



Dr. Mücahit KIVRAK¹

¹ BAÜN Edremit Myo

Zeytincilik ve Zeytin İşleme Teknolojisi Programı



kivrak@gmail.com

0505 772 44 46

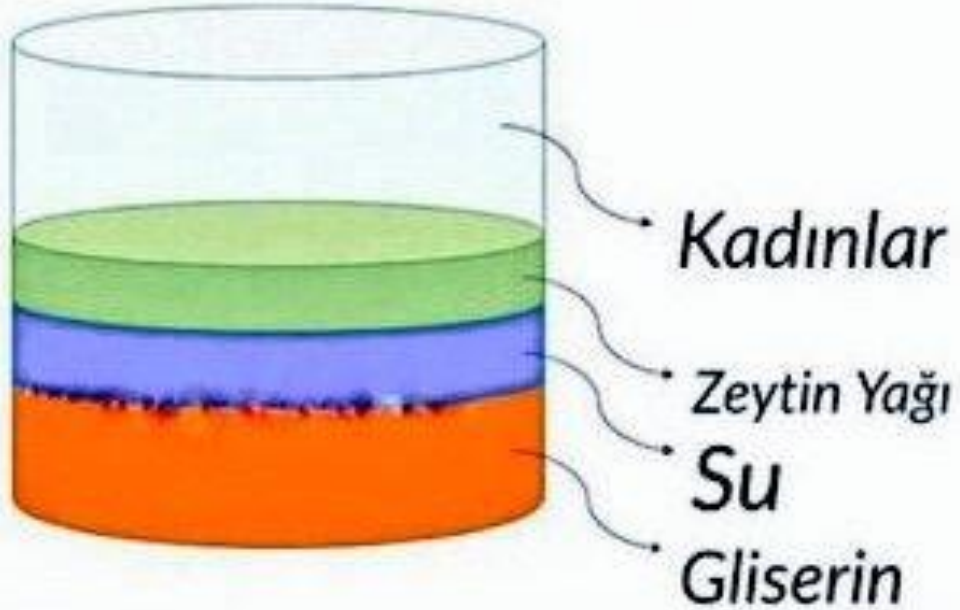




Zeytinyağı Kimyası

Ders Notu: 123

Üste Çıkma Tablosu



Belki zeytinyağı
üste çıkmıyordur,
su alttan alıyordur.

TRİGLİSERİTLER

Temel Trigliseritler;

OOO (% 40-59)

POO (% 12-20)

OOL (% 12.5-20)

POL (% 5.5-7)

SOO (% 3-7)

✓ TAĞŞIŞ

✓ AYIRT ETME

Doymuş TG

Linolenik asit (Ln) içeren TG

4 çift bağ içeren TG'de stearik asit

5 ve 6 çift bağ içeren TG'de 18:0, 16:0

3 çift bağ içeren TG'in 2-pozisyonunda 18:0

4 çift bağ içeren TG'in 2-pozisyonunda 18:0, 16:0

(LnSO, LnOS, LSL, LLS, PLnL,

LnPL, LnLP, SLnL, LnLS, PLnLn,

LnPLn, SLnLn, LnSLn, OSL,

LPL, LnPO, LSL)

B
U
L
U
N
M
A
Z

Zeytinyağının önemli trigliseridleri

ooo triolein (%40-59),

poo bir palmito di olein (% 12-20),

pol bir palmito bir oleo linolein (%5.4-7),

soo stereo di olein (%3-7)'dir.

Bunlardan temel bileşenler içerisinde yağ asitleri ve trigliseritler yer alırken, diğer bileşenler kapsamında özellikle fenolik maddeler, steroller, fosfatitler ve pigmentler ile tat ve koku maddelerini saymak mümkündür.

Fenolik maddelerin *Staphylococcus aureus*, *Echerichia coli* ve *Salmonella typhimurium* ile *Pseudomonas fluorescens* ve *Pseudomonas fragi* gibi psikrotropik bakterilere karşı antimikrobiyal etki gösterirken *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis* ve *Bacillus megaterium*'a karşı bakteriostatik etki gösterdiği bu etkilerini de hücre enzimlerini inaktive ederek gerçekleştirdikleri belirlenmiştir.

Yıldız H, Baysal T. Bitkisel fenoliklerin kullanım olanakları ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Gıda Mühendisliği dergisi* 2003; 14: 29-35.

Zeytinyağı yaklaşık % 98 oranında bulunan trigliseritlerle birlikte, %2 oranında da fenolik maddeler, serbest yağ asitleri, steroller, hidrokarbonlar, alifatik ve triterpenik alkoller, uçucu bileşenler ve antioksidanlar gibi 230 ayrı minör bileşenden oluşan karmaşık bir karışımdır. Bu nedenle zeytinyağının bileşimini temel bileşenler ve diğer bileşenler olmak üzere iki bölümde incelemek mümkündür.

Zeytinyağı;



Trigliseritler

} % 98



Fenolik maddeler



Steroller



Serbest yağ asitleri



Hidrokarbonlar



Alifatik ve triterpenik alkoller



Uçucu bileşenler



Antioksidanlar

} % 2

Uçucu Bileşenler

Zeytin yağı aroması üzerinde önemli etkileri olan ve zeytin meyvesindeki enzimatik tepkimeler sonucu oluşmaktadırlar.

Doğayla özdeş aroma

İçindekiler : Pastalık Un, Nabati Yağ,
Şeker, Doğayla Özdeş Aroma,
Su ve Kabartıcılar
ilavesiyle yapılmıştır.
Alerjen Uyarısı: Buğday Gluteni İçerir.
Ürünlerimizi Güneş,
ve Rutubetten Koruyoruz.
Tavsiye Edilen Tüketim Tarihi :
Üretim Tarihinden itibaren 6 Aydır.

Enerji ve Besin Değerleri	100 g için
Enerji (Kj/Kcal)	1983 Kj / 474 Kcal
Yağ (g)	18,95 g
-Doymuş Yağ (g)	4,784 g
Karbonhidrat (g)	69,3 g
-Şekerler (g)	14,5 g
Lif (g)	1,4 g
Protein (g)	6,5 g
Tuz (g)	1,06 g

Uçucu Bileşenler

Hidrokarbonlar

Alkoller

Esterler

Aldehitler

Ketonlar

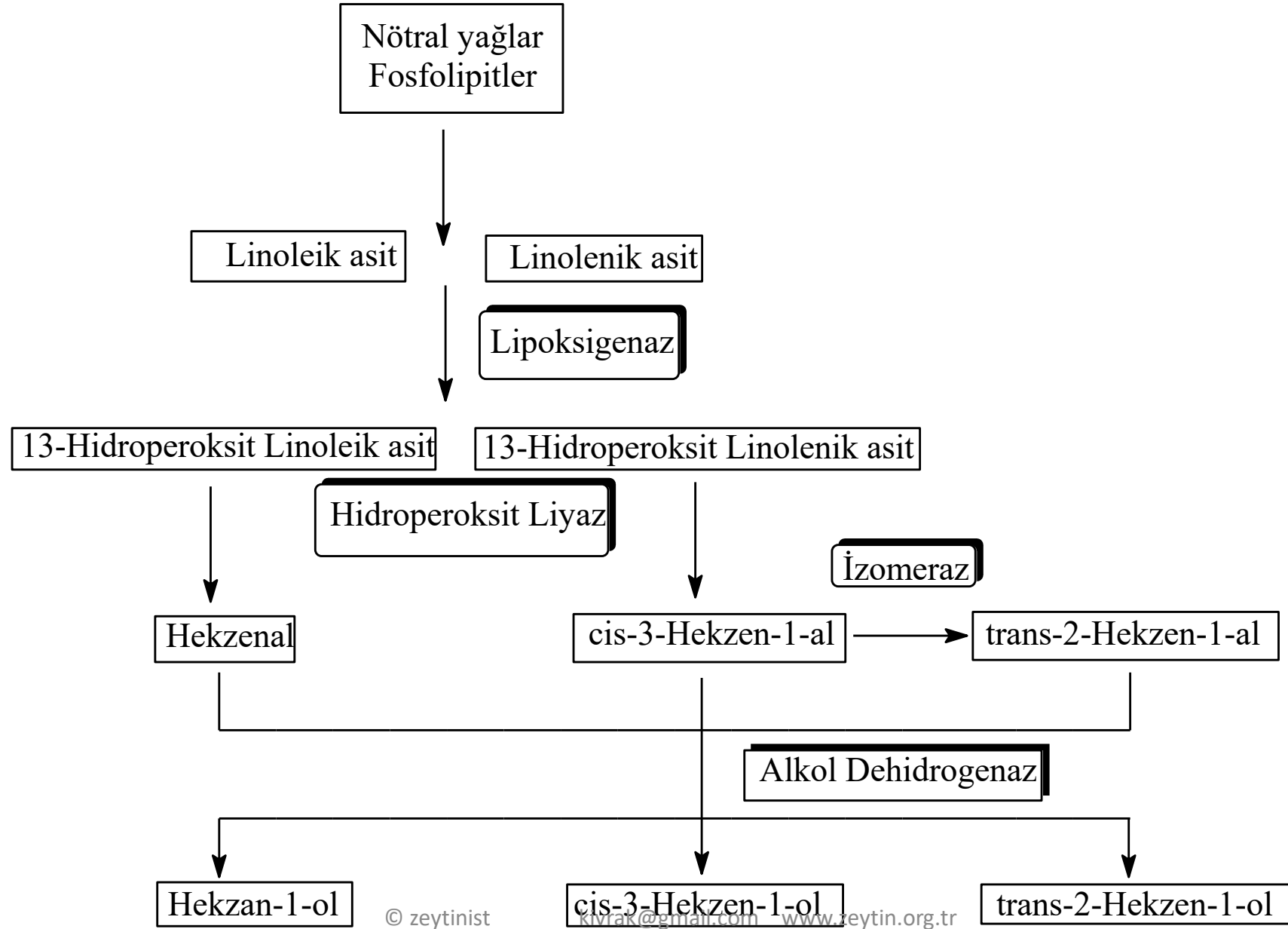
Uçucu Bileşenler

Zeytinyağı aroması üzerine önemli düzeyde etkili olan uçucu bileşenler, temel olarak karbonilli bileşenler, alkoller, esterler ve hidrokarbonlardan oluşan kompleks bir karışımdır. Zeytinyağının uçucu bileşen içeriği, büyük oranda meyvedeki lipoksigenaz enziminin aktivitesine bağlı olarak değişmektedir. Bunun yanı sıra zeytin meyvesinin olgunluk düzeyi, iklim, toprak, işleme ekipmanları ve zeytin işleme tekniği de, uçucu bileşen içeriğini, dolayısıyla da zeytinyağı kalitesini etkilemektedir.

Uçucu Bileşenler

Uçucu bileşikler zeytin meyvesinde enzimatik tepkimeler sonucu oluşmaktadır. Bu süreçte önce linoleik ve linolenik asitlerden lipoksigenaz enziminin etkisiyle 9- ve 13- hidroperoksitler oluşmakta, daha sonra oluşan söz konusu hidroperoksitleri liyaz parçalayarak, uçucu aldehitlerden olan hekzenal ve cis-3-hekzenali meydana getirmektedir.

Şekil Hidroperoksitlerden uçucu bileşiklerin enzimatik yolla oluşumu, (Olias vd. 1993).



Uçucu Bileşenler

Yüksek kalitedeki zeytinyağlarında 5 ve 6 karbonlu bileşenler ve özellikle 6 karbonlu düz zincirli doymuş ve doymamış aldehitlerin oranı yüksektir. Buna karşın, C₇-C₁₁ tekli doymamış aldehitler, C₆-C₁₀ dienaller, 5 karbonlu dallanmış aldehitler ve alkoller ile 8 karbonlu bazı ketonlar, organoleptik değerlendirmede kusur olarak adlandırılan özelliklerden sorumludur. Yine Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, 5 ve 6 karbonlu bileşikler çoklu doymamış yağ asitlerinden lipoksigenaz enziminin etkisiyle oluşmakta ve miktarları bu enzimin aktivitesine bağlı olarak değişmektedir.

Uçucu Bileşenler

Oktanal, nonanal ve 2-hekzenal gibi aldehitler zeytinyağının çeşidinin belirlenmesinde bir parametre olarak kullanılırken, propanol, amil alkoller, 2-hekzenol, 2-hekzanol ve heptanol gibi uçucu alkol bileşenlerinin miktarı, zeytinin türüne bağlı olarak değişmektedir. Zeytinyağında bulunan farklı aroma bileşikleri konsantrasyonunun zeytinin olgunlaşması süresi boyunca pigmentasyon derecesi ile belli bir noktaya kadar arttığı ve uçucu bileşikler ile polifenollerin, zeytinin yarı siyah ve tam siyah renk aldığı periyotta en yüksek konsantrasyona ulaştığı belirtilmiştir. Ayrıca zeytinin depolanması sırasında da uçucu bileşenlerin değişime uğradığı ve özellikle aldehit ve esterlerin azaldığı ifade edilmiştir.

Uçucu Bileşenler

Zeytin hamurunun yoğurulması sırasında, düşük sıcaklık (≤ 25 °C) ve uygun süre (35-45 dakika) kullanılması, arzu edilen uçucu bileşiklerin oluşumuna yardımcı olmaktadır. Ayrıca bu bileşikler zeytinyağının duyusal karakterini olumsuz etkileyen bazı bileşiklerin yüksek derişimlerde oluşmalarını engellemeye de yardımcı olmaktadır.

Üç fazlı santrifüj dekantör sistemi ile elde edilen yağların uçucu bileşik içeriği, presleme sistemi ile elde edilen yağların uçucu bileşik içeriğine kıyasla daha düşük olmaktadır. Ancak bu azalma özellikle hekzan-1-ol ve trans-2-hekzen-1-ol gibi, yapısında 6 adet karbon atomu içeren alkollerde görülmekte ve nedeni, üç fazlı santrifüj dekantör sisteminde su kullanılması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte son yıllarda, su kullanılmadan yağlı fazın pirinadan ayrıldığı yeni teknolojilerin endüstride kullanılması bu sorunu gidermiştir. İki ve üç fazlı santrifüj dekantör sistemlerinin zeytinyağlarında bulunan bazı 6 karbonlu bileşenler üzerine etkileri görülmektedir.

Aroma ve Lezzet Bileşenleri

Zeytinyağının kalitesinin belirlenmesinde aroma bileşenleri önemli rol oynamaktadır. Aroma bileşenleri, çeşitli enzimlerin varlığında yağların kontrollü olarak oksidasyonu sonucu oluşmaktadır.

Zeytinyağında aroma oluşumu lipoksigenaz iz yolu ile açıklanmaktadır.

Uçucu bileşenlerin çeşidi ve oranı, zeytinlerin olgunlaşması, çeşit, hasat, işleme yöntemi gibi birçok faktöre göre değişmektedir.

Ancak zeytinyağı söz konusu olduğunda, diğer bileşenler sınıfına dâhil edilen ve miktarları temel bileşenlere kıyasla oldukça düşük olan bileşikler önem kazanmaktadır. Çünkü zeytinyağı doğal haliyle tüketilen tek yağdır ve elde edilmesi amacıyla uygulanan fiziksel işlemlerden sonra bile, söz konusu bileşiklerin büyük çoğunluğu yağın bünyesinde kalmaktadır.

Diğer taraftan bu bileşiklerden birçoğunun yağdaki oransal değeri, zeytinyağlarının saflık ve kalitelerini doğrudan belirleyen özelliklerdir. Çünkü gerek uluslar arası, gerekse ulusal kodeks ve diğer yasal düzenlemelerde, zeytinyağlarının saf ve belirli kalitede olması için, özellikle minör bileşenlerin belirli limitler arasında olması gerekmektedir.

Naturel sızma zeytinyağının sağlık üzerine içerdiği olumlu etkiler;

- Yüksek miktarda tekli ve çoklu doymamış yağ asitleri
- Fenolik maddeler
- Tokoferoller
- Karotenoidler

gibi bileşiklerin antioksidan özellikleri nedeniyledir.

ZEYTİN ETİNİN BİLEŞİMİ

SU	% 50 - 70
YAĞ	% 15 - 30
PROTEİN	% 1 - 2
LİF	% 1 - 3
KÜL	% 1 - 5
ŞEKER	% 2 - 6

Zeytin polifenolleri

Antosiyaninler

siyanidin-3-glikozit

siyanidin-3-rutinosit

siyanidin-3kaffeglikozit

siyanidin-3-kaffetinosit

delfinidin-3-ramnoglikozit-7ksilosit

Sekoiridoitler

oleuropein

demetiloleuropein

ligstrosit nüzhenit

Hidroksisinnamik asit türevleri

Verbaskosit

Flavonoller

Kuersetin-3-rutinosit

Fenolik Alkoller

(3,4-dihidroksifenil) etanol

(3,4-DHPEA) (p-hidroksifenil) etanol (p-HPEA)

Fenolik asitler

Klorojenik asit

kaffeik asit

p-hidroksibenzoik asit

prokateşik asit

vanilik asit

syringic asit

p-kumarik asit

o-kumarik asit

ferulik asit

sinapik asit

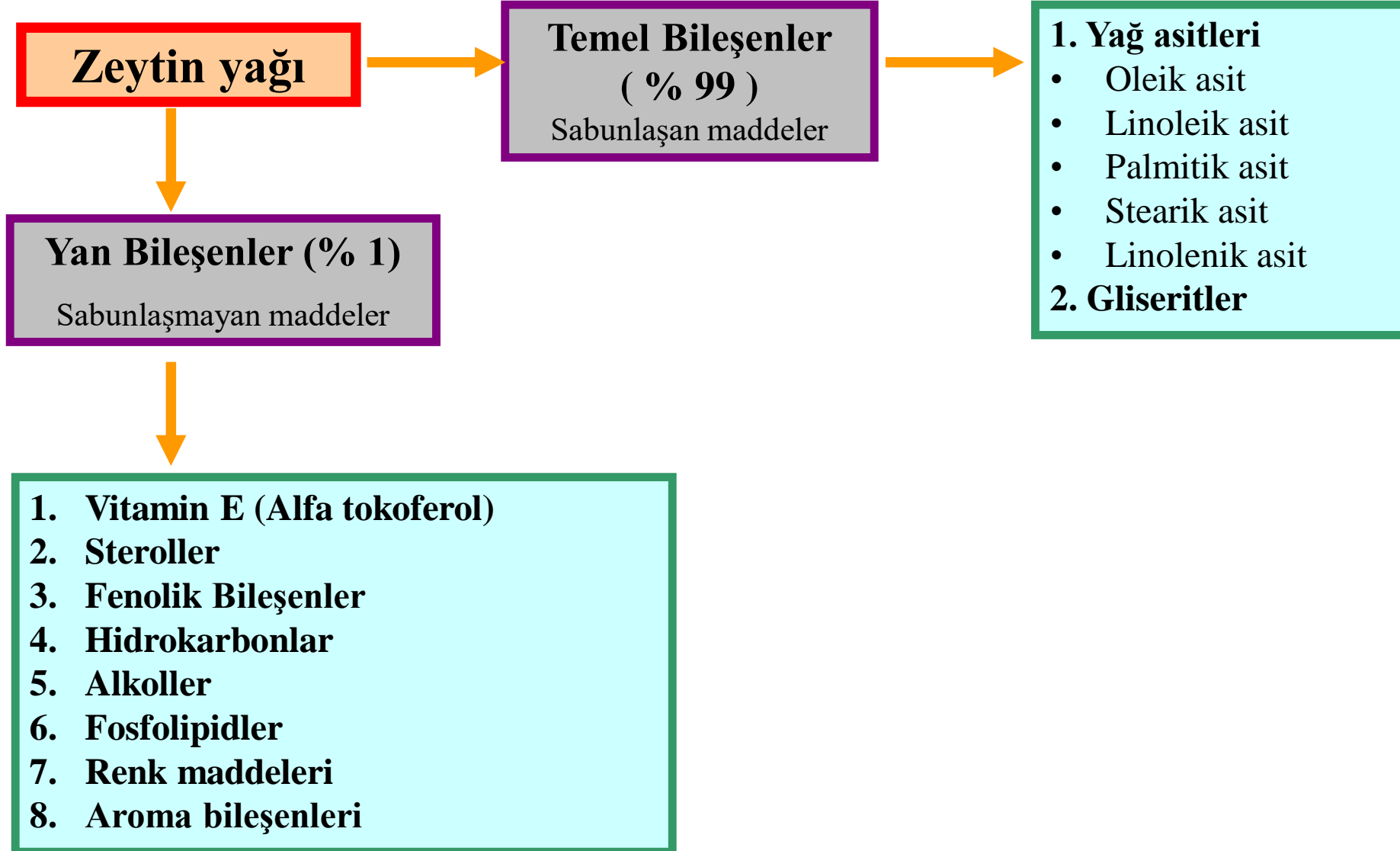
benzoik asit

sinnamik asit

gallik asit

Alınan yağ verimi ve yan ürünlerin bileşimi	Baskılama yöntemi	2 fazlı dekantasyon	3 fazlı dekantasyon
Yağın alınma oranı (kg/100kg zeytin)	85,6	86,1	85,1
Pirina miktarı (kg/100kg zeytin)	40*	72,5	50,7
Pirinada nem (%)	27,9	57,5	52,7
Pirinada yağ (%)	7,7	3,16	3,18
Karasu miktarı (kg/100kg zeytin)	40*	8,3	97,2
Karasuda kuru madde (%)	16,4	14,4	8,5
Karasuda yağ (%)	6,7	13,4	12,6

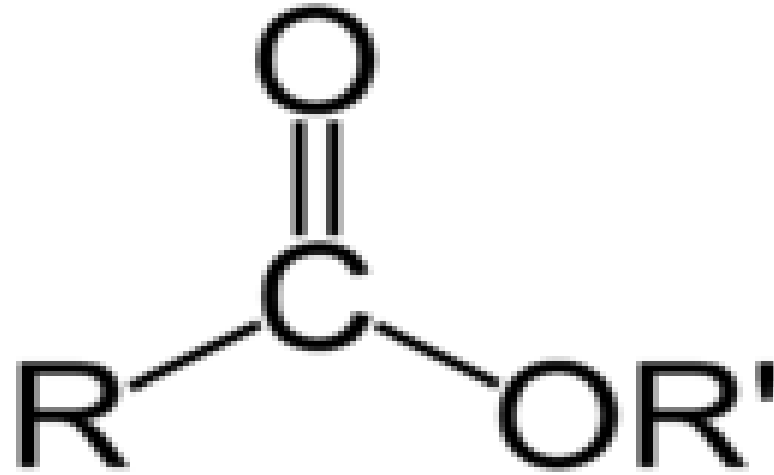
ZEYTİNYAĞI BİLEŞENLERİ



Zeytin yağı temel olarak gliserinin yağ asidi esterlerinden oluşmaktadırdır.

Peki, ester ve esterleşme ne demektir ? ? ?

ESTER



yapısındaki kimyasal maddelerdir.

Esterleşme Reaksiyonu

Esterler bir molekül karboksilli asit ile bir molekül alkol arasından bir molekül su ayrılmasıyla oluşan bileşiklerdir, esterlerin oluşumu reaksiyonuna da esterleşme reaksiyonu denir.

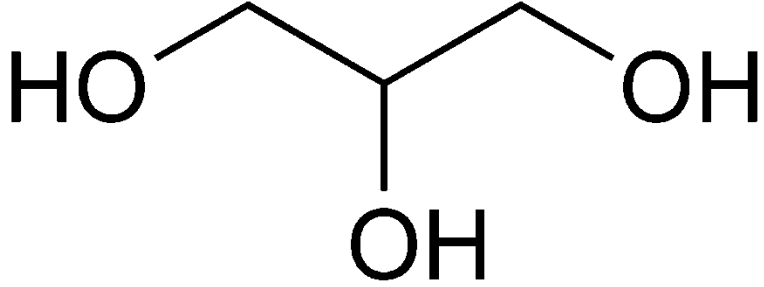
Karboksilli asit - COOH grubu içeren organik maddelerdir.

R – COOH olarak ifade edilebilirler.

Basit alkoller – OH grubu içeren maddelerdir.

Genel olarak R – OH olarak gösterilebilirler.

