

Çeşit, Olgunluk ve Yoğurma Şartlarının Zeytinyağının Sterol Profili Üzerine Etkisi

Sedef Aydın¹ , Gülcan Özkan¹  ✉, Aslı Yorulmaz² 

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Isparta

²Adnan Menderes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Aydın

Geliş Tarihi (Received): 12.03.2019, Kabul Tarihi (Accepted): 20.07.2019

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): gulcanozkan@sdu.edu.tr (G. Özkan)

☎ 0 246 211 16 34 📠 0 246 211 15 38

ÖZ

Zeytinyağı, besinsel ve diyetetik özelliklerinden dolayı Akdeniz diyetinde önemli bir yere sahiptir. Zeytinyağı kalitesi ve bileşimi çeşit, coğrafi alan, iklim, çevresel faktörler, olgunlaşma, ekstraksiyon ve yağ depolaması gibi birçok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir. Yüksek yağ verimine sahip ve sterol bileşenleri bakımından zengin natürel sızma zeytinyağı üretimi gıda sanayiinde önemli bir yere sahiptir. Zeytinyağı üretimi aşamasında yoğurma koşulları, kalite parametreleri üzerinde oldukça etkilidir. Bu derlemede zeytin çeşidi, coğrafi alan, olgunluk derecesi ve farklı yoğurma koşullarının zeytinyağının sterol profili üzerine etkisine yer verilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu olgunlaşma süresince toplam sterol miktarı, Δ -5-avenasterol, kampesterol bileşen miktarlarının genelde arttığı, toplam sterol ve β -sitosterol miktarının ise azaldığı tespit edilmiştir. Yoğurma parametrelerinin etkisi incelendiğinde ise yüksek sıcaklık ve süre uygulamalarının zeytinyağının sterol profilini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çeşit, Olgunluk, Sterol, Yoğurma, Zeytinyağı

Effect of Variety, Maturity and Malaxation Conditions on Sterol Profile of Olive Oil

ABSTRACT

Olive oil occupies an important place in the Mediterranean diet due to its nutritional and dietetic qualities. The quality and composition of olive oil may depend on many factors such as olive variety, geographical area, climate, environmental factors, maturation, oil extraction and storage conditions. Extra-virgin olive oil has an important place in the vegetable oil industry due to its high oil yield and sterol profile. Malaxation conditions are influential on the quality parameters of olive oil. In this review, the effects of cultivar, maturity index, location and different malaxation conditions on sterol profile of olive oil are summarized. Literature studies showed that the amount of total sterols, Δ -5-avenasterol and campesterol generally increase while β -sitosterol and total sterols usually decrease throughout maturation period. Considering malaxation parameters, on the other side, high temperature and time adversely influence the sterol profile of olive oil.

Keywords: Malaxation, Maturity, Olive oil, Sterol, Variety

GİRİŞ

Zeytinyağı, sadece zeytin ağacı (*Olea europaea* L.) meyvelerinden, mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen, berrak, yeşilden sarıya

değişebilen renkte, kendine özgü tat ve kokuda olan natürel bir yağdır [1]. Uygulanan fiziksel işlemler, zeytinyağının doğal niteliklerinde herhangi bir değişim meydana getirmez. Zeytinyağı, doğal haliyle yani

rafineye tabi tutulmadan tüketilmesiyle diğer tohum yağlarından ayrılır [2].

Zeytinyağının yaklaşık %98'i majör bileşenler olan trigliseritler, yağ asitleri ve fosfatitlerden meydana gelirken, kalan kısmını ise minör bileşenler olan steroller, fenolik maddeler, serbest yağ asitleri, hidrokarbonlar, alifatik ve triterpenik alkoller ile uçucu bileşenler oluşturmaktadır [3].

Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmının büyük bölümünü oluşturan steroller, sağlık üzerine olumlu etkilerinin yanında zeytinyağına karakteristik özellik kazandırması bakımından oldukça önemli bileşenlerdir. Aynı zamanda zeytinyağının sterol bileşimi, zeytinyağına diğer tohum yağlarının karıştırılmasıyla yapılan tağışışleri belirlemede de kullanılan önemli bir saflık kriteridir. Uluslararası Zeytinyağı Konseyi (UZK) ve Türk Gıda Kodeksi tarafından zeytinyağı toplam sterol miktarının en az 1000 ppm olması gerektiği bildirilmiştir. Fitosterollerin sağlık açısından en önemli etkisi ise bağırsaktaki kolesterol emilimini engelleyerek, plazma ve düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) kolesterol seviyelerinin azalmasına neden olmasıdır [4, 5]. Buna ek olarak, β -sitosterolün *in-vivo* karsinogenezi baskılayabildiği kanıtlanmıştır [6].

