

MEMECİK VE ERKENCE ZEYTİN ÇEŞİTLERİNDE OLGUNLUK DERECESİNİN NATÜREL ZEYTİNYAĞININ TOPLAM POLİFENOL MİKTARI VE ACILIK İNDEKSİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Fahri Yemişcioğlu, Onur Özdkicierler*,
Sibel Çapar, Aytaç Saygın Gümüşkesen

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi gıda Mühendisliği Bölümü Bornova, İzmir

Geliş tarihi / Received: 18.02.2016
Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 03.05.2016
Kabul tarihi / Accepted: 06.05.2016

Özet

Natürel zeytinyağının karakteristik duyusal özelliklerinden yer alan acılık, zeytinyağının yapısındaki fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Zeytinyağının önemli bir bileşeni olan fenolik bileşiklerin nitel ve nicel özelliklerini; iklimsel, agronomik ve teknolojik faktörler belirlemektedir. Bu çalışmada; farklı olgunluk düzeylerinde hasat edilen Memecik ve Erkence çeşidi zeytinlerden elde edilen yağlarının toplam polifenol içeriği ile acılık indeksi K_{225} değerindeki değişim incelenmiştir. Her iki zeytin çeşidine de olgunlaşma ilerledikçe, toplam polifenol miktarının logaritmik olarak azaldığı ve bu değişimin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P<0.05$) belirlenmiştir. Memecik ve Erkence zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların toplam polifenol miktarı ile acılık indeksi K_{225} arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P<0.01$), bu ilişkinin matematiksel olarak logaritmik bir denkleme uyması saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Zeytin, zeytinyağı, olgunlaşma indeksi, acılık indeksi, polifenol

INFLUENCE OF THE FRUIT'S RIPENESS ON TOTAL POLYPHENOL CONTENT AND BITTERNESS INDEX OF VIRGIN OLIVE OIL FOR MEMECİK AND ERKENCE OLIVE VARIETIES

Abstract

Phenolic compounds are responsible from bitterness which is one of the desired sensory characteristics of natural olive oils. Quantitative and qualitative properties of phenolic compounds in natural olive oils depend on climatic and agronomic factors as well as the olive oil processing technology. In this study; changes in total polyphenol content of olive oil extracted from Memecik and Erkence varieties at different maturation levels are investigated. Moreover; relation of total polyphenol content of olive oil with bitterness index K_{225} is also examined. Total polyphenol content decreased in logarithmic manner as maturation proceeds for both varieties. This dependence is found to be statistically significant ($P<0.05$). Relationship between total polyphenol content and bitterness index K_{225} showed a logarithmic dependence which is also confirmed to be statistically significant ($P>0.01$) for Memecik and Erkence varieties.

Keywords: Olive, olive oil, maturity index, bitterness index, polyphenol

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ onur.ozdikicierler@ege.edu.tr, ☎ (+90) 232 311 3026, ☎ (+90) 232 342 75 92

GİRİŞ

Natürel zeytinyağı, zeytin meyvesinden fiziksel yöntemlerle elde edilen doğal bir meyve suyu olup, rafinasyon işlemi uygulamadan doğal haliyle tüketilmektedir (1). Natürel zeytinyağının kimyasal kompozisyonu; agronomik (çeşit, olgunlaşma derecesi, iklimsel koşullar, sulama vb.), ve teknolojik (kırma, malaksasyon, su ilavesi vb.) faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (2).

Zeytin meyvesinin olgunlaşma sürecinde oluşan metabolik proseslere bağlı olarak yağın trigliserit yapısı, yağ asidi kompozisyonu, nitel ve nicel olarak fenolik madde, tokoferol, klorofil ve karotenoid içeriğinde değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler yağın duyusal özelliklerini, oksidatif stabilitesini, besin değerini ve kalitesini belirlemektedir (3). Zeytinyağında bulunan ve farklı mekanizmalarla oksidasyonu önleyen başlıca antioksidanlar; polifenoller (basit ve aglikonlar), tokoferoller, karotenoidler ve klorofillerdir. Bu antioksidanlar arasında en etkili olanın, zeytinyağında bulunma miktarıyla doğru orantılı olarak oksidasyonu engellediği düşünülen polifenoller olduğu bilinmektedir (4).