Gliserin : bir trihidrik alkol



Gliserin (Gliserol)

Kimyasal ismi 1,2,3-propanetriol

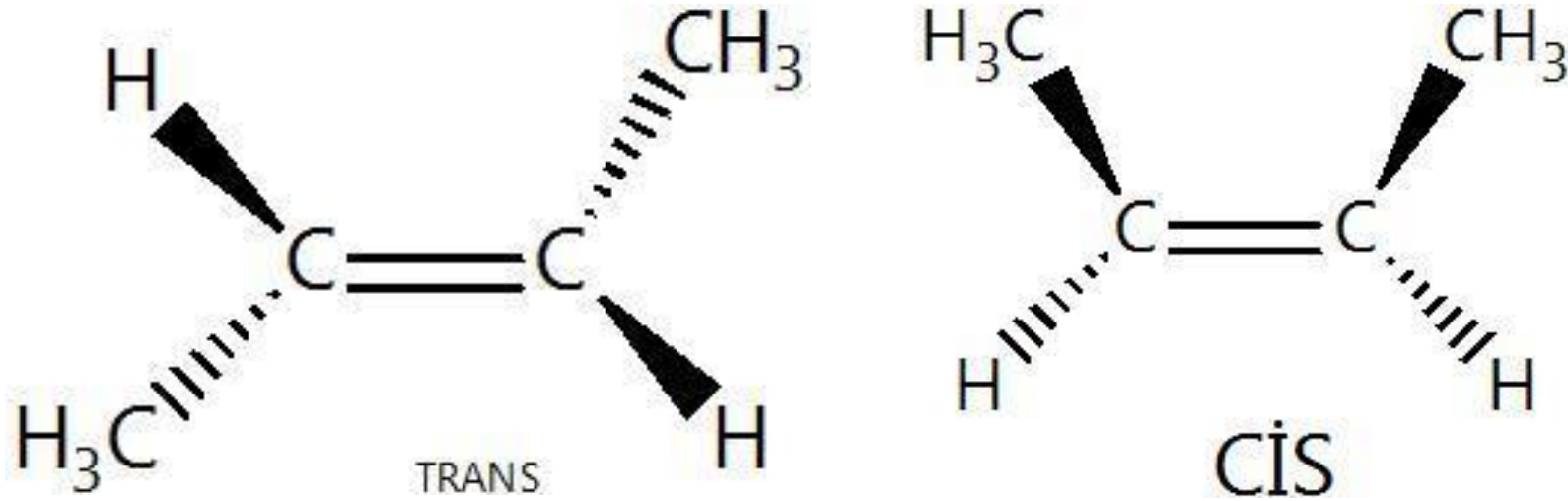
Kimyasal formül C₃H₈O₃

Moleküler kütle 92.09 g/mol

Zeytin Yağındaki Temel Yağ Asitleri

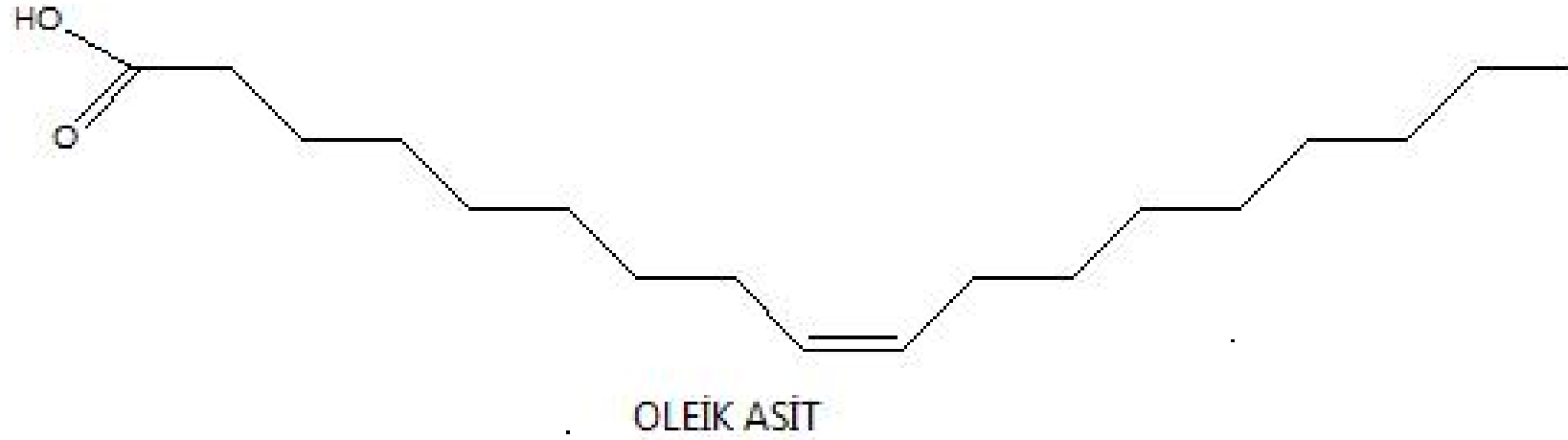
Asit Tipi	Adı	Derişim (%)
Doymamış asitler		
1 cis çifte bağ	Oleik asit	64 - 80
2 cis çifte bağ	Linoleik asit	8 - 16
3 cis çifte bağ	Linolenik asit	1 - 2
Doymuş asitler		
Çifte bağ yok	Palmitik asit	7 - 14
çifte bağ yok	Stearik asit	2 - 4

- cis ve – trans yapılar



Oleik Asit

cis-9-oktadekanoik asit



Oleik Asit

Yağlar, doymuş yağlar ve doymamış yağlar olarak ikiye ayrılırlar. Doymamış yağlar da tekli doymamış ve çoklu doymamış yağlar olarak ikiye ayrılırlar.

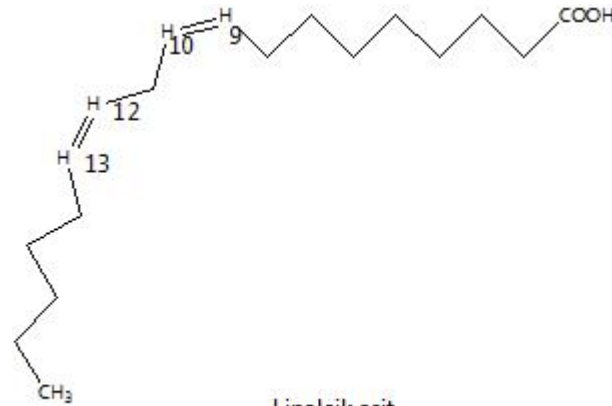
Zeytinyağı, tekli doymamış oleik asidi ve çoklu doymamış Omega-3 (linolenik asit) ve Omega-6 (linoleik) yağ asitlerince zengindir. Oleik asidin %80 civarında olması zeytinyağının sağlık için önemini artırmaktadır.

Oleik asit, damarlarda plak oluşumuna neden olan kötü kolesterolu (LDL kolesterol) azaltır ve iyi kolesterolü (HDL kolesterol) arttırır. Oleik asit aynı zamanda, yağın besleyici ve duyusal kalitesini bozan reaksiyonlara karşı da dayanıklıdır.

Oleik asit sıcakla düşer. Palmitoleik asit sıcakla yükselir. Linoleik linolik asit değişik olur sıcakta. Serinde ise akıcı ve sarı

Linoleik Asit

cis-9,cis-12-oktadekadienoik asit



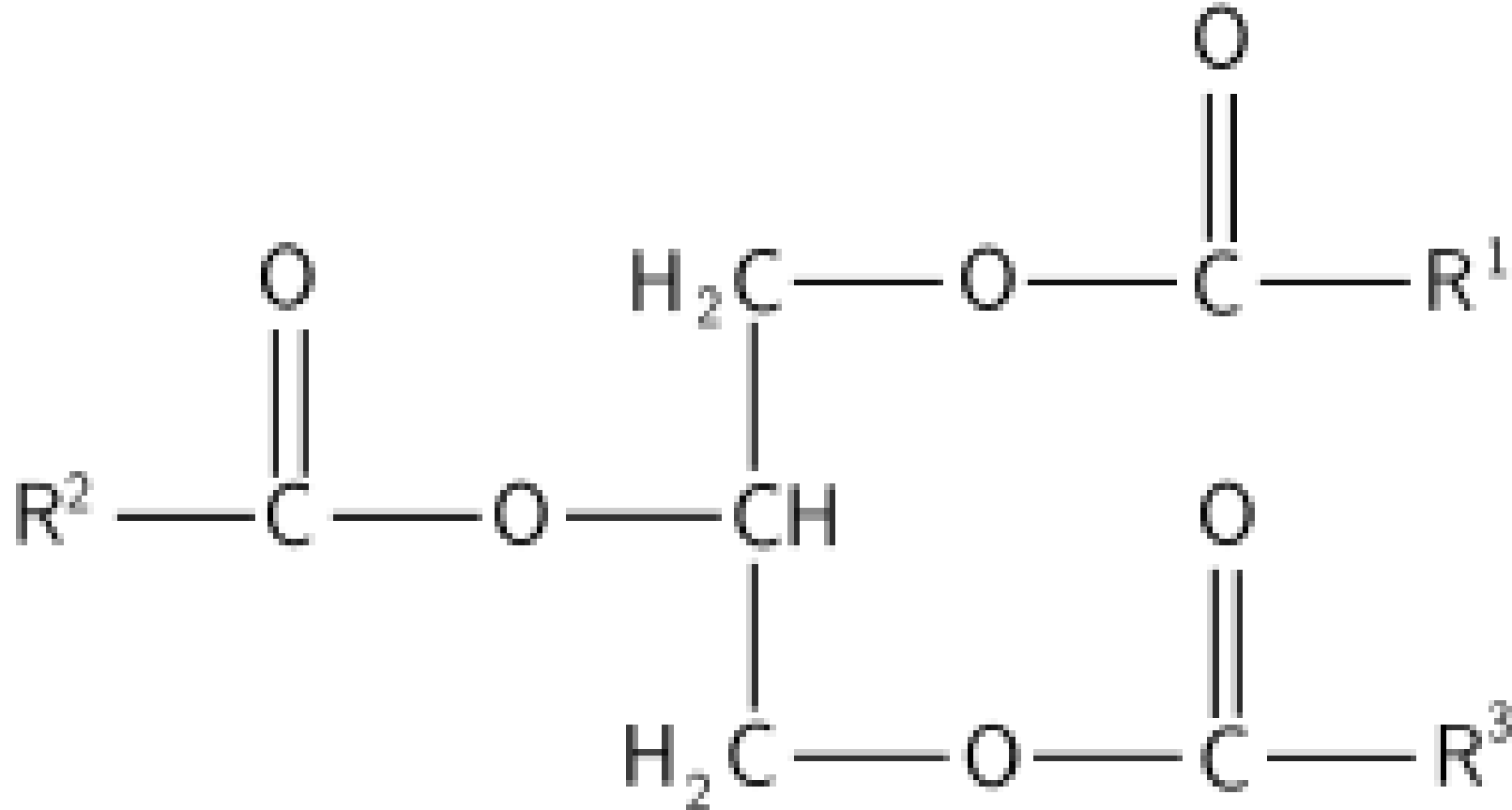
Linoleik asit

Linolenik Asit

(9,12,15 - oktadekatrienoik asit)



Esterleşme reaksiyonu ile oluşan bir trigliserit



Zeytinyağı yağ asidi bileşimi

çeşit

yükseklik

iklim

meyvenin olgunluk düzeyi

göre değişiklik gösterir.

Doymamış yağ asitlerinin düzeyi, sıcaklık düştükçe ve yükseklik arttıkça artmaktadır.

Yüksek rakımlı bölgelerden elde edilen zeytin yağlarında oleik asit içeriğinin yüksek; linoleik, palmitik, palmitoleik ve stearik asit içeriklerinin düşük olduğu belirlenmiştir.

Zeytinyağı yağ asidi bileşimini :

çeşit

çevresel faktörler

hasat zamanı

Sulama yağ asidi kompozisyonunu etkilemez.

Bazı Yağların Yağ Asidi Oranları

Yağın Cinsi	Yağ Asitleri		
	Doymuş	Tekli doymamış	Çoklu doymamış
Zeytinyağı	14	77	9
Soya fasulyesi yağı	16	22	62
Ayçiçek yağı	13	21	66
Pamuk tohumu yağı	28	19	53
Mısırözü yağı	16	32	52
Tereyağı	66	30	4
Balık yağı	29	48	23

Zeytinyağı

A, D, E ve K vitaminleri açısından çok zengin, yağ asidi oranları açısından ise diğer bitkisel yağlara nazaran daha idealdir. Ancak zeytinyağını sağlık açısından bu kadar önemli kılan etken yüksek düzeyde oleik asit ve antioksidan içermesidir.

ZY'nın önemli yağ asitleri

MUFA (mono-unsaturated fatty acids)

Tekli doymamış yağ asitleri

Oleik asit

PUFA (poly-unsaturated fatty acids)

Çoklu doymamış yağ asitleri

Linoleik ve linolenik asit

EFA (essential fatty acids)

Linoleik ve linolenik asitler insan vücudu tarafından sentezlenemediklerinden esansiyel yağ asitleri (EFA) olarak da bilinmektedir ve diyetlerle mutlaka alınması gereken yağ asitleridir. Esansiyel yağ asitleri arasında belli bir oran olması gereklidir, aksi takdirde sinir sistemi, beyin gelişimi ve karaciğer ile ilgili bazı sorunlar yaşanabilmektedir. Zeytin yağında bu asitlerin oranları anne sütündekine çok yakındır.

ESANSİYEL YAĞ ASİTLERİ

Yağ asitleri, insan vücudunda bazı işlemler görerek, değişik özelliklerde yağ asidine dönüştürülürler. Ancak bunun istisnaları da vardır. Oleik, linoleik ve linolenik asitlerin, dışardan olduğu gibi alınması gerekir. İnsan ve hayvan vücudu bunları, diğer yağ asitlerini işleyerek üretmezler. Oysa bunların, organizma için çok önemli işlevleri vardır. İşte bu yağ asitlerine, esansiyel (temel) yağ asitleri denilir. Çünkü sağlık bakımından bunlar, hayati önem taşırlar. Alınması önerilen miktar, günde 2 gramdır.

LDL (low density lipoprotein)

Düşük yoğunluklu lipoprotein

Kandaki kolesterolün büyük bir kısmı LDL ile taşınır. Bu nedenle, kanda LDL düzeyinin artması, kolesterolün de artması anlamına geldiğinden, kalp ve damar hastalıkları açısından bir risk faktörü oluşturmaktadır.

HDL (high density lipoprotein)

Yüksek yoğunluklu lipoprotein

HDL'nin ise kandaki serbest kolesterolü azaltarak safra kanalları aracılığıyla uzaklaştırdığı bilinmektedir. Bu nedenle HDL düzeyinde görülen artış kandaki kolesterol düzeyini düşürmekte ve arteroskleroza karşı koruyucu bir etki olarak kabul edilmektedir.

PUFA kandaki LDL ve HDL düzeyini düşürürken, MUFA kandaki LDL düzeyini düşürmekte fakat HDL düzeyini de artırmaktadır.

Bu nedenle oleik asidin kalp hastalıklarına karşı koruyucu bir etkisinin olduğu belirtilmektedir. Oleik asit içeriği açısından en zengin bitkisel yağ ise zeytin yağıdır.

Genetik olarak HDL düzeyleri yüksek olanların hayat süreleri uzun olmaktadır. Buna karşın kanlarında LDL konsantrasyonları yüksek olan hastalarda cinsiyet ve ağırlık farkı olmaksızın akut miyokard infarktüsü riski üç kat artmaktadır.

Naturel ve Rafine Zeytin Yağlarının Gliserit olmayan bileşenleri (ppm)

Gliserit olmayan bileşen	Naturel zeytin yağı	Rafine zeytin yağı
Hidrokarbon	2000	120
Squalen	1500	150
β -karoten	300	120
Tokoferol	150	100
Fenoller	350	80
Esterler	100	30
Aldehitler ve ketonlar	40	10
Yağ alkolleri	200	100
Terpen alkoller	3500	2500
Steroller	2500	1500

Yağ Asitleri ve Gliseritler

Zeytinyağının temel yağ asitlerini, oleik, linoleik, palmitik ve stearik asitler oluşturmaktadır. Bunların yanında daha düşük oranlarda ise, miristik, palmitoleik, heptadekanoik, heptadesenoik, linolenik, araşidik, gadoleik, behenik ve lignoserik asitler bulunmaktadır. Türk Gıda Kodeksi'ne (TGK) göre, bu asitlerin zeytinyağlarındaki miktarları, Çizelge 4.1'de verildiği gibi belirlenmiştir. Söz konusu yağ asitlerinden doymamış yapıda olanların büyük bir çoğunluğu, doğal halleriyle cis formdadır. Bununla birlikte düşük miktarlarda da olsa, zeytinyağında trans formulu yağ asitlerine de rastlanmaktadır. TGK'ne göre, natürel zeytinyağındaki 18:1 ve 18:2+18:3 trans yağ asitlerinin genel yağ asitleri içindeki toplamı her biri için % 0.05 sınırını geçmemesi gerekmektedir.

Türk Gıda Kodeksi'ne göre zeytinyağının yağ asidi bileşimi

Yağ Asitleri	İçerik (%)
Oleik (18:1)	55 – 83
Palmitik (18:0)	7.5 – 20.0
Linoleik (18:2)	3.5 – 21.0
Stearik (18:0)	0.5 – 5.0
Palmitoleik (18:1)	0.3 – 3.5
Linolenik (18:3)	≤ 0.9
Miristik (14:0)	≤ 0.1
Araşidik (20:0)	≤ 0.6
Behenik (22:0)	≤ 0.2
Lignoserik (24:0)	≤ 0.2
Heptadekanoik (17:0)	≤ 0.3
Heptadesenoik (17:1)	≤ 0.3
Aykosenoik (Gadoleik) (20:1)	≤ 0.4

Zeytinyağının yağ asitleri bileşimi, çeşit, yükseklik, iklim ve meyvenin olgunluk düzeyine göre değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, gerek uluslar arası, gerekse Ulusal Standard ve Kodekslerde verilen sınırlar oldukça geniştir. Sıcaklık düştükçe ve yükseklik arttıkça, doymamış yağ asitleri düzeyinin de arttığı bilinmektedir. Yüksek rakımlı bölgelerden elde edilen zeytinyağlarında oleik asit içeriğinin yüksek, linoleik, palmitik, palmitoleik ve stearik asit içeriklerinin düşük olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde soğuk bölgelere ait zeytinyağlarında da oleik asit seviyesinin yüksek, linoleik asit seviyesinin düşük olduğu tespit edilmiştir.

Bunun yanında bazı Kuzey Afrika zeytinyağlarında ise, düşük oranlarda oleik (%43.7), yüksek oranlarda linoleik asit (%30'dan fazla) tespit edilmiştir. Ayrıca Uzakdoğu (özellikle Avustralya) zeytinyağlarında ise, % 1.5'lere varan linoleik asit değerleri elde edilmiştir. Türk zeytinyağları üzerine yapılan bir çalışmada, 10 farklı çeşide ait yağların yağ asidi dağılımları incelenmiş ve bütün yağ asitlerine ait oranların TGK, TSE ve Uluslar arası Zeytinyağı Konseyi'nin (UZK) belirlediği limitler arasında olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, sulamanın zeytinyağının yağ asidi dağılımını etkilemediği, ancak çevresel faktörler ve çeşidin yanı sıra, geç hasadın söz konusu bileşimi etkilediği ve özellikle de yağdaki linoleik asit oranını artırdığı belirlenmiştir

Çizelgede zeytinyağı ile diğer bazı bitkisel yağlara ait yağ asidi dağılımları verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinden de anlaşılacağı gibi, zeytinyağının temel bileşeni oleik asittir. Zeytinyağı bu nedenle tohum yağlarına göre daha düşük iyot değerlerine sahip olmaktadır. Buna koşut olarak zeytinyağının oksidatif stabilitesi de, tohum yağlarına kıyasla daha yüksektir. Fakat çalışmalarda, yağ asidi dağılımıyla oksidatif stabilite arasında düşük bir korelasyon olduğu belirlenmemiş ve zeytinyağının oksidatif stabilitesinin daha çok yapılarında buldukları polifenollerden kaynaklandığı ifade edilmiştir.

Bazı tohum yağları ile zeytinyağının genel ve 2-yerleşimli yağ asitlerinin % olarak dağılımları, (Tekin 1997)

YAĞ ÇEŞİDİ		YAĞ ASİTLERİ					Toplam Doymuş	Toplam Doymamış
		C ₁₆	C ₁₈	C _{18'}	C _{18''}	C _{18'''}		
SOYA	Genel	10.67	4.50	23.66	54.32	6.85	15.17	84.83
	β-yerl	0.34	0.75	22.82	70.13	5.95	1.09	98.9
AYÇİÇEĞİ	Genel	6.51	4.83	19.09	69.02	0.55	11.34	88.66
	β-yerl	0.31	-	15.35	84.34	-	0.31	99.69
MISIR	Genel	10.92	2.02	26.70	59.24	1.11	12.94	87.05
	β-yerl	1.28	0.26	25.18	72.47	0.81	1.54	98.46
ZEYTİN	Genel	13.16	3.02	72.41	10.59	0.31	16.08	83.31
	β-yerl	1.58	0.31	83.33	14.18	0.59	1.89	98.10

Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Zeytinyağlarının

Oksidatif Stabilitelerinin Karşılaştırılması

Dilâat Bozdoğan Konuşkan*

Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi

Gıda Mühendisliği Bölümü, Hatay

Hatay ilinde yetiştirilen zeytinlerin büyük bir kısmı üç fazlı kontinü sistemle zeytinyağına işlenmektedir. Hatay'ın bazı köylerinde ise hala geleneksel olarak insan gücüyle çıkarılan ve "su zeyti" olarak tabir edilen yöntemle zeytinyağı elde edilmektedir. Bu çalışmada, Hatay'ın yerli çeşitlerinden olan "Halhalı" zeytininden; üç fazlı kontinü sistem, geleneksel bir yöntem olan "su zeyti" ve laboratuvar ölçekli soğuk sıkım olmak üzere üç farklı yöntemle elde edilen zeytinyağlarının oksidatif stabilitelerinin kıyaslanması amaçlanmıştır. Bu amaçla zeytinyağı örneklerinde serbest yağ asitleri ve peroksit sayısı analizleri ile termal oksidatif stabilite testi uygulanmıştır. Araştırma sonucunda zeytinyağı örneklerinde en düşük (oleik asit cinsinden %0.88) ve en yüksek serbest yağ asitleri miktarları (%2.21) sırasıyla soğuk sıkım ve üç fazlı sistemlerden elde edilen yağlarda belirlenmiştir.

Zeytinyağlarının peroksit sayıları 6.32-18.36 meqO₂/kg arasında, termal oksidatif stabilite testi sonucunda ölçülen peroksit sayısındaki değişimler ise %125.39 ve %482.47 arasında belirlenmiştir. En düşük ve en yüksek peroksit sayısının ve bu değerlerdeki değişimlerin sırasıyla laboratuvar ölçekli soğuk sıkım ve "su zeyti" yöntemlerine ait olan yağlarda olduğu saptanmıştır. Elde edilen veriler ışığında, oksidatif stabilitenin en az değişimi yağın laboratuvar ölçekli soğuk sıkım yönteminden, en fazla

Zeytinyağında bulunan doymamış yağ asitlerinin büyük oranda trigliseritlerin 2- yerleşiminde bulunduğu tespit edilmiştir. Çizelge 4.3’de, bazı tohum yağları ile zeytinyağının genel yağ asitleri dağılımları verilmiştir. Tohum yağlarının 2- yerleşimlerinde temel yağ asidi linoleik asittir. Buna karşın 2-yerleşiminde yer alan oleik ve linolenik asit miktarları, genel yağ asitleri dağılımlarına göre bir miktar düşük bulunmuştur. Zeytinyağının 2-yerleşiminde ise, linoleik asidin yanı sıra oleik asit seviyesi de artmıştır. Genel olarak bazı sapmalar olsa da, zeytinyağındaki trigliserit biyosentezinin de 1,3-istatistikî, ya da olasılık dağılım kuramına uygun olduğu ifade edilmektedir.

Çizelge 4.3. Zeytinyağı ve bazı bitkisel yağlara ait yağ asidi % olarak dağılımları, (Wan, 1991; Gunstone vd, 1994; Köksal v.d. 2006).

YAĞ ASİDİ	ZEYTİNYAĞI	SOYA YAĞI	MISIR ÖZÜ	PAMUK YAĞI	AYÇİÇEĞ İ YAĞI	KANOLA YAĞI	PALM YAĞI	FINDIK YAĞI
Miristik (14:0)	<0.05	0.4	<0.1	0.4 – 2.0	<0.5	<0.2	0.5-5.9	-
Palmitik (16:0)	7.5–20.0	7.0–14.0	8.0–19.0	17.0–31.0	3.0-10.0	2.5-6.0	32.0–59.0	4.7–5.9
Palmitolik (16:1)	0.3-3.5	<0.5	<0.5	0.5–2.0	<1.0	<0.6	<0.6	0.2–0.5
Stearik (18:0)	0.5–5.0	1.4–5.5	0.5-4.0	1.0–4.0	1.0–10.0	0.9–2.1	1.5–8.0	0.9–2.5
Oleik (18:0)	55.0–83.0	19.0-30.0	19.0-50.0	13.0–44.0	14.0–65.0	50.0–66.0	27.0–52.0	74.2–82.8
Linoleik (18:2)	3.5-21.0	44.0-62.0	34.0-62.0	33.0-59.0	20.0-75.0	18.0-30.0	5.0-14.0	9.8-18.7
Linolenik (18:3)	<1.5	4.0-11.0	<0.2	0.1-2.1	<0.7	6.0-14.0	<1.5	0.03-0.08
Eikosanoik (20:0)	<0.8	<1.0	<1.0	<0.7	<1.5	0.1-1.2	<1.0	-
Eikosenoik (20:1)	İz	<1.0	<0.5	<0.5	<0.5	0.1-4.3	-	-
Dokosanoik (22:0)	<0.2	-	<0.5	<0.5	<1.0	<0.5	-	-
Erusik (22:1)	-	-	-	<0.5	<0.5	<0.5	-	-
Tetrakosanoik (24:0)	<0.1	-	<0.5	<0.5	<0.5	<0.2	-	-
Tetrakosenoik (24:1)	-	-	-	-	-	<0.5	-	-

Zeytinyağının yağ asitleri dağılımı incelendiğinde, teorik olarak onlarca trigliserit çeşidinin bulunması gerektiği sonucuna varılmaktadır. Fakat gerçekte zeytinyağlarında daha düşük sayıda trigliserit çeşidi tespit edilebilmektedir. Teorik olarak hesaplanan kimi trigliseritler gerçekte yağın yapısında yer almadığı gibi, kimileri de ancak eser düzeyde bulunmaktadır. Özellikle son yıllarda yapılan RP-HPLC analizlerinde, zeytinyağlarında doymuş trigliserit çeşidi tespit edilemediği ifade edilmiştir. Çizelgede bazı İspanyol çeşitlerine ait zeytinyağlarının trigliserit dağılımları verilmiştir.

Çizelge Bazı İspanyol zeytin çeşitlerine ait zeytinyağlarının trigliserit dağılımları, (ort.±St. Sapma,%), (Aranda vd, 2004). P: Palmitik, Po: Palmitoleik, S: Stearik, O: Oleik, L: Linoleik, Ln: Linolenik ve A: Araşidik asit.