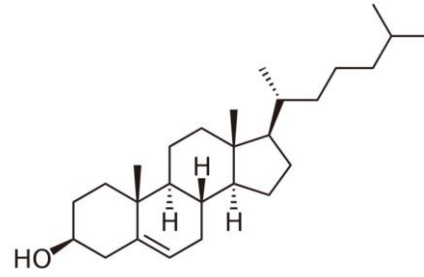
Zeytinyağındaki sterol miktarı ve bileşimi; meyve çeşidi, hasat zamanı, coğrafi alan, iklim, çevresel faktörler, uygulanan ekstraksiyon ve rafineye işlemi ve depolama koşulları gibi birçok faktöre bağılı olarak değişmektedir [7-11].

Yüksek verime sahip ve sterol bileşenleri bakımından zengin natürel sızma zeytinyağı üretimi gıda sanayiinde önemli bir yere sahiptir. Sızma zeytinyağı üretiminde işleme koşullarının da zeytinyağı kalitesi ve sterol profili üzerine etkili olduğu bilinmektedir. İşleme koşullarından yoğurma sıcaklığı ve süresi sterol bileşimi üzerinde etkilidir [12-14]. Bu bilgiler kapsamında yapılan bu derlemede zeytin çeşidi, lokasyon, olgunluk ve yoğurma şartlarının zeytinyağının sterol profili üzerine etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

ZEYTİNYAĞI STEROLLERİNİN KİMYASAL YAPISI VE ÖNEMİ

Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmının önemli bir bölümünü oluşturan steroller, minör bileşenlerden biridir. Beslenme, sağlık, eczacılık ve gıda endüstrisi için önemli bileşenler olup, kozmetikte emülgatör ve eczacılıkta hormon üretiminin öncü maddesi olarak kullanılırlar [15]. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından birbirlerine benzer olan steroller; tatsız ve kokusuz, genellikle sıcaklığa duyarlı, kolay kristalize olan, suda çözünmemelerine karşın eter, kloroform gibi yağ çözücülerinde iyi çözünen bileşenlerdir. Diğer taraftan molekül yapılarının benzer olması nedeniyle, çoğunlukla karışım halinde kristalize olurlar. Yağ asitleri ile esterleşme tepkimesi verebilme özellikleri, onların asetat esterlerine dönüştürülmesiyle oluşan tuzların özelliklerinden yola çıkarak, ayrı ayrı belirlenmelerini sağlamaktadır [15-17].

Kimyasal yapı olarak polisiklik alkoller grubundan olan steroller, kısaca 'steran halkası' denilen siklopentanopenantren halkasına sahiptir (Şekil 1.). Bütün sterollerde bu steran halkası ortak, fakat yan zincirler farklıdır. Steroller, sekonder alkol olmaları sebebiyle, doğada hem serbest halde, hem de yağ asitleri ile esterleşmiş olarak bağılı formda bulunurlar [18, 19]. Doğada bulunan steroller, sentezlendikleri kaynaklara göre, hayvansal organizmada sentezlenenler (zoosteroller), bitkisel organizmada sentezlenenler (fitosteroller) ve küf kaynaklı olanlar (mikosteroller) olmak üzere üç sınıfta gruplandırılırlar [16].



Şekil 1. Steran Halkası [20]

Sınıflandırmada bitki sterollerini olarak da adlandırılan fitosteroller, meyvelerde, sebzelerde ve bitkisel gıdalarda mevcuttur ve bitki hücre membranlarının temel bileşenleridir [21, 22]. Fitosterollerdeki çift bağların doğal hidrojenasyonu ile oluşan ve dolayısıyla steran halkasında çift bağ bulundurmayan fitosteroller ise doğada oldukça az miktarlarda bulunurlar. Yalnızca bazı tahıl çeşitlerinin dokularında yüksek oranda mevcuttur. Fitosterollerden yaygın olarak bulunanlar ise sitosterol ve kampestanoldür [20, 21, 23].

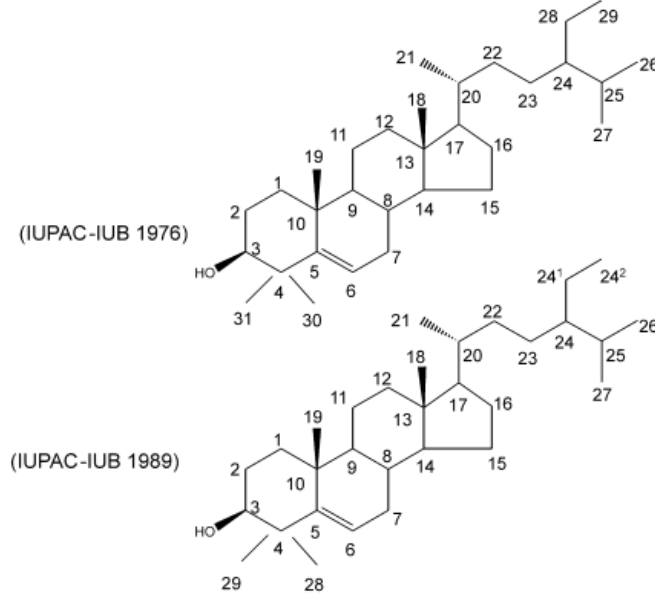
Bitkisel steroller, serum kolesterol düzeyini düşürmesi sebebiyle koroner kalp rahatsızlığının önlenmesinde önemli etkileri olan bileşenlerdendir [6, 24-26]. Buna bağılı olarak fitosterollerin günlük alımı ne kadar çok olursa, kolesterol emilimi ve serum kolesterol seviyesi de o oranda düşük olur [6]. Bu bağlamda bitkisel sterol içeriğinin artırıldığı, yeni fonksiyonel gıdaları üretmek için çalışmalar devam etmektedir. Zeytinyağında temel bileşen olarak kabul edilen β -sitosterol, yağların sindirimi sırasında kolesterolün bağırsaklarda emilimini engelleyerek kolesterol düzeyinin kontrolünde büyük bir öneme sahiptir [3, 6]. Buna ek olarak, β -sitosterolün *in-vivo* karsinogenezi baskılayabildiği kanıtlanmıştır. Prostat kanser hücreleri üzerine, kolesterol ve β -sitosterolün etkilerinin kıyaslandığı bir çalışmada [6], β -sitosterol %24 civarında hücrenin büyümesini engellemiş ve kanser hücrelerinin ölme oranını 4 kat oranında artırmıştır.

