

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**SOFRALIK ZEYTİNLERİN (SİYAH, YEŞİL)
TRİTERPENİK ASİT NİCELİKLERİ ÜZERİNE
ARAŞTIRMALAR**

Aysun YURDUNUSEVEN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa Kemal ÜNAL

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 614.01.00

Sunuş Tarihi: 06.05.2013

Bornova-İZMİR

2013

Aysun YURDUNUSEVEN tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Sofralık Zeytinlerin (Siyah, Yeşil) Triterpenik Asit Nicelikleri Üzerine Araştırmalar” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş vetarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri :

İmza

Jüri Başkanı :

.....

Raportör Üye :

.....

Üye :

.....

ÖZET

SOFRALIK ZEYTİNLERİN (SİYAH, YEŞİL) TRİTERPENİK ASİT NİCELİKLERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

YURDUNUSEVEN, Aysun

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Mustafa Kemal ÜNAL

Mayıs, 2013, 69 sayfa

Bu çalışmadaki amaç; Türkiye’de sofralık zeytin olarak yaygın biçimde tüketilen zeytininin, triterpenik asitlerden oleanolik asit ve maslinik asit miktarının belirlenmesidir. Zeytin meyvesinde bulunan bu değerli bileşiklerin nicel olarak belirlenmesinin beslenme ve insan sağlığı açısından da büyük önemi vardır.

Analizlerde kullanılmak üzere Marmara Bölgesi’nin karakteristik zeytini olarak bilinen, siyah sofralık pazar değeri yüksek bir çeşidimiz olan Gemlik çeşidi; Gemlik (Bursa), Akhisar (Manisa), Kemalpaşa (İzmir), Kuyucak (Aydın) yörelerinin 3 ayrı bahçesinden hasat edilmiş ve ham zeytinlerin bir kısmı doğal fermentasyon yöntemi ile işlenmiştir. Ayrıca, Gemlik, Uslu, Domat, Edremit, Ayvalık, Çilli ve Çelebi sofralık zeytin örnekleri piyasadan temin edilmiştir. Daha sonra bu örneklerdeki triterpenik asitlerden oleanolik ve maslinik asit nicelikleri belirlenmiştir. Çalışmada yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yöntemi kullanılmıştır.

Farklı bölgelerden temin edilen siyah Gemlik türü zeytinlerin maslinik ve oleanolik asit değerleri ham zeytin örneklerinde işlenmiş örneklere göre önemli derecede daha yüksek bulunmuştur. Tespit edilen maslinik asit ve oleanolik asit sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde sonuçlara işlemenin etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Ayrıca zeytin meyvesinin

triterpenik asit niceliklerine yetiştirilme alanının da etkisi olduğu görülmüştür. Araştırma sonuçları zeytin örneklerinde maslinik asit değerlerinin oleanolik asit değerlerinden daha yüksek olduğunu göstermiştir ($p < 0,05$).

Piyasadan temin edilen sofralık zeytinlere ait maslinik asit ve oleanolik asit sonuçları değerlendirildiğinde oluşan farklılıklar işleme yönteminden, çeşit farklılığından ve zeytinlerin yetiştirme şartlarından kaynaklanıyor olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: Zeytin, Sofralık zeytin, Triterpenik asit, Oleanolik asit, Maslinik asit, HPLC.

ABSTRACT**RESEARCH ON TRITERPENIC ACID QUANTITIES OF TABLE OLIVES (BLACK, GREEN)**

YURDUNUSEVEN, Aysun

MSc in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa Kemal ÜNAL

April, 2013, 69 pages

The aim in this study is that olive that is widely consumed as table olives is determined amount of oleanolic acid and maslinic acid from triterpenic acids. Moreover, these valuable compounds that are found in fruit of olive have a big importance in terms of nutrition and human health as quantity in determination.

For using in analyses, black table olive known as a characteristic olive of Marmara Region, the kind of Gemlik kind that has our high market value was collected from Gemlik (Bursa), Akhisar (Manisa), Kemalpaşa (İzmir), Kuyucak (Aydın) (three different garden of district) and part of raw olive is processed with natural fermentation. Besides the examples of Gemlik, Uslu, Domat, Edremit, Ayvalık, Çilli and Çelebi table olives were provided from Turkish market. Then, quantification of oleanolic and maslinic acid from triterpenic acids were determined in above-mentioned examples. In this study the high performance liquid chromatography methods (HPLC) was used.

Maslinic and oleanolic acid values of olives of black Gemlik kind that provided from different areas of Turkey based was found significantly higher on the processed raw olive properties. When the maslinic acid and oleanolic acid results were evaluated as statistically; it was found that the processing effects to obtain results was found as significantly as statistically. ($p < 0,05$). Besides, it was stated that cultivation area of olives was affected to triterpenic acid of olive fruit.

The research results showed that maslinic acid values was higher than of oleanolic acid in studied olive fruit samples.

When the data of maslinic acid and oleanolic acid that belongs to table olives obtained from Turkish markets were assessed, it has been put forwarded that the existing differences between their quantities could be resulted from the variety differences and/or the cultivation conditions of olives and/or utilized could processing method.

Key words: Olive, Table olive, Triterpenic acid, Oleanolic acid, Maslinic acid, HPLC.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, çalışmanın düzenlenmesi, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkılarıyla beni yönlendiren, bana yol gösteren ve destekleyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa Kemal ÜNAL'e,

Lisansüstü eğitim ve tez hazırlama döneminde gösterdiği ilgi ve yardımlarından ötürü hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Özgül ÖZDESTAN'a

Tezimi hazırlamamda deneyimlerini paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Özlem TOKUŞOĞLU'na,

Çalışmanın laboratuvar aşamasında sorumlu olduğu laboratuvarı ve bu laboratuvardaki çeşitli alet ve ekipmanları kullanmama izin veren, Sayın Gıda Yük. Müh. Oya KÖSEOĞLU'na,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca materyal temininde tecrübelerinden yararlandığım Sayın Gıda Yük. Müh. Şahnur IRMAK ve Gıda Yük. Müh. Ferište GÜNGÖR ÖZTÜRK'e,

Hayatımın her döneminde yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme,

TEŞEKKÜR EDERİM.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	3
2.1 Zeytin.....	3
2.2 Zeytinin Tarihçesi ve Anavatanı	4
2.3 Zeytin Yetiştiriciliği	5
2.4 Türkiye’de ve Dünya’da Zeytincilik	7
2.5 Türkiye’deki Başlıca Zeytin Çeşitleri	9
2.5.1 Gemlik.....	9
2.5.2 Edremit.....	10
2.5.3 Domat.....	11

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5.4 Uslu.....	12
2.5.5 Çilli (Tekir, Provens, Goloz)	13
2.5.6 Çelebi (İznik Çelebi).....	14
2.6 Sofralık Zeytin İşleme Teknikleri	14
2.6.1 Sofralık yeşil zeytin üretimi.....	16
2.6.2 Sofralık siyah zeytin üretimi.....	18
2.7 Zeytin Meyvesinin Yapısı	20
2.8 Zeytin Meyvesinin Bileşimi.....	22
2.9 Terpenoid Bileşikler.....	26
2.9.1 Triterpenler	28
2.9.2 Triterpenler ve sağlık.....	34
2.9.3 Zeytin ve triterpenik asitler.....	37
3. MATERYAL VE METOT	42
3.1 Materyal	42
3.1.1 Örneklerin temini ve muhafazası.....	42
3.1.2 Örnek hazırlanması ve ekstraksiyonu.....	42

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler	43
3.2 Metot.....	43
3.2.1 Nem tayini.....	43
3.2.2 Standartların hazırlanması.....	44
3.2.3 Triterpenik asitlerin HPLC ile analizi	44
3.2.4 İstatistiksel analiz.....	45
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	46
4.1 Nem Tayini	46
4.1.1 Ham ve işlenmiş Gemlik çeşidi siyah zeytin örneklerinin nem ve kuru madde oranları.....	46
4.1.2 Piyasadan toplanan sofralık zeytinlerin nem ve kuru madde oranları	49
4.2 Triterpenik Asitlerin HPLC ile Analiz Sonuçları	51
4.2.1 Ham ve işlenmiş Gemlik çeşidi siyah zeytin örneklerinin maslinik asit ve oleanolik asit değerleri	52
4.2.2 Piyasadan toplanan sofralık zeytinlerin oleanolik ve maslinik asit değerleri	56
5. SONUÇ.....	61
KAYNAKLAR DİZİNİ	63

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

ÖZGEÇMİŞ69

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Zeytinin anavatanı ve yayılış yolları.....	5
2.2 Dünyada zeytin üretimi yapılan ülkeler.....	5
2.3 Endüstriyel olarak sofralık zeytin işlemeşi.....	16
2.4 Zeytin meyvesinin enine kesiti.....	21
2.5 İzopren birimlerinin baş-kuyruk şeklinde kondensasyonu.....	27
2.6 Doğal triterpenik bileşiklerin iskelet yapıları.....	29
2.7 Pentasiklik triterponoidlerin yapısı.....	31
2.8 Maslinik asitin kimyasal yapısı.....	32
2.9 Oleanolik asitin kimyasal yapısı.....	33
2.10 Ursolik asitin kimyasal yapısı.....	34
4.1 Triterpenik asitlere ait standart kromatogram, 1: Maslinik asit, 2: Oleanolik asit.....	51
4.2 Gemlik 2 ham zeytin örneklerinin triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı.....	52
4.3 Gemlik 2 zeytin örneklerinin fermentasyon sonrası triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı.....	52
4.4 Ayvalık çizme sofralık zeytin örneklerinin triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5 Gemlik sele tipi sofralık zeytin örneklerinin triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı.....	57
4.6 Domat İspanyol sofralık zeytin örneklerinin triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı kromatogramı.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Dünya zeytin üretiminde 10 ülke (% üretim.....	7
2.2 Gemlik çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	10
2.3 Edremit çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	11
2.4 Domat çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	12
2.5 Uslu çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	12
2.6 Çilli çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
2.7 Çelebi çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	14
2.8 Zeytin tanesinin fiziksel özellikleri ve bileşimi.....	23
2.9 "Coratina" zeytinin epikarp, mezokarp, odunsu kabuk ve tohum kısımlarından CHCl_3 -EtOH ile ekstrakte edilen fraksiyonların bileşimi (%).....	24
2.10 Coratina çeşit zeytinin siyah ve yeşil olgunluktaki meyvelerinin vaks bileşimi (%).....	25
2.11 Terpenoidlerin sınıflandırılması.....	28
2.12 "Hojiblanca", "Picual" ve "Arbequina" zeytin meyvesi çeşitlerinde tespit edilen pentasiklik triterpenler.....	38
2.13 Farklı proseslerin zeytin kompozisyonu üzerine etkileri.....	40
4.1 Gemlik siyah ham zeytin ve işleme sonrası zeytin örneklerinde nem oranları.....	46
4.2 Gemlik siyah ham zeytin ve işleme sonrası zeytin örneklerinde kuru madde oranları.....	48

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.3 Siyah sofralık zeytin örneklerinde nem ve kuru madde oranları.....	49
4.4 Çizme sofralık zeytin örneklerinde nem ve kuru madde oranları.....	50
4.5 İspanyol usulü işlenmiş sofralık zeytin örneklerinde nem ve kuru madde oranları.....	50
4.6 Ham ve işlenmiş Gemlik çeşidi siyah zeytin örneklerinin maslinik asit içerikleri (mg/g KM).....	53
4.7 Ham ve işlenmiş Gemlik çeşidi siyah zeytin örneklerinin oleanolik asit içerikleri (mg/g KM).....	55
4.8 Siyah sofralık zeytin örnekleri maslinik asit ve oleanolik asit içerikleri (mg/g KM).....	58
4.9 Çizme sofralık zeytin örnekleri maslinik asit ve oleanolik asit içerikleri (mg/g KM).....	58
4.10 İspanyol usulü işlenmiş sofralık zeytin örnekleri maslinik asit ve oleanolik asit içerikleri (mg/g KM).....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
%	Yüzde
°C	Santigrat
μ	Mikron
v/v	Hacim/hacim
m	Metre
μ m	Mikrometre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
g	Gram
kg	Kilogram
mg	Miligram
μ g	Mikrogram
mL	Mililitre
μ L	Mikrolitre
KM	Kurumadde
ppm	Part per million (milyonda kısım)
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
DAD	Diode array dedektör

1. GİRİŞ

Zeytin ağacı (*Olea europaeae*) ortalama boyu 4-10 m olan, narin ve uzun ömürlü bir ağaç olup bir zeytin ağacının ortalama ömrü 300-400 yıldır hatta 500 yılın üzerinde yaşayabilen zeytin ağaçlarının mevcut olduğu bilinmektedir (Tokuşoğlu, Ö., 2010)

Dünyanın bilinen en eski meyve ağacı olan zeytin ağacı (*Olea europaea*, L.) varlığının % 98'i, Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz'e kıyısı olan ülkelerde yer alır ve bu ağacın meyvesi; zeytinden elde edilen ürünler de Akdeniz diyetinin temel unsurlarını oluşturur (Kadakal, 2009).

Zeytin, tarım ürünlerimiz içerisinde gerek kapladığı alan gerekse bitkisel ürünler içerisindeki üretim değeri açısından çok önemli bir meyvedir. Günümüzde zeytin ve zeytinyağının sağlık yönünden önemi gün geçtikçe daha iyi anlaşılmaya başlanmış ve buna paralel olarak dünyada olduğu gibi ülkemizde de zeytin ve zeytinyağına ilgi son yıllarda artış göstermiştir. Bu nedenle ülkemizde hemen her yerde zeytin fidanı dikimleri oldukça yoğun olarak yapılmakta ve zeytin yetiştiricilik alanlarında hızlı bir artış kaydedilmektedir (Öztürk, 2010).

Dünyada zeytin ağacı sayısı bakımından en zengin ülkelerden biri olan Türkiye için zeytincilik sektörü, hem tarım hem de sanayi açısından büyük önem taşımaktadır. Akdeniz beslenme tarzında öne çıkan, yüksek triterpenik asit içeriğine sahip zeytin ve ürünleri insan sağlığı açısından oldukça önemli bir yere sahiptir (Uylaşer ve Yıldız, 2011). Zeytin meyvesinin (*O. europaea* L.) epikarpı çeşitli triterpenler içermektedir (Oleanolik asit, maslinik asit, uvaol ve eritrodiol) (Allouche et al., 2010). Zeytin üzerinde yapılan çalışmalarda maslinik asit ve oleanilik asidin esas triterpenler olarak baskın bir şekilde bulunan triterpenoidler olduğu bildirilmiştir (Harp, 2011). Triterpen asitler anti-HIV karşıtı, iltihap önleyici, anti-tümör etkisi ve bir endotelin reseptör için antagonist etkisi vb. özellikleri nedeni ile farmakolojik açıdan çok önemlidir (Ebizuka et al., 2007). Bu kadar değerli bir ürün olan zeytinden yeni faydalanma yollarının geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalarda zeytin önem kazanmakta olup, tıp,

ilaç ve kozmetik alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Uylaşer ve Yıldız, 2011).

Üretim alanı ve üretilen zeytin miktarı bakımından dünyanın başta gelen ülkelerinden olan Türkiye’de zeytinin bileşiminde bulunan birçok bileşik nitelik ve nicelik yönünden belirlenmiş olmasına karşın sofralık zeytinlerin triterpenik asit içeriğinin belirlenmesi ile ilgili ülkemizde yapılmış olan deneysel bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle yapılan bu çalışma ile sofralık zeytinlerdeki triterpenik asitlerin nicelikleri hakkında bilimsel yönden ışık tutulmaya çalışılmıştır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Zeytin

Zeytin ağacı, uzun ömürlü olması ile diğer birçok meyve ağaçlarından ayrılmaktadır. Ağacının gövdesi bir nedenle ölürse veya herhangi bir şekilde ortadan kalkarsa, ufak bir kök parçası veya küçük bir sürgünü, onun tekrar meydana gelmesi için yeterli olabilmektedir (Suakar, 2006).

Prehistorik çağlardan beri bilinen zeytin *Oleaceae* (Zeytingiller) familyasına aittir. Tropik ve ılıman bölgelerde yayılış gösteren bu familya dünya üzerinde 25 cins ve yaklaşık 600 türle temsil edilmektedir. *Olea* cinsine ait türler büyük bir kısmını ağaç ve çalıların oluşturduğu bitkiler olup, nispeten güç yetiştirme şartlarına sahip alanlarda yayılmaktadır. Bu cins dünyada 33 tür içermektedir. Yenilebilir meyvesi olan tek tür, kültür zeytininin dahil olduğu *Olea europea*'dir. Ülkemizde iki varyetesi bulunan zeytinin yayılış alanı Kuzey, Batı ve Güney Anadolu'dur (Tokuşoğlu, 2010).

Cromquist sistemine göre, yapılan sınıflandırması şöyledir:

Sınıf	:	<i>Magnoliopsida</i>
Alt sınıf	:	<i>Asteridae</i>
Takım (Ordo)	:	<i>Scrophulariales</i>
Aile	:	<i>Oleacea</i> (Zeytingiller)
Cins	:	<i>Olea</i>
Tür	:	<i>Olea europaea</i> L. (zeytin)
Varyete	:	<i>Olea europea</i> L. var. <i>europaea</i> Zhukovsky (aşılı zeytin, kültür zeytin).

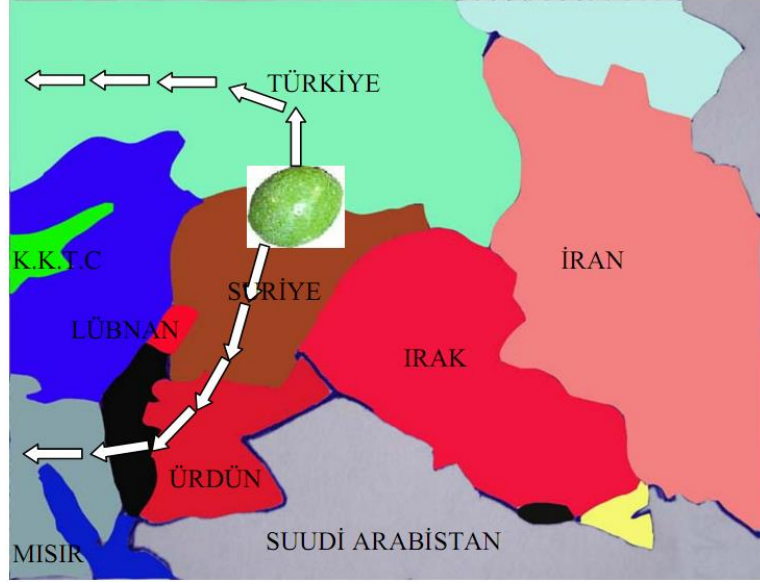
Olea europea L. var. *sylvestris* (Miller) Lehr.
(delice, erkek zeytin, yabani zeytin) (Tokuşoğlu, 2010).

2.2 Zeytinin Tarihçesi ve Anavatanı

Dünyada zeytin yetiştiriciliği, kaynağını Akdeniz havzasını çevreleyen ülkelerden almıştır. Akdeniz Medeniyetinin sembolü olan zeytin ağacı en iyi yetişme şartlarını bu bölgede bulmuş ve zeytincilik tarihte çeşitli medeniyetlerin bu bölgede kurulmasında önemli bir etken olmuştur (Pirgün, 2007). Tarih boyunca, değişik kültürlerde zeytin barışın ve umudun temsilcisi olmuş, bazılarınca zeytin ağacı ve meyvesi kutsal kabul edilmiştir (Saraçoğlu, 2008).

Zeytine ait kalıntılar geçmiş zamanlarda da bulunmuştur. Zeytin fosilleri, İtalya'da Mongardino'da Pliyosen devrine ait kalıntılarda, Kuzey Afrika'da Relilay'da salyangozların beslendiği yerlerde üst Paleolitik döneme ait katmanlarda, ve İspanya'daki kazı çalışmalarında Eneolitik ve Bronz devrine ait kalıntılarda tespit edilmiştir. Dolayısıyla ağacın geçmişinin 12 bin yıl öncesine dayandığı kesin bir şekilde söylenebilmektedir. Yetiştiriciliği ise, yaklaşık 6000 yıl önce Anadolu'da başlamıştır. Bu bölgede eski dönemlerde yaşamış halklar arasında Sadece Asur'lular ve Babil'liler bu konuda bilgi sahibi olmamıştır. İlk kültüre alınışı ve ıslahı Samiler tarafından olmuştur (Suakar, 2006).