Polifenoller, bir benzen halkasına bağlı bir veya daha fazla sayıdaki hidroksil grubu ve fonksiyonel grupları içeren yapılardır. Natürel zeytinyağında bulunan polifenollerin önemli kısmı sekoiridoidler, basit fenoller ve lignanlardır. Zeytinyağında bulunan toplam fenollerin %60-90 gibi yüksek oranını; tirosol, hidroksitosol ve onların sekoiridoid türevleri oluşturmaktadır (5).

Zeytinin yetiştiği bölgenin yağış veya sulama koşulları ile toprak ve iklim özellikleri, zeytinin çeşidi, hasat zamanı ve şekli, zeytinleri depolama koşulları ve süresi, yağ üretim akışı (kırma-ezme, yoğurma, santrifüleme, filtrasyon) ve yağın depolanma koşulları, zeytinyağında bulunan polifenollerin nicel ve nitel özellikleri üzerinde etkili olan etmelerdir (5, 6).

Zeytin meyvesinin hasat zamanı ve olgunluk indeksi, zeytinyağında hem kimyasal hem de duyusal kalitenin oluşması açısından önemlidir. Zeytin meyvesinin olgunlaşma sürecinde birçok metabolik değişimler meydana gelmekte, fenolik bileşenlerin kompozisyonu, bu bileşenlerin biyosentezi ve biyotransformasyonu sonucunda değişime uğramaktadır. Erken hasat zeytinlerden,

polifenol içeriği ve oksidatif stabilitesi yüksek yağlar üretilmektedir. Ancak bu yağlar yüksek acılık-yakıcılık şiddeti nedeniyle tüketici tarafından tercih edilmemektedir. Bu nedenle her zeytin çeşidi için en uygun hasat zamanının belirlenmesi gerekmektedir (5, 7). Erken hasat sürecinde; zeytinyağının hidroksitosol, ligstrosid aglikon, oleuropein aglikon, asetoksi-pinoresinol ve elenolik asit içeriği yükselmekte, olgunlaşmanın ilerlemesi ile bu maddelerin miktarında azalma meydana gelmektedir. Toplam polifenol miktarındaki düşmeye de bağlı olarak yağın acılık-yakıcılık özellikleri azalmaktadır (6). Zeytinyağının polifenol içeriği ile acılık-yakıcılık şiddeti arasında ilişki olduğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmektedir (8-15). Zeytinyağının acılık şiddetinin kimyasal olarak belirlenmesinde acılık indeksi K_{225} ölçüt olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde, natürel zeytinyağında acılığa neden olan bileşenleri içeren metanol-su ekstraktının 225nm dalga boyundaki absorbansı ölçülmektedir. Duyusal değerlendirme ile belirlenen acılık şiddeti ile bu yöntemle belirlenen acılık indeksinin paralellik gösterdiği saptanmıştır (16).

Bu çalışmada; farklı olgunluk derecelerinde hasat edilen Memecik ve Erkence zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların toplam polifenol miktarı ve acılık indeksi K_{225} değerleri belirlenmiştir. Ayrıca toplam polifenol miktarı ile acılık indeksi K_{225} arasındaki ilişki incelenmiştir.

MATERIAL VE YÖNTEM

Materyal olarak; Memecik ve Erkence zeytin çeşitleri kullanılmıştır. Zeytin örnekleri İzmir'in Urla ilçesinden temin edilmiştir. Hasat, zeytinlere zarar vermeyecek şekilde elle yapılmıştır. Seçilen ağaçların tüm dallarını içerecek şekilde 5 kg zeytin toplanarak 24 saat içinde yağa işlenmiştir.