Bitkisel steroller, yağda %0.5-1.5 oranında bulunur. Bu biyoaktif bileşenler, yağın saflık derecesi hakkında da güvenilir bilgi vermesi ve diğer tohum yağlarıyla tağışışinin belirlenmesi bakımından kalite kriteri olarak oldukça önemlidir [10].

Fitosteroller triterpen familyasındandır. Triterpenler 100 farklı fitosterol ve 4000'den fazla diğer tip triterpenler içermektedir. Triterpenler bitki hücre zarının önemli yapısal bileşenleridir [16].

Fitosterollerin bilimsel olarak adlandırılmasında başlıca 2 sistem mevcuttur (Şekil 2). Bunlar IUPAC-IUB 1976 ve IUPAC-IUB 1989'daki sistemlerdir [20]. IUPAC-IUB 1976 ve IUPAC-IUB 1989 adlandırılmalarına göre,

fitosteroller karbon atomuna bağlı metil grubuna göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma metoduna göre; hiç metil grubu içermeyenler "4 α -desmetil steroller", 4. karbonunda bir metil grubu içerenler "4 α -(mono) metil steroller", 4. karbonunda 2 metil grubu içerenler "4,4-dimetil steroller (triterpen alkoller)" olarak adlandırılırlar [2, 20].



Şekil 2. IUPAC-IUB 1976 ve IUPAC-IUB 1989 adlandırma sistemlerine göre sterollerin formülasyonu

Bu sterol gruplarının arasındaki fark steroid çekirdeğindeki 4. karbon atomunda bulunan metil grubu varlığından ya da sayısından ileri gelmektedir. 4 α -desmetil steroller genellikle sabunlaşmayan kısmın %50'sinden fazlasını oluştururken, 4 α -metil steroller ve 4, 4-dimetil steroller ise %10-30'luk bölümü oluşturur. Kalan %10-25'lik kısım da skualen, tokoferol ve hidrokarbonlardan meydana gelir [15]. 4,4-dimetilsteroller ve 4 α -monometilsteroller, 4-desmetil fitosterollerin son ürün olduğu biyosentetik yolda metabolik ara ürünlerdir, ancak, çoğu bitki dokusunda düşük seviyelerde mevcuttur. Sikloartenol ve sikloartenol 4-desmetilsterollere, gramisterol ise 4- α -monometilsterollere örnektir [20].

Yaygın steroller olarak da isimlendirilen 4 α -desmetil steroller zeytinyağında en fazla bulunan sterollerdir. Bu grupta zeytinyağında en yüksek oranda bulunanlar; β -sitosterol, Δ -5-avenasterol ve kampesteroldür. Stigmasterol, kolesterol, 24-metilenkolesterol, Δ -7-kampesterol, Δ -5,23-stigmastadienol, sitostanol, Δ -5,24-stigmastadienol, Δ -7-stigmastenol ve Δ -7-avenasterol de düşük düzeyde mevcuttur [2, 25, 26].

4 α -Desmetil steroller; 5. ve 6. karbonlar arasında bir çift bağa sahiptir ve bu sebeple Δ -5 fitosterol olarak adlandırılırlar. Buna ek olarak, bazı desmetil sterollerde çift bağ, 5 ve 6. karbonların yerine 7 ve 8. karbonların arasında yer alır ve bu nedenle de Δ -7 fitosteroller

olarak adlandırılırlar. Δ -5 ve Δ -7 desmetil sterollerin her ikisi de ikinci bir çift bağ içeriyorsa, bu bağ alkil yan zincirde, 22 ve 23. karbonlar arasında ya da 24 ve 28. karbonlar arasında yer alır. 29 karbonlu desmetil sterollerden stigmasterol, 5 ve 6. karbonlar arasında ve 22 ve 23. karbonlar arasında çift bağ içerir ve Δ -5,22E olarak isimlendirilir [20]. Şekil 3'te yaygın olan, 4 α -desmetil sterollerin kimyasal yapıları verilmiştir.