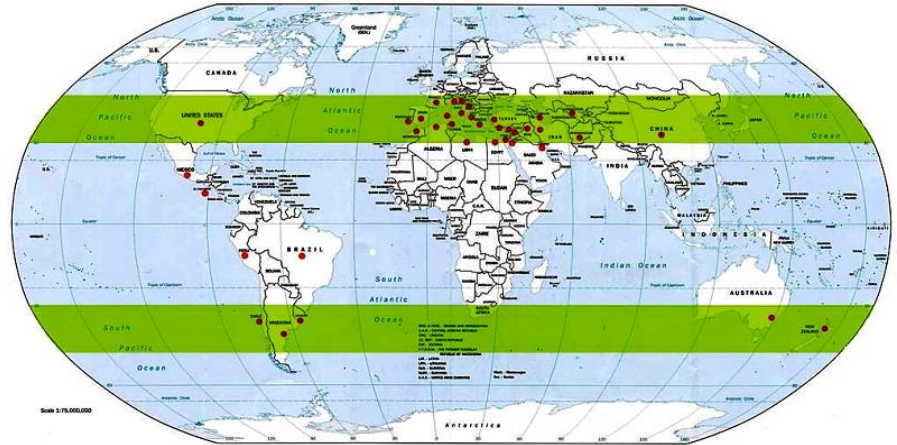
Zeytinin anavatanının Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ni de içine alan Yukarı Mezopotamya ve Güney Ön Asya olduğu bildirilmektedir. Şekil 2.1'de de gösterildiği gibi yayılışının iki yoldan gerçekleştiği; birincisinin Mısır üzerinden Tunus ve Fas'a, ikincisinin ise Anadolu boyunca Ege Adaları, Yunanistan, İtalya ve İspanya olduğu ileri sürülmektedir (Keçeli ve Konuşkan, 2006).



Şekil 2.1 Zeytinin anavatanı ve yayılış yolları (Suakar, 2006)

2.3 Zeytin Yetiştiriciliği

Zeytin varlığını sürdürebilmesi için çok özel istekleri olmayan değişik ortamlara kolayca uyum sağlayabilen bir bitkidir. Zeytin ağacı deniz seviyesinden 700 m yüksekliğe kadar olan ve en düşük sıcaklığın -8°C olduğu yerlerde bile yetişebilmektedir (Saraçoğlu, 2008).



Şekil 2.2 Dünyada zeytin üretimi yapılan ülkeler (Saraçoğlu, 2008)

Zeytin, 500 - 1000 yıl yaşayabilme özelliğine sahip olduğu halde, 3 veya 4 yaşında verime başlar ve 12 - 20 yaşlarında tam verime ulaşır. Ekonomik olarak 80 - 100 yaşına kadar yaşayabilir (Suakar, 2006).

Kurak ve fakir topraklarda ve çok az bir suyla yaşamını sürdürse de, kuvvetli kökleri ve gövdesiyle iklimsel problemlere dayanabilse de bu tip olumsuz koşullar ağacın meyve ve meyvenin de yağ verimini doğrudan etkiler. Ülkemizde zeytinliklerin % 75' i yamaç arazilerde yer almaktadır (Bülbül, 2008).

Zeytin ağacı, Nisan - Mayıs ayları arasında yeşilimsi-beyaz renkli çiçekler açan, kışın yapraklarını dökmeyen bir ağaçtır. Zeytin ağacı yavaş büyür, tam serpilip büyümesi yaklaşık 20 yılı bulur ve zamanla ağacın verimi artar. Gövdeleri çok dallı olan zeytin ağacının meyveleri önceleri yeşil, daha sonra mor ve siyah renge dönüşür. Gövdesi çürümeye karşı dayanıklı olan zeytin ağacı çeşide, iklime ve tarımsal uygulamalara bağlı olarak bir yıl bol ve bir yıl az ürün verir. Diğer bir deyişle periyodisite gösterir. Ürünün yok olduğu yıllarda, derim zamanı öne gelir, bol olduğu yıllarda ise gecikir. Tüm zeytinleri optimum derim zamanında toplayabilmek zordur. Zeytin ağacında derim zamanı zeytinin çeşidi, değerlendirilme şekli, ekolojik koşullar ve tarımsal uygulamalar gibi faktörlere bağlıdır (Pirgün, 2007).

Zeytinde olgunlaşma 6 - 8 ay içerisinde meydana gelen uzun bir işlemdir. Meyvenin iriliği, sonbaharda nem içeriğine bağlı olarak artar ve zeytin hücrelerinde yağ, Haziran sonlarına doğru meyve belli bir büyüklüğe eriştiğinde ve çekirdek sertleşmeye başladığında oluşmaya başlar. Optimum hasat zamanı, zeytinin değerlendirme amacına göre farklılıklar gösterir. Eğer yeşil sofralık zeytin yapılacaksa meyveler sarımsı-yeşil renge döndüğü (Eylül - Ekim), siyah sofralık zeytin yapılacaksa kararmanın kabuktan meyve etine geçtiği (Kasım - Aralık), yağlık olarak değerlendirilecekse ağaçta yeşil meyve kalmadığı zaman hasat edilmelidir (Pirgün, 2007). Zeytinlerde olgunlaşma, yeşil ve siyah olum olmak üzere başlıca iki aşamada gerçekleşmektedir. Yeşil olum döneminde miktarları fazla olan klorofil ve karotenoidler, olgunlaşma ilerledikçe antosiyaninlerle yer değiştirirler. Siyah olum dönemi de antosiyanin

konsantrasyonuna göre benekli, mor ve siyah aşamalardan oluşmaktadır (Kaya, 2009).

Zeytinde yağ birikimi hücrelerin gelişimiyle (Temmuz - Ağustos) başlar ve olgunluğa kadar (Ekim - Aralık) devam eder (Boskou et al., 1996). Meyvenin yağ içeriği, olgunluk ilerledikçe artar ve ağaç üzerinde yeşil meyve kalmayınca en yüksek seviyeye ulaşır. Bu zamandan sonra ağırlığına göre, meyvenin toplam yağ içeriği pratik olarak sabit kalmakla birlikte, toplam yağın yüzdesi meyvenin su kaybetmesiyle artar (Kaya, 2009).

2.4 Türkiye’de ve Dünya’da Zeytincilik

Zeytin ekonomik olarak dünyada 30 – 45 derece enlemler arasında kuzey yarı kürede 30 ve güney yarı kürede de 8 ülkedeki sınırlı bir alanda yetiştiriciliği yapılan Akdeniz bitkisidir. Dünyadaki zeytin ağaç varlığının % 98, Akdeniz havzası olarak da adlandırılan bu bölgede hâkim durumdadır (Dıraman vd., 2009).

Zeytin dünyada 39 ülkede 9,8 milyon hektar alanda üretilmekte olup dünya zeytin üreticisi ilk on ülke arasında ülkemiz, yaklaşık 90 milyon ve ortalama yıllık 1 milyon 100 bin ton hasat ile, İspanya, İtalya ve Yunanistan’dan sonra dünyada dördüncü sırada yer almaktadır (Tokuşoğlu, 2010). Dünya zeytin üretiminde ilk 10 ülke için yüzde değerleri Çizelge 2.1’de görülmektedir. Yaklaşık 13 milyon ton olan dünya dane zeytin üretiminde % 86’sı, tipik Akdeniz ülkelerindedir (Tokuşoğlu, 2010).

Çizelge 2.1 Dünya zeytin üretiminde 10 ülke (% üretim) (Tokuşoğlu, 2010)

1. İspanya	(% 30)	6. Tunus	(% 3)
2. İtalya	(% 20)	7. Fas	(% 3)
3. Yunanistan	(% 15)	8. Mısır	(% 2)
4. Türkiye	(% 12)	9. Cezayir	(% 2)
5. Suriye	(% 6)	10. Portekiz	(% 2)

Toplam 81 ilimizin % 45'inde (36 il) zeytin üretimine rastlanmaktadır. 595 bin ha olan Türkiye zeytin alanlarında, 200 yılı itibariyle 1,8 milyon ton dane zeytin üretimi gerçekleştirmektedir. Zeytin üretimi daha çok Ege ve Marmara bölgesinde yapılmaktadır. Aydın, İzmir, Muğla, Balıkesir, Manisa ve Çanakkale üretimin gerçekleştiği başlıca illerimizdir. Yaklaşık 180 milyon olan ağaç sayısı giderek artmaktadır (Tokuşoğlu, 2010).

Dünyada sofralık zeytin üreten önemli ülkeler İspanya, Türkiye, ABD, Fas, Yunanistan ve İtalya'dır. Dünya zeytin üretiminin % 12 sinin gerçekleştirildiği ülkemiz, sofralık zeytinde ise yılda 250 bin tonda İspanya'nın ardından ikinci sıradadır. Türkiye dünya siyah zeytin üretiminde birinci sıradadır. Yeşil sofralık zeytin üretiminde İspanya ilk sırada yer almaktadır. Türkiye'de üretilen sofralık zeytinin % 85'i siyah, % 15'i ise yeşil ve rengi dönük olarak işlenmektedir (Tokuşoğlu, 2010).

Türkiye'de sofralık zeytin üretiminin %20'si Marmara Bölgesi'nde (üretiminin % 85'i sofralıktır ve sofralık üretimin tamamına yakını Gemlik çeşididir), % 65'i Ege Bölgesi'nde (üretimin % 28'i sofralıktır), % 15'i Akdeniz, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde gerçekleşmektedir. Türkiye'de siyah sofralık olarak işlenmesi yapılan çeşitler arasında Gemlik ilk sırayı almaktadır (Saraçoğlu, 2008).

Türkiye'de üretiminin % 70,6'sı yağlık, % 29,4'ü sofralık olarak değerlendirilmektedir (Tokuşoğlu, 2010). Sofralık zeytin üretimimiz 363 bin ton, yağlık zeytin üretimimiz 878 bin ton, zeytinyağı üretimimiz ise 120 bin tondur. Yıllara göre değişmekle birlikte dünyadaki yerimize baktığımızda, zeytinyağı üretiminde de ise beşinci olduğumuz görülmektedir. Ülkemiz tüketimi yıllara göre değişmekle birlikte, sofralık zeytin tüketimi ortalama 135 bin ton, zeytinyağı tüketimi ise 60 bin tondur. Sofralık zeytin ihracatımız 35 - 70 bin ton arasında değişmektedir (Tokuşoğlu, 2010).

2.5 Türkiye'deki Başlıca Zeytin Çeşitleri

Zeytinler için en uygun iklim, Akdeniz ılıman iklimidir. Kışları ılık ve yağışlı, yazları kuru ve sıcak geçen, yıllık 400 - 800 mm yağış alan yerler zeytin yetiştiriciliği için uygundur. Toprak konusunda pek seçici olmayıp daha ziyade kalkerli-kumlu, derin ve besin maddelerince zengin toprakları sever (Pirgün, 2007).

Türkiye genelinde yaygın olarak yetiştirilen 28 çeşit yerli zeytin ağacı bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları; Gemlik, Memecik, Edremit, Domat, Uslu, Ayvalık, Memeli, Yamalak Kabası, Trilye, Edincik Su, Manzanilla, İzmir Sofralık, Halhalı, Karamürsel Su, Çilli, Kaba, Erkence, Çelebi, Kalamata ve Samanlı olarak isimlendirilirler (Ergönül ve Nergiz, 2008). Bunlardan;

2.5.1 Gemlik

Türkiye'de Marmara Bölgesi başta olmak üzere, Ege Bölgesi, Karadeniz Bölgesi ve Akdeniz Bölgesi'nde yetişebilen bir çeşittir. Marmara Bölgesi'nde yetiştirilen zeytinlerin % 90'ını bu çeşit oluşturmaktadır. Türkiye'de en fazla üretilen siyah sofralık zeytin çeşidi olarak ilk sırayı almaktadır (Asıgöz, 2007).

Zeytin meyveleri orta büyüklükte olup yuvarlağa yakın silindirik şekillidir. Meyvenin et-çekirdek bağlantısı zayıf olup, meyve eti orta sertliktedir. Ağaç sayısına göre Memecik ve Edremit'ten sonra üçüncü sıradadır. Parlak ve koyu siyah renkli meyveler tat ve yapı açısından üstün özelliktedir. Meyveleri yağ bakımından zengin olduğu için sofralık kalite dışı ürün, yağlık olarak da işlenebilir (Asıgöz, 2007). Çizelge 2.2'de Gemlik çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2 Gemlik çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Asıgöz, 2007)

Ağırlık (100 meyve)	372,80 g
Hacim (100 meyve)	370,00 cm ³
Meyve Sayısı / kg	268
Meyvenin Boyu	22,33 mm
Meyvenin Eni	17,91 mm
% Et Oranı	85,86
% Yağ Oranı	29,98
% Nem Oranı	45,05

2.5.2 Edremit

Türkiye’de Marmara Bölgesi’nin Balıkesir ilinde ve Ege Bölgesi’nin Manisa ve İzmir illerinde yaygın olarak yetiştirilmektedir. Ayrıca Çanakkale, Ege Bölgesi körfez yöresi, İçel, Antalya ve Adana illerinde de yetiştirilir. Türkiye’de Memecik ve Gemlikten sonra en çok yetiştirilen zeytin çeşididir (Asıgöz, 2007).

Zeytin meyvelerinin büyüklüğü orta olup, yuvarlağa yakın ve silindirik şekillidir. Meyvenin et-çekirdek bağlantısı kuvvetli olup, çekirdek etten kolay ayrılmaz. Meyve eti orta sertliktedir (Asıgöz, 2007). Ortalama ölçüleri 290 / 300 meyve / kg’dır. Etlı kısım / çekirdek oranı 5:1, yağ içeriği % 25 gibi oldukça yüksektir. Hem yeşil hem de siyah sofralık olarak tercih edilir (Tokuşoğlu, 2010). Çizelge 2.3’de Edremit çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.3 Edremit çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Asıgöz, 2007)

Ağırlık (100 meyve)	364,80 g
Hacim (100 meyve)	360,00 cm ³
Meyve Sayısı / kg	274
Meyvenin Boyu	23,40 mm
Meyvenin Eni	19,14 mm
% Et Oranı	85,26
% Yağ Oranı	24,72
% Nem Oranı	65,61

2.5.3 Domat

Domat çeşidinin tamamına yakını Ege Bölgesi'nde yetişmektedir. En çok Manisa ilinin Akhisar ilçesinde yetiştirilir. Ayrıca Manisa'nın Turgutlu ve Saruhanlı, İzmir'in Merkez, Kemalpaşa ve Selçuk Aydın'ın Merkez, Söke, Karacasu ve Kuyucak ilçelerinde yetiştirilir (Asıgöz, 2007).

Türkiye'de yeşil zeytinlerin üretiminde en önemli ve en tercih edilen çeşittir. İspanya'daki Alorena ile benzerlik gösterir. Tekstürü fibrillidir ve yağ içeriği meyve ağırlığının % 22'sini oluşturur. Ortalama ölçüleri 180-190 meyve / kg arasında değişir (Tokuşoğlu, 2010). Zeytin meyveleri iri olup, silindirik şekillidir. En geniş noktası orta kısımda olup, meyve enine ve boyuna simetriktir. Meyvenin et-çekirdek bağlantısı orta kuvvette olup, meyve eti orta sertliktedir (Asıgöz, 2007). Çizelge 2.4'de Domat çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.4 Domat çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Asıgöz, 2007).

Ağırlık (100 meyve)	530,30 g
Hacim (100 meyve)	525,80 cm ³
Meyve Sayısı / kg	189
Meyvenin Boyu	26,70 mm
Meyvenin Eni	19,48 mm
% Et Oranı	83,76
% Yağ Oranı	20,57
% Nem Oranı	55,89

2.5.4 Uslu

Orjini Manisa ilinin Akhisar ilçesidir. Ortalama ölçü 290-300 meyve / kg'dır. Siyah sofralık olarak değerlendirilir. Meyve oval ve orta büyüklüktedir. Meyve ucu memersiz, yuvarlaktır. Erken kararan bir çeşittir. Çekirdeği kolay ayrılır. Et-çekirdek oranı yüksektir. Sulanan koşullarda çok kuvvetli gelişir. Soğuğa karşı hassastır (Tokuşoğlu, 2010). Çizelge 2.5'de Uslu çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.5 Uslu çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Asıgöz, 2007).

Ağırlık (100 meyve)	353,40 g
Hacim (100 meyve)	340,00 cm ³
Meyve Sayısı / kg	283
Meyvenin Boyu	23,92 mm
Meyvenin Eni	18,12 mm
% Et Oranı	85,17
% Yağ Oranı	21,50
% Nem Oranı	65,61

2.5.5 Çilli (Tekir, Provens, Goloz)

Orjini Kemalpaşa'dır. İzmir Bornova, Kemalpaşa, Manisa ve Tutgutlu ilçelerindeki eski zeytinliklerde bulunur (Bülbül, 2008).

Meyvesi iri, yuvarlağa yakın oval şeklindedir. Yeşil meyve rengi parlak yeşil, olgun meyve rengi parlak koyu siyah renktedir. Şekil ve renk olarak olgun aşu kiraza benzer. Olgun meyve eti sarımsı krem renkte olup, olgun meyve eti yumuşaktır. Eti çekirdektem kolay ayrılır. Çekirdeği küçük olup, yuvarlağa yakın ovaldir (Bülbül, 2008).

Uygun şartlarda çok iyi gelişip, iyi ürün veren bir çeşittir. Üretilmesi güç, meyveleri hassas olduğundan son zamanlarda dikim için tercih edilmemektedir. Meyve eti yumuşak olduğuna için hasat ve taşımada titiz davranılmalıdır. Yeşil sofralık olarak işlemeye elverişlidir (Bülbül, 2008). Çizelge 2.6'da Çilli çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.6 Çilli çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Bülbül, 2008).

Meyvenin Boyu	24 mm
Meyvenin Eni	19,50 mm
Meyve Sayısı / kg	200 – 210
% Et Oranı	88
% Yağ Oranı	22,21
% Nem Oranı	53

2.5.6 Çelebi (İzник Çelebi)

Orjini İzник olup, Bursa (Gemlik, İzник, Orhangazi), Kocaeli merkez (Gölcük) ile Bilecik merkez (Osmaneli ve Gölpınarı) ilçelerinde yetiştirilir (Bülbül, 2008).

