler lipid peroksidasyonu inhibe ederek oksidatif stresi azaltmaktadır. Yağda çözünen antioksidan maddelerin çoğunluğu absorbe edilmektedir. Absorbe edilmeyen antioksidan maddeler kalın bağırsağa geçerek kolon kanserine karşı koruyucu özellik göstermektedir. Lignanlar üzerinde en çok çalışma yapılan fenolik maddelerdir. Lignanların deri, meme, kolon ve karaciğer kanserinde kanserli hücreleri gelişimini inhibe ettiği gözlenmiştir. Antiviral ve antioksidan aktivite ile kanseri önlediği düşünülmektedir (Owen ve diğ., 2000).

2.11.2 Zeytinyağı ve koroner kalp rahatsızlıkları

Kardiyovasküler rahatsızlıklar batılı ülkelerde önde gelen ölüm nedenlerinden birisidir. Damar sertleşmesi (ateroskleroz), atardamarların iç yüzeyinde LDL miktarının artması ve lifli ağ oluşumu ile plakçıklar meydana gelmesiyle oluşan bir damar rahatsızlığıdır. Damarlarda oluşan plakçıkların kümelenmesi ile damarlarda tıkanma meydana gelmektedir. Genetik yatkınlık, yaş, cinsiyet, beslenme, sigara

kullanımı, diyabet, şişmanlık ve yüksek tansiyon ateroskleroz oluşumunda rol oynayan faktörlerdir (Harwood ve diğ., 2002).

Kandaki LDL-kolesterol seviyesinin yüksek ve HDL-kolesterol seviyesinin düşük olması ile kardiyovasküler hastalıklara yakalanma riski artmaktadır. Bitki sterolleri kolesterol absorpsiyonu azaltmaktadır. Zeytinyağının içerdiği sterol miktarı, kolesterol absorpsiyonun azaltılması için yeterli olmaktadır (Harwood ve diğ., 2002).

Tekli doymamış yağ asitleri ve tekli doymamış yağ asitleri/doymuş yağ asitleri oranı yüksek yağların tüketimi ile kardiyovasküler hastalığa yakalanma riski azalmaktadır. Tekli doymamış yağ asiti içeriği yüksek zeytinyağının tüketildiği Akdeniz ülkelerinde, kardiyovasküler hastalık kaynaklı ölüm vakalarının az olması nedeniyle zeytinyağının kardiyovasküler rahatsızlıklara yakalanma riskini azalttığına inanılmaktadır. Zeytinyağının antioksidan madde içeriğinin LDL oksidasyonu önleyerek, kardiyovasküler rahatsızlıklara karşı önleyici özellik gösterdiği düşünülmektedir (Wahbrug ve diğ., 2002).

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Materyal

Kuzey Ege bölgesi Ayvalık tipi (n:13) ve Güney Ege bölgesi Memecik tipi (n:9) naturel sızma zeytinyağı örnekleri TARİŞ tarafından temin edilmiştir. İki farklı hasat sezonundan toplam 22 örnek analiz edilmiştir. Zeytinlerden yağ eldesinde, 19 örnek için 3-fazlı santrifüj ve 3 örnek için 2-fazlı santrifüj sistemi kullanılmıştır. Zeytinyağı depolama tanklarından alınan 1 kg'lık yağ örnekleri ışık geçirmeyen ambalajlara alınmış ve analiz edilene kadar +4 °C'da buzdolabında muhafaza edilmiştir. Örneklerin alındığı ilçe/belde, zeytin çeşidi, hasat sezonu ve santrifüj sistemi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Zeytinyağı örneklerinin alındığı bölge ve hasat sezonu.

Kod	Bölge	Zeytin Çeşidi	Hasat Sezonu	Santrifüj
M1	Ortaklar	Memecik	2006/2007	3-fazlı
M2	Milas	Memecik	2006/2007	3-fazlı
M3	Selçuk	Memecik	2006/2007	3-fazlı
M4	Tepeköy	Memecik	2006/2007	3-fazlı
M5	Aydın	Memecik	2006/2007	3-fazlı
M6	Germencik	Memecik	2007/2008	3-fazlı
M7	Bayındır	Memecik	2007/2008	3-fazlı
M8	Ortaklar	Memecik	2007/2008	3-fazlı
M9	Tire	Memecik	2007/2008	3-fazlı
A1	Ayvalık	Ayvalık	2006/2007	3-fazlı
A2	Burhaniye	Ayvalık	2006/2007	2-fazlı
A3	Edremit	Ayvalık	2006/2007	3-fazlı
A4	Ezine	Ayvalık	2007/2008	3-fazlı
A5	Burhaniye	Ayvalık	2007/2008	2-fazlı
A6	Küçükkuyu	Ayvalık	2007/2008	3-fazlı
A7	Altınoluk	Ayvalık	2007/2008	3-fazlı
A8	Edremit	Ayvalık	2007/2008	3-fazlı
A9	Gömeç	Ayvalık	2007/2008	2-fazlı
A10	Zeytinadağ	Ayvalık	2007/2008	3-fazlı
A11	Havran	Ayvalık	2007/2008	3-fazlı
A12	Altınova	Ayvalık	2007/2008	3-fazlı
A13	Ayvalık	Ayvalık	2007/2008	3-fazlı

3.2 Metotlar

3.2.1 Serbest yağ asitleri

Serbest yağ asitleri analizi, AOCS Ca 5a-40 resmi metotuna göre gerçekleştirilmiştir. Analitik saflıkta izopropanol (Merck), hekzan (Merck) ve sodyum hidroksit (Acros) kullanılmıştır. 5 gram yağ 50 ml izopropanol:hekzan (1:1) ile çözüldükten sonra 0,1 N sodyum hidroksit ile titrasyon yapılmıştır.

Hesaplama : % serbest yağ asidi (oleik asit cinsinden) = $\text{ml NaOH} \cdot \text{N} \cdot 28,2 / \text{m}$

N: sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

m : örnek miktarı (g)

3.2.2 Ultraviyole ışığında absorpsiyon özellikleri

232 ve 270 nm'de absorpsiyon ölçümü, Avrupa Birliğinin EC/1989/2003 nolu Zeytinyağı ve Prina Yağı ile ilgili Tüzüğü'nde yer alan resmi metota göre gerçekleştirilmiştir. Yağ örnekleri (0,1 gram) 10 ml HPLC saflıkta hekzanda (Biosolve) çözülmüş ve örnek çözeltilerinin absorpsiyonu Varian Cary 50 Probe UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür.

$$K_{\lambda} = E_{\lambda} / (c \cdot s)$$

E_{λ} : λ dalga boyunda ölçülen absorbans

c : çözelti konsantrasyonu (g/100 ml)

s : küvet kalınlığı (cm)

3.2.3 Tokoferol analizi

Tokoferol analizinde AOCS Ce 8-89 resmi metodu kullanılmıştır. Yağ örnekleri (2 gram) HPLC saflıkta hekzanda (Biosolve) çözülmüş, hekzan ile balonjoje hacmi 25 ml'ye tamamlanmış ve örnek çözeltileri HPLC Sistemine enjekte edilmiştir. HPLC metodu Çizelge 3.2'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiği α - tokoferol (1-5 μg) kullanılarak hazırlanmış ve kalibrasyon grafiğinden α -tokoferol miktarı hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2 : Tokoferol analizinde uygulanan HPLC metodu.

HPLC Sistemi	Agilent 1100 Serisi
Kolon	Purosphere Star Silica kolon (250 mmx4,6 mm, 5 μm) Normal faz
Mobil faz	Hekzan/izopropanol (99,5/0,5) (Biosolve)
Akış hızı	1,5 mL/dk (izokrotik)
Enjeksiyon	20 μL
Dedektör-dalga boyu	Diode array dedektör-292 nm
Kolon ve dedektör sıcaklığı	Oda sıcaklığı
Yazılım	Agilent

3.2.4 Toplam fenolik madde analizi

Toplam fenolik madde analizi, Folin Ciocalteu ayırıcı ile spektrofotometrik metoda göre gerçekleştirilmiştir (Gutfinger, 1981). Analizlerde kullanılan çözümler HPLC saflıkta (Biosolve) ve kimyasallar (Merck) analitik saflıktadır. Örnek hazırlığı için katı faz ekstraksiyon metodu kullanılmıştır (Mateos ve diğ., 2001). $2,5 \pm 0,001$ gram yağ 6 ml hekzan ile çözülmüş ve örnek çözeltisi, 6 ml metanol ve 6 ml hekzan ile koşullandırılan diol-bonded SPE (katı faz ekstraksiyonu) kolonundan (GracePure SPE Diol 500mg/3ml) geçirilmiştir. Kolon 2 kere 3 ml hekzan ve 1 kere 4 ml hekzan/etil asetat (9:1) ile yıkanmıştır. Kolonda tutulan fenolik maddeleri kolondan almak için kolondan 10 ml metanol geçirilmiştir. Metanol, döner buharlaştırıcıda $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da uçurulduktan sonra ekstrakt 1 ml metanolde çözülmüştür. İçinde 60 ml su bulunan balonjojeye alınan metanol ekstraktına 5 ml Folin Ciocalteu ayırıcı ilave edilip 5 dk bekletilmiştir. 15 ml % 20 sodyum karbonat ilave edildikten sonra hacim su ile 100 ml'ye tamamlanmış ve çözelti 2 saat karanlıkta bekletildikten sonra 760 nm'de Varian Cary 50 Probe UV-VIS spektrofotometre ile absorbans suya karşı ölçülmüştür. Toplam fenolik madde miktarı kafeik asit (0-400 mg/ml) ile hazırlanan kalibrasyon grafiği kullanılarak kafeik asit cinsinden hesaplanmıştır.

3.2.5 o-Difenolik madde analizi

o-Difenolik madde analizi kolorimetrik metot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasallar (Merck) analitik saflıkta ve çözümler (Biosolve) HPLC saflıktadır. Katı faz ekstraksiyon metodu kullanılarak örnekler hazırlanmıştır. Döner buharlaştırıcıda metanol uçurulduktan sonra metanol ekstraktı 5 ml metanol:su (1:1) ile çözülmüştür. Bir deney tüpüne 2 ml metanol-su ekstraktı ve 0,5 ml etanol: su (1:1) ile çözülmüş % 5 sodyum molibdat ilave edilmiştir. 15 dakika karanlıkta bekletilen çözeltilerin absorbansı 370 nm'de Varian Cary 50 Probe UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kalibrasyon grafiği kateşol (30-90 mg/ml) ile hazırlanmıştır.

3.2.6 Yağ asitleri kompozisyonu analizi

Yağ asitleri kompozisyonu analizi için örnek hazırlığında, AOCS Ce 1f-96 resmi metodu kullanılmıştır. Metil esterleri GC cihazına enjekte edilmiştir. GC metodu Çizelge 3.3'de verilmiştir. Yağ asitleri miktarı yazılım yardımıyla yüzde cinsinden hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3 : Yağ asitleri analizinde uygulanan GC metodu.

GC Sistemi	Agilent 6890 N
Kolon	CP-Sil 88, kapiler kolon (0,25 mmx0,25 µmx50 m, Varian-Chrompack)
Taşıyıcı gaz	Helyum (0,7 mL/dak)
Enjeksiyon	1 µL
Dedektör	Alev iyonizasyon dedektörü
Kolon sıcaklığı	190 ° C
Dedektör ve enjektör sıcaklığı	220 ° C
Yazılım	Agilent

3.2.7 TAG kompozisyonu analizi

TAG kompozisyonu HPLC-ELSD cihazı ile analiz edilmiştir. Yağ örnekleri (0,1 gram) 1 ml diklorometan:asetonitrilde (70:30) çözülmüş ve örnek çözeltisi HPLC- ELSD sistemine verilmiştir. HPLC-ELSD metodu Çizelge 3.4'de verilmiştir. Yazılım yardımıyla pik yüzdesi hesaplanarak TAG miktarları tayin edilmiştir.

Çizelge 3.4 : TAG analizinde uygulanan HPLC metodu.

HPLC Sistemi	Thermo Finnigan
Kolon	Alltima HPLC 18 HL (150 mmx3mm, 3µm)
Mobil faz	Diklorometan:asetonitril (70:30) (Biosolve)
Akış hızı	0,72 mL/dak (izokratik)
Enjeksiyon	10 µL
Dedektör	Alltech ELSD 2000
Kolon sıcaklığı	20 °C
Dedektör sıcaklığı	64 °C

3.2.8 Sterol kompozisyonu analizi

Sterol analizinde modifiye edilmiş DGF resmi metodu kullanılmıştır (Verleyen, 2002). 1,5±0,001 g örnek tartılmış ve 2 ml kloroformda çözülmüş kolesterol standardı (% 0,1) ilave edildikten sonra kloroform döner buharlaştırıcıda uçurulmuştur. 6 ml 6 M KOH ve 10 ml etanol ilave edilip 1,5 saat 90 °C'daki yağ banyosunda sabunlaşma için bekletilmiştir. Sabunlaşmayan kısım hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Hekzan uçurulduktan sonra 0,25 ml piridin ve 0,3 ml BSTFA (N,O-bis (trimethylsilyl)trifluoroacetamide) ilave edilip 30 dakika 80 °C'da etüvde bekletilerek, türevlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Türevlendirilmiş ekstrat gaz kromatografisi cihazına verilmiştir. GC metodu Çizelge 3.5'de verilmiştir. İç standart olarak kolesterol kullanılarak, iç standart metodu ile sterol miktarları hesaplanmıştır. Analizde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır.

Çizelge 3.5 : Sterol analizinde uygulanan GC metodu.

GC Sistemi	Agilent 6890 N
Kolon	Alltech EC5 (30 mx 0,25mmx 0,25 µm) kapiler kolon
Taşıyıcı gaz	Helyum (0,5 mL/dak)
Enjeksiyon	0,5 µL
Dedektör	Alev iyonizasyon dedektörü
Dedektör sıcaklığı	360 °C
Fırın programı Sıcaklık-süre	285° C-35 dakika 285-310°C-10 °C/dak ısıtma hızı ile 310 °C-10 dakika
Yazılım	Agilent

3.2.9 Fenolik bileşenler analizi

Fenolik ekstraktlar katı faz ekstraksiyon metodu kullanılarak hazırlanmış ve metanolde çözünen ekstraktlar HPLC cihazına verilmiştir. Ekstraksiyon işlemi toplam fenolik madde analizde belirtildiği şekilde uygulanmıştır. Örnekler hekzanda çözüldükten sonra 0,5 ml iç standart ilave edilmiş ve metanol döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra ekstraksiyona başlanmıştır. Döner buharlaştırıcıda metanol uçurulduktan sonra ekstrakt 0,5 ml metanolde çözülmüş ve 0,45 µm membran filtreden geçirilmiştir. HPLC metodu Çizelge 3.6'da ve gradiyent programı Çizelge 3.7'de verilmiştir. Alıkonma süresi, UV ve Mass spektraları verileri yardımıyla tanımlama yapılmıştır. Flavonlar için 320 nm ve diğer fenolik maddeler için 280 nm'de absorbans ölçülmüştür. Standart olarak hidroksitirozol (Cayman), tirozol (Fluka), *p*-kumarik (Acros), ferulik (Aldrich), apigenin (Fluka), luteolin (Fluka) ve oleuropein (Extra) 10-50 mg/kg konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Standartlara *o*-kumarik asit (Acros) ilave edilerek tepki oranları (standartların pik alanlarının *o*-kumarik asitin pik alanına oranı) hesaplanmıştır. Kalibrasyon grafiği, standart konsantrasyona karşı tepki oranları grafiği çizilerek hazırlanmıştır.

Çizelge 3.6 : Fenolik bileşen analizinde uygulanan HPLC metodu.

HPLC Sistemi	Agilent 1100 Serisi
Kolon	Phenomex-Luna C18 column (4,6 mmx250 mm, 5 µm)
Mobil faz	A : % 0,2 asetik asit B : metanol C : asetonitril
Akış hızı	1 mL/dk
Enjeksiyon	20 µL
Dedektör 1-dalga boyu	Diode array dedektör-280/320 nm
Dedektör 2	Agilent g1946d Quadropole kütle dedektörü Nebulizing gaz : azot, 13 l/dakika, 50 psi 350 °C, 4,1 Kv
Yazılım	Agilent

Çizelge 3.7 : Fenolik bileşen analizinde uygulanan HPLC gradiyent programı.

Süre	B	C
0	2,5	2,5
10	15	15
20	17,5	17,5
25	20	20
50	35	35
55	50	50
65	50	50
67	2,5	2,5
72	2,5	2,5

3.2.10 Aroma bileşenleri analizi

GC-MS-SPME (katı faz mikroekstraksiyon) tekniği kullanılmıştır (Koufogianni, 2006). 5 gram örnek SPME örnek şişesine tartılmış ve örnek şişesi silikon septa ile kapatılmıştır. Şişeler ısıtıcıya yerleştirilmiş ve 40 °C'da 30 dakika inkübe edildikten sonra 60 dakika ekstraksiyon yapılmıştır. DVB/CAR/PDMS (Divinlybenzene/carboxen/polydimethylsiloxane) (50/30 µm) fiber kullanılmıştır. GC-MS metodu Çizelge 3.8'de verilmiştir. Tanımlama için GC-MS cihazının kütüphanesinden yararlanılmıştır. Aroma bileşenleri pik yüzdesi cinsinden hesaplanmıştır.

Çizelge 3.8 : Aroma bileşenleri analizinde uygulanan GC-MS metodu.

GC Sistemi	HP 6890
Kolon	HP5-MS (30mx1,25mmx0,25um) kapiler kolon
Taşıyıcı gaz	Helyum, 1 mL/dk
Program	40 °C-5 dakika 40-140°C-3 °C/dakika 140-220°C-10 °C/dakika 220 °C-2 dakika
Enjeksiyon	1 µL
Dedektör	HP 5973 MSD Qudropole kütle dedektörü 70 eV
Yazılım	Gerstel

3.2.11 Termal özelliklerin analizi

Zeytinyağı örneklerinin termal özelliklerinin analizinde DSC cihazı kullanılmıştır. Yağ örnekleri (6-7 mg) alüminyum kaplara tartıldıktan sonra kapatılmış ve 1 tane boş alüminyum kap referans olarak kullanılmıştır. Analizler, DSC Q10 (TA Instrument) cihazı ile yapılmıştır. Azot gazı (30 ml/dak) ile çalışılmıştır. İki ayrı programda çalışılmıştır (Çizelge 3.9). Kalibrasyon indium standartı ile yapılmıştır.

Çizelge 3.9 : DSC analizinde uygulanan sıcaklık-süre programları.

Program	Basamak	Sıcaklık-Süre
1	İzotermal ısıtma Soğutma (10 °C/dak) İzotermal ısıtma Isıtma (10 °C/dak) İzotermal ısıtma	50 °C-3 dak 50 °C/-40 °C -40 °C-6 dak -40 °C/50 °C 50 °C-3 dak
2	İzotermal ısıtma Soğutma (5 °C/dak) İzotermal ısıtma Isıtma (5 °C/dak) İzotermal ısıtma	50 °C-3 dak 50 °C/-40 °C -40 °C-6 dak -40 °C/50 °C 50 °C-3 dak

3.3. İstatistiksel Analiz

Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonları arasındaki farklılıklara zeytin çeşidi ve hasat sezonunun etkisini incelemek için iki yönlü ANOVA testi kullanılmıştır (EK D).

Zeytinyağları arasındaki farklılıklara analiz edilen parametrelerin etkisini incelemek ve zeytinyağlarını zeytin çeşidine göre sınıflandırabilmek için çok değişkenli istatistiksel tekniklerden, temel bileşen analizi ve ayırma analizinden yararlanılmıştır. SPSS 16 (SPSS Inc., Chicogo, Illinois, USA) ve STATISTICA 6 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA) istatistiksel programları kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Zeytinyağlarının Kimyasal Karakterizasyonu

Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının kimyasal karakterizasyonu için major bileşenleri (yağ asitleri ve TAG kompozisyonu) ve minor bileşenleri (tokoferol, toplam fenolik ve o-difenolik madde, sterol kompozisyonu, fenolik ve aroma bileşenleri) analiz edilmiştir. Kimyasal kompozisyon üzerine zeytin çeşidi ve hasat yılının etkisi incelenmiştir.

4.1.1 Kalite parametreleri

Analiz edilen Ayvalık ve Memecik zeytinyağı örneklerine ait serbest yağ asitleri, 232 ve 270 nm'deki UV ışığında soğurma değerleri (K_{232} ve K_{270}) Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Türk Gıda Kodeksi (TGK) Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği'nde naturel sızma zeytinyağları için serbest yağ asitleri değeri en çok % 0,80 ve K_{270} değeri en çok 0,25 olarak belirlenmiştir. Avrupa Birliği'nin EC/1989/2003 nolu Zeytinyağı ve Prina Yağı ile ilgili Tüzüğü'nde serbest yağ asitleri değeri en çok %0,80; K_{232} değeri en çok 2,5 ve K_{270} değeri en çok 0,22 olarak belirlenmiştir.

Analiz edilen zeytinyağlarının kalite parametrelerine ait değerler, TGK Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği ve Avrupa Birliği EC/1989/2003 nolu Zeytinyağı ve Prina Yağı ile ilgili Tüzüğü'nde yer alan değerler ile karşılaştırıldığında, analiz edilen zeytinyağlarının naturel sızma zeytinyağı sınıfında yer aldığı görülmektedir. Ancak 2006-2007 hasat sezonunda, Kuzey Ege bölgesinden Burhaniye (A2) ve Güney Ege bölgesinden Aydın(M5) örneklerinin K_{232} değeri maksimum değerden biraz yüksektir. Gümüşkesen ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, farklı bölgelerden 2002/2003 hasat sezonunda temin edilen zeytin örneklerinden elde edilen zeytinyağlarının (n : 9) 1 tanesinde, K_{232} değerinin maksimum değer olan 2,5'dan yüksek bulunduğu rapor edilmiştir. Öğütçü ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada ise 2005/2006 hasat sezonunda Çanakkale ilinin çeşitli ilçelerinden alınan toplam 28 tane sızma zeytinyağı örneğinin sadece 4 tanesinin K_{232} değerinin maksimum değerden düşük bulunduğu bildirilmiştir. Türk Gıda Kodeksi'nde K_{232} değeri ile ilgili bir limit değeri verilmemiştir. Literatürde yer alan veriler ile bu

çalışmada elde edilen veriler, Türk zeytinyağlarının K_{232} değerinin zaman zaman Avrupa Birliği tarafından belirlenen limit değeri aştığını göstermektedir. K_{232} ve K_{270} değerleri, zeytinyağlarının oksidasyona karşı dayanıklılıklarının göstergesi olan kalite parametreleridir. Zeytinin zeytinyağına işlenmesi sırasında meydana gelen oksidatif reaksiyonlar K_{232} değerinin yükselmesine neden olabilir.

Çizelge 4.1 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları kalite parametreleri.

Örnek	Asitlik (%)	K_{232}	K_{270}
	Ortalama $\pm$ S. Sapma	Ortalama $\pm$ S. Sapma	Ortalama $\pm$ S. Sapma
A1	0,65 $\pm$ 0,02	2,36 $\pm$ 0,08	0,13 $\pm$ 0,00
A2	0,37 $\pm$ 0,03	2,58$\pm$0,02	0,15 $\pm$ 0,00
A3	0,45 $\pm$ 0,01	2,41 $\pm$ 0,07	0,15 $\pm$ 0,00
A4	0,69 $\pm$ 0,00	1,50 $\pm$ 0,31	0,13 $\pm$ 0,01
A5	0,50 $\pm$ 0,01	2,02 $\pm$ 0,07	0,08 $\pm$ 0,00
A6	0,32 $\pm$ 0,03	1,76 $\pm$ 0,06	0,09 $\pm$ 0,01
A7	0,40 $\pm$ 0,00	1,91 $\pm$ 0,07	0,11 $\pm$ 0,01
A8	0,48 $\pm$ 0,03	1,88 $\pm$ 0,08	0,15 $\pm$ 0,04
A9	0,47 $\pm$ 0,01	1,60 $\pm$ 0,10	0,12 $\pm$ 0,01
A10	0,59 $\pm$ 0,00	1,88 $\pm$ 0,43	0,12 $\pm$ 0,01
A11	0,65 $\pm$ 0,00	1,87 $\pm$ 0,20	0,19 $\pm$ 0,03
A12	0,48 $\pm$ 0,01	2,03 $\pm$ 0,27	0,16 $\pm$ 0,01
A13	0,44 $\pm$ 0,00	1,77 $\pm$ 0,07	0,13 $\pm$ 0,01
2006/07 ortalaması	0,49 $\pm$ 0,13	2,45 $\pm$ 0,11	0,14 $\pm$ 0,01
2007/08 ortalaması	0,50 $\pm$ 0,11	1,82 $\pm$ 0,24	0,13 $\pm$ 0,03
2006/08 ortalaması	0,50 $\pm$ 0,11	1,97 $\pm$ 0,34	0,13 $\pm$ 0,03
M1	0,48 $\pm$ 0,06	2,05 $\pm$ 0,22	0,16 $\pm$ 0,01
M2	0,48 $\pm$ 0,03	2,45 $\pm$ 0,09	0,15 $\pm$ 0,01
M3	0,61 $\pm$ 0,02	1,95 $\pm$ 0,31	0,13 $\pm$ 0,02
M4	0,75 $\pm$ 0,04	2,36 $\pm$ 0,19	0,16 $\pm$ 0,00
M5	0,70 $\pm$ 0,06	2,67$\pm$0,21	0,15 $\pm$ 0,00
M6	0,42 $\pm$ 0,04	1,85 $\pm$ 0,08	0,17 $\pm$ 0,01
M7	0,45 $\pm$ 0,01	1,89 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,01
M8	0,82 $\pm$ 0,03	2,35 $\pm$ 0,16	0,19 $\pm$ 0,01
M9	0,50 $\pm$ 0,00	2,21 $\pm$ 0,14	0,14 $\pm$ 0,00
2006/07 ortalaması	0,60 $\pm$ 0,12	2,30 $\pm$ 0,33	0,15 $\pm$ 0,01
2007/08 ortalaması	0,55 $\pm$ 0,17	2,07 $\pm$ 0,24	0,15 $\pm$ 0,04
2006/08 ortalaması	0,58 $\pm$ 0,14	2,20 $\pm$ 0,31	0,15 $\pm$ 0,03

A : Ayvalık, M : Memecik, değerler üç analizin ortalama değerleri ve standart sapmalarıdır

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının kalite parametreleri arasındaki farklılıkları test edebilmek amacıyla zeytin çeşidi ve hasat sezonu bağımsız değişken alınarak iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Kalite parametrelerindeki değişimler üzerine zeytin çeşidinin etkisi istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0,05$).

Hasat sezonlarının K_{232} değerlerindeki değişimler üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli ($P<0,01$) ve asitlik ve K_{270} değerlerindeki değişimler üzerine etkisinin ise istatistiksel olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

4.1.2. Yağ asitleri kompozisyonu

Palmitik, palmitoleik, stearik, oleik, linoleik ve linolenik asit analiz edilen zeytinyağlarında bulunan başlıca yağ asitleridir. Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının yağ asitleri kompozisyonu Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının palmitik asit içeriği % 12,50-14,35; palmitoleik asit içeriği % 0,57-75; stearik asit içeriği % 2,75-3,11; oleik asit içeriği % 70,17-73,14; linoleik asit içeriği % 9,85-11,34 ve linolenik asit içeriği % 0,62-0,76 arasında değişmektedir. Memecik tipi zeytinyağlarının ise palmitik asit içeriği % 11,45-13,84; palmitoleik asit içeriği % 0,61-0,83; stearik asit içeriği % 2,33-2,84; oleik asit içeriği % 73,37-75,64; linoleik asit içeriği % 7,33-8,91 ve linolenik asit içeriği % 0,73-0,85 aralığında bulunmuştur.

TGK Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği’nde palmitik asit miktarı % 7,5-20; palmitoleik asit miktarı % 0,3-3,5; stearik asit miktarı % 0,5-5; oleik asit miktarı % 55-83; linoleik asit miktarı % 3,5-21 ve linolenik asit miktarı en çok % 1 olarak verilmiştir. Analiz edilen zeytinyağlarının yağ asitleri kompozisyonu değerleri TGK’e göre uygundur.

Kuzey Ege bölgesinden Ezine (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2007/2008) örneklerinin en düşük düzeyde oleik asit içerdiği ve Kuzey Ege bölgesinden Burhaniye (2006/2007) ve Güney Ege bölgesinden Tepeköy (2006/2007) örneklerinin en yüksek düzeyde oleik asit içerdiği saptanmıştır. Kuzey Ege bölgesinden Altınoluk (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Tepeköy (2006/2007) örneklerinin en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Ayvalık (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2007/2008) örneklerinin en yüksek düzeyde palmitik asit içerdiği belirlenmiştir. Linoleik asit miktarları incelendiğinde ise Kuzey Ege bölgesinden Burhaniye (2006/2007) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2006/2007) örneklerinin linoleik asit yüzdelerinin en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Ezine (2007/2008) ile Güney Ege bölgesinden Tepeköy (2006/2007) örneklerinin linoleik asit yüzdelerinin en yüksek düzeyde olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.2 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları yağ asitleri kompozisyonu (%).

Örnek	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	SFA	MUFA	PUFA
	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma
A1	13,21±0,01	0,61±0,01	2,80±0,01	72,42±0,05	10,27±0,04	0,69±0,01	16,01±0,01	73,03±0,04	10,96±0,04
A2	12,91±0,01	0,62±0,01	2,75±0,04	73,14±0,01	9,85±0,02	0,72±0,01	15,66±0,02	73,76±0,02	10,57±0,02
A3	12,90±0,01	0,59±0,01	2,94±0,02	72,81±0,07	10,04±0,05	0,73±0,02	15,84±0,01	73,39±0,06	10,77±0,06
A4	14,33±0,02	0,75±0,01	2,75±0,05	70,17±0,22	11,34±0,17	0,62±0,03	17,08±0,04	70,92±0,21	11,96±0,21
A5	13,82±0,05	0,66±0,02	2,89±0,05	71,23±0,23	10,79±0,19	0,62±0,03	16,71±0,02	71,89±0,21	11,40±0,22
A6	12,58±0,05	0,57±0,02	3,09±0,02	72,81±0,16	10,20±0,11	0,74±0,01	15,67±0,04	73,38±0,14	10,95±0,11
A7	12,50±0,01	0,63±0,01	3,11±0,03	73,07±0,12	9,93±0,11	0,76±0,02	15,61±0,03	73,70±0,10	10,69±0,14
A8	14,12±0,04	0,72±0,01	2,76±0,01	70,81±0,08	10,95±0,07	0,65±0,02	16,88±0,04	71,53±0,07	11,60±0,09
A9	13,55±0,01	0,71±0,01	2,88±0,02	71,56±0,03	10,57±0,02	0,72±0,01	16,43±0,01	72,28±0,03	11,29±0,02
A10	13,02±0,02	0,66±0,01	3,06±0,02	71,75±0,02	10,77±0,02	0,75±0,02	16,09±0,02	72,41±0,02	11,52±0,02
A11	13,53±0,02	0,72±0,00	2,80±0,18	71,40±0,01	10,75±0,01	0,70±0,00	16,33±0,17	72,12±0,02	11,45±0,01
A12	13,66±0,03	0,72±0,01	2,88±0,02	71,36±0,05	10,67±0,03	0,71±0,01	16,53±0,02	72,08±0,05	11,39±0,03
A13	14,35±0,01	0,71±0,01	2,79±0,01	70,42±0,03	11,00±0,04	0,73±0,01	17,14±0,01	71,13±0,03	11,73±0,05
2006/07 ortalaması	13,06±0,15	0,61±0,02	2,83±0,09	72,79±0,32	10,06±0,19	0,71±0,02	15,84±0,15	73,40±0,32	10,77±0,17
2007/08 ortalaması	13,54±0,64	0,68±0,05	2,90±0,14	71,46±0,90	10,70±0,39	0,70±0,05	16,45±0,52	72,14±0,86	11,40±0,36
2006/08 ortalaması	13,42±0,61	0,67±0,06	2,88±0,13	71,77±0,98	10,55±0,45	0,70±0,05	16,31±0,53	72,43±0,93	11,25±0,42
M1	13,15±0,04	0,75±0,02	2,42±0,03	75,58±0,18	7,33±0,12	0,77±0,02	15,57±0,02	76,33±0,16	8,10±0,14
M2	12,80±0,02	0,72±0,01	2,33±0,03	75,56±0,08	7,80±0,06	0,81±0,01	15,13±0,03	76,27±0,07	8,60±0,08
M3	12,98±0,03	0,68±0,01	2,47±0,01	75,61±0,04	7,52±0,02	0,73±0,00	15,45±0,03	76,29±0,04	8,25±0,01
M4	11,45±0,02	0,61±0,00	2,61±0,02	75,64±0,03	8,91±0,01	0,78±0,01	14,06±0,04	76,25±0,03	9,68±0,01
M5	12,99±0,03	0,68±0,01	2,54±0,02	74,86±0,04	8,14±0,01	0,79±0,01	15,54±0,04	75,54±0,04	8,93±0,01
M6	13,06±0,02	0,70±0,02	2,84±0,07	74,57±0,20	8,10±0,20	0,73±0,03	15,90±0,05	75,28±0,18	8,83±0,23
M7	12,93±0,05	0,72±0,03	2,42±0,05	75,17±0,19	7,92±0,14	0,84±0,03	15,35±0,01	75,89±0,16	8,76±0,17
M8	13,84±0,09	0,83±0,03	2,65±0,05	73,37±0,04	8,47±0,10	0,85±0,05	16,49±0,13	74,19±0,01	9,32±0,14
M9	13,25±0,01	0,78±0,01	2,51±0,02	74,33±0,02	8,31±0,03	0,82±0,01	15,76±0,01	75,11±0,02	9,13±0,04
2006/07 ortalaması	12,67±0,64	0,69±0,05	2,47±0,10	75,45±0,32	7,94±0,58	0,77±0,03	15,15±0,59	76,14±0,32	8,71±0,59
2007/08 ortalaması	13,27±0,37	0,76±0,05	2,61±0,17	74,36±0,69	8,20±0,25	0,81±0,06	15,88±0,43	75,11±0,64	9,01±0,27
2006/08 ortalaması	12,94±0,61	0,72±0,06	2,53±0,15	74,96±0,75	8,05±0,47	0,79±0,05	15,47±0,63	75,68±0,70	8,85±0,49

A : Ayvalık, M : Memecik, değerler üç analizin ortalama değerleri ve standart sapmalarıdır.

C16:0, palmitik asit; C16:1, palmitoleik asit; C18:0, stearik asit; C18:1, oleik asit; C18:2, linoleik asit; C18:3, linolenik asit,

SFA : doymuş yağ asitleri toplamı, MUFA, tekli doymamış yağ asitleri toplamı; PUFA : çoklu doymamış yağ asitleri toplamı

Zeytin çeşidi ve hasat sezonuna göre yağ asitleri kompozisyonları arasındaki farklılıkları incelemek için iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının palmitoleik, stearik, oleik, linoleik ve linoleik asit yüzdeleri, doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitleri miktarları arasında zeytin çeşidine göre istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar bulunduğu tespit edilmiştir ($P<0,01$). Memecik tipi zeytinyağlarının palmitoleik, oleik ve linolenik asit yüzdelerinin, Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre ve Ayvalık tipi zeytinyağlarının stearik ve linoleik asit yüzdelerinin, Memecik tipi zeytinyağlarına göre yüksek olduğu belirlenmiştir ($P<0,01$).

İki yönlü varyans analizi sonuçlarına göre hasat sezonlarının palmitoleik asit, oleik asit, linoleik asit, doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitleri toplamı değerlerindeki değişimler üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu tespit edilmiştir ($P<0,05$). 2006/2007 hasat sezonunda Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının oleik asit yüzdelerinin, 2007/2008 hasat sezonuna göre ve 2007/2008 hasat sezonunda ise palmitoleik ve linoleik asit yüzdelerinin 2006/2007 hasat sezonuna göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Zeytin çeşidi ve hasat sezonları arasındaki etkileşimlerin yağ asitleri kompozisyonlarındaki değişimler üzerine etkisi önemsiz bulunmuştur ($P>0,05$).

Ayvalık tipi zeytinyağlarının doymuş yağ asitleri toplamı % 15,61-17,14; tekli doymamış yağ asitleri toplamı % 70,92-73,76 ve çoklu doymamış yağ asitleri toplamı ise % 10,57-11,60 arasında değişmektedir. Memecik tipi zeytinyağlarının doymuş yağ asitleri toplamı % 14,06-16,49; tekli doymamış yağ asitleri toplamı % 74,19-76,33 ve çoklu doymamış yağ asitleri toplamının % 8,10-9,68 aralığında değiştiği bulunmuştur. Ayvalık tipi zeytinyağları, Memecik tipi zeytinyağlarına göre yüksek miktarda doymuş ve çoklu doymamış yağ asidi içermektedir. Memecik tipi zeytinyağlarının tekli doymamış yağ asidi miktarı, Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre daha yüksektir. Tekli doymamış yağ asitlerinin çoklu doymamış yağ asitlerine oranı, yağın oksidasyon stabilitesini etkileyen faktörlerden birisidir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının tekli doymamış/çoklu doymamış yağ asidi oranı, Memecik tipi zeytinyağlarına göre daha düşük olduğundan, Ayvalık tipi zeytinyağlarının oksidasyon stabilitesinin Memecik tipi zeytinyağlarına göre düşük olması beklenmektedir. Ancak antioksidan madde miktarı gibi oksidatif stabiliteyi etkileyen başka faktörler de bulunmaktadır.

Farklı tip zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının bölgesel karakterizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada; 2002/2003 hasat sezonunda Ayvalık tipi zeytinyağlarında (Akhisar, Havran ve Zeytindağ) palmitik asit miktarı % 11,67-11,84; stearik asit miktarı % 2,22-2,65; oleik asit miktarı % 71,06-76,39 ve linoleik asit miktarının %6,65-11,87 aralığında olduğu belirlenmiştir (Gümüşkesen ve diğ., 2003). Ege bölgesi zeytinyağlarının karakterizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada; Ayvalık tipi zeytinyağlarının (Ayvalık, Edremit, Burhaniye, Ezine) 2005/2006 hasat sezonunda palmitik asit miktarı % 11,12-12,5; stearik asit miktarı % 2,63-3,02; oleik asit miktarı % 71,78-74,36 ve linoleik asit miktarı % 9,45-10,55 ve Memecik tipi zeytinyağlarının (Milas, Köşk, Tepeköy ve Çine) palmitik asit miktarı % 12,11-15,15; stearik asit miktarı % 2,2-2,92; oleik asit miktarı % 71,11-74,38 ve linoleik asit miktarının % 8,44-8,85 aralığında bulunduğu bildirilmiştir (Zengin, 2006). Bu çalışmada bulunan yağ asitleri miktarları, literatürdeki değerlerden biraz farklılık göstermektedir. Yağ asidi kompozisyonu toprak ve iklim gibi çevresel faktörlerden etkilenmektedir (Aparicio ve Luna, 2002). Toprak özellikleri bölgeden bölgeye ve iklim özellikleri hasat sezonundan hasat sezonuna değişiklik gösterebilmektedir. Bu çalışmada bulunan değerler ile literatürde bulunan değerler arasındaki farklılıkların zeytinyağlarının elde edildiği zeytinlerin farklı bölgelerden ve hasat sezonlarında toplanmış olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.3'deki yağ asitleri kompozisyonu değerleri Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının yağ asitleri kompozisyonu değerleri ile karşılaştırıldığında, Türk zeytinyağlarının oleik asit içeriğinin İspanya (Cornicabra ve Picual) ve İtalya'nın (Frantonio ve Leccino) ekonomik açıdan önemli zeytinyağlarına göre biraz düşük olduğu ve Tunus zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Linoleik asit miktarının ise İtalyan ve İspanyol zeytinyağlarına göre daha yüksek ve Tunus zeytinyağlarına göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın düşük olduğu bölgelere ait zeytinyağlarının oleik asit içeriğinin yüksek düzeyde ve linoleik asit içeriğinin düşük düzeyde olduğu rapor edilmiştir (Kayahan ve Tekin, 2006). Türkiye, İspanya ve İtalya'ya göre daha sıcak ve Tunus'a göre daha soğuk bir bölgede yer almaktadır. Yağ asidi kompozisyonları arasındaki farklılıklar, çevresel koşullardaki farklılıklar ile ilişkili olabilir. Zeytin çeşidi ve agronomik koşulların da yağ asitleri kompozisyonunu üzerine etkisi bulunmaktadır. Bu çalışmada bulunan sonuçlar ile diğer ülkelerde yapılan çalışmaların sonuçları arasında bulunan farklılıklar, zeytin çeşidi, çevresel ve agronomik koşulların yağ asidi kompozisyonu üzerine etkisi ile açıklanabilir.