Zeytinyağının toplam polifenol içeriği ve acılık indeksi K_{225} değerinin, zeytinin olgunlaşma indeksi ile değişiminin incelenmesi amaçlandığı için, 16/Ekim /2009 – 16/Ocak /2010 tarihleri arasında her bir zeytin çeşidinden 8 farklı olgunluk derecesinde zeytin toplanmıştır. Zeytinlerin olgunlaşma indeksleri (OI), Uceda ve Frias (17) tarafından geliştirilen yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Zeytin yiğininden rastgele 100 adet zeytin tanesi alınmış ve bu zeytinler enlemesine ortadan ikiye kesilerek kabuktan iç kısma kadar

renk profili incelenmiş, gözlenen renk 0-7 aralığına sahip bir skalada puanlandırılmıştır. Puanlamada 0, tamamen yeşil zeytin tanesini temsil ederken; 7, renk dönüşümü tamamlanmış ve rengi tamamen siyaha dönmüş zeytinleri temsil etmektedir. Puanlamanın tamamlanmasının ardından her bir puan grubundaki zeytin taneleri kendi içinde sayılmış, bulunan sayı ait olduğu puan ile çarpılmış, tüm çarpım sonuçları toplanmış ve elde edilen genel toplam 100'e bölünerek olgunlaşma indeksi hesaplanmıştır. Olgunlaşma indeksinin 0'a yakın olması olgunlaşmamış, 7'ye yakın olması olgun zeytin tanesinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Farklı olgunluk derecelerinde hasat edilen zeytinlerin yağa işlenmesinde, laboratuar tipi "Mini Zeytin Değirmeni ve Presleme Ünitesi" kullanılmıştır.

Zeytinyağı üretiminin ilk aşamasında zeytinler mini zeytin dejirmeninde kırılarak zeytin hamuru elde edilmiş, zeytin hamuru yaklaşık 30 dakika süreyle ortam sıcaklığında yoğunluktan sonra jüt pres torbalarına yerleştirilerek preslenmiştir. Presleme işleminden 2,5 kg zeytin hamuru 5 adet torbaya eşit olarak paylaştırılmış, prese yerleştirilen torbalara basınç uygulanmış, yağ+karasu çıkış son bulana kadar presleme işlemine devam edilmiştir. Yağ ve karasından oluşan sıvı fazdaki karasu, dekantasyon yöntemi ile yağıdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen zeytinyağı pamuk filtreden iki kez geçirilip, 100ml'lik kahverengi şişelerde -18°C sıcaklıkta depolanmıştır. Zeytinyağı üretimi 2.5 kg'lık ikinci zeytin hamuru partisi ile tekrar edilmiştir. Her partiden elde edilen yağların toplam polifenol içerikleri ve acılık indeksi K_{225} değerleri belirlenmiştir.

Çizelge 1. Memecik ve Erkence zeytin çeşitlerinin olgunlaşma indeksi, toplam polifenol miktarı ve K_{225} değerleri
Table 1. Maturity index, total polyphenol content and K_{225} value of Memecik and Erkence Olive Varieties

Olgunlaşma İndeksi <i>Maturity Index (MI)</i>	Memecik <i>Memecik</i>		Erkence <i>Erkence</i>		
	Toplam Polifenol Miktarı <i>Total Polyphenol Content (TPC)</i>	K_{225}	Olgunlaşma İndeksi <i>Maturity Index(MI)</i>	Toplam Polifenol Miktarı <i>Total Polyphenol Content (TPC)</i>	K_{225}
0.01	615	3.31	0.10	780	3.30
0.16	500	2.83	0.89	438	2.71
0.71	225	1.68	0.95	364	2.08
0.89	205	1.07	1.24	316	1.34
1.21	111	0.91	1.45	273	1.11
1.68	93	0.82	1.72	247	1.04
2.02	85	0.75	1.90	214	0.93
3.81	53	0.36	3.62	164	0.39

Zeytinyağı örneklerinin toplam polifenol miktarı (TPM), Gutfinger tarafından uygulanan spektrofotometrik yöntemle belirlenerek, sonuçlar mg kafeik asit/ kg yağı olarak verilmiştir (18).

Zeytinyağının acılık indeksi K_{225} , Gutierrez Rosales ve ark. (16) tarafından geliştirilen yöntem kullanılarak saptanmıştır. Bu yöntemde octadecyl C18 kolonu kullanılmaktadır. Öncelikle kolon methanol ve hekzan ile aktifleştirilerek hekzanda çözülen yağ kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutulan fenolik maddeler metanol:su (1:1) karışımı ile ekstrakte edilerek, ekstraktın 225 nm dalga boyundaki absorbansı "acılık indeksi K_{225} " olarak ifade edilmiştir.