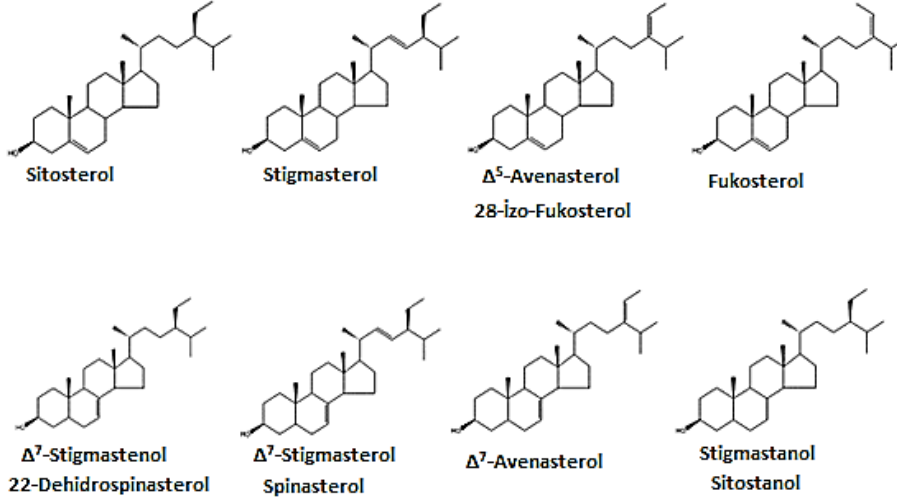
Diğer bir sterol grubu olan 4 α - (mono) metil steroller ise doğada yaygın bulunan sterollerin biyosentezinde ara ürünler olup, zeytinyağlarında eser miktarda bulunurlar. 4 α - metil sterollerin özellikle ester formunda bulunanlarını belirlemek zordur. Bazı araştırmacılar, bu tür sterollerin 100 g yağda 20 mg ve 68 mg düzeyinde bulduklarını tespit etmişlerdir. Başlıcaları obtusifoliol, gramisterol ve sitrostadienol'dür [2, 25].

Sınıflandırmada 3. grubu oluşturan 4,4- dimetil steroller (triterpen alkoller) ise, birçok bitkisel kaynakta genellikle minör bileşenler olarak yer almaktadır [25]. Temel triterpen alkollerden olan 4, 4-dimetil steroller, serbest ya da esterleşmiş formda bulunurlar. Başlıcaları β -amirin, butirospermol, sikloartenol ve 24-metilensikloartenoldür. Rafinasyon işlemi triterpen alkollerin yapısında önemli değişikliklere sebep olmaktadır. Triterpen dialkollerin başlıcaları ise eritrodil ve uvaoldur. Bunların zeytinyağındaki toplam miktarları 1-20 mg/100 g'dır [2].

ZEYTİN ÇEŞİDİNİN VE BÖLGESEL KARAKTERİZASYONUNUN STEROLLER ÜZERİNE ETKİSİ

Zeytinyağı çeşidinin ve bölgesel karakterizasyonunun sterol bileşenleri üzerine etkili olduğu bilinmektedir

[9,10]. Tunus, Portekiz, İspanyol, Türk çeşidi zeytinyağlarının sterol bileşimleri üzerine coğrafi köken ve çeşidin etkili olduğu bazı çalışmalarda elde edilen sterol çeşitleri ve bunların oranları Tablo 1'de özetlenmiştir



Şekil 3. Yaygın olan 4 α -desmetil steroller [20]

Tablo 1. Zeytinyağı sterol bileşimleri

Sterol Bileşenleri	Sterol Oranları (%)	Kaynaklar
Kolesterol	0.15-0.43	[27, 28, 30, 31, 32]
Brassikasterol	0.03-0.06	[30, 32]
24-Metilen Kolesterol	0.06-0.45	[26, 28, 30, 31, 32]
Kampesterol	2.28 -4.97	[26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]
Kampestanol	0.09-0.19	[28, 32]
Stigmasterol	0.58-1.22	[26, 27, 28, 30, 31, 32]
Klerosterol	0.55-1.17	[27, 28, 30, 32, 33]
Sitostanol	0.61-1.24	[28, 30, 32]
β -sitosterol	72.08-90	[26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]
Δ -5 avenasterol	4.82-20	[27, 28, 29, 31, 32]
Δ -5,24 stigmastadienol	0.1-0.92	[26, 28, 32]
Δ -7 Stigmastanol	0.20-0.42	[28, 32, 33]
Δ -7 Avenasterol	0.48-1.02	[27, 28, 31, 32]
Toplam β -sitosterol	92.96-95.08	[28, 29, 30, 32]
Eritrodiol+Uvaol Toplamı	0.72-3.62	[28, 29, 32]
Toplam Sterol	979.24-3015.57 ppm	[27, 28, 29, 30, 32]

Tablo 1 incelendiğinde yapılan çalışma sonuçlarına göre, toplam sterol içeriğinin 979.24-3015.57 ppm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Toplam sterol miktarının ise, yaklaşık %72.08-90.00'ünü β -sitosterol, %4.82-20.00'sini Δ -5 avenasterol, %2.28 -4.97'sini ise kampesterol oluşturmaktadır.