Çizelge 4.3 : Avrupa ülkeleri ve Tunus zeytinyağlarının yağ asitleri kompozisyonu değerleri.

Ülke	Zeytin çeşidi	Palmitik asit (%)	Oleik asit (%)	Linoleik asit (%)	Kaynak
İspanya	Picual	12,55-13,71	74,48-75,79	5,06-5,61	Stefanoudaki ve diğ., 2000
	Picual	10,6	78,9	4,53	Aranda ve diğ., 2004
	Picual	10,5	80,7	3,51	Pardo ve diğ., 2007
	Cornicabra	9,22	80,4	4,46	Aranda ve diğ., 2004
	Cornicabra	10	80	4,09	Pardo ve diğ., 2007
	Arbequina	14,9	70,6	9,05	Pardo ve diğ., 2007
	Arbequina	13,13-14,67	69,82-72,56	9,79-10,70	Gimeno ve diğ., 2002
	Hojiblanca	9,68	76,6	7,51	Aranda ve diğ., 2004
	Manzanilla	13,2	73,5	8,34	Pardo ve diğ., 2007
İtalya	Coratina	7,92-9,09	80,14-81,45	5,53-6,08	Stefanoudaki ve diğ., 2000
	Carboncella	12,8	75,7	7,2	Bucci ve diğ., 2002
	Frantoio	13	76	6	Bucci ve diğ., 2002
	Frantoio	8,45-11,72	76,5-82,35	4,52-7,48	Giasante ve diğ., 2003
	Leccino	13	74	6	Bucci ve diğ., 2002
	Leccino	10,21-13,84	75,58-80,87	3,22-5,83	Giansante ve diğ., 2003
	Moraiolo	11,3	77,2	6,9	Bucci ve diğ., 2002
	Pendolino	14	74,2	6,5	Bucci ve diğ., 2002
	Bosana	11,15-14,20	66,91-75,21	7,54-14,21	Giansante ve diğ., 2003
Fransa	Dritta	7,30-12,26	73,95-82,60	4,52-8,90	Giansante ve diğ., 2003
	Aglandau	10,85-13,97	68,48-75,93	5,72-9,36	Ollivier ve diğ., 2003
	Caellietter	8,76-12,34	71,26-80,39	5,57-9,80	Ollivier ve diğ., 2003
	Picholine	9,19-11,99	68,37-76,90	6,16-12,78	Ollivier ve diğ., 2003
	Salonengue	13,02-15,59	61,11-68,54	10,19-15,12	Ollivier ve diğ., 2003
Portekiz	Cobrançosa	9,01-10,43	76,16-78,81	5,28-8,14	Matos ve diğ., 2007
	Madural	9,83-10,92	71,23-72,56	11,29-12,85	Matos ve diğ., 2007
	Verdeal T.	9,54-10,58	79,74-81,56	2,54-3,15	Matos ve diğ., 2007
Yunanistan	Koroneki	10,38-12,52	74,66-79,94	5,05-7,02	Stefanoudaki ve diğ., 1999
	Koroneiki	10,73-11,89	76,64-77,96	5,16-5,71	Stefanoudaki ve diğ., 2000
	Mastoides	8,88-10,61	79,28-80,41	4,53-5,53	Stefanoudaki ve diğ., 1999
Tunus	Cheutoi	10,6-12,8	63,1-71,3	14,3-20,4	Ben Temime ve diğ., 2006
	Chemlai	19,7	58,6	20,2	Dhifi ve diğ., 2004
	Chemchali	16,8	62,5	19,7	Dhifi ve diğ., 2004

4.1.3 TAG kompozisyonu

Zeytinyağının major komponenti triağılglicerollerdir. Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarında tespit edilen başlıca triağılgliceroller; triolein (OOO), palmitodiolein (POO) ve dioleolinoleindir (LOO). Çizelge 4.4'de Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının TAG kompozisyonu verilmiştir. Ayvalık tipi zeytinyağlarında OOO içeriğı % 54,13-63,45; POO içeriğı %21,62-27,19 ve LOO içeriğı % 9,61-11,67 aralığında bulunmuştur. Memecik tipi zeytinyağlarında ise OOO içeriğı % 61,87-68,32; POO içeriğı % 18,25-25,82 ve LOO içeriğı % 6,01-9,18 aralığında değişmektedir.

Kuzey Ege bölgesinden Ezine (2007/2008) ile Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2007/2008) örneklerinin OOO yüzdelerinin en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Altınoluk (2007/2008) ile Güney Ege bölgesinden Tepeköy (2006/2007) örneklerinin OOO yüzdelerinin en yüksek düzeyde olduğu saptanmıştır. Kuzey Ege bölgesinden Altınoluk (2007/2008) ile Güney Ege bölgesinden Tepeköy (2006/2007) örneklerinin POO yüzdeleri en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Ayvalık (2007/2008) ile Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2007/2008) örneklerinin POO yüzdelerinin en yüksek düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Kuzey Ege bölgesinden Havran (2007/2008) ile Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2006/2007) örneklerinin LOO yüzdesi en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Ezine (2007/2008) ile Güney Ege bölgesinden Tepeköy (2006/2007) örneklerinin LOO yüzdesinin en yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Zeytin çeşidine göre, LOO, PLO ve OOO yüzdeleri arasında % 99 güven aralığında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar bulunduğu tespit edilmiştir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının LOO ve PLO yüzdelerinin, Memecik tipi zeytinyağlarına göre ve Memecik tipi zeytinyağlarının OOO yüzdelerinin, Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu saptanmıştır ($P<0,01$).

Hasat sezonlarına göre ise PLO ($P<0,05$) yüzdeleri arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Zeytin çeşidi ve hasat sezonları arasındaki etkileşimlerin, Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının TAG kompozisyonundaki değişimler üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

Çizelge 4.4 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları TAG kompozisyonu (%).

Örnek	LOO		PLO		OOO		POO		POP		SOO	
	Ort. ±	S. Sapma	Ort. ±	S. Sapma	Ort. ±	S. Sapma	Ort. ±	S. Sapma	Ort. ±	S. Sapma	Ort. ±	S. Sapma
A1	10,22±0,35		2,43±0,09		56,32±4,62		24,27±0,18		0,79±0,07		1,64±0,20	
A2	9,78±0,22		2,20±0,01		60,58±0,99		23,46±0,27		0,91±0,07		1,71±0,46	
A3	9,71±0,45		2,42±0,08		59,73±0,26		24,31±0,62		1,24±0,04		1,75±0,01	
A4	11,67±0,21		3,55±0,01		54,13±0,64		25,77±2,02		1,09±0,08		1,27±0,04	
A5	11,13±0,36		3,13±0,06		56,45±0,24		26,15±0,12		1,00±0,09		1,46±0,04	
A6	10,22±0,57		2,51±0,08		61,94±0,38		22,24±0,06		0,80±0,04		1,75±0,08	
A7	9,72±0,13		2,26±0,06		63,45±0,13		21,62±0,13		0,75±0,01		1,63±0,03	
A8	11,36±0,37		3,37±0,08		54,97±0,06		27,19±0,42		1,05±0,06		1,33±0,03	
A9	9,64±0,13		2,48±0,08		59,06±0,05		24,60±0,04		1,01±0,08		2,24±0,19	
A10	10,25±0,13		2,50±0,02		60,04±0,61		22,60±0,03		0,92±0,04		2,55±0,18	
A11	9,61±0,01		2,59±0,03		58,07±0,13		25,19±0,17		1,07±0,01		2,45±0,09	
A12	9,85±0,04		2,59±0,00		58,30±0,11		24,73±0,09		1,02±0,02		2,23±0,16	
A13	10,17±0,11		3,02±0,03		55,40±0,16		26,88±0,04		1,17±0,04		2,07±0,13	
2006/07 ortalaması	9,90±0,37		2,35±0,13		58,88±2,92		24,02±0,53		0,98±0,21		1,70±0,23	
2007/2008 ortalaması	10,36±0,76		2,80±0,43		58,18±2,98		24,69±1,96		0,99±0,13		0,46±1,50	
2006/2008 ortalaması	10,25±0,71		2,69±0,42		58,34±2,92		24,54±1,75		0,98±0,15		1,85±0,43	
M1	6,01±0,07		1,33±0,07		63,50±3,26		24,02±0,16		0,89±0,06		1,85±0,99	
M2	6,83±0,27		1,39±0,03		66,20±0,55		23,35±1,11		0,97±0,27		1,08±0,04	
M3	6,57±0,55		1,22±0,06		63,98±3,52		22,99±0,97		0,80±0,03		2,01±1,21	
M4	9,18±0,16		1,43±0,00		68,32±0,07		18,25±0,05		0,59±0,02		1,35±0,01	
M5	7,32±0,25		1,43±0,03		66,35±0,12		22,15±0,24		1,06±0,06		1,20±0,02	
M6	7,78±0,35		1,73±0,04		64,20±0,30		23,83±0,73		0,88±0,03		1,25±0,03	
M7	7,32±0,01		1,58±0,04		65,77±0,12		23,09±0,13		0,82±0,06		1,04±0,08	
M8	7,68±0,07		2,00±0,06		61,87±0,28		25,82±0,08		1,02±0,01		1,19±0,04	
M9	7,07±0,09		1,60±0,03		64,60±0,21		23,17±0,11		0,95±0,02		1,77±0,11	
2006/07 ortalaması	7,18±1,17		1,36±0,09		65,67±2,45		22,15±2,21		0,86±0,19		1,50±0,65	
2007/08 ortalaması	7,46±0,34		1,73±0,18		64,11±1,52		23,97±1,21		0,91±0,08		1,31±0,30	
2006/08 ortalaması	7,31±0,89		1,52±0,23		64,97±2,18		22,96±2,01		0,89±0,15		1,41±0,52	

A : Ayvalık, M : Memecik, değerler iki analizin ortalama değerleri ve standart sapmalarıdır.

Örneklerden 4 tanesinin analizinde, 2 farklı dedektör (ELSD ve RI) kullanılmıştır (Çizelge 4.5). İki farklı dedektörle yapılan analiz sonucu bulunan, aynı örneğe ait TAG yüzdeleri arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar bulunmuştur ($P < 0,05$).

Çizelge 4.5 : Ayvalık zeytinyağları TAG kompozisyonu HPLC-ELSD ve HPLC-RI sonuçları.

Parametre	A9	A10	A11	A12
PLO (%)				
HPLC-ELSD	2,48±0,08	2,50±0,02	2,59±0,03	2,59±0,00
HPLC-IR	7,64±0,07	7,50±0,08	7,83±0,04	7,79±0,04
OOO (%)				
HPLC-ELSD	59,06±0,05	60,04±0,61	58,07±0,13	58,30±0,11
HPLC-IR	34,28±0,18	34,34±0,57	33,56±0,27	33,54±0,11
POO (%)				
HPLC-ELSD	24,60±0,04	22,60±0,03	25,19±0,17	24,73±0,09
HPLC-IR	21,88±0,06	21,07±0,36	21,61±0,20	22,06±0,03
POP (%)				
HPLC-ELSD	1,01±0,08	0,92±0,04	1,07±0,01	1,02±0,02
HPLC-IR	4,79±0,14	5,14±0,08	4,88±0,02	4,82±0,04

Literatürde Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının TAG kompozisyonu ile ilgili veriye rastlanmamıştır. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının TAG kompozisyonu ile Avrupa Birliği ülkelerinin zeytinyağlarının TAG kompozisyonları arasında farklılıklar bulunmaktadır (Çizelge 4.8). Literatürde yer alan çalışmalarda, refraktif indeks (RI) dedektörü kullanılmıştır. Bu çalışmada, ELSD ve RI dedektörleriyle yapılan analiz sonuçları arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak önemli bulunduğundan, farklı cihazlarla yapılan çalışmaları karşılaştırmanın pratikte uygun olmadığı düşünülmektedir.

Ayvalık tipi zeytinyağlarının OOO ve POO miktarının (HPLC-RI), İspanya'nın Arbequina tipi ve Fransa'nın Safonengue zeytinyağları ile benzerlik gösterdiği görülmektedir (Çizelge 4.6).

4.1.4 Antioksidan madde

Zeytinyağının antioksidan içeriği stabilitesini etkileyen başlıca faktörlerden birisidir. Tokoferoller ve fenolik maddeler antioksidan özellik gösteren maddelerdir.

Çizelge 4.6 : Avrupa ülkeleri ve Tunus zeytinyağları TAG kompozisyonları (%).

Ülke	Zeytin çeşidi	OOO (%)	POO (%)	SOO (%)	Kaynak
İspanya	Cornicabra	51,7	20,8	6,76	Aranda ve diğ., 2004
	Picual	48,5	22,8	6,87	Aranda ve diğ., 2004
	Hojiblanca	45,4	20,1	6,29	Aranda ve diğ., 2004
	Arbequina	35,5	23,2	3,42	Aranda ve diğ., 2004
	Manzanilla Cacerena	48,43	25,74	3,93	Diaz ve diğ., 2005
İtalya	Bosana	25,94-33,22	17,51-21,92	4,01-4,78	Cerratani ve diğ., 2006
	Semidena	24,93-25,56	20,81-21,15	3,99-4,05	Cerratani ve diğ., 2006
	Tonda	21,21-23,94	21,23-21,94	3,05-3,42	Cerratani ve diğ., 2006
Fransa	Aglandau	37,65-51,94	18,95-24,92	2,98-5,15	Ollivier ve diğ., 2003
	Caellietter	40,55-56,02	17,56-22,22	2,43-5,12	Ollivier ve diğ., 2003
	Picholine	37,91-49,70	16,29-21,07	2,58-5,13	Ollivier ve diğ., 2003
	Salonengue	28,05-39,20	20,70-23,08	3,00-4,07	Ollivier ve diğ., 2003
Tunus	Chemlai	29,34	19,58	3,77	Mateos ve diğ., 2005
	Cheutoi	29,6-37,4	21-24,7	2-5,5	Ben Temime ve diğ., 2006

4.1.4.1 Tokoferol miktarı

Analiz edilen zeytinyağı örnekleri α -tokoferol içerikleri açısından incelenmiştir. α -Tokoferol miktarı; Ayvalık tipi naturel sızma zeytinyağlarında 2006/2007 hasat sezonunda 155,2-188,9 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 157,1-265,5 mg/kg aralığında bulunmuştur. Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarında ise 2006/2007 hasat sezonunda 198,7-268,3 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 204-326,8 mg/kg aralığında değişmektedir (Çizelge 4.7). En düşük düzeyde α -tokoferol içeren örneklerin, Kuzey Ege bölgesinden Ayvalık örneği (2006/2007) ve Güney Ege bölgesinden Selçuk örneği (2006/2007) olduğu belirlenmiştir. α -Tokoferol içeriği en yüksek düzeyde olan örneklerin, Kuzey Ege bölgesinden Altınoluk örneği (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar örneği (2007/2008) olduğu saptanmıştır. Memecik tipi zeytinyağlarının α -tokoferol içeriği ortalaması 270 mg/kg ve Ayvalık tipi zeytinyağlarının α -tokoferol içeriği ortalaması ise 201,5 mg/kg olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.7 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının α - tokoferol, toplam fenolik ve o-difenolik madde miktarları.

Örnek	Tokoferol (mg/kg) Ortalama $\pm$ S. Sapma	Toplam fenol (mg/kg)* Ortalama $\pm$ S. Sapma	o-difenol (mg/kg)** Ortalama $\pm$ S. Sapma
A1	155,17 $\pm$ 2,02	76,14 $\pm$ 15,95	26,92 $\pm$ 0,34
A2	167,42 $\pm$ 7,67	143,58 $\pm$ 26,48	51,80 $\pm$ 7,39
A3	188,85 $\pm$ 8,27	93,95 $\pm$ 2,45	24,86 $\pm$ 6,89
A4	157,13 $\pm$ 3,94	159,37 $\pm$ 19,45	44,75 $\pm$ 5,75
A5	181,59 $\pm$ 4,07	126,06 $\pm$ 1,12	28,94 $\pm$ 2,12
A6	203,92 $\pm$ 2,07	140,07 $\pm$ 16,55	31,61 $\pm$ 1,81
A7	265,52 $\pm$ 1,92	131,58 $\pm$ 7,49	28,49 $\pm$ 3,10
A8	187,10 $\pm$ 31,56	159,45 $\pm$ 13,13	28,18 $\pm$ 4,79
A9	221,76 $\pm$ 3,38	151,07 $\pm$ 18,35	41,87 $\pm$ 4,42
A10	213,71 $\pm$ 3,02	127,07 $\pm$ 16,63	22,65 $\pm$ 0,63
A11	224,43 $\pm$ 4,72	129,62 $\pm$ 14,59	49,30 $\pm$ 5,32
A12	219,46 $\pm$ 3,68	165,33 $\pm$ 15,17	49,18 $\pm$ 2,32
A13	233,56 $\pm$ 2,06	137,37 $\pm$ 10,04	33,75 $\pm$ 1,37
2006/07 ortalaması	170,48 $\pm$ 15,83	104,56 $\pm$ 34,01	34,53 $\pm$ 13,93
2007/08 ortalaması	210,82 $\pm$ 30,47	142,7 $\pm$ 18,62	35,87 $\pm$ 9,74
2006/08 ortalaması	201,51 $\pm$ 32,52	133,90 $\pm$ 27,80	35,56 $\pm$ 10,66
M1	268,25 $\pm$ 10,57	159,86 $\pm$ 18,49	43,64 $\pm$ 10,00
M2	313,49 $\pm$ 8,58	171,34 $\pm$ 16,80	26,10 $\pm$ 3,65
M3	198,74 $\pm$ 7,53	164,24 $\pm$ 19,99	36,87 $\pm$ 2,90
M4	216,32 $\pm$ 11,21	120,09 $\pm$ 2,38	19,49 $\pm$ 4,61
M5	203,99 $\pm$ 7,00	106,89 $\pm$ 17,59	31,15 $\pm$ 0,74
M6	272,05 $\pm$ 7,28	205,23 $\pm$ 6,95	52,43 $\pm$ 12,48
M7	325,24 $\pm$ 6,29	166,50 $\pm$ 7,66	25,08 $\pm$ 0,39
M8	326,77 $\pm$ 10,14	226,31 $\pm$ 5,61	58,31 $\pm$ 3,95
M9	305,07 $\pm$ 3,43	152,47 $\pm$ 14,79	23,69 $\pm$ 0,25
2006/07 ortalaması	240,16 $\pm$ 46,37	144,49 $\pm$ 30,18	31,47 $\pm$ 10,14
2007/08 ortalaması	307,28 $\pm$ 23,86	187,63 $\pm$ 31,88	39,88 $\pm$ 17,27
2006/08 ortalaması	269,99 $\pm$ 50,54	163,66 $\pm$ 37,38	35,35 $\pm$ 14,24

A : Ayvalık, M: Memecik, * kafeik asit cinsinden, ** kateşin cinsinden, değerler üç analizin ortalama değerleri ve standart sapmalarıdır.

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının tokoferol miktarları arasındaki farklılıkları test etmek için iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Zeytin çeşidine göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının tokoferol miktarları arasındaki farklılık % 99 güven aralığında istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Memecik tipi zeytinyağlarının tokoferol içeriklerinin Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ($P < 0,01$).

İki yönlü varyans analiz sonuçlarına göre hasat sezonlarının tokoferol miktarlarındaki değişimler üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur ($P < 0,01$). 2007/2008 hasat sezonuna ait örneklerin tokoferol ortalamalarının, 2006/2008 hasat sezonuna ait örneklerin ortalama değerlerine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır ($P < 0,01$). Zeytin çeşidi ve hasat sezonları arasındaki etkileşimlerin tokoferol miktarlarındaki değişimler üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P > 0,05$).

Literatürde, Türk zeytinyağlarının tokoferol içeriği ile ilgili çalışma son derece azdır ve sadece Ayvalık tipi zeytinyağlarının tokoferol içeriği ile ilgili veri bulunmaktadır. Andjelković ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada, 2005/2006 hasat sezonuna

ait naturel sızma zeytinyağı örneğinin α - tokoferol içeriği 141,5 mg/kg ve 2006/2007 hasat sezonuna ait naturel sızma zeytinyağı örneğinin α - tokoferol içeriği ise 161,9 mg/kg olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada, 2006/2007 hasat sezonuna ait örneklerinin tokoferol miktarları (155,2-188,9 mg/kg), Andjelkoviç ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada bulunan tokoferol miktarları ile benzerlik göstermektedir.

İspanya, İtalya, Portekiz ve Yunanistan'da sızma zeytinyağlarının tokoferol içerikleri üzerine yapılan çalışmalarda bulunan değerler Çizelge 4.8'de verilmiştir. Çizelge 4.8'de verilen değerler ile bu çalışmada bulunan değerler karşılaştırıldığında, Ayvalık tipi zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının tokoferol içeriğinin orta düzeyde olduğu ve Memecik tipi zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının ise yüksek düzeyde tokoferol içerdiği görülmektedir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının tokoferol içerikleri ile İspanya'nın Cornicabra ve Arbequina tipi zeytinyağlarının tokoferol içerikleri benzerlik göstermektedir. Memecik tipi zeytinyağlarının tokoferol içerikleri ise İspanya'nın Picual tipi ve Yunanistan'ın Koroneiki tipi zeytinyağlarının tokoferol içerikleri ile benzerdir.

Çizelge 4.8 : Avrupa ülkeleri ve Tunus zeytinyağlarının α - tokoferol ve toplam fenolik madde miktarları.

Ülke	Zeytin Çeşidi	α - tokoferol mg/kg	Toplam fenol mg/kg	Kaynak
İspanya	Cornicabra	55-234	50-402	Salvador ve diğ., 1998
	Cornicabra	206	555	Pardo ve diğ., 2007
	Picual	247,6-339		Garcia ve diğ., 2002
	Picual	190	652	Pardo ve diğ., 2007
	Arbequina	185,6-212,5	42,1-123,8	Gimeno ve diğ., 2002
	Arbequina	174,1		Garcia ve diğ., 2003
	Arbequina	250	244	Pardo ve diğ., 2007
	Hojiblanca	252,1		Garcia ve diğ., 2003
	Manzanilla	210	322	Pardo ve diğ., 2007
İtalya	Coratina		347,5	Stefanoudaki ve diğ., 2000
	Bosana	279,9-349,7	293,3-444,3	Cerratani ve diğ., 2006
	Semidena	230,9-263,8	286,2-398,4	Cerratani ve diğ., 2006
	Tonda	198,7-258,9	117,7-249,2	Cerratani ve diğ., 2006
	Frantoio		281-1104	Beltran ve diğ., 2007
Portekiz	Cobrançosa	221,4-291,7	166-246	Matos ve diğ., 2007
	Madural	202,2-219,9	67-198	Matos ve diğ., 2007
	Verdeal T.	135,4-188,5	76-255	Matos ve diğ., 2007
Yunanistan	Koroneiki	131-364	20-339	Psomiadou ve diğ., 2000
	Chondrolia	98-288		Blekas ve diğ., 2002
	Manaki	171-213		Psomiadou ve diğ., 2000
Tunus	Chetoui		94,4	Dhifi ve diğ., 2004
	Chemlali		72,5	Dhifi ve diğ., 2004
	Chemchali		67,6	Dhifi ve diğ., 2004

4.1.4.2 Fenolik bileşenler

Basit fenollerden hidroksitirozol ve tirozol, fenolik asitlerden *p*-kumarik ve ferulik asit, flavanoidlerden luteolin ve apigenin tespit edilmiştir. Ayvalık ve Memecik zeytinyağı örneklerinde tespit edilen fenolik bileşenleri tanımlamada yararlanılan alıkonma süresi, UV ve MS spektrumları ile ilgili bilgiler, Çizelge 4.9'da ve fenolik bileşen miktarları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarında fenolik bileşenleri tanımlamada yararlanılan veriler.

Bileşen	Alıkonma süresi (dakika)	λ (nm)	m/z (kütle/yük)
Hidroksitirozol	9,46	230/280	153
Tirozol	11,87	230/280	137
Hidroksitirozol asetat	19,13	232/285	195
<i>p</i> -Kumarik asit	16,39	230/310	163
Ferulik asit	17,52	240/295/325	193
Luteolin	31,49	255/350	285
Apigenin	36,30	230/270/340	269
Oleuropein aglikon	33,7	235/285	377

Ayvalık tipi zeytinyağlarının hidroksitirozol içeriğinin, 2006/2007 hasat sezonunda 8,22-21,39 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 0,60-13,91 mg/kg, tirozol içeriğinin, 2006/2007 hasat sezonunda 3,84-6,41 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 1,01-9,13 mg/kg, hidroksitirozol asetat içeriğinin, 2006/2007 hasat sezonunda 0,19-0,52 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 0,16-0,96 mg/kg aralığında değiştiği saptanmıştır.

Memecik tipi zeytinyağlarının hidroksitirozol içeriği, 2006/2007 hasat sezonunda 3,72-7,99 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 0,53-14,24 mg/kg, tirozol içeriği, 2006/2007 hasat sezonunda 7,41-20,08 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 8,12-14,11 mg/kg, hidroksitirozol asetat içeriği, 2006/2007 hasat sezonunda 0,51-2,41 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 1,40-4,67 mg/kg aralığında bulunmuştur.

Ayvalık tipi zeytinyağlarında *p*-kumarik asit içeriği 0,43-0,69 mg/kg ve ferulik asit içeriği 0,21-0,34 mg/kg aralığında bulunmuştur. Memecik tipi zeytinyağlarında *p*-kumarik asit içeriği 0,58-1,40 mg/kg ve ferulik asit içeriği 0,26-0,41 mg/kg aralığında değişmektedir.

Çizelge 4.10 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının fenolik profili (mg/kg).

Örnek	Hidroksitirozol	Tirozol	Hidroksitirozol asetat	Ferulik asit	p-kumarik asit	Apigenin	Luteolin	Oleuropein aglikonu
	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma	Ort. ± S.Sapma
A1	10,23±0,17	5,52±0,17	0,19±0,02	0,22±0,00	0,60±0,01	0,82±0,02	2,16±0,06	2,76±0,06
A2	21,39±0,50	6,41±0,16	0,52±0,04	0,25±0,01	0,67±0,02	0,73±0,09	2,07±0,09	3,47±0,17
A3	8,22±0,16	3,84±0,11	0,12±0,02	0,22±0,01	0,43±0,01	0,71±0,02	1,90±0,03	2,14±0,10
A4	7,77±0,54	4,97±0,22	0,85±0,30	0,34±0,01	0,69±0,03	1,18±0,02	3,58±0,03	2,03±0,06
A5	1,64±0,13	2,18±0,05	0,69±0,19	0,22±0,02	0,48±0,02	0,87±0,01	2,33±0,04	2,00±0,33
A6	0,63±0,01	1,01±0,05	0,47±0,07	0,22±0,02	0,26±0,01	0,54±0,03	1,33±0,04	1,13±0,09
A7	0,60±0,03	1,04±0,05	0,94±0,09	0,21±0,01	0,49±0,00	0,78±0,04	1,79±0,08	2,33±0,19
A8	4,64±0,24	3,60±0,15	0,96±0,17	0,26±0,02	0,50±0,01	1,01±0,04	2,84±0,12	1,90±0,02
A9	8,06±0,61	5,85±0,38	0,44±0,12	0,26±0,02	0,50±0,02	0,84±0,02	0,84±0,04	2,54±0,15
A10	3,52±0,51	6,91±0,22	0,19±0,02	0,26±0,02	0,51±0,01	0,66±0,03	0,85±0,06	1,91±0,21
A11	10,24±0,20	9,13±0,17	0,33±0,07	0,32±0,01	0,68±0,01	0,91±0,01	1,09±0,06	2,70±0,54
A12	8,95±0,70	6,53±0,47	0,16±0,08	0,26±0,01	0,55±0,04	0,78±0,05	1,03±0,07	2,73±0,03
A13	13,91±0,45	9,13±0,17	0,32±0,04	0,31±0,01	0,61±0,02	0,90±0,02	1,13±0,04	2,51±0,17
2006/07 ortalaması	13,28±6,15	5,26±1,14	0,28±0,18	0,23±0,02	0,56±0,11	0,75±0,07	2,04±0,13	2,79±0,58
2007/08 ortalaması	6,00±4,35	5,04±2,93	0,53±0,32	0,27±0,05	0,53±0,12	0,85±0,17	1,68±0,91	2,18±0,51
2006/08 ortalaması	7,68±5,66	5,09±2,61	0,47±0,31	0,26±0,04	0,54±0,12	0,83±0,16	1,76±0,81	2,32±0,58
M1	6,10±0,52	7,41±0,13	2,41±0,08	0,38±0,01	1,40±0,02	1,39±0,06	3,68±0,23	10,21±0,71
M2	6,65±0,49	10,57±0,26	1,97±0,04	0,37±0,01	1,30±0,03	1,17±0,05	3,57±0,17	11,16±0,36
M3	7,28±0,33	8,88±0,21	1,91±0,05	0,28±0,01	0,70±0,02	1,17±0,04	3,55±0,15	5,49±0,05
M4	3,72±0,40	18,43±1,74	0,51±0,10	0,51±0,03	0,58±0,03	0,80±0,05	2,80±0,27	5,51±0,78
M5	7,99±0,21	20,08±1,43	0,55±0,08	0,26±0,01	0,95±0,02	1,03±0,06	2,91±0,16	4,97±0,45
M6	14,24±0,47	14,11±0,17	3,95±0,03	0,40±0,02	0,94±0,00	0,95±0,02	3,04±0,07	5,13±0,23
M7	0,53±0,06	8,12±0,41	1,40±0,01	0,27±0,01	0,77±0,03	1,14±0,02	2,90±0,03	5,06±0,14
M8	7,54±0,15	9,12±0,06	4,67±0,13	0,40±0,00	1,32±0,01	0,93±0,02	2,83±0,06	7,26±1,40
M9	3,48±0,47	14,10±0,48	1,66±0,22	0,41±0,01	0,96±0,04	1,37±0,05	0,97±0,01	5,51±0,27
2006/07 ortalaması	6,35±1,55	13,07±5,42	1,47±0,82	0,36±0,09	0,99±0,33	1,11±0,20	3,30±0,42	7,47±2,78
2007/08 ortalaması	6,44±5,28	11,36±2,90	2,92±1,48	0,37±0,06	1,00±0,21	1,10±0,18	2,43±0,89	5,74±1,12
2006/08 ortalaması	6,39±3,68	12,31±4,49	2,11±1,35	0,36±0,08	0,99±0,28	1,11±0,19	2,92±0,79	6,70±2,34

A : Ayvalık, M : Memecik, değerler üç analizin ortalama değerleri ve standart sapmalarıdır.

Ayvalık tipi zeytinyağlarının luteolin içeriği 0,84-3,58 mg/kg ve apigenin içeriği 0,54-1,18 mg/kg aralığında değişmektedir. Memecik tipi zeytinyağlarında luteolin içeriği 0,97-3,68 mg/kg ve apigenin içeriği 0,8-1,39 mg/kg olarak bulunmuştur. Ayvalık zeytinyağlarının ortalama lutein içeriği 1,77 mg/kg ve apigenin içeriği 0,83 mg/kg ve Memecik zeytinyağlarının ortalama lutein içeriği 2,92 mg/kg ve apigenin içeriği 1,11 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

UV spektrumu oleuropeine benzeyen ve negatif iyon modunda 377 m/z'de sinyal veren bir pik tespit edilmiştir. Literatürdeki veriler, UV ve MS spektrumu ile karşılaştırıldığında bu pik oleuropein aglikonu olarak tanımlanmıştır. Oleuropein aglikonu miktarı; Ayvalık tipi zeytinyağlarında, 2006/2007 hasat sezonunda 2,14-3,47 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 1,13-2,73 mg/kg ve Memecik tipi zeytinyağlarında ise 2006/2007 hasat sezonunda 4,97-11,16 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 5,06-7,26 mg/kg aralığında bulunmuştur.

Hidroksitirozol miktarının, Kuzey Ege bölgesinden Altınoluk (2007/2008) ile Güney Ege bölgesinden Bayındır (2007/2008) örneklerinde en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Burhaniye (2006/2007) ile Güney Ege bölgesinden Germencik (2007/2008) örneklerinde en yüksek düzeyde olduğu saptanmıştır. Tirozol miktarının, Kuzey Ege bölgesinden Küçükkuyu (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2006/2007) örneklerinde en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Havran (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Aydın (2006/2007) örneklerinde en yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir. Kuzey Ege bölgesinden Ayvalık (2006/2007) ve Güney Ege bölgesinden Tepeköy (2007/2008) örneklerinde hidroksitirozol asetat miktarı en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Edremit (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2007/2008) örneklerinde en yüksek düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Oleuropein aglikonu, Kuzey Ege bölgesinden Küçükkuyu (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Aydın (2006/2007) örneklerinde en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Burhaniye (2006/2007) ve Güney Ege bölgesinden Milas (2006/2007) örneklerinde en yüksek düzeyde olduğu saptanmıştır.

İki yönlü varyans analizi ile Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının fenolik bileşenleri arasında farklılıklar bulunup bulunmadığı test edilmiştir. Zeytin çeşidine göre basit fenol, fenolik asit, flavonoid ve oleuropein aglikon miktarları arasındaki farklılıklar istatistiksel önemli bulunmuştur. Memecik tipi zeytinyağlarının tirozol,

hidroksitirozol asetat, *p*-kumarik asit, ferulik asit, apigenin ve oleuropein aglikon miktarlarının Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir ($P < 0,01$).

Hasat sezonlarına göre de hidroksitirozol asetat miktarları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($P < 0,01$).

2006/2007 hasat sezonuna ait Ayvalık tipi naturel sızma zeytinyağı örneğinin hidroksitirozol, tirozol, lutein ve apigenin miktarı ortalama değerlerinin sırasıyla 2,7 mg/kg; 4,2 mg/kg; 18,4 mg/kg ve 8 mg/kg olarak bulunduğu rapor edilmiştir (Andjelković ve diğ., 2009). 2006/2007 hasat sezonuna ait Memecik tipi zeytinyağlarının hidroksitirozol, tirozol, lutein ve apigenin miktarı ortalama değerleri ise 0,25 mg/kg; 3,3 mg/kg; 11,2 mg/kg ve 1,9 mg/kg olarak rapor edilmiştir (Ocakoğlu ve diğ., 2009). Bu çalışmada bulunan değerler ile literatürde yer alan değerler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Çalışma sonuçları arasındaki farklılıklar, örneklerin alındığı bölgelerin ve analiz edilen örnek sayılarının farklı olması ile açıklanabilir.

Avrupa Birliği ülkeleri zeytinyağlarının fenolik profilleri ile ilgili yapılan çalışmalarda bulunan değerler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Türk zeytinyağlarının fenolik alkol içeriklerinin İspanyol ve İtalyan zeytinyağlarına göre düşük olduğu görülmektedir. Fenolik asit içerikleri ise İspanyol zeytinyağları ile benzerlik göstermektedir. İtalyan zeytinyağlarının fenolik asit içerikleri ise Türk zeytinyağlarına göre yüksektir. Flavon içerikleri bakımından, apigenin miktarları Türk zeytinyağlarında yüksek iken luteolin miktarı İtalyan zeytinyağlarında daha yüksek olduğu görülmektedir.

Zeytinyağının içerdiği fenolik maddelerden o-difenollerin antioksidan aktivitesinin monofenollere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır (Servili ve diğ., 2002). Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarında en yüksek miktarda tespit edilen o-difenolik madde hidroksitirozoldür. Ayvalık tipi zeytinyağlarının hidroksitirozol içeriği, Memecik tipi zeytinyağlarına göre daha yüksektir ($P < 0,01$). Hidroksitirozol içeriklerine göre bir karşılaştırma yapıldığında, Ayvalık tipi zeytinyağlarının antioksidan aktivitesinin daha yüksek olmasının beklendiği söylenebilir. Ancak o-difenolik madde içerikleri bakımından istatistiksel olarak önemli derecede farklılık bulunmamıştır. Memecik tipi zeytinyağlarının hidroksitirozol asetat, oleuropein aglikon ve luteolin gibi o-difenollerin miktarı Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Antioksidan özellikleri bakımından, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağları arasında çok büyük farklar olmadığı söylenebilir.

Çizelge 4.11 : Avrupa ülkeleri zeytinyağları fenolik profili (mg/kg).

Ülke	Zeytin Çeşidi	OH-tirozol mg/kg	Tirozol mg/kg	Ferulik asit mg/kg	p-kumarik asit mg/kg	Apigenin mg/kg	Luteolin mg/kg	Kaynak
İspanya	Picual	0,9-6	3,7-7				0,4-1,9	Garcia ve diğ., 2002
		16,96	13,39					Garcia ve diğ., 2003
	Arbequina	6,28	4,53					Garcia ve diğ., 2003
	Hojiblanca	13,62	7,16					Garcia ve diğ., 2003
	Cornicabra	8,52	12,92					Garcia ve diğ., 2003
		0-5,5	0,2-6,1	0-0,2	0-0,80			Gomez-Alonso ve diğ., 2002
İtalya	Frantoio	7,6-12,9	32,4-45,5			0,2-1,1	1,5-4,7	Pinelli ve diğ., 2003
	Leccione	17,9	11,4			-	-	Pinelli ve diğ., 2003
	Tondino	6	4,5			0,9	2,8	Pinelli ve diğ., 2003
	Ginestrino	55,2	17,1			0,3	1,7	Pinelli ve diğ., 2003
	Leccino	2,31	4-6,13	2,2-3,04	1-2,29	0,19-0,54	1,08-2,01	Romani ve diğ., 2001
	Dritta	2,02-3,48	7,35-8,75	0,46-1,18	0,57-1,57	0,28-0,41	3,2-5,58	Romani ve diğ., 2001
	Gentile	0,75-3,75	3,88-5,80	0,41-1,52	0,71-2	0,06-0,79	2-3,44	Romani ve diğ., 2001
Yunanistan			1,4-29			0,7-1,6	1,1-7	Murkevic ve diğ., 2004

4.1.4.3 Toplam fenolik ve o-difenolik madde miktarı

Naturel sızma zeytinyağlarının toplam fenolik madde miktarları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Toplam fenolik madde miktarının; Ayvalık tipi naturel sızma zeytinyağlarında 2006/2007 hasat sezonunda 76,1-143,6 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 126,1-165,3 mg/kg aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının toplam fenolik madde miktarının ise 2006/2007 hasat sezonunda 106,9-171,3 mg/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 152,5-226,3 mg/kg aralığında olduğu saptanmıştır. En düşük düzeyde toplam fenolik madde miktarı içeren örneklerin, Kuzey Ege bölgesinden Ayvalık (2006/2007) ve Güney Ege bölgesinden Aydın (2006/2007) örnekleri olduğu belirlenmiştir. En yüksek düzeyde toplam fenolik madde içeren örneklerin ise Kuzey Ege bölgesinden Altınova (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2007/2008) örnekleri olduğu tespit edilmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarının ortalama toplam fenolik madde içeriği 163,66 mg kafeik asit/kg ve Ayvalık tipi zeytinyağlarının ortalama toplam fenolik madde içeriği ise 133,90 mg kafeik asit/kg olarak bulunmuştur.

Zeytin çeşidi ve hasat sezonlarına göre toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklılıkları test edebilmek için iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Zeytin çeşidine göre toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır ($P<0,01$). Memecik tipi zeytinlerden elde edilen zeytinyağı örneklerinin toplam fenolik madde miktarlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ($P<0,01$).

Hasat sezonlarına göre de toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,01$). 2007/2008 hasat sezonuna ait örneklerin toplam fenolik madde miktarlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ($P<0,01$). Zeytin çeşidi ve hasat sezonları arasındaki etkileşimin toplam fenolik madde miktarı üzerine etkisi önemsiz bulunmuştur ($P>0,05$).