Sonuçların istatistiksel değerlendirilmesinde SPSS for Windows yazılımı kullanılmıştır. Memecik ve Erkence çeşitleri için olgunlaşma indeksi, toplam polifenol miktarı ve acılık indeksi değerleri arasındaki korelasyon ise Pearson korelasyon katsayıları hesaplanarak belirlenmiştir. Ayrıca zeytin çeşitlerinin olgunlaşma indeksi ile toplam polifenol miktarı, toplam polifenol miktarı ile acılık indeksi arasındaki ilişkiler regresyon analizi ile incelenerek istatistiksel olarak önemli bulunan en yakın matematiksel model oluşturulmuştur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Memecik ve Erkence zeytin çeşitlerinin olgunlaşma indeksi ile bu zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların toplam polifenol miktarı ve K_{225} değerleri Çizelge 1'de, bu değerlere ait Pearson korelasyon katsayıları ise Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Olgunlaşma indeksi, toplam polifenol miktarı ve K_{225} değerine ait Pearson Korelasyon Katsayıları
 Table 2. Pearson correlation coefficients of maturity index, total polyphenol content and K_{225}

		Memecik			Erkence		
		Oİ MI	TPM TPC	K_{225}	Oİ MI	TPM TPC	K_{225}
Oİ MI	Pearson Korelasyonu <i>Pearson Correlation</i> Önem derecesi <i>Significance Level</i>	1	-.771*	-.809*	1	-.803*	-.826*
TPM TPC	Pearson Korelasyonu <i>Pearson Correlation</i> Önem derecesi <i>Significance Level</i>	-.771*	1	.989**	-.803*	1	.935**
K_{225}	Pearson Korelasyonu <i>Pearson Correlation</i> Önem derecesi <i>Significance Level</i>	-.809*	.989**	1	-.826*	.935**	1
		.015	.000		.016		.011
							.001

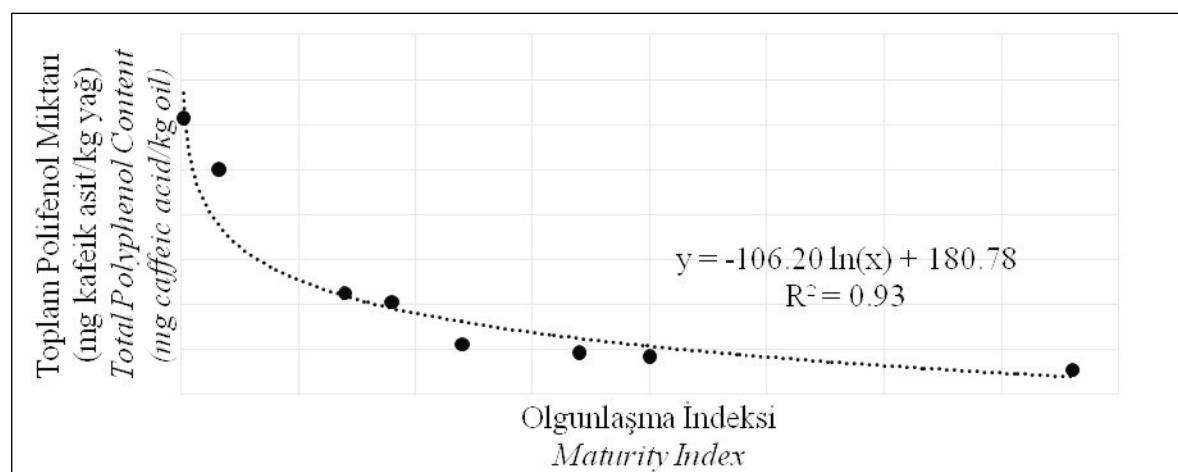
Memecik ve Erkence zeytin çeşitlerinde olgunlaşma indeksi yükseldikçe, bu zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların toplam polifenol miktarı ve K_{225} değerinin azaldığı (Çizelge 1), bu değişimin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P<0.05$) (Çizelge 2) saptanmıştır.

Memecik ve Erkence zeytin çeşitlerinde olgunlaşma indeksinin yükselmesi ile toplam polifenol miktarında logaritmik bir azalma olduğu, sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de görülmektedir.