Yukarıda tabloda özetlenen sterol bileşenleri üzerine zeytinyağı çeşidinin ve bölgesel karakterizasyonunun etkisinin incelendiği çalışma sonuçları aşağıda detaylı olarak sunulmuştur:

Itoh ve ark. [26], İspanyol çeşitlerinden elde edilen sızma ve rafine zeytinyağı ile pirina yağından oluşan 9 zeytinyağı örneğinin sabunlaşmayan madde (triterpen alkoller, 4-metilsteroller, steroller ve triterpen dialkoller) miktarlarının belirlendiği araştırma sonucu 44 farklı

bileşen tanımlamışlardır. Natürel sızma zeytinyağının sabunlaşmayan fraksiyonunun %89.3 oranında β -sitosterol, %5.6 oranında 28-isofukosterol ve %3 oranında kampesterol bileşeninden meydana geldiği tespit edilmiştir. Diğer minör bileşenlerin ise %1'in altında olduğu bildirilmiştir.

Üç farklı zeytin çeşidinden (Cvs. Cobrançosa, Madural ve Verdeal Transmontana) elde edilen yağların sterol bileşimi üzerine olgunlaşma derecesinin etkisinin belirlendiği bir diğer çalışmada [41], çeşitlerin farklı özelliklerine dayalı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Araştırma sonucunda, 7 sterol bileşeni (kolesterol, kampesterol, stigmasterol, klerosterol, β -sitosterol, Δ -5 avenasterol, Δ -7 avenasterol) tespit edilmiştir. Analiz edilen örneklerin tamamı Avrupa Birliği (AB) mevzuatı

tarafından belirlenen 1000 ppm'in çok üzerinde toplam sterol içeriğine sahiptir [27].

Oueslati ve ark. [28], Tunus'un güneyinde Tataouine bölgesinde yetiştirilen 4 ayrı zeytin çeşidinden (Chemlali Tataouine, Fakhari Douirat, and Zarrazi Douirat) elde edilen zeytinyağlarının sterol bileşimini incelemişlerdir. Örneklere ait toplam sterol içeriğini 1040.92- 1717.02 ppm arasında, eritrodiol+uvaol toplamını %1.50-2.40 aralığında tespit etmişlerdir. β -sitosterol, Δ -5-avenasterol ve toplam β -sitosterol içeriklerinin ise sırasıyla %72.08-82.75, %9.55-19.54 ve %94.15-94.38 aralığında değişen oranlarda yer aldığını saptamışlardır. Araştırmacılar tarafından, sterol bileşimlerinde meydana gelen farkların coğrafi çeşitlilikten ileri geldiği bildirilmiştir.

Onsekiz ayrı yerli zeytin çeşidinden elde edilen zeytinyağlarının fitosterol içeriklerinin incelendiği çalışmada, araştırma materyali olarak kullanılan Memecik, Uslu, Gemlik, Edremit, Çelebi, Gülümbe, Domat, Antalya yağlık, Saurani, Halhalı, Sarı Haşebi, Kalamata, Sarı Ulak, Nizip yağlık, Kilis yağlık ve Erkence zeytin çeşitleri, 3 farklı üretim yılında ve farklı bölgelerden toplanmıştır. Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmının temel bileşeni olan β -sitosterol, en yüksek oranda Memecik çeşidi zeytinyağlarında (%89.25), en düşük oranda ise Saurani çeşidi zeytinyağlarında tespit edilmiştir. Δ -5-avenasterol yüzdesi en yüksek Saurani çeşidinde, en düşük Sarı Ulak çeşidinde bulunmuştur. Sterol içeriği bakımından Edremit çeşidine ait yağlar yüksek, Kalamata çeşidine ait yağlar düşük oranda elde edilmiştir. Toplam sterol içeriği ise 979.24-3015.57 ppm aralığında tespit edilmiştir. Eritrodiol ve uvaol oranları toplam steroller içinde %1.11-4.42 arasında değişim göstermiştir. Elde edilen değerler genellikle Türk Gıda Kodeksi' ne uygunluk göstermiştir. Ancak, güney bölgelerimize ait bazı zeytinyağlarında Δ -7-stigmasterol içeriğinin kodekste belirlenen %0.5'lik üst sınır değerinden yüksek olduğu bildirilmiştir [29].

Memecik zeytin çeşidi zeytinyağlarının sterol bileşiminin belirlendiği bir başka çalışmada, materyal olarak 5 zeytin örneği Aydın ilinden, 4 zeytin örneği de İzmir ilinden toplanmıştır. Araştırma bulguları, zeytinyağı örneklerinin sterol bileşiminin (kampesterol hariç) Türk Gıda Kodeksi' ne uygun olduğunu göstermektedir. Sterol bileşenlerinden β -sitosterol, Δ -5-avenasterol ve kampesterol, sırasıyla %80.76-83.00, %11.02-12.78, %4.01-4.97 aralığında tespit edilmiştir. Kampesterol içerikleri TGK'de belirtilen üst sınırın (en fazla % 4) üzerindedir. Toplam β -sitosterol oranı ve toplam sterol miktarı ise sırasıyla, %94.01-95.08, 1157-1676 ppm aralıklarında bulunmuştur [30].