Andelkoviç ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada, Ayvalık zeytinyağlarının toplam fenolik madde miktarı 105,9-106,9 mg gallik asit/kg ve bir başka çalışmada ise 97,1 mg gallik asit/kg olarak rapor edilmiştir (Tanılğan ve diğ., 2008). Ocakoğlu ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada, 2006/2007 hasat sezonuna ait Memecik tipi zeytinyağı örneklerinin toplam fenolik madde miktarı ortalama değerinin 137,15 mg gallik asit/kg olarak bulunduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada bulunan değerler ile literatürde bulunan değerler benzerlik göstermektedir.

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının toplam fenolik madde miktarları, Çizelge 4.3'de verilen toplam fenolik madde miktarları ile karşılaştırıldığında, Türk zeytinyağlarının toplam fenolik madde miktarının, İspanyol ve İtalyan zeytinyağlarına göre daha düşük olduğu, Portekiz zeytinyağları ile benzerlik gösterdiği ve Tunus zeytinyağlarına göre ise daha yüksek miktarda toplam fenolik madde içerdiği görülmektedir.

Antioksidan madde içeriği, çevresel ve teknolojik faktörlerden etkilenmektedir. Bu çalışmada 3-fazlı santrifüj kullanılmıştır. 3-fazlı sistemlerde, hamura ılık su ilave edilmekte, su ilavesi ile yağdaki doğal antioksidan madde miktarında azalma meydana gelmektedir (Di Giovanchio ve diğ., 2002). Literatürde yer alan çalışmalarda, zeytinden yağ eldesi için genellikle 2-fazlı sistemler veya laboratuvar tipi değirmenler (Abencor) kullanılmıştır. Bu çalışmada bulunan değerlerin, İspanya ve İtalya'da yapılan çalışmalarda bulunan değerlerden düşük olması, zeytinden zeytinyağı eldesinde kullanılan sistemlerin farklı olmasından kaynaklanıyor olabilir.

o-Difenolik madde miktarı; Ayvalık tipi naturel sızma zeytinyağlarında 2006/2007 hasat sezonunda 26,9-51,8 mg kateşin/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 22,7-49,3 mg kateşin/kg olarak bulunmuştur. Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarında ise 2006/2007 hasat sezonunda 19,5-31,2 mg kateşin/kg ve 2007/2008 hasat sezonunda 23,7-58,3 mg kateşin/kg aralığındadır (Çizelge 4.7). Memecik tipi zeytinyağların ortalama o-difenolik madde miktarı 35,35 mg kateşin/kg ve Ayvalık tipi zeytinyağlarının ortalama o-difenolik madde miktarı ise 35,56 mg kateşin/kg olarak bulunmuştur.

İstatistiksel analiz sonuçlarına göre zeytin çeşidi ve hasat sezonlarına göre o-difenolik madde miktarları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olmadığı tespit edilmiştir ($P>0,05$).

Zeytinyağının içerdiği antioksidan özellik gösteren maddeler ile yağ asitlerinin oksidatif stabilite üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalarda, fenollerin oksidatif stabiliteye katkısı % 30, yağ asitlerinin oksidatif stabiliteye katkısı % 27 ve tokoferollerin oksidatif stabiliteye katkısı % 11 olarak rapor edilmiştir (Morello ve diğ., 2004). Memecik tipi zeytinyağlarının hem tokoferol hem de toplam fenolik madde içeriği, Ayvalık zeytinyağlarına göre daha yüksektir. Ancak o-difenolik madde içerikleri arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. o-Difenolik maddeler, en yüksek antioksidan aktiviteye sahip fenollerdir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının oksidatif stabiliteleri karşılaştırabilmek için o-difenolik madde içerikleri dikkate alındığında oksidatif stabiliteleri arasında fark olmadığı

söylenabilir. Ancak yağ asitleri kompozisyonu ve tokoferollerin de stabilite katkıda bulunduğu düşünüldüğünde, tekli doymamış yağ asitleri ve tokoferol miktarı daha yüksek olan Memecik tipi zeytinyağlarının oksidatif stabilitesini daha yüksek olması beklenmektedir.

4.1.5 Sterol kompozisyonu

Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmında yer alan steroller, zeytinyağı stabilitesini etkileyen komponentlerden birisidir. Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarında kampesterol, stigmasterol, klerosterol, β -sitosterol ve $\Delta 5$ -avenasterol tespit edilmiş ve sterol piklerini tanımlamada alıkonma sürelerinden yararlanılmıştır (Çizelge 4.12). Bağlı alıkonma süresi, sterol pikinin alıkonma süresinin β -sitosterol pikinin alıkonma süresine oranı hesaplanarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.12 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarında tespit edilen sterollerin alıkonma süreleri.

Sterol	Alıkonma süresi (dakika)	Bağlı alıkonma süresi
Kolesterol (iç standart)	14,06	0,71
Kampesterol	16,63	0,84
Stigmasterol	17,53	0,88
Klerosterol	18,95	0,96
B-sitosterol	19,82	1
$\Delta 5$ -avenasterol	20,18	1,02

Naturel sızma zeytinyağlarının sterol kompozisyonu Çizelge 4.13'de verilmiştir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının kampesterol içeriği % 3,42-4,72; β -sitosterol içeriği % 73,84-78,96; $\Delta 5$ -avenasterol içeriği % 15,53-22,25; toplam β -sitosterol içeriği % 95-96,52 ve toplam sterol miktarı 2134,8-2672,5 mg/kg aralığında bulunmuştur. Memecik tipi zeytinyağlarının ise kampesterol içeriği % 4,01-5,01; β -sitosterol içeriği % 80,76-83,00; $\Delta 5$ -avenasterol içeriği % 11,02-12,78; toplam β -sitosterol içeriği % 94,17-95,13 ve toplam sterol miktarı 1156,6-1675,3 mg/kg aralığında değişmektedir.

TGK Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği ve Avrupa Birliği EC/1989/2003 nolu Zeytinyağı ve Prina Yağı ile ilgili Tüzüğü'nde naturel sızma zeytinyağları için kampesterol miktarı en çok % 4, toplam β -sitosterol içeriği en az % 93 ve toplam sterol miktarı en az 1000 mg/kg olarak belirlenmiştir. Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının toplam sterol ve toplam β -sitosterol içeriği Türk ve Avrupa Mevzuat'na göre uygundur. Fakat Memecik zeytinyağlarının tümünde ve Ayvalık zeytinyağlarından Altınoluk örneğinde kampesterol miktarı maksimum değeri aşmaktadır.

Çizelge 4.13 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının sterol kompozisyonu (%).

Örnek	Kampesterol Ort. ± S. Sapma	Stigmasterol Ort. ± S. Sapma	Klerosterol Ort. ± S. Sapma	β-sitosterol Ort. ± S. Sapma	Δ5-avenasterol Ort. ± S. Sapma	Toplam β-sitosterol Ort. ± S. Sapma	Toplam sterol (mg/kg) Ort. ± S. Sapma
A1	3,47±0,02	0,32±0,11	0,90±0,07	76,91±0,28	18,40±0,19	96,21±0,13	2446,6±28,4
A2	3,48±0,04	0,18±0,17	0,86±0,12	78,21±0,38	17,27±0,36	96,34±0,13	2521,9±202,1
A3	3,63±0,06	0,22±0,19	0,50±0,45	77,78±0,46	17,87±0,36	96,27±0,30	2134,8±183,4
A4	3,45±0,39	0,42±0,01	0,40±0,57	76,90±0,42	19,06±0,07	96,36±0,08	2525,5±19,6
A5	3,42±0,15	0,00±0,00	0,90±0,23	77,31±0,29	18,37±0,62	96,59±0,15	2445,9±310,8
A6	3,89±0,14	0,06±0,10	1,56±0,80	78,96±1,40	15,53±1,98	96,05±0,04	2494,9±40,5
A7	4,72±0,15	0,29±0,03	1,01±0,15	77,68±0,61	16,31±0,70	95,00±0,18	2449,5±79,8
A8	3,43±0,04	0,36±0,03	0,33±0,30	77,75±0,28	18,14±0,06	96,21±0,07	2497,8±82,0
A9	3,94±0,25	0,22±0,19	0,00±0,00	77,85±0,25	17,99±0,11	96,18±0,43	2672,5±27,7
A10	3,87±0,21	0,31±0,01	0,00±0,00	78,25±0,10	17,57±0,12	95,82±0,22	2655,1±31,3
A11	3,48±0,18	0,00±0,00	0,40±0,35	73,95±1,76	22,17±1,60	96,52±0,18	2672,4±167,6
A12	3,58±0,40	0,00±0,00	0,34±0,29	73,84±1,57	22,25±1,68	96,42±0,40	2634,5±181,6
A13	3,66±0,01	0,14±0,20	0,00±0,00	77,60±0,12	18,59±0,33	96,20±0,21	2638,4±27,0
2006/07 ortalaması	3,53±0,09	0,24±0,15	0,75±0,30	77,63±0,66	17,84±0,56	96,27±0,18	2367,8±222,5
2007/08 ortalaması	3,76±0,43	0,17±0,17	0,51±0,58	76,99±1,89	18,58±2,34	96,12±0,50	2567,7±146,8
2006/08 ortalaması	3,70±0,39	0,19±0,17	0,57±0,53	77,15±1,69	18,40±2,07	96,16±0,44	2519,1±186,9
M1	4,01±0,01	0,96±0,04	0,86±0,10	82,87±0,11	11,30±0,06	95,03±0,05	1259,8±17,6
M2	5,01±0,09	0,82±0,00	0,00±0,00	82,06±0,27	12,11±0,19	94,17±0,08	1404,8±2,1
M3	4,03±0,05	1,14±0,03	0,91±0,02	81,14±0,17	12,78±0,21	94,83±0,06	1156,6±7,2
M4	4,16±0,07	0,83±0,06	0,31±0,54	82,54±0,59	12,16±0,49	95,01±0,13	1424,5±17,9
M5	4,02±0,08	0,90±0,05	0,63±0,55	81,92±0,97	12,53±0,49	95,08±0,12	1406,2±56,1
M6	4,77±0,42	0,96±0,11	1,17±0,20	80,76±0,29	12,35±0,20	94,27±0,44	1611,9±10,2
M7	4,07±0,10	1,19±0,04	0,85±0,09	82,33±0,01	11,57±0,01	94,74±0,12	1631,0±53,9
M8	4,22±0,28	1,22±0,03	0,55±0,49	83,00±0,30	11,02±0,50	94,56±0,28	1650,3±22,0
M9	4,97±0,99	1,02±0,18	0,00±0,00	82,01±0,23	11,99±0,84	94,01±1,01	1676,3±56,3
2006/07 ortalaması	4,26±0,41	0,93±0,13	0,52±0,47	82,05±0,76	12,24±0,56	94,81±0,37	1335,4±113,7
2007/08 ortalaması	4,51±0,62	1,10±0,15	0,64±0,50	82,02±0,88	11,73±0,67	94,40±0,57	1642,4±42,8
2006/08 ortalaması	4,38±0,52	1,01±0,16	0,58±0,48	82,04±0,80	12,00±0,65	94,62±0,51	1477,1±178,6

A : Ayvalık, M : Memecik, değerler üç analizin ortalama değerleri ve standart sapmalarıdır.

Toplam β-sitosterol =klerosterol+β-sitosterol+Δ5-avenasterol

Kampesterol yüzdesinin, Kuzey Ege bölgesinden Edremit (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2006/2007) örneklerinde en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Altınoluk (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Milas (2007/2008) örneklerinde en yüksek düzeyde olduğu saptanmıştır. $\Delta 5$ -avenasterol yüzdesinin, Kuzey Ege bölgesinden Altınoluk (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Ortaklar (2007/2008) örneklerinde en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Altınova (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Selçuk (2006/2007) örneklerinde en yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir. Kuzey Ege bölgesinden Altınoluk (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Milas (2006/2007) örneklerinde toplam β -sitosterol yüzdesinin en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Burhaniye (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Aydın (2006/2007) örneklerinde toplam β -sitosterol yüzdesinin en yüksek düzeyde olduğu saptanmıştır. Toplam sterol miktarının, Kuzey Ege bölgesinden Edremit (2006/2007) ve Güney Ege bölgesinden Selçuk (2006/2007) örneklerinde en düşük düzeyde ve Kuzey Ege bölgesinden Gömeç (2007/2008) ve Güney Ege bölgesinden Tire (2007/2008) örneklerinde en yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Zeytin çeşidi ve hasat sezonuna göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağları arasındaki farklılıkları test edebilmek amacıyla iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Zeytin çeşidine göre sterol kompozisyonları (klorosterol hariç) arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar tespit edilmiştir ($P<0,01$). Memecik tipi zeytinyağlarının kampesterol ve β -sitosterol yüzdesinin, Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre ve Ayvalık tipi zeytinyağlarının toplam β -sitosterol ve $\Delta 5$ -avanesterol yüzdesi ve toplam sterol miktarının, Memecik tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir ($P<0,01$).

Hasat sezonlarına göre sadece toplam sterol ($P<0,01$) miktarları arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar bulunduğu tespit edilmiştir.

2002/2003 hasat sezonuna ait Ayvalık tipi zeytinyağlarının toplam sterol miktarı 2237-2481 mg/kg, toplam β -sitosterol miktarı %94,7-95,95 ve kampesterol miktarı % 1,9-3,63 aralığında bulunmuştur (Gümüşkesen ve diğ., 2003). 2005/2006 hasat sezonunda Ayvalık tipi zeytinyağlarının toplam sterol miktarı 1850-2430 mg/kg; toplam β -sitosterol % 94,45-95,11 ve kampesterol miktarı % 3,02-3,37 ve Memecik tipi zeytinyağlarının toplam sterol miktarı 1145-1360 mg/kg; toplam β -sitosterol 94,31-94,74 ve kampesterol miktarı % 2,92-3,36 olarak rapor edilmiştir (Zengin, 2006). Bu çalışmada analiz edilen zeytinyağı örneklerinin sterol kompozisyonu ile Gümüşkesen ve diğ.(2003) ve Zengin (2006) tarafından yapılan çalışmalarda elde

edilen sterol kompozisyonu sonuçları arasında biraz farklılık bulunmaktadır. Farklılıklar, çalışmalarda analiz edilen örneklerin farklı bölgelerden ve farklı sezonlardan olması ile açıklanabilir. Sterol kompozisyonu coğrafi orijine göre değişiklik gösterebilmektedir (Ben Temime ve diğ., 2008).

İspanya, İtalya, Yunanistan ve Portekiz sızma zeytinyağlarının sterol kompozisyonlarının incelendiği çalışmalarda bulunan değerler Çizelge 4.14'de verilmiştir. Toplam sterol içerikleri bakımından, Memecik tipi zeytinyağları İspanyol ve İtalyan zeytinyağları ile benzerlik göstermektedir. Memecik tipi zeytinyağlarının $\Delta 5$ -avenasterol yüzdeleri ile İspanyol zeytinyağlarının $\Delta 5$ -avenasterol yüzdeleri arasında benzerlik bulunmaktadır. Memecik tipi zeytinyağlarının kampesterol yüzdesi, Cornicabra tipi zeytinyağlarında olduğu gibi limit değeri aşmaktadır. Ayvalık tipi zeytinyağları, Avrupa Birliği ülkeleri zeytinyağlarına göre yüksek düzeyde toplam sterol içermektedir. Kampesterol ve $\Delta 5$ -avenasterol yüzdeleri bakımından, Ayvalık tipi zeytinyağlarının, Yunan zeytinyağlarıyla benzerlik gösterdiği görülmektedir.

4.1.6 Aroma bileşenleri

GC-MS ile aroma analizinde, cihaz kütüphanesinde yer alan veriler yardımıyla 11 uçucu bileşen tanımlanmıştır. Tanımlanan uçucu bileşenlerin alıkonma süreleri Çizelge 4.15'de ve pik alanlarının yüzdeleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarında tespit edilen başlıca uçucu bileşenlerin, lipoksigenaz mekanizması sırasında meydana gelen hekzanal ve E-2-hekzenal (C6 aldehitler), Z-3-hekzenol, E-2-hekzenol ve 1-hekzanol (C6 alkoller), hekzil asetat ve Z3-hekzenil asetat (C6 esterler) olduğu tespit edilmiştir.

Ayvalık tipi naturel sızma zeytinyağlarında tespit edilen başlıca uçucu bileşenler, hekzanal (% 14,25), Z-3-hekzenol (% 12,69), E-2-hekzenal (% 9,24), undekan (% 9,13), 3-etil 1,5-oktadien (% 6,49) ve hekzanol (% 5,81) olduğu belirlenmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarında ise E-2-hekzenal (% 25,80), Z-3-hekzenol (% 14,05), hekzanal (% 11,16) ve hekzanol (% 6,95) tespit edilen başlıca uçucu bileşenlerdir.

“Yeşil, elma ve kesilmiş çimen” olarak tanımlanan hekzanal bileşeni; “acı, badem, yeşil ve elma” gibi tanımlanan E-2-hekzenal bileşeni; “meyvemsi ve kesilmiş çimen” olarak tanımlanan hekzanol bileşeni ve “yeşil meyvemsi ve acı” olarak tanımlanan Z-3- hekzenol bileşeni; Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının aroma profilinde yer alan önemli bileşenlerdir. Ayvalık tipi zeytinyağlarında, terpenlerden “limon ve portakal” olarak tanımlanan limonen ve “alkan” olarak tanımlanan undekan ve Memecik tipi zeytinyağlarda ise terpenlerden “odun ve baharat” olarak tanımlanan α -kopaen komponentleri saptanmıştır.

Çizelge 4.14 : Avrupa ülkeleri ve Tunus zeytinyağları sterol kompozisyonu.

Ülke	Zeytin çeşidi	Kampesterol (%)	$\Delta 5$ -avenasterol (%)	Toplam β -sitosterol (%)	Toplam sterol (mg/kg)	Kaynak
İspanya	Picual	3,32	7,23	93,4		Del Alamo ve diğ., 2004
		3,25	7,59	95,3	1053	Pardo ve diğ., 2007
	Cornicabra	3,42-4,50	4,18-14,60	91,9-95	1125-1906	Del Alamo ve diğ., 2004
		3,81	6,24	94,6	1508	Pardo ve diğ., 2007
	Manzanilla	3	7,88	95,3	1315	Pardo ve diğ., 2007
	Arbequina	3,48	14,4	93,6		Del Alamo ve diğ., 2004
		2,65	10,99	95,4	1735	Pardo ve diğ., 2007
	Manzanilla	2,67	12,88	93,73		Diaz ve diğ., 2005
	Cacerena					
İtalya	Coratina	3,29-3,50	7,29-8,88		1090-1326	Stefanoudaki ve diğ., 2000
	Multivarietal	2,8-3			1165-1438	Boggia ve diğ., 2002
Portekiz	Cobrançosa	2,95-3,48	6,06-8,67		1817-2678	Matos ve diğ., 2007
	Madural	2,51-2,65	7,94-11,74		1815-2936	Matos ve diğ., 2007
	Verdeal T.		2,87-3,36		1622-2183	Matos ve diğ., 2007
Yunanistan	Koroneiki	3,76-3,96	15,91-17,5		999-1235	Stefanoudaki ve diğ., 2000
Tunus	Cheutoi	2,5-2,8	6,3-16	91,8-95,1	1017-1512	Ben Temime ve diğ., 2008

Çizelge 4.15 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları aroma bileşenleri alıkonma süreleri.

Bileşen	Alıkonma süresi (dakika)	Bileşen	Alıkonma süresi (dakika)
Hekzanal	5,5	Z-3-hekzenil asetat	15,5
E-2-hekzenal	7,7	Hekzil asetat	15,8
Z-3-hekzenol	7,9	Limonen	16,2
E-2-hekzenol	8,4	Undekan	25,2
Hekzanol	8,6	α -kopaen	32,8
3-etil-1,5-oktadien türevleri	11,8/12,1/14,8		

Linoleik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler toplamı (toplam LA), Ayvalık tipi zeytinyağlarında % 15,14-25,95 ve Memecik tipi zeytinyağlarında % 12,93-26,89 aralığında değişmektedir. Linolenik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler toplamı (toplam LnA), Ayvalık tipi zeytinyağlarda % 16,75-32,56 ve Memecik tipi zeytinyağlarında ise % 13,44-57,73 aralığında bulunmuştur.

Zeytin çeşidi ve hasat sezonlarına göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının aroma profilleri arasındaki farklılıkları test etmek için iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Hekzanal ($P<0,05$), E-2-hekzenal ($P<0,01$), E-2-hekzenol ($P<0,01$), 3-etil-1,5-oktadien ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikler toplamı ($P<0,01$) değerlerindeki değişimler üzerine zeytin çeşidinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Ayvalık tipi zeytinyağlarının hekzanal ve 3-etil-1,5-oktadien yüzdeleri ortalama değerlerinin, Memecik tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarında ise E-2-hekzenal, E-2-hekzenol yüzdeleri ve linolenik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler toplamı ortalama değerlerinin, Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ($P<0,01$).

Hasat sezonuna göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının E-2-hekzenal, Z-3-hekzenol, Z-3-hekzenil asetat, hekzil asetat yüzdeleri ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikler arasındaki farklılıklar % 95 güven aralığında istatistiksel olarak önemlidir. Aroma bileşenlerinin yüzdelerindeki değişimler üzerine zeytin çeşidi ve hasat sezonları arasındaki etkileşimin etkisi önemsiz bulunmuştur ($P>0,05$).

Çizelge 4.16 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları aroma bileşenleri (% pik alanı).

Örnek	Hekzanal Ort.±S. Sapma	Hekzanol Ort.±S. Sapma	Hekzil asetat Ort.± S. Sapma	Toplam LA Ort.± S. Sapma	Limonen Ort.± S. Sapma	Undekan Ort.± S. Sapma	α-Kopaen Ort.± S. Sapma
A1	14,72±0,65	6,39±0,90	TED	21,11±0,25	TED	7,35±2,99	TED
A2	12,29±0,41	8,10±0,19	0,63±0,38	21,02±0,17	TED	5,57±1,24	TED
A3	16,50±2,31	2,04±0,72	TED	18,54±1,59	TED	10,33±1,73	TED
A4	11,56±1,61	6,92±0,43	0,70±0,50	19,18±2,54	0,82±0,33	7,42±1,00	TED
A5	16,43±0,56	7,30±0,11	TED	23,73±0,45	0,71±0,02	5,72±0,23	TED
A6	9,87±0,14	2,78±0,03	2,50±0,18	15,14±0,29	TED	4,23±0,36	TED
A7	17,06±0,66	2,85±0,37	3,72±0,68	23,63±0,39	1,38±0,17	8,09±1,63	TED
A8	12,67±0,66	7,50±1,27	0,69±0,44	20,86±0,18	0,52±0,18	7,15±1,80	TED
A9	13,42±0,04	8,03±1,46	2,63±0,17	24,08±1,25	2,18±0,02	10,99±0,78	TED
A10	12,70±0,95	4,74±0,00	2,54±0,08	19,98±0,87	1,57±0,13	13,47±3,10	TED
A11	17,30±0,76	4,98±0,12	2,48±0,12	24,75±0,52	1,86±0,05	14,15±0,13	TED
A12	14,46±2,17	9,36±0,80	2,13±0,15	25,95±1,22	1,43±0,18	12,07±3,62	TED
A13	16,25±2,61	4,53±0,24	1,03±0,04	21,81±2,81	0,73±0,19	12,09±0,92	TED
2006/07 ortalaması	14,51±2,18	5,51±2,84	0,63±0,38	20,22±1,49	-	7,75±3,52	
2007/08 ortalaması	14,17±2,64	5,90±2,24	2,05±1,03	21,91±3,29	1,24±0,57	9,53±3,59	
2006/08 ortalaması	14,25±2,51	5,81±2,34	1,90±1,07	21,52±3,03	1,24±0,57	9,13±3,44	
M1	8,03±0,71	7,01±1,24	1,37±0,05	16,41±2,00	TED	TED	1,55±0,04
M2	7,31±6,62	6,68±0,66	0,53±0,19	14,52±6,15	TED	TED	1,72±0,01
M3	11,11±1,02	7,51±0,55	1,22±0,14	19,83±1,43	TED	TED	2,14±0,11
M4	19,59±0,64	6,35±1,29		25,94±0,65	TED	TED	3,53±0,30
M5	17,62±2,67	7,78±0,33	1,49±0,00	26,89±3,00	TED	TED	2,09±0,03
M6	10,03±0,21	7,05±0,25	0,88±0,43	17,95±0,90	TED	TED	3,90±0,92
M7	9,20±0,30	8,81±0,24	2,04±0,03	20,05±0,57	TED	TED	3,18±0,94
M8	9,40±2,93	3,53±1,21		12,93±1,72	TED	TED	2,25±0,92
M9	8,17±0,26	7,87±0,12	3,51±0,11	19,55±0,02	TED	TED	2,61±0,10
2006/07 ortalaması	12,73±5,80	7,07±0,87	1,15±0,41	20,72±5,77			2,21±0,74
2007/08 ortalaması	9,20±1,33	6,81±2,19	2,14±1,20	17,62±3,11			2,98±0,90
2006/08 ortalaması	11,16±4,67	6,95±1,55	1,58±0,95	19,34±4,91			2,55±0,89

A : Ayvalık, M : Memecik, TED : tespit edilemeyen düzey, değerler iki analizin ortalama değerleri ve standart sapmalarıdır.

LA : linoleik asit, Toplam LA = hekzanal + hekzanol + hekzil asetat

Çizelge 4.16 (devam) : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları aroma bileşenleri (% pik alanı).

Örnek	E-2-hekzenal Ort.±S.Sapma	Z-3-hekzenol Ort.±S.Sapma	E-2-hekzenol Ort.±S.Sapma	Z-3-hekzenil asetat Ort.±S.Sapma	Toplam LnA Ort.±S.Sapma	3-Etil-1,5-oktadien Ort.±S.Sapma
A1	7,35±2,54	10,68±0,32	1,43±0,07	1,10±0,10	20,57±2,89	4,28±1,29
A2	6,77±2,18	12,82±1,02	1,49±0,12	1,61±0,66	22,69±3,99	5,32±1,59
A3	7,61±2,16	7,60±1,45	TED	1,53±0,45	16,75±1,15	4,61±1,25
A4	9,45±0,66	15,99±1,18	1,93±0,09	1,02±0,47	28,39±0,05	6,42±1,80
A5	9,02±0,25	14,51±0,02	TED	1,61±0,09	25,14±0,33	6,85±0,32
A6	4,77±0,14	7,86±0,03	TED	5,68±0,06	18,31±0,23	4,04±0,12
A7	13,38±1,03	13,19±1,25	TED	8,51±0,18	35,08±0,05	8,56±0,09
A8	8,44±0,68	15,95±2,15	2,11±0,30	1,47±0,82	27,97±0,95	8,45±1,43
A9	8,95±0,28	13,88±0,47	TED	4,06±0,34	26,88±1,10	6,90±0,29
A10	7,50±0,01	10,83±0,12	TED	4,32±0,34	22,65±0,45	5,18±0,01
A11	12,84±0,05	14,77±0,16	TED	4,95±0,41	32,56±0,51	4,68±0,27
A12	10,09±2,21	13,99±1,94	TED	4,04±0,93	28,11±5,08	6,89±0,91
A13	13,95±0,86	12,88±0,92	TED	2,11±0,36	28,94±1,42	12,13±0,68
2006/07 ortalaması	7,24±1,82	10,37±2,48	1,46±0,09	1,42±0,43	20,00±3,52	4,74±2,71
2007/08 ortalaması	9,84±2,85	13,38±2,53	2,02±0,21	3,78±2,28	27,40±4,76	7,01±2,34
2006/08 ortalaması	9,24±2,84	12,69±2,79	1,74±0,33	3,23±2,24	25,69±5,46	6,49±2,32
M1	27,35±8,98	14,35±0,77	2,17±0,05	3,46±1,55	47,33±9,81	3,85±1,03
M2	29,03±8,81	16,29±0,17	2,13±0,23	2,47±1,10	49,92±10,31	5,21±1,48
M3	29,93±7,25	16,08±0,94	2,95±0,23	3,24±1,12	52,19±9,54	3,59±0,66
M4	6,31±2,12	4,36±1,42	1,70±0,06	1,07±0,20	13,44±0,96	
M5	15,94±3,63	11,17±0,88	2,01±0,03	3,36±0,76	32,48±3,47	2,37±0,18
M6	24,25±3,05	16,02±2,67	2,39±0,25	2,49±0,69	45,15±0,56	4,37±0,40
M7	29,09±0,35	19,71±0,27	2,56±0,05	6,36±0,15	57,72±0,72	1,08±0,09
M8	38,95±6,99	13,54±1,98	1,94±0,38	1,66±0,45	56,10±5,07	4,06±0,77
M9	31,37±0,95	14,91±0,95	2,01±0,08	8,29±0,62	56,58±2,60	3,15±0,11
2006/07 ortalaması	21,71±10,93	12,45±4,73	2,19±0,45	2,72±1,23	39,07±16,41	3,76±1,30
2007/08 ortalaması	30,92±6,37	16,05±2,78	2,23±0,33	4,70±2,94	53,89±5,85	3,17±1,41
2006/08 ortalaması	25,80±10,11	14,05±4,29	2,21±0,39	3,60±2,32	45,66±14,63	3,46±1,35

A : ayvalık, M : memecik, TED : tespit edilemeyen düzey, değerler iki analizin ortalama değerleri ve standart sapmalarıdır.

LnA : linolenik asit, Toplam LnA = E-2-hekzenal + Z-3- hekzenol + E-2-hekzenol + Z-3- hekzenil asetat

Zeytinyağının uçucu bileşenlerini karakterize etmek çok sayıda farklı ekstraksiyon teknikleri geliştirilmiştir. Miktar tayinlerinde de farklı iç standartlar kullanılmaktadır. Literatürde çok sayıda çalışma olmasına rağmen ekstraksiyon ve hesaplama metotlarının farklı olması nedeniyle çalışmalarda bulunan sonuçları karşılaştırmak mümkün olmamaktadır.

SPME tekniği ile ekstrakte edilen Fransız ve İspanyol zeytinyağlarında bulunan başlıca uçucu bileşenlerin aldehit (% 41,1-69,5) ve alkoller (% 8,9-22,1) olduğu rapor edilmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarının C6 aldehit yüzdesi, Fransız ve İspanyol zeytinyağlarına ait değerler ile benzerlik göstermektedir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının C6 aldehit yüzdesi, İspanyol ve Fransız zeytinyağlarına göre düşük bulunmuştur (Cavalli ve diğ., 2004).

4.1.7 Kimyasal kompozisyon üzerine zeytin çeşidinin etkisi

İstatistiksel analiz sonuçlarına göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağı örneklerinin ortalama değerleri arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar tespit edilmiştir (Ek D). Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının antioksidan miktarı (α -tokoferol ve toplam fenol), yağ asitleri (palmitik asit hariç) ve sterol kompozisyonu (kolesterol hariç), TAG kompozisyonu (LOO, PLO ve OOO), fenolik bileşenleri (hidroksitrisol hariç), aroma bileşenleri (hekzanal, E-2-hekzenal, E-2-hekzenol, 3-etil-1,5-oktadien ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikler toplamı) arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılık bulunması, iki farklı zeytin çeşidinden elde edilen naturel sızma zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonu arasında farklılıklar bulunduğunu göstermektedir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonları arasında bulunan farklılıklar, zeytinyağlarının farklı zeytin çeşitlerinden elde edilmiş olmasıyla açıklanabilir.

Zeytinyağı üreticisi ülkelerde zeytinyağı karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalarda, aynı ülkenin farklı zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonlarının zeytin çeşidine göre farklılık gösterdiği rapor edilmiştir. İspanya'nın Aceite Campo de Montiel bölgesinin önemli yağlık zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelendiği çalışmada, zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonu arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar bulunduğu bildirilmiştir. Picual, Cornicabra, Manzanilla, Arbequina ve Local tipi zeytinyağlarının toplam fenol içeriklerinin 244 ile 652 mg/kg arasında değiştiği ve toplam fenol içerikleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli bulunduğu rapor edilmiştir. Yağ asitleri kompozisyonu arasında da farklılıklar bulunduğu, özellikle oleik ve linoleik asitin zeytinyağlarını birbirinden ayırmada

önemli parametreler olduğu belirlenmiştir. Toplam sterol miktarı 1053 ile 1735 mg/kg arasında değişen zeytinyağlarının toplam sterol miktarı ve kampesterol yüzdeleri arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar bulunduğu belirlenmiştir (Pardo ve diğ., 2007).

Portekiz'in Tras-Os-Montes bölgesinin en önemli yağlık zeytin çeşitleri olan Cobrançosa, Madural ve Verdeal Transmontana tipi zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının tokoferol, yağ asitleri ve sterol kompozisyonları arasında farklılıklar bulunduğu rapor edilmiştir. Tokoferol içeriklerinin 133,6 ile 291,7 mg/kg arasında değiştiği ve zeytin çeşitlerine göre istatistiksel olarak önemli derecede farklılık bulunduğu belirlenmiştir. Palmitik asit dışındaki diğer yağ asitlerine göre de istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar bulunduğu belirlenmiştir. Stigmasterol, $\Delta 5$ -avenasterol ve $\Delta 7$ -avenasterol yüzdeleri arasındaki farkın da istatistiksel olarak önemli olduğu rapor edilmiştir (Matos ve diğ., 2007).

Tunus'un Chetoui, Chemlali, Chemchali ve Qeslati tipi zeytinyağlarının biyokimyasal özelliklerinin incelendiği çalışmada, toplam fenol içeriğinin 65,5 ile 94,4 mg/kg arasında değiştiği, zeytinyağında bulunan başlıca yağ asitlerinden oleik asit içeriğinin % 58,6 ile 70,9 arasında ve linoleik asit içeriğinin % 9,1 ile 19,7 arasında değiştiği ve zeytin çeşitlerine göre toplam fenol ve yağ asitleri kompozisyonları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir (Dhifi ve diğ., 2004).

Literatürde yer alan çalışmalar ile bu çalışmada bulunan sonuçlar, zeytin çeşidine göre zeytinyağı kompozisyonları arasında farklılıklar bulunduğunu göstermektedir. Ancak iklim koşulları (sıcaklık ve yağış), tarım uygulamaları (gübreleme ve sulama) ve zeytinyağı üretim prosesinin de zeytinyağının kompozisyonu üzerine etkisi bulunmaktadır. Analiz edilen zeytinyağı örneklerinin çoğunluğunda (% 86) 3-fazlı santrifüj sistemi kullanıldığından proses koşullarının analiz edilen zeytinyağı örneklerinin kompozisyonu üzerine etkisi ihmal edilebilir. Tarım uygulamaları kontrol edilebilir bir parametre olmadığından, tarım uygulamalarının kimyasal kompozisyon üzerine etkisi incelenememiştir.

4.1.8 Kimyasal kompozisyon üzerine hasat yılının etkisi

İki yollu varyans analiz sonuçları analiz edilen parametrelerin çoğunda 2006/2007 ve 2007/2008 hasat sezonu ortalama değerleri arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermiştir (Ek D). Hasat sezonuna göre K_{232} , α -tokoferol, toplam fenolik madde, palmitoleik, oleik ve linoleik asit, doymuş yağ asitleri, tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri toplamı, PLO, toplam sterol, hidroksitirozol asetat,

E-2-hekzenal, Z-3-hekzenol, Z-3-hekzenil asetat, hekzil asetat ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikleri toplamı değerleri arasında farklılıklar bulunması, kimyasal kompozisyonun hasat sezonundan etkilendiğini göstermektedir.

İtalya'nın Coratina, İspanya'nın Picual ve Yunanistan'ın Koroneiki tipi zeytinyağlarından 2 hasat sezonunda alınan örneklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelendiği çalışmada, hasat sezonun analiz edilen özellikler üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Hasat sezonundan en çok etkilenen değişkenlerin toplam fenolik madde, fenolik maddeler (kafeik asit, hidroksitirozol ve tirozol türevleri), yağ asitlerinden stearik, oleik, linoleik ve araşidik asit, sterollerden Δ^7 -avenasterol olduğu saptanmıştır (Stefanoudaki ve diğ., 2000). Salvador ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada ise Cornicabra tipi zeytinyağlarının 5 farklı hasat dönemindeki kimyasal kompozisyonları arasında fark olup olmadığını belirlemek için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Varyans analizleri sonuçlarına göre kalite parametreleri, tokoferol, yağ asitleri ve sterol kompozisyonları arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,001$). Bu çalışmada bulunan sonuçlar, literatürde yer alan çalışmaların sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

4.1.8.1 İklimsel koşullarının etkisi

Avyalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonun hasat sezonuna göre değişimler gösterdiği tespit edilmiştir. Kimyasal kompozisyonlar arasında tespit edilen değişimler, iklimsel koşullardaki (sıcaklık ve yağış miktarı) değişimlerden kaynaklanıyor olabilir. İklim koşullarının zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonları arasındaki farklılıklar üzerine etkisini inceleyebilmek için zeytinyağı örneklerinin alındığı Balıkesir, Çanakkale, Aydın, İzmir ve Muğla illerine ait aylık ortalama sıcaklık ve yağış miktarı değerleri, Devlet Meteoroloji Enstitüsü'nden alınmıştır (Çizelge 4.17 ve 4.18). Sıcaklık değerleri incelendiğinde, 2006 yılının aylık ortalama sıcaklık değerlerinin 2007 yılına göre düşük olduğu gözlenmiştir. Aylık ortalama yağış miktarları karşılaştırıldığında ise 2006 yılında ocak-eylül döneminde aylık ortalama yağış miktarının genelde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.17 : Kuzey ve Güney Ege bölgesi 2006 ve 2007 yılları aylık ortalama sıcaklık değerleri (°C).

AYLAR	İLLER									
	BALIKESİR		ÇANAKKALE		AYDIN		İZMİR		MUĞLA	
	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007
OCAK	2,5	5,3	3,1	9,2	6,8	8,8	6,9	10,6	4,7	5,5
ŞUBAT	4,7	6,3	5,6	8,1	9,3	9,9	9,6	10,6	5,9	6,5
MART	8,7	8,6	8,7	10	12,1	13,3	12,1	13,3	8,4	9,5
NİSAN	13,4	10,9	13,2	12,7	17,2	16,2	17,4	16	14,4	12,8
MAYIS	17,5	19,6	17,7	18,8	21,6	22,5	21,1	22,3	18,4	19
HAZİRAN	22,3	24,8	22,2	24,5	26,2	27,7	25,7	27,4	22,9	25
TEMMUZ	23,8	26,1	24,8	26,9	28,2	30,2	28,1	29,9	25,9	28,8
AĞUSTOS	26,4	26,6	26,4	26,4	28,7	29,3	29,2	29,3	27,4	27,5
EYLÜL	19,6	21	21,3	21	24	24,3	23,8	24,3	21,8	22,1
EKİM	15,9	16	16,2	17,2	18,9	19,6	19,2	19,6	15,9	16,6
KASIM	7,3	8,5	10,4	10,9	12,1	12,7	12,4	13,8	9,4	9,6
ARALIK	3,4	5	7,5	6,8	8,7	8	9,7	9	6,8	5,1
ORTALAMA	13,8	14,9	14,8	16	17,8	18,5	17,9	18,8	15,2	15,7

Çizelge 4.18 : Kuzey ve Güney Ege bölgesi 2006 ve 2007 yılları aylık ortalama yağış miktarları (mm).