GLİSERİTLER	ZEYTİN ÇEŞİTLERİ			
	Cornicabra	Picual	Hojiblanca	Arbequina
OOL + PoOL	0.75 ± 0.16	0.68 ± 0.23	1.74 ± 0.44	2.42 ± 0.38
OOLn+PLL + PoPoO	1.38 ± 0.15	1.44 ± 0.12	1.76 ± 0.15	2.22 ± 0.31
OLO + LnPP	7.79 ± 0.91	7.16 ± 1.10	11.72 ± 1.60	13.93 ± 0.78
PoOO	1.15 ± 0.20	1.38 ± 0.26	0.77 ± 0.32	1.49 ± 0.31
POL + SLL	2.69 ± 0.32	2.86 ± 0.43	4.26 ± 0.66	7.72 ± 0.78
SPoL + SOLn	0.20 ± 0.04	0.26 ± 0.04	0.37 ± 0.10	1.01 ± 0.21
PPL	0.21 ± 0.04	0.24 ± 0.05	0.41 ± 0.06	0.40 ± 0.04
OOO	51.7 ± 1.84	48.5 ± 1.63	45.4 ± 2.94	35.5 ± 2.61
SOL + POO	20.8 ± 1.33	22.8 ± 1.37	20.1 ± 1.63	23.2 ± 0.89
PSL + PPO	2.21 ± 0.29	2.96 ± 0.38	2.54 ± 0.66	4.07 ± 0.61
OLA + SOO	6.76 ± 0.58	6.87 ± 0.70	6.29 ± 0.53	3.42 ± 0.38
OOA	0.93 ± 0.06	0.73 ± 0.06	0.74 ± 0.06	0.56 ± 0.08
ECN ₄₂	0.18 ± 0.04	0.29 ± 0.07	0.37 ± 0.09	0.49 ± 0.14
ECN ₄₄	2.57 ± 0.30	2.65 ± 0.32	4.03 ± 0.60	5.36 ± 0.72
ECN ₄₆	12.5 ± 1.08	12.5 ± 1.33	17.9 ± 1.98	25.4 ± 1.45
ECN ₄₈	74.7 ± 1.62	74.2 ± 2.09	68.0 ± 2.26	62.7 ± 2.06
ECN ₅₀	8.68 ± 0.70	8.92 ± 0.82	8.26 ± 0.78	4.95 ± 0.51
ECN ₅₂	1.31 ± 0.11	1.20 ± 0.13	1.10 ± 0.10	0.81 ± 0.14

Zeytinyağlarının temel trigliseritleri OOO, POO, OOL, POL ve SOO şeklinde olup, bu trigliseritlerin toplam trigliseritler içerisindeki oranı % 85'in üzerindedir. Ancak miktarları az olsa da, eşdeğer karbon sayısı 42 olan (ECN42) trigliseritlerin oransal değerleri, zeytinyağlarının linoleik asitçe zengin tohum yağlarıyla tağışışlarının tespitinde önemli bir parametre olarak kullanılmaktadır. Çeşit, iklim, olgunluk düzeyi ve yükseklik yağ asitleri dağılımına bağılı olarak trigliserit oranlarını da etkilemektedir.

Zeytinyağında özellikle yağın hidroliziyle oluşan mono ve digliseritler de bulunmaktadır. Bu bileşikler zeytinyağı kalitesinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır ve serbest asitlik ile digliserit oranı arasında doğrusal bir ilişki olduğu ifade edilmiştir. Serbest asitlik derecesi ise, zeytinyağının sınıflaması ve kalitesinin yanında, fiyatını da doğrudan etkileyen çok önemli bir kalite faktörüdür.

Gliserit Olmayan Bileşenler

Zeytinyağının temel bileşeni olan gliseritlerin dışında, natürel zeytinyağlarında % 2 civarında serbest yağ asitleri ve gliserit olmayan bileşikler bulunmaktadır. Bunların başlıcaları fenoller, steroller, fosfatitler, hidrokarbonlar, mumlar, alifatik alkoller, tokoferoller, renk maddeleri ve aroma maddeleridir. Bu bileşiklerin kimileri sadece natürel zeytinyağlarında bulunurken, kimilerinin oranları da, rafinasyon sırasında oluşan kayıplar nedeniyle değişmektedir

Çizelge Natürel ve rafine zeytinyağlarının gliserit olmayan bileşenleri (ppm), (Kiritsakis 1998).

Gliserit olmayan bu bileşiklerin bazıları zeytinyağı kalitesi ve beslenme fizyolojisi açısından önemli iken, bazıları ise, zeytinyağının saflığı hakkında bilgi vermektedir.

Gliserit Olmayan Bileşen	Natürel Zeytinyağı	Rafine Zeytinyağı
Hidrokarbon	2000	120
Squalen	1500	150
β -karoten	300	120
Tokoferol	150	100
Fenoller	350	80
Esterler	100	30
Aldehitler ve ketonlar	40	10
Yağ Alkolleri	200	100
Terpen alkoller	3500	2500
Steroller	2500	1500

Fenolik Maddeler

Naturel zeytinyağlarına artan ilgili onun sağlık yönünden yararlılığının yanı sıra organoleptik özelliklerinden de ileri gelmektedir. Zeytinyağının Natürel zeytinyağlarına eşsiz lezzeti, oluşan çok sayıdaki uçucu aroma bileşenlerine bağlıdır. Bu aroma veren uçucu bileşenlerin oluşumu zeytin meyvesinde başlayarak tüketilinceye kadar devam etmektedir. Bu uçucu bileşenlerin oluşumunu etkileyen tarımsal uygulamalar, zeytin orijini, meyvenin olgunlaşma durumu, meyvenin depolama koşulları ve zeytinyağı elde edilmesinde uygulanan teknolojik işlemler aynı zamanda zeytinyağının duyusal kalitesini de etkilemektedir.

Zeytin meyvesinin olgunlaşması sırasında meyve içinde birçok kimyasal dönüşüm oluşur. Bu kimyasal dönüşümler ile fenolik bileşiklerin yapısı ve içeriği etkilenir. Fenol içeriğine bağlı olarak zeytinyağının acılığının şiddeti daha yüksek veya daha düşük olabilir.

Naturel sızma zeytinyağı diğer yenilebilir tohum yağlarından ayırt edilebilen eşsiz bir aromaya sahiptir. Zeytinyağının eşsiz aroması zeytinin yapısında bulunan uçucu ve uçucu olmayan bileşenler tarafından meydana gelmektedir. Günümüzde tüketicilerin doğal ürünlere yönelmiş olduğu göz önünde bulundurulursa, naturel zeytinyağının benzersiz organoleptik ve besinsel kalitesi ile giderek artan bir şekilde tercih edildiği bilinen bir gerçektir. Hoş meyvemsi, otsu kokulu ve hafif acı lezzetle karakterize edilen yağlar tüketici tarafından daima tercih edilmektedir.

Zeytinyağındaki aroma bileşenlerinin varlığı birçok faktöre bağlıdır. Zeytinin çeşidi, yetiştirildiği bölgenin iklim şartları, yetiştirildiği bölgenin deniz seviyesinden yüksekliği, yetiştirme teknikleri, hasat zamanı, üretim metotları, depolama şartları ve işleme tekniklerinin tümü aroma bileşenlerinin oluşumunu etkilemektedir.

Zeytin ve zeytinyağının uçucu aroma bileşenleri; hidrokarbonlar, aldehitler, alkoller, ketonlar, esterler, eterler, terpen alkoller, furan ve tiyofen türevlerinden oluşmaktadır.

Zeytinyağı elde etme sistemleri de yağın kalitesine oldukça etki etmektedir. Fenolik bileşikler suda çözünebilir bileşiklerdir. Yağ elde etme sistemlerinde kullanılan su nedeni ile yağın fenolik bileşiklerinde azalma söz konusu olmaktadır. Ayrıca zeytinyağının acılığının şiddeti de yağ elde etme sistemlerine bağlı olarak değişmektedir.

Skevinet al. (2003), hasat zamanı ve işlenen zeytin çeşidine göre elde edilen zeytinyağında, acılığın değişim gösterdiğini, Salvador et al. (2002), toplam fenol içeriğinin kontinü sistemlerde klasik sistemlere göre daha fazla olduğunu, Marquez et al. (1995), ise iki fazlı kontinü yağ elde etme sisteminden elde edilen yağların kalitesine, kullanılan sistemdeki farklı değişkenlerin etkileri üzerine yaptıkları bir araştırmada toplam fenol içeriğinin, acılık değeri ve otooksidasyon dengesinin değişik sıcaklıklarda, yoğurma zamanında hamur akış hızında ve santrifüjleme ile yağın yıkanmasındaki kullanılan parametreler ile ilgili olduğunu ve burada yüksek sıcaklıkların kullanılması ile polifenol içeriğinin ve acılığın azaldığını bildirmişlerdir.

Nergiz ve Ünal (1991a), zeytinden yağ elde etme sistemlerinin natürel zeytinyağındaki polar bileşikler ile yağın stabilitesi üzerine etkileri adlı araştırmada, yağ elde etme sistemlerinin özellikle toplam polifenolik bileşiklerin nicelikleri üzerine etki ettiği, kontinü sistemlerle elde edilen zeytinyağlarının fenolik bileşikler yönünden daha zengin, stabilitelerinin daha yüksek olduğunu saptamışlardır.

Çeşitli araştırmacıların sistemler üzerinde yaptıkları araştırmalara göre iki fazlı dekantör ile üretilen yağın üç fazlı ile üretilenden yüksek konsantrasyonda tokoferoller, fenoller içerdiği ve oksidasyona karşı yüksek stabilite gösterdiği belirlenmiştir (Angerosa and Giovacchino, 1996; Di Giovachino et al., 1994; Ranalli and Martinelli, 1995).

UÇUCU BİLEŞENLERİ OLUŞUMU

Uçucu bileşenler meyve gelişimi boyunca önemli miktarda üretilmez fakat olgunlaşmanın belirli kritik bir periyodu boyunca oluşur. Meyveler kritik periyot boyunca etilen üretir. Bundan dolayı yapılarında fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal değişimlere sebep olarak bazı protein ve enzim aktivitelerini arttırır. Zeytinlerden, kritik döneme uygun bir periyotta yağ ekstrakte edildiğinde aromatik uçucu bileşenler bakımından zengin yüksek kaliteli yağ elde edilir. Bu aromatik uçucu bileşenlerin pek çoğu enzimlerin aktivasyonu ile oluşmaktadır.

Naturel sızma zeytinyağının değüstasyonu esnasında algılanan tüm duyular, çok düşük konsantrasyonlarda yağ aromasında mevcut birçok uçucu bileşenin koku epitelyumunu uyarması ile açıklanmaktadır.

Naturel sızma zeytinyağının aromasından sorumlu uçucu bileşenlerin ortak özellikleri

- Düşük molekül ağırlığı (< 300 Da)

- Yüksek uçuculuk için moleküllerin uygun bir miktarı nefes alma ve verme sayesinde hava yoluyla taşınarak moleküler dağılma gibi koku epitelyumuna ulaşabilir.

- Hassas koku hücrelerini kapsayan mukus içinde yayılan yeterli hidro çözünürlüğe sahip olma

-Zeytinyağının uçucu aroma bileşenlerinin büyük bir kısmını oluşturan C5 ve özellikle C6 bileşenler lipoksigenaz yolu ile oluşmaktadır.

Bu oluşum hidrolizis ve oksidasyondan ibaret enzimatik bir prosestir. Bu reaksiyonlar hem sıcaklık hem de pH'a bağlı olarak hızla ilerler. Zeytinyağının uçucu kompozisyonu bu reaksiyonlarda yer alan enzimlerin miktar ve aktivitelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Zeytinyağının karakteristik aroması özellikle yağın otsu ve meyvemsi duyusal özellikleri yağ ekstraksiyon prosesi boyunca oluşan lipoksigenaz yolu olarak bilinen bir dizi enzimatik reaksiyon boyunca çoklu doymamış yağ asitlerinin (linoleik ve linolenik asit) degradasyonu sonucu oluşan pek çok uçucu bileşene bağlıdır.

Lipoksigenaz yolu zeytin meyve dokuları bozulduğunda (çatladığında) enzimlerin serbest kalması yoluyla başlamaktadır. Lipoksigenaz yolu ile uçucu oluşumunun ilk basamağında, açıl hidrolaz serbest yağ asitlerini etkileyerek trigliserit ve fosfolipitlere hidrolize eder. Liplitik açıl hidrolaz lipazlar, fosfolipazlar ve galaktolipazların dahil olduğu bir grup enzimdir. Lipoksigenaz yolu daha sonra lipoksigenaz enzimi ile linoleik ve linolenik asitlerin dolaylı olarak 9 ve 13 hidroperoksitleri oluşturması ile devam etmektedir.

Hidroperoksit liyaz yağ asiti hidroperoksitlerinin (üretilen uçucu aldehitler ve oksoasitler) parçalanmasını katalizler.

Hidroperoksit liyaz enzimi linoleik ve linolenik asidin 13-hidroperoksitlerinden C6 aldehitleri, 9-hidroperoksitlerden C9 aldehitleri oluşturur. Kullanılan 13-hidroperoksitlerin izoformları çoğunlukla boldur ve bitki aleminde hidroperoksit liyaz enzimi oldukça yaygındır. 9-hidroperoksitleri parçalayan hidroperoksit liyaz izoformu bazı meyve ve sebzelerin hoş salatalık kokusunda sorumludur. Halbuki, kullanılan 13- hidroperoksit enzim izoformu yeşil aromadan sorumlu C6 aldehitler üretir.

13-hidroperoksitlerin bölünmesi linolenik asitten doymamış aldehit cis-3 hekzenal ve linoleik asitten doymuş aldehit hekzenal'in dahil olduğu C6 aldehitleri meydana getirir. Doymamış aldehit cis-3 hekzenal kararsızdır ve kararlı bir bileşene hızla izomerize olur (cis-3-trans-2-enal izomerazının eklenmesiyle trans-2-hekzenal'a). Hidroperoksit liyaz aktivitesi boyunca oluşan aldehitler ve cis-3:trans-2-enal izomerazının eklenmesiyle oluşan izomeraz daha ileriki safhada alkollere indirgenir. Alkol dehidrogenaz aracılığı ile alkollere benzeyen C6 aldehitler indirgenir, alkol asetil tranferaz 'ın katalitik ktivitesinden dolayı esterler ortaya çıkabilir.

Hekzanal, hekzanol ve hegzilasetat linoleik asidin degradasyonundan, Z-3-hekzenal, E-2-hekzenal, E-2-hekzenol, Z-3-hekzenol ve Z-3-hegzilasetat linolenik asitin enzimatik degradasyonundan oluşur.

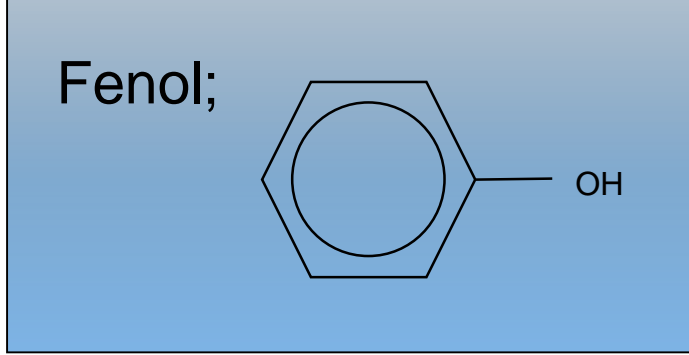
Lipoksigenaz, hidroperoksit oluşumu yanında, aynı zamanda bir alkoksi radikalın aracılığıyla parçalanarak stabilize 1, 3- penten radikallerinin oluşumunu sağlar. Bu son penten dimerleri olarak bilinen C10 hidrokarbonların oluşumuna yol açabilir veya C5 alkollerin üretilmesi durumunda mevcut bir hidroksi radikalle birleşebilir. Böylelikle C5 uçucu bileşenler meydana gelmektedir.

Yağ kalitesi bir dizi kalite kriterini ortaya koyan kimyasal analizler yapılarak tanımlanabilir. Fakat kalite tespitinde kalite kriterleri kadar yağ hakkında bilgi veren aromada önemli bir belirleyicidir. Yağda mevcut uçucu bileşenlerin miktarı ve oranları aromayı belirler. Bu nedenle, uçucu bileşenlerin oluşumunun kavranması ve ortaya konması kaliteli bir ürün eldesi için önemli bir dönüm noktasıdır.

Kaliteli ve sağlıklı üretilen zeytin meyvesinden yağa transfer olan uçucu bileŖenlerin sağladığı pozitif duyusal özellikler yüksek kaliteli zeytinyağının devamlılığını güvence altına almaktadır. Uçucu bileŖenlerin oluŖumu zeytinin eŖidi, olgunluk durumu, kültürel bakım Ŗartları, coğrafik Ŗartlar ve zeytinyağı üretimi sırasında uygulanan teknolojik iŖlemlere göre farklılık göstermekte ve zeytinyağının tüm kalitesini etkilemektedir.

Uçucu oluşumunda en etkili yol olan lipoksigenaz yolunun bazı dönüm noktaları incelenerek aromayı pozitif yönde etkileyen uçucu bileşenlerin miktarı arttırılabilir. Örneğin ; hidroperoksit liyaz, inhibit alkol dehidrogenaz ve alkol asetil transferaz aktivitesi geliştirilerek otsu aromanın arttırılması sağlanabilir. Benzer şekilde, alkol asetil transferaz aktivitesinin geliştirilmesi meyvemsi aromanın arttırılmasında kullanılabilir.

FENOLİKLER



Aromatik aminoasit
metabolizması



İkincil metabolitler
(fenolik maddeler)

- ✓ Sağlık
- ✓ Tat ve koku
- ✓ Renk oluşumu
- ✓ Antimikrobiyel etki
- ✓ Antioksidatif etki
- ✓ Saflık kontrol kriteri

Yağın duyusal özellikleri ve oksidatif stabilitesi üzerinde önemli etkileri olan ve diğer bitkisel yağlarda bulunmayan hidrofilik bileşenlerdir.

Antioksidan etkileri vardır. Vücutta serbest radikallerden kaynaklanan zararları önlemede önemli derecede rol oynarlar.

ZEYTİN FENOLİKLERİ

Temel fenolikler ;

- ✦ Fenolik asitler
- ✦ Fenolik alkoller
- ✦ Flavonoidler
- ✦ Sekoiridoitler

ZEYTİNYAĞI FENOLİKLERİ

Temel fenolikler ;

- ◆ Fenolik asitler
- ◆ Fenolik alkoller
- ◆ Hidroksi-izokromanlar
- ◆ Flavonoidler
- ◆ Sekoiridoitler
- ◆ Lignanlar

Zeytinyağında bulunan fenolik maddeler, zeytin meyvesinde bulunanlardan farklıdır.

Zeytinde bulunan fenolikler :

oleuropein

Verbaskosit

Luteolin-7-glikozit

rutin

Zeytinyağı fenolikleri

fenolik asitler

fenolik alkoller

hidroksi-izokromanlar

flavonoidler

sekoiridoidler

lignanlar

ZY'nda yüksek derişimde bulunan fenolikler

Tirozol (zeytin çeşidine göre)

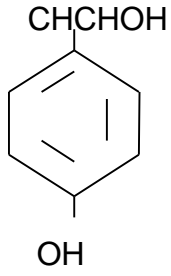
Hidroksitirozol

Oleuropein (olgunlaşmaya göre)

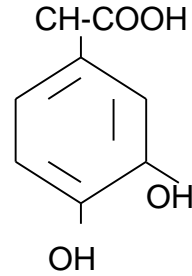
Fenolik içeriği ve dağılımı yetişme yoresine bağlı

Toplam fenolik miktarı lipid oksidasyonunun inhibisyonuna katkı sağlar ancak; antioksidan aktiviteye (TEAC) önemli katkısı yok.

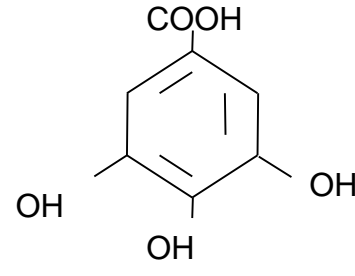
Fenolik Bileşikler



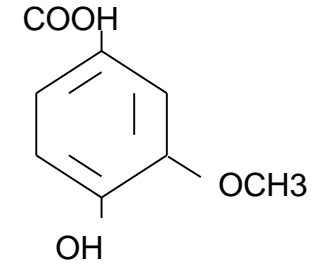
Tirosol



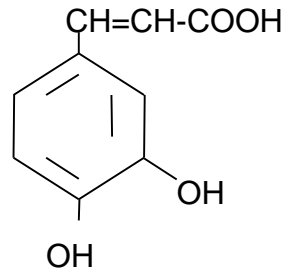
Hidroksitirosol



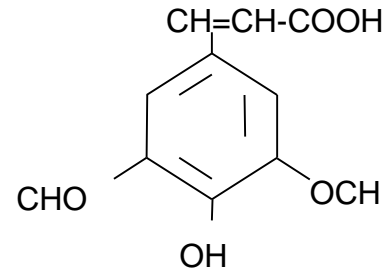
Gallik Asit



Vanilik Asit

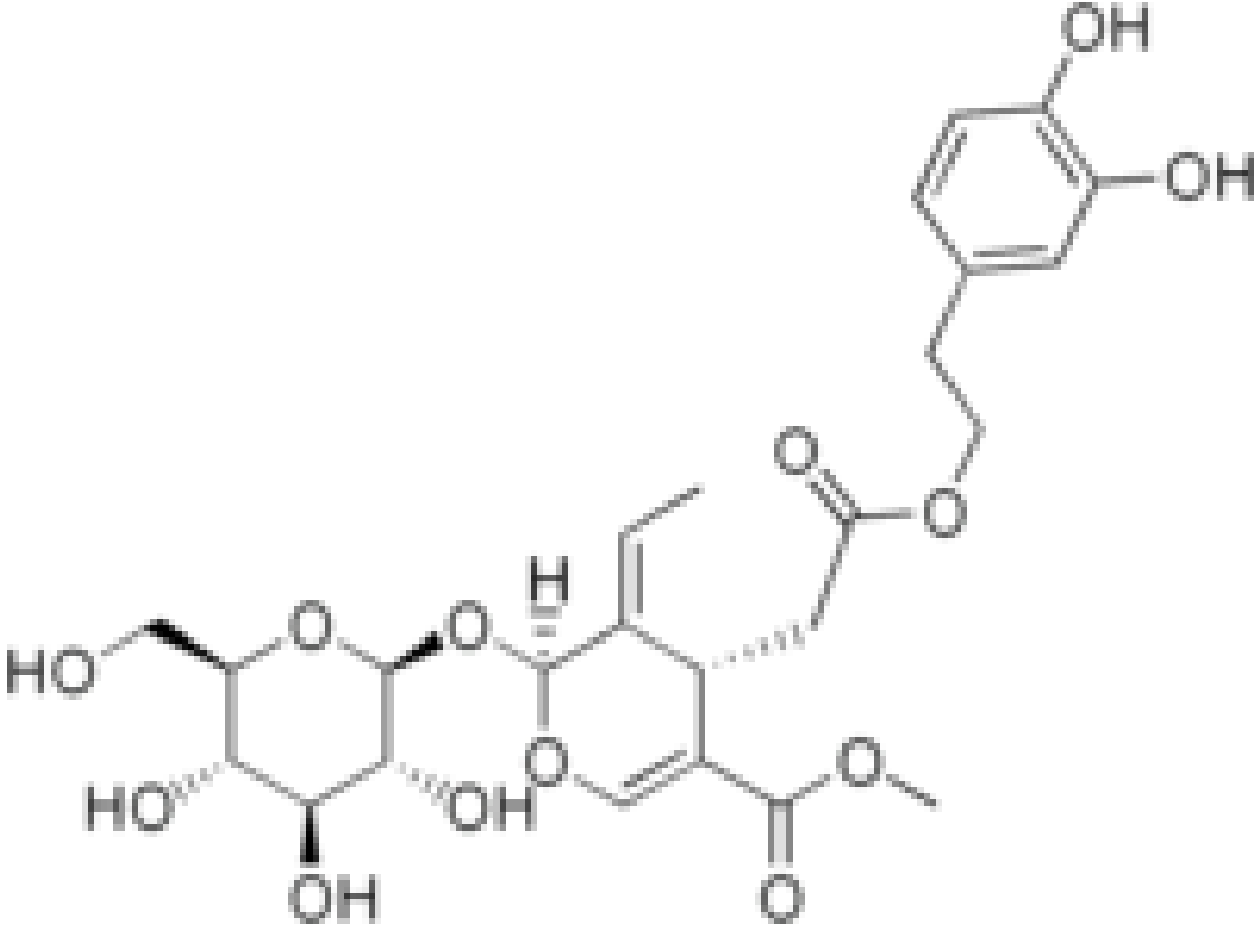


Kafeik Asit



Sinapik Asit

Oleuropein



Zy fenol içeriği

zeytin çeşidi

olgunlaşma düzeyi

zeytin hastalıkları ve zararlıları

iklim

İşleme (kırma, yoğurma, faz ayrımı)

bağlı olarak değişim gösterir.

Polifenoller antimikrobiyal ve fitotoksik (zehir etkisi) özellikleri sayesinde mikroorganizmaların gelişimini inhibe ederler.

Polifenoller, yağların bozunmasına neden olan otooksidasyon reaksiyonunda görev alan O_2 ile tepkimeye girerek, indirgerler. Böylece zeytinyağının korunmasında etkili rol oynarlar.

Fenolik maddeler, kendisi yükseltgenirken karşısındaki maddeyi indirgeyerek antioksidan özelliği gösterirler.

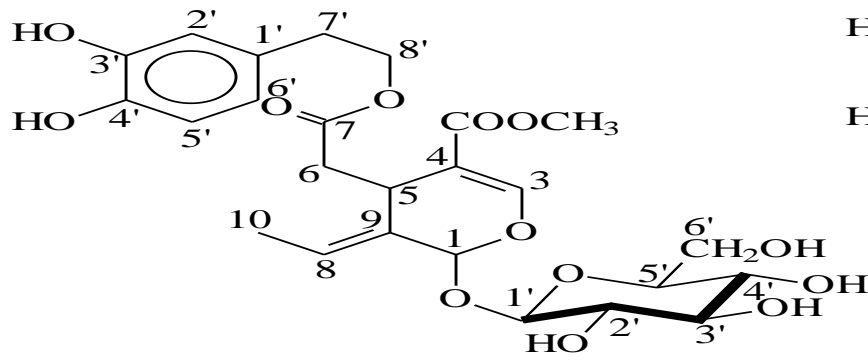
Zeytinyağında endojen enzimler tarafından oluşturulan ve ikincil bitki metabolitleri olarak yer alan fenolik maddeler, yağın duyusal özellikleri ve oksidatif stabilitesi üzerine önemli düzeylerde etkili olan ve diğer bitkisel yağlarda bulunmayan hidrofilik bileşenlerdir. Kuvvetli antioksidatif etkiye sahip olmalarının diğer avantajı ise, vücutta serbest radikallerden kaynaklanan zararları önlemede önemli derecede rol oynamalarıdır.