Essiari ve ark. [31], iki farklı iklim bölgesinde yetiştirilmiş 4 çeşitten (Picholine marocaine, Arbequina, Haouzia ve Menara) elde edilen zeytinyağlarının kalitesi üzerine yetiştirme alanının etkisinin belirledikleri çalışmalarında, zeytinyağlarının olgunluk indeksi ve fizikokimyasal özelliklerini (yağ içeriği, serbest asitlik, peroksit değeri, yağ asitleri ve steroller) incelemiştir. IOC standardında belirlenen sterol limitleriyle karşılaştırıldığında, sonuçların 'Arbequina' yağlarında

kampesterol içeriğinin daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Majör bileşen β -sitosterol ise %79.12-86.58 aralığında bulunmuştur.

Hatay'da yetiştirilen Halhalı, Sarı Haşebi ve Gemlik zeytin çeşitlerinden iki fazlı mekanik yöntemle (kırmazme, yoğurma ve santrifüj) elde edilen zeytinyağı örneklerinde sterol ve yağ asidi kompozisyonları ile diğer kalite kriterlerinin (serbest yağ asitleri, peroksit sayısı, toplam klorofil ve toplam karotenoid) belirlendiği bir başka çalışmada sterol ve yağ asidi kompozisyonlarının çeşitlere göre önemli farklılıklar gösterdiği bildirilmiştir. Toplam sterol içerikleri 1025-1686 mg/kg arasında değiştiği ve toplam sterol içeriği en yüksek olan çeşidin Gemlik, en düşük olan çeşidin ise Sarı Haşebi olduğu tespit edilmiştir. Toplam β -sitosterol (β -sitosterol, Δ -5-avenasterol, Δ -5-24-stigmastadienol, klorosterol, sitostanol) içerikleri %92.96-94.63 olarak saptanmıştır. Başlıca sterol bileşenleri β -sitosterol %83.08-88.21, Δ -5-avenasterol %4.82-6.97, kampesterol %2.28-3.43 olarak bulunmuştur. Zeytinyağlarında eritrodiol +uvaol içerikleri %1.68-2.71 arasında belirlenmiş olup, bu değerlerin Türk Gıda Kodeksi'nde belirtilen sınırlar arasında yer aldığı bildirilmiştir [32].

ZEYTİN OLGUNLUK DERESESİNİN STEROLLER ÜZERİNE ETKİSİ

Zeytin olgunluk derecesi, zeytinyağı bileşimini ve kalite parametrelerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Zeytin meyvesinde 25 haftalık bir hücre büyümesi aşamasından sonra meyvenin yeterli iriliğe ulaşmasıyla olgunlaşma süreci başlamaktadır. Aylarca devam eden bu süreçte, meyvede meydana gelen fiziksel değişimler, meyvenin irileşmesi, renginin yeşilden sarıya ardından kırmızımsı menekşeye son olarak da koyu mor renge dönmesi olarak görülmektedir [2]. Zeytinyağı fizikokimyasal bileşimi ve kalitesine, olgunlaşma boyunca meyvenin fizyolojik durumunda meydana gelen değişimler doğrudan etki ederken, çevresel faktörler de dolaylı olarak etki etmektedir [33]. Zeytinyağı sterol bileşimlerinin zeytin olgunluk derecesine bağlı değişimlerini inceleyen çalışma sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Zeytin olgunluk derecesinin zeytinyağı sterol bileşimi üzerine etkisini inceleyen çalışma sonuçları ise aşağıda detaylı olarak özetlenmiştir.

Konu ile ilgili yapılan bir çalışmada [34], 4 farklı hasat döneminde (1996-1999) Cornicabra çeşidi sızma zeytinyağlarının sterol bileşimi üzerine olgunlaşma derecesinin etkisi incelenmiştir. Olgunluk ilerledikçe toplam sterol ve β -sitosterol miktarları azalırken, Δ -5-avenasterol miktarının arttığı tespit edilmiştir. Kampesterol içeriği ise düzenli bir artış ya da azalış göstermemiştir.

Finotti ve ark. [35] tarafından yapılan çalışmada, Buza ve Lastovka zeytin çeşitlerinin 1998 yılı hasat sezonunda 3 farklı olgunlaşma döneminde sabunlaşmayan madde bileşimi incelenmiştir. Olgunluk derecesi arttıkça kampesterol, stigmasterol ve β -sitosterol miktarının arttığı bildirilmiştir.