AYLAR	İLLER									
	BALIKESİR		ÇANAKKALE		AYDIN		İZMİR		MUĞLA	
	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007	2006	2007
OCAK	47,8	29,2	53,2	30,2	90,6	29,4	77,5	33,1	155	85
ŞUBAT	70,7	18,2	84,7	48,4	109,1	30,6	93,4	22,6	176,5	142,8
MART	99,5	43,6	124	151,5	115,7	26,4	180,9	29,7	226,6	36
NİSAN	20,8	15,3	3,8	18,1	19,5	16,4	29,4	19,3	48,8	29,2
MAYIS	13,8	43,8	16,7	44,7	0,7	44,3	0,2	44,1	28,3	10,4
HAZİRAN	71,3	7,2	23	35,2		9,4	10	0,3	15,6	6,3
TEMMUZ	3,1		8,2	0	4,4				15,8	13,2
AĞUSTOS			1,2	0,1						
EYLÜL	68,9		70,6	3,2	13,6		167,2		40,8	5
EKİM	47,1	89,8	38	61,5	81,7	117,8	114,5	107,7	190,7	130
KASIM	32,1	101,5	33,9	140,8	76,7	160,4	63,1	111,6	136,7	227,1
ARALIK	28,7	119,7	25,6	54,1	6	183,8	9,1	118,8	10,9	223,8

2007 yılına ait örneklerin palmitoleik ve linoleik asit miktarı ortalama değerlerinin, 2006 yılına ait ortalama değerlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Romero ve diğ. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, yaz aylarındaki (Haziran-Ağustos) toplam yağış miktarının C16/C18 asit oranını etkilediği tespit edilmiştir. Yağış miktarının en fazla olduğu 1997/1998 hasat sezonuna ait örneklerin C16/C18

oranının, yağış miktarının daha az olduğu 1996/1997 ve 1998/1999 hasat sezonuna ait örneklerin C16/C18 oranına göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarında ise yaz döneminde toplam yağışın en az olduğu 2007/2008 hasat döneminde C16/C18 oranının (0,165), 2006/2007 hasat dönemindeki C16/C18 oranına (0,155) göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada bulunan bulgularının literatürde yer alan bulgular ile farklılık göstermesi, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinlerin iklim koşullarına karşı adaptasyonu ile ilişkili olabilir.

Literatürde sıcaklık düştükçe doymamış yağ asitleri miktarının arttığı rapor edilmiştir. Sıcaklığın düşük olduğu bölgelere ait zeytinyağlarının oleik asit yüzdesinin yüksek ve linoleik asit yüzdesinin düşük olduğu belirlenmiştir (Aparicio ve Luna, 2002; Kayahan ve Tekin, 2008). Hasat sezonlarındaki aylık ortalama sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında, 2006/2007 hasat sezonunda zeytin meyvesi oluşum ve gelişim dönemindeki (mayıs-eylül) sıcaklıklarının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının 2006/2007 hasat sezonundaki oleik asit ve tekli doymamış yağ asitleri toplamı ortalama değerlerinin, 2007/2008 hasat sezonuna göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$). Bu çalışmada bulunan sonuçlar, literatürde yer alan bulgular ile uyum göstermektedir.

2007/2008 hasat sezonuna ait örneklerin antioksidan madde içeriği, 2006/2007 hasat sezonuna ait örneklerin antioksidan madde içeriğine göre daha yüksek bulunmuştur. İspanya'nın Hojiblanca tipi zeytinyağlarının tokoferol içeriği 3 hasat sezonundan alınan örneklerde analiz edilmiş ve yağış miktarının en az olduğu hasat sezonuna ait örneklerin tokoferol içeriği daha yüksek bulunmuştur (Beltran ve diğ., 2005). İspanya'da yapılan bir çalışmada 3 hasat sezonunda alınan örneklerin toplam fenolik madde içerikleri analiz edilmiş ve yağışların en fazla olduğu hasat dönemindeki örneklerin toplam fenolik madde içeriklerinin daha az olduğu tespit edilmiştir. Kuraklığa karşı stresin fenolik madde sentezinde yer alan enzimlerin aktivitesini artırdığı rapor edilmiştir. (Romero ve diğ., 2003). Meteorolojik verilere göre 2007 yılında ocak-eylül ayı yağış miktarları daha azdır (Çizelge 4.18). Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının 2007/2008 hasat sezonundaki antioksidan madde içeriğinin yüksek olması, 2007/2008 hasat sezonunda görülen kuraklıkla ilişkili olabilir.

Ayvalık tipi zeytinyağı örneklerinin alındığı Kuzey Ege bölgesi (Balıkesir ve Çanakkale) ve Memecik tipi zeytinyağı örneklerinin alındığı Güney Ege bölgesinin (Aydın, İzmir ve Muğla) zeytin meyvesi oluşum ve gelişim dönemindeki (mayıs-eylül) aylık ortalama sıcaklık ve yağış miktarı değerleri karşılaştırıldığında, Kuzey Ege

bölgesinin aylık ortalama sıcaklık ve yağış miktarı değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Soğuk bölgelere ait bölgelere ait zeytinyağlarının oleik asit yüzdesinin yüksek ve linoleik asit yüzdesinin düşük olduğu rapor edilmiştir. Kuzey Ege bölgesi zeytinyağlarının oleik asit yüzdesinin, Güney Ege bölgesi zeytinyağlarına göre düşük ve linoleik asit yüzdesinin ise daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yağış miktarının düşük olduğu bölgelere ait zeytinyağlarının antioksidan madde miktarının düşük olduğu bildirilmiştir. Kuzey Ege bölgesi zeytinyağlarının antioksidan miktarının daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, bölgeler arası antioksidan madde ve yağ asitleri miktarı arasındaki farklılıkların iklim koşullarına göre beklenenden farklı bulunması, zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonları arasında varyasyonlara zeytin çeşidinin etkisinin, iklim koşullarının etkisinden daha fazla olduğu şeklinde yorumlanabilir.

4.2 Kemometrik Analiz

4.2.1 Temel bileşen analizi

İki farklı zeytin çeşidinden elde edilen zeytinyağlarını kimyasal bileşenlerine göre tanımlamak için kimyasal analizler sonucunda elde edilen verilere temel bileşen analizi uygulanmıştır. Zeytinyağlarını karakterize etmek için analiz edilen parametreler gruplara ayrılmış ve her gruba ayrı ayrı temel bileşen analizi uygulanmıştır. Antioksidan madde, yağ asitleri kompozisyonu, sterol kompozisyonu, TAG kompozisyonu, fenolik bileşenler ve aroma bileşenleri verilerine ayrı ayrı temel bileşen analizi uygulanarak Ayvalık ve Memecik zeytinyağları arasındaki farklılıklar üzerine bu parametrelerin etkilerini incelemek amaçlanmıştır.

Veri setlerine önce küresellik testi uygulanarak aralarındaki ilişkinin önemli olup olmadığı test edilmiştir. Aralarındaki ilişkinin önemli bulunduğu veri setlerine temel bileşen analizi uygulanmıştır. Değişkenlerin değişim aralıkları farklı olduğundan korelasyon matrisi kullanılmıştır.

Temel bileşen yükleri hesaplanmasında Varimax metotundan yararlanılmıştır. Mutlak değeri 0,70'den büyük olan değişkenler anlamlı kabul edilmiş ve bu değişkenler sonuçların yorumlanmasında kullanılmıştır.

4.2.1.1 Yağ asitleri kompozisyonu temel bileşen analizi sonuçları

Yağ asitleri kompozisyonu verilerine temel bileşen analizi uygulandığında ilk iki temel bileşenin özdeğerinin 1'den büyük olduğu ve iki temel bileşenin toplam

varyansın % 87,2'sini açıkladığı tespit edilmiştir (Ek E). İlk iki temel bileşenin toplam varyansı % 67'den büyük olduğundan ilk iki temel bileşenin seçilmesi yeterlidir.

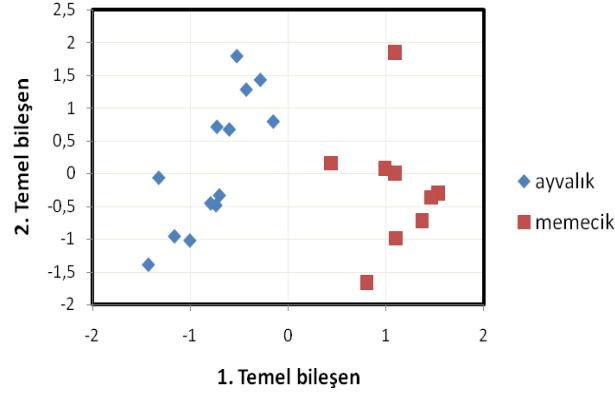
Çizelge 4.19'da verilen temel bileşen yükleri incelendiğinde, 1. temel bileşen için stearik asit, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit ve 2. temel bileşen için palmitik asit ve palmitoleik asidin anlamlı değişkenler olduğu belirlenmiştir. Birinci temel bileşene pozitif yönde katkı sağlayan değişkenler oleik asit ve linolenik asittir. Stearik ve linoleik asitin 1. temel bileşene katkısı ise negatif yöndedir. Palmitik asit ve palmitoleik asit 2. temel bileşene negatif yönde katkı sağlayan değişkenlerdir. Linolenik asidin 2. temel bileşen yükü sıfıra yakın olduğundan, linoleik asit toplam varyansını 1. temel bileşene vermektedir.

Çizelge 4.19 : Yağ asitleri kompozisyonu temel bileşen yükleri.

Parametre	1.Temel Bileşen	2.Temel Bileşen
Palmitik asit	-0,55	-0,81
Palmitoleik asit	0,24	-0,93
Stearik asit	-0,78	0,44
Oleik asit	0,96	0,24
Linoleik asit	-0,97	0,05
Linolenik asit	0,81	0,01

Yağ asitleri kompozisyonu temel bileşen skor grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Temel bileşen skor grafiğinde, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının birbirinden ayrımının çok iyi olduğu görülmektedir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının 1. temel bileşen skor değerlerinin negatif ve Memecik tipi zeytinyağlarının skor değerlerinin ise pozitif olduğu gözlenmiştir. Birinci temel bileşenin toplam varyansı açıklama oranı % 57,8'dur. Ayvalık tipi zeytinyağlarının 2. temel bileşen skor değerleri ile Memecik tipi zeytinyağlarının 2. temel bileşen skor değerleri oldukça birbirine yakındır. İkinci temel bileşenin varyans açıklama oranı % 29,3 olarak bulunmuştur. Zeytinyağı örneklerinin temel bileşen skor değerleri ve temel bileşenlerin toplam varyansı açıklama oranları dikkate alındığında, zeytinyağlarını zeytin çeşidine göre tanımlamada 1. temel bileşenin ağırlıklı tanımlayıcılarının uygun değişkenler olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Yağ asidi verilerine temel bileşen analizi uygulanarak Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre tanımlanması ve sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını birbirinden ayırmada en uygun değişkenlerin stearik asit, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar, ülkemizde ve diğer ülkelerde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.1 : Yağ asitleri kompozisyonu temel bileşen skor grafiği.

Gürdeniz ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada, Edremit ve İzmir bölgelerine ait farklı zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının, zeytin çeşidine göre sınıflandırılmasında temel bileşen analizinden yararlanılmıştır. Palmitoleik asit, oleik asit, linoleik asit ve linolenik asitin ayırma gücü en yüksek olan değişkenler olduğu tespit edilmiştir.

İtalya'nın Sicilya Bölgesinin Biancolilla, Cerasuola, Minuta, Ogliarola messinese, Santagate ve Tonda iblea tipi naturel sızma zeytinyağlarından, 9 hasat sezonunda toplanan örneklerin (n : 998) yağ asitleri kompozisyonu verilerine temel bileşen analizi uygulanarak zeytinyağları zeytin çeşidine göre sınıflandırılmıştır. Oleik asit ve linoleik asidin ayırma gücü yüksek olan değişkenlerden olduğu rapor edilmiştir (D'Imperio ve diğ., 2007).

Portekiz'in Tras-Os-Montes bölgesine ait Cobrançosa, Madural ve Verdai tipi zeytinyağlarının yağ asitleri verilerine temel bileşen analizi uygulanarak zeytinyağları zeytin çeşidine göre sınıflandırılmaya çalışılmıştır. Yağ asitleri temel bileşen skor grafiğinde, Cobrançosa, Madural ve Verdai tipi zeytinyağlarının 3 ayrı grup oluşturarak birbirinden ayrıldığı rapor edilmiştir (Matos ve diğ., 2007).

4.2.1.2 TAG kompozisyonu temel bileşen analizi sonuçları

Temel bileşen analizi sonucunda elde edilen temel bileşenlerden ilk iki tanesinin özdeğeri 1'den büyüktür. Özdeğeri 1'den büyük temel bileşenler toplam varyansın % 79,6'sını açıklamaktadır (Ek E).

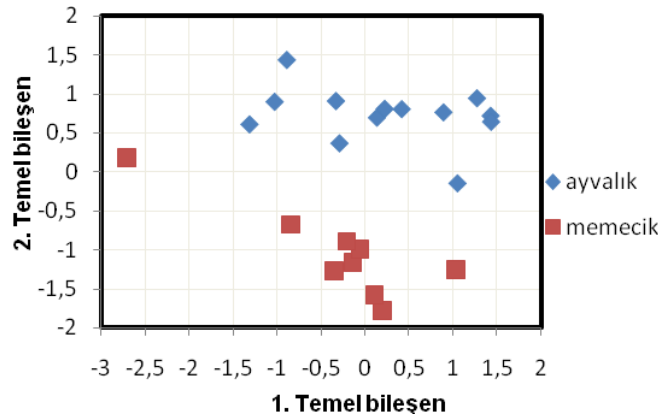
Çizelge 4.20'de temel bileşen yükleri ve Şekil 4.4'de temel bileşen skor grafiği verilmiştir. POO ve POP 1. temel bileşende ve LOO, PLO ve OOO 2. temel bileşende ağırlıklı olarak yerleştirilmiş değişkenlerdir. POO ve POP değişkenlerinin

1. temel bileşene katkısı pozitif yöndedir. POP varyansını 1. temel bileşene vermektedir. LOO ve PLO değişkenleri 2. temel bileşene pozitif yönde katkı sağlarken OOO değişkeni negatif yönde katkı sağlamaktadır.

Çizelge 4.20 : TAG kompozisyonu temel bileşen yükleri.

Parametre	1.Temel Bileşen	2.Temel Bileşen
LOO	0,25	0,89
PLO	0,56	0,79
OOO	-0,66	-0,72
POO	0,93	0,19
POP	0,89	0,04
SOO	-0,07	0,57

Temel bileşen skor grafiğinde, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının birbirinden ayrıldığı görülmektedir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının 1. temel bileşene ait skor değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Ayvalık tipi zeytinyağı örneklerinin 2. temel bileşen üzerindeki skor değerleri pozitif (A3 kodlu örnek hariç) ve Memecik tipi zeytinyağı örneklerinin skor değerleri ise negatiftir (M4 kodlu örnek hariç). İkinci temel bileşen toplam varyansın yaklaşık %18'ini açıkladığından, 2. temel bileşenin tanımlayıcılarının zeytinyağlarını tanımlamada kullanılması durumunda veri kaybı çok olacağından, 2. temel bileşenin tanımlayıcılarının seçilmesinin uygun olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2 : TAG kompozisyonu temel bileşen skor grafiği.

TAG verilerine temel bileşen analizi uygulanması ile Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre sınıflandırılması kısmen mümkün olmaktadır.

İspanya'nın Extremadura Bölgesinde Manzanilla Cacerana tipi zeytinyağlarını, bölgenin diğer yağlık zeytinlerinden elde edilen zeytinyağlarından ayırmak için TAG kompozisyonu verilerinden yararlanılmıştır. Temel bileşen analizi sonucunda, 3 tane temel bileşen elde edildiği ve 1.temel bileşen-3.temel bileşen skor grafiğinde,

Manzanilla Cacerana tipi zeytinyağlarının diğer zeytinyağlarından kısmen ayrıldığı bildirilmiştir (Diaz ve diğ., 2005).

4.2.1.3 Antioksidan madde temel bileşen analizi sonuçları

Tokoferol, toplam fenolik ve o-difenolik madde analizi sonucu elde edilen verilere temel bileşen analizi uygulandığında, özdeğeri 1'den büyük olan bir temel bileşen elde edilmiştir. Birinci temel bileşen toplam varyansın % 62,5'sini açıkladığından, sadece 1. temel bileşenin seçilmesi yeterli değildir. Özdeğeri 0,95 olan 2. temel bileşen ile birlikte 1. temel bileşen toplam varyansın % 94,2'sini açıkladığından, ilk iki temel bileşenin seçilmesi yeterlidir (Ek E).

Temel bileşen yükleri hesaplanmış (Çizelge 4.21) ve 1. temel bileşen için tokoferol ve 2. temel bileşen için toplam o-difenolik madde değişkenlerinin anlamlı olduğu belirlenmiştir. Tokoferol 1. temel bileşene pozitif yönde ve o-difenolik madde toplamı 2. temel bileşene negatif yönde katkı sağlamaktadır.

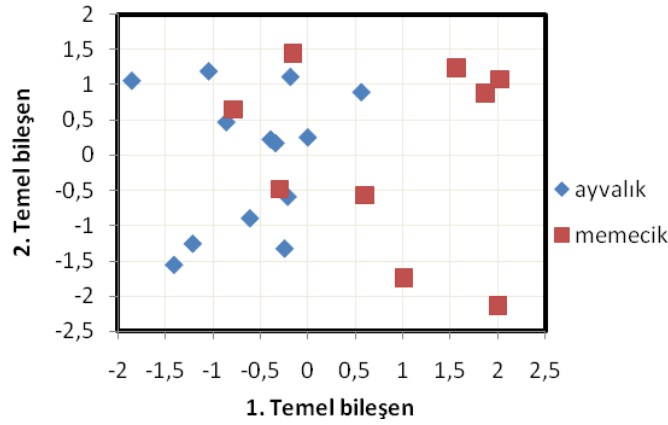
Çizelge 4.21 : Antioksidan madde temel bileşen yükleri.

Parametre	1.Temel Bileşen	2.Temel Bileşen
Tokoferol	0,98	0,01
Toplam fenolik madde	0,70	-0,65
Toplam o-difenolik madde	0,01	-0,98

Şekil 4.3'de verilen temel bileşen skor grafiği incelendiğinde, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının birbirinden ayrımının çok iyi olmadığı gözlenmiştir. Ayvalık ve Memecik grubuna ait örneklerden, temel bileşen skor değerleri birbirine oldukça yakın olan örnekler bulunması nedeniyle iyi bir ayrım görülmemiştir. Memecik tipi zeytinyağlarına ait 6 örnek Ayvalık tipi zeytinyağlarından net bir şekilde ayrılmıştır. Temel bileşen skor grafiğinde, zeytinyağları Ayvalık ve Memecik olmak üzere kısmen 2 grup oluşturmakla beraber ayrımın iyi olmadığı görülmektedir. Bu nedenle stabilite parametrelerinin zeytinyağlarını zeytin çeşidine göre tanımlamada uygun değişkenler olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

4.2.1.4 Fenolik bileşenler temel bileşen analizi sonuçları

Fenolik madde analizi sonucunda elde edilen verilere temel bileşen analizi uygulandığında, toplam varyansın % 68,5'ini açıklayan özdeğeri 1'den büyük olan iki tane temel bileşen elde edilmiştir (Ek E).



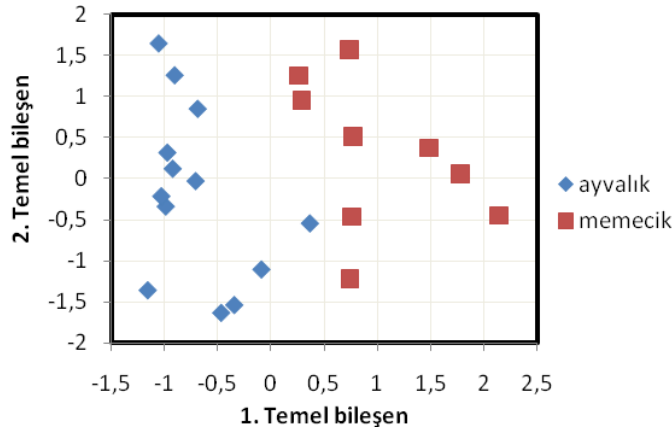
Şekil 4.3 : Antioksidan madde temel bileşen skor grafiği.

Temel bileşen yükleri çizelgesi (Çizelge 4.22) incelendiğinde; hidroksitirozol asetat, *p*-kumarik asit, luteolin, apigenin ve oleuropein aglikonu değişkenleri 1. temel bileşende ve hidroksitirozol ve tirozolün değişkenlerinin ise 2. temel bileşende ağırlıklı olarak yerleştirilmiş değişkenler olduğu gözlenmiştir. Temel bileşenleri tanımlayan değişkenler temel bileşenlere pozitif yönde katkı sağlamaktadır. Apigenin 1. temel bileşene varyansını vermektedir.

Çizelge 4.22 : Fenolik bileşenler temel bileşen yükleri.

Parametre	1.Temel Bileşen	2.Temel Bileşen
Hidroksitirozol	-0,17	0,76
Tirozol	0,42	0,70
Hidroksitirozol asetat	0,76	0,12
Ferulik asit	0,64	0,51
<i>p</i> -kumarik asit	0,88	0,29
Apigenin	0,81	-0,01
Luteolin	0,76	-0,11
Oleuropein aglikon	0,89	0,21

Temel bileşen skor grafiğinde, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir (Şekil 4.4). Ayvalık tipi zeytinyağlarının 1. temel bileşen skor değerleri negatif (A4 kodlu örnek hariç) ve Memecik tipi zeytinyağlarının skor değerleri pozitifdir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının 2. temel bileşen skor değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Birinci temel bileşenin toplam varyansı açıklama oranı % 62,5 ve ikinci temel bileşenin toplam varyansı açıklama oranı ise % 25 olarak bulunmuştur. Temel bileşen skor grafiğinde, zeytinyağı örneklerinin temel bileşen skor değerleri ve temel bileşenlerin varyans açıklama oranları dikkate alındığında, 1. temel bileşenin zeytinyağlarını tanımlamada 2. temel bileşene göre daha uygun bir bileşen olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.4 : Fenolik bileşenler temel bileşen skor grafiği.

4.2.1.5 Sterol kompozisyonu temel bileşen analizi sonuçları

Özdeğer analiz sonuçlarına göre ilk iki temel bileşenin özdeğerinin 1'den büyük ve özdeğeri 1'den büyük temel bileşenlerin toplam varyansın % 88,4'ünü açıkladığı tespit edilmiştir (Ek E).

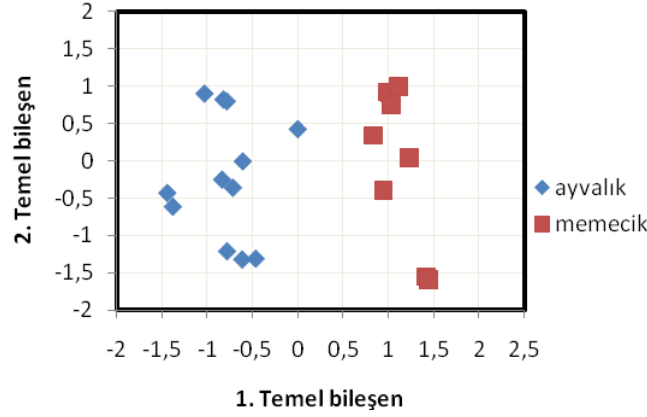
Temel bileşen yükleri çizelgesi (Çizelge 4.23) incelendiğinde, kampesterol, stigmasterol, β -sitosterol, Δ 5-avenasterol, toplam β -sitosterol ve toplam sterol değişkenlerinin 1. temel bileşen için anlamlı değişkenler olduğu ve stigmasterolün varyansını 1. temel bileşene verdiği belirlenmiştir. Klerosterol değişkeni ise 2. temel bileşen için anlamlı tek değişken olup, varyansını 2. temel bileşene vermektedir. Kampesterol, stigmasterol ve β -sitosterol değişkenleri 1. temel bileşene pozitif yönde, Δ 5-avenasterol, toplam β -sitosterol ve toplam sterol değişkenleri ise negatif yönde katkı sağlamaktadır.

Çizelge 4.23 : Sterol kompozisyonu temel bileşen yükleri.

Parametre	1.Temel Bileşen	2.Temel Bileşen
Kampesterol	0,80	-0,20
Stigmasterol	0,94	0,05
Klerosterol	0,04	0,98
β -sitosterol	0,94	0,10
Δ 5-avenasterol	-0,97	-0,17
Toplam β -sitosterol	-0,96	0,07
Toplam sterol	-0,92	-0,14

Şekil 4.5'de temel bileşen skor grafiği verilmiştir. Temel bileşen skor grafiğinde, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının birbirinden ayrımının çok iyi olduğu gözlenmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarının 1. temel bileşen skor değerleri pozitif iken Ayvalık tipi zeytinyağlarının skor değerleri negatiftir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağı örneklerinin 2. temel bileşen skor değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Birinci temel bileşen toplam varyansın %73,4'ünü

açıklamaktadır. Temel bileşen analiz sonuçları, zeytinyağlarının tanımlamada 1. temel bileşeni tanımlayan değişkenlerin uygun değişkenler olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5 : Sterol kompozisyonu temel bileşenler skor grafiği.

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre karakterizasyonu sterol kompozisyonu verilerine temel bileşen analizi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Literatürde, sterol kompozisyonu verilerinden yararlanılarak zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre sınıflandırıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Portekiz'in Tras-Os-Montes bölgesine ait Cobrançosa, Madural ve Verdál tipi zeytinyağlarından (n : 51) tek hasat sezonunda toplanan örneklerin sterol kompozisyonu verilerine temel bileşen analizi uygulandığında, ilk 3 komponentin toplam varyansın % 80'ini açıkladığı ve temel bileşen skor grafiklerinde zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre farklı gruplar oluşturduğu belirlenmiştir (Alves ve diğ., 2005).

4.2.1.6 Aroma bileşenleri temel bileşen analizi sonuçları

Özdeğeri 1'den büyük olan 4 temel bileşen elde edilmiştir. İlk üç temel bileşen toplam varyansın % 76,6'sını açıkladığından ilk üç temel bileşenin seçilmesi yeterlidir (Ek E).

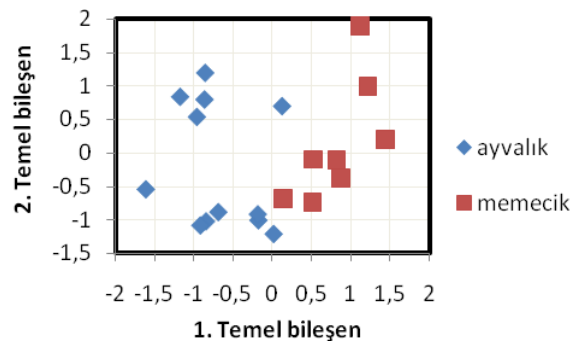
Çizelge 4.24'da temel bileşen yükleri verilmiştir. 3-etil-1,5-oktadien türevleri toplamı, undekan ve α -kopaen değişkenleri 1. temel bileşen, Z-3-hekzenil asetat ve hekzil asetat 2. temel bileşen ve hekzanal, E-2-hekzenal, linoleik asitten meydana gelen C6 bileşikler toplamı ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikler toplamı 3. temel bileşen için anlamlı değişkenlerdir. α -kopaen 1. temel bileşene katkısı pozitif yönde iken 3-etil-1,5-oktadien ve undekan negatif yönde katkı sağlamaktadır. Z-3-hekzenil asetat ve hekzil asetatın 2. temel bileşene katkısı pozitif yöndedir.

E-2-hekzenal 3. temel bileşene pozitif yönde katkı sağlarken diğer değişkenler negatif yönde katkı sağlamaktadır.

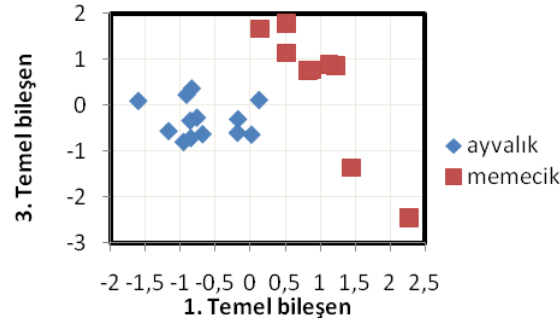
Çizelge 4.24 : Aroma bileşenleri temel bileşen yükleri.

Parametre	1.Temel Bileşen	2.Temel Bileşen	3.Temel Bileşen
Hekzanal	-0,17	-0,04	-0,88
E-2-hekzenal	0,45	0,15	0,77
Z3-hekzenol	-0,18	0,15	0,65
E-2-hekzenol	0,67	-0,27	0,46
Hekzanol	0,19	-0,06	-0,01
3-Etil-1,5-oktadien	-0,88	-0,07	0,08
Z-3-hekzenil			
asetat	0,05	0,97	0,14
Hekzil asetat	-0,16	0,96	0,03
Limonen	-0,71	0,44	-0,30
Undekan	-0,85	0,12	-0,39
α -kopaen	0,87	0,05	0,24
Σ LA	-0,11	0,22	-0,83
Σ LnA	0,35	0,28	0,79

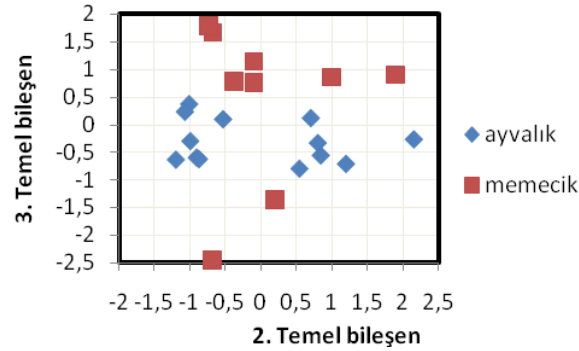
Temel bileşen skorlarının 2 boyutlu grafikleri çizilerek, zeytinyağı örneklerinin temel bileşen skor grafikleri üzerindeki dağılımları incelenmiştir (Şekil 4.6). Memecik tipi zeytinyağlarının 1. temel bileşen skorları pozitifdir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının 1. temel bileşen skor değerleri ise 2 örnek hariç negatiftir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının 2. ve 3. temel bileşen skor değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Temel bileşen skor grafikleri incelendiğinde, 1. temel bileşen-3. temel bileşen skor grafiğinde, gruplara ayırmanın daha iyi olduğu gözlenmiştir. Temel bileşen analizi sonuçları, zeytinyağlarının 1. temel bileşeni tanımlayan aroma bileşenleri yardımıyla tanımlanabileceği ve 1. temel bileşen ve 3. temel bileşen skor grafiği ile zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre sınıflandırılabilceğini göstermiştir.



Şekil 4.6a : Aroma bileşenleri 1. ve 2. temel bileşen skor grafiği.



Şekil 4.6b : Aroma bileşenleri 1. ve 3. temel bileşen skor grafiği.



Şekil 4.6c : Aroma bileşenleri 2. ve 3. temel bileşen skor grafiği.

4.2.2 Ayırma analizleri

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını zeytin çeşidine göre sınıflandırabilmek için kimyasal analiz sonucu elde edilen verilere ayırma analizi uygulanmıştır. Veri setlerinde minimum etkide bulunan değişkenleri ayıklamak için veri setlerine aşamalı ayırma analizi uygulanmıştır. Aşamalı ayırma analizi ile analize alınma özelliği önemli düzeyde olan değişkenler tespit edilmiştir. Aşamalı ayırma analizi sonucunda gruplara ayırmada etkili olduğu tespit edilen değişkenlere ayırma analizi uygulanmıştır. Box's M testi ile grupların kovaryans matrislerinin homojen olup olmadığını test edilmiştir. Grup kovaryansları homojen olan veri setlerine doğrusal ayırma analizi ve grup kovaryansları homojen olmayan veri setlerine karesel ayırma analizi uygulanmıştır.

4.2.2.1 Yağ asitleri kompozisyonu ayırma analizi sonuçları

Aşamalı ayırma analizi ile gruplara ayırmada önemli olan değişkenlerin palmitoleik asit ve oleik asit değişkenleri olduğu tespit edilmiştir. Palmitik asit, stearik asit, linoleik asit ve linolenik asit değişkenlerinin gruplara ayırmada etkisi önemsiz bulunmuştur. Palmitoleik ve oleik asit verilerine doğrusal ayırma analizi

uygulandığında Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının bir ayırma fonksiyonu ile gruplara ayrıldığı ve ayırma fonksiyonunun ayırma gücünün istatistiksel olarak önemli olduğu Wilks' Lambda testi ile tespit edilmiştir ($P < 0,001$). Ayırma fonksiyonu katsayıları Çizelge 4.25'de verilmiştir. Doğrusal ayırma analizi ile 9 birimin Memecik ve 13 birimin Ayvalık grubunda yer aldığı tespit edilmiştir. Doğru sınıflandırma oranı %100 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.25 : Yağ asitleri kompozisyonu ayırma fonksiyonu katsayıları.

	Ayvalık	Memecik
Palmitoleik asit	3635,91	3816,75
Oleik asit	278,52	291,94
Sabit	-11206,5	-12315,8

Bu çalışmada, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre sınıflandırılması, yağ asitleri kompozisyonu verilerine ayırma analizi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Literatürde, yağ asitleri verilerine doğrusal ayırma analizi uygulanarak zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre sınıflandırıldığı çalışmalar mevcuttur. İspanya'nın Cornicabra, Arbequina, Picual ve Hojiblanca tipi zeytinyağlarının yağ asitleri bileşimine göre kemometrik metotlar yardımıyla sınıflandırıldığı çalışmada, ayırma gücü önemli olan değişkenlerin linoleik asit, stearik asit, palmitik asit ve oleik asit olduğu saptanmıştır. Zeytinyağlarının doğrusal ayırma analizi ile doğru sınıflara atanma oranının % 85 ile % 99 arasında değiştiği rapor edilmiştir (Aranda ve diğ., 2004)

Aglandau, Cailletier, Picholine ve Salonenque zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağları ile Nyons ve Vallee des Baux bölgelerine ait zeytinyağlarından iki hasat sezonunda alınan örneklerin (n: 564) yağ asitleri ve triaçilgliserol kompozisyonu verilerine doğrusal ayırma analizi uygulandığında, 6 grup meydana geldiği ve doğru sınıflandırma oranının % 100 olduğu belirlenmiştir (Ollivier ve diğ., 2003).

Leccino, Dritta, Bosana ve Frantoio tipi zeytinyağlarının (n : 76) yağ asitleri, yağ alkolleri, triterpenler ve squalene verilerine aşamalı ayırma analizi uygulandığında, stearik asit, palmitoleik asit, oleik asit ve Δ^5 -avenesterol parametrelerinin ayırma gücünün önemli olduğu, ayırma fonksiyonları grafiğinde zeytinyağlarının 4 ayrı grup oluşturduğu ve zeytinyağlarının doğru sınıflandırma oranının % 96 olarak bulunduğu bildirilmiştir (Giansante ve diğ., 2003).

4.2.2.2 TAG kompozisyonu ayırma analizi sonuçları

Aşamalı ayırma analizi sonuçlarına göre LOO ve SOO değişkenlerinin Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını gruplara ayırmada önemli değişkenler olduğu tespit edilmiştir. PLO, OOO, POO ve POP değişkenlerinin ise gruplara ayırmada etkisi ise önemsiz bulunmuştur. Doğrusal ayırma analizi ile Ayvalık ve Memecik gruplarını belirlemede önemli ayırma özelliğine sahip ayırma fonksiyonu elde edilmiştir. Wilks' Lambda testi, ayırma fonksiyonunun ayırma gücünün istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermiştir ($P<0,001$). Ayırma fonksiyonu katsayıları Çizelge 4.26' de verilmiştir. Doğru sınıflandırma oranı %100 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.26 : TAG kompozisyonu ayırma fonksiyonu katsayıları.

	Ayvalık	Memecik
LOO	29,99	21,63
SOO	45,36	33,22
Sabit	-196,50	-103,22

4.2.2.3 Antioksidan madde ayırma analizi sonuçları

α -Tokoferol, toplam fenol ve o-difenolik madde analizi sonucu elde edilen verilere aşamalı ayırma analizi uygulandığında, tokoferol değişkeninin analize alınma özelliğinin önemli düzeyde olduğu ve toplam fenolik ve difenolik madde değişkenlerinin ise gruplara ayırmada katkısı önemli olmayan değişkenler olduğu tespit edilmiştir.

4.2.2.4 Fenolik bileşenler ayırma analizi sonuçları

Hidroksitirozol, tirozol, hidroksitirozol asetat ve oleuropein aglikonu değişkenlerinin Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını gruplara ayırmada önemli değişkenler olduğu tespit edilmiştir. Ferulik asit, *p*-kumarik asit, luteolin ve apigeninin gruplara ayırmaya katkısı önemsiz bulunmuştur. Grup kovaryansları homojen olmadığından karesel ayırma analizi uygulanmıştır. Karesel ayırma analizi ile elde edilen ayırma fonksiyonu katsayıları Çizelge 4.27'de verilmiştir. Wilks Lambda testi, ayırma fonksiyonunun Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını ayırma gücünün istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermiştir ($P<0,001$). Karesel ayırma analizinde 9 birim Memecik ve 13 birim Ayvalık grubuna atanarak tüm birimler doğru sınıflandırılmıştır (% 100).

Çizelge 4.27 : Fenolik bileşenler ayırma fonksiyonu katsayıları.

	Ayvalık	Memecik
Hidroksitirozol	-0,09	-1,32
Tirozol	1,70	8,32
Hidroksitirozol asetat	0,81	3,32
Oleuropein	1,36	4,94
Sabit	-4,41	-42,21

Bu çalışma ile Türk zeytinyağları fenolik profiline göre kemometrik teknikler yardımıyla sınıflandırılmıştır.

İspanya'nın Cornicabra, Arbequina, Hojiblanca ve Picual tipi zeytinyağlarının fenolik profilinin belirlendiği çalışmada, fenolik bileşen verilerine ayırma analizi uygulanarak zeytinyağları sınıflandırılmaya çalışılmıştır. Zeytinyağlarının doğru gruplara atanma oranının, % 91 ile 100 arasında değiştiği saptanmıştır (Garcia ve diğ., 2003).

4.2.2.5 Sterol kompozisyonu ayırma analizi sonuçları

Sterol kompozisyonu verilerine aşamalı ayırma analizi uygulandığında, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını gruplara ayırmada stigmasterol, toplam β -sitosterol ve toplam sterol değişkenlerinin önemli, kampesterol, klerosterol, β -sitosterol ve $\Delta 5$ -avenasterol değişkenlerinin ise önemsiz değişkenler olduğu tespit edilmiştir. Gruplara ayırmada önemli değişkenlere doğrusal ayırma analizi uygulanmış ve bir ayırma fonksiyonu elde edilmiştir. Wilks' Lambda testi sonuçları ayırma fonksiyonunun grupları ayırmada gücünün istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermiştir ($P < 0,001$). Sınıflandırma fonksiyonu katsayıları Çizelge 4.28'de verilmiştir. Ayırma fonksiyonun doğru sınıflandırma oranı %100 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.28 : Sterol kompozisyonu ayırma fonksiyonu katsayıları.

	Ayvalık	Memecik
Stigmasterol	449,64	481,12
Toplam β -sitosterol	673,60	662,91
Toplam sterol	4,46	4,00
Sabit	-32996,04	31902,80

Bu çalışmada, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının sterol kompozisyonuna göre kemometrik tekniklerden ayırma analizi yardımıyla sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir.

İspanya'nın Extramadura bölgesine ait Carasquena, Cacerena, Cornezuelo, Corniche, Morisca, Picual ve Verdial Badojaz tipi zeytinlerden elde edilmiş zeytinyağlarının (n : 42) sterol kompozisyonu verilerine ayırma analizi

uygulandığında, zeytinyağlarının doğru sınıflandırma oranının %100 olarak bulunduğu rapor edilmiştir. (Casas ve diğ., 2004).

İspanya'nın Arbequina, Picual, Hojiblanca ve Cornicabra tipi zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre sınıflandırılmasında, sterol kompozisyonu ve yağ alkollerinin verilerinden yararlanılmıştır. Aşamalı ayırma analizi ile kampesterol, Δ^5 -avenasterol, hekzakosanol ve oktakosanol değişkenlerinin zeytinyağlarını gruplara ayırmada önemli değişkenler olduğu saptanmıştır. Zeytinyağlarının doğru gruplara atanma oranının %79 ile 99 arasında değiştiği bildirilmiştir (Del Alamo ve diğ., 2004).

4.2.2.6 Aroma bileşenleri ayırma analizi sonuçları

E-2-hekzenal, Z-3-hekzenol, E-2-hekzenol, 3-etil-1,5-oktadien toplamı ve linoleik asitten meydana gelen bileşiklerin toplamının, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını gruplara ayırmada önemli değişkenler olduğu tespit edilmiştir. Diğer değişkenlerin gruplara ayırmada etkisi önemsiz bulunmuştur. Grup kovaryansları homojen olmadığından karesel ayırma analizi uygulanmıştır. Karesel ayırma analizi ile elde edilen ayırma fonksiyonunun katsayıları Çizelge 4.29'de verilmiştir. Wilks Lambda testi ayırma fonksiyonunun Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını ayırma gücünün istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermiştir ($P < 0,001$). Karesel ayırma analizinde 9 birim Memecik ve 13 birim Ayvalık grubuna atanarak tüm birimler doğru sınıflandırılmıştır (% 100).