Zeytinyağında bulunan fenolik bileşenler, zeytin meyvesinde bulunanlardan farklıdır. Zeytin daha çok oleuropein, verbaskosit, luteolin-7-glikozit ve rutin gibi bileşenleri içermektedir. Bunlardan oleuropein, hidroksitirozol ve oleosit 11-metilesterin esterleşmesinden oluşan sekoiridoit bileşiklerden olup, yeşil zeytinlerin acılığından sorumlu olan başlıca bileşendir. Oleuropein, suda çözüldüğü için, zeytinin yağa işlenmesinde veya sofralık zeytin üretimi aşamalarında sulu faza geçerek miktarı azalmaktadır. Bunun yanında sofralık zeytin üretimi sırasında, %1-2'lik sodyum hidroksit çözeltisinden yararlanılarak, ya da bazı uygulamalarda asitler veya glukozidaz enzimi yardımı ile hidrolize edilerek acılık giderilmektedir. Ayrıca oleuropeinin danedeki miktarı, olgunlaşmanın ileri safhalarında da azalmaktadır.

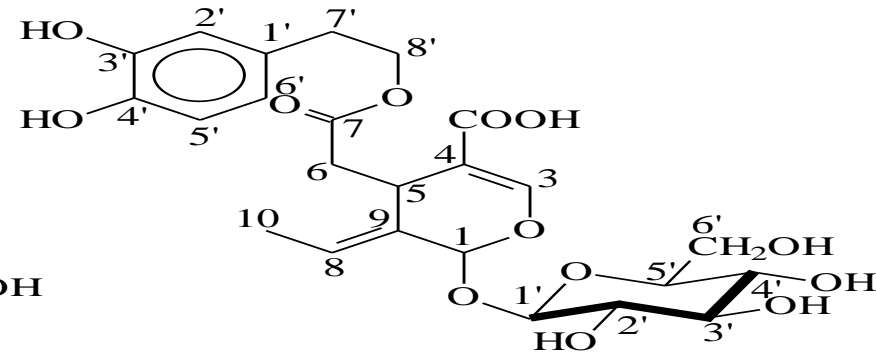
Verbaskozit glikoz ve ramnozun, hidroksitirozol ve hidroksisinnamik asit molekülüne bağlanmasıyla oluşmuştur. Yapılan bir çalışmada, zeytin türlerinde verbaskozitin % 0.02'den daha az miktarda olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca oluropein miktarının yüksek olduğu türlerde verbaskozit miktarının en düşük olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, küçük zeytinler daha yüksek oleorupein, daha düşük verbaskozit içerirken, büyük zeytinlerde ise durum tam tersidir.

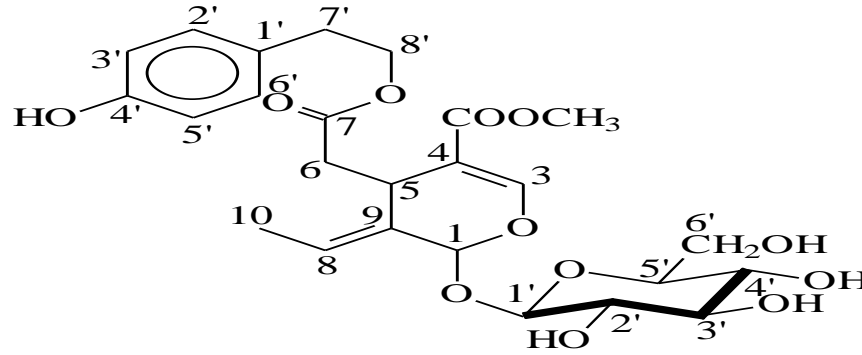
Ligstrosit, genç zeytinlerde bol miktarda bulunmasına karşın olgunlaşma ilerledikçe miktarda azalma görülmektedir. Zeytinlerin gelişme ve olgunlaşması süresince oleosit 11-metilester, tirozol, hidroksitirozol ve bunların glikozitlerinde dikkate değer bir değişim meydana gelmektedir. Oleuropein ve ligstrositin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



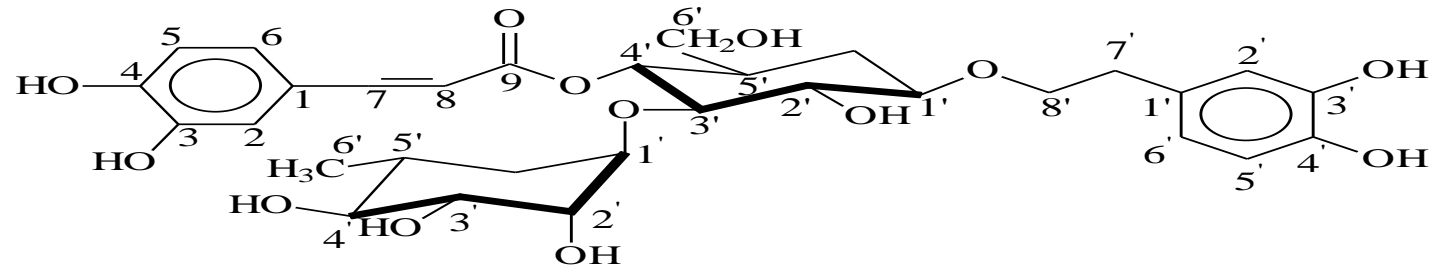
Oleuropein



Demetiloleuropein



Ligstrosit



Verbaskozit

Zeytin meyvesinde yer alan sekoiridoit
glikozitlerin kimyasal yapıları

(Servili vd., 2004).

Tirozol, fenolik alkollerden olup, zeytin meyvesinde hidroksitirozolden sonraki en önemli fenolik bileşendir. Ancak tirozolün miktarı çeşide bağlı olarak değişmektedir. Yapılan bir çalışmada da, Portekiz zeytin çeşitlerinde tirozolün iz düzeyde olduğu veya hiç bulunmadığı belirlenmiştir. Zeytin meyvesinde önemli diğer fenolik alkol olan hidroksitirozolün, bazı araştırmacılar tarafından oleuropeinin parçalanma ürünü olduğu ve olgunlaşmanın ileri aşamalarında meyvedeki oleuropein konsantrasyonu azaldıkça hidroksitirozolün arttığı öne sürülmüştür. Bununla birlikte genel olarak olgunlaşma indeksi ile hidroksitirozol / oleuropein arasında yüksek bir korelasyon belirlenemediği gibi, özellikle aynı çeşit zeytinlerde olgunlaşma indeksi ve hidroksitirozol konsantrasyonu arasında da belirgin bir ilişki tespit edilememiştir.

Fenolik asitlerden olan klorojenik asit, ilk kez zeytin yapraklarında tespit edilmiştir Bu konuda yürütülen bir araştırmada, 29 adet Portekiz zeytin örneğinin 23'ünde bu asidin varlığı saptanmış ve miktarının ise, yaklaşık 12.5 mg / g'ın altında olduğu belirlenmiştir.

Zeytinyağının fenolikleri, fenolik asitler, fenolik alkoller, hidroksi-izokromanlar, flavonoidler, sekoiridoidler ve lignanlar gibi farklı sınıf bileşenlerden oluşmuştur. Bunlardan ilk bulunanı fenolik asitlerdir ve fenil alkoller, hidroksi-izokromanlar ve flavonoidler gibi zeytinyağındaki miktarları düşüktür. Buna karşın zeytinyağının sekoiridoit ve lignan içeriği ise yüksektir.

Zeytinyağında fenol içeriği; zeytin çeşidi, olgunlaşma düzeyi, zeytin hastalık ve zararlıları ve iklimi de kapsayan birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir.

Bunun yanında zeytin çeşidi ve hasat zamanının zeytinyağının fenol bileşimi üzerine etkileri de araştırılmış ve olgunlaşma düzeyi arttıkça, toplam fenol ve o-difenol içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca denenen her üç zeytin türünün, farklı fenol içeriklerine sahip oldukları da tespit etmişlerdir

1997-2000 sezonlarından toplanan zeytinlerden elde edilen sızma zeytin yağlarının toplam fenol ve o-difenol içerikleri, (Skevin vd., 2003).

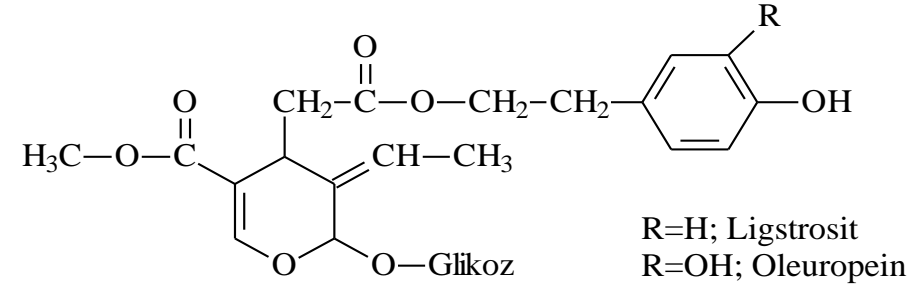
*Zeytin çeşitleri: L – Leccino, B – Bianchera, Bu – Busa; 1 – Birinci hasat zamanı, 2 – İkinci hasat zamanı, 3 – Üçüncü hasat zamanı.

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

Zeytinin yetiştiği yükseklik ile fenol içeriği arasında bir ilişki olduğu ve daha yüksekte yetişen zeytinlerin fenol içeriğinin daha az olduğu pek çok araştırma ile belirlenmiştir. Bununla birlikte farklı iklim ve yağış rejimlerine sahip bölgelerden elde edilen zeytinlerin yağlarında, fenol içerikleri yönünden istatistiki olarak önemli bir farklılık belirlenememektedir.

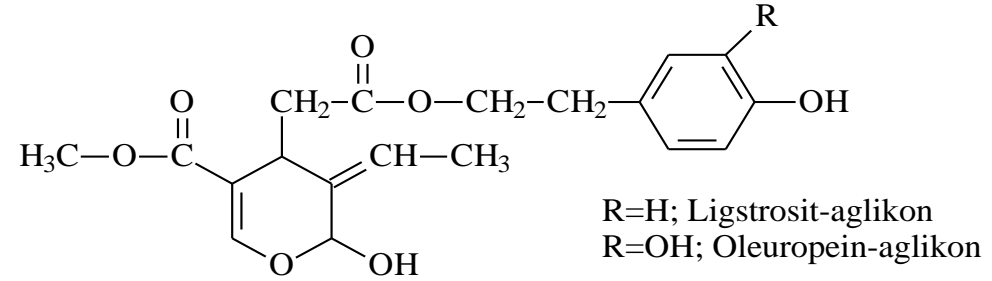
Zeytinyağında yüksek konsantrasyonda bulunan fenolik bileşikler; oleuropein, hidroksitirozol (3,4-dihidroksifenil etanol) ve tirozoldür. Oleuropein kimyasal yapı olarak, hidroksitirozol ve elenolik asidi içeren bir glikozittir. Zeytin meyvesinde ana fenolik bileşik oleuropein iken zeytinyağında hidroksitirozoldür. Tirozol ve hidroksitirozol kimyasal olarak birbirine benzemektedir ve şekilde görüldüğü gibi, sırasıyla ligstrosit ve oleorupeinin parçalanması sonucu oluşmaktadır

Bütün zeytinde (Meyve)

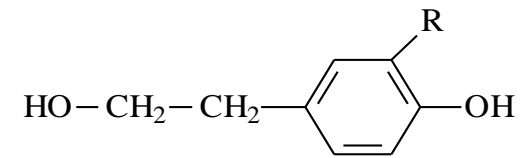


β -glikozidaz

Zeytinin olgunlaşmasında ve zeytin yağında



Zeytin yağında

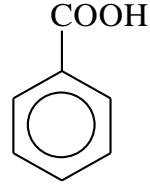


Tirozol ve hidroksitirozolün parçalanma yolu,
(Visser vd 2001).

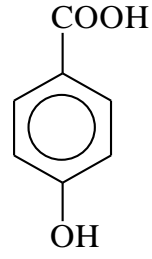
Zeytinyağında bulunan diğerk bir fenolik grubu sekoiridoitlerdir. Bu bileşikler, oleuropein, demetiloleuropein ve ligstrosit türevleridir.

Zeytinyağında fazla miktarda bulunan sekoiridoitler; 3,4-DHPEA veya p-HPEA'ya bağılı dekarboksimetil elenolik asidin dialdehidik formları (3,4-DHPEA-EDA, p-HPEA-EDA) ve oleuropein aglikonunun izomeri (3.4-DHPEA-EA)dir.

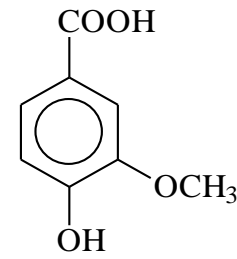
Zeytinyağında ilk tespit edilen fenolik asitlerden bazıları kafeik, vanilik, syringic, p-kumarik, protokateşik, sinapik ve p-hidroksibenzoik asittir. Ancak fenolik asitler sekoiridoit ve lignanlara göre daha düşük miktarlarda bulunmaktadır. Zeytinyağında bulunan başlıca fenolik asitlerin kimyasal yapıları Şekilde verilmiştir.



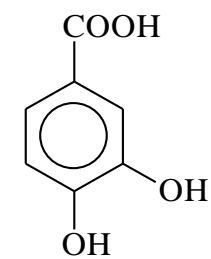
Benzoik asit



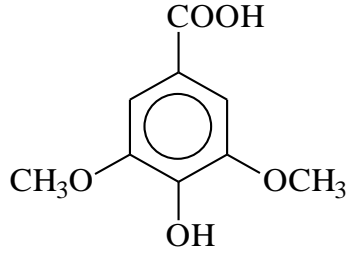
p-hidroksi-
benzoik asit



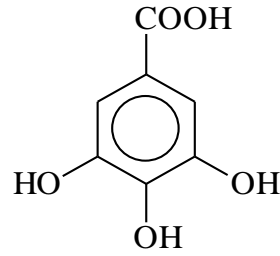
Vanillik asit



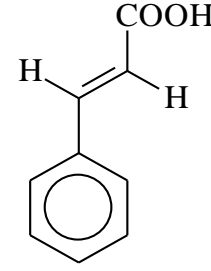
protokateşik
asit



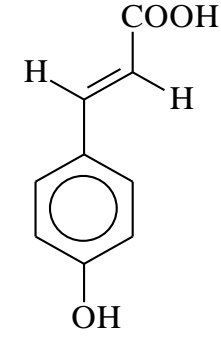
Syringic asit



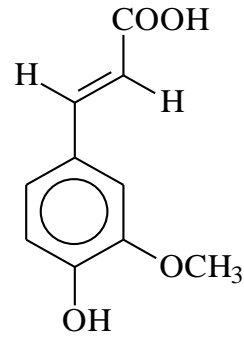
Gallik asit



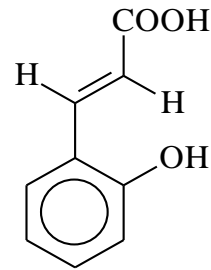
Sinnamik asit



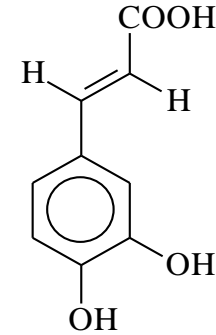
p-kumarik asit



Ferulik asit



o-kumarik asit

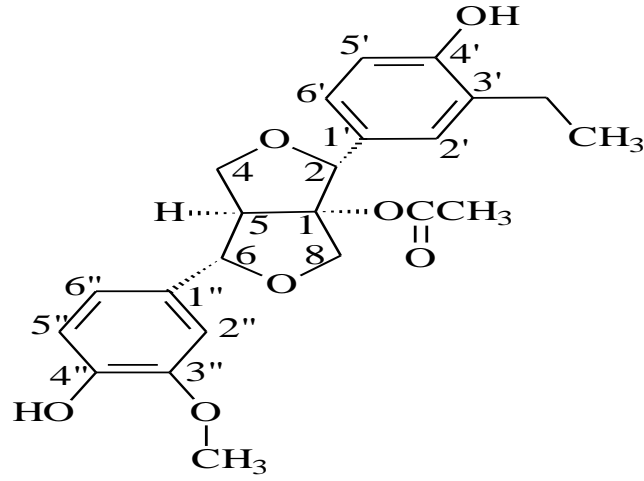


Kafeik asit

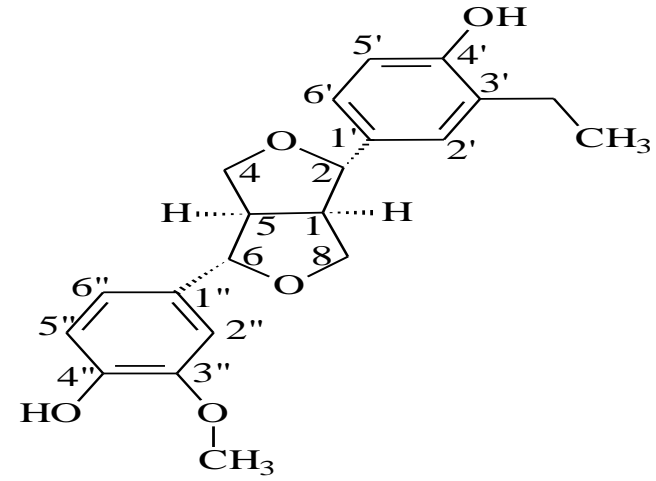
Zeytinyağında luteolin ve apigenin gibi flavonoidlerin bulunduğu belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada zeytin meyvesindeki luteolinin 20 µmol/kg'dan az olduğu ve geç hasat yapıldığı takdirde, bu miktarın daha da azaldığı saptanmıştır.

Zeytinyağında tespit edilen en son fenol grubu lignanlar olup, bunlardan yaygın olarak yer alan başlıcaları; (+)-1-asetoksinoresinol, (+)-1-pinoresinol ve (+)-1-hidroksipinoresinol'dür. İspanya'da üretilen Picual zeytin çeşidinin yağı çok düşük oranda 1-asetoksinoresinol içermekte ve bu parametre, Picual varyetelerinden elde edilen zeytinyağlarını Hojiblanca, Coricabra ve Arbequina varyetelerinden elde edilenlerden ayırmada kullanılmaktadır.

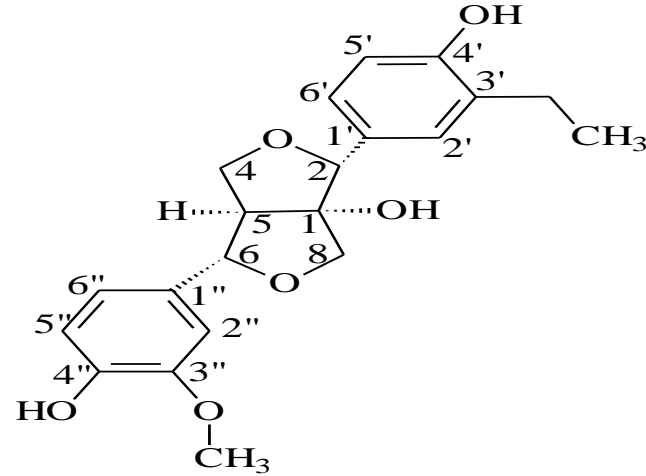
Zeytinyağının fenol içeriği ve bileşimini etkileyen diğer önemli bir faktör de işlem aşamalarıdır. Fenol içeriği ve bileşimini etkileyen en önemli işlem aşamaları; kırma ve yoğurma ile sıvı ve katı fazın ayrılmasıdır.



(+)-1-Asetoksinosin



(+)-1-pinoksinol



(+)-1-hidroksipinoksinol

Natürel zeytin yağlarında yer alan lignanların kimyasal yapıları.

Kırma süresince oleuropein, demetiloleuropein ve ligstrositin hidroliziyle 3,4-DHPEA-EDA, p-HPEA-EDA ve 3,4-DHPEA-EA gibi sekoiridoit aglikonlar oluşmaktadır. Bu olay, reaksiyonun endojen β -glikozidaz enzimi tarafından katalizlenmesiyle meydana gelmektedir. Kırma aşamasından önce ısı işlem uygulanan zeytinler ile ısı işlem uygulanmamış zeytinlerin, kırma işleminden sonra elde edilen ezme ve yağlarındaki fenol bileşimleri gösterilmektedir. Isı işlem ile endojen glikozidazlar inaktive edilmektedir.

Fakat bu uygulama ile zeytindeki oleuropein ve demetiloleuropeinin konsantrasyonlarında önemli bir değişim gerçekleşmemekle beraber, bunların aglikon türevleri de yağda bulunmamaktadır. Ayrıca yağlarda, oleuropein ve demetiloleuropein de bulunmamaktadır, çünkü söz konusu glikozidik bileşiklerin yağ fazında çözünürlüğü azdır.

Çizelge 4.7. Kırma öncesi uygulanan ısıtılma işleminin zeytin ve zeytinyağlarının fenolik bileşimi üzerine etkisi, (Servili ve Montedoro, 2002).

Fenolik Bileşikler	Zeytinler		Kırılmış zeytinler		Isıtılmış ve kırılmış zeytinler	
	Kontrol (mg/kg kuru)	Isıtılmış (mg/kg, kuru)	Ezme (mg/kg, kuru)	Yağ (mg/kg)	Ezme (mg/kg, kuru ağırlık)	Yağ (mg/kg)
3,4-HPEA	0.30 ± 0.08	0.46 ± 0.14	0.58 ± 0.07	0.76 ± 0.04	0.44 ± 0.02	0.15 ± 0.05
p-HPEA	0.11 ± 0.01	0.14 ± 0.04	0.24 ± 0.05	1.33 ± 0.10	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.05
Kafeik asit	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.86 ± 0.08	0.06 ± 0.01	0.12 ± 0.02
Demetiloleuropein	16.40 ± 0.40	9.15 ± 0.64	1.09 ± 0.15	İz	7.33 ± 0.60	İz
Verbaskozit	16.40 ± 0.40	17.05 ± 0.92	14.95 ± 0.92	İz	14.50 ± 0.38	İz
3,4-DHPEA-EDA	1.48 ± 0.21	1.90 ± 0.15	11.80 ± 0.71	535.15 ± 7.11	1.66 ± 0.25	İz
Oleuropein	10.70 ± 0.48	11.10 ± 0.85	2.02 ± 0.25	İz	11.15 ± 0.49	İz
3,4-DHPEA-EA	İz	İz	İz	178.85 ± 4.17	İz	İz

Kırma metodunun yağların toplam fenol içeriği üzerine de etkileri vardır. Çok sert metal kırıcıların kullanılması ile elde edilen yağların toplam fenol içeriği, taş kırıcıların kullanılması ile elde edilen yağların toplam fenol içeriğine kıyasla daha yüksek olmaktadır. Bu durum zeytin etinin tamamen kırılması ve farklı hücre sel dokulara bağlı fenolik maddelerin yüksek oranlarda salınmasıyla açıklanmaktadır. Diğer taraftan farklı kırıcılar kullanılması da, zeytinyağının içerdiği fenolik bileşiklerin konsantrasyonları üzerine etkili olmaktadır

Çizelge Coratina ve Oliarola çeşitlerinden çekiçli ve bıçaklı kırıcılar kullanılması suretiyle elde edilen zeytinyağlarının fenolik bileşiklerinin ortalama değerleri, (Servili vd., 2002).

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

Yine aynı konuda yapılan araştırma verilerine göre, aynı zeytin çeşitlerinin çekiçli ve bıçaklı olmak üzere farklı kırıcılarda hamur haline getirildikten sonra, üç fazlı santrifüj dekantör sisteminde işlendiğinde, farklı kırma sistemlerinin elde edilen yağların serbest yağ asitlik, peroksit değeri, UV bölgede spesifik absorpsiyon değeri ve toplam fenol içerikleri gibi nitelikleri yönünden, bir farklılık oluşmadığı saptanmıştır.

Çizelge Coratina ve Oliarola çeşitlerinden çekiçli ve bıçaklı kırıcılar kullanılması suretiyle elde edilen zeytinyağlarının bazı kalitatif özellikleri, (Servili vd. 2002). *Kolorimetrik olarak değerlendirilmiştir ve sonuçlar 3,4-dihidroksifeniletanol (3,4-DHPEA) cinsinden mg/kg olarak verilmiştir.

Özellikler	Coratina		Oliarola	
	Çekiçli kırıcı	Bıçaklı kırıcı	Çekiçli kırıcı	Bıçaklı kırıcı
Serbest asitlik %	0.49	0.47	0.52	0.48
Peroksit (meq/kg)	8.5	8.4	8.8	8.0
K ₂₃₂	1.935	1.953	2.397	2.304
K ₂₇₀	0.129	0.150	0.174	0.185
Toplam fenol*	328.5	383.0	174.7	186.7

Yoğurma işlemi, kırma işleminden sonra uygulanan ve zeytinyağının verimi yanında kalitesini de etkileyen önemli işlem aşamalarından birisidir. Yoğurma (malaksiyon) süresince 3,4-DHPEA-EDA ve 3,4-DHPEA-EA gibi sekoiridoit aglikonların ve fenolik alkollerin konsantrasyonu sıcaklığın ve sürenin artması ile birlikte hızlı bir şekilde azalmaktadır. Yağ ve su fazında hidrofilik fenollerin dağılımı, sadece yoğurma sırasında fenolik bileşiklerin birbirlerine dönüşümlerinin yanı sıra işleme aşamaları sırasında fenolik bileşiklerin oksidasyonuna yardımcı olan peroksidaz ve polifenoloksidaz gibi endojen oksidoredüktazların katalizlediği oksidasyon reaksiyonlarına da bağlıdır.

Oksijen konsantrasyonunun azaltılması sonucunda polifenoloksidaz ve peroksidaz enzimlerinin inhibe edilmesiyle, zeytin ezmesi ve zeytinyağındaki hidrofilik fenollerin konsantrasyonu artmıştır.

Çizelge Malaksiyon süresince ezmelerin oksijenli ve oksijensiz ortamda işlenmeleri ile elde edilen zeytinyağı ve zeytin ezmelerinin fenolik bileşimi, (Servili ve Montedoro 2002).