Tablo 2. Zeytinyağı sterol bileşimlerinin olgunluğa bağlı değişimleri

Olgunlukla Artış Gösteren Bileşenler [Kaynak]	Olgunlukla Azalış Gösteren Bileşenler [Kaynak]	Olgunlukta Etkilenmeyen Bileşenler [Kaynak]
Kolesterol [42]	-	Kolesterol [36]
Kampesterol [35, 36, 37, 38, 40, 41]	-	Kampesterol [34]
Stigmasterol [35, 36, 37, 40, 41]	-	-
-	Sitosatanol [6]	-
β -sitosterol [35, 40]	β - sitosterol [6, 34, 37, 38]	-
Δ -5 avenasterol [6, 34, 37, 38, 42]	-	Δ -5 avenasterol [27]
Δ -7 Avenasterol [6, 40]	-	-
-	Eritrodiol+Uvaol Toplamı [41]	-
Toplam Sterol [38]	Toplam Sterol [27, 34, 36, 37, 41, 42]	-

Picual ve Hojiblanca (Endülüs menşeli) zeytin çeşitlerine ait zeytinyağlarının sterollerini üzerine olgunlaşma derecesinin etkisinin incelendiği bir çalışmada [36] toplam steroller Picual çeşidinde olgunlaşma periyodu boyunca önemli ölçüde azalmıştır (%37.6), fakat Hojiblanca'da sadece %10'luk bir azalış tespit edilmiştir. Bunlara bağlı olarak Hojiblanca çeşidinin olgunlaşma parametresinden daha az etkilendiği sonucuna varılmıştır. Olgunluk derecesi ilerledikçe β -sitosterol her iki çeşit için de önemli bir azalış gösterirken, Δ -5-avenasterol ise artış göstermiştir. Bu durumun da β -sitosterol bileşiminin desaturaz enzimi aracılığıyla Δ -5-avenasterol bileşimine dönüşmesinden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Casas ve ark. [37] tarafından yapılan çalışmada Extremadura bölgesinde 3 farklı olgunluk döneminde hasat edilen Carrasqueña, Cacereña, Cornezuelo, Corniche, Morisca, Picual ve Verdial de Badajoz olmak üzere 7 farklı çeşitten elde edilen zeytinyağlarının sterol içerikleriyle, eritrodiol + uvaol toplamı incelenmiştir. 24-metilen kolesterol her 3 olgunlukta da olgunlaşma derecesi bakımından istatistiki olarak farklı gruplarda yer almıştır. Olgunlaşma derecesi arttıkça, kampesterol, stigmasterol ve Δ -5-avenasterol artarken, toplam sterol ve β -sitosterol azalmıştır. Olgunluk düzeyinin eritrodiol + uvaol toplamında hafif bir artışa sebep olduğu ancak önemli miktarda bir değişime uğramadığı belirlenmiştir.

Üç farklı zeytin çeşidinden (Cvs. Cobrançosa, Madural ve Verdeal Transmontana) elde edilen yağların sterol bileşimi üzerine olgunlaşma derecesinin etkisinin belirlendiği bir diğer çalışmada [27], çeşitlerin farklı özelliklerine dayalı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Araştırma sonucunda, 7 sterol bileşeni (kolesterol, kampesterol, stigmasterol, klerosterol, β -sitosterol, Δ -5-avenasterol, Δ -7-avenasterol) tespit edilmiştir. Analiz edilen örneklerin tamamı AB (Avrupa Birliği) mevzuatı tarafından belirlenen 1000 ppm'in çok üzerinde toplam sterol içeriğine sahiptir. Toplam sterol miktarı hemen hemen tüm örneklerde olgunlaşmayla beraber azalma eğilimi göstermiştir. Δ -5-avenasterol değerleri hiçbir çeşit için olgunlaşmayla belirgin bir eğilim göstermemiştir.

Olgunlaşma ve coğrafi kökenin Tunus'ta üç farklı bölgeden toplanan (Sfax, Sidi-Bouزيد, Enfidha) Chemlali çeşidi zeytinyağlarının sterollerini üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada [38] Sidi-Bouزيد ve Sfax bölgeleri için, olgunlaşmayla birlikte toplam sterol ve Δ -5-avenasterol içeriği artarken, β -sitosterol oranı

azalmıştır. Enfidha bölgesi için toplam sterol ve β -sitosterol miktarı olgunlaşmadan etkilenmemiştir. Kampesterol miktarı ise, her 3 bölgede olgunlaşmayla artmıştır. Bu çalışma ile sterol içeriğinin, coğrafi farklılıklardan etkilendiği belirlenmiştir.

Olgunlaşma ile ilgili yapılan bir başka çalışmada [39] ise; zeytinin oluşumundan olgunluğu tamamlanmaya kadar geçen süre boyunca (21. hafta-38. hafta) her hafta hasat edilen Meski zeytinlerinin olgunlaşma boyunca 4-desmetilsterol ve fitostanol içeriklerinin kalitatif ve kantitatif karakterizasyonu gerçekleştirilerek, bu yüksek değerli bileşenlerin maksimum seviyeye ulaştığı hasat dönemi belirlenmiştir. Toplam yağ içeriği meyve, olgunlaşmasını tamamlayana kadar artmış, Δ -5 steroller Δ -7 sterollerinden daha yüksek oranlarda bulunmuştur. Olgunlaşma süreci boyunca, 4-desmetilsteroller ve fitostanollerin en yüksek orana ulaştıkları 26. hafta aynı zamanda optimum hasat zamanı olarak kabul edilmiştir. 2007-2008 sezonunda iki hafta aralıklı üç farklı olgunluk derecesinde (benekli, mor ve siyah dönem) Avusturalya'da hasat edilen Frantoio, Barnea ve Picual çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının sterol içeriğini ve profilini etkileyen koşulların (meyve boyutu, sulama, yağurma süresi ve sıcaklığı, hasat zamanı, çeşit) değerlendirilmesini amaçlayan bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Toplam sterol yüzdesi; Frantoio için 1490, Barnea için 1700 ve Picual için 1500 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Olgunlaşma derecesiyle β -sitosterol ve sitostanol miktarlarının azaldığını, Δ -5-avenasterol ve Δ -7-avenasterol miktarlarının ise arttığını bildirmişlerdir [6].