Çizelge 4.29 : Aroma bileşenleri ayırma fonksiyonu katsayıları.

	Ayvalık	Memecik
E-2-hekzenal	0,81	2,67
Z-3-hekzenol	-0,15	-2,40
E-2-hekzenol	3,43	12,07
3-etil 1,5-oktadien	0,95	-0,84
Σ LA	2,39	3,73
Sabit	-33,18	-66,43

Bu çalışma ile Türk zeytinyağları aroma bileşenlerine göre kemometrik metotlarla sınıflandırılmıştır.

Avustralya'da yapılan bir çalışmada, Leccino, Barnea, Manzanilla, Mission, Corregiola ve Paragon tipi zeytinyağlarının aroma bileşenlerine göre sınıflandırılmasında ayırma analizinden yararlanılmıştır. Hekzanol, hekzenal ve 1-penten-3-ol bileşenlerinin ayırma gücü en yüksek olan değişkenler olduğu saptanmıştır (Kalua ve diğ., 2005).

4.2.2.7 Seçilmiş veriler ayırma analizi sonuçları

Temel bileşen analizinde toplam varyansın çoğunu açıklayan bileşen 1. temel bileşendir. Analiz edilen veri gruplarında 1. temel bileşenin toplam varyansı açıklama oranı % 43 ile 62,5 arasında değişmektedir. Birinci temel bileşeni tanımlayan parametrelerin seçilmesiyle veri kaybı az olacaktır. Birinci temel bileşen için anlamlı değişkenler seçilip aşamalı ayırma analizi uygulanmıştır. Aşamalı ayırma analizi sonuçlarına göre tokoferol, stigmasterol ve toplam sterol değişkenlerinin gruplara ayırmada önemli değişkenler olduğu belirlenmiştir. Stearik asit, oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, POO, POP, kampesterol, β -sitosterol, Δ^5 -avenasterol, toplam β -sitosterol, hidroksitirozol asetat, *p*-kumarik asit, apigenin, luteolin, oleuropein aglikon ve 3-etil-1,5-oktadien değişkenlerinin gruplara ayırmada etkisi önemsiz bulunmuştur. Tokoferol, stigmasterol ve toplam sterol değişkenlerine doğrusal ayırma analizi uygulandığında, Ayvalık ve Memecik gruplarını belirlemede önemli ayırma özelliğine sahip ayırma fonksiyonu elde edilmiştir (Çizelge 4.30). Wilks Lambda testi, ayırma fonksiyonunun Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını ayırma gücünün istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermiştir ($P < 0,001$). Doğrusal ayırma analizi ile 9 birim Memecik ve 13 birim Ayvalık grubuna atanarak tüm birimler doğru sınıflandırılmıştır (% 100).

Çizelge 4.30 : Seçilmiş veriler ayırma fonksiyonu katsayıları.

	Ayvalık	Memecik
Tokoferol	-0,12	0,05
Stigmasterol	7,95	44,86
Toplam sterol	1,11	0,48
Sabit	-129,49	-64,97

4.2.3 Kemometrik analiz sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının tanımlanması ve sınıflandırılması için kemometrik metotlardan yararlanılmıştır. Yağ asitleri, TAG ve sterol kompozisyonu, antioksidan madde, fenolik ve aroma bileşenleri verilerine kemometrik metotlardan temel bileşen analizi ve ayırma analizi uygulanmıştır. Veri gruplarından yağ asitleri, TAG ve sterol kompozisyonu, fenolik ve aroma bileşenleri temel bileşen skor grafiklerinde, Ayvalık ve Memecik olmak üzere 2 ayrı grup meydana geldiği gözlenmiştir. Yağ asitleri ve sterol kompozisyonu temel bileşen skor grafiklerinde, grupların birbirinden net bir şekilde ayrıldığı gözlenmiştir. Diğer veri gruplarının temel bileşen skor grafiklerinde ise 2 ayrı grup olmakla birlikte, gruplar arası ayrımın yağ asitleri ve sterol kompozisyonunda olduğu kadar iyi olmadığı gözlenmiştir. Zeytinyağlarını tanımlayan yağ asitlerinin stearik asit, oleik asit, linoleik asit ve

linoleik asit olduğu belirlenmiştir. Kampesterol, stigmasterol, β -sitosterol, Δ^5 -avenasterol ve toplam sterol değışkenlerinin zeytinyağlarını tanımlayan steroller olduğu saptanmıştır. Ayırma analizi sonuçlarına göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının antioksidan madde hariç tüm veri gruplarında % 100 oranında doğru sınıflandırıldığı belirlenmiştir. Kemometrik analiz sonuçlarına göre özellikle yağ asitleri ve sterol kompozisyonun, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre doğru bir şekilde sınıflandırılmasında en uygun parametreler olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Literatürde yer alan çalışmalarda da yağ asitleri ve sterol kompozisyonu verilerinden yararlanılarak zeytinyağlarının zeytin çeşidi ve orijine göre sınıflandırıldığı çalışmalar bulunması bu bulguyu doğrular niteliktedir.

Temel bileşen ve ayırma analizi sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi sonucunda, yağ asitlerinden oleik asit, sterollerden stigmasterol, toplam β -sitosterol ve toplam sterol miktarının zeytinyağlarını varyeteye göre tanımlamada en uygun parametreler olduğu saptanmıştır. Fenolik bileşenlerden hidroksitirozol asetat ve oleuropein aglikonun da zeytinyağlarını varyeteye göre sınıflandırmada kullanılabileceği belirlenmiştir (Çizelge 4.20, 4.21, 4.23, 4.25, 4.26 ve 4.28).

Bu çalışmada, ülkemizde yağlık olarak değerlendirilen en önemli zeytin çeşitleri olan Ayvalık ve Memecik tipi zeytinlerden elde edilen naturel sızma zeytinyağlarının, iki hasat sezonunca toplanan örneklerin major ve minor bileşenlerine göre, en yaygın kullanılan kemometrik teknikler yardımıyla tanımlanması ve sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. Çalışma, Türk zeytinyağlarının major ve minor komponentlerine göre kemometrik metotlar yardımıyla sınıflandırıldığı çok az sayıda çalışmalardan birisidir. Bu çalışmada elde edilen sonuçların Türk zeytinyağlarının referans veri tabanlarının oluşturulmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

4.3 Termal Özelliklerin Karakterizasyonu

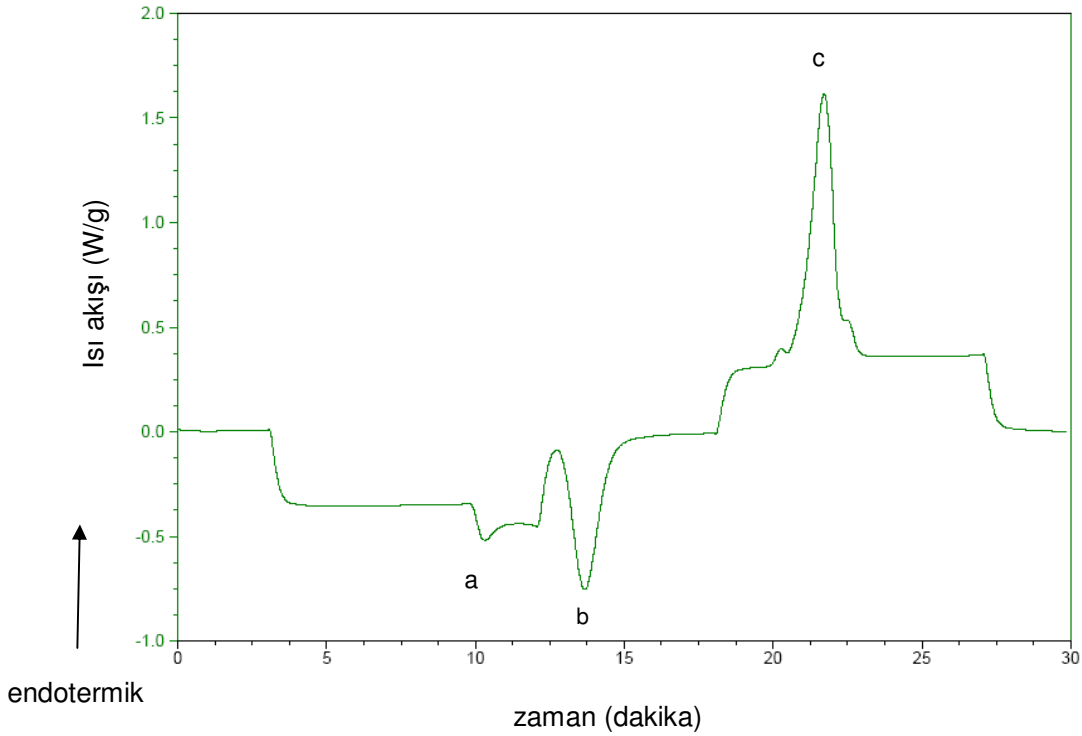
DSC ile Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri incelenmiştir. Termal özellikler ile kimyasal kompozisyon arasında ilişki olup olmadığını belirlemek için korelasyon analizleri uygulanmıştır.

DSC ile analizde iki farklı çalışma programı kullanılmıştır. Birinci programda ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dak ve ikinci programda ise 5 °C/dak ısıtma ve soğutma hızı ile çalışılmıştır.

4.3.1 Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri

(ısıtma hızı 10 °C/dak)

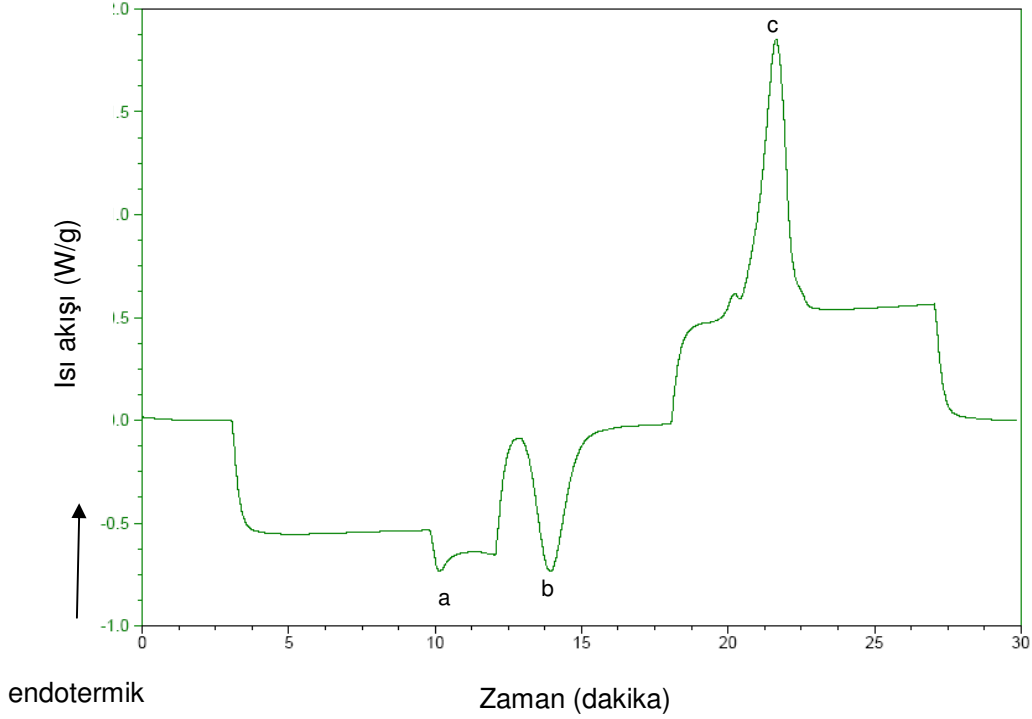
Ayvalık zeytinyağı örneklerinden A1 kodlu örneğin ve Memecik zeytinyağı örneklerinden M1 kodlu örneğin zamana karşı ısı akış grafikleri Şekil 4.7 ve 4.8’de verilmiştir. Tekrar edilebilirliği yüksek termogramlar elde edilebilmesi için örnek homojen olmalıdır. Zeytinyağları oda sıcaklığında heterojen olabileceğinden, deney başlangıcında zeytinyağları izotermal koşullarda (50 °C) 3 dakika ısıtılarak, zeytinyağlarının olası heterojenliği giderilmeye çalışılmıştır (Ferrari ve diğ., 2007). İzotermal ısıtma basamağında ısı akışı sabittir.



Şekil 4.7 : Ayvalık A1 kodlu zeytinyağı örneğinin zamana karşı ısı akış grafiği (Isıtma hızı 10 °C/dak).

İzotermal ısıtma sonrası örnekler 10 °C/dak hız ile -40 °C’a soğutulmuştur. Soğutma esnasında ekzotermik bir pikin (a) başladığı gözlenmiştir. Bu ekzotermik değişiklik, ham yağlarda gözlenen sıvı fazdan mumsu hale geçişi gösteren ekzotermik değişikliğe benzemektedir. Ham yağlarda vaksların kristallenmeye başladığı sıcaklık mumsu görünüm sıcaklığı olarak isimlendirilmiştir (Jiang ve diğ., 2001). Zeytinyağı otantifikasyonunda DSC termogramlarının kullanılabilirliği ile ilgili bir çalışmada, soğutma basamağında (10 °C/dak) yaklaşık -15° C’da ekzotermik bir pikin başladığı, bu pikin yağda katılaşmanın başladığını gösterdiği ve ekzotermik

pikin başladığı sıcaklığın literatürde mumsu görünüm sıcaklığı olarak isimlendirildiği rapor edilmiştir (Ferrari ve diğ., 2007).



Şekil 4.8 : Memecik M1 kodlu zeytinyağı örneğinin zamana karşı ısı akış grafiği (Isıtma hızı 10 °C/dak).

Soğutma basamağı sonrasında örnekler -40 °C'da 6 dakika bekletilmiştir. İzotermal soğutma esnasında, TAG poliformlarının izotermal büyümesi sonucu meydana gelen büyük bir ekzotermik pik (b) gözlenmiştir.

İzotermal soğutma sonrası örnekler 10 °C/dak hız ile 50 °C'a ısıtılmış ve TAG poliformlarının erimesi ile büyük bir endotermik pik (c) meydana gelmiştir.

4.3.1.1 Ekzotermik değişiklikler

Soğutma basamağı sırasında, sıvı fazdan mumsu hale geçişi gösteren ekzotermik değişikliğin meydana geldiği gözlenmiştir. Zeytinyağı örneklerinin mumsu görünüm sıcaklıkları hesaplanmıştır. 2006/2007 hasat sezonunda Ayvalık tipi zeytinyağlarının ortalama mumsu görünüm sıcaklığı -15,88 °C ve Memecik tipi zeytinyağlarının ortalama mumsu görünüm sıcaklığı -17,00 °C olarak bulunmuştur. 2007/2008 hasat sezonunda ise Ayvalık tipi zeytinyağlarının ortalama mumsu görünüm sıcaklığı -15,70 °C ve Memecik tipi zeytinyağlarının ortalama mumsu görünüm sıcaklığı -16,18 °C olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.31).

Çizelge 4.31 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri (ısıtma hızı 10 °C/dak).

Örnek	T _m Ortalama ± S. Sapma	T ₁ Ortalama ± S. Sapma	T ₂ Ortalama ± S. Sapma	T ₃ Ortalama ± S. Sapma	T _f Ortalama ± S. Sapma	ΔH Ortalama ± S. Sapma
A1	-16,59±0,31	-23,87±0,28	-5,53±0,13	6,15±0,18	30,02±0,19	56,53±0,19
A2	-15,56±0,61	-23,26±0,08	-6,31±0,41	6,10±0,62	29,36±0,63	55,95±0,63
A3	-15,51±0,40	-23,97±0,37	-6,14±0,55	5,17±0,18	29,15±0,36	58,59±0,36
A4	-15,08±0,67	-24,49±0,41	-6,27±0,44	7,59±0,27	32,08±0,67	52,82±0,67
A5	-15,80±0,23	-24,39±0,09	-5,81±0,21	7,17±0,09	31,56±0,18	54,40±0,18
A6	-5,91±0,58	-23,51±0,23	-5,96±0,26	5,27±0,16	28,79±0,23	60,93±0,23
A7	-16,21±0,76	-23,31±0,23	-6,48±0,68	4,76±0,32	28,07±0,41	56,94±0,41
A8	-15,80±0,70	-24,03±0,16	-5,35±0,57	7,84±0,09	31,87±0,23	49,04±0,23
A9	-15,85±0,27	-24,03±0,54	-5,90±0,35	6,30±0,54	30,33±0,73	56,16±0,73
A10	-16,52±0,09	-24,03±0,16	-5,37±0,03	5,06±0,18	29,09±0,24	62,69±0,24
A11	-14,07±0,16	-23,99±0,25	-6,76±0,31	5,77±0,24	29,75±0,14	62,03±0,14
A12	-14,93±0,31	-23,87±0,27	-6,00±0,74	6,76±0,65	30,64±0,39	51,99±0,39
A13	-16,83±0,09	-24,13±0,18	-4,56±0,08	7,64±0,23	31,77±0,15	49,09±0,15
2006/07 ortalaması	-15,88± 0,66	-23,70±0,41	-5,99±0,49	5,81±0,58	29,51±0,54	57,02±5,02
2007/08 ortalaması	-15,70±0,87	-23,98±0,41	-5,85±0,71	6,42±1,14	30,19±1,42	55,61±3,69
M1	-17,12±0,20	-22,41±0,65	-5,07±0,34	7,94±0,38	30,35±0,29	52,95±0,29
M2	-17,07±0,70	-22,61±0,19	-5,43±0,46	7,84±0,85	30,46±1,04	53,09±1,04
M3	-17,63±0,44	-22,56±0,40	-4,45±0,49	7,48±0,09	30,04±0,45	55,25±0,45
M4	-17,56±0,29	-23,56±0,43	-6,13±0,28	4,20±0,55	27,76±0,34	68,67±0,34
M5	-15,66±0,03	-23,25±0,58	-5,65±0,13	6,61±0,09	29,86±0,58	59,79±0,58
M6	-15,44±0,39	-23,26±0,00	-5,82±0,37	6,87±0,18	30,13±0,18	53,34±0,18
M7	-16,58±0,54	-22,48±0,17	-6,40±0,23	7,64±0,18	30,11±0,24	49,39±0,24
M8	-14,98±0,09	-22,85±0,18	-5,19±0,07	8,61±0,32	31,46±0,46	50,47±0,46
M9	-17,70±0,62	-22,64±0,67	-4,84±0,70	8,00±0,32	30,64±0,35	52,63±0,35
2006/07 ortalaması	-17,00±0,81	-22,88±0,61	-5,35±0,66	6,82±1,50	29,70±1,14	57,95±6,86
2007/08 ortalaması	-16,18±0,17	-22,81±0,43	-5,57±0,72	7,78±0,70	30,58±0,64	51,46±2,00

T_m: mumsu görünüm sıcaklığı, T₁: erime başlangıç sıcaklığı, T₂: geçiş sıcaklığı, T₃: erimenin sona erdiği sıcaklık, T_f: erimenin meydana geldiği sıcaklık aralığı
A : Ayvalık, M : Memecik

Zeytin çeşidi ve hasat sezonlarına göre farklılıklar test edebilmek için iki yollu varyans analizi uygulanmıştır. İki yollu varyans analizi sonuçlarına göre zeytin çeşidi ($P>0,05$) ve hasat sezonlarının ($P>0,05$) mumsu görünüm sıcaklıklarındaki değişimler üzerine etkisi istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur.

Pearson korelasyon katsayıları hesaplanarak, naturel sızma zeytinyağlarının termal özellikleri ile yağ asitleri ve TAG kompozisyonu arasında ilişki olup olmadığı incelenmiştir. Pearson korelasyon katsayıları Çizelge 4.32'de verilmiştir. Mumsu görünüm sıcaklığı ile oleik asit, doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri, PLO, POP, tek doymuş yağ asidi içeren triaçilgliseroller (MSTAG) ve iki doymuş yağ asidi içeren triaçilgliseroller (DSTAG) miktarları arasındaki korelasyonların orta derecede olduğu tespit edilmiştir ($P<0,05$). Oleik asit ve tekli doymamış yağ asitleri toplamı ile korelasyon negatif yönde iken doymuş yağ asitleri, PLO, POP, MSTAG ve DSTAG yüzdesi ile korelasyon pozitif yöndedir.

4.3.1.2 Endotermik değişiklikler

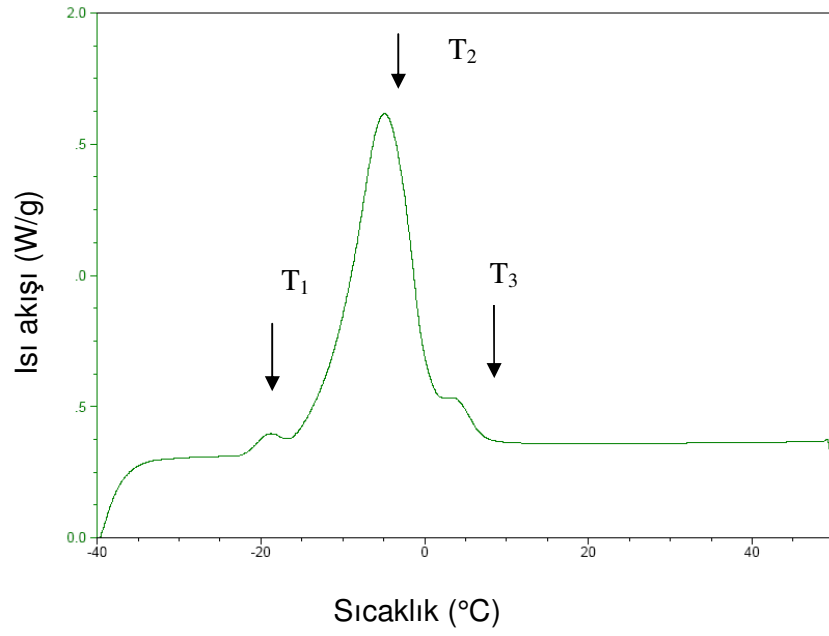
Zeytinyağının içerdiği triaçilgliserollerin erime noktaları birbirinden farklıdır. Bu yüzden zeytinyağının tek bir erime noktası yoktur ve zeytinyağı erime prosesinin başladığı ve sona erdiği bir sıcaklık aralığına sahiptir. Erime prosesinin gerçekleştiği sıcaklık aralığında birden fazla endotermik pik görülebilir. Erime prosesinin başladığı sıcaklık ve endotermik pik sayısı ısıtma hızına bağlıdır. Isıtma hızı arttıkça pik sayısı azalmaktadır (Tan ve Man, 2002).

Bu çalışmada, ısıtma hızı 10 °C/dak seçildiğinde 1 tane büyük endotermik pik gözlenmiştir. Ferrari ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada (ısıtma hızı 10 °C/dak), Tuscan tipi zeytinyağlarının erime grafiklerinde 1 tanesi büyük ve 1 tanesi küçük olmak üzere 2 tane birbirine bitişik endotermik pik gözlenmiştir.

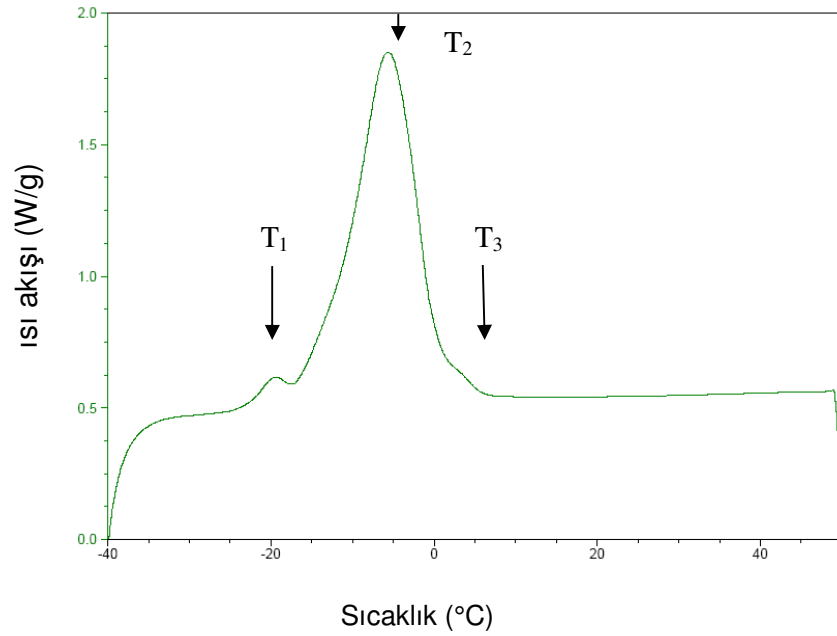
Erime prosesi sırasında meydana gelen değişimler, erime grafikleri yardımıyla gözlenebilir. Memecik zeytinyağı örneklerinden M1 kodlu örneğin ve Ayvalık zeytinyağı örneklerinden A1 kodlu örneğin erime profillerini gösteren grafikler Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının erime piklerinde farklılıklar gözlenmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarının pik şekli daha simetrik ve pikin başlangıcındaki ve sonundaki omuzlar daha belirgindir (Şekil 4.11).

Çizelge 4.32 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri ile kimyasal kompozisyon arasındaki ilişkiyi gösteren Pearson korelasyon katsayıları (ısıtma hızı 10 °C/dak).

	C16	C161	C18	C181	C182	C183	SFA	MUFA	PUFA	LOO	PLO	OOO	POO	POP	SOO	MSTAG	DSTAG	TUTAG
T_m	0,43	0,09	0,45	-0,56	0,49	-0,37	0,54	-0,55	0,49	0,44	0,53	-0,47	0,46	0,51	0,08	0,51	0,51	-0,40
T₁	-0,42	0,29	-0,69	0,87	-0,93	0,77	-0,60	0,88	-0,92	-0,92	-0,87	0,78	-0,38	-0,41	-0,32	-0,58	-0,41	0,57
T₂	0,26	0,35	-0,37	0,17	-0,33	0,19	0,12	0,19	-0,33	-0,38	-0,23	0,03	0,21	0,09	0,09	0,12	0,09	-0,18
T₃	0,64	0,81	-0,61	0,05	-0,33	0,10	0,40	0,08	-0,34	-0,38	-0,05	-0,12	0,61	0,36	-0,33	0,40	0,36	-0,37
T_f	0,91	0,69	-0,25	-0,43	0,17	-0,33	0,76	-0,41	0,16	0,12	0,44	-0,57	0,86	0,60	-0,17	0,75	0,60	-0,71
ΔH	-0,68	-0,62	0,30	0,16	0,10	0,01	-0,54	0,14	0,10	0,13	-0,18	0,30	-0,70	-0,39	0,28	-0,54	-0,39	0,48
C16	1,00	0,57	0,08	-0,71	0,46	-0,46	0,95	-0,69	0,45	0,35	0,66	-0,78	0,95	0,73	0,13	0,92	0,73	-0,89
C161	0,57	1,00	-0,51	0,00	-0,26	0,25	0,37	0,04	-0,26	-0,38	-0,07	-0,03	0,47	0,33	-0,12	0,32	0,33	-0,26
C18	0,08	-0,51	1,00	-0,66	0,75	-0,45	0,38	-0,68	0,75	0,74	0,64	-0,49	0,10	0,09	0,43	0,32	0,09	-0,26
C181	-0,71	0,00	-0,66	1,00	-0,95	0,69	-0,86	1,00	-0,95	-0,87	-0,97	0,93	-0,67	-0,55	-0,40	-0,84	-0,55	0,79
C182	0,46	-0,26	0,75	-0,95	1,00	-0,71	0,66	-0,96	1,00	0,96	0,93	-0,84	0,43	0,37	0,42	0,65	0,37	-0,63
C183	-0,46	0,25	-0,45	0,69	-0,71	1,00	-0,56	0,70	-0,68	-0,75	-0,76	0,78	-0,48	-0,25	-0,20	-0,60	-0,25	0,66
SFA	0,95	0,37	0,38	-0,86	0,66	-0,56	1,00	-0,85	0,65	0,55	0,81	-0,88	0,91	0,70	0,26	0,96	0,70	-0,90
MUFA	-0,69	0,04	-0,68	1,00	-0,96	0,70	-0,85	1,00	-0,96	-0,88	-0,97	0,93	-0,65	-0,54	-0,40	-0,82	-0,54	0,78
PUFA	0,45	-0,26	0,75	-0,95	1,00	-0,68	0,65	-0,96	1,00	0,95	0,93	-0,83	0,42	0,37	0,43	0,65	0,37	-0,62
LOO	0,35	-0,38	0,74	-0,87	0,96	-0,75	0,55	-0,88	0,95	1,00	0,92	-0,78	0,34	0,23	0,21	0,54	0,23	-0,52
PLO	0,66	-0,07	0,64	-0,97	0,93	-0,76	0,81	-0,97	0,93	0,92	1,00	-0,92	0,65	0,49	0,22	0,80	0,49	-0,75
OOO	-0,78	-0,03	-0,49	0,93	-0,84	0,78	-0,88	0,93	-0,83	-0,78	-0,92	1,00	-0,79	-0,55	-0,34	-0,91	-0,55	0,94
POO	0,95	0,47	0,10	-0,67	0,43	-0,48	0,91	-0,65	0,42	0,34	0,65	-0,79	1,00	0,74	0,09	0,96	0,74	-0,90
POP	0,73	0,33	0,09	-0,55	0,37	-0,25	0,70	-0,54	0,37	0,23	0,49	-0,55	0,74	1,00	0,16	0,73	1,00	-0,63
SOO	0,13	-0,12	0,43	-0,40	0,42	-0,20	0,26	-0,40	0,43	0,21	0,22	-0,34	0,09	0,16	1,00	0,30	0,16	-0,35
MSTAG	0,92	0,32	0,32	-0,84	0,65	-0,60	0,96	-0,82	0,65	0,54	0,80	-0,91	0,96	0,73	0,30	1,00	0,73	-0,95
DSTAG	0,73	0,33	0,09	-0,55	0,37	-0,25	0,70	-0,54	0,37	0,23	0,49	-0,55	0,74	1,00	0,16	0,73	1,00	-0,63
TUTAG	-0,89	-0,26	-0,26	0,79	-0,63	0,66	-0,90	0,78	-0,62	-0,52	-0,75	0,94	-0,90	-0,63	-0,35	-0,95	-0,63	1,00

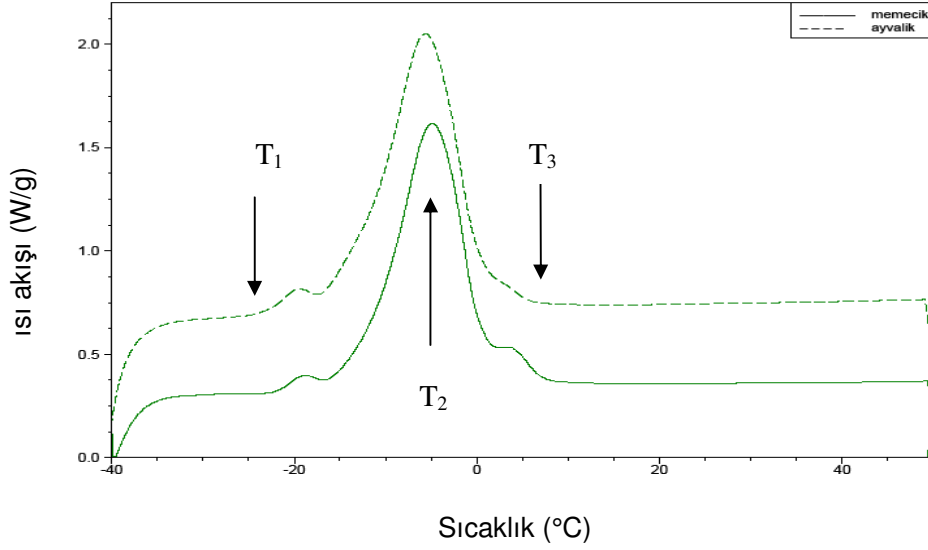


Şekil 4.9 : Memecik zeytinyağı M1 kodlu örneğin erime grafiği (Isıtma hızı 10 °C/dak).



Şekil 4.10 : Ayvalık zeytinyağı A1 kodlu örneğin erime grafiği (Isıtma hızı 10 °C/dak).

T_1 : erime başlangıç sıcaklığı, T_2 : erime geçiş sıcaklığı, T_3 : erimenin sona erdiği sıcaklık



Şekil 4.11 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağı örneklerine ait erime grafikleri (Isıtma hızı 10 °C/dak).

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının termal özellikleri (erime başlangıç, erime geçiş ve erime bitiş sıcaklıkları, erimenin meydana geldiği sıcaklık aralığı ve endotermik pikin entalpi değerleri) Çizelge 4.31’de verilmiştir.

İki yollu varyans analizi sonuçlarına göre erime başlangıç sıcaklarındaki değişimler üzerine zeytin çeşidinin etkisi % 99 güven aralığında istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Ayvalık tipi zeytinyağlarının erime başlangıç sıcaklığı (-23,7 °C; -23,98 °C), Memecik tipi zeytinyağlarının başlangıç sıcaklığına (-22,88 °C; -22,81 °C) göre daha düşüktür. Tan ve Man (2000) tarafından yapılan çeşitli bitkisel yağların termal özellikleri ile kimyasal kompozisyonu arasındaki ilişkinin incelendiği çalışmada, doymamışlık derecesi arttıkça bitkisel yağların daha düşük sıcaklıklarda erimeye başladığı gözlenmiştir. Arbequina, Blandueta, Cornicabra, Hojiblanca, Picual ve Picuda tipi sızma zeytinyağlarının termal özelliklerinin incelendiği çalışmada da çoklu doymamış yağ asidi oranı arttıkça erime başlangıç sıcaklığının düştüğü belirlenmiştir (Marguez ve Maza, 2003). Ayvalık tipi zeytinyağlarının çoklu doymamış yağ asit içeriği, Memecik tipi zeytinyağlarına göre yüksek bulunmuştur. Analiz edilen zeytinyağı örneklerinin erime başlangıç sıcaklıkları arasındaki farklılıklar, zeytinyağlarının doymamış yağ asitleri içeriklerinin farklı olması ile açıklanabilir. Hasat sezonun erime başlangıç sıcaklığındaki değişimler üzerine etkisi ise istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0,05$).

Zeytin çeşidinin, erime geçiş sıcaklığındaki değişimler üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemsiz ($P>0,05$) ve erimenin sona erdiği sıcaklıktaki değişimler üzerine etkisinin ise istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$). Hasat sezonlarına göre erime geçiş ve erimenin sona erdiği sıcaklıklar arasındaki farklılıkların önemsiz olduğu tespit edilmiştir ($P>0,05$).

Erime prosesinin gerçekleştiği sıcaklık aralığı, endotermik pikin sona erdiği sıcaklıktan pikin başladığı sıcaklık çıkarılarak hesaplanmıştır. Avyalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının erime sıcaklık aralıkları arasındaki farkın zeytin çeşidi ve hasat sezonuna göre istatistiksel olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

Entalpi değerleri arasındaki farkın zeytin çeşidi ve hasat sezonuna göre istatistiksel olarak önemsiz olduğu saptanmıştır ($P>0,05$).

Isıtma esnasında gözlenen endotermik pikin başlangıç ve bitiş noktalarında omuzlar gözlenmiştir. Endotermik pik başlangıç ve bitiş noktalarında gözlenen omuzlar farklı TAG polifomlarının erimesinden kaynaklanıyor olabilir. Yağlar ısıtıldığında ilk önce ısıya karşı dayanıklılığı en az olan poliform erimekte ve kalan polifomlar bir araya gelerek daha yüksek sıcaklıkta erimekte-dirler (Tan ve Man, 2002).

4.3.1.3 Erime profili ile kimyasal kompozisyon arasındaki ilişki

Pearson korelasyon katsayıları hesaplanarak, naturel sızma zeytinyağlarının erime profilleri ile yağ asitleri ve TAG kompozisyonu arasında ilişki olup olmadığı incelenmiştir (Çizelge 4.32).

Erime prosesinin başladığı sıcaklık ile oleik asit ve linolenik asit, tekli doymamış yağ asitleri toplamı, PLO ve OOO miktarları arasındaki korelasyonların yüksek derecede olduğu tespit edilmiştir ($P<0,05$). Linoleik asit, çoklu doymamış yağ asitleri toplamı ve LOO ile erime başlangıç sıcaklığı arasındaki korelasyonların ise çok yüksek derecede olduğu belirlenmiştir. Stearik asit, doymuş yağ asitleri, MSTAG ve TUTAG ile erime başlangıç sıcaklığı arasındaki korelasyonun orta derecede olduğu gözlenmiştir. Oleik asit, linolenik asit, tekli doymamış yağ asitleri, OOO ve TUTAG miktarları ile korelasyon pozitif iken stearik asit, linoleik asit, doymuş yağ asitleri, çoklu doymamış yağ asitleri, LOO, PLO ve MSTAG miktarları ile korelasyonlar negatif yöndedir.

Erime başlangıç sıcaklığı ile OOO miktarı arasında pozitif yönde ve yüksek derecede korelasyon bulunmuştur. Çoklu doymamış yağ asitleri toplamı ile erime başlangıç sıcaklığı arasında ise negatif yönde ve çok yüksek derecede korelasyon bulunmuştur. Erime sıcaklıkları ile OOO ve çoklu doymamış yağ asitleri miktarları

arasında bulunan korelasyonlar, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının erime başlangıç sıcaklıkları arasında gözlenen farklılığı açıklamaktadır. Çoklu doymamış yağ asitleri miktarı daha fazla ve OOO miktarı daha az olan Ayvalık tipi zeytinyağlarının erime başlangıç sıcaklığı, çoklu doymamış yağ asitleri miktarı daha az ve OOO miktarı daha fazla olan Memecik tipi zeytinyağlarına göre düşük bulunmuştur.

Erime geçiş sıcaklıkları ile yağ asitleri ve TAG kompozisyonları arasındaki korelasyonlar önemsiz bulunmuştur.

Erime prosesinin sona erdiği sıcaklık ile kimyasal kompozisyon arasındaki korelasyonlar incelendiğinde, palmitik asit ile pozitif yönde ve orta derecede, palmitoleik asit miktarları ile pozitif yönde ve yüksek derecede, POO ile pozitif yönde ve orta derecede ve stearik asit ile negatif yönde ve orta derecede korelasyon bulunmuştur ($P < 0,05$).

Erimenin gerçekleştiği sıcaklık aralığı ile palmitik asit arasında pozitif ve çok yüksek derecede korelasyon tespit edilmiştir. Erimenin gerçekleştiği sıcaklık aralığı ile doymuş yağ asitleri toplamı, POO, MSTAG ve TUTAG miktarları arasında yüksek derecede ve palmitoleik, OOO, POP ve DSTAG arasında orta derecede korelasyon bulunmuştur. Palmitoleik, doymuş yağ asitleri, POP, MSTAG ve DSTAG ile korelasyon pozitif yönde ve OOO ve TUTAG ile korelasyon negatif yöndedir ($P < 0,05$).