Uzun silindirik ve çok iri bir meyvesi vardır. Yeşil meyve rengi yeşilimsi sarı, olgun meyve rengi koyu mor- siyah olgun meyve et rengi krem olup yumuşak bir eti vardır. Et çekirdekten kolay ayrılır. Çekirdeği meyve büyüklüğüne göre küçüktür. Yeşil sofralık ve kostikli siyah olarak değerlendirilir (Bülbül, 2008). Çizelge 2.7’de Çelebi çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.7 Çelebi çeşidi zeytinlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Bülbül, 2008)

Meyvenin Boyu	34 mm
Meyvenin Eni	22,50 mm
Meyve Sayısı / kg	130 - 140
% Et Oranı	86
% Yağ Oranı	20
% Nem Oranı	41

2.6 Sofralık Zeytin İşleme Teknikleri

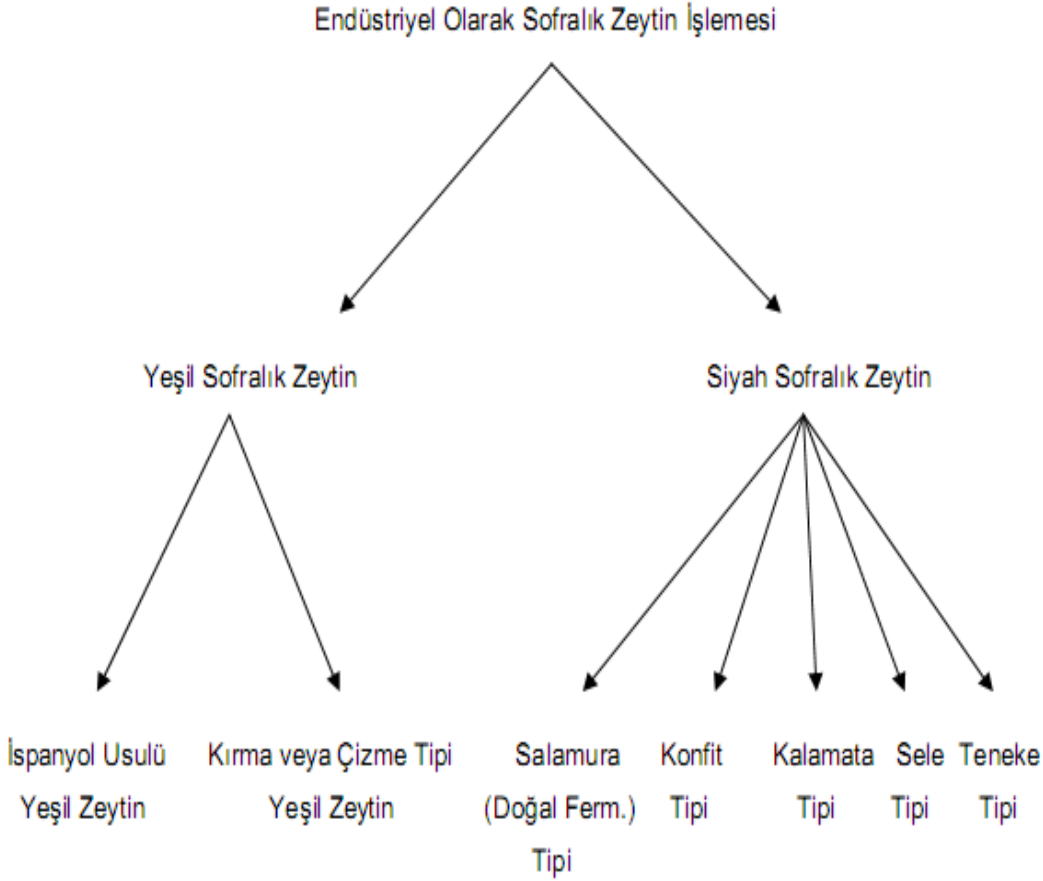
Sofralık zeytin, kültüre alınmış zeytin ağacı (*Olea europaea* L.) meyvelerinin tekniğine uygun olarak acılığı giderilip, laktik asit fermentasyonuna tabi tutularak veya tutulmayarak gerektiğinde laktik asit ve/veya diğer katkı maddeleri ilave edilen, pastörizasyon veya sterilizasyon işlemine tabi tutularak veya tutulmadan elde edilen ürün olarak tanımlanmaktadır (Tokuşoğlu, 2010).

Zeytin diğer meyve türlerinden oldukça farklıdır. Diğer meyve türleri gibi hasattan hemen sonra tüketilemez. Çünkü tüketim için içerisindeki acılık

maddesinin (oleuropein) giderilmesi gerekmektedir. Diğer bir ifade ile zeytin taneleri tüketime için yağa ya da sofralığa uygun işlenmek zorundadır (Asıgöz, 2007).

Zeytin çeşitlerinin hepsi sofralık zeytin olarak işlenebilir ancak kalitede farklılık oluşması sebebiyle sofralık zeytinler farklı işleme teknikleri kullanılarak tüketime hazırlanmaktadır. Genellikle et oranı yüksek, çekirdeği küçük, etinden kolay ayrılabilir, kabuğu ince ve esnek, şeker oranı yüksek ve yağ oranı tercihen düşük türler sofralık zeytin olarak işlenmektedir (Kadalk, 2009).

Sofralık zeytin gerek siyah, gerek yeşil, gerekse de rengi dönük olsun işlenmesinde iki ana yöntem uygulanır. Birincisi naturel adı verilen doğal yöntemdir. Bu yöntemde zeytinin acılığının giderilmesinde tuz ve su kullanılır. İkincisi kostikle işleme'dir. Bu yöntem suya düşük oranda karıştırılan sodyum hidroksit (NaOH) ile zeytinin içerisindeki acılığı veren maddeyi ve tanedeki şeker kısmen ya da tümü ile gidererek fermentasyonu başlatan kısa süren bir uygulamadır (Asıgöz, 2007). Şekil 2.3'de endüstriyel olarak sofralık zeytin işleme yöntemleri görülmektedir.



Şekil 2.3 Endüstriyel olarak sofralık zeytin işlemesi (Asıgöz, 2007)

Ülkemizde siyah zeytinlerden gemlik, sele, kalamata, konserve tipleri; yeşil zeytinlerden ise kokteyl, çizik ve kırma tipleri yaygın olarak tüketilmektedir. Bu zeytinlerin üretim şekillerinde çeşitli farklılıklar gözlenmektedir (Ergen, 2006).

2.6.1 Sofralık yeşil zeytin üretimi

Sofralık yeşil zeytin hazırlamada, dört tip farklı işleme yöntemi kullanılır. Bunlar; İspanyol yöntemi, çizme yöntemi, kırma yöntemi, ve dolgulu yeşil zeytin yöntemidir (Tokuşoğlu, 2010).

➤ İspanyol yöntemi

Renkleri yeşilden saman sarısı renge dönen iri daneli ve gevrek zeytinler, sofralık yeşil zeytine işlenmesi için hasat edilir. Ülkemizde Marmara Bölgesi

Ekim sonu – Kasım başı, Ege Bölgesi ise Eylül sonu – Ekim ortası uygun olgunluk dönemleridir (Tokuşoğlu, 2010).

İspanyol yönteminde hasatta dikkat edilecek hususlar vardır. Hasat ve nakil sırasında zeytinlerin ezilip berelenmesini önlemek için elle toplama yapılması ve uygun kaplar kullanılması gereklidir. Hasat zamanı gecikmemelidir, gecikmesi durumunda, zeytinlerde olgunlaşma devam etmekte olduğundan fermentasyon sürecinde doku yumuşaması olmaktadır. Hasat erken yapıldığında ise, ürün rengi istenen sarılığa erişemediğinden, hava temasında kararır. Tatlandırılması zor hale gelir ve son ürün aşırı sert olur. Etili kısmın çekirdekten ayrılması zorlaşır (Tokuşoğlu, 2010).

Zeytinler boylama makinesinden geçirilerek sınıflandırılır. Kostığın zeytin etine eşit oranda işleme için boylama önemlidir. Daha sonra zeytinlere ayıklama işlemi uygulanır. Yeşil zeytin işlemede en önemli basamak alkali [NaOH (kostik)] uygulamasıdır. Bu uygulama ile zeytinlerin acılığı giderilmiş olur. Zeytinler, %1 – 2,5'lük NaOH'li su çözeltisi içerisine konulur. NaOH, zeytin etinin 2/3'üne işleyene dek zeytinler, NaOH'li su çözeltisi içerisine bırakılır. Kostik istenilen derinliğe işledikten sonra zeytinler yıkanır. Kaptaki çözelti boşaltılarak yerine temiz su doldurulur ve ilk su 30 dk sonra boşaltılır ve temiz su doldurulur. 4 - 6'şar saat aryla ardıl yıkamalar (4 - 6 yıkama) yapılır. Zeytinlerin renginin gri ve kahverengiye dönmesini engellemek için yıkama sürecinde zeytinlerin uzun süre hava ile teması engellenmelidir. Aşırı yıkamadan da kaçınılmalıdır. Fazla yapılan yıkama ile fermentasyon için gerekli şeker atılmış olacağından fermentasyon yetersiz olur. Yıkamanın az yapılması durumunda ise, zeytin danelerinin etine işleyen alkali, fermentasyon başlangıcında tuzlu suya geçeceğinden ortamın pH'sını yükseltir ve bunun sonucunda zeytinde bozulma olur (Tokuşoğlu, 2010).

Yıkama işlemi biten zeytinler tuz oranı 5 – 6 bome olan tuzlu su içerisinde fermentasyona bırakılır. Zeytin daneleri ve salamura arasındaki tuz ve diğer maddelerin geçişi fermentasyonun ilk haftasında hızlıdır ve tuz düzeyi ilk günlerde azalır. Bu açıdan fermentasyonun ilk haftasında salamuranın tuz düzeyi

sık aralıklarla kontrol edilir. % 7 – 8 bomeye kadar yükseltilir ve devamlı bu düzeyde tutulur. Fermentasyonun başlangıcında pH yükselmesini önlemek için az miktarda laktik veya sitrik asit ilavesi yapılmaktadır. Laktik asit bakterilerinin gelişimini sağlamak için uygun fermentasyon sıcaklığı 20 - 26°C'dir. Bu sıcaklıkta fermentasyon 1 – 3 ay sürer. Son aşama ise ambalajlama ve pastörizasyon basamağıdır (Tokuşoğlu, 2010).

➤ **Çizme yeşil zeytin**

Acılığın giderilmesi işlemi hariç diğer aşamalar İspanyol yöntemindeki gibidir. Boylamadan geçirilen zeytinler seçilir, yıkanır ve çizme makinasından geçirilir. Çizilen zeytinler acılığın giderilmesi için su veya % 2 – 3'lük salamura içerisine konur. Su haftada 1 – 2 kez değiştirilerek danedeki acılığın istenilen seviyeye düşmesi sağlanır. İspanyol yöntemindeki gibi su içerisine laktik veya sitrik asit katılarak zeytinin muhafazası sağlanır. Zeytinler ambalaj kaplarına konulur ve üzerlerine % 5 – 8'lik salamura, % 1 limon tuzu ve bir miktar zeytinyağı ilave edilir. Ambalaj kaplarında 8 – 10 gün bekletilen zeytinler ekşi tadı aldıktan sonra pazara sunulur (Tokuşoğlu, 2010).

➤ **Kırma zeytin**

Kırma zeytin yönteminde, zeytinler yapısı bozulmayacak şekilde kırılır veya iğneyle delinir, acılığın giderilmesi işlemi çizme zeytininde olduğu gibidir (Tokuşoğlu, 2010).

2.6.2 Sofralık siyah zeytin üretimi

Ripe Olive (Kaliforniya) Yöntemi ile işlemenin esası zeytinlerin yeşil olgunluk döneminde hasat edilip alkali uygulayarak acılık maddesinin hidrolizi ve oksidasyonla karartılarak sterilize edilmesine dayanır. Bu işleme yöntemi bütün zeytinler için uygun değildir ve uygun olan sınırlı sayıda zeytin vardır. Ülkemiz için en uygunu Memecik'tir. Diğer ülkelerde ise genellikle Manzanilla kullanılır (Tokuşoğlu, 2010).

Ripe Olive tipi zeytin üretiminde kullanılacak zeytinler zedelenmeden toplanır. İşletmeye gelen zeytinler ayıklanır ve boylama makinesinde sınıflandırılır. Boyutlarına göre ayrılan zeytinler ayrı ayrı kostikleme tanklarına alınır. Alkali uygulaması 3 kere tekrarlanır. Her alkali uygulamasında alkali oranı farklıdır. İlk uygulamada Naoh oranı % 2, sonraki uygulamada % 1,0 – 1,5 ve son uygulamada ise % 0,5 – 1,0 oranında olmalıdır. Bu oranlar zeytin çeşidine bağlı olarak değişebilir. İşlem süresi 5 – 9 gün sürmektedir. Alkali uygulamasından sonra yıkama aşamasına geçilir. Yıkama işleminin sonunda yıkama suyuna HCl veya laktik asit eklenerek nötürleme kolaylaştırılır ve pH'nın 7,0 civarına gelmesi sağlanır. Alkali uygulaması ve yıkama işlemi süresince tank içine hava verilerek zeytinlerin kararması sağlanır. Yıkama işleminin sonunda suya asit ilavesi ile zeytinlerin renginde açılma olacağı için ortama demir glukonat veya demir laktat katılarak zeytinlerde siyah rengin stabilizasyonu sağlanır. Daha sonra zeytinler tuz oranı % 4 – 5 olan salamuraya alınır ve salamuranın tuz oranı zeytinde istenen tuz miktarına göre ayarlanır. Son işlem ise ambalajlama ve pastörizasyon aşamasıdır (Tokuşoğlu, 2010).

Konfit tipi üretim Fransa ve Fas'ta yoğun olarak kullanılan zeytin işleme yöntemidir. Bu işleme yöntemi Ripe Olive üretimine benzemektedir. Ripe Olive üretiminden farkı ise zeytinlerin yeşilden kıızıla dönerken veya siyaha dönme evresinde hasat edilmesi ve zeytindeki acılığın tamamen giderilmemesidir. Fermentasyon süresi 5 – 6 haftadır ve bu sürede tuz oranının % 5 – 7 oranında olması sağlanır. Bu değer *Lactobacillus plantarum* bakterisinin optimum çalışması için uygun olan tuz konsantrasyonudur. Bu sürede pH4,5 seviyesine kadar düşer. Fermentasyon sonunda pH 4,3'e ayarlamak için ortama laktik asit veya diğer organik asitler eklenir. Fermentasyonu tamamlayan zeytinler ambalajlanır ve pastörizasyon işlemine geçilir (Tokuşoğlu, 2010).

Gemlik tipi zeytinler çok etli ve yumuşak bir yapıya sahiptir. Gemlik yönteminde zeytinler havuzlara veya tanklara en üste tuz gelecek şekilde bir sıra tuz, bir sıra zeytin doldurulup, hasırla üzeri kapatılır ve üzerine baskı konulduktan sonra yüzeyi kapatacak şekilde su eklenerek fermentasyona bırakılır (Ergen, 2006).

Sele tipi zeytin üretiminde Gemlik çeşidi gibi eti kalın ve çekirdeği küçük zeytinler tercih edilmelidir. Zeytinler tam siyah rengini almış olmalıdır. Zeytinler yıkandıktan sonra selelere bir kat tuz, bir kat zeytin olacak şekilde doldurulur. Üzerine kanaviçe bezi örtülüp kenarları sepete dikilerek tutturulur. Zeytin ağırlığının % 15 - 20'si kadar iri tuz kullanılır. Seleler gün aşırı sağ-sol, alt-üst çevrilerek danenin her tarafının tuzla teması sağlanır. Zeytinler yaklaşık bir ay içinde tatlanır. Daha sonra elenerek tuzdan ayrılır. Yıkama yapılmaz. Zeytinyağı-sirke karışımı sıvıya batırılarak muhafaza edilir (Ergen, 2006).

Kalamata tipi zeytin üretiminde zeytinlerin acılığını kısa sürede gidermek için daneler su dolu tanklara veya % 2 - 3 tuz içeren salamuraya konulur. Su veya salamura zeytinlerin acılığı gidene kadar her gün veya gün aşırı değiştirilir. Acılık su değiştirmenin sıklığına göre 1 - 4 haftada kaybolur. Acılığı giderilen zeytinler 1 - 2 gün sirke içerisinde bırakılır veya sirke kaybını önlemek için % 8 - 10'luk salamura ile birlikte sirke ilave edilerek gerekli ekşilik ve tat verilir (Ergen, 2006).

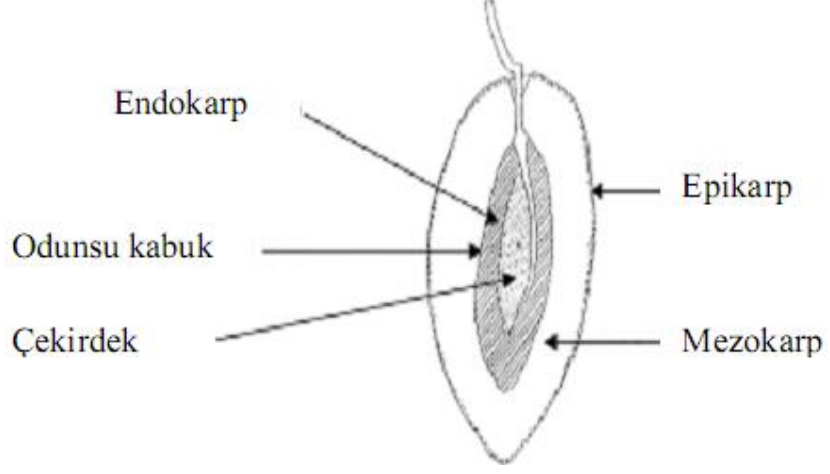
Çevirme / yuvarlama zeytin; siyah olgunluk döneminde hasat edilen ve işleme tekniğine uygun olarak tuz ile kat kat karıştırılıp; alkali kullanılmaksızın uygun kaplar içerisinde kendi suyunda fermente edilerek yenilebilme olgunluğu kazandırılmış ve dış yüzeyi kırışmış siyah zeytini ifade eder. **Kurutulmuş zeytin** ise olgun zeytin danelerinin tekniğine uygun olarak suyunun uzaklaştırılması ile elde edilen üründür (Anonim, 2013).

2.7 Zeytin Meyvesinin Yapısı

Zeytin meyvesi, şeftali ya da vişne gibi çekirdekli bir meyvedir, oval şekildedir ve iki ana kısımdan oluşur, perikarp ve endokarp. Perikarp; epikarp (zar) ve mezokarp (pulp) kısmından oluşur. Endokarp (ayrıca çekirdek olarak da isimlendirilir) tohum kısmını içerir (Tokuşoğlu, 2010).

Zeytin meyvesi Şekil 2.6'da gösterildiği gibi tek çekirdekli ve 3 temel doku içerir: endokarp (çekirdek), mezokarp (meyve eti), epikarp (kabuk). Bu üç doku hücre bölünmesi, gelişimi ve farklılaşması ile meydana gelir. Endokarpın gelişimi iki ay sonra durur, mezokarp olgunlaşma süresince gelişmeye devam

eder. Bu hücrelerde yağ depolanır. Meyvenin en ince tabakası epikarptır (Roca ve Minguez-Mosquea, 2001).



Şekil 2.4 Zeytin meyvesinin enine kesiti (Kadakal, 2009)

Epikarp (kabuk) : Su geçirmez kitin maddesini çok fazla bulundurur, bu nedenle de hazmedilemez. Epikarp meyve ağırlığının % 1.0 – 3.0’ünü oluşturur (Asıgöz, 2007).

Mezokarp (meyve eti) : Parenkimatik hücrelerin bulunduğu, insan için besleyici ve biyolojik değerinin çok olduğu kısımdır. Mezokarp meyve ağırlığının % 60 – 80’ini oluşturur (Asıgöz, 2007).

Endokarp (çekirdek) : Beslenme değerinin olmayıp ağızda çiğneme sırasında atılan ve içinde tohumu bulunduran kısımdır. Endokarp meyve ağırlığının % 18 – 22’sini oluşturur (Asıgöz, 2007).

Çekirdek (Tohum): Endokarp’ın içinde bulunan, gri renkli kısımdır (Asıgöz, 2007).

Mezokarp ve Endokarp’ın oluşturduğu katmana perikarp denilmektedir. Zeytindeki yağın % 96 – 98’i buradadır. Epikarp, Mezokarp ve Endokarp son ürünün kalitesine etki etmektedir (Bianchi, 2003).

2.8 Zeytin Meyvesinin Bileşimi

Zeytin, çeşidine göre şekli ve rengi değişen, besin değeri açısından oldukça zengin bir üründür. Zeytinin yapısında önemli miktarda su ve yağ bulunurken protein, selüloz, şeker, mineral maddeler, hidrokarbonlar, fenolik bileşikler ve tokoferoller de bulunmaktadır. Bunlar arasında zeytinde özellikle yağ oksidasyona karşı koruyarak antioksidan özellik gösteren fenolik bileşikler, yağın rengi, lezzeti, oksidatif stabilitesi ve besin değeri açısından önemli rol oynamaktadır (Pirgün, 2007).

Zeytin meyvesi diğer çekirdekli meyvelerden kimyasal içeriği ve organoleptik özellikleri açısından farklılık göstermektedir. Epikarp ve mezokarpın homojenizasyonu sonucu elde edilen hamurundaki şeker miktarı % 2,5 - 6 gibi nispeten daha azdır (Suakar, 2006).

Tanesine has oleuropein olarak bilinen acılık bulunması nedeniyle sadece diğer çekirdekli meyvelerden değil, bütün bitkiler aleminin diğer meyvelerinden ayrılır. Bu özellikleri nedeniyle tanesi tatlı olmayıp hatta olgunluk ve aşırı olgunlukta dahi acıdır (Suakar, 2006).