Oksijen ve Fenolik Bileşikler	Hava temaslı ortamda yoğurma		N ₂ temaslı ortamda yoğurma	
	Ezmede (mg/kg, K.M.)	Yağda (mg/kg)	Ezmede mg/kg, K.M.)	Yağda (mg/kg)
O ₂ (ppm)	6.9 ± 0.7	-	0.16 ± 0.07	0.16 ± 0.07
Fenolik bileşikler				
3,4-DHPEA	0.04 ± 0.01	0.7 ± 0.1	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01
p-HPEA	0.04 ± 0.01	1.2 ± 0.1	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
3,4-DHPEA-EDA	5.7 ± 0.3	317 ± 16	10.6 ± 0.5	10.6 ± 0.5
p-HPEA-EDA	-	25.8 ± 1.4	-	-
p-HPEA türevi	-	24.2 ± 0.8	-	-
3,4-DHPEA-EA	-	177 ± 8	-	-
Demetiloleuropein	0.30 ± 0.01	-	0.71 ± 0.04	0.71 ± 0.04
Verbaskozit	1.3 ± 0.1	-	2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.2
Oleuropein	0.75 ± 0.05	-	1.19 ± 0.03	1.19 ± 0.03
Luteolin-7-glikozit	0.13 ± 0.01	-	0.25 ± 0.01	0.25 ± 0.01
Rutin	0.11 ± 0.01	-	0.17 ± 0.01	0.17 ± 0.01

Leccino, Diritta ve Caroleo isimli üç İtalyan zeytin çeşidinin işlenmesinde yoğurma süresinin zeytinyağı kalitesi üzerine etkileri incelenmiş ve yoğurma süresinin uzamasına bağlı olarak, toplam fenol ve *o*-difenoller yanında, tirozol ve hidroksitirozol gibi serbest fenoller ile, tirozol-aglikon ve hidroksitirozol-aglikon gibi hidrolize fenollerin miktarlarında azalma belirlenmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada Leccino çeşidinin işlenmesi sırasında yoğurma süresinin fenol içeriği ve bileşimi üzerine etkileri incelenmiş ve yoğurma süresinin uzamasına koşut olarak, yağdaki fenol içeriğinin düştüğü saptanmıştır.

Yağın fenol içeriğinde oluşan bu azalma, zeytinyağının oksidasyonunu katalizleyen polifenoloksidaz (PPO), peroksidaz (POD) ve lipoksigenaz (LOX) enzimlerinin aktivite göstermesi ile açıklanmaktadır. Aynı konuda çalışan diğer bir grup araştırmacı ise, zeytinin kırılması aşamasında POD enziminin inaktif hale geldiğini, buna karşın aynı koşullarda oksidoredüktaz, PPO ve LOX enzimlerinin ise aktivite gösterebileceklerini belirtmektedirler.

Çizelge Leccino çeşidinden farklı yoğurma süreleri sonunda elde edilen zeytinyağı örneklerine ait fenolik madde içeriği ve bileşimi, (Ranalli vd. 2003).

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

Aynı çalışmada, yoğurma sıcaklığının zeytinyağı kalitesi üzerine etkileri de incelenmiş ve sıcaklık artışının bitkisel dokudan dışarıya salınan ve ortamdaki yağ fazında çözünen fenol miktarını artırdığı tespit edilmiştir. Ancak fenolik içeriğindeki bu artış, sıcaklık 25 °C'dan 30 °C'a yükseldiğinde gözlenmiştir. Sıcaklığın 30 °C'dan 35 °C'a yükselmesi halinde ise, fenolik madde miktarında artış görülmemiştir. Bu açıklamalara göre, yağlara geçen maksimum fenol içeriği, sıcaklığın 30 °C olması durumunda elde edilmektedir. Caroleo çeşidinin işlenmesinde yoğurma sıcaklığının fenol içeriği ve bileşimi üzerine olumlu etkisi, 30-35 °C'lar arasında belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Çizelge Caroleo çeşidinden farklı yoğurma sıcaklıklarında elde edilen zeytinyağlarının fenolik madde içeriği ve bileşimi, (Ranalli vd. 2001)

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

Zeytinden yağ elde etmede kullanılan perkolasyon, üç fazlı santrifüj ve presleme sistemlerinin zeytin yağının fenolik madde içeriği üzerine etkileri incelenmiş ve üç fazlı santrifüj sistemi ile elde edilen zeytin yağının toplam fenol içeriği (121 mg/kg, gallik asit cinsinden), presleme (158 mg/kg, gallik asit cinsinden) ve perkolasyon sistemlerine (157 mg/kg, gallik asit cinsinden) kıyasla oldukça düşük bulunmuştur. Bunun nedeni ise, üç fazlı santrifüj sisteminde su kullanılmasıdır ve su ile birlikte fenollerin bir kısmının uzaklaşmasıdır.

Diğer taraftan yapılan bir başka çalışmada da, iki ve üç fazlı santrifüj sistemlerinin zeytinyağının fenolik bileşimi üzerine etkileri incelenmiş ve iki fazlı sistemle elde edilen zeytinyağının indüksiyon süresi, toplam fenol içeriği ve fenolik bileşenlerin miktarları, üç fazlı santrifüj sistemi kullanarak elde edilen zeytinyağındakine kıyasla oldukça yüksek bulunmuştur.

Oliarola çeşidinden elde edilen zeytinyağında, oleuropein aglikon türevleri olan 3,4-DHPEA-EDA ve *p*-HPEA-EA iki fazlı santrifüj sistemi kullanıldığında oldukça yüksek miktarda iken, üç fazlı sistemde daha düşük miktarda bulunmaktadır. Buna karşın, *p*-HPEA ve türevleri (*p*-HPEA esteri ve *p*-HPEA-EDA) üç fazlı ekstraksiyon sisteminde bir miktar artış göstermiştir.

Çizelge İki ve üç fazlı santrifüj sistemlerinin zeytinyağının fenolik bileşimi üzerine etkileri, (De Stefano vd. 1999).

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

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

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

Steroller

Yağın saflık derecesi hakkında güvenilir bilgi veren, yağın sabunlaşmayan bileşikleri arasında en ağırlıklı bileşenleridir.

Kampesterol / Stigmasterol oranının bir kalite indeksi olduğu ifade edilmektedir.

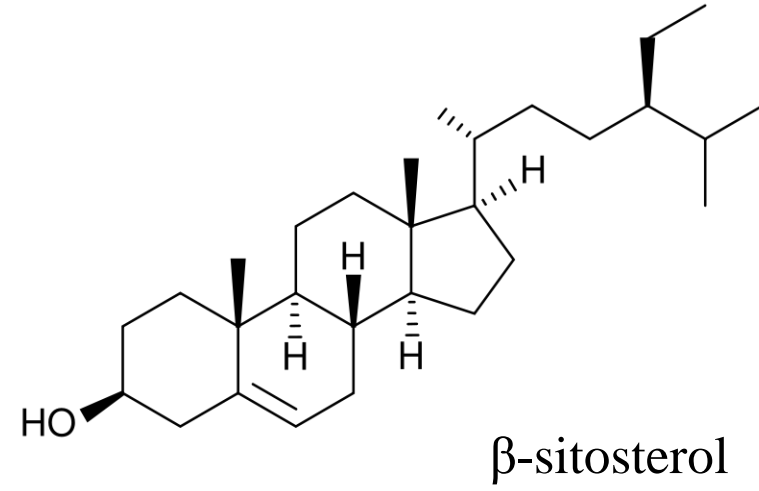
Zeytinyağı Sterolleri

4 α -desmetil steroller

4 α -metil steroller

4,4-dimetil steroller

triterpen dialkoller



4 α -desmetil steroller :

*β -sitosterol **

Δ -5-avenasterol

kampesterol

*Bu grubun
başlıca üyeleri*

Stigmasterol

Kolesterol

24-metilen-kolesterol

Δ -7-kampesterol

Δ -5,23-stigmastadienol

Δ -7-avenasterol

*Zeytinyağında iz
miktarında bulunan
steroller*

4 α -metil steroller

Yaygın sterollerin biyosentezinde ara ürünlerdir.

Obtusifoliol, gramisterol, sikloeukalenol, sitrostadienol en yaygın olanlarıdır.

4,4-dimetil steroller (triterpen alkoller) :

β -amirin

butirospermol

sikloartenol

24-metilen sikloartenol

Triterpen dialkoller

Zeytinyağındaki temel triterpen dialkoller; eritrodiol ve uvaoldür.

Eritrodiol ve uvaol miktarları zeytinyağında 10-200 ppm civarında iken, prina yağında 2800 ppm'e kadar çıkabilmektedir.

Sterollerin Önemi

Zeytinyağının saflığında sterollerin önemi:

Her değerli gıda ürününde olduğu gibi zeytinyağında da tağşiş önemli bir problemdir.

Tağşişin önlenmesi için birçok resmi kuruluş tarafından standartlar belirlenmiştir.

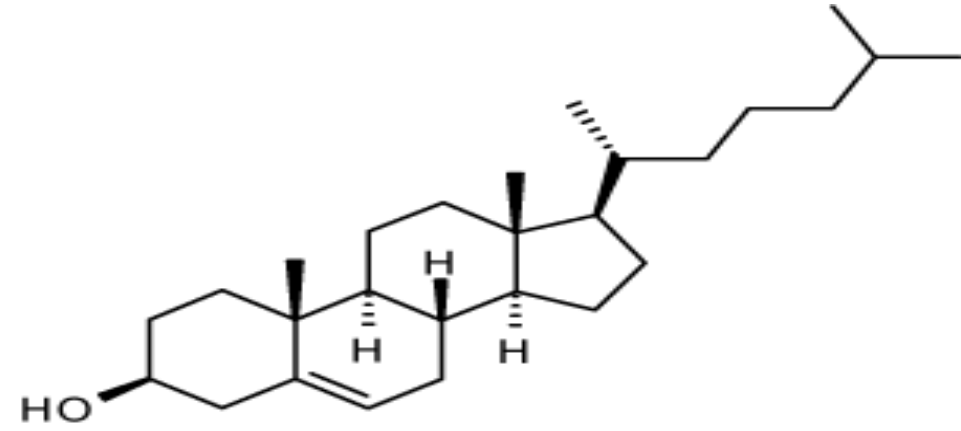
Bu standartlarda baz alınan bileşenlerden biri de sterollerdir.

Zeytinyağında toplam sterol içeriği en az 1000 mg/kg olmalıdır.

Zeytinyağları % 0.5 kolesterol, % 0.1 brassikasterol, % 4 kampesterol ve % 0.5'ten fazla Δ^7 -stigmastenol içeremez.

Gerçek zeytinyağlarında stigmasterol içeriği, kampesterol içeriğinden daha azdır.

Soya yağı ile yapılan tağşişler de stigmasterol ve kampesterol içeriğinden yararlanılarak belirlenebilir.



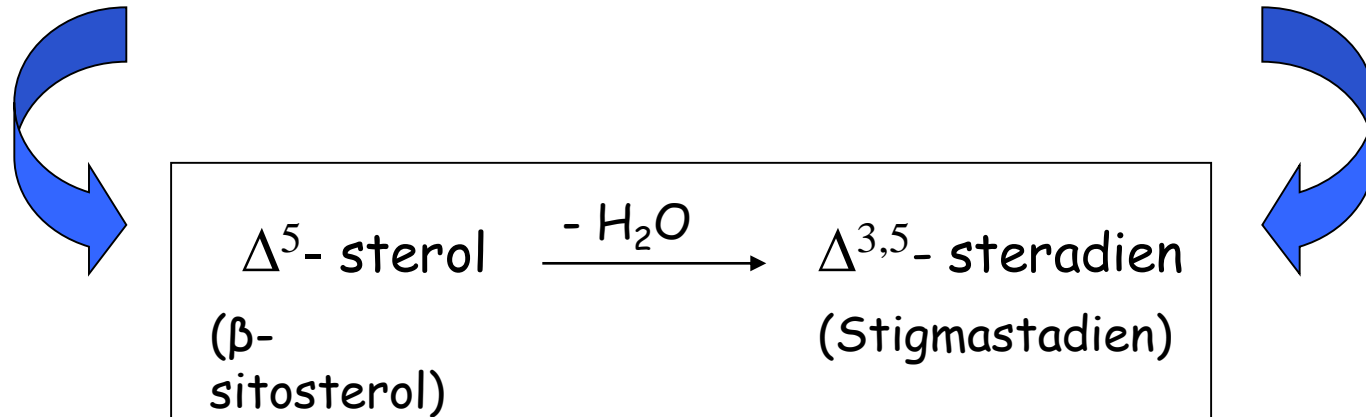
Kolesterol

Kolesterol, bitkisel yağlarda ancak iz miktarda bulunmaktadır.

Brassikasterol kolza (kanola) dan elde edilen yağlarda, eritrodiol ve uvaol ise prinadan ekstrakte edilen yağlarda fazla miktarda bulunmaktadır.

Steradienler, özellikle ağartma ve deodorizasyon gibi rafinasyon işlemleri sırasında sterol yapısından 1 molekül suyun ayrılmasıyla oluşurlar.

Zeytinyağında rafine yağ varlığının tespitinde, zeytinyağının tipik sterolü olan β -sitosterolden 1 mol su ayrılmasıyla oluşan stigmastadien oranına bakılır.



Sterol Kompozisyonu	Natürel					
	Ham	Sızma	Birinci	İkinci	Rafine	Riviera
Sterol Toplamındaki %'ler						
Kolesterol	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
Brassikasterol	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.1
Kampesterol	≤ 4.0	≤ 4.0	≤ 4.0	≤ 4.0	≤ 4.0	≤ 4.0
Stigmasterol	Yemelik zeytinyağlarındaki kampesterolden daha az					
Δ^7 -stigmastenol	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
Beta-sitosterol+ Δ^5 -avenasterol+ $\Delta^{5,23}$ -stigmastadienol+klerosterol+sitostanol+ $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93
Toplam sterol içeriği, (mg/kg en az)	-	1000	1000	1000	1000	1000
Eritrodiol ve Uvaol İçeriği (Toplam steroller içinde), (%)	≤ 4.5	≤ 4.5	≤ 4.5	≤ 4.5	≤ 4.5	≤ 4.5

Sterol Kompozisyonu	Ham Prina Yağı	Rafine Prina Yağı	Karma Prina Yağı
Sterol Toplamındaki %'ler			
Kolesterol	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
Brassikasterol	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.2
Kampesterol	≤ 4.0	≤ 4.0	≤ 4.0
Stigmasterol	Yemeklik zeytinyağlarındaki kampesterolden daha az		
Δ^7 -stigmastenol	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
Beta-sitosterol+ Δ^5 -avenasterol + $\Delta^{5,23}$ stigmastadienol+ kleroosterol+sitostanol+ $\Delta^{5,24}$ -stigmastadienol	≥ 93	≥ 93	≥ 93
Toplam sterol içeriği, (mg/kg en az)	2500	1800	1600
Eritrodiol ve Uvaol İçeriği (Toplam steroller içinde), (%)	>4.5	>4.5	>4.5

Zeytinyağı sterollerinin sağlık üzerine etkileri

Fitosteroller yeterli miktarda diyetle yer aldığında (2-3 g/gün), kolesterol emilimini düşürerek serum kolesterol konsantrasyonunu azaltıcı etki gösterirler.

Toplam kolesterol düzeyindeki azalma ortalama %10 iken, LDL-kolesterol için bu değer %15'tir.

Buna karşın serum HDL-kolesterol ya da trigliserit konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik meydana getirmezler.

Bitkisel steroller kolesterol düzeyini düşürürken, sterol esterleri de kalp krizi riskini azaltmaktadır.

β -sitosterol, yağların sindirimi sırasında karışımdaki kolesterolün bağırsaklardaki emilimini önlemektedir.

Sterol Bileşimi

Zeytin eşidi

Hasat zamanı

İşleme koşulları

Santrifüjle işlenen zeytinyağlarında kampesterol/stigmasterol oranı yüksek bulunmuştur.

Klasik presleme sisteminde, santrifüj sistemime göre daha yüksek oranlarda β -sitosterol ve stigmasterol değerleri elde edilmiştir.

İki fazlı ve üç fazlı santrifüj sistemlerinde ise sterol fraksiyonu açısından bir farklılık gözlenmemiştir.

Çizelge Farklı işleme yöntemleri ile hasat zamanının zeytinyağının sterol ve triterpen dialkol* içeriğine etkisi (%) (Koutsaftakis vd 1999)

	İşleme yöntemi			Hasat zamanı		
	Pres	İki-faz	Üç-faz	Kasım	Aralık	Ocak
Kolesterol	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
24-metilen kolesterol	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4
Kampesterol	4.2	4.3	4.3	4.5	4.2	4.0
Kampestanol	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4
Stigmasterol	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8
Kampesterol/stigmasterol	4.5	5.0	5.1	4.9	5.0	4.7
Klerosterol	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9
β-sitosterol	76.0	75.7	75.5	77.9	74.4	74.9
Sitostanol	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2
Δ ⁵ -avenasterol	15.2	15.3	15.5	12.5	16.6	16.8
Δ ⁵ -24-stigmastadienol	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
β-sitosterol (toplam)**	93.1	93.0	92.9	92.5	93.0	93.5
Δ ⁷ -stigmasterol	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3
Δ ⁷ -avenasterol	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3
Eritrodiol	1.4	1.5	1.4	1.4	1.2	1.7
Uvaol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1

* Toplam sterol içerisinde, %

** klerosterol+ β-sitosterol+sitostanol+ Δ⁵-avenasterol+ Δ⁵-24-stigmastadienol

Çizelge 4.14. Farklı işleme yöntemleri, hasat zamanı ve yoğurma sıcaklığının zeytinyağının sterol ve triterpen dialkol* içeriğine etkisi (%), (Koutsaftakis vd. 1999).								
Sterol ve diterpen dialkoller	İşleme Yöntemi			Hasat Zamanı			Yoğurma Sıcaklığı	
	Pres	İki faz	Üç faz	Kasım	Aralık	Ocak	30 °C	45 °C
Kolesterol	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
24-Metilen kolesterol	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
Kampesterol	4.2	4.3	4.3	4.5	4.2	4.0	4.2	4.2
Kampestenol	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
Stigmasterol	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9
Kampesterol/ Stigmasterol	4.5	5.0	5.1	4.9	5.0	4.7	5.0	4.8
Klerosterol	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9
β -Sitosterol	76.0	75.7	75.5	77.9	74.4	74.9	75.6	75.9
Sitostanol	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.3	0.3
Δ^5 -avenasterol	15.2	15.3	15.5	12.5	16.6	16.8	15.5	15.1
Δ^5 -24-stigmastadienol	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7
β -Sitosterol (toplam)**	93.1	93.0	92.9	92.5	93.0	93.5	93.0	92.9
Δ^7 -stigmasterol	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
Δ^7 -avenasterol	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4
Eritrodiol	1.4	1.5	1.4	1.4	1.2	1.7	1.5	1.4
Uvaol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0

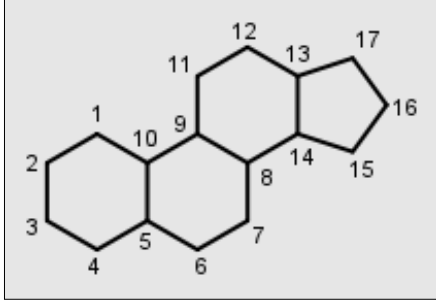
* ; Toplam sterol içerisinde, %; **; β -sitosterol (toplam): klerosterol+ β -sitosterol+sitostanol+ Δ^5 -avenasterol+ Δ^5 -24-stigmastadienol

Kokusuz ve tatsız bileşikler olan steroller, bu özelliklerinden dolayı yağ kalitesi üzerinde çok etkili değildirler.

Bitkisel yağlar kendine özgü sterol bileşimine sahiptir. Örneğin kanola yağı 100-1100 mg/kg düzeyinde brassikasterol, zeytinyağı ise 683-2610 mg/kg düzeyinde β -sitosterol ve 34-266 mg/kg arasında da Δ -5-avenasterol içermektedir.

Zeytinyağının sterol profili yağın saflık derecesini ve diğer bitkisel yağların varlığını tespit etmek için kullanılan önemli bir kriterdir.

STEROLLER



Steran Halkası

TAĞŞIŞ

4 grup sterol;

- ♣ **4 α -desmetil steroller (yaygın steroller)**
 β -sitosterol, Δ -5-avenasterol, kampesterol, stigmasterol, kolesterol, 24-metilen-kolesterol, Δ -7-kampesterol, Δ -5,23-stigmastadienol , Δ -7-avenasterol
- ♣ **4 α -metil steroller**
Obtusifoliol, gramisterol, sikloeukalenol, sitrostadienol
- ♣ **4,4-dimetil steroller**
 β -amirin, butyrospermol, sikloartenol, 24- metilen sikloartenol
- ♣ **Triterpen dialkoller**
Eritrodiol ve uvaol

STEROL

Sabunlaşmayan maddenin önemli kısmını oluşturan, zeytinyağın saflık ve kalite kriterini belirleyen bileşiklerdir.

Zeytinyağında 1000-2500 ppm aralığında sterol bulunur.

Sterol Kompozisyonu %

Cholesterol

Brassicasterol

24-Metilen Kolesterol

Campesterol

Campestanol

Stigmasterol

D7- Campesterol

D5.23-Stigmastadienol*

Clerosterol*

b-Sitosterol*

Sum b-Sitosterol

Sitostanol*

D5-Avenasterol*

D5.24- Stigmastadienol*

D7-Stigmastanol

D7-Avenasterol

Erythrodiol+Uvaol

BARNEA



Zeytinyağının sabunlaşmayan maddeler kısmını oluşturan bileşikler, toplam yağın % 0.5-1.5'i arasında değişmektedir. Sabunlaşmayan maddelerin en önemli kısmını steroller oluşturmaktadır. Çünkü bu bileşikler zeytinyağındaki sabunlaşmayan kısmın en ağırlıklı bileşeni olduğu gibi, yağın saflık derecesi hakkında da güvenilir bilgi vermektedir. Zeytinyağındaki steroller, 4 α -desmetil steroller, 4 α -metil steroller, 4,4-dimetil steroller ve triterpen dialkoller şeklinde, dört grup altında incelemek mümkündür:

4 α -desmetil steroller, steroller içinde en yaygın gruptur. Zeytinyağının başlıca sterolleri; β -sitosterol, Δ -5-avenasterol ve kampesteroldür. Bunların yanında düşük miktarlarda stigmasterol, kolesterol, 24-metilen-kolesterol, Δ -7-stigmastenol, Δ -5,23-stigmastadienol ve Δ -7-avenasterol bulunmaktadır. Zeytinyağı sterol toplamının % 75-90'ını β -sitosterol oluşturmaktadır. Δ -5-avenasterol ise % 5-20 arasında değişen değerler almaktadır. Kampesterol ve stigmasterol içerikleri ise sırasıyla % 1–4 ile % 0.5–2 aralığındadır. Bazı araştırmacılar daha yüksek değerler de elde etmişlerdir.

Nitekim yapılan bir çalışmada, İspanya'nın Cornicabra çeşidinden elde edilen zeytinyağında, kampesterol içeriğinin, resmi organizasyonlarca belirlenen % 4'lük sınır değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, gerçek zeytinyağlarında stigmasterolün yuzdesi her zaman kampesterolden daha duişuk çıkmaktadır. Diğer sterollerin oranları ise oldukça duişuktur.

Zeytinyağında steroller serbest veya yağ asitleri ile esterleşmiş formda bulunabilir. Sterollerin yaklaşık % 10–15’ i sterol esterleri olarak bulunmaktadır. Genel olarak zeytinyağlarının toplam sterol içeriklerinin 100–220 mg /100g (1000–2200 ppm) aralığında olduğu ifade edilmiştir. Solventle ekstrakte edilmiş yağlarda ise bu değerin üç katına kadar çıkabileceği belirtilmiştir. Ayrıca yüksek asitli zeytinyağlarında da toplam sterol içeriği yüksektir.

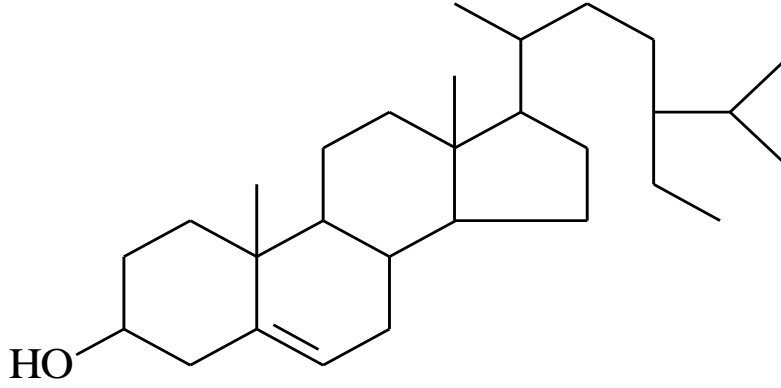
4 α -metil steroller, yaygın sterollerin biyosentezinde ara ürünlerdir. En yaygın olanları obtusifoliol, gramisterol, sikloeukalenol ve sitrostadienoldür.

4,4-dimetil steroller, (triterpen alkoller); Zeytinyağında bulunan başlıca 4,4-dimetil steroller, β -amirin, butyrospermol, sikloartenol ve 24-metilen sikloartenoldür. Yapılan çalışmalarda zeytinyağı ile pirina yağının triterpen alkol kompozisyonlarının özellikle 24-metilen sikloartenol içeriği bakımından farklı olduğu gözlenmiştir. Zeytin yağlarının triterpen alkol içeriklerinin 100-150 mg/100g aralığında olduğu ancak rafinasyon sırasında önemli oranda yapısal modifikasyonlara uğradıkları belirtilmiştir.