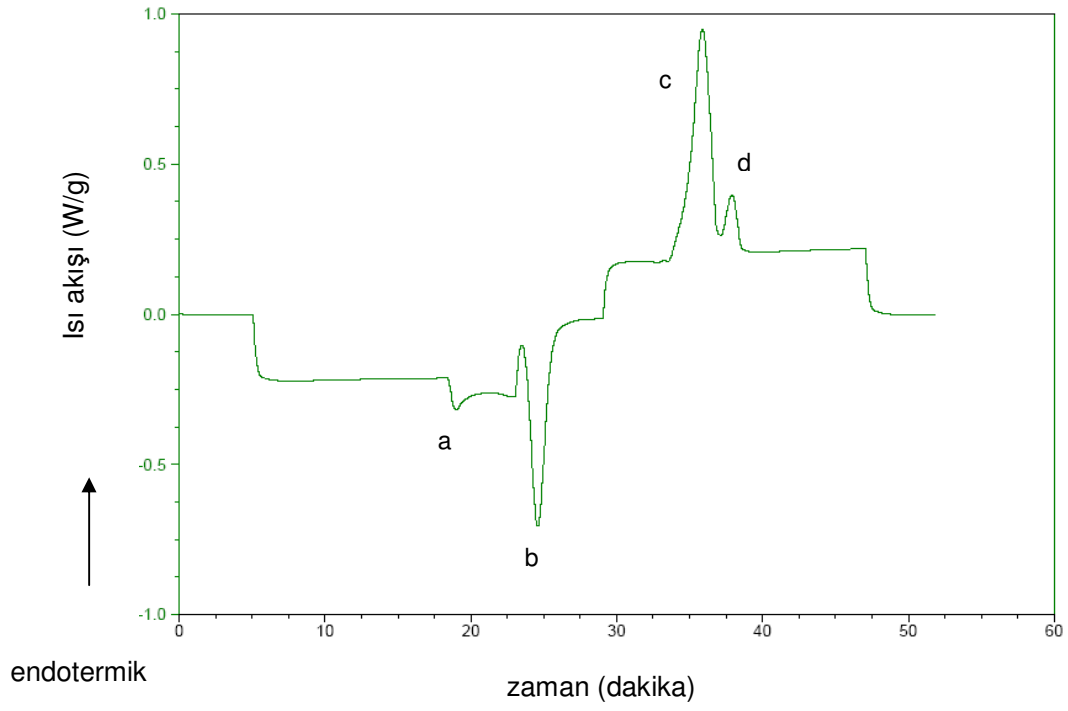
Entalpi değerleri ile palmitik asit, palmitoleik asit, doymuş yağ asitleri toplamı, POO ve MSTAG ile entalpi değerleri arasında orta derecede ve negatif korelasyon tespit edilmiştir ($P < 0,05$).

4.3.2 Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri

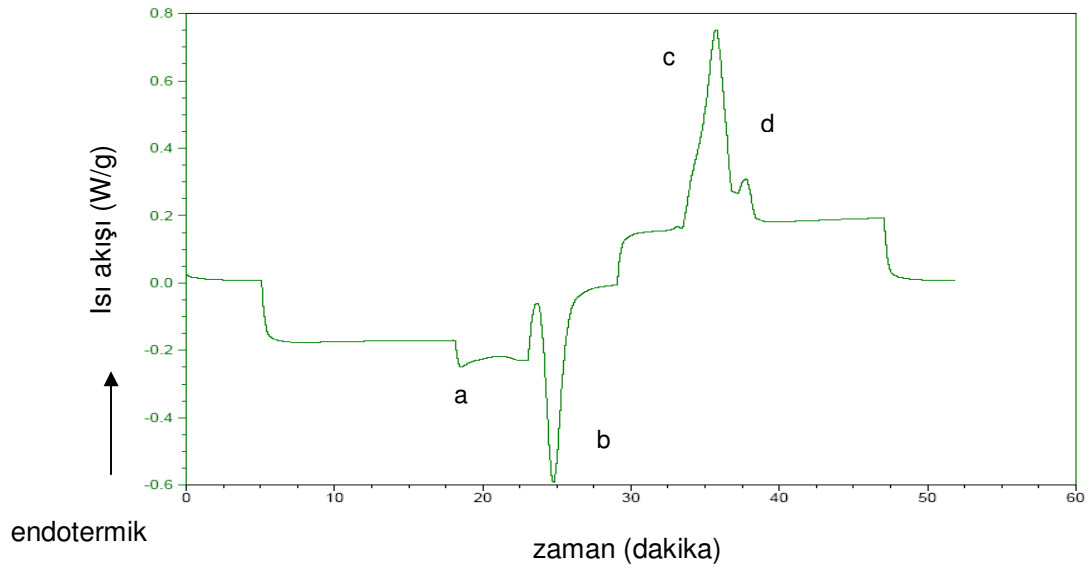
(Isıtma hızı 5 °C/dak)

Ayvalık zeytinyağı örneklerinden A1 kodlu örneğin ve Memecik zeytinyağı örneklerinden M1 kodlu örneğin zamana karşı ısı akış grafikleri Şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir. Zeytinyağları izotermal koşullarda (50 °C) 5 dakika ısıtılarak zeytinyağlarının olası heterojenliği giderilmeye çalışılmıştır.

İzotermal ısıtma basamağında ısı akışının sabit olduğu gözlenmiştir. İzotermal ısıtma sonrası örnekler 5 °C/dak hız ile -40 °C'a soğutulmuştur. Soğutma basamağında, mumsu hale geçişin meydana geldiğini gösteren ekzotermik bir pikin (a) başladığı gözlenmiştir.



Şekil 4.12 : Ayvalık zeytinyağı A1 kodlu örneğin zamana karşı ısı akış grafiği (Isıtma hızı 5 °C/dak).



Şekil 4.13 : Memecik zeytinyağı M1 kodlu örneğin zamana karşı ısı akış grafiği (Isıtma hızı 5 °C/dak).

Soğutma basamağı sonrasında örnekler -40 °C'da 6 dakika bekletilmiştir. İzotermal soğutma esnasında, TAG poliformlarının izotermal büyümesi sonucu meydana gelen büyük bir ekzotermik pik (b) gözlenmiştir.

İzotermal ısıtma sonrası örnekler 5°C/dak hız ile 50 °C'a ısıtılmış ve TAG poliformlarının erimesi ile 1 tane büyük (c) ve 1 tane küçük (d) olmak üzere 2 tane endotermik pik gözlenmiştir.

4.3.2.1 Ekzotermik değişiklikler

2006/2007 hasat sezonunda Ayvalık tipi zeytinyağlarının ortalama mumsu görünüm sıcaklığı -14,91°C ve Memecik tipi zeytinyağlarının ortalama mumsu görünüm sıcaklığı -15,68°C olarak bulunmuştur. 2007/2008 hasat sezonunda ise Ayvalık tipi zeytinyağlarının ortalama mumsu görünüm sıcaklığı -14,73°C ve Memecik tipi zeytinyağlarının ortalama mumsu görünüm sıcaklığı ise -15,36 °C olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.33).

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının mumsu görünüm sıcaklığı arasındaki fark zeytin çeşidi ve hasat sezonuna göre istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P > 0,05$).

Korelasyon analiz sonuçlarına göre, mumsu görünüm sıcaklığı ile linoleik asit, doymuş yağ asitleri, çoklu doymamış yağ asitleri, LOO, PLO, POP, MSTAG ve DSTAG arasında pozitif orta derecede korelasyon bulunmuştur. Mumsu görünüm sıcaklığı ile oleik asit, tekli doymamış yağ asitleri ve OOO arasında ise negatif yönde orta derecede korelasyon bulunmuştur (Çizelge 4.34).

4.3.2.2 Endotermik değişiklikler

Memecik tipi zeytinyağı örneklerinden M1 kodlu örneğin ve Ayvalık zeytinyağı örneklerinden A1 kodlu örneğin erime grafikleri Şekil 4.14 ve 4.15'de verilmiştir. Erime grafikleri incelendiğinde, erime prosesi ile 2 endotermik pikin meydana geldiği, ilk pikin ikinci pike göre daha büyük olduğu ve Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının pik şekillerinde farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarında 1. pikin daha simetrik ve 2. pikin daha büyük olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.16).

Çizelge 4.33 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağları termal özellikleri (ısıtma hızı 5 °C/dak).

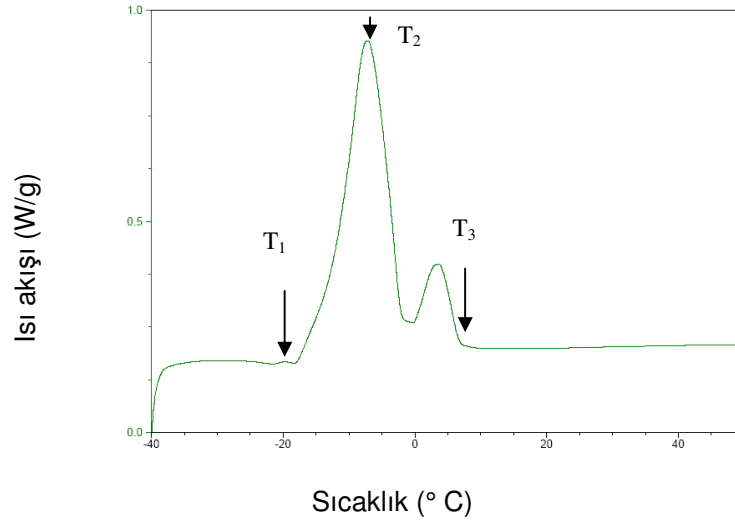
Örnek	T _m Ort. ± S. Sapma	T ₁ Ort. ± S. Sapma	T ₂ Ort. ± S. Sapma	T ₃ Ort. ± S. Sapma	T _f Ort. ± S. Sapma	ΔH Ort. ± S. Sapma
A1	-14,83±0,27	-22,42±0,62	-7,36±0,05	6,43±0,15	28,85±0,64	53,33±3,68
A2	-15,29±0,16	-22,22±0,62	-7,32±0,05	6,38±0,17	28,60±0,77	54,41±1,87
A3	-14,62±0,23	-22,27±0,09	-7,30±0,10	6,12±0,16	28,39±0,18	54,97±0,92
A4	-14,57±0,18	-23,55±0,24	-7,30±0,13	7,35±0,16	30,90±0,09	49,59±1,53
A5	-14,46±0,18	-22,78±0,18	-7,29±0,12	7,20±0,15	29,98±0,23	51,49±1,60
A6	-14,98±0,16	-21,80±0,23	-7,14±0,15	5,56±0,18	27,36±0,39	59,50±1,49
A7	-15,95±0,23	-21,86±0,09	-7,20±0,23	5,30±0,32	27,16±0,36	58,54±2,17
A8	-14,72±0,17	-22,42±0,23	-6,99±0,21	7,40±0,23	29,83±0,09	51,07±3,34
A9	-14,77±0,18	-22,42±0,87	-7,11±0,30	6,74±0,41	29,16±0,54	54,24±1,66
A10	-14,88±0,47	-21,92±0,24	-6,73±0,47	5,89±0,27	27,81±0,09	56,76±4,80
A11	-13,79±0,18	-21,61±0,23	-7,42±0,28	6,71±0,32	28,33±0,09	49,51±3,10
A12	-13,90±0,09	-22,02±0,16	-7,12±0,20	6,92±0,23	28,94±0,09	49,67±2,41
A13	-15,24±0,16	-22,02±0,16	-6,24±0,23	7,89±0,16	29,92±0,31	49,25±2,14
2006/07 ortalaması	-14,91±0,35	-22,30±0,38	-7,32±0,67	6,31±0,20	28,61±0,55	54,23±2,23
2007/08 ortalaması	-14,73±0,63	-22,24±0,62	-7,06±0,39	6,70±0,85	28,94±1,23	52,96±4,43
M1	-16,41±0,46	-20,41±0,81	-6,60±0,78	7,48±0,39	27,89±0,44	59,25±1,03
M2	-15,80±0,16	-20,82±0,73	-7,49±0,29	6,97±0,41	27,79±0,63	59,74±1,86
M3	-15,85±0,23	-20,31±0,85	-6,96±0,43	7,38±0,47	27,69±0,41	56,14±2,83
M4	-15,88±0,29	-21,94±0,56	-7,95±0,22	4,79±0,36	26,73±0,22	69,57±3,44
M5	-14,47±0,09	-21,34±0,39	-7,24±0,23	6,68±0,18	28,02±0,27	56,14±2,43
M6	-14,98±0,16	-21,65±0,59	-6,67±0,17	7,05±0,16	28,70±0,58	56,18±0,21
M7	-15,80±0,59	-20,61±0,57	-7,41±0,40	7,51±0,00	28,12±0,57	57,05±3,44
M8	-14,05±0,16	-21,19±0,32	-6,90±0,11	7,82±0,31	29,01±0,09	51,21±1,04
M9	-16,59±0,26	-20,75±0,11	-6,56±0,30	7,51±0,47	28,26±0,46	56,59±3,95
2006/07 ortalaması	-15,68±0,71	-20,96±0,86	-7,25±0,61	6,66±1,06	27,62±0,60	60,17±5,52
2007/08 ortalaması	-15,36±1,03	-21,05±0,57	-6,88±0,41	7,47±0,38	28,52±0,54	55,26±3,36

T_m: mumsu görünüm sıcaklığı, T₁: erime başlangıç sıcaklığı, T₂: geçiş sıcaklığı, T₃: erimenin sona erdiği sıcaklık, T_f: erimenin meydana geldiği sıcaklık aralığı

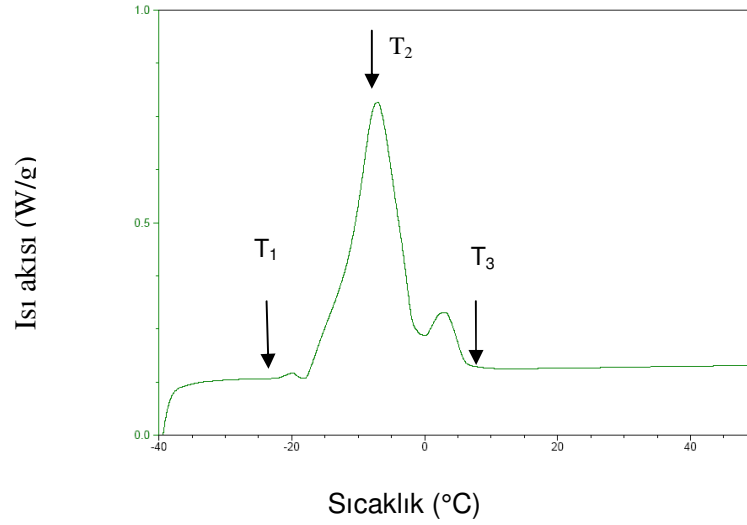
A : Ayvalık, M : Memecik

Çizelge 4.34 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağlarının termal özellikleri ile kimyasal kompozisyon arasındaki ilişkiyi gösteren Pearson korelasyon katsayıları (Isıtma hızı 5 °C/dak).

	C16	C161	C18	C181	C182	C183	SFA	MUFA	PUFA	LOO	PLO	OOO	POO	POP	SOO	MSTAG	DSTAG	TUTAG
T_m	0,48	0,02	0,46	-0,64	0,58	-0,44	0,58	-0,63	0,58	0,53	0,58	-0,57	0,49	0,53	0,17	0,56	0,53	-0,49
T₁	-0,35	0,32	-0,65	0,79	-0,86	0,76	-0,52	0,80	-0,85	-0,92	-0,84	0,73	-0,32	-0,29	-0,06	-0,48	-0,29	0,48
T₂	0,49	0,43	0,06	-0,16	-0,05	0,09	0,47	-0,15	-0,05	-0,18	0,07	-0,20	0,43	0,32	0,32	0,41	0,32	-0,38
T₃	0,76	0,79	-0,49	-0,10	-0,19	-0,01	0,55	-0,08	-0,20	-0,28	0,07	-0,28	0,74	0,51	-0,14	0,56	0,51	-0,53
T_f	0,91	0,39	0,12	-0,72	0,54	-0,62	0,88	-0,71	0,53	0,51	0,74	-0,81	0,86	0,65	-0,07	0,85	0,65	-0,83
H	-0,91	-0,39	-0,23	0,74	-0,53	0,48	-0,92	0,73	-0,53	-0,41	-0,67	0,80	-0,90	-0,73	-0,24	-0,91	-0,73	0,88
C16	1,00	0,57	0,08	-0,71	0,46	-0,46	0,95	-0,69	0,45	0,35	0,66	-0,78	0,95	0,73	0,13	0,92	0,73	-0,89
C161	0,57	1,00	-0,51	0,00	-0,26	0,25	0,37	0,04	-0,26	-0,38	-0,07	-0,03	0,47	0,33	-0,12	0,32	0,33	-0,26
C18	0,08	-0,51	1,00	-0,66	0,75	-0,45	0,38	-0,68	0,75	0,74	0,64	-0,49	0,10	0,09	0,43	0,32	0,09	-0,26
C181	-0,71	0,00	-0,66	1,00	-0,95	0,69	-0,86	1,00	-0,95	-0,87	-0,97	0,93	-0,67	-0,55	-0,40	-0,84	-0,55	0,79
C182	0,46	-0,26	0,75	-0,95	1,00	-0,71	0,66	-0,96	1,00	0,96	0,93	-0,84	0,43	0,37	0,42	0,65	0,37	-0,63
C183	-0,46	0,25	-0,45	0,69	-0,71	1,00	-0,56	0,70	-0,68	-0,75	-0,76	0,78	-0,48	-0,25	-0,20	-0,60	-0,25	0,66
SFA	0,95	0,37	0,38	-0,86	0,66	-0,56	1,00	-0,85	0,65	0,55	0,81	-0,88	0,91	0,70	0,26	0,96	0,70	-0,90
MUFA	-0,69	0,04	-0,68	1,00	-0,96	0,70	-0,85	1,00	-0,96	-0,88	-0,97	0,93	-0,65	-0,54	-0,40	-0,82	-0,54	0,78
PUFA	0,45	-0,26	0,75	-0,95	1,00	-0,68	0,65	-0,96	1,00	0,95	0,93	-0,83	0,42	0,37	0,43	0,65	0,37	-0,62
LOO	0,35	-0,38	0,74	-0,87	0,96	-0,75	0,55	-0,88	0,95	1,00	0,92	-0,78	0,34	0,23	0,21	0,54	0,23	-0,52
PLO	0,66	-0,07	0,64	-0,97	0,93	-0,76	0,81	-0,97	0,93	0,92	1,00	-0,92	0,65	0,49	0,22	0,80	0,49	-0,75
OOO	-0,78	-0,03	-0,49	0,93	-0,84	0,78	-0,88	0,93	-0,83	-0,78	-0,92	1,00	-0,79	-0,55	-0,34	-0,91	-0,55	0,94
POO	0,95	0,47	0,10	-0,67	0,43	-0,48	0,91	-0,65	0,42	0,34	0,65	-0,79	1,00	0,74	0,09	0,96	0,74	-0,90
POP	0,73	0,33	0,09	-0,55	0,37	-0,25	0,70	-0,54	0,37	0,23	0,49	-0,55	0,74	1,00	0,16	0,73	1,00	-0,63
SOO	0,13	-0,12	0,43	-0,40	0,42	-0,20	0,26	-0,40	0,43	0,21	0,22	-0,34	0,09	0,16	1,00	0,30	0,16	-0,35
MSTAG	0,92	0,32	0,32	-0,84	0,65	-0,60	0,96	-0,82	0,65	0,54	0,80	-0,91	0,96	0,73	0,30	1,00	0,73	-0,95
DSTAG	0,73	0,33	0,09	-0,55	0,37	-0,25	0,70	-0,54	0,37	0,23	0,49	-0,55	0,74	1,00	0,16	0,73	1,00	-0,63
TUTAG	-0,89	-0,26	-0,26	0,79	-0,63	0,66	-0,90	0,78	-0,62	-0,52	-0,75	0,94	-0,90	-0,63	-0,35	-0,95	-0,63	1,00



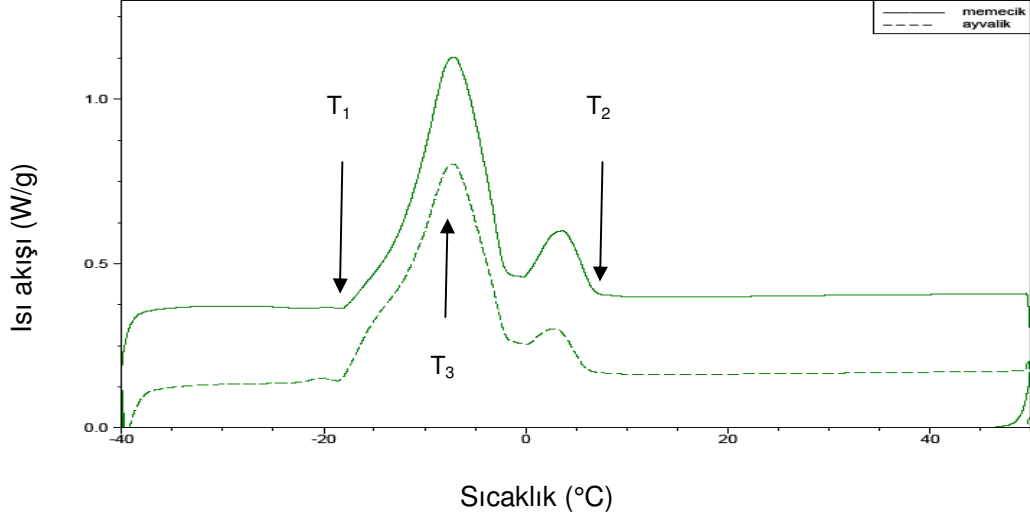
Şekil 4.14 : Memecik zeytinyağı M1 kodlu örneğin erime grafiği (Isıtma hızı 5° C/dak).



Şekil 4.15 : Ayvalık zeytinyağı A1 kodlu örneğin erime grafiği (Isıtma hızı 5° C/dak).

T₁ : erime başlangıç sıcaklığı, T₂: erime geçiş sıcaklığı, T₃: erimenin sona erdiği sıcaklık

Bitkisel yağların termal özelliklerinin incelendiği çalışmada (ısıtma hızı 5 °C/dak), zeytinyağının erime grafiğinde başlangıç ve bitiş noktalarında omuz olan bir tane endotermik pik gözlenmiştir (Man ve Tan, 2000). Sızma zeytinyağlarının termal özelliklerinin incelendiği çalışmada ise OOO miktarı % 43-54 aralığında olan 3 örneğin erime grafiğinde pikin bitiş noktasında omuz olan 1 tane ve OOO miktarı % 23-38 aralığında olan 3 örneğin erime grafiğinde 2 tane endotermik pik tespit edilmiştir (Marquez ve Maza, 2003).



Şekil 4.16 : Ayvalık ve Memecik zeytinyağı örnekleri erime grafikleri (Isıtma hızı 5 °C/dak).

Man ve diğ. (1999) tarafından yapılan çalışmada (ısıtma hızı 5°C/dak), TAG standartlarının termal özellikleri incelenmiştir. OOO standardının erime grafiğinde maksimum sıcaklığı yaklaşık 3 °C olan büyük bir endotermik pik gözlenirken POO standardının erime grafiğinde maksimum sıcaklığı yaklaşık 12 ve 15 °C olan iki tane endotermik pik gözlenmiştir. Aynı cihaz ve aynı deneysel koşullarda yapılan diğer çalışmada ise zeytinyağı erime grafiğinde maksimum sıcaklığı yaklaşık -6.32 °C olan büyük bir endotermik pik ve maksimum sıcaklığı 2.21 °C olan küçük bir pik endotermik pik tespit edilmiştir (Tan ve Man, 2000). Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının erime grafiklerinde görülen maksimum sıcaklığı yaklaşık -7 °C olan büyük endotermik pik OOO içeriğiyle, maksimum sıcaklığı yaklaşık 4 °C olan küçük pik ise POO içeriğiyle açıklanabilir.

Zeytin çeşidine göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının erime başlangıç sıcaklıkları arasındaki fark istatistiksel olarak önemlidir ($P<0,01$). Erime geçiş sıcaklığı, erimenin sona erdiği sıcaklık ve erimenin gerçekleştiği sıcaklık aralığındaki değişimler üzerine zeytin çeşidinin etkisi önemsiz bulunmuştur ($P>0,05$). Entalpi değerlerindeki ($P<0,05$) değişimler üzerine ise zeytin çeşidinin etkisinin önemli olduğu belirlenmiştir.

Hasat sezonunun erime geçiş sıcaklığındaki değişimler üzerine etkisi önemli bulunmuştur ($P<0,01$).

4.3.2.3 Erime profili ile kimyasal kompozisyon arasındaki ilişki (5 °C/dak)

Erimenin başladığı sıcaklık ile LOO arasında negatif ve çok yüksek derecede korelasyon tespit edilmiştir. Oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, tekli doymamış asitleri toplamı, çoklu doymamış yağ asitleri toplamı, PLO ve OOO ile erimenin başladığı sıcaklık arasındaki korelasyonların yüksek derecede olduğu bulunmuştur. Oleik asit, linolenik asit, tekli doymamış yağ asitleri ve OOO ile korelasyon pozitif yönde ve linoleik asit, çoklu doymamış yağ asitleri toplamı ve PLO ile korelasyon negatif yöndedir. Stearik asit ve doymuş yağ asitleri ile negatif yönde ve orta derecede önemli korelasyon tespit edilmiştir.

Erimenin başladığı sıcaklık ile oleik asit ve OOO arasında pozitif yüksek derecede ve çoklu doymamış yağ asitleri ile de negatif yönde yüksek derecede korelasyon bulunması, Memecik tipi zeytinyağlarının erime başlangıç sıcaklıklarının daha yüksek olmasını açıklamaktadır. Memecik tipi zeytinyağlarının oleik asit ve OOO yüzdesi daha yüksek ve çoklu doymamış yağ asidi yüzdesi daha düşüktür.

Erimenin sona erdiği sıcaklık ile palmitik asit, palmitoleik asit ve POO arasında pozitif ve yüksek derecede korelasyon bulunmuştur. Doymuş yağ asitleri toplamı, POP, MSTAG ve DSTAG ile pozitif yönde ve TUTAG ile de negatif yönde ve orta derecede korelasyon tespit edilmiştir.

Erimenin meydana geldiği sıcaklık aralığı ile palmitik asit, oleik asit, doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri, PLO, OOO, POO, MSTAG ve TUTAG arasında yüksek derecede ve linoleik asit, linolenik asit, çoklu doymamış yağ asitleri toplamı, LOO, POP ve DSTAG arasında ise orta derecede korelasyon bulunmuştur. Palmitik asit, linoleik asit, doymuş yağ asitleri, çoklu doymamış yağ asitleri, LOO, PLO, POO, POP, MSTAG ve DSTAG ile korelasyon pozitif ve oleik asit, linolenik asit, tekli doymamış yağ asitleri, OOO ve TUTAG ile korelasyon negatif yöndedir.

Entalpi değerleri ile palmitik asit, doymuş yağ asitleri ve MSTAG arasında çok yüksek derecede korelasyon bulunmuştur. Oleik asit, tekli doymamış yağ asitleri, OOO, POO, POP, DSTAG ve TUTAG arasında ise yüksek derecede korelasyon bulunmuştur. Linoleik asit, çoklu doymamış yağ asitleri ve PLO arasında ise orta derecede korelasyon bulunduğu tespit edilmiştir. Entalpi değerleri ile palmitik asit, linoleik asit, doymuş yağ asitleri, çoklu doymamış yağ asitleri, PLO, POO, POP, MSTAG ve DSTAG arasındaki korelasyonlar negatif yöndedir. Diğer değişkenler ile korelasyonlar pozitif yöndedir.

Faz geçişleri sırasında meydana gelen değişiklikler kimyasal kompozisyona hassastır. Bu yüzden termal özellikler, zeytinyağlarının kalitatif ve kantitatif

değerlendirmelerinde kullanılabilir. Zeytinyağının erime başlangıç sıcaklıklarında, zeytin çeşidine göre değişimler görüldüğü hem 5 °C/dak, hem de 10 °C/dak ısıtma hızlarında gözlenmiştir. Erime bitiş sıcaklıklarında ise 10 °C/dak ısıtma hızında zeytin çeşidine göre farklılıklar bulunduğu tespit edilmiştir. Termal özellikler ile zeytinyağının kimyasal kompozisyonu arasında korelasyonlar bulunmuştur. Termal özelliklerden erime başlangıç sıcaklığının, kimyasal kompozisyonundaki değişikliklerden en çok etkilenen termal özellik olduğu belirlenmiştir. Her iki çalışma programında da erime başlangıç sıcaklığı ile kimyasal kompozisyon arasında bulunan orta ve yüksek derecede korelasyonlar ve erime başlangıç sıcaklıklarındaki zeytin çeşidine göre değişimler, erime başlangıç sıcaklığının zeytinyağlarını tanımlama da kullanılabileceğini göstermektedir.

4.3.3 Erime profilleri arasındaki farklılıkların incelenmesi

Isıtma hızı 10 °C/dak seçildiğinde 1 tane büyük endotermik pik gözlenmiştir. Büyük pikin başlangıç ve bitiş noktalarında omuzlar bulunmaktadır. Isıtma hızı 5 °C/dak seçildiğinde ise 1 tane büyük ve 1 tane küçük endotermik pik gözlenmiştir. Erime grafikleri incelendiğinde, ısıtma hızı arttıkça pik genişliğinin ve pik geçiş sıcaklığının arttığı görülmektedir.

Bu çalışmada bulunan sonuçlar literatürde yer alan çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Bitkisel yağların erime profilleri üzerine ısıtma hızının (1, 5, 10 ve 20 °C/dak) etkisinin incelendiği bir çalışmada, bazı yağların erime grafiklerinde tek ve bazı yağların erime grafiklerinde ise 4'ten fazla endotermik pik tespit edilmiştir. Zeytinyağı erime grafiklerinde 5 °C/dak ısıtma hızında 1 tane büyük endotermik pik ve 1 tane omuz şeklinde küçük bir pik ve 10 °C/dak ısıtma hızında ise 1 tane büyük endotermik pik gözlenmiştir. Isıtma hızı arttıkça erime geçiş sıcaklığı ve pik genişliğinin arttığı rapor edilmiştir (Tan ve Man, 2002). Arbequina ve Picual tipi zeytinyağlarının termal özellikleri ile kimyasal kompozisyon arasında ilişkinin incelendiği çalışmada ise 5 ve 10 °C/dak ısıtma hızı ile çalışılmıştır. Arbequina tipi zeytinyağının erime grafiklerinde her iki ısıtma hızında da iki tane endotermik pik gözlenmiştir. Picual tipi zeytinyağında ise düşük hızda pikin bitiş noktasında omuz bulunan 1 tane büyük endotermik pik gözlenirken yüksek hızda omuz kaybolmuş ve 1 tane büyük endotermik pik meydana gelmiştir. Erime grafikleri incelendiğinde, ısıtma hızı arttıkça endotermik pikin geçiş sıcaklığı ve pik genişliğinin arttığı tespit görülmüştür (Marquez ve diğ., 2007).

Erime grafikleri zeytinyağının kimyasal kompozisyonu ile ilgili kantitatif bir bilgi vermemekle birlikte, termal özellikler ile kimyasal kompozisyon arasında

korelasyonlar bulunmaktadır. Kimyasal kompozisyon ile termal özellikler arasında korelasyon bulunması, kalitatif ve kantitatif değerlendirilmede termal özelliklerden yararlanılabileceğini göstermektedir. Termal özelliklere göre zeytinyağları tanımlanabilir. Ancak ısıtma hızına bağlı olarak termal özelliklerin değişim göstermesi, DSC'nin zeytinyağı karakterizasyonun da kullanımını sınırlamaktadır. Zeytinyağı karakterizasyonunda DSC'nin kullanılabilmesi için güvenilir metotlara ihtiyaç duyulmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Memecik (Güney Ege bölgesi) ve Ayvalık (Kuzey Ege bölgesi) zeytin çeşitlerinden elde edilen naturel sızma zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonları belirlenmiş ve major ve minor bileşenlere göre zeytinyağlarının kemometrik metotlar yardımıyla sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir.

Memecik tipi zeytinyağlarının Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek miktarda oleik asit ve antioksidan madde içerdiği belirlenmiştir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının ise Memecik tipi zeytinyağlarına göre yüksek miktarda doymuş yağ asidi içerdiği saptanmıştır. Memecik tipi zeytinyağlarının antioksidan özellik gösteren tokoferol ve toplam fenolik madde miktarının ve tekli doymamış yağ asitleri miktarının yüksek ve doymuş yağ asit miktarının düşük olması, sağlık açısından Memecik tipi zeytinyağlarının daha üstün özellikte olduğunu göstermektedir.

Memecik tipi zeytinyağlarının linoleik asit miktarının, Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Oleik asitin linoleik asit miktarına oranı, yağın oksidatif stabilitesini etkileyen faktörlerden birisidir. Oksidatif stabiliteyi etkileyen faktörlerden diğeri de zeytinyağlarının içerdiği antioksidan madde miktarıdır. Memecik tipi zeytinyağlarının hem toplam fenolik madde hem de tokoferol içeriklerinin Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre yüksek olduğu saptanmıştır. Oleik/linoleik asit oranı, toplam fenolik madde ve tokoferol içeriklerine göre bir karşılaştırma yapıldığında, Memecik tipi zeytinyağlarının oksidatif stabilitesinin daha yüksek olması beklenmektedir. Ancak o-difenolik madde içerikleri arasında istatistiksel olarak önemli derecede farklılıklar tespit edilmemiştir. Ayvalık tipi zeytinyağlarının; zeytinyağının antioksidan aktivesi en yüksek fenolik bileşeni olan o-difenollerden hidroksitirozol içeriğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarının ise o-difenollerden hidroksitirozol asetat, oleuropein aglikonu ve luteolin içeriklerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Oksidatif stabiliteyi etkileyen tüm faktörler ve faktörlerin etkileri bir arada değerlendirildiğinde, oksidatif stabilite açısından Memecik tipi zeytinyağlarının oksidatif stabilitesinin daha yüksek olacağı tahmin edilmektedir.

Ayvalık tipi naturel sızma zeytinyağlarının toplam sterol madde miktarı Memecik tipi zeytinyağlarına göre yüksek bulunmuştur. Steroller, zeytinyağının stabilitesine katkıda bulunan bileşenlerdir. Sterol içeriği bakımından, Ayvalık tipi zeytinyağlarının Memecik tipi zeytinyağlarına göre üstün özellikte olduğu görülmektedir.

Uçucu bileşenler, zeytinyağının organoleptik özelliklerini etkileyen bileşenlerdir. “Yeşil” ve “çimen” olarak tanımlanan “E-2-hekzenal” ve “hekzanol” uçucu bileşenlerine ait pik yüzdeleri ve meyvemsi olarak tanımlanan “Z-3-hekzenol” uçucu bileşene ait pik yüzdesi Memecik tipi zeytinyağlarında daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yüksek kaliteli zeytinyağlarının C6 aldehit miktarı yüksektir. Uçucu bileşen içerikleri göz önüne alındığında, Memecik tipi zeytinyağları daha kaliteli olarak değerlendirilebilir.

İki yollu varyans analizi sonuçlarına göre zeytinyağlarının kimyasal kompozisyonunun, zeytin çeşidi ve hasat sezonuna göre farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir. Zeytinyağı örneklerinin toplandığı Kuzey ve Güney Ege bölgelerinin iklim özelliklerindeki (sıcaklık ve yağış miktarı) hasat sezonlarına göre değişim ve analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, hasat sezonları arasındaki farklılıklara sıcaklık ve yağış gibi iklimsel faktörlerdeki değişimlerin neden olduğu belirlenmiştir. Kuzey ve Güney Ege bölgelerinin iklim özellikleri arasındaki farklılıklar, iklim özelliklerinin kimyasal kompozisyon üzerine etkileri ve analiz sonuçları bir arada değerlendirildiğinde ise zeytin çeşidinin, zeytinyağının kimyasal kompozisyonundaki değişimler üzerine en etkili faktör olduğu belirlenmiştir.

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre tanımlanması ve sınıflandırılmasında kimyasal parametrelerden yağ asitleri, TAG ve sterol kompozisyonu, fenolik ve aroma bileşenlerinin kullanılabileceği belirlenmiştir. Temel bileşen skor grafiklerinde iki ayrı grubun meydana gelmesi, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının yağ asitleri, TAG ve sterol kompozisyonu, fenolik ve aroma bileşenlerine göre tanımlanabileceğini göstermektedir. Kemometrik metotlardan birisi olan ayırma analizi ile Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının doğru gruplara atandığı gözlenmiştir. Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre sınıflandırılmasında, en uygun parametrelerin yağ asitleri ve sterol kompozisyonu olduğu belirlenmiştir. Zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre karakterizasyonunda, yağ asitlerinden oleik asidin, sterollerden stigmasterol, toplam β -sitosterol ve toplam sterolün biyokimyasal marker olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Ayvalık ve Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarının DSC ile termal özelliklerinin incelendiği bölümde, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının termal özellikleri arasında farklılıklar bulunduğu belirlenmiştir. Erime başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında farklılıklar bulunması, zeytinyağlarını tanımlamada termal özelliklerden de yararlanılabileceğini göstermektedir.

Termal özellikler ile kimyasal kompozisyonlar arasında orta ve yüksek derecede korelasyonlar tespit edilmiştir. Erime başlangıç sıcaklığının, kimyasal kompozisyondaki değişimden en çok etkilenen termal özellik olduğu belirlenmiştir.

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının karakterizasyonu ile ilgili yapılan sınırlı sayıda çalışmalardan birisi olan bu çalışmada elde edilen sonuçların, Türk zeytinyağlarının coğrafi işaretlemesinde gereksinim duyulan veri tabanının oluşmasına katkı sağlayacağı ve ülkemizin zeytinyağlarının ticari değerinin artırılması için yapılacak çalışmalara ışık tutacağı ümit edilmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ışığında, örnek sayısı ve örneklerin alındığı bölge sayısının artırılarak, iklim özelliklerinin değişiklik gösterdiği farklı hasat sezonlarını kapsayacak şekilde kapsamlı karakterizasyon çalışmaları yapılması, Türk zeytinyağlarının hem çeşit hem bölgesel olarak tanımlanmasına katkılar sağlayacaktır. Türk zeytinyağlarının coğrafi açıdan daha sağlıklı bir şekilde değerlendirilebilmesi mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- Andjelković, M., Acun, S., Hoed, V. Van, Verhe, R. and Camp, J. Van.,** 2009. Chemical composition of Turkish olive oil-Ayvalık. *Journal of American Oil Chemist Society*, **86**, 135-140.
- Adhvaryu, A., Erhan, S.Z. and Perez, J.M.,** 2003. Wax appearance temperature of vegetable oils determined by differential scanning calorimetry : effect of triacylglycerol structure and its modification. *Thermochimica Acta*, **395**, 191-200.
- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S. and Montedero, G.,** 2004. Volatile compounds in virgin olive oil : occurrence and their relationship with quality. *Journal of Chromatography A*, **1054**, 17-31.
- Angiuli, M., Ferrari, C., Lepori, L., Matteoli, E., Salvetti, G., Tombari, E., Banti, A. and Minnaja, N.,** 2006. On testing quality and traceability of virgin olive oil by calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **84**, 105-112.
- Aparicio, R., Roda, L., Albi, M.A. and Gutierrez, F.,** 1999. Effect of various compounds on virgin olive oil stability measured by rancimat. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **47**, 4150-4155.
- Aparicio, R.,** 2000. Authentication in *Handbook of Olive Oil, Analysis and Properties*, **14**, Eds. Harwood, J. and Aparicio, R., Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland.
- Aparicio, R. and Luna, G.** (2002). Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of the Lipid Science and Technology*, **104**, 614 -627.
- Alves, M.R., Cunha, S.C., Amaral, J.S., Pereira, J.A. and Oliveira, M.B.** 2005. Classification of PDO olive oils on the basis of their sterol composition by multivariate analysis, *Analytica Chimica Acta*, **549**, 166-178.
- Anon.** 2007. Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği.
- AOCS, American Oil Chemists' Society,** 1989. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. IL, USA.
- Aranda, F., Gomez-Alonso, S., Rivera del Alamo, R.M., Salvador, M.D. and Fregapene, G.,** 2004. Triglyceride, total and 2-position fatty acid composition of Cornicabra virgin olive: Comparision with other Spanish Cultivars, *Food Chemistry*, **86**, 485-492.
- Artajo, L.S., Romero, M.P., Tovar, M.J. and Motilva, M.J.,** 2006. Effect of irrigation applied to olive trees (*Olea Europaea* L.) on phenolic compound transfer during olive oil extraction. *European Journal of the Lipid Science and Technology*, **108**, 19-27.
- Beltran, G., Aguilera, M.P., Del Rio, C., Sanchez, S. and Martinez, L.,** 2005. Influence of fruit ripening process on the natural antioxidant content of Hojiblanca virgin olive oils. *Food Chemistry*, **89**, 207-215.