Bitkisel orijinli diğer bütün meyvelerde olduğu gibi, kabuk-et kısmı zeytinde parankimatik hücrelerden oluşmuştur. Meyve etinin (mezokarp) parankimatik hücrelerinin insan için besleyici ve biyolojik bir değeri vardır (Suakar, 2006). Çizelge 2.8'de zeytin tanesinin fiziksel özellikleri ve bileşimi görülmektedir.

Çizelge 2.8 Zeytin tanesinin fiziksel özellikleri ve bileşimi (Suakar, 2006).

Fiziksel özellikler		Tipik zeytin bileşimi	
Tane ağırlığı	2-12 g	Su	% 50
Çekirdek oranı	% 13-30	Yağ	% 22
Et (pulp) oranı	% 66-85	Protein	% 1.6
Meyve kabuğu	% 1.5-3.5	Selüloz	% 5.8
		Şeker	% 19.1
		Kül	% 1.5

Genel olarak zeytin meyvesi eti aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır. Meyve etinin bileşimi:

- Su (ortalama olarak % 50'sini oluşturur)
- Yağlı maddeler (ortalama olarak % 22'sini oluşturur)
- Karbonhidratlar (selüloz, hemiselüloz, basit şekerler, sakızimsı bileşikler ve pentozanlar) (ortalama olarak % 24,9'unu oluşturur)
- Proteinler (ortalama olarak % 1,6'sını oluşturur)
- Mineral maddeler (ortalama olarak % 1,5'ini oluşturur)
- Vitaminler (suda ve yağda çözünenler)
- Pektinler
- Organik asitler
- Tannin – fenoller
- Oleuropein
- Renk maddeleri vs. (Asıgöz, 2007).

Zeytin meyvelerinde yaygın olarak bulunan daha az polar minör bileşenler, "Coratina" çeşidi için Çizelge 2.10'da ayrıntılı olarak ele alınmıştır (Bianchi, 2003).

Çizelge 2.9 "Coratina" zeytinin epikarp, mezokarp, odunsu kabuk ve tohum kısımlarından CHCl_3 -EtOH ile ekstrakte edilen fraksiyonların bileşimi (%) (Bianchi, 2003)

	Epikarp	Mezokarp	Odunsu Kabuk	Çekirdek
Zeytin meyvesi lipid sınıfları				
Alkanlar	8	tr	1,7	tr
Skualen	–	0,1	–	tr
Alkil esterleri	2	tr	–	0,3
Metil fenil ester	2	–	–	–
Alkoller	10	tr	0,1	0,2
Aldehitler	2	–	–	–
Serbest yağ asitleri	1	5	7	8
Siklopropan halkalı pentasiklik triterpen alkoller	–	0,1	–	0,1
Pentasiklik triterpen alkoller	6	tr	1,5	0,4
Pentasiklik triterpen asitleri	63	0,2	0,6	4
Serbest steroller	1	tr	tr	tr
Steryl ester	–	tr	1,1	2
Triaçilgliseroller	3	92	78	80
Tanımlanamayan	2	2,6	10	5

Yüzey vaksında pentasiklik triterpen asitler baskındır ardından triaçilgliserol, alkoller ve yağ asitleri gelir. Alkanlar, uzun zincirli alifatik esterler, metil fenil ester ve aldehit toplam ekstraktın sadece küçük bir miktarını temsil eder. Siyah ve yeşil zeytin vaksının bileşenleri Çizelge 2.11'de gösterilmiştir (Bianchi, 2003).

Çizelge 2.10 Coratina çeşit zeytinin siyah ve yeşil olgunluktaki meyvelerinin vaks bileşimi (%) (Bianchi, 2003)

Bileşenleri	Bileşenlerin vaks bileşimi (%)	
	Siyah zeytin	Yeşil Zeytin
Alkanlar	7	3
Alkil esterleri	5	3
Metil fenil ester	3	2
Aldehitler	5	3
Triaçilgliseroller	25	17
Alkoller	18	10
Triterpenoller	Tr	14
Yağ asitleri	10	9
Triterpen asitleri	26	38
Tanımlanamayan	1	1

Bu bileşenler fiziko-kimyasal özelliklerine göre iki grup altında toplanabilir. Bir grup, suda hemen hemen çözünmeyen uzun zincirli alkanları, aldehitleri, alifatik esterleri ve trigliseritleri içerir. Diğer grup daha çok suda çözünen karboksilik asitleri, polisiklik triterpenoller, polisiklik terpen asitleri ve glikozitleri içerir. Ayrıca karboksilik ve hidroksil fonksiyonel gruplarına sahip olan ikinci grup alkali ile reaksiyona girer. Aslında, bu ikinci gruptaki bileşenler özellikle meyve kutikulası ile bağlantılıdır. Bu bileşenler sofralık zeytin üretiminde sodyum hidroksit ile reaksiyona girer ve tuzlar oluşur. Bu tuzlar kostik uygulaması sırasında yıkanır ve salamura çözülür. Böylece değerli polisiklik terpenler önemli derecede tükenmiş olur (Bianchi, 2003).

Zeytin meyvesinde triterpenoidler ile stereoller de bulunmaktadır. Triterpenik asitler serbest asit olarak bulunurken, pentasiklik triterpenoller serbest veya yağ asitleriyle esterifiye edilmiş olarak bulunurlar. Zeytin üzerinde yapılan çalışmalarda maslinik asit ve oleanolik asidin esas triterpenler olarak baskın bir şekilde bulunan triterpenoidler olduğu bildirilmiştir (Harp, 2011). Bu bileşiklerin

farmakolojik özellikleri sürekli ilgi çekmektedir ve antioksidan, antiinflamatuvar ve antitümör gibi birçok biyolojik faaliyetleri ispat edilmiştir (Allouche et al. 2010). Triterpen asitlere ek olarak triterpen dioller örneğin eritrodiol (oleanane tipi) ve uvaol (oleanane tipi) de bulunsa bile asitlerden daha az miktardadır (Ebizuka et al., 2007).

Triterpenoidler bitkiler aleminde yaygın olarak dağılan doğal bileşiklerdir. Bu doğal bileşikler, birçok Asya ülkesinde tıbbi amaçlar için uzun süre kullanılmış olup ve şimdi de hala çoklu biyolojik özellikleri nedeniyle önemlidir. Oleanolik, ursolik ve maslinik asitler *O. europaea* L.'de bol olarak bulunmaktadır. Bu bileşiklerin varlığı zeytin çekirdeğinde saptanmış olmasına rağmen, özellikle zeytin meyvesinin kabuğunda bulunmaktadır. Zeytin çeşidinin de bu bileşiklere büyük etkisi vardır örneğin meyve boyutu ve et/çekirdek oranı gibi özelliklere bağlı olabilir. Çünkü bu bileşiklerin temel kaynağı meyve kabuğu ve çekirdeğidir (Allouche et al., 2009).

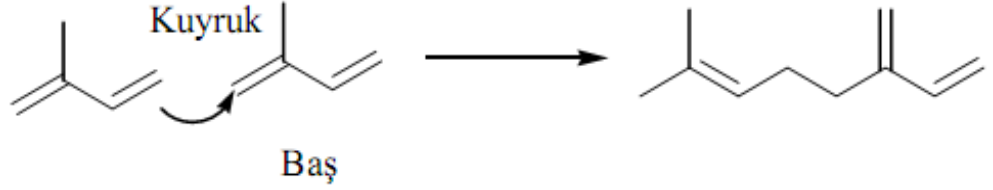
Bir çeşidin kimyasal bileşimi esas olarak genetik faktörler tarafından belirlenir, aynı zamanda gelişim evresi, coğrafi kökeni ve çevresel koşullar bu kompozisyonu etkiler (Castellano et al., 2010). Aynı çeşitte bile, kültürel uygulamalar, toprak karakteristikleri, hasat, iklimsel olaylar ve meyve olgunluk hali gibi durumlar sebebiyle zeytinin kesin bileşimini vermek kolay değildir (Bülbül, 2008).

2.9 Terpenoid Bileşikler

Bitkilerde yaygın olarak bulunan terpenoid bileşikler değişik yapısal özellikler gösteren ve biyolojik önemi olan bileşik sınıflarından birisidir. Tüm canlı organizmalarda bulduklarından dolayı, çok fazla araştırılmaktadırlar (Işık, 2005). Terpenler hücrelerde mikrozomal lipid peroksidasyonunu ve dokularda yoğunlaşmış oksidatif stresi önlemektedir (Dündar, 2001).

Terpenler bitki dokularında çoğunlukla serbest olarak, bazıları glikozitleri ya da organik asit esterleri halinde, bazen de proteinlerle birleşmiş olarak bulunmaktadır. 10 ya da 15 karbonlu olan uçucu terpenler bitkilerden su buharı

destilasyonu ile, daha fazla karbonlu uçucu olmayan terpenler ise ekstraksiyon yöntemiyle izole edilmektedirler. Terpenoid bileşiklerin ana iskeleti, beş karbonlu izopren (2-metil-1,3-butadien) birimlerinin baş-kuyruk kondensasyonu reaksiyonuyla oluşmuştur. Yapısında izopren birimi bulunan bileşiklere izoprene benzeyen anlamına gelen izoprenoid veya terpenoid adı verilmektedir (Şekil 2.7) (Işık, 2005).



Şekil 2.5 İzopren Birimlerinin Baş-Kuyruk Şeklinde Kondensasyonu (Işık, 2005)

Bitkiler primer metabolit olarak sınıflandırılmış çok çeşitli metabolitler sentezlemektedir. Bunlar bitkideki metabolik süreçlerle sentezlenmektedir. Bunu yanı sıra sekonder metabolitler bitkiler ve çevreleri arasındaki etkileşimleri uyarmaktadırlar. İzoprenoidler çoğunlukla terpenoidler olarak adlandırılmaktadırlar. Ve bitki metabolitlerinin en fonksiyonel ve yapısal grubudur. Bitkisel üretilen terpenoidler, beslenmedeki temel bileşenlerdir (Ikeda et al., 2008).

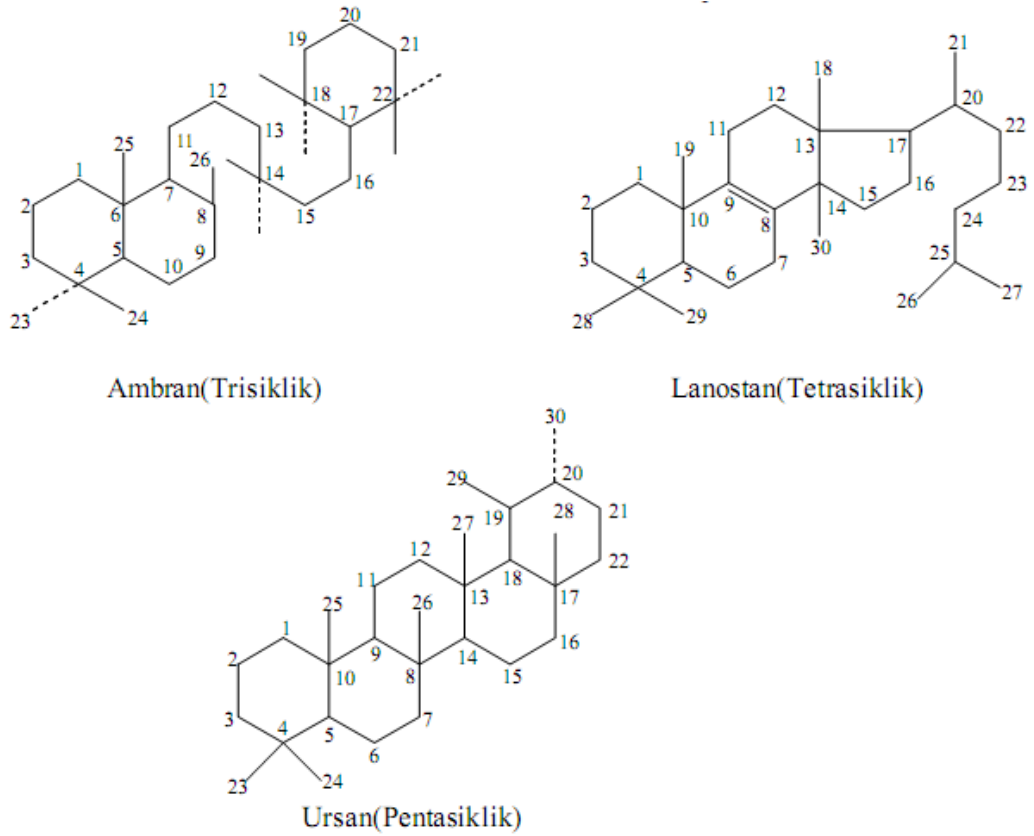
Terpenoidlerin ana iskeletleri 5 karbonlu izopren birimlerinden oluştuğundan sınıflandırılmaları izopren birimlerinin sayısına göre yapılmaktadır. “İzopren Kuralına” göre bütün terpenik bileşiklerin karbon iskeletleri izopren birimlerinin iki ya da daha fazlasının birleşmesi ile oluşmaktadır (Işık, 2005).

Çizelge 2.11 Terpenoidlerin sınıflandırılması (Işık, 2005)

İzopren sayısı	SINIFI	C SAYISI
1	Hemiterpenler	5
2	Monoterpenler	10
3	Seskiterpenler	15
4	Diterpenler	20
5	Sesterterpenler	25
6	Triterpenler	30
8	Tetraterpenler	40
N	Politerpenler	(5)n

2.9.1 Triterpenler

Triterpenler halka sayısı ve taşıdıkları fonksiyonel gruba göre sınıflandırılmaktadır. Halka sayısına göre trisiklik, tetrasiklik ve pentasiklik olmak üzere üç grupta toplanırlar (Şekil 2.8). Triterpenler hiç süstitüent taşımazlarsa triterpenik hidrkarbonlar olarak adlandırılırlar (Işık, 2005).



Şekil 2.6 Doğal triterpenik bileşiklerin iskelet yapıları (Işık, 2005)

Triterpenoidler, beş veya altı halkalı, 30 karbon atomu içeren düzlemsel (planar) esaslı özel bir tür molekül yapısını temsil etmektedir. Çok basit bileşiklerden (asetat birimleri) yola çıkarak sentezlenirler ve hemen her bitkide bulunurlar. Fakat esasen gelişmiş bitkilerde (çiçek açan bitkiler gibi) asetat birimlerinin bağlanmasıyla sentezlenirler. Triterpenler asidik karakterleri ile ekşimsi tada sahiptirler ve bitkilerdeki fonksiyonları halen bilinmemektedir (Atanur, 2008).

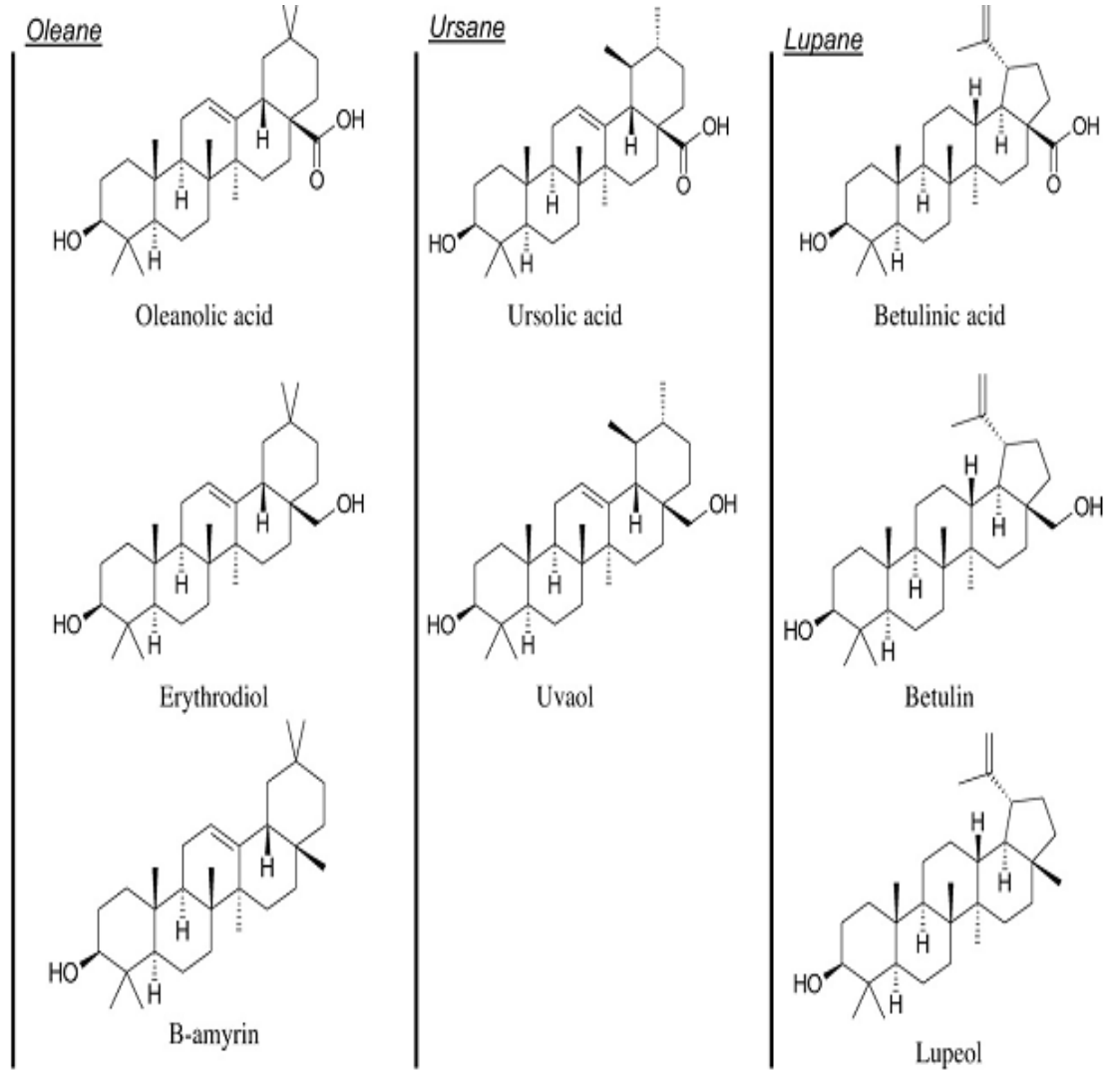
Bitkilerde serbest olarak bulunabildikleri gibi triterpenik saponinler olarak isimlendirilen glikozitleri halinde de bulunabilirler. Serbest triterpenler, karboksilli asit, alkol, aldehit, karbonil, epoksi ve lakton gruplarından bir ya da bir kaçını bir arada bulundurabilirler (Işık, 2005).

Triterpenler benzer yapıda olmaları ve genellikle az sayıda fonksiyonel grup taşımaları nedeniyle kolon ve ince tabaka kromatografisi yöntemleri ile

birbirlerinden güçlükle ayrılırlar. Bu sebeple triterpenlerin ayrılmalarında yüksek performanslı sıvı kromatografisi yöntemleri tercih edilmektedir. Uçucu olan ya da uçucu türevi haline getirilen triterpenlerin ayrılması için gaz kromatografisi yöntemleri de kullanılmaktadır (Işık, 2005).

Triterpenler (fitosterol ailesinin üyeleri), beslenmedeki doğal bileşenlerdir. Triterpenler, büyük ölçüde bitkisel yağlardan, tahıllardan ve meyvelerden elde edilmektedirler. İnsanların triterpenleri tüketimi, Batı dünyasında yaklaşık 250 mg olduğu tahmin edilmesine rağmen, bu Akdeniz ülkelerindeki beslenme şekillerinin zeytinyağı ağırlıklı olmasının da etkisiyle, bir kişi tarafından tüketilen triterpenler ortalama 400 mg/kg/gün olduğu görülmüştür (Saleem and Siddique, 2011).