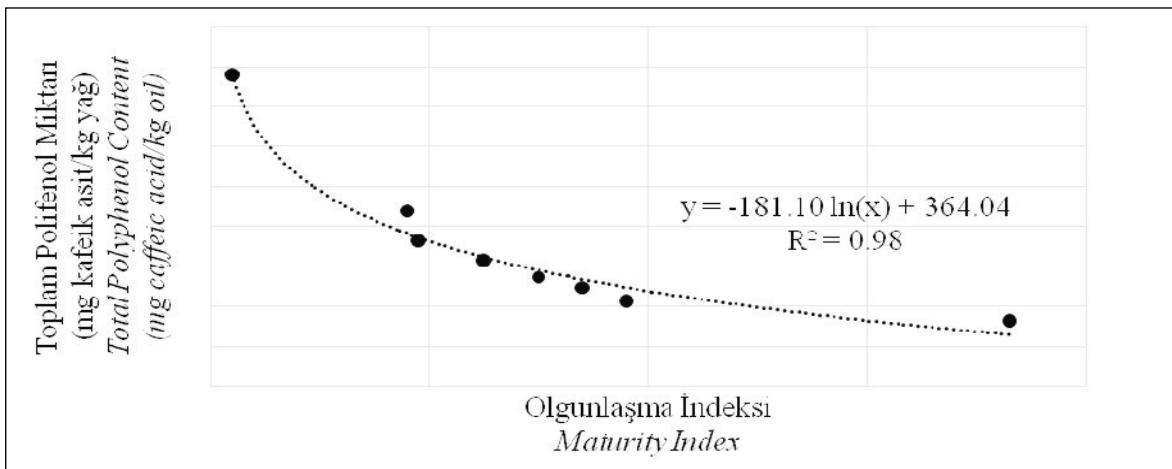
Memecik ve Erkence zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların toplam polifenol miktarı ile K_{225} değeri arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak önemli olduğu ($P<0.01$) saptanmıştır (Çizelge 2). Her iki zeytin çeşidinde de, toplam polifenol miktarı azaldıkça, K_{225} değerinin düşüğü belirlenmiştir (Çizelge 1).

Memecik ve Erkence zeytin çeşitlerinde toplam polifenol miktarı ile K_{225} değeri arasındaki ilişkinin logaritmik regresyon modeli ile açıklanabileceği sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'te görülmektedir.

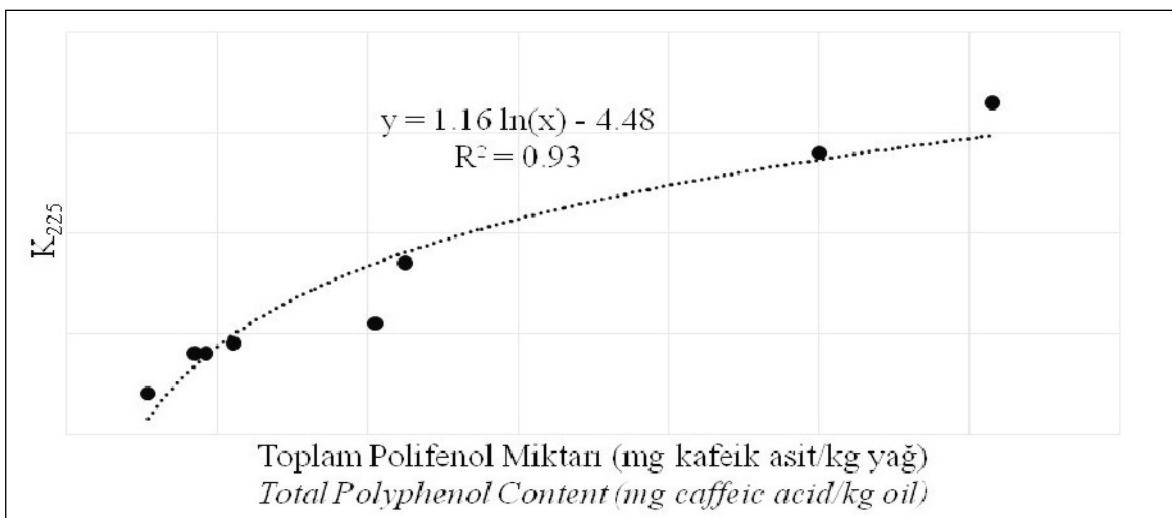
Sonuç olarak; incelenen zeytin çeşitlerinde olgunlaşma indeksi, toplam polifenol miktarı ve K_{225} değerleri arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır. Zeytinlerin olgunlaşma indeksinin 3 değerinin üzerine çıkması ile Memecik zeytin çeşidine toplam polifenol miktarı 615 mg kafeik asit/kg yağ değerinden 53 mg kafeik asit/kg yağ değerine düşerek %92 oranında, Erkence zeytin çeşidine ise toplam polifenol miktarı 780 mg kafeik asit/kg yağ değerinden 164 mg kafeik asit/kg yağ değerine düşerek %79 oranında azalma göstermektedir. Toplam polifenol miktarındaki azalma ile ilişkili olarak K_{225} değerindeki düşmenin; Memecik