- Beltran, G., Ruano, M.T., Jimenez, A., Uceda, M. and Aguilera, M.P.** 2007. Evalutation of virgin olive oil bitternes by total phenol content analysis. *European Journal of the Lipid Science and Technology*, **108**, 193-197.
- Benincasa, C., Lewis, J., Perri, E., Sindona, G. and Tagarelli, A.**, 2007. Determination of trace element in Italian virgin olive oils and their characterization according to geographical origin by statistical analysis. *Analytica Chimica Acta*, **585**, 366-370.
- Ben Temime, S., Manai, H., Methenni, K., Baccouri, B., Abaza, L., Daoud, D., Casas, J.S., Bueno, E.O., Zorrouk, M.**, 2008. Sterolic composition of Chetoui virgin olive oil : influence of geographical origin, *Food Chemistry*, **110**, 368-374.
- Blekas, G., Psomiadou, E., Tsimidou, M. and Boskou, D.** 2007. On the importance of total polar phenols to monitor the stability of Greek virgin olive oil. *European Journal of the Lipid Science and Technology*, **104**, 340-346.
- Boggia, R., Zunin, P., Lanteri, S., Rossi, N. and Evangelisti, F.** 2002. Classification and class-modelling of Riviera Ligure extra virgin olive oil using chemical physical parameters. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 2444-2449.
- Boskou, D.** 2006. Olive Oil Composition in *Olive Oil Chemistry and Technology*, **4**, AOCS Press, Champaign, IL, USA.
- Bucci, R., Magri, A.D., Magri, A.L., Marini, D., and Marini, F.**, 2002. Chemical authentication of extra virgin olive oil varieties by supervised chemometric prodecures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 413-418.
- Canabate-Diaz, B., Carretero, A.S., Fernandez-Gutierrez, A., Vega, A.B., Frenich, A.G. and Vidal, J.L.M. and Martos, J.D.** 2007. Seperation and determination of sterols in olive oil by HPLC-MS. *Food Chemistry*, **102**, 593-598.
- Casas, J.S., Bueno, E.O., Garcia, A.M.M. and Cano, M.M.** 2004. Sterol and erythrodiol+uvaol content of virgin olive oils from cultivar Extremadura (Spain). *Food Chemistry*, **87**, 225-230.
- Cavalli, J.F., Fernandez, X., Cuvelier, L.L. and Loiseau, A.M.**, 2004. Characteriziton of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME : identification of quality freshness markers. *Food Chemistry*, **88**, 151-157.
- Cercaci, L., Passalacqua, G., Poerio, A., Rodriguez-Estrada, M.T. and Lercker, G.**, 2007. Composition of total sterol (4-desmethy-sterols) in extra virgin olive oils obtained with different extraction Technologies and their influence on the oil oxidative stability, *Food Chemistry*, **102**, 66-76.
- Cerretani, L., Bendini, A., Del Caro, A., Piga, A., Vacca, V., Caboni, M.F. and Toschi, T.G.** 2006. Preliminary characterisation of virgin olive oils obtained from different cultivars in Sardinia. *European Food Research Technology*, **222**, 354-361.
- Cerretani, L., Motilva, M.J., Romero, M.P., Bendini, A. and Lercker, G.**, 2008. Pigment profile and chromatic parameters of monovarietal virgin olive oils from different Italian cultivars. *European Food Research and Technology*, **226**, 1251-1258.

- Chiavaro, E., Vittadini, E., Rodriguez-Estrada, M.T., Cerratini, L., Bonoli, M., Bendini, A. & Lercker, G.** 2007. Monovarietal extra virgin olive oils : correlation between thermal properties and chemical composition. *J. Agricultural Food Chemistry*, **55**, 10779-10786.
- Chiavaro, E., Vittadini, E., Rodriguez-Estrada, M.T., Cerretani, L. and Bendini, A.,** 2008. Monovarietal virgin olive oils. Correlation between thermal properties and chemical composition : heating thermograms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **56**, 496-501.
- Cichelli, A. and Pertesana, G.P.,** 2004. High performance liquid chromatographic analysis of chlorophylls, pheophytins and carotenoids in virgin olive oils :chemometric approaches to variety classification. *Journal of Chromatography A*, **1046**, 141-146.
- Cosio, M.S., Ballabio, D., Benedetti, S. and Gigliotti. C.,** 2006. Geographical origin and authentication of extra virgin olive oils by an electronic nose in combination with artificial neural Networks. *Analytica Chimica Acta*, **567**, 202-210
- Del Alamo, R.M.R., Fregapane, G., Aranda, F., Gomez-Alonso, S., Salvador, M.D.,** 2004. Sterol and alcohol composition of Cornicabra virgin olive oil: the campesterol content exceeds the upper limit of 4 % established by EU regulations. *Food Chemistry*, **84**, 533-537.
- De La Torre-Carbot, K., Jauregui, O., Gimeno, A., Castellote, A.I., Lamuela-Raventos, R.M. and Lopez-Sabater, M.C.** 2005. Characterization and quantification of phenolic compounds in olive oils by solid-phase extraction, HPLC-DAD and HPLC/MS/MS. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 4331-4340.
- Dhifi, W., Hamrouni, S., Ayachi, S., Chahed, T., Saidani, M. And Marzouk, B.,** 2004. Biochemical Characterization of Some Tunisian Olive Oils. *Journal of Food Lipids*, **11**, 287-296.
- D'Imperio, M., Dugo, G., Alfa, M., Mannina, L. and Segre, A.L.,** 2007. Statistical analysis on Sicilian olive oils. *Food Chemistry*, **102**, 956-965.
- Diraman, H.,** 2006. Naturel zeytinyağlarının tanımlanmasında kemometrik teknikler : Dünyada ve Ülkemizde Durum. *Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyum ve Sergisi Kitabı*, 305-314, İzmir, 15-17 Eylül.
- Diraman, H., Özdemir, D. ve Hışıl, Y.** 2007. Ulusal zeytin gen bankasındaki önemli yerli ve yabancı zeytin çeşitlerinin yağ asitleri kompozisyonu ve squalen düzeylerine göre kemometrik metot ile sınıflandırılması. *Akademik Gıda*, **28**, 21-26.
- Diraman, H., Saygı, H. ve Hışıl, Y.** 2008. Yağ asitleri bileşimine göre İzmir ili naturel zeytinyağlarında kemometrik sınıflandırma, *Gıda*, **33**, 109-115.
- Di Giovacchino, L., Sestili, S. and Di Vincenzo, D.** 2002. Influence of olive processing on virgin olive quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104** : 587-601.
- Diaz, T.G., Meras, I.D., Casas, J.S. and Franco, M.F.A.** 2005. Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterols composition by chemometric methods. *Food Control*, **16**, 339-347.
- EC, European Commission,** 2003. Amending Regulation (EEC) No 2568/91 on the characteristics of olive oil and olive-pomace oil and on the relevant methods of analysis, EEC No 1989/2003.

- EC, European Commision**, 2006. On the protection of geographical indications and designations of origin for agricultural products and food stuffs PDO, EEC No 510/2006.
- Fadıloğlu, S. ve Göğüş, F.**, 2008. Zeytinyağı Kimyası. *Zeytinyağı*. Ed. Göğüş, F., Özkaya, M.F. ve Ötleş, S. Eflatun Yayınevi, Ankara.
- Fernandez-Escobar, R., Beltran, G., Sanchez-Zamora, M.A. and Garcia-Novelo, J., Augilera, M.P. and Uceda, M.**, 2006. Olive oil quality decreases with nitrogen over-fertilization, *HortScience*, 41, 215-219.
- Ferrari, C., Anguili, M., Tombari, E., Righetti, M.C., Matteoli, E. and Salvetti, G.**, 2007. Promoting calorimetry for olive oil authentication. *Thermochimica Acta*, 459, 58-63.
- Forina, M., Boggia, R. and Casale, M.** 2007. The information content of visible spectra of extra virgin olive oil in the characterization of its origin. *Annali di Chimica*, 97, 615-633.
- Garcia, A., Brenes, M., Romero, C., Garcia, A. and Garrido, A.** 2002. Study of phenolic compounds in virgin olive oils of the Picual variety. *European Food Research Technology*, 215, 407-412.
- Garcia, A., Brenes, M., Garcia, P. Romero, C and Garrido, A.** 2003. Phenolic content of commercial olive oils. *European Food Research Technology*, 216, 520-525.
- Garcia, E., Luh, B.S. and Martin, M.H.**, 2005. Olives in *Processing Fruits Science and Technology*, 31, CRS Press LLC.
- Garcia-Gonzalez, D.L., Aparicio-Ruiz, R. and Aparicio, R.**, 2008. Virgin olive oil. Chemical implications on quality and health. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110, 602-607.
- Giansante, L., Di Vincenzo, D. and Bianchi, G.**, 2003. Classification of monovarietal of Italian olive oils by unsupervised (PCA) and supervised (LDA) chemometrics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 905-911.
- Gimeno, E., Castellote, A.I., Lamuela-Raventos, R.M., Torre, De la Torre M.C., Lopez-Sabater, M.C.**, 2002. The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, α -tocopherol and β -carotene) in virgin olive oil. *Food Chemistry*, 78, 207-211.
- Gomez-Rico, A., Salvador, M.D., La Greca, M. and Fregapane, G.** 2006. Phenolic and volatile compounds of extra virgin olive oil (*Olea europaea* L. Cv. Cornicabra) with regard to fruit ripening and irrigation management. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7130-7136.
- Göksu, Ç.**, 2006. Zeytinyağı. IGEME-İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi.
- Giuffrida, D., Salvo, F., Salvo, A., Pera, L.L. and Dugo, G.**, 2007. Pigments composition in monovarietal virgin olive oil from various sicilian olive varieties. *Food Chemistry*, 101, 833-837.
- Gutfinger, T.**, 1981. Polyphenols in Olive Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 966-968.
- Gümüskesen, A.S., Yemişcioğlu, F., Tibet, Ü., ve Çakır, M.**, 2003. Türkiye'deki bazı zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının bölgesel olarak karakterizasyonu. *Türkiye I. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu Bildirileri Kitabı*, TEAE Yayın No 112, 216-223.

- Gürdeniz, G., Özen, B. ve Tokatlı, F.** 2008. Classification of Turkish olive oils with respect to cultivar, geographic origin and harvest year, using fatty acid profile and mid-IR spectroscopy. *European Food Research Technology*, **227**, 1275-1281.
- Göğüş, F. ve Yıldırım, N.**, 2009. Zeytinyağı İşleme Sistemleri. *Zeytinyağı*. Ed. Göğüş, F., Özkaya, M.F. ve Ötleş, S. Eflatun Yayınevi, Ankara.
- Harwood, J.L. and Yaqoob, P.**, 2002. Nutritional and health aspects of olive oil. *European Lipid Science and Technology*, **104**, 685-697.
- Jiang, Z., Hutchinson, J.M. and Imrie, C.T.**, 2001. Measurement of the wax appearance temperatures of crude oils by temperature modulated differential scanning calorimetry. *Fuel*, **80**, 361-367.
- Jimenez Marquez, A.J. and Beltran Maza, G.**, 2003. Application of differential scanning colorimetry at the characterization of the virgin olive oil. *Grases y Aceites*, 403-409.
- Jimenez Marquez, A., Beltran Maza, G., Aguilera Herrera, M.P. & Uceda Ojeda, M.** 2007. Differential scanning colorimetry. Influence of virgin olive oil composition on its thermal profile. *Grases y Aceites*, **58**, 122-129.
- Kalua, C.M., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Bishop, A.G. and Prenzler, P.D.**, 2005. Discrimination of olive oils and fruits into cultivars and maturity stages based on phenolic and volatile compounds. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 8054-8062.
- Kayahan, M. ve Tekin, A.**, 2006. Zeytinin Yağa İşlenmesi. *Zeytinyağı Üretim Teknolojisi*. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi :15, Ankara.
- Koufogianni, A.**, 2006. Comparision of the aroma profile of different mediterranean olive oil cultivars, *Master Thesis*, Ghent University.
- Koutsaftakis, A., Kotsifaki, F. and Stefanoudaki, E.**, 1999. Effect of extraction system, stage of ripeness and kneading temperature on the sterol composition of virgin olive oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **76**, 1477-1481.
- Krichene, D., Taamalli, Daoud, D., Salvador, M.D., Fregapene, G. and Zarrouk, M.**, 2004. Phenolic Compounds, tocopherols and other minor components in virgin olive oils of some Tunusian varieties. *Journal of Food Biochemistry*, **31**, 179-194.
- Lanteri, S., Armanino, C., Perri, E. and Palopoli, A.**, 2002. Study of olive oils from Calabrian olive cultivars by chemometric methods. *Food Chemistry*, **76**, 501-507.
- Lazzez, A., Perri, E., Caravita, M.A., Khelif, M. and Cossentini, M.** 2008. Influence of olive maturity stage and geographical origin on some minor components in virgin olive oil of the Chemlali variety. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **56**, 982-988.
- Lawless, H.T. and Heyman, H.**, 1998. Sensory Evaluation of Food : Principles and Practices, Kluwer, New York.
- Luchetti, F.**, 2002. Importance and future of olive oil in the world market-an introduction to olive oil. *European Journal of The Lipid Science and Technology*, **104**, 559-563.
- Luna, G., Morales, M.T. and Aparicio, R.**, 2006. Characterization of 39 varietal virgin olive oils by their volatile composition. *Food Chemistry*, **98**,: 243-252.

- Manai, H., Haddada, F.M., Trigui, A., Daoud, D. and Zarraouk, M.** 2007. Compositional quality of virgin olive oil from two new Tunisian cultivars obtained through controlled crossing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **87**, 600-606.
- Marini, F., Magri, A.L., Bucci, R., Balestrieri, F. and Marini, D.**, 2006. Class-modeling techniques in the authentication of Italian oils from Sicily with protected denomination of ororigin (PDO). *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **80**, 140-149.
- Martinaz –Vidal, J.L., Garrido-Frenich, M., Escobar-Garcia, A., Romero-Gonzales, R.**, 2007. LC-MS determination of sterols in olive oil, *Chromatographia*, **65**, 695-699.
- Mateos, R., Espartero, J.L., Trujillo, M., Rios, J.J., Leon-Camacho, M., Alcudia, F. and Cert, A.**, 2001. Determination of phenols, flavones, and lignans in virgin olive oils by solid phase extraction and high performance liquid chromatography with diode array detection. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **49**, 2185-2192.
- Mateos, R., Trujillo, M., Perez-Camino, M.C., Moreda, W. and Cert, A.**, 2005. Relationships between oxidative stability, triacylglycerol composition, and antioxidant content in olive oil matrices. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 5766-5771.
- Matos, L.C., Cunha, S.C., Amaral, C.S., Pereira, J.A., Andrade, P.B., Seabra, R.M. and Oliveira, B.P.P.**, 2007. Chemometric characterization of three varietal olive oils(Cvs. Cobrançosa, Madural and Verdeal Transmontana) extracted from olives with different maturation indices. *Food Chemistry*, **102**, 406-414.
- Matos,L.C., Pereira, J.A., Andrede, P.B., Seabra, R.M., Beatriz, M. and Oliveira, P.P.**, 2007. Evaluation of a numerical method to predict the polyphenols content in monovarietal olive oils. *Food Chemistry*, **102**, 976 -983.
- Morales-Sillero, A., Jimenez, R., Fernandez, J.E., Troncoso, A. and Beltran, G.**, Influence of fertigation in Manzanilla de Sevilla olive oil quality, *HortScience*, **42**, 1157-1162.
- Morello, J.R., Motilva, M.J., Tovar, M.J. and Romero, M.P.**, 2004. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chemistry*, **85**, 357-364.
- Murkoviç, M., Lechner, S., Pietzka, A., Bratacos, M. and Katzogianos, E.**, 2004. Analysis of minor components in olive oil. *J. Biochem. Biophys Methods*, **61**, 155-160.
- Ollivier, D., Artaud, J., Pinatel, C., Durbec, J-P and Gurre, M.**, 2003. Triacylglycerol and fatty acid compositions of French virgin olive oils. Characterization by chemometrics. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 5223-5231.
- Ollivier, D., Artaud, J., Pinatel, C., Durbec, J-P and Gurre, M.**, 2006. Differentiation of French virgin olive oil RDOs by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chemistry*, **97**, 382-393.
- Oliveras-Lopez, M.J., Granados, J.J.Q., Bermudo, F.M., Serrane, H.L-G. and Martinez, M.C.L.**, 2008. Influence of milling conditions on the α -tocopherol content of Picual olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **110**, 530-536.

- Onurlubaş, H.E.**, 2007. Zeytinyağı. TEAE-Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, 9,1-4.
- Owen, R.W., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W.E., Spiegelhalder, B. and Bartcsh, H.**, 2000. Phenolic compounds and squalene in olive oils : the concentration and antioxidant potential of phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food and Chemical Toxicology*, 38, 647-659.
- Öğütçü, M., Mendeş, M. and Yılmaz, E.** 2008. Sensorial and physica-chemical characterization of virgin olive oils produced in Çanakkale. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 85, 441-456.
- Özkaya, M.**, 2009. Zeytin Ağacı ve Zeytin Yetiştiriciliği. *Zeytinyağı*. Ed. Göğüş, F., Özkaya, M.F. ve Ötleş, S. Eflatun Yayınevi, Ankara.
- Özdamar, K.**, 2004. Temel Bileşen Analizi, *Paket Programlarla İstatistiksel Analiz*, Kaan Kitapevi, Eskişehir.
- Özdamar, K.**, 2004. Ayırma Analizi, *Paket Programlarla İstatistiksel Analiz*, Kaan Kitapevi, Eskişehir.
- Pardo, J.E., Cuesta, M.A. and Alvarruiz, A.**, 2007. Evaluation of potential and real quality of virgin olive from the designation of origin “Aceite Campo de Montiel” (Ciudad Real, Spain). *Food Chemistry*, 100, 977-984.
- Patumi, M., D’Andria, R., Marsilio, V., Fontanazza, G., Morelli, G. and Lanza, B.**, 2002. Olive and olive oil quality after intensive monocone olive growing (*Olea europaea* L., cv. Kalamata) in different irrigation regimes. *Food Chemistry*, 77, 27-34.
- Pinelli, P., Galardi, C., Mulinacci, N., Vincieri, F.F., Cimato, A. and Romani, A.**, 2003. Minor polar compound and fatty acid analyses in monocultivar virgin olive oils from Tuscany, *Food Chemistry*, 80, 331-336.
- Psomiadou, E., Tsimidou, M. and Boskou, D.**, 2000. α -Tocopherol content of Greek virgin olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1770-1775.
- Ranalli, A., Pollastri, L., Contento, S., Di Loreto, G., Iannucci, E., Lucera, L. and Russi, F.**, 2002. Sterol and alcohol components of seed, pulp and whole olive fruit oils. Their use to characterise olive fruit variety by multivariates. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 854-859.
- Ramani, A., Pinelli, P., Mulinacci, N., Galardi, C., Vincieri, F.F., Liberatore, L. and Cichelli, A.**, 2001.HPLC and HRGC analyses of polyphenols and secoiridoid in olive oil. *Chromatographia*, 53 : 279-284.
- Romero, M.P., Tovar, M.J., Ramo, T. and Motilva, M.J.**, 2003. Effect of crop season on the compositon of olive oil with protected designation of origin “Les garrigues”, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80, 423-430.
- Rotondi, A., Bendini, A., Cerretani, L., Mari, M., Lercker, G. and Toschi, T.G.**, 2004. Effect of olive ripening degree on the oxidative stability and organoleptic properties of Cv. Nostrana di Brishigella extra virgin olive oil. *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, 52, 3649-3654.
- Salvador, M.D., Aranda, F. and Fregapane, G.**, 1998. Chemical composition of commercial Cornicabra virgin olive oil from 1995/1996 and 1996/1997 crops. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75, 1305-1311.
- Salvador, M.D., Aranda, F., Gomez-Alonso, F. and Fregapane, G.**, 2001. Cornicabra virgin olive oil : a study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability. *Food Chemistry*, 74, 267-274.

- Salvador, M.D., Aranda, F., Gomez-Alonso, S., Fregapena, G.** 2003. Influence of extractionsystem, production year and area on Cornicabra virgin olive oil : a study of a five crop seasons. *Food Chemistry*, **80**, 359-366.
- Saraçlı, S., Yılmaz, V. ve Kaygısız, Z.** 2004. Türkiye’de beşeri kalkınmışlığın coğrafi dağılımının çok değişkenli istatistiksel tekniklerle incelenmesi. 3. *Ulusal Bilgi, Ekonomi ve Yönetim Kongresi Bildiri Kitabı*, 25-26 Kasım 2004, Eskişehir, Osmangazi Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi
- Servili, M. and Montedoro, G.** 2002. Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104** : 602-611.
- Servili, M., Selvaggini, R., Esposto, S., Taticchi, A., Montedoro, G. and Morozzi, G.** 2004. Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols : agronomic and technological aspects of production that affect occurrence in the oil. *Journal of Chromatography A*, 1054, 113-127.
- Sivakumar, G., Bati, C.B., Perri, E. and Ucella, N.,** 2006. Gas chromatography screening of bioactive phytosterols from mono-cultivar olive oils. *Food Chemistry*, **95**, 525-528.
- Stefanoudaki, E., Kotsifaki, F. and Koutsaftakis, A.,** 1999. Classification of virgin olive oils of the two major Cretan cultivars based on their fatty acid composition. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **76**, 623-626.
- Stefanoudaki, E., Kotsifaki, F. and Koutsaftakis, A.,** 2000. Sensory and chemical profiles of three European olive varieties (*Olea europaea* L.) an approach for the characterization and authentication of extracted olive oils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **80**, 381-389.
- Tan, C. P. & Che Man, Y. B.** 2000. Differential scanning calorimetric analysis of edible oils : Comparision of thermal properties and chemical composition. *Journal of American Oil Chemists Society*, **77**, 143-155.
- Tan, C. P. & Che Man, Y. B.** 2002. Comparative differential scanning calorimetric analysis of vegetable oils: effects of heating rate variation. *Phytochem Anal.*, **13**, 129-141.
- Tanılğan, K., Özcan, M.M. and Ünver, A.,** 2008. Physical and chemical characteristics of five Turkish olive (*Olea europaea* L.) varieties and their oils. *Grasas Y Aceitas*, **58**, 142-147.
- Tunalıoğlu, R. ve Karahocagil, P.,** 2006. Zeytinyağı, Sofralık Zeytin, Prina Yağı Durum ve Tahmin Raporu, TAGEM.
- Tnahh, T.T., Vergnes, M.F., Kaloustian, J., El-Moselhy, T.F., Amiot-Carlin, M. J. and Portugal, H.,** 2006. Effect of storage and heating on phytosterol concentrations in vegetable oils determined by GC/MS. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**, 220-225.
- Tripoli, E., Giammanco, M., Tabacci, G., Di Majo, D., Giammanco, S. and La Guardia, L.** 2005. The phenolic compounds of olive oil : structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutrition Research Reviews*, **18**, 98 -112.
- TGK, Türk Gıda Kodeksi.** 2007. Zeytinyağı ve Prina Yağı Tebliği.
- Url-1** <http : www.ec.europa.eu> EC : European Commision, European Commision, Agricultural and Rural Development, Quality Policy, alındığı tarih 29.05.2009.

- Url-2** <http : www.internationaloliveoil.org> IOC : International Olive Oil Council, alındığı tarih 29.05.2009.
- Url-3** <http : www.turkpatent.gov.tr> TPE : Türk Patent Enstitüsü, alındığı tarih 29.05.2009
- Url-4** <http : www.tuik.gov.tr> TÜİK : Türkiye İstatistik Kurumu, alındığı tarih 29.05.2009.
- Velasco, J. and Dobarganes, C.** 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **104**, 661-676.
- Verleyen, T., Forcades, M., Verhe, R., Dewettink, K., Huyghebaert, A. and De Greyt, W.,** 2002. Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, **79**, 117-122.
- Vichi, S., Pizzale, L., Conte, L.S., Buxaderas, S., Lopez-Tamames, E.,** 2003. Solid-Phase Microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: Characterization of virgin olive oils from two distinct geographical areas of Northern Italy. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **51**, 6572-6577.
- Vossen, P.,** 2007. Olive oil: history, production and characteristic of the world's classic oils. *Hort Science*, **42**, 1093-1100.
- Zengin, M.** 2006. Zeytinyağlarının bölgesel karakterizasyonu. *Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyum ve Sergisi Kitabı*, 317-325, İzmir, 15-17 Eylül.
- Wahrburg, U., Kratz, M. and Cullen, P.,** 2002. Mediterranean diet, olive oil and health. *European Journal of The Lipid Science and Technology*, **104**, 698-705.

EKLER

EK A: Kalibrasyon Eğrileri

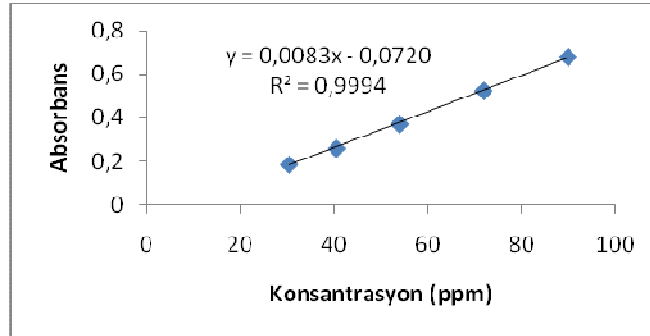
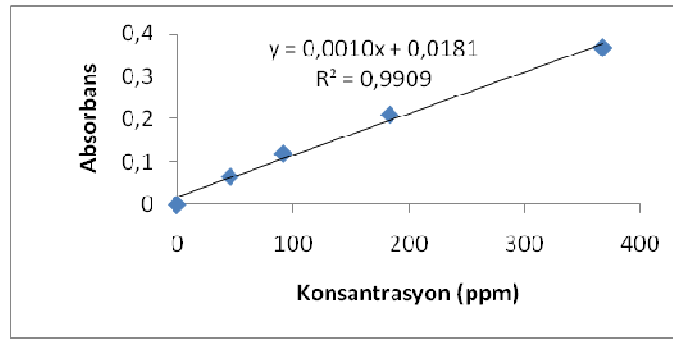
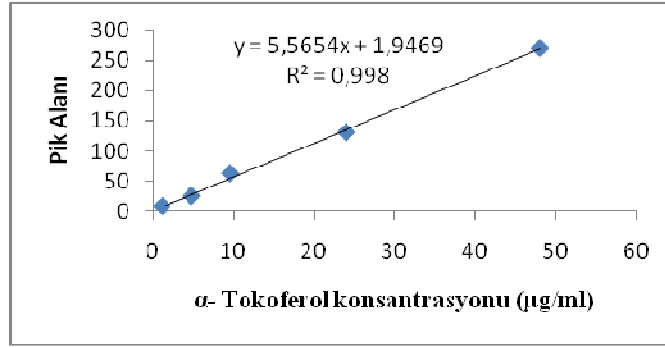
EK B: Kromatogramlar

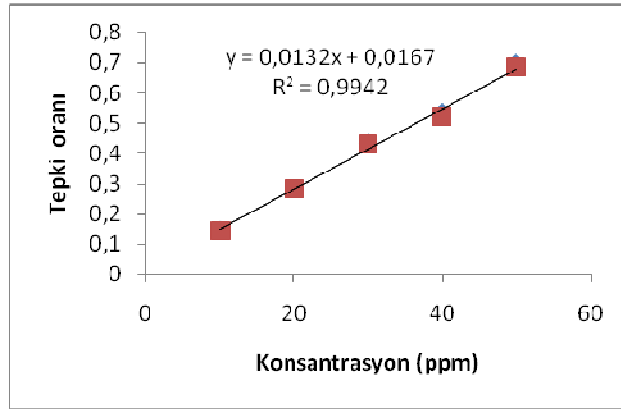
EK C: DSC Grafikleri

EK D: İstatistik Tabloları

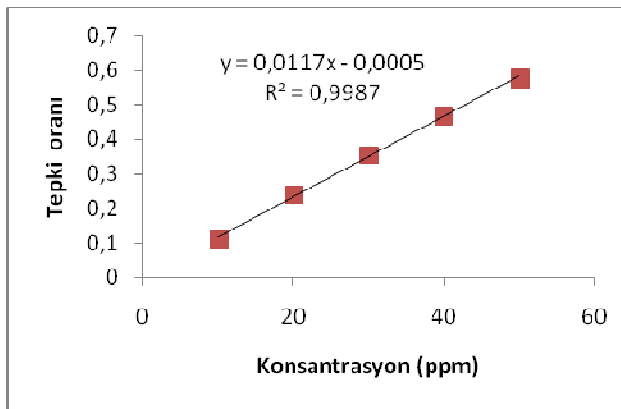
EK E: Özdeğer Analiz Sonuçları

EK A: KALİBRASYON EĞRİLERİ

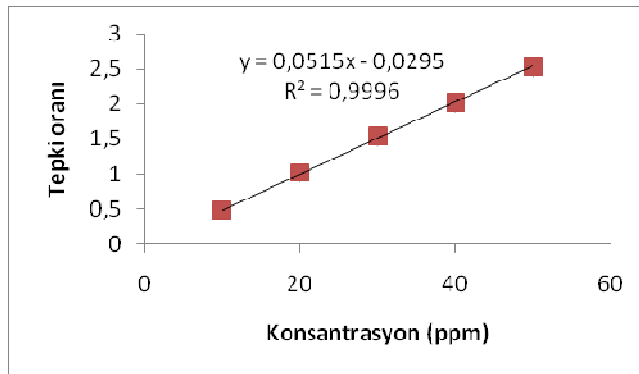




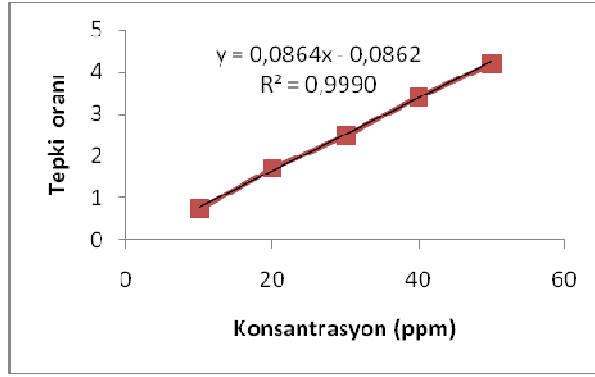
Şekil A.4 : Hidroksitirozol kalibrasyon grafiği.



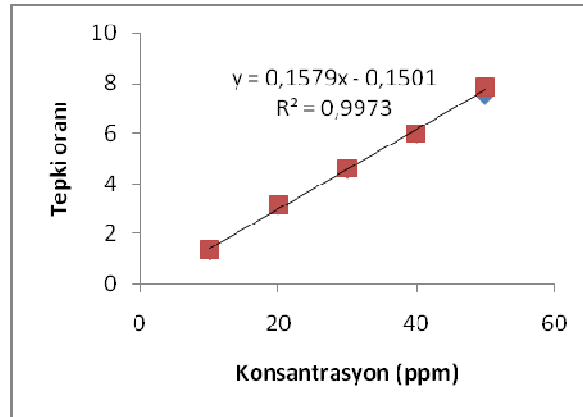
Şekil A.5 : Tirozol kalibrasyon grafiği.



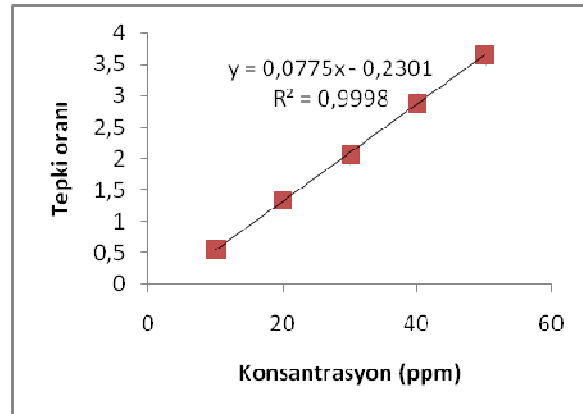
Şekil A. 6 : p-kumarik asit kalibrasyon grafiği.



Şekil A. 7 : Ferulik asit kalibrasyon grafiği.

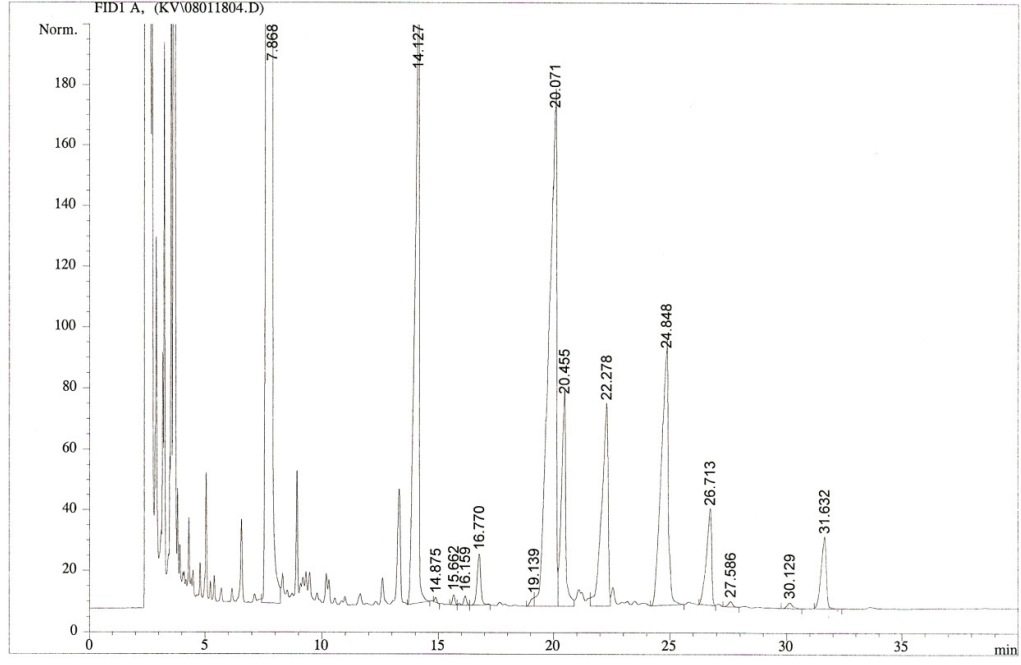


Şekil A. 8 : Apigenin kalibrasyon grafiği.

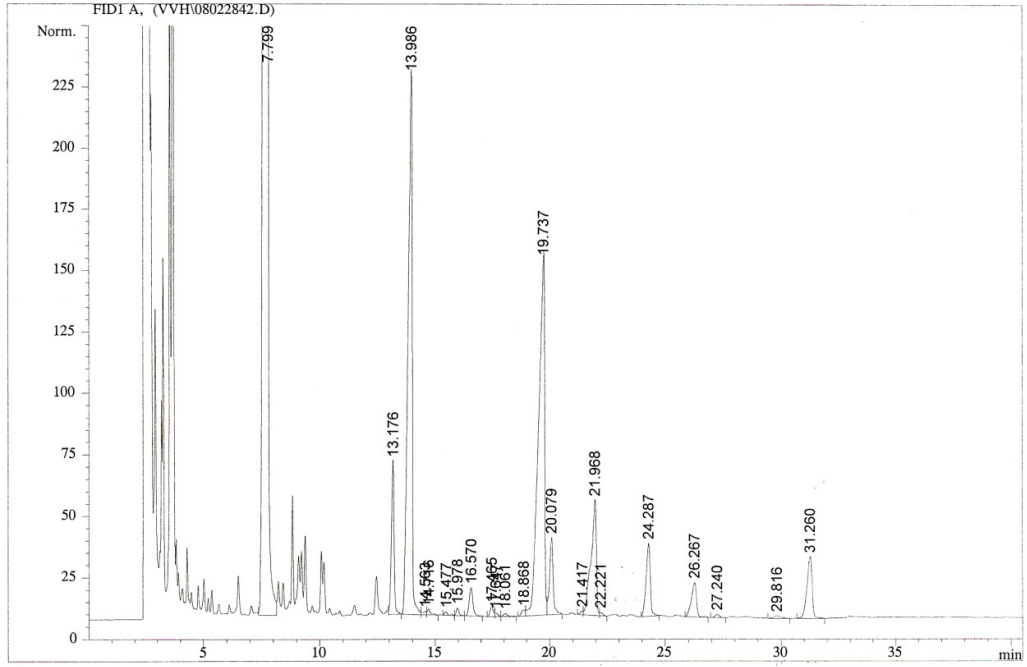


Şekil A. 9 : Luteolin kalibrasyon grafiği.

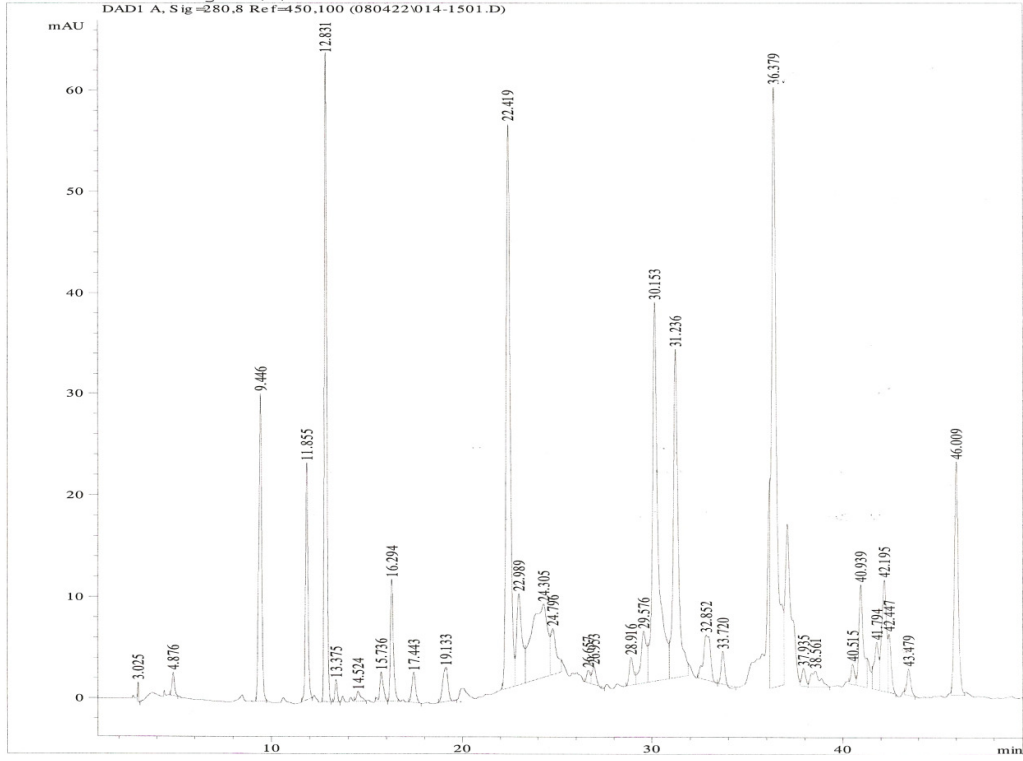
EK B: KROMATOGRAMLAR



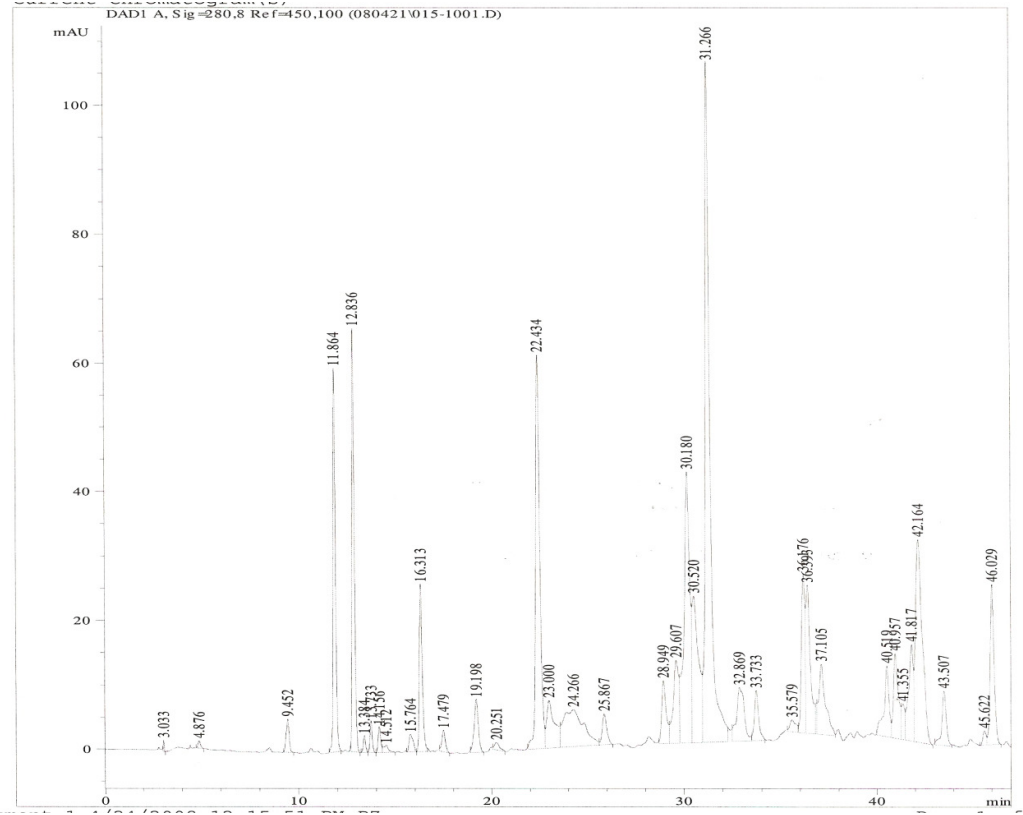
Şekil B.1 : Ayvalık tipi zeytinyağlarına ait sterol kompozisyonu kromatogramı.