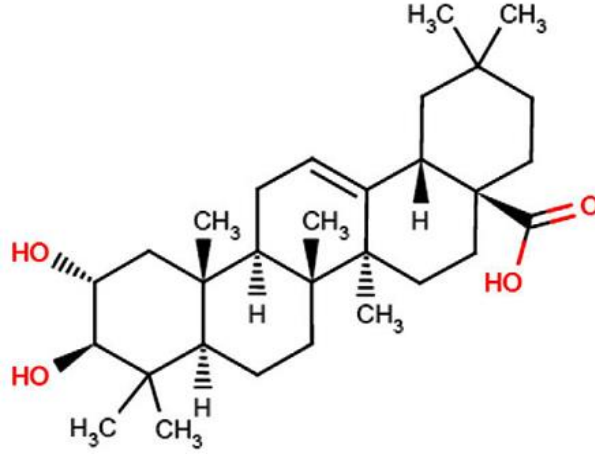
Yapısal özelliklerine göre, triterpenler euphanlar, taraksanlar, oleananlar, lupanepler, ursanlar, ve baccharanlar olarak gruplanmıştır. Başta ursaneler ve oleaneler uzun bitkilerin iskelet yapısını oluşturan triterpenlerdir ki sıklıkla tükettiğimiz şifalı bitkiler ve yiyecek bitkilerdirler. Yiyecek bitkilerindeki yaygın ursan- ve oleanan- tip triterpenoidler pentasiklik triterpenlerdir: oleanoik asit, ursalik asit, maslinik asit, uvaol ve eritrodiol. Diğer çeşit triterpenler yenebilen ya da yenemeyen bitkilerde de geniş ölçüde mevcuttur (Yin, 2012). Şekil 2.7'de pentasiklik triterpenoidlerin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.7 Pentasiklik triterpenoidlerin yapısı (Destandau et al., 2012).

➤ Maslinik Asit

Maslinik asit zeytin ağacının yaprakları ve meyvelerinin özellikle yüzey vaksından izole edilen doğal pentasiklik triterpendir (Higuera et al., 2012). Maslinik asit, krategolik asit veya 2,3-dihidroksiolean-12-en-28-oic asit (Şekil 2.10.) olarak da adlandırılan fitokimyasaldır (García-Granados et al., 2012). Maslinik asidin yapısı beş halkada 30 karbon atomunun gruplandığı bir bileşiktir. Maslinik asidin 2. ve 3. karbonlarına iki hidroksil grubu bağlı, bir karboksil grubu 17. karbona bağlı, ve 12. ve 13. karbon arasında bir çift bağ bulunur (Higuera et al., 2012).



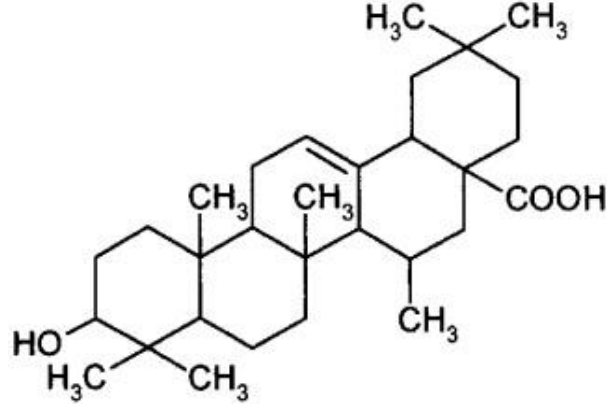
Şekil 2.8 Maslinik asitin kimyasal yapısı [(2a,3b)-2,3-dihydroxyolean-12-en-28-oic asit] (Agil et al., 2009)

Maslinik asit, bir böcek antifeedantı ve antimikrobiyal ajan olarak meyvenin bütünlüğünü koruyan zeytin meyvesinin kutikula lipid tabakasında en bol bulunan pentasiklik triterpendir (García-Granados et al., 2012).

➤ **Oleanolik Asit**

Doğal oleanolik asit (3b-hydroxyolean-12-en-28-oic asit) (Şekil 2.11) ürünü 1620'den fazla bitki çeşidinden izole edilen biyolojik olarak aktif pentasiklik triterpenoid bileşenlerdir. Olean triterpen ailesinin bilinen bir üyesi olan oleanolik asitin kimyasal yapısı 2. karbon pozisyonunda hidroksil grubunun olmaması ile maslinik asitten ayrılır (Daniel et al., 2008).

Oleanolik asit sıklıkla izomeri ursolik asit (3b-hydroxyurs-12-en-28-oic asit) ile birlikte bulunur ve onunla birlikte çeşitli farmakolojik özellikler paylaşır. Oleanolik asit gibi konjuge olmamış tripenoidler sıklıkla bitkilerin su kaybını önleyen ve patojenlere karşı birincil savunma bariyeri görevi yapan epikutikular vaklarında bulunur. Örneğin; oleanolik asitler zeytin yaprakları üzerinde nerdeyse mantar saldırılarına karşı fiziksel bariyer görevi gören saf kristal yapıdadırlar (Goossens and Pollier, 2012).

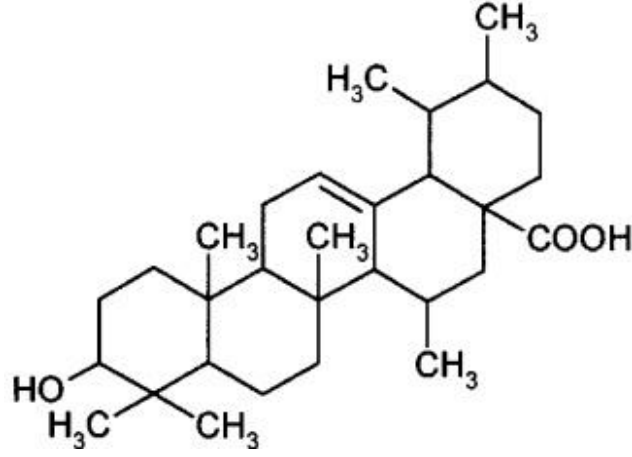


Şekil 2.9 Oleanolik asitin kimyasal yapısı (Kuttan and Raphael, 2003)

Son zamanlarda, potansiyelini artırma girişimiyle, oleanolik aside dayalı sayısız sentetik oleanane triterpenoid türevleri sentezlenmiştir; bunlardan bazıları katı tümörün tedavisi için klinik vakalarda kullanılmaktadır (Arnés, et al., 2010). Son zamanlardaki büyük bir ilerleme doğal triterpenoid türevlerinin sentezidir. Örneğin oleanolik asitin türevi olan 2-siyano-3,12-dioxooleana-1, 9 (11)-dien-28-oik asit (CDDO) oluşturulmuştur. Türevinin iltihap önleyici etkisinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Böylece, çeşitli doğal bileşiklerin kimyasal değişimi ile daha etkili ve daha az toksik türevleri üretilir (Liu, 2005).

➤ **Ursolik Asit**

Ursolik asit ve oleanolik asit benzer moleküler yapıya sahip, ancak E halkasında metil grubu 19. karbona bağlı ise ursolik asit, 20. karbona bağlı ise oleanolik asit olur. Her ikisi de tümör hücrelerinin çoğalmasını baskılayan bir etkiye sahiptir. Ursolik asidin etkisi oleanolik asitten daha güçlüdür. Kore geleneksel tıpta, uzun bir süre ursolik asiti anti-tümör tedavisinde kullanmıştır (Guo et al., 2003). Şekil 2.10'da ursolik asitin kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.10 Ursolik asitin kimyasal yapısı (Kuttan and Raphael, 2003)

2.9.2 Triterpenler ve sağlık

İnsanlar bitkileri önceleri sadece gıda olarak, daha sonraları ise pek çok amacın yanı sıra çeşitli hastalıklarda tedavi amacıyla kullanmışlardır. Bitkilerin iyileştirici etkilerinin bulunduğuna ilişkin bilgiler, insanlığın çok eski devirlerine kadar uzanmaktadır. Buna dair ilk yazılı kanıtlar 5.000 yıl öncesindeki Çin, Hint ve Yakındoğu medeniyetlerine aittir (Cebe vd., 2012). İlginç bir şekilde, bitki ekstrelerinden elde edilen bitkisel ilaçlar, klinik hastalıklarının pek çoğunda tedavi için kullanılmasına rağmen, onların etki mekanizmalarıyla ilgili bilgi çok azdır. Bunlardan, triterpenoidlerin, antioksidan, anti-inflamatuar ve antikanser biyolojik fonksiyonları olduğundan oldukça önemli bileşiklerdir (Ikeda et al., 2008).

Triterpenler orijinalde metabolik olarak bitkiler tarafından sentezlenir ve bitki topluluğunda serbest asit şeklinde ya da aglikonlar halinde bulunur. Asya ülkelerinde, bazıları resmi ilaç sanayinde (halk arasında da) çeşitli hastalıkların tedavisinde ya da önlenmesinde kullanılmaktadır. Son yıllarda triterpenoidlerin biyoaktivitesine, medikal alanda ve alternatif tıpta önemli bir kaynak olarak kazanılmasına önem verilmiştir (Yin, 2012). Biyoaktif triterpenoidlere ilişkin bilgilerin sayısındaki üstel artış, ilaçlar ve önleyici ilaçların kaynağı olarak, onların gelişimindeki önemi yansıtmaktadır (Ikeda et al., 2008).

Araştırmaların çoğu, triterpenlerin kolesterol düşürücü özelliklerine odaklanmasına rağmen, çok çeşitli hastalık durumlarının da tedavisi için

triterpenlerin kullanımını öneren çok fazla yayınlanan veriler vardır. Bu çalışmalar, bazı klinik araştırmalar, patentler, triterpen ağırlıklı ürünlerin pazarlanmasındaki artışla (kozmetiklerle tamamlayıcılar arasında değişen) sonuçlanmıştır, ve çoğunlukla farmasötik mağazalarının raflarında bulunmaktadır (Saleem and Siddique, 2011).

Oleanolik asit ve ursolik asit karaciğer hastalıkları için oral bir ilaç olarak Çin'de piyasaya sürülmüştür. Bu bileşikler ile karaciğeri koruma mekanizması, toksisite oluşumunun inhibisyonunu ve vücut savunma sistemlerinin gelişmesini sağlar. Oleanolik asitin karaciğer koruyucu etkisi hepatitis için kullanılan geleneksel bir bitkisel ilaç olarak *Swertia mileensis* He et Shi tarafından 1975'de ilk olarak bildirilmiştir. Klinik denemelerdeki güvenilir terapötik etkilerinden sonra, oleanolik asitin diğer karaciğer hastalıklarının yanı sıra akut ve kronik hepatitis içeren Çin'deki insan karaciğer hastalıklarını tedavi etmek için oral bir ilaç olarak başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Liu, 1995).

Oleanolik asit ve ursolik asitin tümör gelişiminin çeşitli aşamalarında tümör başlangıcı ve ilerlemesini önlediği görülmüştür (Liu, 2005). Oleanolik asit ve ursolik asit gibi triterpenoid bileşiklerin kullanımı Japonya'da cilt kanseri tedavisi için tavsiye edilmektedir. Ursolik asit/oleanolik asit içeren kozmetik bileşenler cilt kanserinin önlenmesi için Japonya'da patentlenmektedir. Oleanolik asiti içeren farmakolojik preparasyon lenfatik olmayan lösemnin tedavisi için patentlenmektedir (Liu, 1995).

Ursolik asit ve onun türevlerinin *Staphylococcus aureus*, gram-negatif organizmalar ve *Microsporium lenosum*'un gelişiminin inhibisyonu gibi antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır (Liu, 1995).

Elma özütünde bulunan ursolik asit gibi terpenoidlerin, elastaz enzimini inhibe ederek ve kollajen aktivitesini uyararak kırışıklıkları ve derideki yaşlanmayı geciktirdiği, ayrıca anti-inflamatuar cevabı uyardığı da vurgulanmaktadır (Yılmaz, 2010).

Maslinik asit bileşik anti-inflamatuar kapasitesi, HIV virüsüne karşı anti-viral etkinliği, *Cryptosporidium* karşı anti-parazit faaliyet, *Streptococcus* ile ilgili anti-bakteriyel etkisi gibi birçok biyolojik özellikleri ve farmakolojik özellikleri kanıtlanması nedeniyle büyük öneme sahiptir (Higuera et al., 2012).

Maslinik asit, kanser sürecinde apoptozisi (hücre ölümü) düzenlemesinin yanı sıra, kanseri önleme kapasitesine de sahiptir. İspanya'nın Granada Üniversitesinin Fen Bilimleri Fakültesinde, bu madde için bir yarı-endüstriyel düzeyde üretim tesisi kurulmuştur. Bu asidin üç ilginç avantajı: diğer anti-kanserojen ürünler aksine, doğal bir bileşik olup daha az toksik. Buna ek olarak, seçici, yani, sadece pH değeri normalden daha fazla asit olan kanserojen hücreler üzerinde hareket eder (Anonim, 2008.). Ayrıca maslinik asit, oksidatif strese karşı direnç sağlar ve anti-diyabetojenik aktiviteye sahiptir (Higuera et al., 2012).

García-Granados et al. (2012b), yaptıkları çalışmada tek seferde ağız yoluyla fareye 1000 mg/kg da pentasiklik triterpenin verilmesi hiç bir hastalık veya ölüm belirtisine neden olmamıştır. Maslinik asitin 28 gün boyunca 50 mg/kg günlük tekrarlar ağızdan verilmesi de deneysel süreç boyunca hiçbir zehirlenme belirtisine sebep olmamıştır. Organların histopatolojik incelemesi, muamele gören fareler ile kontrol grupları arasında hiçbir farkın olmadığını göstermiştir. Maslinik asitin alımındaki tekrarlama ve akutundan elde edilen sonuçların beraber ele alınması, bileşimin faredeki çeşitlilik testinde hiçbir olumsuz etki yapmadığını göstermiştir.

Her ne kadar bu triterpenoidler nispeten güvenli olsada, toksisite olmaması açısından doz önemlidir. Örneğin, düşük doz oleanolik asit karaciğer koruyucu etki yaparken yüksek doz safra kanallarının tıkanmasına ve karaciğer zehirlenmesine neden olur. Yapılan çalışmalarda günlük alım dozunun göz önünde bulundurulması gerekmektedir (Liu, 2005).

2.9.3 Zeytin ve triterpenik asitler

Zeytin (*Olea europaea* L.) meyvesinin ve yapraklarının epidermisinde triterpenoidler geniş bir çeşitlilikte bulunur. Zeytin meyvesi epiderminin analizinde maslinik ve oleanilik asidin baskın olduğu görülmüştür. Çeşitli triterpenoidlerin konsantrasyonu ve profili meyve gelişim evresine göre önemli ölçüde etkilenmektedir (Castellano et al., 2010).

Zeytin meyvesinin kabuğunun ekstraktı % 73,25 maslinik asit ve % 25,75 oleanolik asit içerir. Bu triterpenik asitler HT-29 insan kolon kanseri hücrelerinin büyümesini yavaşlatır ve bu kanser hücrelerinin ölümünü sağlar. Ticari sofralık zeytinlerde maslinik asit bileşeninin konsantrasyonu, işleme metoduna ve çeşidine bağlı olarak $287,1 \pm 66,6$ mg/kg ile $1318,4 \pm 401,0$ mg/kg arasında değişmektedir (García-Granados et al., 2012a).

Castellano et al. (2010), pentasiklik triterpenik bileşiklerin içeriğinin meyve gelişim seviyesine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Toplam triterpen içeriği olgunlaşmamış meyvede yüksek iken olgunlaşma ilerledikçe azalmıştır. Yeşil olgunluk ve siyah olgunluk arasındaki dönemde triterpenoidlerde benzer şekilde maslinik ve oleanolik asit düzeylerinde % 20 azalma olmuştur. Çizelge 2.13'de maslinik ve oleanolik asidin seviyesi çeşidede bağlı olduğu gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar maslinik ve oleanolik asitin sadece epidermiste yer aldığını göstermiştir. Bu triterpenoidler meyve eti ve zeytinin tohumunda tespit edilememiştir. Benzer sonuçlar, meyve endokarpının odunsu kabuğunun analizi için de elde edilmiştir (Castellano et al., 2010).

Çizelge 2.12 "Hojiblanca", "Picual" ve "Arbequina" zeytin meyvesi çeşitlerinde tespit edilen pentasiklik triterpenler (Castellano et al., 2010)

		Triterpenik asitler (mg/g kuru meyve)	
Zeytin çeşidi	Olgunluk aşaması	Oleanolik asit	Maslinik asit
Picual (İspanya)	Yeşil	0,6 ± 0,0	1,5 ± 0,1
	Siyah	0,5 ± 0,0	1,2 ± 0,1
Hojiblanca (İspanya)	Yeşil	0,6 ± 0,0	1,6 ± 0,1
	Siyah	0,5 ± 0,0	1,3 ± 0,1
Arbequina (ABD)	Yeşil	0,5 ± 0,2	1,8 ± 0,2
	Siyah	0,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1

Stiti et al. (2007), Chemlali çeşidi zeytin üretiminde, çiçeklenmeden sonraki 33 haftalık gelişim periyodunun 13 bölümlük aşamasından sonra meyve ontojeninde triterpeneidlerin değişimi üzerine çalışmışlardır. Meyvenin büyümesindeki ilk evrelerdeki süreçte, oleanolik asit baskın triterpenoid ve onun akabinde de maslinik asit baskın olmuştur. Olgun siyah zeytinlerdeyse en fazla maslinik asit saptanmıştır. Çiçeklenmeden sonraki 12. haftada, toplam triterpenoidlerin %40'ını oleanolik asit ve % 26'sını da maslinik asit oluşturmuştur. Sonrasında bu oran değişmiştir ve çiçeklenmeden sonraki 30. haftada toplam triterpenoiddeki oleanolik asidin oranı % 38'e düşerken maslinik asit % 61'e yükselmiştir. Böylece, zeytin meyvesindeki değişik çeşitlerdeki triterpenoidlerin içeriği ve profili meyvenin gelişim aşamasından önemli miktarda etkilendiği görülmüştür.

Brenes et al., (2010) işlenmemiş zeytin çeşitlerinin etli kısmında maslinik asiti, oleanolik asitten daha yüksek bir konsantrasyonda olduğunu bulmuşlardır. Yapılan araştırmada Picual çeşit örneği en düşük Manzanilla çeşit örneği ise en yüksek içerikleri göstermiştir.

Zeytin meyvesinin işlenmesinde etli kısmı ve orta kısmındaki fermentasyon ilerledikçe, başlangıç pH'ı asidik değerlere hızla düşer. Bu salamuranın içindeki tuz bileşenleri daha da azaltır ve sonrasında hidroliz ürünlerinin seviyesinin salamurada hızla artmasıyla sonuçlanır. Hemen hemen bütün glikosidler bu asidik şartlar altında hidrolize uğrar. Hidrolize ek olarak alkali uygulaması sebese karboksilik asitlerin ve diğer asit maddelerinin benzer tuzlara dönüşmesine neden olur. Tüm bunların hepsi salamura suyunun içinde çözülmüş halde bulunur. Alkali uygulamasından sonra zeytinler salamura suyunun içine koyulur ve saklanır ve bu noktadan sonra zeytinden sulu kısım olan salamuraya karmaşık daha fazla difüzyon olmaktadır. Yapılan bir çalışmada oleanolik ve maslinik asitlerdeki takip edilen prosesler takip edilmiştir. Çalışma açığa iki triterpen asidin nasıl ekstrakte edildiği ve tyrosol ve hidroksityrosol ile birlikte sulu çözeltisinde nasıl çözüldüğünü açığa çıkarmıştır. Bu çalışmada aşamalar tyrosol, hidroksityrosol, oleanolik ve maslinik asidin zeytinden salamura suyuna geçiş yaptığı periyotta 19 saat boyunca takip edilmiştir. Araştırılan çeşitlerde gözle görülür biçimde bir değişiklik vardır. Tyrosol, hidroksityrosol, oleanolik ve maslinik asitler nerdeyse bir ay içinde yok olmuştur (Bianchi, 2003).

Bianchi (2003) tarafından yapılan çalışma ile genel Yunan (siyah zeytinde doğal salamura yöntemi), İspanyol (yeşil zeytinde kostikle muamele ve ardından salamuraya alınma) ve Kaliforniya (siyah zeytinde kostik ile muamele ve ardından salamuraya alınma) tipi işleminin zeytinin bileşenleri üzerine etkileri Çizelge 2.14'de sunulmuştur (Kadadal, 2009). Buna göre, bu üç tip işlemede triterpenik asitli kayıplarının kısmi olduğu gösterilmektedir.