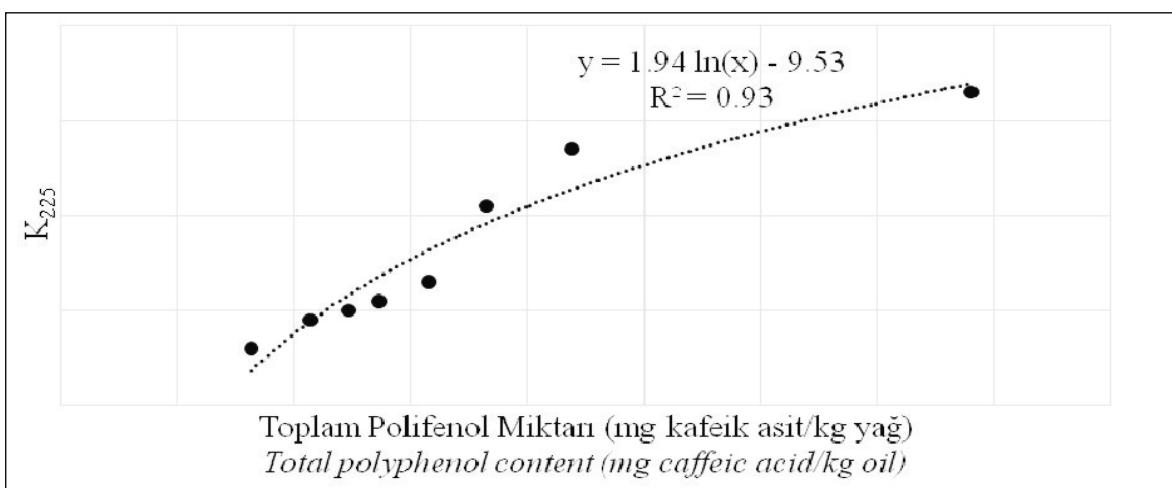
Şekil 1. Memecik zeytin çeşidine toplam polifenol miktarının olgunlaşma indeksi ile değişimi
 Figure 1. Change in total polyphenol content with maturity index for Memecik olive variety



Şekil 2. Erkence zeytin çeşidinde toplam polifenol miktarının olgunlaşma indeksi ile değişimi
Figure 2. Change in total polyphenol content with maturity index for Erkence olive variety



Şekil 3. Memecik zeytin çeşidi için toplam polifenol miktarı ile K225 değerinin değişimi
Figure 3. Changes in K225 value with total polyphenol content for Memecik olive variety



Şekil 4. Erkence zeytin çeşidi için toplam polifenol miktarı ile K225 değerinin değişimi
Figure 4. Changes in K225 value with total polyphenol content for Erkence olive variety

zeytin çeşidinden elde edilen yağıda %89, Erkence zeytin çeşidinden elde edilen yağıda %88 olduğu belirlenmiştir.