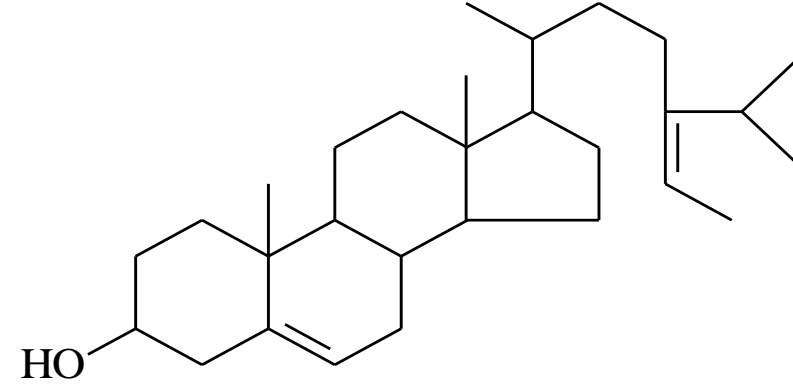
Diğer taraftan, 4,4'-dimetil sterollerin zeytinyağında fındık yağı varlığının belirlenmesinde bir indikatör olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir. Zeytinyağında 4-desmetil, 4-monometil ve 4,4'-dimetil sterol oranları sırasıyla % 51–47, % 9–11 ve % 32-40'tır. Fındık yağı için aynı oranlar ise, % 80–91, % 4–5 ve % 5-8'dir.

4,4-dimetil steroller; Zeytinyağındaki iki temel triterpen dialkol, eritrodiol ve uvaoldür. Eritrodiol ve uvaol miktarları zeytinyağında 1–20 mg/100g civarında iken, pirina yağında 280 mg/100 g a kadar çıkabilmektedir. Bu alkoller gaz kromatografisinde sterollerle birlikte tespit edilir ve zeytinyağlarında pirina yağı varlığının tespitinde önemli bir parametre olarak kullanılır. TGK'ne göre, zeytinyağı ve pirina yağında bulunması gereken eritrodiol ve uvaol toplamı, toplam steroller içerisinde % 4.5'den fazla olmamalıdır.

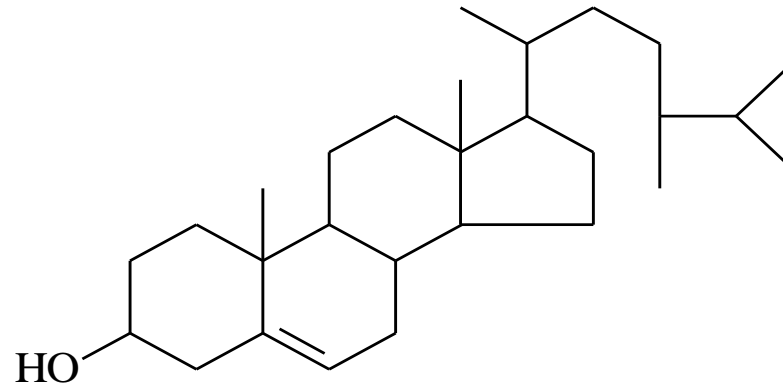
Şekil Zeytinyağında bulunan başlıca sterollerin kimyasal yapısı.



β -Sitosterol



Δ -5-avenasterol



Kampesterol

Zeytinyağının sterol bileşimi; zeytin çeşidi, hasat zamanı ve işlem koşulları gibi birçok faktörden etkilenmekte ve yağa işleme sırasında, sterol içeriği önemli oranda azalmaktadır. Nötralizasyon işlemi ile toplam sterolde % 15'lik bir kayıp meydana gelirken; bu işlem, renk açma ile birlikte uygulandığında bu kayıp % 25 civarına kadar yükselmektedir. Oluşan kayıplar daha çok serbest sterollerde meydana gelmekte ve bu nedenle rafine yağlardaki serbest sterollerin sterol esterlerine oranı değişmektedir.

Zeytinyağının sterol fraksiyonu, saflığın belirlenmesinde önemli bir araç olarak kullanılmaktadır ve kampesterol/stigmasterol oranının bir kalite indeksi olduğu ifade edilmiştir. Yapılan çalışmalarda, ekstraksiyon sistemi, hasat zamanı ve yoğurma sıcaklığının zeytinyağının sterol bileşimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Ekstraksiyon sisteminin sterol kompozisyonunu ve özellikle kampesterol, stigmasterol, β -sitosterol, Δ^5 -avenasterol ve Δ^7 -avenasterol içeriklerini önemli düzeylerde etkilediği belirtilmiştir. Kampesterol/stigmasterol oranı santrfüj ile işlenen zeytinyağlarında yüksek bulunmuştur. Buna karşın klasik presleme sisteminde, santrfüj sistemine göre daha yüksek oranlarda β -sitosterol ve stigmasterol değerleri elde edilmiştir. Ayrıca 2 fazlı ve 3 fazlı santrfüj sistemlerinde sterol fraksiyonu açısından bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Aynı araştırıcılar, meyvenin olgunlaşması sırasında kampesterol ve β -sitosterol miktarlarının azaldığını buna karşın, β -sitosterol toplamının (clerosterol + sitostanol + Δ^5 -avenasterol + Δ^5 -24-stigmastadienol) ve özellikle Δ^5 -avenasterol içeriklerinin önemli oranlarda arttıklarını ifade etmişlerdir. Ayrıca Aralık ayında yapılan hasatlarda kampesterol/stigmasterol oranının en yüksek seviyesine ulaştığı ve bu seviyenin optimum hasat zamanının bir göstergesi olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan, erken hasatta kampesterol içeriğinin %4.5 civarında olduğu ve bunun da izin verilen yasal üst limitin (%4.0) üzerinde olduğu ifade edilmiştir.

Yoğurma sırasında uygulanan sıcaklığın da özellikle stigmasterol ve Δ^5 -avenasterol içeriklerini etkilediği ve 45°C'deki yoğurma sırasında stigmasterol içeriğinin yüksek, Δ^5 -avenasterol içeriğinin ise düşük olduğu tespit edilmiştir. Kampesterol/stigmasterol oranı ise 30 °C sıcaklıktaki yoğurmada daha yüksek bulunmuş ve bu durum düşük derecelerde yapılan yoğurma işlemlerinde daha kaliteli yağ elde edileceği sonucunu doğurmuştur. Zeytinyağı işlemede önerilen GMP (*Good Manufacturing Practice*) uygulamalarına göre de, yoğurma sırasında ezmenin sıcaklığı 35 °C'yi geçmemelidir.

ALİFATİK HİDROKARBONLAR	Heptenal	2-Etil-5-hekzildihidrotiyofen
Hekzan	Oktan	2-Etil-5-metildihidrotiyofen
Oktan	Nonanal	2-Oktil-5-metiltiyofen
Nonan	trans-2-pental	ESTERLER
Isopentan	cis-3-hekzenal	Metilpentanoat
2-Metilpentan	trans-2-hekzenal	Metilhekzanoat
AROMATİK HİDROKARBONLAR	trans-2-heptenal	Metilheptanoat
Etilbenzen	trans-2-oktenal	Metiloktanoat
Naftalin	trans-2-nonenal	Metilbutil asetat
Etilnaftalin	trans-2-desenal	Metilpropil asetat
Dimetilnaftalin	trans-2-undesenal	2-Metilpropil-2-metilpropanoat
Asenaften	2,4-Hekzadienal	Metil salisilat
ALKOLLER	2,4-Heptadienal (iki izomerli)	Etil asetat
Metanol	2,4-Nonadienal	Etil butanoat
Etanol	2,4-Dekadienal (iki izomerli)	Etil benzoat
Isopropanol	Benzaldehit	Etil heptanoat
Isobutanol	KETONLAR	Etil oktanoat
3-Metilbutanol	Aseton	Etil nonanoat
2-Metilbutanol	3-Metilbutan-2-on	Etil dekanoat
Pentanol	Pentan-3-on	Etil fenilasetat
Hekzanol	Hekzan-2-on	Etil siklohekzanoat
Heptanol	Oktan-2-on	Hekzil asetat
Oktanol	Nonan-2-on	Cis-hekzen-3-enil asetat
Nonanol	2-Metil-2-hepten-6-on	Oktil asetat
trans-2-hekzenol	Asetofenon	TERPEN ALKOLLER
cis-3-hekzenol	ETERLER	1,8-sineol
2-Feniletanol	Metoksibenzen	Linalol
ALDEHİTLER	Dimetoksibenzen	α -Terpineol
Asetaldehit	FURAN TÜREVLERİ	Lavandulol
Bütanal	2-Propilfuran (iki izomerli)	
2-metilbutanal	2-Pentil-3-metilfuran	
3-metilbutanal	TİYOFEN TÜREVLERİ	
Propanal	2-Isoprofeniltiyofen	
Pentanal	2-Etil-5-hekziltiyofen	
Hekzanal	2,5-Dietiltiyofen	

Çizelge Lipoksigenaz yolu ile açığa çıkan bazı 6 C'lu bileşiklerin miktarı (ppm) üzerine dekantör tiplerinin etkisi, (Angerosa 1994).

Bileşenler	Dekantör tipi	
	İki fazlı	Üç fazlı
1-penten-3-on	0.2	0.1
1-penten-3-ol	0.5	0.3
cis-2-penten-1-ol	0.5	0.3
trans-2-hekzenal	21.1	17.0
trans-2-hekzen-1-ol	1.8	0.9
cis-3-hekzen-1-ol	0.6	0.4
cis-3-hekzenil asetat	1.1	0.7
hekzan-1-ol	0.8	0.5

Zeytinyağı üretimi yapılan ülkelerde, özellikle yerel tüketimde zeytinyağı süzülmeden muhafaza edilebilmektedir. Bu durumda, zeytinyağı ile birlikte zeytinden gelen bitkisel su, şekerler, proteinler ve enzimler de bu kitle içinde kalmakta ve zamanla zeytinyağının depolandığı kabın dip kısmında bir tortu katmanı oluşmaktadır. Uygun sıcaklık koşullarında tortu fermente olabilmekte ve tipik küflü tortu, kusura neden olan bileşiklerin artışına yardım etmektedir.

Mikroorganizmaların etkileri üzerine yapılan çalışmalar kısıtlı olmasına karşın, fazla miktarda bütiratların ve 2-etil bütiratların bulunması bütirik asit fermentasyonuna neden olan Clostridium cinsine ait mikroorganizmaların aktivite gösterdiği şüphelerini artırmaktadır. Yağların hava sızdırmayacak şekilde şişelerde ve özellikle de teneke kutularda uzun süre saklanması halinde, bu yağlarda salatalık kokusunu çağrıştıran bir değişim oluşmakta ve bu durum, yağda 2,6-nonadienalın oluşmasına bağlanmaktadır.

Hidrokarbonlar

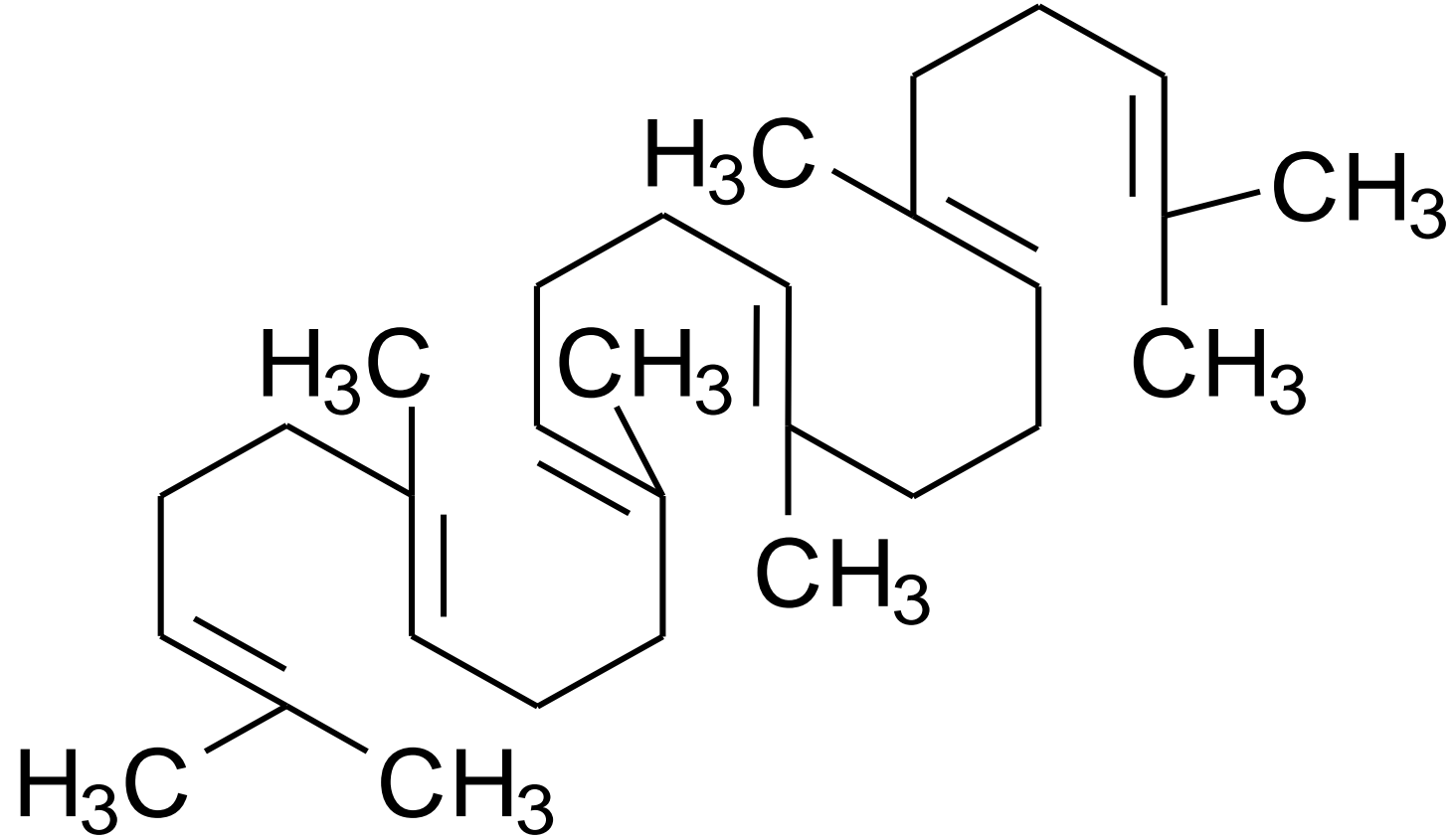
Biyokimyasal olarak, sterollerin başlangıç maddesi olduğu kabul edilen squalen zy'nın en önemli hidrokarbonudur.

Kolesterol, steroid hormonlar ve D vitamini sentezi için gereklidir.

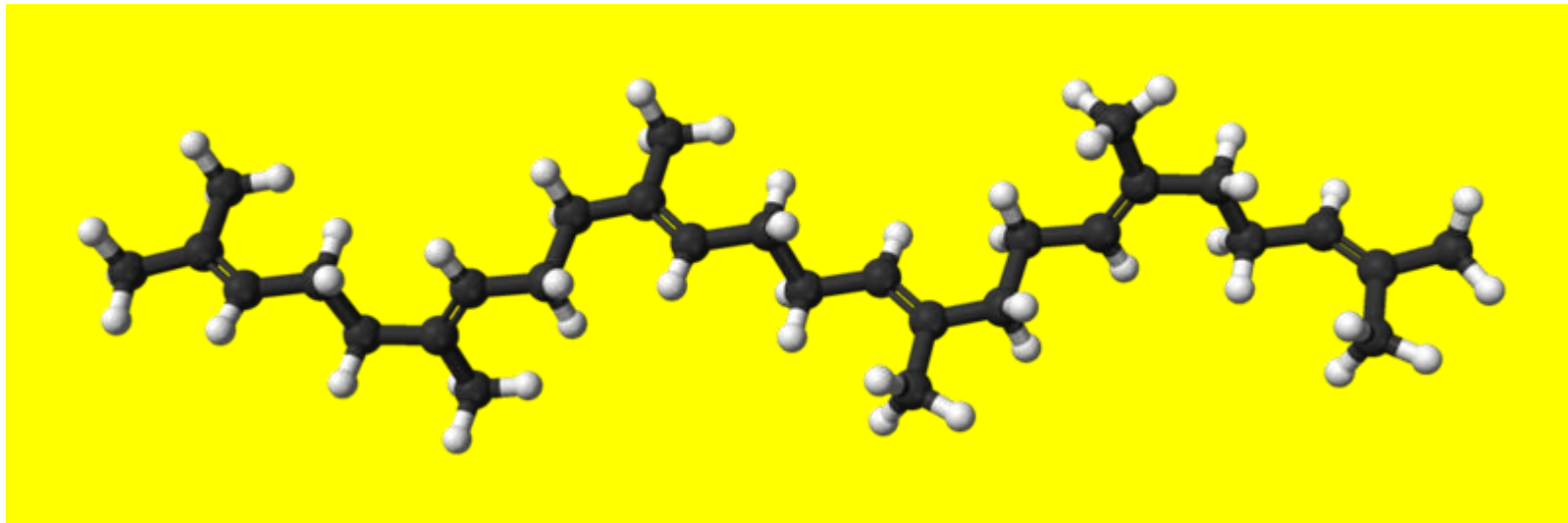
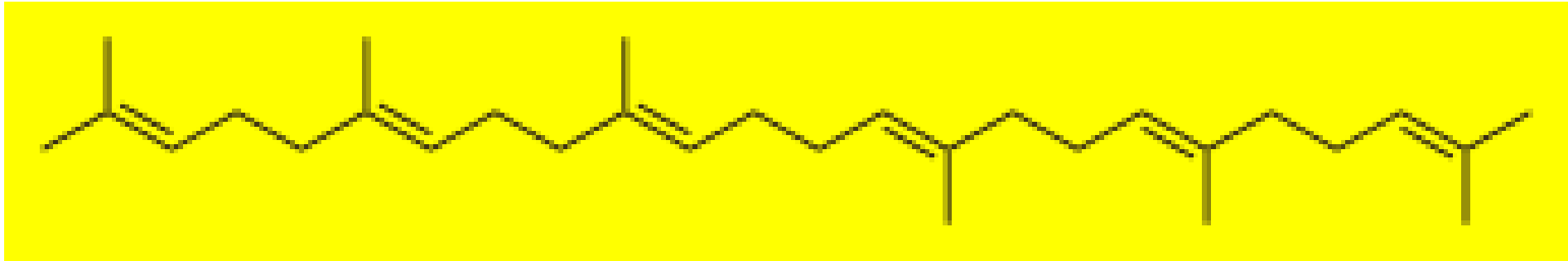
Hidrokarbonlar

Biyokimyasal olarak sterollerin başlangıç maddesi olduğu kabul edilen squalen, zeytinyağının en önemli hidrokarbonudur. Squalenin kimyasal yapısı, zeytinyağının sabunlaşmayan maddeleri içindeki oranı, % 40'ı aşmaktadır. Buna karşın zeytinyağındaki miktarı ise, 136–708 mg /100g aralığında değişirken, diğer yağlardaki miktarı oldukça düşüktür.

Şekil Squalenin kimyasal yapısı.



Squalen



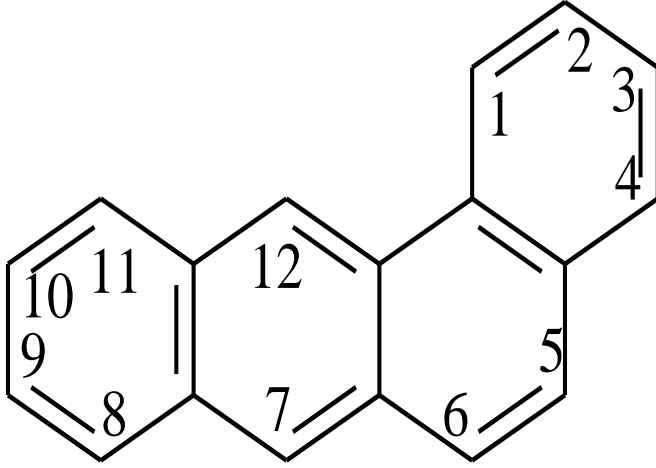
Squalen

Zeytinyağında (sızma zeytinyağında, 0.8-12 g/kg) yüksek miktarlarda bulunan hidrokarbon skualen; antioksidan ve hücre yenileyici özelliklere sahiptir. Skualen, hem kolesterol biyosentezinin ön maddesi olarak görev yapmakta hem de kolesterol metabolizmasının düzenlenmesine yardımcı olmaktadır. Ayrıca tümör gelişimini önleyerek ve cilt kanseri tehlikesini azaltarak, cilt üzerinde olumlu etkileri olduğu düşünülmektedir.

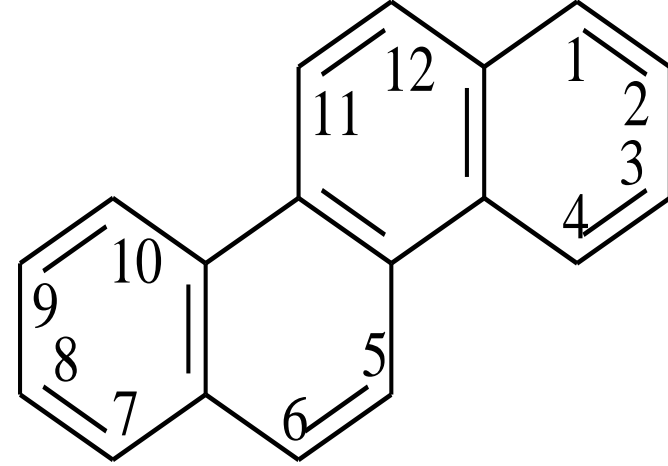
Squalen

Zeytinyağında baskın olarak bulunan squalen dışında, aralarında fenanthren, piren, fluoranthren, 1,2-benzanthrasen, krisen v.b. yer aldığı 14 adet polisiklik aromatik hidrokarbon bulunduğu ifade edilmiştir. Ayrıca hidrokarbon miktarının olgunlaşmamış zeytinlerde daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda zeytinyağlarındaki hidrokarbon, sterol ve triterpen alkol içeriklerinin yetiştirme yöresine (özellikle rakım) göre değiştiği de tespit edilmiştir.

Benzanthrasen ve krisenin kimyasal yapıları



Benzanthrasen



Krisen

Tokoferoller

Zeytinyağındaki tokoferollerin % 90'nı biyolojik açıdan en aktif formdaki alfa tokoferol (vitamin E) dir. Az miktarda beta tokoferol de taze naturel yağlarda bulunmaktadır.

Tokoferoller yağdaki çoklu doymamış yağ asitlerinin okside olmalarını önleyici etkiye sahiptirler. Bu sebeple yağların acılaşmasına ve vücutta zararlı etkiler yapabilen serbest radikaller ile peroksitlerin oluşmasına engel olmaktadır.

Canlılar arasında uzun ömre sahip türlerin daha fazla antioksidan maddeler ihtiva ettikleri tespit edilmiştir. Bünyede bulunan antioksidan madde oranına bağlı olarak hayat süresi de uzamaktadır.

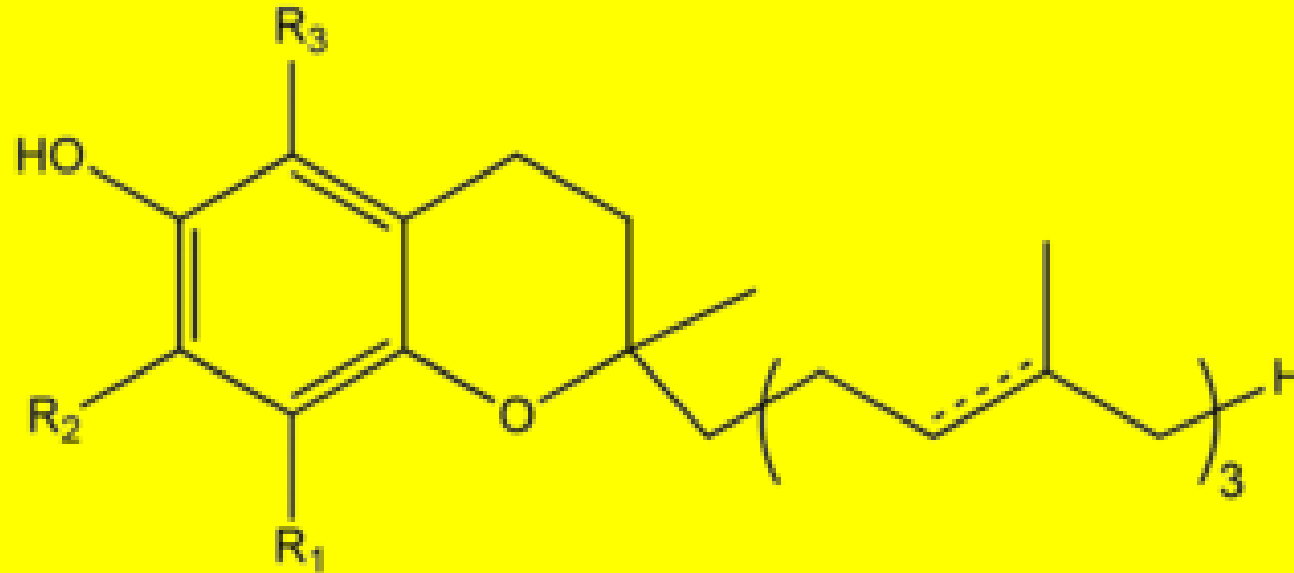
% 95 oranında α tokoferol (E vitamini)

% 5 oranında β ve γ tokoferol

erken hasat zeytinde tokoferol içeriği daha yüksek bulunmuştur.

E vitamini yağda çözünen ve vücudumuzu yaşlanmaya karşı koruyan kuvvetli bir antioksidandır. Günlük E vitamini gereksinimi kadınlar için 8 miligram, erkekler için 10 miligramdır. Bir yemek kaşığı zeytinyağı, ortalama 1.94 miligram E vitamini içerir. Bu miktar erkeklerde günlük E vitamini gereksiniminin %20'sini, kadınlarda ise %25'ini karşılamaktadır.