Çizelge 2.13 Farklı proseslerin zeytin kompozisyonu üzerine etkileri (Kadadal, 2009)

	İspanyol tipi	Yunan Tipi	Kaliforniya Tipi
Trigliseridler	→	→	→
Fenoller	↘	↘	↘
Triterpen asitler	↘	↘	↘
Glikozitler	→	→	→
Şekerler	→	→	→
Proteinler	→	→	→
	→ Değişiklik yok	↘ Kısmi azalma	↘ Azalma

Triterpenoidler zeytinin kutikular vaksı içinde yerleşmelerinden dolayı, en bilinen zeytin ürünü olan zeytinyağı bu bileşenden oldukça az miktarda içerir. Maslinik ve oleanolik asit konsantrasyonu zeytinin yetiştirilmesi ve yağın kalitesine bağlıdır: sızma zeytinyağı triterpenoidlerden 200 mg/kg içerir, naturel zeytinyağda bu konsantrasyon 300 mg/kg olur, ve ham prina yağında 10 g/kg'a çıkar (Bertsch et al., 2012).

“Orujo” ya da “alpeoruja” zeytinyağları, İspanya’da asit olarak adlandırılır. Naturel zeytinyağların mekanik ekstraksiyonundan sonra kalan prinadan ve zeytin küspesinin santifügasyonundan geride kalan küspeden (prinadan) elde edilir. Bu biyolojik olarak aktif triterpenoidlerce zengin kaynaklar sunar. Zeytinyağı endüstrisi biyolojik aktiftiliği olan pek çok önemli bileşenler içeren çeşitli atıklardan geniş miktarda oluşturur ve bunların geri dönüşümü için yoğun bir ilgi vardır. Örneğin; zeytinyağı üretiminden elde edilen katı atıklardan üretilen maslinik asit alabalıklarda büyümeyi tetikleyen ve hepatik protein değişimin sağlayan ek besin olarak kullanılması uygulamasında başarıya ulaşmıştır (Bertsch et al., 2012).

Allouche et al. (2009), yaptıkları çalışmada Cordoba'nın (İspanya) Dünya Zeytin Koleksiyonu'ndan kırk zeytin çeşidinden elde edilen zeytinyağlarında (*Olea europaea* L.) triterpenik dialkol (uvaol ve eritrodiol) ve asit (Oleanolik, ursolik, maslinik) kompozisyonunu incelemişlerdir. Dialkol içeriğini 8,15 - 85,05 mg/kg düzeylerinde ve en baskın olanı eritrodiol (5,89 - 73,78 mg/kg) iken uvaol içeriği daha düşük seviyelerde (1,50 - 19,35 mg/kg) saptamışlardır. Triterpenik asit konsantrasyonunu 8,90-112,36 mg/kg arasında değiştiğini bulmuşlardır. Aralarında ursolik asit iz düzeyde bulunmuş olup oleanolik ve maslinik asit ortalama değerleri sırasıyla 3,39 - 78,83 mg/kg ve 3,93 - 49,81 mg/kg saptamışlardır.

Zeytinyağı endüstrisi, katı ve sıvı atıklarının geniş bir hacmi ile potansiyel çevre kirliliği sorununa neden olur. Zeytinyağı atıkları bu sanayi ile ilgili en büyük sorunlardan biri olmuştur. Ancak, bu atıklar katma değerli ürünlere dönüştürülebilir. Böylece, zeytinyağı endüstrisindeki sıvı ve katı atıklar ürün olur. Atıklarından triterpen asitleri büyük miktarlarda elde edilebilir. Bu bileşikler diğer önemli biyolojik veya kimyasal ürünler için yararlı olabilir (García-Granados et al., 2010).

Allouche et al. (2009), İspanya'nın önemli bir çeşidi olan Picual çeşidi zeytinyağı üretimi sırasında kırma aşamasından önce zeytin çekirdeği ve zeytin yaprağı ilavesinin yağın triterpenik asit içeriğine ve yağın dayanımına olan etkilerini incelemişlerdir. Araştırmacılar % 2 oranında yaprak ilavesinin yağın oleonolik asit, maslinik asit ve eritrodiol içeriğini önemli derecede arttırdığını ve yerden toplanan zeytinlerden elde edilen yağın kalitesinin düştüğünü bulmuşlardır (Harp, 2011).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Örneklerin temini ve muhafazası

Çalışmada Marmara Bölgesi'nin karakteristik zeytini olarak bilinen, siyah sofralık Gemlik çeşidi kullanılmıştır. Denemenin yürütüldüğü bahçeler Gemlik (Bursa), Akhisar (Manisa), Kemalpaşa (İzmir), Kuyucak (Aydın) yörelerinde yer almıştır. Her yörede 3 ayrı bahçeden 12 farklı örnek alınmış ve her bahçe tekerrür olarak kabul edilmiştir. 2011 yılının Ekim-Kasım aylarında denemeler için gerekli olan zeytinler, uygunluk kriterlerine göre, ayrılan zeytin ağaçlarından rastgele ve ağaçların her yerinden olacak şekilde elle hasat edilmiştir. Çalışmanın yürütüleceği bahçelerde birbirine benzer kültür işlem takviminin uygulanmasına ve bahçe yaşı bakımından homojenlik bulunmasına özen gösterilmiştir. Her yörede aynı kalibre zeytin örnekleri ile çalışılmıştır (201 - 230 dane / kg). Bu zeytin örneklerinin bir kısmı aynı şartlar altında doğal fermentasyon yöntemi (salamura) ile işlenmiş olup araştırmada yöre etkisinin yanında işlemenin etkisi de belirlenmiştir.

Ayrıca araştırmada kullanılmak üzere Gemlik, Uslu, Domat, Edremit, Ayvalık, Çilli ve Çelebi sofralık zeytinlerinden 16 farklı örnek piyasadan temin edilmiştir. Bu örnekler ise siyah sofralık zeytin, yeşil çizik zeytin ve İspanyol usulü işlenmiş zeytin olarak gruplanmıştır. Böylece piyasadan toplanan çeşitli sofralık zeytin örneklerindeki triterpenik asit değerleri incelenmiştir.

Zeytinler naylon poşetler içerisine yerleştirilmiş ve derin dondurucuya (-18 °C) konularak analiz edilinceye kadar muhafaza edilmiştir.

3.1.2 Örnek hazırlanması ve ekstraksiyonu

Örneklerin hazırlanmasında Brenes et al. (2010) çalışmasında sofralık zeytindeki triterpenik asit içeriğinin belirlenmesinde kullandıkları yöntemden faydalanılmıştır. Oda sıcaklığında çözündürüldükten sonra çekirdeği çıkarılan ve blendırdan (Beko 2260, Türkiye) geçirilerek homojenize edilen zeytin

örneklerinden 20 g kadar tartılmıştır. $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlı etüvde sabit ağırlığa gelene kadar bekletilmiştir. Daha sonra 1 g kuru zeytine 4 ml metanol:etanol karışımı (1/1, v/v) eklenmiş ve 1 dakika karıştırılan bu karışım 9500 devirde 5 dakika 20°C 'de santrifüj edilmiştir. Üstte kalan sıvı faz 50 ml'lik balon içerisine $0.2 \mu\text{m}$ 'lik filtreden geçirilerek süzölmüştür. Ekstraksiyon ve santrifüj işlemi 6 kez tekrar edilerek süzöntüler 50 ml'lik balonda birleştirilmiştir. Elde edilen süzöntü Heidolph (Almanya) marka döner buharlaştırıcıda 30°C 'de kuruyana kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 2 ml metanolde çözülmüştür. Çözülen ekstrakt $0.2 \mu\text{m}$ gözenekli filtreden geçirilerek viallere aktarılmıştır.

3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler

Standartlar;

Maslinik asit (CAS-No: 4373-41-5)

Oleanolik asit (CAS-No: 508-02-1)

Kimyasallar;

Metanol HPLC Saflıkta (Sigma)

Etanol %99.8'lik (Sigma)

Fosforik Asit Ekstra Saf (Sigma)

Saf su (HPLC saflıkta), Merck

3.2 Metot

3.2.1 Nem tayini

Zeytin eti örnekleri blendırda (Beko 2260, Türkiye) parçalanarak homojen hale getirilmiş ve daha önce $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlı etüvde bekletilerek darası alınmış nem kaplarına 20'şer gram tartılmış, aynı etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir. Hesaplama yolu ile önce 20 g'daki, sonra 100 g'daki nem miktarı bulunmuştur (Uylaşer ve Başoğlu, 2000).

$$\% \text{ Nem} = [(m_1 - m_2) / m_1] * 100$$

m_1 = Örnek ilk ağırlık

m_2 = Örnek son ağırlık

3.2.2 Standartların hazırlanması

- Kullanılan standartlar

Maslinik asit (CAS-No: 4373-41-5)

Oleanolik asit (CAS-No: 508-02-1)

- Ana stok çözeltilerin hazırlanması

Her bir standarttan 400 ppm ana stok hazırlanmıştır.

- Standart çalışma çözeltilerinin hazırlanması

Stok çözeltilerden belirli miktarlarda alınarak 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm, 40 ppm konsantrasyonlarda çalışma çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2.3 Triterpenik asitlerin HPLC ile analizi

Triterpenik asitlerin HPLC ile analizinde Brenes et al. (2010) çalışmasında kullanılan yöntemden yararlanılmıştır. Önce standartların her biri enjekte edilerek alıkonma zamanları tespit edilmiştir. Daha sonra kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Ardından örnekler enjekte edilmiş ve alıkonma zamanları standart oleanolik ve maslinik asitlerin alıkonma zamanlarıyla kıyaslanarak örneklerde bulunan oleanolik ve maslinik asitler ve kalibrasyon eğrisi ile miktarları tespit edilmiştir. Oleanolik ve maslinik asitlerin miktarları seyreltme katsayıları da dikkate alınarak hesaplanmıştır. Analizler 3 paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

HPLC cihazının özellikleri ve çalışma koşulları:

- Cihazın marka ve modeli: Agilent 1200, ABD
- Kolon : 5 μ m, 4,6 mm x 250 mm Spherisorb ODS-2 (WATERS PSS831915)
- Kolon sıcaklığı : 35 °C
- Dedektör : DAD (Diode array dedektör)
- Mobil faz : (izokratik) 92:8 (v/v) metanol / fosforik asitle pH:3'e ayarlanmış su
- Akış hızı : 0,8 ml/min
- Enjeksiyon hacmi : 20 μ l
- Dalga boyu : 210 nm

3.2.4 İstatistiksel analiz

İstatistiksel analizler SPSS 18.0 paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler arasında yöre ve işleme etkilerinin anlamlı bir fark olup olmadığının belirlenebilmesi için varyans analizi (One-way-ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Farklılığın derecesini belirlemek için Duncan testi uygulanmıştır. Bu analizlerde %95 güven seviyesi ($p < 0,05$) dikkate alınmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1 Nem Tayini

4.1.1 Ham ve işlenmiş Gemlik çeşidi siyah zeytin örneklerinin nem ve kuru madde oranları

Farklı yörelerden temin edilen Gemlik çeşidi siyah zeytinlerin ham danede ve işlenmiş dane örneklerindeki nem içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu zeytin örneklerinin nem oranları ham danede en düşük % 62,16 ile en yüksek % 72,92 arasında; işlenmiş danede ise en düşük % 58,58 ile en yüksek % 69,13 arasında değişim göstermiştir.

Çizelge 4.1 Gemlik siyah ham zeytin ve işleme sonrası zeytin örneklerinde nem oranları

Yöre	Nem (%)	
	Ham danede	İşleme sonrası
Gemlik 1	64,17 ± 0,30	59,77 ± 0,96
Gemlik 2	66,41 ± 0,17	58,58 ± 1,21
Gemlik 3	65,83 ± 0,60	62,54 ± 0,74
Akhisar 1	67,10 ± 0,70	62,74 ± 0,19
Akhisar 2	72,76 ± 0,36	69,13 ± 0,93
Akhisar 3	68,94 ± 0,91	61,82 ± 1,70
Kemalpaşa 1	67,13 ± 0,15	64,02 ± 0,90
Kemalpaşa 2	72,92 ± 0,39	64,36 ± 0,87
Kemalpaşa 3	69,71 ± 0,63	65,14 ± 0,73
Kuyucak 1	64,92 ± 0,40	61,52 ± 0,20
Kuyucak 2	63,74 ± 0,92	60,82 ± 0,60
Kuyucak 3	62,16 ± 1,04	61,53 ± 0,83
Ort.	67,15	62,67

*1, 2 ve 3 numaralar aynı yöreden farklı bahçelerden temin edilmiş örnekleri simgelemektedir.

**Sonnular standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Karadal ve Özçelik (2009) yaptıkları çalışmada işlenmiş, Gemlik çeşidi zeytinlerin nem içeriklerini en yüksek % 57,25 ile en düşük % 40,8 ile arasında; Tanılğan vd. (2007) Gemlik zeytin çeşidinin nem içeriğini ham danede % 59,21; Tetik vd. (2000) ise ham danede % 65,89, işlenmiş danede ise % 51,82 olarak tespit etmişlerdir. Araştırmada kullanılan örneklerin ham danedeki nem oranları Tetik vd. (2000) çalışmasında bulunan sonuçlarla benzerlik gösterirken diğer araştırmacıların bulduğu sonuçlardan yüksek bulunmuştur. Örneklerin işlenmiş danedeki nem oranları ise araştırmacıların bulduğu sonuçlardan yüksek bulunmuştur.

Farklı yörelerden temin edilen Gemlik çeşidi siyah zeytinlerin ham danede ve işlenmiş dane örneklerindeki kuru madde içerikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu zeytin örneklerinin kuru madde oranları ham danede en düşük % 27,08 ile en yüksek % 35,83 arasında; işlenmiş danede ise en düşük % 34,86 ile en yüksek % 41,42 arasında değişim göstermiştir.

Çizelge 4.2 Gemlik siyah ham zeytin ve işleme sonrası zeytin örneklerinde kuru madde oranları

Yöre	KM (%)			
	Ham danede		İşleme sonrası	
Gemlik 1	35,83 ± 0,30	35,20	40,23 ± 0,96	39,70
Gemlik 2	35,59 ± 0,17		41,42 ± 1,21	
Gemlik 3	34,17 ± 0,60		37,46 ± 0,74	
Akhisar 1	32,90 ± 0,70	30,40	37,26 ± 0,19	35,44
Akhisar 2	27,24 ± 0,36		30,87 ± 0,93	
Akhisar 3	31,06 ± 0,91		38,18 ± 1,70	
Kemalpaşa 1	32,87 ± 0,15	30,08	35,98 ± 0,90	35,50
Kemalpaşa 2	27,08 ± 0,39		35,64 ± 0,87	
Kemalpaşa 3	30,29 ± 0,63		34,86 ± 0,73	
Kuyucak 1	35,08 ± 0,40	36,40	38,48 ± 0,20	38,71
Kuyucak 2	36,26 ± 0,92		39,18 ± 0,60	
Kuyucak 3	37,84 ± 1,04		38,47 ± 0,83	
Ort.		33,02		37,34

*1, 2 ve 3 numaralar aynı yöreden farklı bahçelerden temin edilmiş örnekleri simgelemektedir.

**Sonicular standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Ortalamalara bakıldığında işleme öncesi en yüksek kuru madde içeriği % 36,40 ile Kuyucak'tan temin edilen zeytinlerde, en düşük kuru madde içeriği ise % 30,08 ile Kemalpaşa'dan temin edilen zeytinlerde tespit edilmiştir. İşleme sonrası en yüksek kuru madde içeriği ise % 39,70 ile Gemlik'ten temin edilen zeytinlerde, en düşük kuru madde içeriği % 35,44 ile Akhisar'dan temin edilen zeytinlerde tespit edilmiştir. İşleme öncesi kuru madde oranları açısından Gemlik ve Kuyucak yöreleri arasında istatistiksel olarak fark bulunmazken, söz konusu yöreler Akhisar ve Kemalpaşa'dan farklı bulunmuştur. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre fermentasyondan sonra tüm örneklerin kuru madde içeriklerinde artış görülmüştür. Bu durum zeytinlerin bünyelerindeki suyu kaybederek, bünyelerine salamuradan tuz almalarıyla açıklanabilir. Ham Gemlik çeşidi zeytinlerin kuru madde oranını, Tuna ve Akpınar Bayizit (2006) % 61,34; Kumral

ve Başoğlu (2005) % 59,51; Uylaşer et al. (2008) % 37,81 ile % 47,19; arasında tespit etmişlerdir

4.1.2 Piyasadan toplanan sofralık zeytinlerin nem ve kuru madde oranları

Piyasadan toplanan sofralık zeytin örneklerinin nem oranları en düşük siyah sofralık zeytin örneklerinden Gemlik kuru zeytin örneğinde % 8,51 bulunurken en yüksek Domat İspanyol usulü ile işlenmiş zeytin örneğinde % 75,18 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'de piyasadan toplanan sofralık zeytin örneklerinin, nem ve kuru madde oranları verilmiştir. Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.3 Siyah sofralık zeytin örneklerinde nem ve kuru madde oranları

Örnek		%Nem	%KM
Zeytin Çeşidi	İşleme Yöntemi		
Gemlik	Doğal Sele	46,26 ± 0,37	53,74 ± 0,37
Gemlik	Sele	46,83 ± 0,63	53,17 ± 0,63
Gemlik	Çevirme Zeytin	38,20 ± 1,20	61,80 ± 1,20
Uslu	Konfit Tipi	67,55 ± 0,35	32,45 ± 0,35
Gemlik	Kuru Zeytin	8,51 ± 0,31	91,49 ± 0,31

*Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.4 Çizme sofralık zeytin örneklerinde nem ve kuru madde oranları

Örnek		%Nem	%KM
Zeytin Çeşidi	İşleme Yöntemi		
Ayvalık	Çizme	59,12 ± 0,18	40,88 ± 0,18
Domat	Çizme	68,84 ± 0,39	31,16 ± 0,39
Edremit	Çizme	57,04 ± 0,54	42,96 ± 0,54
Edremit	Çizme	59,45 ± 0,15	40,55 ± 0,15
Çilli	Çizme	65,90 ± 0,83	34,10 ± 0,83
Gemlik	Kırma	65,80 ± 0,13	34,20 ± 0,13

*Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.5 İspanyol usulü işlenmiş sofralık zeytin örneklerinde nem ve kuru madde oranları

Örnek		%Nem	%KM
Zeytin Çeşidi	İşleme Yöntemi		
Çelebi	İspanyol Usulü	66,52 ± 0,42	33,48 ± 0,42
Domat	İspanyol Usulü	70,93 ± 0,57	29,07 ± 0,57
Domat	İspanyol Usulü	68,35 ± 1,25	31,65 ± 1,25
Domat	İspanyol Usulü	67,30 ± 1,68	32,70 ± 1,68
Domat	İspanyol Usulü	75,18 ± 0,02	24,82 ± 0,02

*Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

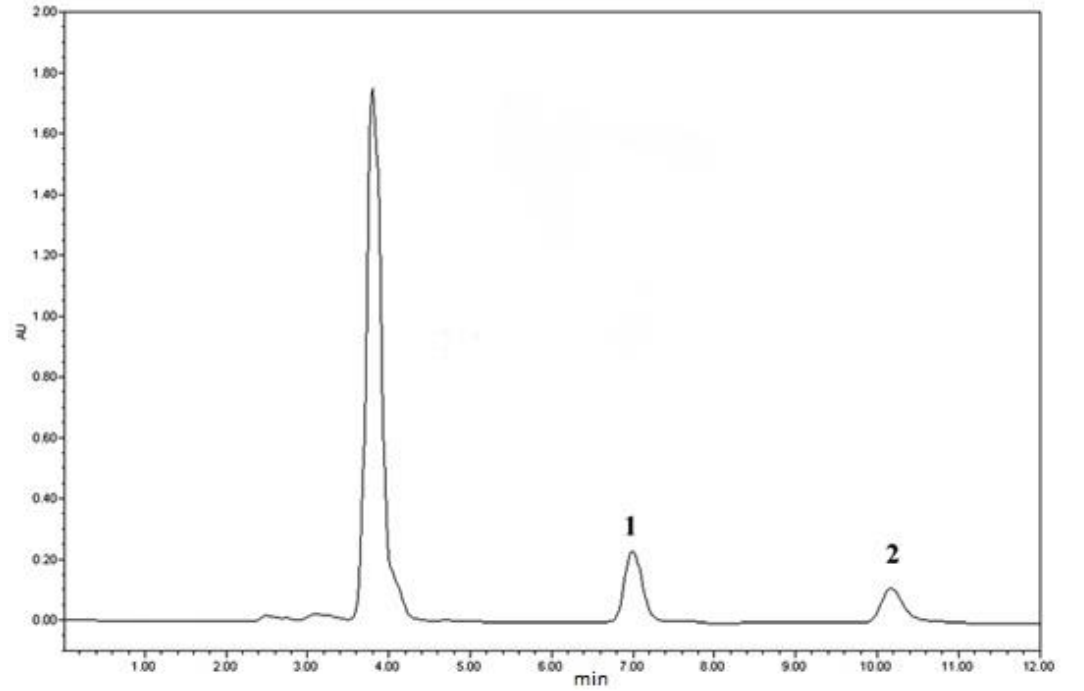
Genel olarak nem oranları en düşük siyah sofralık zeytinlerde gözlenirken İspanyol usulü ile işlenmiş zeytinlerdeki nem oranlarının en yüksek olduğu bulunmuştur. Boskou et al. (2006) çalışmasında salamura siyah zeytinlerin nem miktarı % 54 ile % 71 arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Owen et al. (2003) çalışmasında ise salamura siyah zeytinde nem miktarı % 50, yeşil zeytinde ise % 73,7 olarak tespit edilmiştir. Piyasadan temin edilen siyah sofralık zeytin örneklerine ait nem sonuçları literatür ile kıyaslandığında; literatürdeki verilerin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Yeşil zeytin örneklerinin sonuçları ise literatür ile benzer bulunmuştur.