Zeytinyağının özellikle biyoaktif bir bileşen olan polifenol içeriğinin zeytinin olgunlaşma indeksiyle değişimi ve tüketici tercihleri göz önünde bulundurularak her zeytin çeşidi için en uygun hasat zamanının belirlenmesi önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

1. Garcia-Mesa JA, Mateos R. 2007. Direct automatic determination of bitterness and total phenolic compounds in virgin olive oil using a pH-based flow-injection analysis system. *J Agric Food Chem*, 55, 3863-3868.
2. Garcia-Mesa JA, Pereira-Caro G, Fernandez-Hernandez A, Civantos CGO, Mateos R. 2008. Influence of lipid matrix in the bitterness perception of virgin olive oil. *Food Quality and Preference*, 19, 421-430.
3. Franco MN, Sanchez J, De Miguel,C, Martinez M, Martin-Vertedor D. 2015. Influence of the fruit's ripeness on virgin olive oil quality. *Journal of Oleo Science*, 64, (3), 263-273.
4. Del Carlo M, Sacchetti G, Di Mattia C, Compagnone D, Mastroloca D, Liberatore L, Cichelli A. 2004. Contribution of the phenolic fraction to the antioxidant activity and oxidative stability of olive oil. *J Agric Food Chem*, 52 (13), 4072-4079.
5. Vitaglione P, Savarese M, Paduano A, Scalfi L, Fogliano V, Sacchi R. 2015. Healthy virgin olive oil: A matter of bitterness. *Food Science and Nutrition*, 55, 1808-1818.
6. Frankel E, Bakhouche A, Lozano-Sanchez J, Segura-Carretero A, Fernandez-Gutierrez A. 2013. Literature review on enriched bioactive compounds: Potential use of by products as alternative sources of polyphenols. *J Agric Food Chem*, 61, 5179-5188.
7. Aguilera MP, Jimenez A, Sanchez-Villasclaras S, Uceda M, Beltran G. 2015. Modulation of bitterness and pungency in virgin olive oil from unripe "Picual" fruits. *Eur J Lipid Sci Technol*, 117, 1463-1472.
8. Beltran G, Aguilera MP, Del Rio C, Sanchez S, Martinez L. 2005. Influence of fruit ripening process on the natural antioxidant content of Hojiblanca virgin olive oils. *Food Chem*, 89, 207-215.
9. Johanneke LH, Busch HC, Hrcicirik K, Blukin E, Boucon C, Mascini M. 2006. Biosensor measurement of polar phenolics for the assessment of the bitterness and pungency of virgin olive oil. *J Agric Food Chem*, 54, 4371-4377.
10. Artajo LS, Pomero MP, Morello JR, Motilva MJ. 2006. Enrichment of refined olive oil with phenolic compounds: Evaluation of their antioxidant activity and their effect on the bitter index. *J Agric Food Chem*, 54, 6079-6088.
11. Youssef NB, Zarrouk W, Carrasco-Pancorbo A, Ouni Y, Segura-Carretero A, Fernandez-Gutierrez A, Daoud D, Zarrouk M. 2010. Effect of olive ripeness on chemical properties and phenolic composition of chetoui virgin olive oil. *J of Sci Food Agric*, 90, 199-204.
12. Dierkes G, Krieger S, Dück R, Bongartz A, Schmitz OJ, Hayen H. 2012. High-performance liquid chromatography-mass spectrometry profiling of phenolic compounds for evaluation of olive oil bitterness and pungency. *J Agric Food Chem*, 60, 7597-7606.
13. Apetrei C. 2012. Novel method based on polypyrrole-modified sensors and emulsions for the evaluation of bitterness in extra virgin olive oils. *Food Res Int*, 48, 673-680.
14. Favati F, Condelli N, Galgano F, Caruso MC. 2013. Extra virgin olive oil bitterness evaluation by sensory and chemical analyses. *Food Chem*, 139, 949-954.
15. Inarejos-Garcia AM, Androulaki A, Salvador MD. 2009. Discussion on the objective evaluation of virgin olive oil bitterness. *Food Res Int*, 42, 279-284.
16. Rosales FG, Perdiguer S, Gutierrez R, Olias JM. 1992. Evaluation of the bitter taste in virgin olive oil. *J Am Oil Chem Soc*, 69, 4, 394-395.
17. Uceda M, Frias L. 1975. Harvest dates, evaluation of the fruit oil content, oil composition and oil quality. *Proc Segundo Seminario Oleicola Internacional, Cordoba*, 125-130.
18. Gutfinger T. 1981. Polyphenols in olive oil. *J Am Oil Chem Soc*, 58, 966-968.