Tokoferoller



α -tocopherol, $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

α -tocotrienol, $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$

β -tocopherol, $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$

β -tocotrienol, $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$

γ -tocopherol, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ $R_3 = \text{H}$

γ -tocotrienol, $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ $R_3 = \text{H}$

δ -tocopherol, $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$

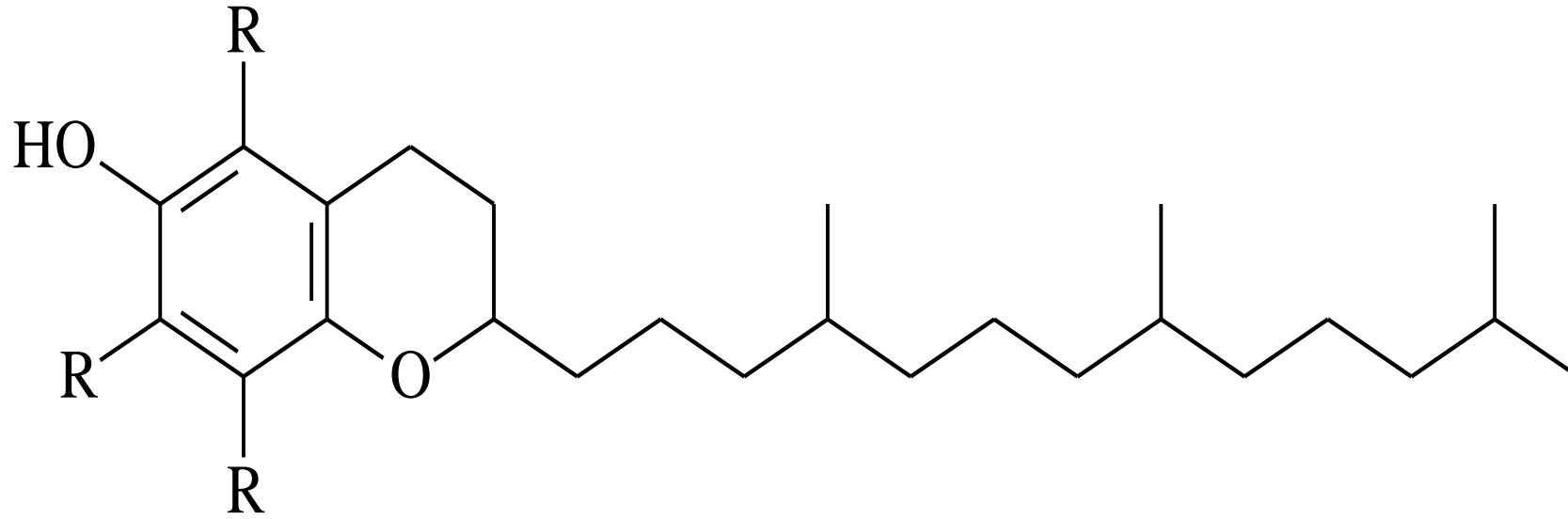
δ -tocotrienol, $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$

Tokoferoller gerek yağların stabilitesini arttırıcı etkileri, gerekse biyolojik işlevleri nedeniyle, yağların oldukça önemli bileşenleridir. Zeytinyağının besin olarak yararları yağ asidi bileşiminin yanında, doğal antioksidanları içermesinden kaynaklanmaktadır. Günümüzde uzmanlar, serbest radikal oluşumunun insan vücudunda hücre içi ve hücre dışı değişimlere neden olduğunu ve bu değişimlerin, zamanla yaşlanma, kronik hastalıklar ve kalp-damar hastalıklarına neden olduğu ifade etmektedir. Özellikle kalp-damar hastalıklarını önlemek ve sıklığını düşürmek yönünden, alınan diyetle mutlaka E vitamininin bulundurulmasına özen gösterilmesi gerektiği, yine uzmanlarca vurgulanmaktadır.

Kimyasal olarak tokol halkasında yer alan hidrojen atomları ile metil gruplarının, yer ve sayısına baēlı olarak, gerek biyolojik aktivite, gerekse antioksidatif etkinlik yönünden farklılık gösteren 7 çeşit tokoferolün varlığı belirlenmiştir. Tokoferollerin tüm izomerleri için esas olmak üzere genel bir açık formülü verilmiştir.

Zeytinyağlarının tokoferol içeriği 5–300 ppm arasındadır ve özellikle çeşide göre değişmektedir. İyi kalitedeki yağların 100–300 ppm arasında tokoferol içerdiği ifade edilmiştir. 5 ppm gibi çok düşük tokoferol içeren yağların ise, çoğunlukla yüksek oranda serbest asit içeren ticari yağlar olduğu belirtilmiştir.

Tokoferollerin kimyasal yapısı



R=H veya CH₃

Erken hasat edilen danelerden elde edilen zeytinyağlarının tokoferol içerikleri, daha yüksek bulunmuştur. Ancak tokoferol biyosentezinin hasattan sonra da devam ettiği ifade edilmiş ve yapılan çalışmalarda hasattan hemen sonra ekstrakte edilen yağların tokoferol içeriklerinin 10–15 gün bekletildikten sonra ekstrakte edilen yağların tokoferol içeriklerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ancak buna karşın bu süre içinde yağdaki fenolik bileşenlerin miktarı düşmektedir. Diğer taraftan rafinasyon ve özellikle koku giderme işlemi de, tokoferol içeriğini önemli ölçüde azaltmaktadır.

Zeytinyağındaki ağırlıkça baskın olan tokoferol çeşidi, α -tokoferol olup, içerdiği toplam tokoferolün % 95'ini oluşturmaktadır. Buna karşın kalan % 5' lik kısmı ise, β - ve γ -tokoferol oluşturmaktadır. Ayrıca zeytinyağındaki tokoferoller serbest formda olup, herhangi bir yağ asidi ile ester oluşturmamaktadır.

Yağ Alkolleri, Diterpen Alkoller ve Mumlar

Yağ alkolleri zeytinyağının önemli minör bileşenlerinden olup, bu bileşenlerin farklı zeytinyağı çeşitlerinin birbirinden ayrılmasında ve tanınmasında yararlı olabileceği belirtilmiştir. Zeytinyağlarında saptanan başlıca düz zincirli alkoller kapsamında, dekakosanol, tetrakosanol, hexakosanol ve oktakosanolü saymak mümkündür. Bunların yanında iz miktarlarda olsa da, trikosanol, pentakosanol ve heptakosanol gibi tek sayıda karbon atomu içeren alkollerin varlığı da saptanmıştır.

Bu alkollerin zeytinyağlarındaki miktarı genellikle 35 mg / 100g düzeyini geçmemektedir. Ancak çözünenle ekstrakte edilmiş zeytinyağlarında bu değerin 10 katına kadar çıkabileceği ve ayrıca kuru ve çok sıcak bölgelerden elde edilen zeytinyağlarında da, bu değerin yükselebileceği ifade edilmiştir.

Zeytinyağından elde edilen alkol fraksiyonunda, fitol yanında geranil ve geraniol olmak üzere iki adet diterpenik alkol bulunduğu belirtilmiştir. Bu arada fitolün klorofilden oluşabileceği ve yağdaki miktarının 120–180 ppm arasında değiştiği de ayrıca ifade edilmiştir.

Mumlar uzun zincir yapısına sahip doymuş ve doymamış yapıdaki yağ alkollerinin yine uzun zincirli yağ asidi esterleri olup, doğal olarak zeytinyağındaki miktarları, en çok 35mg/100g olacak şekilde çok düşüktür. Çözgenle ekstrakte edilen zeytinyağlarının mum içerikleri daha yüksektir. Bu özellikten faydalanılarak natürel zeytinyağları ile çözgen kullanılarak elde edilmiş pirina yağları birbirinden ayrılabilir. Temel mumlar $C_{36} - C_{46}$ karbondan oluşmuştur.

Mumlar basit monoesterlerdir. Moleküldeki asit ve alkol kısımlarının her ikisi de doymuş ve uzun karbon zincirleridir. Bazı bitkisel mumlar basit uzun zincirli hidrokarbonlardır (mesela balmumu). Kozmetiklerde, merhem ve diğer bazı ürünlerde kullanılırlar. Doğada kurak bölgelere de bitkinin buharlaşma yoluyla fazla su kaybını önlemek için yaprak ve saplarda kalın mum tabakaları bulunmaktadır. Yine doğada hacimce küçük fakat alanca geniş bir vücut yapısına sahip böceklerde koruyucu bir mum tabakası bulunmaktadır.

Mono ve Digliseritler

Zeytinyağında kısmi gliseritlerin bulunması trigliserit sentezinin tamamlanmaması veya trigliseritlerin hidrolizinden kaynaklanmaktadır. Zeytinyağında kısmi gliserit miktarının % 1-2.8 aralığında olabileceği ve bunun da az bir kısmının monogliseritlerden (% 0.25' den az) kaynaklanabileceği de belirtilmiştir. Depolama koşulları 1,2-diaçilgliserol/1,3-diaçilgliserol oranını değiştirmektedir. Yani preslenmiş zeytin yağında 1,2-diaçilgliserol fazla miktarda bulunurken, depolama sırasında bu form daha stabil form olan 1,3-diaçilgliserol formuna dönüşüm eğilimi göstermektedir. Böylece zeytinyağlarının depolama koşulları ve süreleri hakkında bilgi edinmek mümkün olmaktadır.

Renk Maddeleri

Zeytinyağının rengini veren klorofil, feofitin, karoten gibi renk bileşiklerinin miktarı; hasat, iklim, toprak ve zeytinin olgunluğu gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişir. Aroma maddeleri gibi renk bileşikleri de mide öz suyu salgısını arttırarak yağın sindirimini kolaylaştırırlar

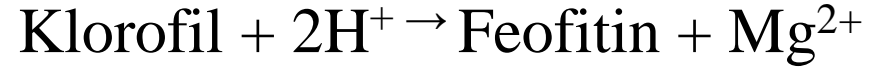
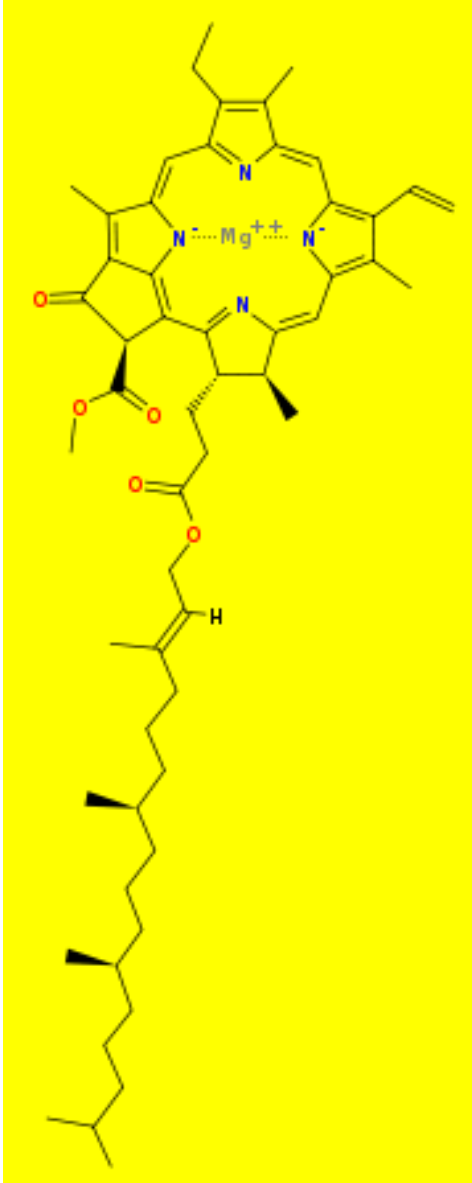
Pigmentler yağa verdikleri çeşitli renkler yanında, otooksidasyon ve fotooksidasyon reaksiyonlarını katalizlediklerinde yağ kalitesinde önemlidirler.

ZY'da temel olarak 2 grup doğal pigment vardır :

Karotenoidler (1-20 ppm)

Klorofiller ve feofitinler (1-20 ppm)

Klorofil

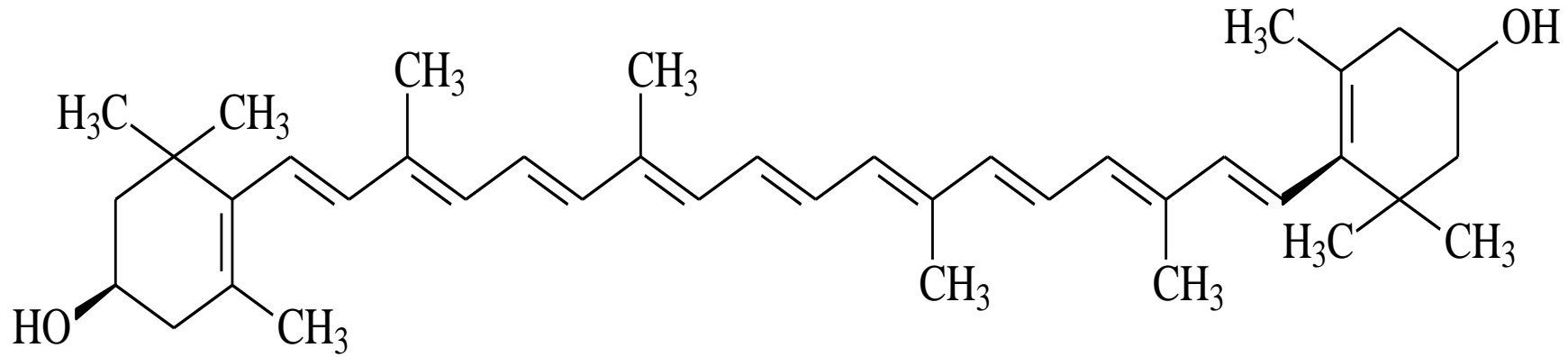


Siyah zeytinden elde edilmiş yağların hemen hepsinde tek pigment olarak Feofitin bulunmaktadır.

Sızma zeytinyağının rengi, çeşit ve meyvenin olgunluk derecesine bağlı olarak yeşilimsi-sarıdan, altın sarısı rengine kadar değişiklik göstermektedir. Ancak zeytinde doğal olarak bulunan pigmentlerin çeşit ve miktarı, zeytinyağı kalitesinde önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir. Çünkü yağdaki pigmentler yağa verdikleri renk yanında, otoksidasyon ve fotooksidasyon reaksiyonlarını katalizleyerek, önemli rol oynamaktadır. Zeytinyağlarında temel olarak, iki grup doğal pigment bulunmaktadır. Bunlardan birinci grupta klorofiller ve feofitinler yer alırken, ikinci grubu karotenoidler oluşturmaktadır.

***Karotenoidler:** Zeytinyağının başlıca karotenoidleri lutein, β -karoten, violaksantin ve neoksantindir. Santrifüj yöntemiyle elde edilen zeytinyağlarının karotenoid içerikleri, perkolasyon yöntemiyle elde edilenlere kıyasla daha yüksek olmaktadır.*

Luteinin kimyasal yapısı.



Zeytinyağlarının karotenoid yapısındaki renk maddeleri yönünden içerikleri, 1–20 ppm arasında değişmekte ve bunlar içinde en baskın olarak, açık formülü verilen Lutein bulunmaktadır. Bu bileşiklerin oranları hasadın sonlarına doğru artmakta ve zeytinyağının temel renk maddesi olmaktadır. Çünkü bu sürede klorofil derişimi azalmaktadır.

Klorofiller: Klorofil ve feofitinler zeytin yağının rengini veren bileşikler olup, miktarları 1-20 ppm arasındadır. Bu miktarın büyük çoğunluğunu da (%70–80) feofitinler oluşturmaktadır. Ayrıca siyah zeytinlerden elde edilmiş yağların hemen tümünde tek pigment olarak “feofitin a” bulunmaktadır. Feofitin aşağıda verilen tepkime eşitliğinde görüldüğü gibi, klorofil molekülünden magnezyumun ayrılması ve yerine iki atom hidrojenin katılması sonucu oluşmaktadır.



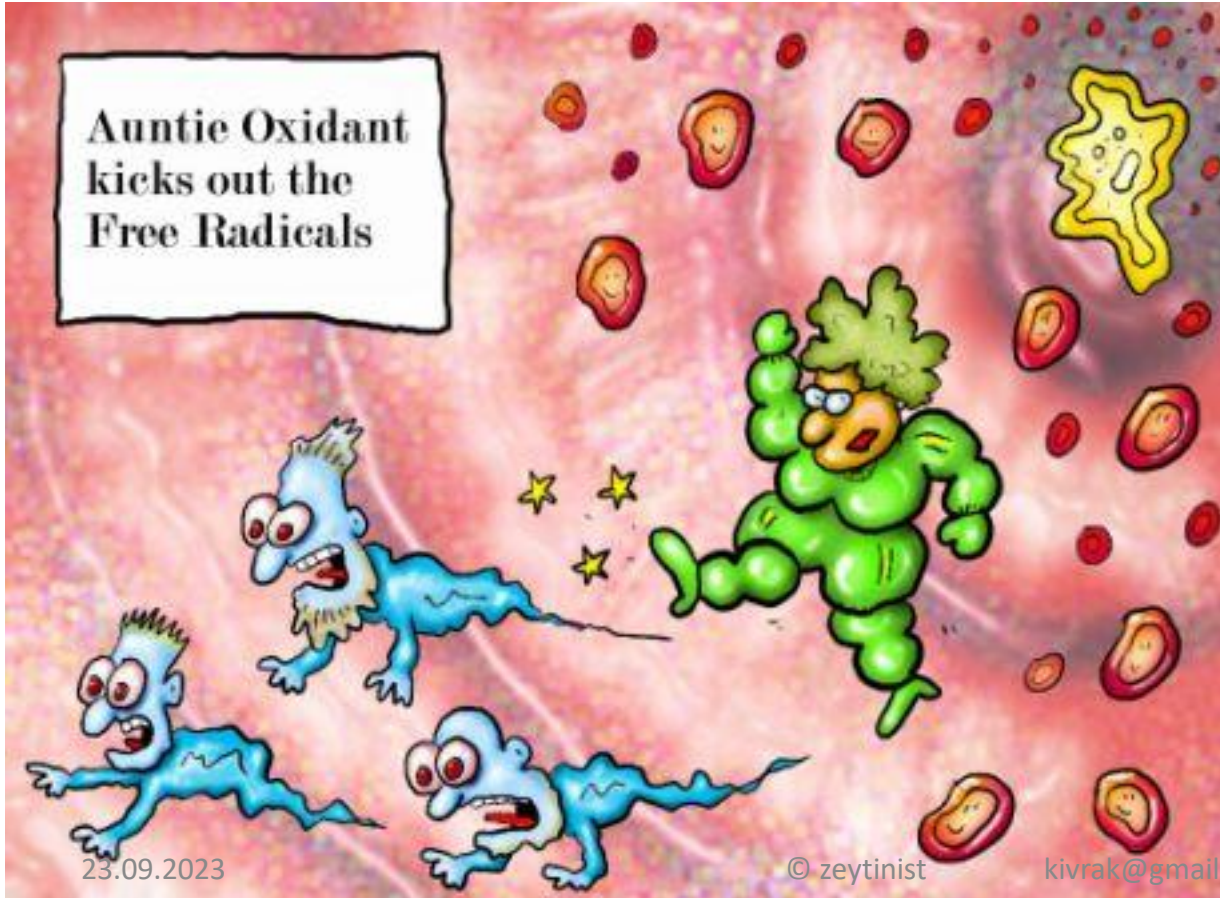
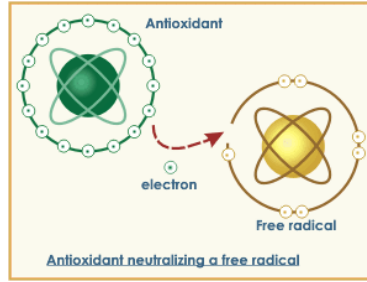
Zeytinyağının klorofil içeriği, özellikle kullanılan ekstraksiyon sistemine bağlıdır. Direk santrifüj yöntemi preslemeye göre yağa % 20–40 oranında daha fazla klorofil kazandırır. Zeytinin olgunluk düzeyi de klorofil içeriğini etkiler. Örneğin erken hasat zeytinlerden elde edilen yağların klorofil içerikleri daha yüksektir. Hasadın son evrelerini oluşturan Ocak-Şubat aylarına doğru ise, konsantrasyonları birkaç ppm'e kadar düşmekte ve ksantofiller (lutein) zeytinyağının hâkim pigmentini oluşturmaktadır.

Fosfolipitler

Taze zeytinyağları düşük miktarlarda fosfolipit içermekte ve bekletilmiş yağlarda bu miktar daha da düşmektedir. Zeytinyağlarında fosfotidil kolin, fosfotidil etanolamin, fosfotidil inositol ve fosfotidil serinin varlığı tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin yağ asitleri dağılımı ise trigliseritlere benzemektedir.

Serbest radikal nedir ?

Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftlenmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller, yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir. Radikallerde, ortaklanmamış elektron bir tek nokta ile gösterilir.



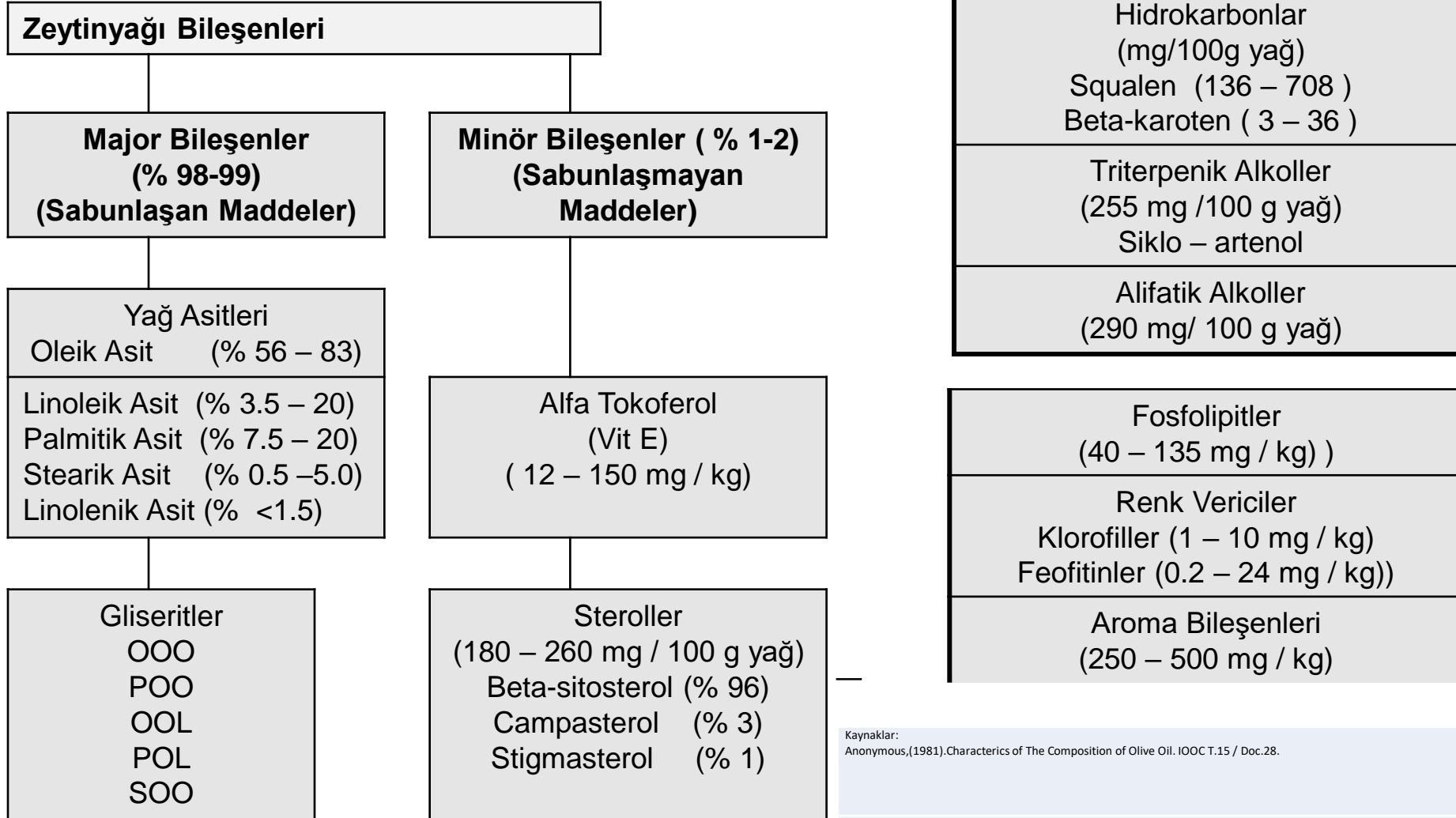
ZEYTİNYAĞININ MİNÖR BİLEŞENLERİ

Zeytinyağı doğal haliyle tüketelebilen bitkisel bir yağdır ve elde edilmesinde rafinasyon işlemleri uygulanmamasından dolayı zeytinden geçen birçok yararlı bileşen yağın bünyesinde kalmaktadır.

Zeytinyağında az oranda bulunan bu minör bileşenler büyük önem taşımaktadır. Bu bileşenler, sağlık üzerine olumlu etkiler göstermekte, yağın oksidasyon stabilitesine önemli katkıda bulunmakta ve aroma üzerine katkılar sağlamaktadır.

Zeytinyağındaki minör bileşenlerin çeşit ve miktarı yağın kalitesi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu bileşenlerin miktarı; çeşit, iklim, bakım, hasat, depolama ve işleme gibi çeşitli faktörlere göre değişmektedir.

Zeytinyağının Bileşimi



Kaynaklar:

Anonymous,(1981).Characterics of The Composition of Olive Oil. IOOC T.15 / Doc.28.

Kiritsakis ve Min, (1989). Flavor Chemistry of Olive Oil. İçinde:Flavor Chemistry of Lipids Foods. Bölüm 11:196-221sayfalar. AOCS, Champaign IL, USA.

Tokoferoller

Bitkisel yağların oksidatif bozulmalardan korunmak için geliştirdikleri savunma mekanizmalarından biri antioksidatif etkili tokoferollerdir.

Zeytinyağlarında tokoferol içeriği günümüzde ortalama 100 mg/kg olarak bulunmaktadır. Zeytinyağı tokoferollerinin yaklaşık %90'ını α -tokoferol oluşturmaktadır.

α -tokoferol antioksidan etkisi nedeniyle hem insan sağlığı açısından hem de yağın oksidatif stabilitesi açısından ön plana çıkmaktadır.

80'li yıllardan beri E vitamini ile kardiyovasküler hastalıklar arasındaki ilişkiyi açıklamaya yönelik yüksek dozlu çalışmalarda en az 2 yıl yapılan uygulamalarda kardiyovasküler hastalıklarda %31'den %65'e kadar değişen oranlarda düşüş olduğu belirlenmiştir.