Piyasadan toplanan sofralık zeytin örneklerinin kuru madde oranları en düşük Domat İspanyol usulü ile işlenmiş zeytin örneğinde % 24,82 bulunurken en yüksek Gemlik kuru zeytin örneğinde % 91,49 olarak tespit edilmiştir. Piga et al. (2005) Sedimana zeytin çeşidinin ham danede kuru madde içeriğini % 39,5, işlenmiş danede ise % 41,1 olarak tespit etmişlerdir. Poiana and Romeo (2009) ise beş farklı zeytin çeşidinin ham danede kuru madde içeriğini % 21,9 ile % 46,06 arasında belirlemişlerdir.

4.2 Triterpenik Asitlerin HPLC ile Analiz Sonuçları

Zeytin örneklerinin oleanolik ve maslinik asit miktarlarını belirleyebilmek amacıyla, örneklerin ekstraktları HPLC-DAD ile 210 nm dalga boyunda analiz edilmiştir. 2 farklı triterpenik asit standardı ile çalışılmıştır.

Standart karışımlarının HPLC’de verdiği kromatogramlar Şekil 4.1’de gösterilmiştir. 1 numaralı pik maslinik asit, 2 numaralı pik oleanolik asit standardına aittir.

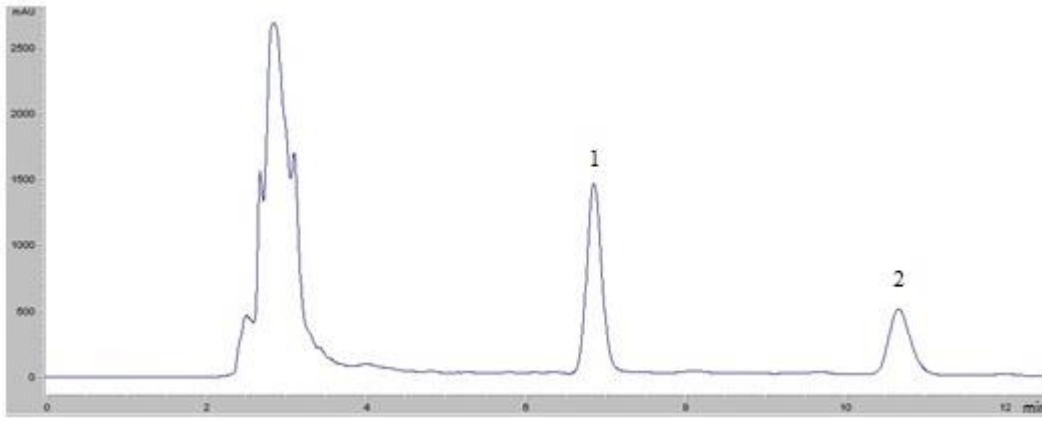


Şekil 4.1 Triterpenik asitlere ait standart kromatogram, 1: Maslinik asit, 2: Oleanolik asit

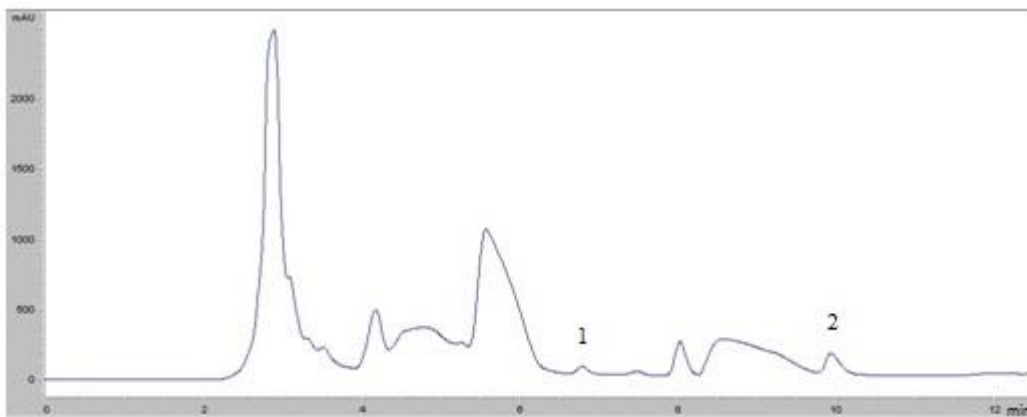
Standartların alıkonma süreleri ile örnek kromatogramlarının alıkonma süreleri arasında saniye bazında farklılıklar görülmüştür. Bunun sebebi pompada oluşan basınç farklılığı ve ortam sıcaklığının farklılığı olabilir.

4.2.1 Ham ve işlenmiş Gemlik çeşidi siyah zeytin örneklerinin maslinik asit ve oleanolik asit değerleri

Gemlik yöresinden temin edilen zeytinlerin ham dane ve işlenmiş örneklerden elde edilen maslinik asit ve oleanolik asit kromatogramları Şekil 4.2 ve 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Gemlik 2 ham zeytin örneklerinin triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı, 1: Maslinik asit, 2: Oleanolik asit



Şekil 4.3 Gemlik 2 zeytin örneklerinin fermentasyon sonrası triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı, 1: Maslinik asit, 2: Oleanolik asit

Farklı yörelerden elde edilen siyah Gemlik türü zeytinlerin ham dane ve işlenmiş dane örneklerinin kromatogramlarından hesaplanan maslinik asit değerleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Maslinik asit miktarları ham danede en düşük Kuyucak 2 örneğinde 0,632 mg/g KM saptanırken en yüksek Akhisar 2 örneğinde 1,207 mg/g KM tespit edilmiştir. İşlenmiş zeytin danelerinde ise en düşük Gemlik 3 örneğinde 0,027 mg/g KM ve en yüksek Kuyucak 1 örneğinde 0,080 mg/g KM bulunmuştur.

Çizelge 4.6 Ham ve işlenmiş Gemlik çeşidi siyah zeytin örneklerinin maslinik asit içerikleri (mg/g KM)

Yöre	Maslinik Asit			
	Ham Danede		İşleme sonrası	
Gemlik 1	0,690 ± 0,014	0,711	0,035 ± 0,006	0,035
Gemlik 2	0,676 ± 0,144		0,044 ± 0,002	
Gemlik 3	0,766 ± 0,140		0,027 ± 0,002	
Akhisar 1	1,152 ± 0,085	1,114	0,069 ± 0,030	0,064
Akhisar 2	1,207 ± 0,186		0,071 ± 0,003	
Akhisar 3	0,982 ± 0,011		0,067 ± 0,001	
Kemalpaşa 1	0,804 ± 0,004	0,979	0,056 ± 0,002	0,062
Kemalpaşa 2	1,017 ± 0,084		0,053 ± 0,001	
Kemalpaşa 3	1,115 ± 0,191		0,076 ± 0,002	
Kuyucak 1	0,522 ± 0,016	0,612	0,080 ± 0,003	0,078
Kuyucak 2	0,632 ± 0,076		0,079 ± 0,053	
Kuyucak 3	0,681 ± 0,061		0,075 ± 0,010	

*1, 2 ve 3 numaralar aynı yöreden farklı bahçelerden temin edilmiş örnekleri simgelemektedir.

**Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Ham dane zeytin örneklerinden tespit edilen araştırma sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde maslinik asit içeriklerine yöre etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Yöresel olarak ham zeytin örneklerindeki maslinik asit ortalamaları değerlendirildiğinde en yüksek maslinik asit içeriğini 1,114 mg/g KM ile Akhisar en düşük içeriği ise 0,612 mg/g KM ile Kuyucak

örneklerinde saptanmıştır. Akhisar ve Kemalpaşa yöreleri arasında maslinik asit içeriği bakımından fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0,05$). Ancak bu yörelerin Kuyucak ve Gemlik yörelerinden farkı istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Ayrıca Kuyucak ve Gemlik yöreleri arasında maslinik asit içeriği bakımından fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0,05$).

Farklı yörelerden temin edilen siyah Gemlik türü zeytinlerin ham danedeki ve işleme sonrası örneklerin kromatogramlarından hesaplanan pik alanları ile bulunan oleanolik asit değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Örneklerin oleanolik asit miktarları ham danede en düşük Kuyucak 1 örneği 0,201 mg/g KM ile en yüksek Kemalpaşa 3 örneği 0,489 mg/g KM arasında tespit edilmiştir. İşlenmiş danede oleanolik asit tespit edilememiştir.

Çizelge 4.7 Ham ve işlenmiş Gemlik çeşidi siyah zeytin örneklerinin oleanolik asit içerikleri (mg/g KM)

Yöre	Oleanolik Asit		
	Ham Danede		İşleme Sonrası
Gemlik 1	0,400 ± 0.061	0,321	B
Gemlik 2	0.268 ± 0.048		B
Gemlik 3	0.294 ± 0.013		B
Akhisar 1	0.344 ± 0.017	0,363	B
Akhisar 2	0,453 ± 0,024		B
Akhisar 3	0,291 ± 0,014		B
Kemalpaşa 1	0,342 ± 0,027	0,419	B
Kemalpaşa 2	0,428 ± 0,062		B
Kemalpaşa 3	0,489 ± 0,023		B
Kuyucak 1	0,201 ± 0,010	0,225	B
Kuyucak 2	0,236 ± 0,033		B
Kuyucak 3	0,239 ± 0,028		B

*1, 2 ve 3 numaralar aynı yöreden farklı bahçelerden temin edilmiş örnekleri simgelemektedir.

**Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

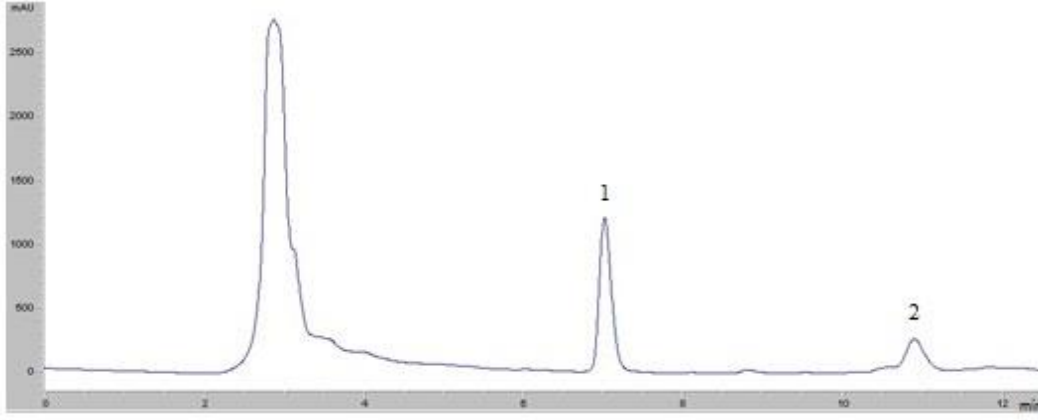
***B: belirlenemedi.

Ham dane zeytin örneklerinden tespit edilen araştırma sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde oleanolik asit içeriklerine yöre etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Yöresel olarak ham zeytin örneklerindeki oleanolik asit ortalamaları değerlendirildiğinde en yüksek oleanolik asit içeriğini 0,419 mg/g KM ile Kemalpaşa en düşük içeriği ise 0,225 mg/g KM ile Kuyucak örneklerinde saptanmıştır. Gemlik, Akhisar ve Kemalpaşa yöreleri arasında oleanolik asit içeriği bakımından fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0,05$). Ancak bu yörelerin Kuyucak yöresinden farkı istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Ayrıca Kuyucak ve Gemlik yöreleri arasında oleanolik asit içeriği bakımından fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0,05$).

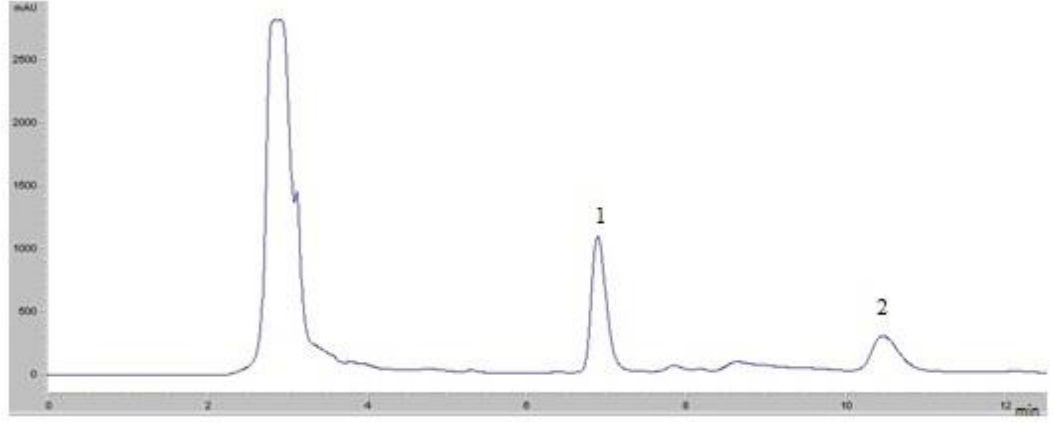
Araştırmada farklı yörelerden temin edilen Gemlik siyah zeytin örneklerinde maslinik asit değerleri oleanolik asit değerlerinden daha yüksek bulunması literatür ile uyumludur. Ayrıca rnekleri ait sonuçlar literatür ile kıyaslandığında; benzer Şekilde maslinik ve oleanolik asit değerleri ham zeytin örneğinde işlenmiş örneklere göre önemli derecede daha yüksek bulunmuştur. İşlenmiş örneklerde oleanolik asit saptanamamıştır. Ham ve işlenmiş zeytin örneklerinden tespit edilen maslinik asit ve oleanolik asit sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde sonuçlara işlemenin etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$).

4.2.2 Piyasadan toplanan sofralık zeytinlerin oleanolik ve maslinik asit değerleri

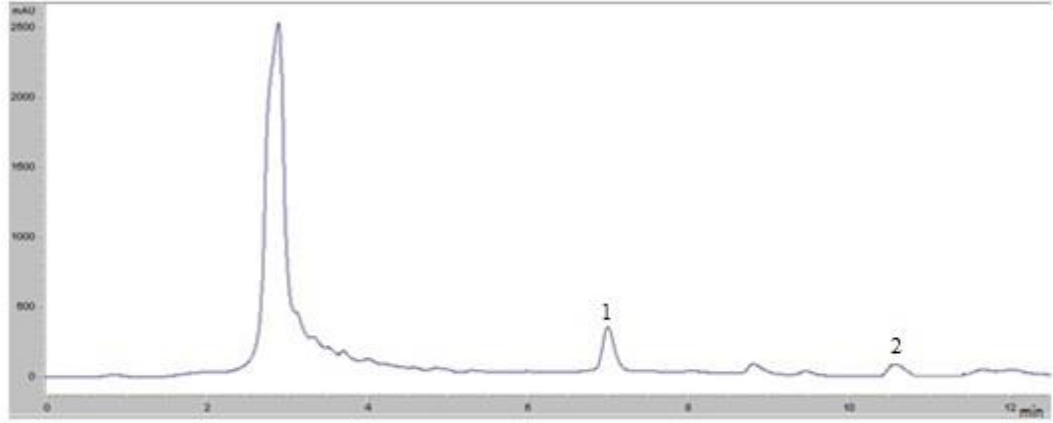
Şekil 4.4, 4.5, ve 4.6'de Ayvalık izme, Gemlik sele ve Domat İspanyol sofralık zeytin örneklerine ait kromatogramlar gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Ayvalık izme sofralık zeytin örneklerinin triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı, 1: Maslinik asit, 2: Oleanolik asit



Şekil 4.5 Gemlik sele tipi sofralık zeytin örneklerinin triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı, 1: Maslinik asit, 2: Oleanolik asit



Şekil 4.6 Domat İspanyol sofralık zeytin örneklerinin triterpenik asitlerine ait HPLC kromatogramı, 1: Maslinik asit, 2: Oleanolik asit

Piyasadaki siyah sofralık zeytin örneklerindeki maslinik asit değerleri 0,393 mg/g KM ile 0,522 mg/g KM arasında tespit edilirken oleanolik asit değerleri 0,184 mg/g KM ile 0,250 mg/g KM arasında bulunmuştur. Çizme sofralık zeytin örneklerinde maslinik asit değerleri 0,384 mg/g KM ile 0,518 mg/g KM arasında ve oleanolik asit değerleri 0,120 mg/g KM ile 0,164 mg/g KM arasında tespit edilmiştir. İspanyol usulü işlenmiş zeytinlerde ise maslinik asit değerleri 0,183 mg/g KM ile 0,345 mg/g KM arasında bulunmuş olup oleanolik asit değerleri ise 0,061 mg/g KM ile 0,089 mg/g KM arasında saptanmıştır. Piyasadan toplanan sofralık zeytin örneklerinin kromatogramlarından hesaplanan

pik alanları ile bulunan maslinik asit ve oleanolik asit değerleri izelge 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.8 Siyah sofralık zeytin örnekleri maslinik asit ve oleanolik asit içerikleri (mg/g KM) ve standart sapma değerleri

rnek		Maslinik Asit	Oleanolik Asit
Zeytin eşidi	İşleme Yöntemi		
Gemlik	Doğal Sele	0,522 ± 0,040	0,250 ± 0,017
Gemlik	Sele	0,426 ± 0,017	0,239 ± 0,023
Gemlik	evirme Zeytin	0,404 ± 0,005	0,227 ± 0,019
Uslu	Konfig Tipi	0,393 ± 0,041	0,185 ± 0,021
Gemlik	Kuru Zeytin	0,400 ± 0,018	0,184 ± 0,007

*Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir

Çizelge 4.9 izme sofralık zeytin örnekleri maslinik asit ve oleanolik asit içerikleri (mg/g KM) ve standart sapma değerleri

rnek		Maslinik Asit	Oleanolik Asit
Zeytin eşidi	İşleme Yöntemi		
Ayvalık	izme	0,409 ± 0,050	0,120 ± 0,008
Domat	izme	0,384 ± 0,017	0,130 ± 0,019
Edremit	izme	0,400 ± 0,008	0,155 ± 0,008
Edremit	izme	0,442 ± 0,035	0,146 ± 0,007
Çilli	izme	0,496 ± 0,037	0,164 ± 0,016
Edremit	izme	0,518 ± 0,007	0,156 ± 0,011

*Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir

Çizelge 4.10 İspanyol usulü işlenmiş sofralık zeytin örnekleri maslinik asit ve oleanolik asit içerikleri (mg/g KM) ve standart sapma değerleri

Örnek		Maslinik Asit	Oleanolik Asit
Zeytin Çeşidi	İşleme Yöntemi		
Çelebi	İspanyol Usulü	0,345 ± 0,005	0,085 ± 0,004
Domat	İspanyol Usulü	0,327 ± 0,002	0,089 ± 0,008
Domat	İspanyol Usulü	0,183 ± 0,003	0,061 ± 0,006
Domat	İspanyol Usulü	0,225 ± 0,003	0,091 ± 0,006
Domat	İspanyol Usulü	0,264 ± 0,003	0,070 ± 0,003

*Sonuçlar standart sapmaları ile birlikte verilmiştir

Piyasadan toplanan sofralık zeytin örnekleri arasında en yüksek maslinik asit içeriği siyah sofralık zeytin örneklerinden Gemlik doğal sele zeytin örneğinde 0,522 mg/g KM olarak bulunmuştur. En düşük maslinik asit değeri 0,183 mg/g KM olarak Domat İspanyol usulü işlenmiş zeytin örneğinde saptanmıştır. Oleanolik asit içeriği ise en yüksek 0,250 mg/g KM olarak Gemlik doğal sele zeytin örneğinde ve en düşük oleanolik asit içeriği 0,070 mg/g KM olarak Domat İspanyol zeytin örneğinde tespit edilmiştir.