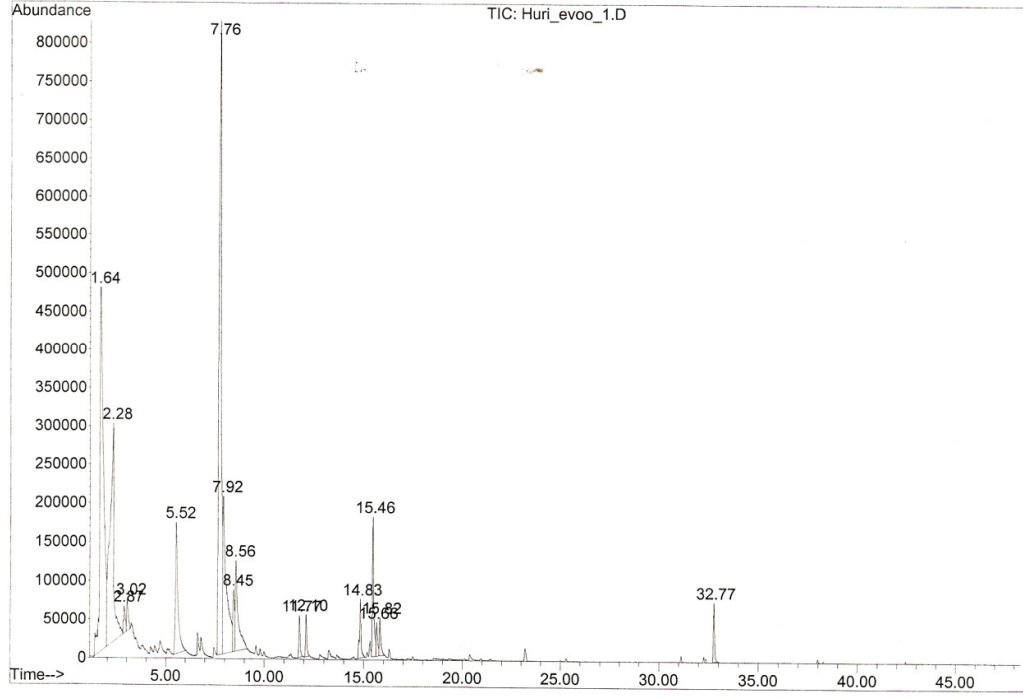
Şekil B.2 : Memecik tipi zeytinyağlarına ait sterol kompozisyonu kromatogramı.



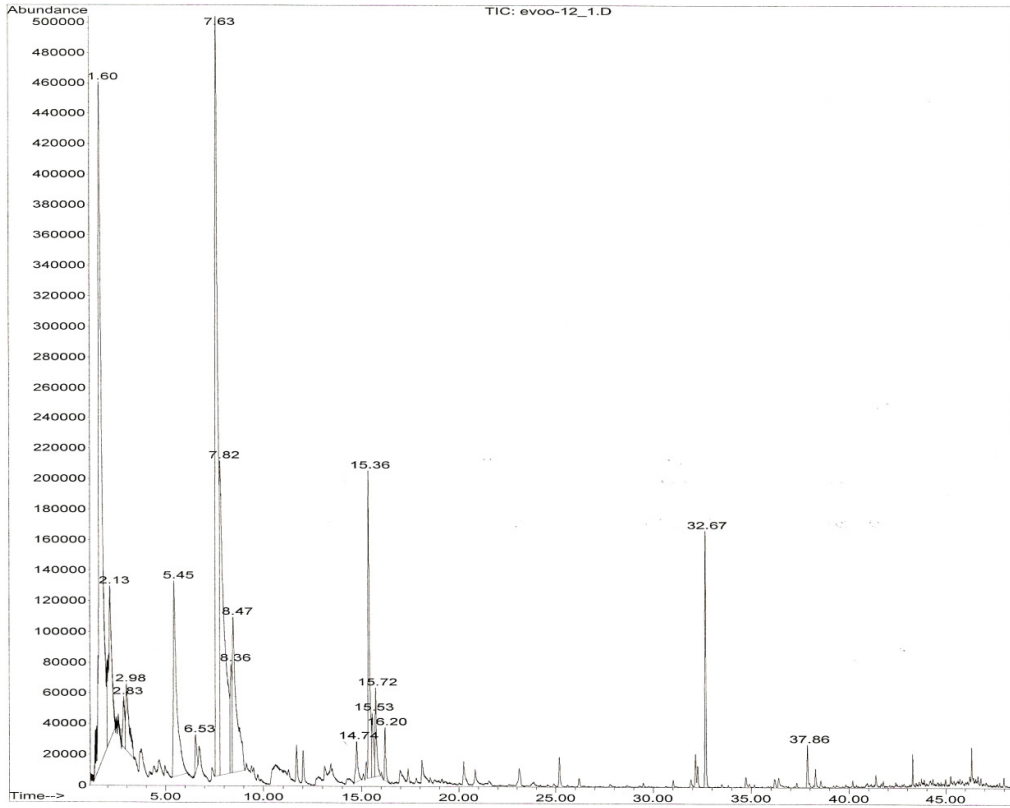
Şekil B.3 : Ayvalık tipi zeytinyağlarına ait fenolik profil kromatogramı.



Şekil B.4 : Memecik tipi zeytinyağlarına ait fenolik profil kromatogramı.

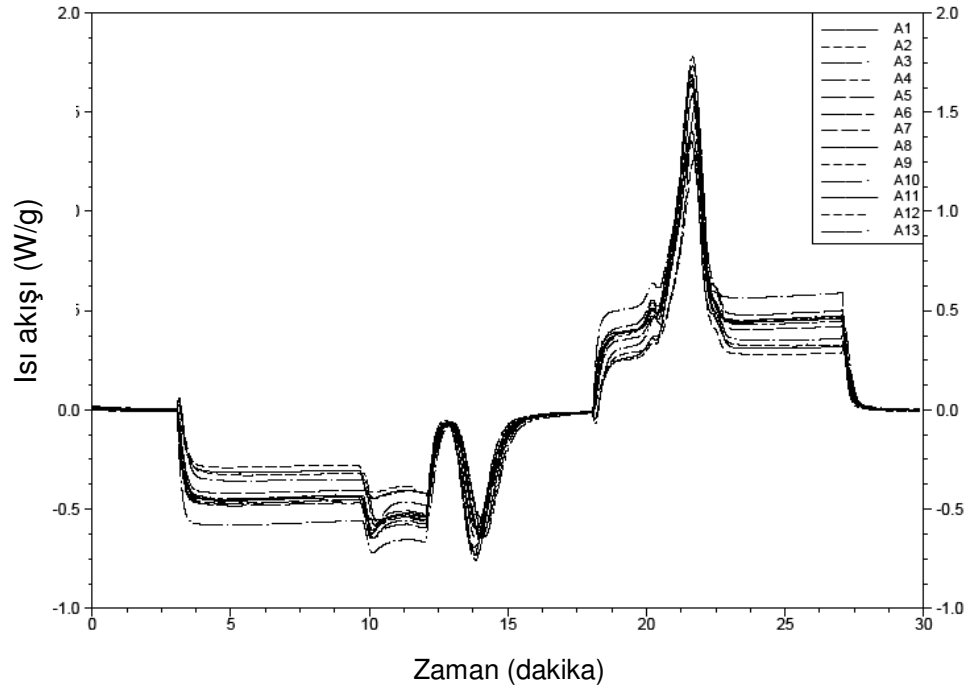


Şekil B.5 : Ayvalık tipi zeytinyağına ait aroma profili kromatogramı.

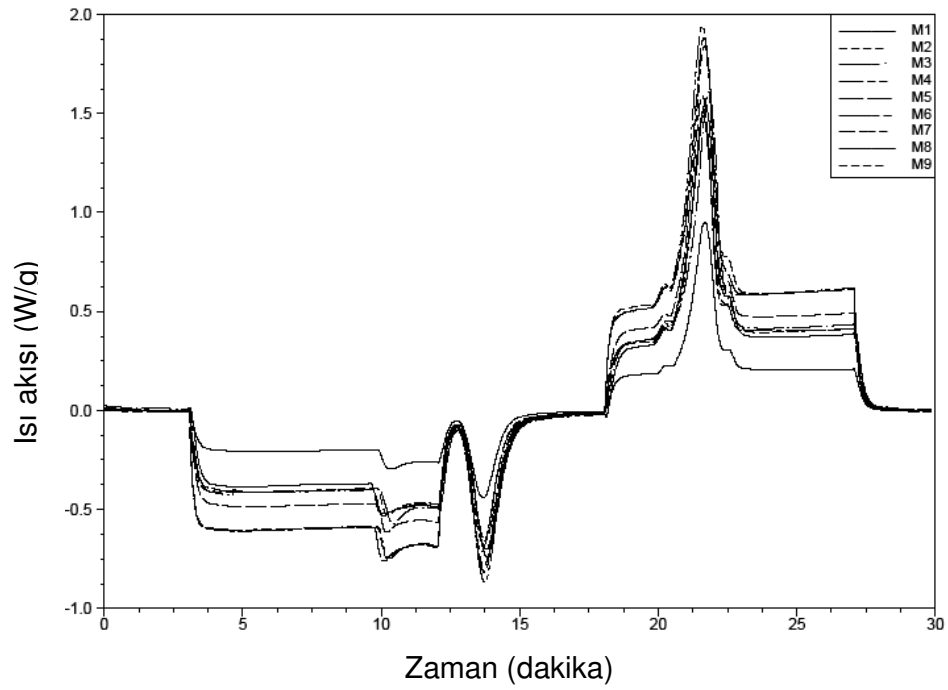


Şekil B.6 : Memecik tipi zeytinyağına ait aroma profili kromatogramı.

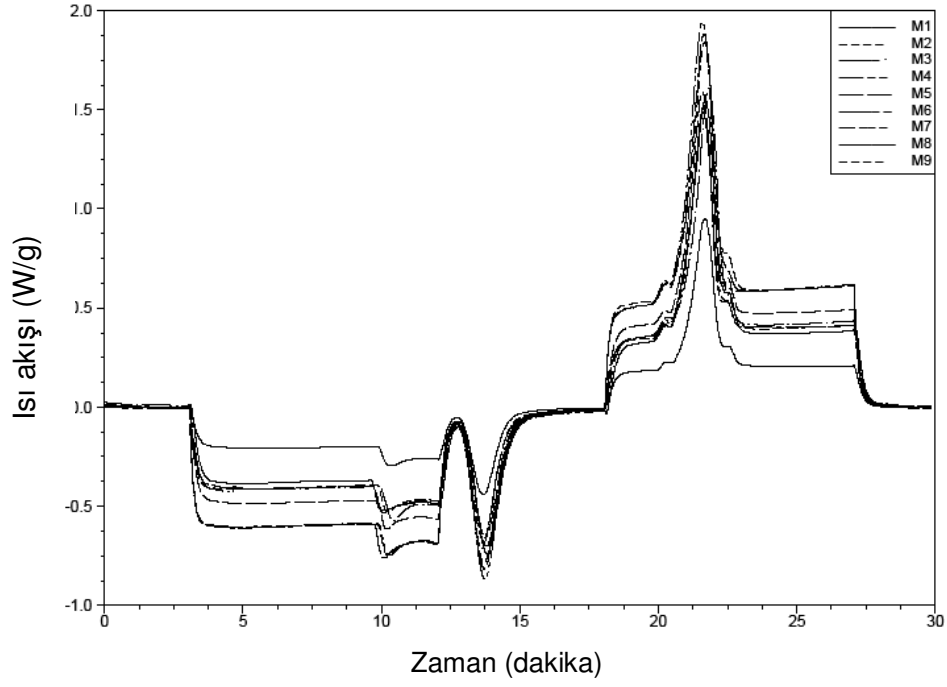
EK C: DSC GRAFİKLERİ



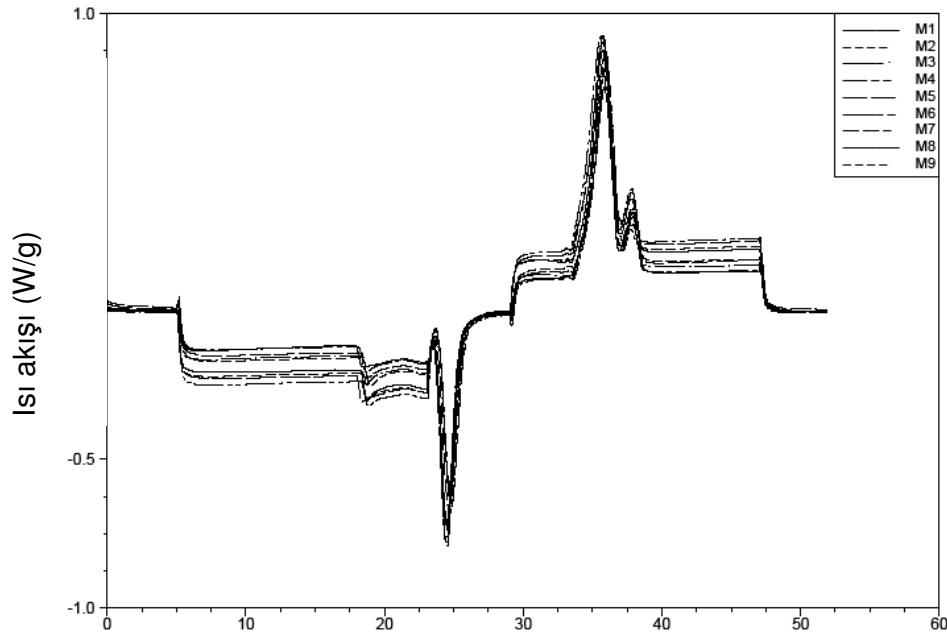
Şekil C.1 : Ayvalık tipi zeytinlerine ait ısı akışı zaman grafiği (10 °C/dak).



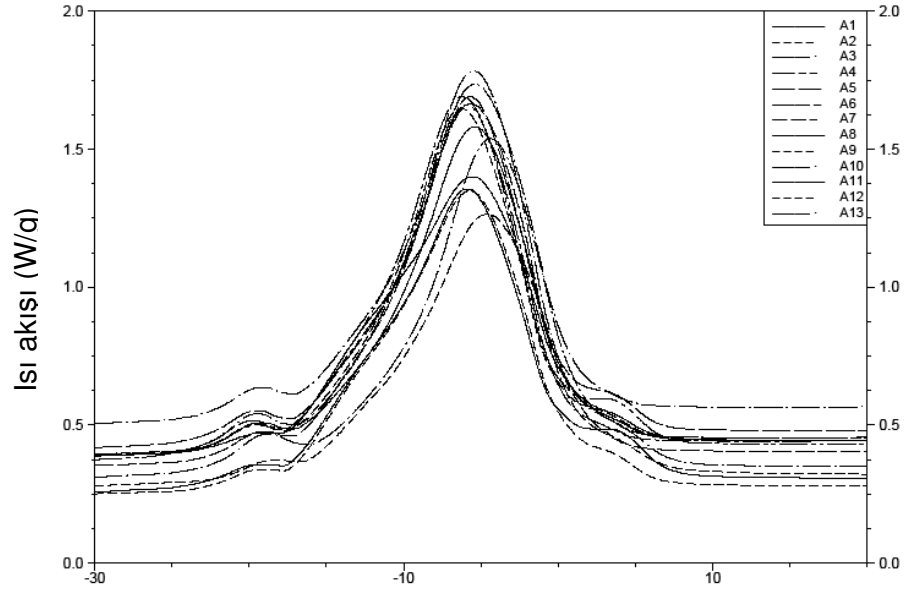
Şekil C.2 : Memecik tipi zeytinlerine ait ısı akışı zaman grafiği (10 °C/dak).



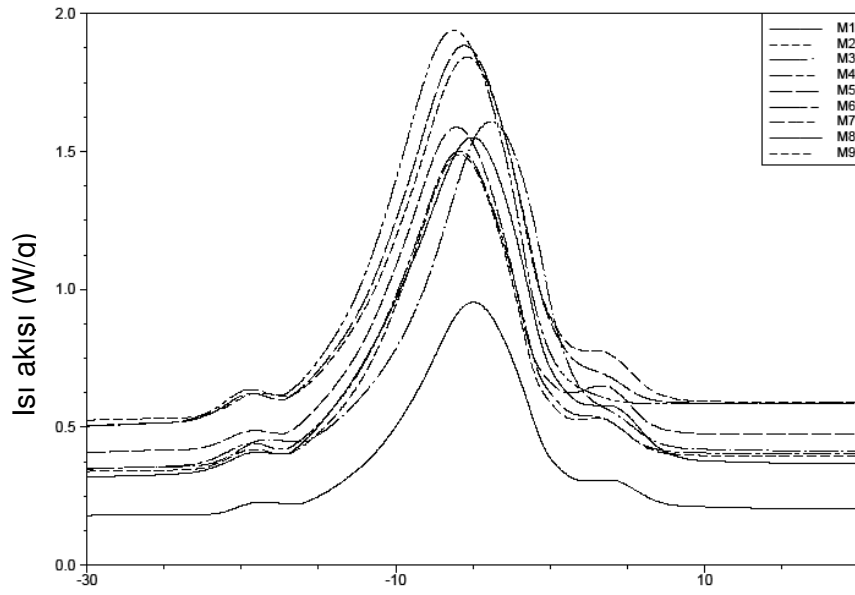
Şekil C.3 : Ayvalık tipi zeytinyağlarına ait ısı akışı zaman grafiği (5 °C/dak).



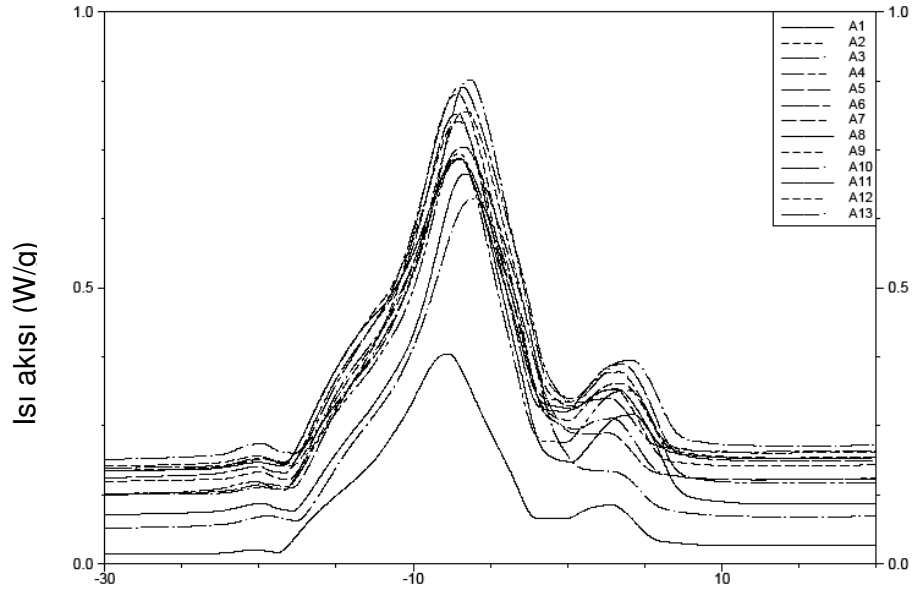
Şekil C.4 : Memecik tipi zeytinyağlarına ait ısı akışı zaman grafiği (5 °C/dak).



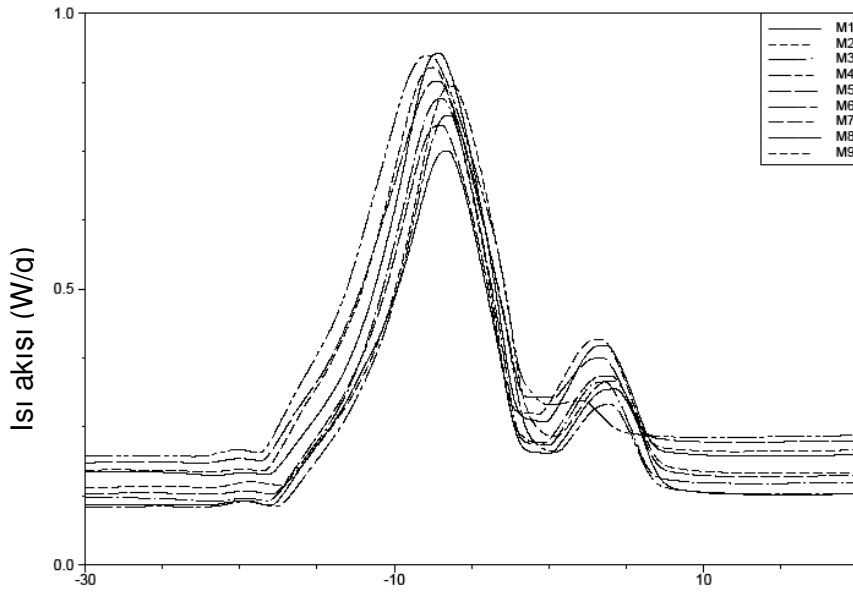
Şekil C.5 : Ayvalık tipi zeytinyağlarına ait erime grafikleri (10 °C/dak).



Şekil C.6 : Memecik tipi zeytinyağlarına ait erime grafikleri (10 °C/dak).



Şekil C.7 : Ayvalık tipi zeytinyağlarına ait erime grafikleri (5 °C/dak).



Şekil C.8 : Ayvalık tipi zeytinyağlarına ait erime grafikleri (10 °C/dak).

EK D: İSTATİSTİK TABLOLARI

Çizelge D.1 : Zeytin çeşidi ve hasat yılının etkisinin incelenmesi için iki yollu ANOVA testi sonuçları.

Parametre	Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	P
Asitlik	Zeytin çeşidi	1	0,030	1,686	0,211
	Hasat sezonu	1	0,002	0,121	0,732
	Etkileşim	1	0,006	0,310	0,584
	Hata	18	0,018		
K232	Zeytin çeşidi	1	0,011	0,238	0,632
	Hasat sezonu	1	0,818	18,173	0,000*
	Etkileşim	1	0,186	4,138	0,057
	Hata	18	0,045		
K270	Zeytin çeşidi	1	0,001	1,386	0,254
	Hasat sezonu	1	0,000	0,155	0,698
	Etkileşim	1	0,000	0,292	0,595
	Hata	18	0,001		
Tokoferol	Zeytin çeşidi	1	31249,053	27,395	0,000*
	Hasat sezonu	1	13073,422	11,461	0,003*
	Etkileşim	1	812,283	0,712	0,410
	Hata	18	1140,701		
Toplam fenol	Zeytin çeşidi	1	8151,523	13,008	0,002*
	Hasat sezonu	1	7480,061	11,937	0,003*
	Etkileşim	1	28,3151	0,045	0,834
	Hata	18			
Toplam o-difenol	Zeytin çeşidi	1			
	Hasat sezonu	1	0,977	0,007	0,935
	Etkileşim	1	108,123	0,746	0,399
	Hata	18	56,782	0,392	0,539
Palmitik asit	Zeytin çeşidi	1	144,952		
	Hasat sezonu	1	0,419	1,168	0,294
	Etkileşim	1	1,462	4,077	0,059
	Hata	18	0,004	0,010	0,920
Palmitoleik asit	Zeytin çeşidi	1			
	Hasat sezonu	1	0,027	10,367	0,005*
	Etkileşim	1	0,025	9,412	0,007*
	Hata	18	0,000	0,023	0,881
Stearik asit	Zeytin çeşidi	1	0,003		
	Hasat sezonu	1	0,480	25,610	0,000*
	Etkileşim	1	0,047	2,493	0,132
	Hata	18	0,004	0,200	0,660
Oleik asit	Zeytin çeşidi	1	0,019		
	Hasat sezonu	1	35,006	62,136	0,000*
	Etkileşim	1	6,622	11,754	0,003*
	Hata	18	0,066	0,117	0,736
Linoleik asit	Zeytin çeşidi	1	0,563		
	Hasat sezonu	1	24,113	134,317	0,000*
	Etkileşim	1	0,917	5,110	0,036**
	Hata	18	0,164	0,913	0,352
Linolenik asit	Zeytin çeşidi	1	0,180		
	Hasat sezonu	1	0,033	14,675	0,001*
	Etkileşim	1	0,001	0,276	0,605
	Hata	18	0,003	1,138	0,300
	Hata	18	0,002		

* P < 0,01 ** P < 0,05

Çizelge D.1 (devam) : Zeytin çeşidi ve hasat yılının etkisinin incelenmesi için iki yollu ANOVA testi sonuçları.

Parametre	Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	P
SFA	Zeytin çeşidi	1	1,794	6,548	0,020**
	Hasat sezonu	1	2,031	7,412	0,014**
	Etkileşim	1	0,015	0,054	0,818
	Hata	18	0,274		
MUFA	Zeytin çeşidi	1	36,989	72,273	0,000*
	Hasat sezonu	1	5,836	11,404	0,003*
	Etkileşim	1	0,062	0,121	0,732
	Hata	18	0,512		
PUFA	Zeytin çeşidi	1	22,36925	131,386	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,965493	0,969	0,338
	Etkileşim	1	0,12566	0,056	0,815
	Hata	18	0,170256		
LOO	Zeytin çeşidi	1	35,767	56,052	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,619	0,969	0,338
	Etkileşim	1	0,036	0,056	0,815
	Hata	18	0,638		
PLO	Zeytin çeşidi	1	4,816	46,151	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,757	7,250	0,015**
	Etkileşim	1	0,008	0,074	0,789
	Hata	18	0,104		
OOO	Zeytin çeşidi	1	183,235	28,162	0,000*
	Hasat sezonu	1	5,760	0,885	0,359
	Etkileşim	1	0,846	0,130	0,723
	Hata	18	6,507		
POO	Zeytin çeşidi	1	7,540	2,241	0,152
	Hasat sezonu	1	7,127	2,118	0,163
	Etkileşim	1	1,476	0,439	0,516
	Hata	18	3,365		
POP	Zeytin çeşidi	1	0,040	1,754	0,202
	Hasat sezonu	1	0,005	0,199	0,661
	Etkileşim	1	0,003	0,111	0,742
	Hata	18	0,023		
SOO	Zeytin çeşidi	1	0,702	4,256	0,054
	Hasat sezonu	1	0,000	0,001	0,974
	Etkileşim	1	0,166	1,009	0,328
	Hata	18	0,165		
Kampesterol	Zeytin çeşidi	1	2,489	16,357	0,001*
	Hasat sezonu	1	0,260	1,706	0,208
	Etkileşim	1	0,002	0,015	0,905
	Hata	18	0,152		
Stigmasterol	Zeytin çeşidi	1	2,925	145,994	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,013	0,653	0,430
	Etkileşim	1	0,059	2,924	0,104
	Hata	18	0,020		
Klerosterol	Zeytin çeşidi	1	0,004	0,021	0,886
	Hasat sezonu	1	0,029	0,135	0,717
	Etkileşim	1	0,147	0,694	0,416
	Hata	18	0,211		

* P < 0,01 ** P < 0,05

Çizelge D.1 (devam) : Zeytin çeşidi ve hasat yılının etkisinin incelenmesi için iki yollu ANOVA testi sonuçları.

Parametre	Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	P
β-sitosterol	Zeytin çeşidi	1	101,926	57,034	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,563	0,315	0,581
	Etkileşim	1	0,334	0,187	0,671
	Hata	18	1,787		
Δ5-avenasterol	Zeytin çeşidi	1	177,912	70,338	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,107	0,042	0,839
	Etkileşim	1	1,616	0,639	0,435
	Hata	18	2,529		
Toplam β-sitosterol	Zeytin çeşidi	1	11,515	74,492	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,364	2,357	0,142
	Etkileşim	1	0,096	0,619	0,442
	Hata	18	0,155		
Toplam sterol	Zeytin çeşidi	1	43652,457	354,494	0,000*
	Hasat sezonu	1	2977,859	24,183	0,000*
	Etkileşim	1	139,764	1,135	0,301
	Hata	18	123,140		
Hidroksitirozol	Zeytin çeşidi	1	47,544	2,147	0,160
	Hasat sezonu	1	58,434	2,638	0,122
	Etkileşim	1	61,716	2,786	0,112
	Hata	18	22,148		
Tirozol	Zeytin çeşidi	1	226,501	16,306	0,001*
	Hasat sezonu	1	4,231	0,305	0,588
	Etkileşim	1	2,513	0,181	0,676
	Hata	18	13,891		
Hidroksitirozol asetat	Zeytin çeşidi	1	14,496	21,677	0,000*
	Hasat sezonu	1	3,304	4,941	0,039
	Etkileşim	1	1,608	2,404	0,138
	Hata	18	0,669		
Ferulik asit	Zeytin çeşidi	1	0,062	15,662	0,001*
	Hasat sezonu	1	0,002	0,605	0,447
	Etkileşim	1	0,001	0,193	0,665
	Hata	18	0,004		
Kumarik asit	Zeytin çeşidi	1	0,896	19,143	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,001	0,019	0,891
	Etkileşim	1	0,003	0,063	0,804
	Hata	18	0,047		
Apigenin	Zeytin çeşidi	1	0,420	12,523	0,002*
	Hasat sezonu	1	0,007	0,212	0,651
	Etkileşim	1	0,013	0,395	0,538
	Hata	18			
Luteolin	Zeytin çeşidi	1	4,586	7,127	0,016*
	Hasat sezonu	1	1,711	2,659	0,120
	Etkileşim	1	0,288	0,448	0,512
	Hata	18	0,034		

* P < 0,01 ** P < 0,05

Çizelge D.1 (devam) : Zeytin çeşidi ve hasat yılının etkisinin incelenmesi için iki yollu ANOVA testi sonuçları.

Parametre	Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	P
Oleuropein	Zeytin çeşidi	1	76,865	33,450	0,000*
	Hasat sezonu	1	6,199	2,698	0,118
	Etkileşim	1	1,410	0,614	0,444
	Hata	18			
Hekzanal	Zeytin çeşidi	1	51,478	4,783	0,042*
	Hasat sezonu	1	16,897	1,570	0,226
	Etkileşim	1	11,597	1,078	0,313
	Hata	18	10,763		
E-2-hekzenal	Zeytin çeşidi	1	1430,291	42,237	0,000*
	Hasat sezonu	1	157,595	4,654	0,045**
	Etkileşim	1	49,423	1,459	0,243
	Hata	18	33,864		
Z-3-hekzenol	Zeytin çeşidi	1	25,471	2,440	0,136
	Hasat sezonu	1	49,513	4,743	0,043**
	Etkileşim	1	0,376	0,036	0,852
	Hata	18	10,439		
E-2-hekzenol	Zeytin çeşidi	1	10,460	20,716	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,326	0,645	0,432
	Etkileşim	1	0,411	0,813	0,379
	Hata	18	0,505		
Hekzanol	Zeytin çeşidi	1	6,918	1,518	0,234
	Hasat sezonu	1	0,022	0,005	0,946
	Etkileşim	1	0,464	0,102	0,753
	Hata	18	4,556		
3-Etil 1,5-oktadien	Zeytin çeşidi	1	35,219	8,903	0,008*
	Hasat sezonu	1	6,709	1,696	0,209
	Etkileşim	1	5,051	1,277	0,273
	Hata	18			
Z3-hekzenil asetat	Zeytin çeşidi	1	5,628	1,233	0,281
	Hasat sezonu	1	21,359	4,679	0,044**
	Etkileşim	1	0,167	0,037	0,851
	Hata	18	4,565		
Hekzil asetat	Zeytin çeşidi	1	0,258	0,221	0,644
	Hasat sezonu	1	6,080	5,201	0,035**
	Etkileşim	1	1,014	0,868	0,364
	Hata	18	1,169		
ΣLA	Zeytin çeşidi	1	16,316	1,163	0,295
	Hasat sezonu	1	2,252	0,160	0,693
	Etkileşim	1	25,927	1,848	0,191
	Hata	18	14,034		
ΣLnA	Zeytin çeşidi	1	2349,160	76,670	0,000*
	Hasat sezonu	1	558,695	30,640	0,015
	Etkileşim	1	62,258	7,287	0,379
	Hata	18		0,812	

* P < 0,01 ** P < 0,05

Çizelge D.2 : Zeytin çeşidi ve hasat yılının termal özellikler üzerine etkisinin incelenmesi için iki yollu ANOVA testi sonuçları.

Parametre	Varyasyon Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F	P
5 °C/dak					
T _m	Zeytin çeşidi	1	2,211	4,240	0,054
	Hasat sezonu	1	0,299	0,574	0,458
	Etkileşim	1	0,022	0,042	0,839
	Hata	18	0,552		
T ₁	Zeytin çeşidi	1	7,242	23,528	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,001	0,002	0,966
	Etkileşim	1	0,025	0,082	0,778
	Hata	18	0,308		
T ₂	Zeytin çeşidi	1	0,069	0,492	0,492
	Hasat sezonu	1	0,457	3,239	0,089
	Etkileşim	1	0,009	0,065	0,801
	Hata	18	0,141		
T ₃	Zeytin çeşidi	1	1,437	2,213	0,154
	Hasat sezonu	1	1,626	2,505	0,131
	Etkileşim	1	0,206	0,317	0,580
	Hata	18	0,649		
T _f	Zeytin çeşidi	1	2,237	2,565	0,127
	Hasat sezonu	1	1,697	1,945	0,180
	Etkileşim	1	0,371	0,426	0,522
	Hata	18	0,872		
ΔH	Zeytin çeşidi	1	76,620	4,771	0,042**
	Hasat sezonu	1	43,309	2,697	0,118
	Etkileşim	1	14,965	0,932	0,347
	Hata	18	16,058		
10 °C/dak					
T _m	Zeytin çeşidi	1	2,885	3,802	0,067
	Hasat sezonu	1	1,177	1,551	0,229
	Etkileşim	1	0,473	0,623	0,440
	Hata	18	0,759		
T ₁	Zeytin çeşidi	1	4,494	29,175	0,000*
	Hasat sezonu	1	0,049	0,316	0,581
	Etkileşim	1	0,137	0,893	0,357
	Hata	18	0,154		
T ₂	Zeytin çeşidi	1	0,981	2,543	0,128
	Hasat sezonu	1	0,005	0,014	0,907
	Etkileşim	1	0,150	0,389	0,541
	Hata	18	0,386		
T ₃	Zeytin çeşidi	1	6,366	4,825	0,041**
	Hasat sezonu	1	2,809	2,129	0,162
	Etkileşim	1	0,144	0,109	0,745
	Hata	18	1,319		
T _f	Zeytin çeşidi	1	0,158	0,114	0,739
	Hasat sezonu	1	3,571	2,577	0,126
	Etkileşim	1	0,000	0,000	0,996
	Hata	18	1,386		
ΔH	Zeytin çeşidi	1	11,773	0,507	0,486
	Hasat sezonu	1	70,775	3,048	0,098
	Etkileşim	1	29,194	1,257	0,277
	Hata	18	23,221		

* P < 0,01 ** P < 0,05

Çizelge D.3 : Küresellik testi sonuçları (Barlett's test of sphericity).

Veri seti	Ki Kare	Serbestlik Derecesi	P
Stabilite parametreleri	22,34	3	0,000*
Yağ asitleri kompozisyonu	604,26	36	0,000*
TAG kompozisyonu	144,78	15	0,000*
Sterol kompozisyonu	318,32	21	0,000*
Fenolik bileşenler	96,16	28	0,000*
Aroma bileşenleri	636,29	78	0,000*

* P < 0,001

Çizelge D.4 : Homojenlik testi sonuçları (Box's M test).

Veri seti	Box's M	F	Serbestlik Derecesi (1 ve 2)	P
Stabilite parametreleri	2,23	2,12	1 1077	0,145
Yağ asitleri kompozisyonu	5,47	1,61	3 16486	0,518
TAG kompozisyonu	1,89	0,56	3 16486	0,643
Sterol kompozisyonu	4,82	0,66	6 1986	0,679
Fenolik bileşenler	60,44	4,63	10 1379	0,000*
Aroma bileşenleri	51,22	2,41	15 1178	0,002*

* P < 0,01

Çizelge D.5 : Wilk's Lamda testi sonuçları.

Veri seti	Wilk's Lambda	Ki Kare	Serbestlik Derecesi	P
Stabilite parametreleri	0,579	10,66	1	0,001**
Yağ asitleri kompozisyonu	0,067	46,66	2	0,000*
TAG kompozisyonu	0,111	41,68	2	0,000*
Sterol kompozisyonu	0,040	59,56	3	0,000*
Fenolik bileşenler	0,075	46,54	4	0,000*
Aroma bileşenleri	0,052	54,64	3	0,000*

* P < 0,001

EK E: ÖZDEĞER ANALİZ SONUÇLARI

Çizelge E.1 : Antioksidan madde özdeğer analiz sonuçları.

Temel Bileşen	Özdeğer	Toplam Varyans %	Kümülatif Özdeğer	Kümülatif %
1	1,88	62,52	1,88	62,52
2	0,95	31,63	2,82	94,16

Çizelge E.2 : Fenolik bileşenler özdeğer analiz sonuçları.

Temel Bileşen	Özdeğer	Toplam Varyans %	Kümülatif Özdeğer	Kümülatif %
1	4,30	53,77	4,30	53,77
2	1,18	14,77	5,48	68,54

Çizelge E.3 : Yağ asitleri kompozisyonu özdeğer analiz sonuçları.

Temel Bileşen	Özdeğer	Toplam Varyans %	Kümülatif	Kümülatif %
1	3,47	57,84	3,47	57,84
2	1,76	29,33	5,23	87,18

Çizelge E.4 : TAG kompozisyonu özdeğer analiz sonuçları.

Temel Bileşen	Özdeğer	Toplam Varyans %	Kümülatif Özdeğer	Kümülatif %
1	3,70	61,66	3,70	61,66
2	1,08	17,92	4,77	79,58

Çizelge E.5 : Sterol kompozisyonu özdeğer analiz sonuçları.

Temel Bileşen	Özdeğer	Toplam Varyans %	Kümülatif Özdeğer	Kümülatif %
1	5,14	73,38	5,14	73,38
2	1,05	14,97	6,18	88,35

Çizelge E.6 : Aroma bileşenleri özdeğer analiz sonuçları.

Temel Bileşen	Özdeğer	Toplam Varyans %	Kümülatif Özdeğer	Kümülatif %
1	5,59	43,04	5,59	43,04
2	2,69	20,67	8,28	63,70
3	1,68	12,89	9,96	76,59
4	1,53	11,80	11,49	88,40

ÖZGEÇMİŞ

Ad ve Soyad: Huri İlyasoğlu

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 03.10.1975

Lisans Üniversitesi: İTÜ Gıda Müh., 1993-1997

Yüksek Lisans: İTÜ Gıda Müh., 1999-2002

Yayın Listesi:

- **Ilyasoglu, H.,** Ozcelik, B., Van Hoed, V., and Verhe, R., 2010. Characterization of Aegean olive oils by their minor compounds. *J Am Oil Chem Soc* (accepted).
- **Ilyasoglu, H.,** Ozcelik, B., and Van Hoed V., 2009. Sterol composition of Aegean olive oils, 7th *Euro Fed Lipid Congress*, Graz, October 18-21, 2009, Graz, Austria.
- **Ilyasoglu, H.,** Ozcelik, B. and Van Hoed, V. and Verhe, R. 2009. Natural antioxidant content of Turkish extra virgin olive oils. *IFT Congress*, June 6-10, 2009, Anaheim, USA.