Denek hayvanları ile yapılan birçok çalışmada E vitamininin aynı zamanda kanser üzerine de son derece etkili olduğu gösterilmiş olup, insan üzerinde de bilhassa akciğer, beyin ve prostat kanseri riskini düşürücü etkisi gösterilmiştir.

Steroller

Steroller, zeytinyağı kalitesiyle bağlantıları ve saflık kıstaslarından biri olmaları nedeniyle zeytinyağının önemli bir bileşenidir.

Zeytinyağında Natürel zeytinyağlarının toplam sterol içeriği genel olarak 1000 mg/kg ile 2000 mg/kg arasında değişmektedir. Ancak çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle elde edilen yağlarda bu değerlerin 3 katına kadar çıkılabildiği, asitliği yükselmiş yağlarda da toplam sterol içeriğinin artış gösterdiği belirtilmektedir.

Steroller hücre membranının yapı maddelerinden olup hayvansal ve bitkisel organizmalar tarafından sentezlenmektedir. Yeni bir çalışma günlük olarak 2 gramlık bitkisel sterol alımının, kandaki LDL derişimini %9 ila %14 oranında düşürdüğünü göstermiştir. Bitkisel sterollerin ve bilhassa β -sitosterolün antikanserojen etkisiyle ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Araştırmacılar prostat kanser hücrelerinin β -sitosterol'ün etkisiyle gelişimlerinin %24 oranında azaldığını gözlemlemişlerdir. İnsanda kanser ve fitosteroller arasındaki bağlantıyı gösteren az sayıda çalışmada fitosterollerin kanser üzerine olumlu etkiler gösterdiği belirlenmiştir. Fitosterollerin ve özellikle β -sitosterolün prostat, kalın bağırsak, göğüs ve mide kanserlerine karşı antikanserojen etki gösterebileceği belirtilmektedir.

Fenolik Bileşenler

Zeytin meyvesinde bulunan fenolik bileşenlerin çoğu suda çözünebilir niteliktedir. Zeytinin yağa işlenmesiyle birlikte bu bileşenlerin bir kısmı yağa geçmektedir. Zeytin meyvesinde ana fenolik bileşen oleuropein, zeytinyağında ise hidroksitirozoldür.

Toplam fenol miktarı çeşitli çalışmalar dikkate alındığında natürel zeytinyağlarında 232 mg/kg ile 800 mg/kg gibi geniş bir aralıkta değiştiği gözlenmektedir. Natürel zeytinyağları vanilik asit, gallik asit, kumarik asit, kafeik asit, tirosol ve hidroksitirozol gibi basit fenolik bileşenlerin toplamı ortalama 42 mg/kg, rafine zeytinyağları ise 4.7 mg/kg içermektedir.

Zeytinyağının duyusal nitelikleri ve oksidatif stabilitesi üzerine etkili olan fenolik bileşenler, antioksidatif etkileri nedeniyle vücutta serbest radikallerden kaynaklanacak zararlı etkileri bertaraf etme niteliğine sahiptirler. Fenolik maddelerin kanser hücreleri üzerine önleyici etkisi olduğu, LDL kolesterole olan etkisi nedeniyle bunun yüksekliğine bağlı kalp, damar hastalıkları riskini azalttığı belirtilmiştir.

Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, gıdalarda bulunan ve insan sağlığı üzerine olumlu etkileri kanıtlanmış bileşiklerdir. Zeytin meyvesi bu bileşiklerce çok zengindir. Bu bileşikler, yağ elde etme işlemi sırasında yağa geçerek yağı oksidasyona karşı korur ve zeytinyağının lezzet özelliğini sağlarlar. Sağlığımız için zeytinyağında önemli miktarda bulunan bu bileşikler, zeytinin acı lezzetini verir.

Naturel sızma yağıdaki miktarı, rafine edilmiş yağı göre 10 kat fazladır. Bu bileşikler insan sağlığı için zararlı olan oksidasyon ürünlerinin oluşmasını önlerler. Zeytinyağının fenolik bileşiklerinin içeriği ve bileşimi zeytin ağacının yetiştiği bölgeye, hasat zamanına ve yağın elde edilme tekniklerine bağlı olarak değişiklik gösterir.

Hidrokarbonlar

Skualen, zeytinyağının en önemli hidrokarbonudur. Zeytinyağında bulunan hidrokarbonların %90'ından fazlasını skualen oluşturmaktadır.

Zeytinyağındaki miktarı 40 mg/kg ile 45 mg/kg arasında değişmektedir. Rafinasyon işlemi uygulanmış zeytinyağlarında bu oran % 25 oranına kadar azalmaktadır.

Zeytinyağında skualen miktarı diğer bitkisel yağlara kıyasla yüksek olup, bu özellik zeytinyağında tağşiş yapıp yapılmadığı hususunda çok önemli bilgi sunmaktadır.

Skualen, deri, kolon ve akciğer kanserlerine karşı etkili olmakla beraber meme ve prostat kanserlerine karşı koruyucu etkisi bulunduğu belirtilmektedir.

Zeytinyağlarında skulenden başka polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)'da mevcut olup, bunlardan en önemlisi, önemli derecede mutajenik ve kanserojenik olması nedeniyle benzo (a) pirendir. Türkiye'de zeytinyağlarında benzo (a) piren 10 ppb lik konsantrasyonla yasal olarak sınırlandırılmıştır.

Mono ve Digliseritler

Trigliserit sentezinin tamamlanmadığının ve/veya hidrolitik reaksiyonların gerçekleşmesinin bir göstergesi olarak zeytinyağlarında mono ve digliseritler bulunabilmektedir.

1,2 digliseritler ve bunların izomeri olan 1,3 digliseritler Sayesinde zeytinyağının depolanma koşulları ile ilgili çok önemli bilgiler edinilmektedir. 1,2-/1,3- digliserit oranı yeni üretilmiş kaliteli zeytinyağlarında 1.0'dan yüksek beklenmektedir.

Fosfolipitler

Zeytinyağında 20 mg/kg ile 156 mg/kg arasında fosfolipit bulunduğu belirtilmektedir.

Rafinasyon işlemine tabi tutulmamış hayvansal ve bitkisel yağlarda rafine olanlara göre daha fazla bulunmaktadır.

Taze zeytinyağlarında düşük miktarda bulunan fosfolipidlerin miktarı, zeytinyağının bekletilmesiyle daha da düşmektedir.

Lipidlerin fosforik asit esterleri olup hücre protoplazmasında ve hücre zarlarının yapısında yer almaktadırlar.

Fosfolipidler yapısal olarak yağlara benzeyen organik bileşiklerdir. Hücre zarınının %40'ını oluşturan bu bileşikler polar olmayan ve uzun bir karbon zincirinden oluşan kuyruk kısmı ile fosfatın yer aldığı polar bir baş kısmından oluşmaktadır. Bunlara örnek olarak sefalin ve lesitinler verilebilir. Bu iki fosfolipid özellikle beyin ve sinir hücrelerinde bulunmaktadır.

Renk Maddeleri (Pigmentler)

Yeşilden sarının değişik tonlarına kadar değişim gösteren renk, natürel zeytinyağlarında önemli bir kalite parametresidir. Zeytinyağlarının renk farklılığı üzerine bilhassa zeytinin olgunluk derecesi ve çeşit etkili faktörler olmakla beraber, fotooksidasyon ve otooksidasyon ayrıca önem arz etmektedir.

Klorofiller ve feofitinler ile karetenoitler zeytinyağının en önemli renk pigmenti grubudurlar. Santrifüj yöntemiyle üretilen zeytinyağlarının kareotenoit grubu pigmentleri perkolarasyon yöntemiyle elde edilenlerden daha yüksektir. Klorofil grubu renk pigmentlerinin konsantrasyonunun hasat döneminin sonlarına doğru azalması nedeniyle, karetenoit grubu pigmentlerin konsantrasyonu artmakta ve bunlar zeytinyağının temel renk maddesi haline gelmektedir.

Zeytinyağlarında karetenoit miktarları 1-20 ppb arasında değişim göstermektedir.

Doğrudan santrifüj yöntemi, pres yöntemine göre yağa %20-40 oranında daha fazla klorofil geçirmektedir.

Karetenoitler antioksidan etkili bileşenlerdir.

Zeytinyağının aroma bileşenleri içinde hekzenal, nonanal, 1-hekzenol, 3-hekzenal, 2-nonanal gibi bileşenlerle yapılan antimikrobiyal çalışmalarında, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus muntans*, *Escherichia coli*, *Candidia albicans* ve *Aspergillus niger* üzerine çoğunun antimikrobiyal etki gösterdiği bildirilmiştir.

Zeytinyağının tadı ve kokusu en önemli duyusal özellikleridir. Aroma bileşikleri zeytin meyvesinde bir seri enzimatik reaksiyon sonucunda sentezlenir. Kaliteli yağ örneklerinde meyvemsi lezzeti veren trans-2- heksenal aroma maddesi yüksek miktarda saptanmıştır. Aroma bileşikleri duyusal etkilerinin yanısıra mide özsuynunun bileşiminde yarattıkları etki ile yağın sindirimini kolaylaştırır.

Polifenoller

Polifenoller suda çözüdür halde veya organellerde selüloza bağı olarak bulunur. Polifenoller bitki hücrelerinde fotosentez sonucu endoplazmik retikulumda sentezlenmektedir. Suda çözünen fenoller hücre kofülünde, suda çözünmeyenler ise, hücre membranlarına bağı fenollerden oluşmaktadır. Bitkilerin ikincil meabolizması sonucu sentezlenen, bir ve daha fazla polimerize fenollerde ve fenol halkasına bağı hidroksil (-OH) ve diğıer fonksiyonel gruplardan oluşun, bitkiyi dış etkenlere karşı koruyan bileşiklerdir.

Polifenoller 6 temel gruba ve alt gruplara ayrılarak incelenmektedir.

1 – fenolik asitler ve alkoller

2 – flavonoidler

3 – lignan bileşikleri

4 – koumarinler

5 – tanenler

6 - stilbenler

gallik asit,
p-hidroksi-benzoik asit,
vanilik asit,
ferulik asit,
kaffeik asit, tyrosol,
hydroxytyrosol,
homovanilly alkol

Flavoidler

- a –) flavonlar (luteonin, apigenin, tangeritin)
- b -) flavaonlar (quercetin, kaemferol, myricetin, isorhamnetin, pachypodol)
- c -) flavanonlar (hesperetin, naringenin, eriodictyol)
- d -) flavan-3-ol bileşikleri (catechins ve epicatechins)
- e -) isoflavonlar (geniştin, daidzein, glycitein)
- f -) anthocyanidin bileşikleri (cyanidin, delphinidin, malvidin, pelargonidin, peonidin, petunidin)

Lignan bileşikleri

Secoisolaricresinol,

matairesinol,

sesamin,

pineresinol

Koumarinler

coumarin

warfarin

Tanenler

tanik asit

epigallocatechin gallate (EGCG)

epicatechin gallate (ECG)

Stilbenler

resveratrol

pterostilben

Polifenollerin sağlık etkileri

antioksidan etkileri

antiinflamator etkileri

kalp damar hastaliklarini onleyen polifenoller

kanserden korunmaya etkileri

kardiometabolik hastaliklar riski

bagisiklik sistemine etkileri

metabolik hastaliklara etkileri

kok hucre besini

Oleocanthal (oleokantel)

Natürel sızma zeytinyağında bulunan oleokantelin kanser hücrelerini öldürebildiği 23 Ocak 2015 tarihinde bilimsel olarak ispatlanarak Moleküler ve Hücresel Onkoloji dergisinde yayınlandı. Araştırmacılar Beslenme Uzmanı Paul Breslin (Rutgers Üniversitesi), Biyolog David Foster (Hunter Koleji ve Kimyager Onica LeGendre (Hunter Koleji) tarafından yürütülen laboratuvar çalışmasında, oleocanthal adı verilen bu maddenin kanserli hücrenin bir parçasının kopmasına ve böylece enzimlerin salınmasına ve sağlıklı hücrelere zarar vermeden hücre ölümüne sebep olduğu keşfedildi.

Bu şekilde kanser hücreleri kend enzimleri tarafından öldürülüyor. Oleocanthalin birçok iltihaplanma türüyle bağlantılı olarak ortaya çıkan süreçlere, Alzheimer hastalığına ve kanser oluşumuna ve büyümesine müdahale ettiği gözlenmiştir. Araştırmacılar oleocanthalin kanser hücrelerinin bozulmasına ve çok çabuk ölmesine neden olduğunu keşfettiler. Apoptosis olarak bilinen programlı hücre ölümünde söz konusu olan 16 ila 24 saat yerine sadece 30 dakikadır.

SONUÇ

Zeytinyağını diğer bitkisel yağlardan ayıran en önemli iki özelliği; meyveden elde edilmesi ve hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmaksızın tamamen fiziksel işlemlerle mekanik olarak elde edilip, doğal haliyle tüketilebilir niteliklere sahip olmasıdır. Bu nedenle minör bileşenler bakımından diğer bitkisel yağlara göre genel olarak daha zengindir.

Zeytinyağının minör bileşenlerini etkileyen unsurlardan iklim olayları gibi müdahale edilemeyecek hususların varlığı bir gerçektir. Ancak, hasat zamanı, hasat şekli, işleme yöntemi, hammadde ve ürün depolaması gibi müdahale edilebilir hususların titizlikle seçilmesi ve uygulanması ürün stabilitesi ve insan sağlığı açısından önemli minör bileşenlerin en iyi şekilde muhafazasında son derece etkilidir.

En önemlisi bu hususların zeytinyağının niteliklerini, rafinasyon işlemini bir zorunluluk haline getirmeyecek şekilde ayarlanması büyük önem arz etmektedir. Zira rafinasyon işlem basamakları, genel olarak bu bileşenlerin miktarlarında önemli düşümlere sebebiyet vermektedir.

Gaziantep yöresinde önceleri Nizip Yağlık ve Kilis Yağlık çeşitleri yetiştirilirken Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın vermiş olduğu desteklemelerle Ayvalık ve Gemlik çeşitleri de yetiştirilmeye başlanmıştır. Yöresel zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarında D7-Stigmastenol miktarı yüksek bulunmaktadır. Zeytinyağlarının serbest asitlik, yağ asidi ve sterol içeriğine çeşit, coğrafi konum ve rakım etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla bölgedeki Ayvalık, Gemlik, Kilis Yağlık ve Nizip Yağlık zeytin çeşitlerinden Kasım ayı sonunda Gaziantep, Nizip ve Kilis'ten zeytin örnekleri alınmıştır. Toplanan 39 örnekte olgunluk indeksi, rastgele seçilen 100'er adet bütün zeytin meyvesinin ve et kısmının rengine göre hesaplanmıştır. Zeytinyağı örnekleri için, zeytin taneleri yıkanıp yapraklarından ayrıldıktan sonra çekiçli bir kırıcı yardımıyla kırılarak elde edilecek hamur 30 dakika süre ile 25 oC'de karıştırılmış, daha sonra su eklenmeksizin santrifüj edilmiştir. Örnekler serbest asitlik, yağ asitleri kompozisyonu ve sterol kompozisyonu analizleri yapılmaya kadar renkli cam şişelerde, +4 oC'de saklanmıştır. D7-Stigmastenol miktarı Nizip Yağlık ve Kilis Yağlık çeşitlerinden sadece 7 örnekte TGK tebliğinde (2010/35) belirtilen $\leq 0,5$ sınırının üzerinde, diğer örneklerde ise sınırın altında bulunmuştur. Bölgemiz çeşitlerinde doymuş yağ asitleri yüzdesi yüksek iken, Gemlik ve Ayvalık çeşitlerinde tekli doymamış yağ asitleri daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca çoklu doymamış yağ asitleri yüzdesi Yuvarlak Halhalı çeşidinde ortalama %17,03 oranı ile en yüksek bulunmuştur. D7-Stigmastenol yüzdesinin Nizip yağlık çeşidinde ortalama %0,47, Kilis Yağlık çeşidinde ortalama %0,46 olarak Gemlik ve Ayvalık çeşitlerinden oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Toplam sterol içeriği açısından Ayvalık (1793 mg/kg) ve Kilis Yağlık (1541 mg/kg) çeşitlerinin daha zengin olduğu gözlenmiştir (Kapudere M.B., ve Söylemez Z., 2012).

Antioksidan, yağların oksidasyonunu yavaşlatan ve vücut hücreleri tarafından üretildiği gibi gıdalarla da alınan bir grup kimyasal madde olarak biliniyor.

Antioksidan, oksit giderici her türlü kimyasal maddeye verilen addır. Bu maddeler sadece biyolojik sistemlerde kullanılmaz. Kimyasal işlemlerde ve endüstride kullanılan bir çok antioksidan vardır. Gıdalarla alınan en önemli antioksidanlar betakaroten, flavanoid, likopen, koenzim-q, E ve C vitaminleridir. Vücudun serbest radikallere karşı savunma olarak ürettiği antioksidanlar arasında katalaz, glutatyon peroksidaz ve superoksit dismutaz gibi enzimler yar alır.

Canlılarda kimyasal süreçler, özellikle oksitlenme, serbest radikallerin oluşmasına neden olur. Yüksek derecede reaktif olan serbest radikaller farklı moleküller ile kolayca tepkimeye girebilir ve böylece hücrelere ve canlıya zarar verebilir. Antioksidanlar serbest radikallerle tepkimeye girerek (onlarla bağ kurarak) hücrelere zarar vermelerini önler. Bu özellikleriyle hücrelerin anormalleşme ve sonuç olarak tümör oluşturma riskini azalttıkları gibi, genetik malzememizi zararlı kimyasal maddelere karşı koruyarak hücre yıkımını da azalttıklarından, daha sağlıklı ve yaşlılık etkilerinin minimum olduğu bir hayat yaşama şansını yükseltirler. Ancak, antioksidanların hikâyesi, yeni yapılan bir çalışmanın sonucunda daha karmaşık bir hal almaya başladı.

Ulusal Sağlık Enstitüsü araştırmacılarının iki farklı enstitü ile ortaklaşa yaptığı yeni bir araştırmanın sonuçlarına göre bazı antioksidanların DNA'ya zarar verdiği ve hücreleri korumak yerine öldürdüğü belirlendi
(<http://www.pnas.org/content/early/2012/03/12/1114278109.abstract>).

Uzmanlar antioksidanların bu şaşırtıcı yeteneğinin kanser tedavisi için umut verici olduğunu ancak başka hastalıklar için kullanılırken (örneğin diyabet) dikkatli olunması gerektiğini söylüyorlar. Araştırmayı sürdüren ekip, normalde DNA'da meydana gelen hataların ve zararların birtakım hücrel enzimler ile onarılması konusu üzerinde çalışıyor. DNA'yı onaran enzimlerde doğal olarak oluşan hatalar kanserden otizme kadar birçok hastalığın oluşmasına neden oluyor.

Uzmanlar öncelikle DNA'ya zarar veren kimyasal maddeleri belirlemiş. Daha sonra bu kimyasal maddeleri, hücre sel onarım mekanizmasını incelemek için kullanmışlar. Ekip, DNA'nın kimyasal maddelere maruz kaldığında tam olarak ne zaman hasar gördüğünü belirleyen bir test de geliştirmiş. Robotik teknolojisi kullanılarak binlerce kimyasal madde için DNA zararı tarama testleri yapılmış. Yaklaşık 4000 kimyasal maddenin DNA'ya zarar verme potansiyeli belirlenmiş. Yapılan testlerin sonucunda 22 antioksidanın DNA'ya zarar verdiği bulunmuş. Bu antioksidanlardan özellikle üç tanesi (resveratrol, genistein ve baicalein) günümüzde kalp hastalığı, tip 2 diyabet, osteopeni, osteoporoz, kronik hepatit gibi birçok rahatsızlığı tedavi etmek için ve yaşlanmayı yavaşlatan tedavilerde takviye olarak sıkça kullanılıyor ya da kullanılması üzerinde çalışılıyor.

Sonuçlar bu kimyasalların sadece DNA'ya zarar vermekle kalmayıp özellikle bölünen kanser hücrelerini de öldürdüğünü keşfetmiş. Ama bir yandan genetik mutasyona neden olmadıkları da belirlenmiş. Bu nedenle kanser tedavisinde kullanılabilecekleri savunuluyor. Yani fayda sağlıyor ama bir yandan da zarar verebiliyorlar. İşte biyolojinin ilginç özelliklerinden bir tanesi daha, tam bir şeyi anlamaya başlarken öyle bir sonuç buluyorsunuz ki işler daha karmaşık hale geliyor.

Bir sonraki aşamanın 300.000'den fazla kimyasal maddenin test edilmesi olacağını belirtiliyor. Ayrıca bazı çevresel kimyasal maddeler de oluşturdukları biyolojik hasarlar açısından test edilecek. Şimdiye kadar tüm deneyler laboratuvar ortamında yapay olarak üretilen hücreler üzerinde yapıldı. Bu durumun insanlarla kesin olarak bağdaştırılması için ilerde daha başka, detaylı deneylerin yapılması gerektiği vurgulanıyor.

Zeytinyağı kimyası dersi çalışma soruları

- zeytinyağının kimyasal bileşimini maddeler halinde yazarak veya şema çizerek ayrıntılı bir şekilde gösteriniz.
- zeytinyağının temel yağ asitlerini yazınız.
- zeytinyağının yağ asitleri kompozisyonu ne gibi faktörlere bağlı olarak değişir?
- zeytinyağının temel gliseritleri nelerdir?

- Zeytinyağında bulunan fenolik maddelerden 3 tanesini yazınız. Fenolik maddelerin önemini belirtiniz.
- zeytinyağının fenol içeriği neye bağlı olarak değişir?
- flavonoid nedir? Önemi nedir?
- kırma metodunun zeytinyağının fenol içeriği üzerine etkileri hakkında bilgi veriniz.
- zeytinyağı üretim sistemlerinin, zeytinyağının fenol içeriği üzerine etkileri hakkında bilgi veriniz.

- Zeytinyağında bulunan steroller kaç grupta toplanır? İsimleri nedir?

Sterollerin önemi nedir?

- zeytinyağının sterol içeriği neye bağlı olarak değişir?

- Zeytinyağının uçucu bileşenleri kaç grupta toplanır? Uçucu bileşenlerin önemi nedir?

- zeytinyağı posa ile bekletilirse gerçekleşen olayı anlatarak açıklayınız.

- zeytinyağının en önemli hidrokarbonu nedir?

- Zeytinyağında bulunan tokoferölün önemi nedir? Zeytinyağında en çok hangi tip tokoferol vardır?
- iyi kalitedeki zeytinyağlarının tokoferöl içeriği kaç ppm arasındadır?
- zeytinyağındaki yağ alkollerini neden önemlidir?
- mumların zeytinyağında en çok bulunma miktarı ne kadardır? Hangi özelliklerinden dolayı mumlar, natürel zeytinyağı ve pirina yağının ayırt edilmesinde kullanılır?

- Zeytinyağının içeriğinde trigliseritlerin yanı sıra neden mono ve digliseritlerde bulunabilir?
- zeytinyağında bulunan renk pigmentlerini gruplandırarak adlarını yazınız.
- lutein nedir? Zeytinde ne zaman artar? Zeytinyağına hangi özelliği kazandırır?
- zeytinyağındaki klorofil içeriği neye bağlı olarak yükselir ya da azalır?

- Taze ve beklemiş zeytinyağlarındaki fosfolipit miktarları hakkında bilgi veriniz?
- zeytinyağının serbest yağ asitliği nasıl artar?
- zeytinyağını diğer bitkisel yağlardan ayıran en önemli özellikler nelerdir?
- zeytinyağı kalitesi açısından 2 faz, 3 faz, taş kırma sulu baskı ve sinelea yöntemlerinden hangisini önerirsiniz? Neden?
- zeytinyağında duyuşal özellikleri artırmak için ne gibi önerileriniz olur?

- Zeytinyağının kaliteli olup olmadığını anlamak için ilk önce hangi kriterlere bakılır?
- zeytinyağının saf olup olmadığını anlamak için önce hangi kritere bakarsınız?
- zeytine acılık veren maddelerin isimlerini yazınız.

Kaynaklar

Aziz Tekin. Zeytinyağı Üretim Teknolojisi kitabı. Gıda mühendisleri Odası

Aslı Yorulmaz, Aziz Tekin.

Ran Erel, Zohar Kerem, Alon Ben-Gal, Arnon Dag, Amnon Schwartz, İsaac Zipori, Loai Basheer, Uri Yermyahu. 2013
Kapudere M.B., ve Söylemez Z., 2012. Gaziantep Yöresi Zeytinlerinden Elde Edilen Yağlarda Delta7 Stigmastenol
içeriğinin Değerlendirilmesi. Türkiye 11. Gıda Kongresi; 10-12 Ekim 2012, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay. Bidirik
Özetleri Kitabı sayfa 82

Sorularınız varsa cevaplayayım.

Daha sonra aklınıza soru gelirse lütfen yüz yüze, e posta veya telefon yoluyla ulaşınız.





Bu ders notları zeytincilik programı öğrencileri, Kursiyerler, sektör temsilcileri, diğer üniversitelerde okuyan önlisans, lisans, yüksek lisans ve doktora öğrencileri ile araştırmacılara yönelik hazırlanmıştır. Daha detay bilgiye ulaşmak isterseniz lütfen iletişime geçiniz.

DERS NOTLARI SÜREKLİ YENİLENMEKTEDİR.
LÜTFEN DAHA ÖNCE İNDİRDİĞİNİZ DERS NOTU VARSA
YENİ TARİHLİ OLAN DERS NOTUNU TERCİH EDİNİZ.
NOTLARDA HATALI ve
EKSİK BİR YER GÖRDÜĞÜNÜZDE LÜTFEN BİLDİRİNİZ.

Dr. Mücahit KIVRAK

0 505 772 44 46

kivrak@gmail.com

www.zeytin.org.tr

www.mucahitkivrak.com.tr

Sosyal medya iletişim

<https://www.facebook.com/mucahit.kivrak>

<https://twitter.com/zeytinist>

<https://instagram.com/zeytinist/>

<https://www.youtube.com/channel/UCNDXadH7jpB0FVRLbEvtqHA>