Castellano et al. (2010), yaptıkları çalışmada, "Picual" "Hojiblanca" ve "Arbequina" çeşit zeytin meyvelerinde pentasiklik triterpenoidlerin içeriğini organların kuru ağırlığının yaklaşık % 0,2'sini temsil ettiğini ve onların sadece epikarpta bulunduğunu ortaya koymuştur. Maslinik ve oleanolik asit düzeyleri meyvenin olgunlaşma ile birlikte azaldığını gözlemlemişlerdir.

Bertsch et al. (2012), toplam triterpen içeriği ham zeytinlerde daha yüksek olduğunu (yetiştirilmeye bağlı olarak meyve kuru ağırlığının % 0,21 - 0,23) ve olgunlaştırılma aşamasında yeşil olgun ve siyah olgunluk arasında geçen evrede % 20 lik bir düşüşle azaldığını saptamıştır (son içerik kuru ağırlığın % 0,17 - 0,19'u).

Brenes et al. (2010), piyasada satılan zeytinlerdeki toplam triterpenoidler sadece çeşit ya da meyve olgunluk evresinden değil aynı zamanda üretim sürecinden de önemli miktarda etkilenebildiğini açıklamışlardır. Alkaliyle muamele görmeyen zeytinlerde yüksek miktarda oleanolik asit ve maslinik asit bulmuşlardır. NaOH muamelesi uygulanan zeytinde triterpenik asitlerin alkali çözeltisinde çözünebildikleri için triterpen asit kaybına sebebiyet verdiğini belirtmiştir. Ticari siyah ve yeşil sofralık zeytinin çeşitli türlerinde triterpenik asit düzeyi 460 mg/kg ile 1470 mg/kg meyve arasında değiştiği bulunmuştur. NaOH uygulanmayan doğal siyah zeytinlerde, konsantrasyon 2000 mg/kg'dan (zeytin meyve etinde) daha yüksek bir değer göstermiştir.

Piyasadan temin edilen sofralık zeytinlere ait maslinik asit ve oleanolik asit sonuçları değerlendirildiğinde İspanyol usulü ile işlenmiş zeytinlerdeki triterpenik asit değerleri düşük saptanırken çizme sofralık zeytinlerde ve siyah sofralık zeytin örneklerinde triterpenik asitlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak bulunan sonuçlar Brenes et al. (2010) çalışmasından daha düşük çıkmıştır. Oluşan farklılıklar işleme yönteminden, çeşit farklılığından ve zeytinlerin yetiştirme şartlarından kaynaklanıyor olabileceği sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇ

Zeytin Türkiye’de doğal yetişme alanı bulunduğu ve üretim ve tüketimleri oldukça fazla olduğu için ülkemiz açısından önemli olan meyvelerdendir. Zeytin meyvesinin triterpenik asitler ile özellikle oleanolik ve maslinik asitler bakımından önemli olduğu bilinmektedir. Ancak bu konuda Türkiye’de yapılmış deneysel bir çalışmaya rastlanamamıştır.

Araştırma sonuçlarına göre, zeytin örneklerinde maslinik asit değerleri oleanolik asit değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca maslinik ve oleanolik asit değerleri ham zeytin örneklerinde işlenmiş örneklere göre önemli derecede daha yüksek bulunmuştur. Ham ve işlenmiş zeytin örneklerinden tespit edilen maslinik asit ve oleanolik asit sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde sonuçlara işlemenin etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$).

Farklı yörelerden temin edilen siyah Gemlik türü zeytin örneklerinden tespit edilen araştırma sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde oleanolik ve maslinik asit içeriklerine yöre etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$).

Akhisar ve Kemalpaşa yöreleri arasında maslinik asit içeriği açısından fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0,05$). Ancak bu yörelerin Kuyucak ve Gemlik yörelerinden farkı istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Ayrıca Kuyucak ve Gemlik yöreleri arasında maslinik asit içeriği bakımından fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0,05$).

Oleanolik asit içeriği açısından Gemlik, Akhisar ve Kemalpaşa yöreleri arasında fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0,05$). Kuyucak yöresinin bu yörelerden farkı istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). Ancak Kuyucak ve Gemlik yöreleri arasında oleanolik asit içeriği bakımından fark istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur ($p > 0,05$).

Piyasadan temin edilen sofralık zeytinlere ait maslinik asit ve oleanolik asit sonuçları değerlendirildiğinde İspanyol usulü ile işlenmiş zeytinlerdeki triterpenik asit değerleri düşük saptanırken çizme sofralık zeytinlerde ve siyah sofralık zeytin örneklerinde triterpenik asitlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Oluşan farklılıklar işleme yönteminden, çeşit farklılığından ve zeytinlerin yetiştirme şartlarından kaynaklanıyor olabileceği sonucuna varılmıştır.

En çok tüketilen besinlerden biri olan sofralık zeytinlerde triterpenik asitlerin belirlenmesi sofralık zeytinlerin besin maddesi olarak daha iyi değerlendirilmesi açısından yarar sağlayacağı gibi sofralık zeytin tüketiminin artırılması ve ihracatı yönünden de olumlu bir katkı sağlayacaktır. Ayrıca triterpenik asitlerin anti-oksidan, anti-mikrobiyal, anti-hiperglisemik ve anti-kanserojen bileşikler olarak etkinliklerinin bilinmesi nedeniyle bu bileşiklere sağlık alanında olan ilgi yüksektir. Bu nedenlerle zeytin meyvesinin önemi daha da artmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agil, A., Cabo, M., M., García-Granados, A., Jiménez, M., I., Montilla, M., P., Navarro, C. and Parra, A.,** 2009, Antioxidant activity of maslinic acid, a triterpene derivative obtained from *Olea europaea*, *Cancer Letters*, 273, 44-54pp.
- Akyol, S., Armutcu, F., Hasgöl, R. ve Yiğitoğlu, M., R.,** 2011, Zeytin yaprağının biyolojik etkileri ve tıpta kullanımı, *Spatula DD.*, 1(3):159-165pp.
- Allouche, Y., Aguilera, M., P., Beltran, G., Gaforio, J., J., Jiménez, A. and Uceda, M.,** 2009, Triterpenic content and chemometric analysis of virgin olive oils from forty olive cultivars, *J. Agric. Food Chem.*, 57, 3604-3610.
- Allouche, Y., Aguilera, M., P., Beltran, G., Gaforio, J., J., Jimenez, A. and Uceda, M.,** 2009, Fruit quality and olive leaf and stone addition affect picual, virgin olive oil triterpenic content, *J. Agric. Food Chem.*, 57, 8998-9001pp.
- Allouche, Y., Aguilera, M., P., Beltrán, G., Gaforio, J., J., Jiménez, A. and Uceda, M.,** 2010, Influence of olive paste preparation conditions on virgin olive oil triterpenic compounds at laboratory-scale, *Food Chemistry*, 119, 765–769pp..
- Anonim, 2008,** *Biotechnol. J.*, 3, 433–434 [<http://onlinelibrary.wiley.com> (Erişim Tarihi: 5 Ocak 2013)].
- Anonim, 2013,** [<http://www.gkgm.gov.tr/mevzuat/kodeks/2008-24.html>, (Erişim Tarihi: 5 Ocak 2013)].
- Arnés, M., Carvalho-Tavares, J., Hernández, M., Martín, R., Nieto, M., L and Ruiz-Gutiérrez, V.,** 2010, Beneficial actions of oleanolic acid in an experimental model of multiple sclerosis: A potential therapeutic role, *Biochemical Pharmacology*, 79, 198–208pp.
- Asıgöz, T.,** 2007, Türkiye’de Yaygın Olarak Üretimi Yapılan Bazı Sofralık Zeytin Çeşitlerinde İz Element Miktarlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 78s.
- Atanur, O., M.,** 2008, *Ganoderma Lucidum* Mantarlarından Konvansiyonel ve Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemleri ile Elde Edilen Ekstrelerin Bileşenlerinin Tanımlanması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 242s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bertsch, C., Paçzkowski, C., Pensec, F. and Szakiel, A.,** 2012, Fruit cuticular waxes as a source of biologically active triterpenoids, *Springer*.
- Bianchi, G.,** 2003, Lipids and phenols in table olives, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 105, 229–242pp.
- Boskou, G., Salta, F.N., Chrysostomou S., Mylona, A., Chiou, A. and Andrikopoulos, N.K.,** 2006, Antioxidant capacity and phenolic profile of table olives from the Greek Market. *Food Chemistry*, Vol. 94, pp. 558-564pp.
- Brenes, M., Dobarganes, M.C., García, A., Romero, C. and Ruiz-Méndez, M., V.,** 2008, Enrichment of pomace olive oil in triterpenic acids during storage of “Alpeorujo” olive paste, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110, 1136–1141pp.
- Brenes, M., De Castro, A., García, A., Medina, E., Romeo, C. and Ruiz-Méndez, M. V,** 2010, Triterpenic acids in table olives, *Food Chemistry*, 118, 670-674pp.
- Bülbül, E.,** 2008, Her Yönüyle Zeytincilik, İnkilap Kitabevi Baskı Tesisleri, İstanbul, 232s.
- Castellano, J., M., Delgado, T., Guinda, A., Gutiérrez-Adánez, P. and Rada, M.,** 2010, Pentacyclic triterpenoids from olive fruit and leaf, *J. Agric. Food Chem.*, 58, 9685-9691pp.
- Cebe, G., E., Konyalıoğlu, S. ve Zeybek, U.,** 2012, *Olea europaea* var. *europaea* (zeytin) yaprak infüzyonunun antioksidan etkisi, *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, 49, (3), 209-212s.
- Daniel, H., Juan, M., E., Planas, J., M., Ruiz-Gutierrez, V. and Wenzel, U.,** 2008, Antiproliferative and apoptosis-inducing effects of maslinic and oleanolic acids, two pentacyclic triterpenes from olives, on HT-29 colon cancer cells, *British Journal of Nutrition*, 100, 36–43pp.
- Higuera, M., D., L., Garcia-Salguero, L., Lupiáñez, J., Peragón, J., Rufino-Palomares, E., E. and Reyes-Zurita, F., J., A.,** 2012, Maslinic acid and ration size enhanced hepatic protein-turnover rates of gilthead sea bream, *Aquaculture Nutrition*, 18, 138-151pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Destandau, E., Elfakır, C., Fougère, L., Grigoras, C. and Lesellier, E.,** 2012, Fast separation of triterpenoids by supercritical fluid chromatography/evaporative light scattering detector, *Journal of Chromatography A*, 1268, 157–165pp.
- Dıraman, H., Öztürk, F. ve Yalçın, M.,** 2009, Türkiye zeytinyağı ekonomisine genel bir bakış, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* Cilt: 4, No: 2, 35-51s.
- Dündar, Y.,** 2001, Fitokimyasallar ve sağlıklı yaşam, *Kocatepe Tıp Dergisi*, 2,131-138s.
- Ebizuka, Y., Kang, Y., H., Orihara, Y., Saimaru, H., Shibuya, M. and Tansakul, P.,** 2007, Production of triterpene acids by cell suspension cultures of *Olea europaea*, *Chem. Pharm. Bull*, 55, (5), 784-788pp.
- Ergen, K., Ö.,** 2006, Sofralık Zeytinlerde Biyojen Amin Miktarlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 54s
- Ergönül, P.G. ve Nergiz. C.,** 2008, Farklı zeytin çeşitlerinde olgunlaşma periyoduna bağlı olarak kimyasal kompozisyonunda meydana gelen değişimler, Türkiye 10. Gıda Kongresi, Erzurum, 199-202s.
- García-Granados, A., Lopez, P., E. and Parra, A.,** 2010, Bioactive compounds with added value prepared from terpenes contained in solid wastes from the olive oil industry, *Chemistry&Biodiversity*, Vol.7.
- García-Granados, A., Juan, M., E., Lozano-Mena, G., Planas, J., M. and Sánchez-González, M.,** 2012a, Assessment of the safety of maslinic acid, a bioactive compound from *Olea europaea* L., *Mol. Nutr. Food Res.*, 0,1-8pp.
- García-Granados, A., Juan, M., E., Lozano-Mena, G. and Planas, J., M.,** 2012b, Determination of maslinic acid, a pentacyclic triterpene from olives, in rat plasma by high-performance liquid chromatography, *J. Agric. Food Chem.*, 60, 10220–10225pp.
- Goossens, A. and Pollier, J.,** 2012, Molecules of interest oleanolic acid, *Phytochemistry*, 77, 10–15ss.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Guo, W., Li, J. and Yang, Q.,** 2003, Effects of ursolic acid and oleanolic acid on human colon carcinoma cell line HCT15, *Eur. J., Lipid Sci Technol.*, 105, 229-242pp.
- Harp, F.,** 2011, Gemlik, Domat, Adana Toprağı ve Adana Yerli Zeytin Yapraklarının Antioksidan Etkilerinin Belirlenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s.
- Ikeda, Y., Murakami, M. and Ohigashi, H.,** 2008, Ursolic acid: An anti-and pro-inflammatory triterpenoid, *Mol.Nutr.Food Res.*, 52, 26–42ss
- Işık, F., E.,** 2005, Edirne Bölgesinde Yetişen *Trifolium resupinatum* L. var. *Microcephalum* Bitkisinin Fitokimyasal İncelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 121s.
- Kadakal, E.,** 2009, Gemlik Yöntemi ile İşlenmiş Gemlik Tipi Sofralık Zeytinlerin Antioksidan Özellikleri ve Fenolik Profilleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 65s.
- Kaya, Ü.,** 2009, İznikte Yetiştirilen Gemlik Zeytininin ve Yağının Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 72s.
- Keçeli, T., ve Konuşkan, D., B.,** 2006, Zeytinde bulunan fenol bileşenleri ve antioksidan aktiviteleri, Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyumu ve Sergisi, İzmir, 263- 272s.
- Kumral, A.,** 2005, Salamura Siyah Zeytin Üretiminde Farklı Tuzda ve Düşük Sıcaklıkta Fermentasyon Uygulamasının Olgunlaşma ve Kaliteye Etkisi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 84s.
- Kuttan, G. and Raphael, T., J.,** 2003, Effect of naturally occurring triterpenoids glycyrrhizic acid, ursolic acid, oleanolic acid and nomilin on the immune system, *Phytomedicine*, 10: 483–489pp.
- Liu, J.,** 1995, Pharmacology of oleanolic acid and ursolic acid, *Journal of Ethnopharmacology*, 49, 57-68pp.
- Liu, J.,** 2005, Oleanolic acid and ursolic acid: Research perspectives, *Journal of Ethnopharmacology*, 100, 92–94pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Owen, R.W., Haubner, R., Mier, W., Giacosa, A., Hull, W.E., Spiegelhalder, B. and Bartsch, H.**, 2003, Isolation, structure elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes. *Food and Chemical Toxicology*, Vol. 41, 703-717pp.
- Öztürk, G., F.**, 2010, Farklı Yörelerde Yetiştirilen Gemlik Zeytininden Sofralık Siyah Zeytin Elde Edilmesi Sırasında Temel Bileşenlerinde Meydana Gelen Değişmeler Üzerine Araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 103s.
- Pirgün, Y.**, 2007, Hatay'da Yetiştirilen Gemlik ve Halhalı Zeytinlerinin Antioksidan Etkilerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 46s.
- Piga, A., Del Caro, A., Pinna, I. and Agabbio, M.**, 2005, Anthocyanin and colour evolution in naturally black table olives during anaerobic processing, *LWT* 38, 425-42pp.
- Poiana, M. and Romeo, F. V.**, 2006, Changes in chemical and microbiological parameters of some varieties of sicily olives during naturel fermentation, *Grasas Y Aceites* 57(4),402-408pp.
- Roca, M. and Minguéz-Mosquea, M., I.**, 2001, Changes in chloroplast pigments of olive varieties during fruit ripening, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 832-839pp.
- Saleem, M. and Siddique, H., R.**, 2011, Beneficial health effects of lupeol triterpene: A review of preclinical studies, *Life Sciences*, 88, 285-293pp
- Saraçoğlu, T.**, 2008, Ege Bölgesi Bazı Yağlık Zeytin Çeşitlerinin Mekanik Hasat Kriterlerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 169s.
- Stiti, N., Triki, S, Hartmann, M., A.**, 2007, Formation of triterpenoids throughout *Olea europaea* fruit ontogeny, *Lipids*, 42: 55-67pp.
- Suakar, Ö.**, 2006, Bazı Zeytin Çeşitlerinde Sad Geninin Ekspresyon Seviyelerinin Belirlenmesi ve Polimorfizm Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 69s.
- Tanılgan, K., Özcan, M. M. and Ünver, A.**, 2007, Physical and chemical characteristics of five Turkish olive (*Olea europaea* L.) varieties and their oils, *Grasas Y Aceites*, 58, 142-147pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tetik, H. D., Aktuğ Gönül, Ş., Özen, H. ve Akan, S.,** 2000, Sofralık Zeytinlerin Kısa Sürede Tatlandırılması Üzerine Bir Araştırma, Proje Kod No: Tagem/GY/98/07/01/010, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araş. Gen. Müd., Zeytincilik Araş. Enst., Bornova-İzmir.
- Tokuşoğlu Ö.,** 2010, Özel Meyve Zeytin: Kimyası, Kalite ve Teknolojisi, Seher Matbaacılık, Yayın No: 006 – 1B, İzmir, 330s.
- Tuna, S.,** 2006, Sofralık Zeytin Fermantasyonunda Alkali ve Enzimatik Yöntemlerin Fizikokimyasal Özellikler Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 86s.
- Uyleşer, V. ve Yıldız, G.,** 2011, Doğal bir antimikrobiyel : Oleuropein, U. Ü., Ziraat Fakültesi Dergisi, Cilt:25, Sayı ,131-142s
- Uylaşer, V. ve Başoğlu, F.,** 2000, Gıda Analizleri I-II Uygulama Kılavuzu, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Uygulama Kılavuzu No:9, Bursa.
- Uylaşer, V., Tamer, C. E., Dıncedayı, B., Vural, H. and Çopur, U.,** 2008, The Quantitative analysis of some quality criteria of Gemlik variety olives, *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 6, 26-30pp.
- Yılmaz, İ.,** 2010, Antioksidan içeren bazı gıdalar ve oksidatif stres, İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi, 17, (2), 143-153s.
- Yin, M.-C.,** 2012, Anti-glycative potential of triterpenes: A mini-review, *Biomedicine*, 2, 2-9s.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Amasya’da doğmuş, ilk ve ortaöğrenimini Amasya’da tamamlamıştır. 2006 - 2010 yılları arasında Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü’nde lisans öğrenimini tamamlamıştır. 2010 yılında Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. ‘Sofralık Zeytinlerin (Siyah, Yeşil) Triterpenik Asit Nicelikleri Üzerine Araştırmalar’ konulu yüksek lisans tezini tamamlamıştır.