Bir başka çalışmada, Güney Yunanistan'ın farklı bölgelerinden farklı hasat dönemlerinde toplanılan Koroneiki çeşidi zeytinlerden elde edilen zeytinyağlarının sterol bileşimi analiz edilmiştir. Kampesterol, stigmasterol, Δ -7-stigmasterol ve β -sitosterol değerleri olgunluk derecesinin artmasıyla artış göstermişlerdir [40].

Carrasqueña ve Morisca çeşitlerine ait zeytinyağlarının sterol bileşiminin belirlendiği çalışmada, 3 farklı hasat dönemi uygulanmıştır. Olgunlaşmayla β -sitosterol, stigmasterol ve kampesterol miktarları artarken, Δ -5-avenasterol azalmıştır. Eritrodiol+uvaol toplamı ise, olgunluk indeksinin artmasıyla azalmıştır [41].

Yorulmaz ve ark. [42], olgunlaşma derecesinin, yaygın olan yerli çeşitlerimizden Memecik ve Edremit çeşidi

zeytinyağlarının sterol bileşimi üzerine etkisini belirlemiştir. Olgunlaşmadan en çok etkilenen bileşenlerin her iki çeşit için de; kampesterol, β -sitosterol, Δ -5 avenasterol ve toplam sterol içerikleri olduğunu belirlemiştir. Toplam sterol içeriğinin olgunlaşmayla Memecik zeytinyağlarında (1747.47-1479.28 ppm) azaldığını, Edremit çeşidi zeytinyağlarında ise (2169.55- 2278.21 ppm) önemsenmeyecek derecede bir artış gösterdiğini bulmuşlardır. β -Sitosterol ve Δ -5 avenasterolün de, toplam sterol miktarıyla benzer sonuçlar göstererek olgunlaşmayla Memecik çeşidi zeytinyağlarında arttığı, Edremit çeşidi zeytinyağlarında ise dalgalanmalar göstererek arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca Memecik çeşidi zeytinyağlarında olgunlaşmayla, kampesterol, stigmasterol, klerosterol, β -sitosterol, sitostanol, Δ -5,24-stigmastadienol, toplam sterol miktarının azalırken, kolesterol ve Δ -5-avenasterolün arttığı belirlenmiştir.

ZEYTINYAĞI ÜRETİMİNDE YOĞURMA ŞARTLARININ STEROLLER ÜZERİNE ETKİSİ

Yağ kalitesi üzerine etkili diğer bir faktör olan zeytinyağı ekstraksiyonu, gıda sanayii açısından son derece önemli bir işlemdir. Ekstraksiyon süresince, zeytinyağı bileşimi ve kalite özelliklerine etki eden önemli aşama zeytin ezmelerinin farklı sıcaklık ve sürelerde işlendiği yoğurma (malaksasyon) aşamasıdır. Ancak zeytinyağına istenilen özelliklerin kazandırılması için üretim aşamalarında etkili olan yoğurma parametrelerinin bilinmesi ve kontrol edilmesi gerekmektedir [8]. Zeytinyağı ekstraksiyonu sırasında uygulanan farklı yoğurma sıcaklık ve süre uygulamaları yağın kimyasal bileşimi ve kalitesinde değişikliğe sebep olmaktadır.

Di Giovacchino ve ark. [43] tarafından yapılan çalışmada, zeytinyağı ekstraksiyonu için yapılan teknolojik işlemlerin zeytinyağı kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Yoğurma aşamasında zaman ve sıcaklık değişiminin sızma zeytinyağlarının sterollerini üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını bildirmişlerdir. Kaliteli bir zeytinyağı eldesi için ise yoğurma süresinin 45-90 dakika arasında olması gerektiği belirtilmiştir.

Koutsaftakis ve ark. [12], ekstraksiyon sistemi, hasat yılı ve yoğurma sıcaklığının Koroneiki çeşidi zeytinyağlarının sterol bileşimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. 1995-1996 ve 1996-1997 hasat sezonunun 3 farklı olgunluk döneminde hasat edilen zeytinlerden, iki fazlı ve üç fazlı santrifüj sistemleri ve presleme kullanılarak zeytinyağı elde edilmiştir. Çalışmada yoğurma sırasında uygulanan sıcaklıktan en çok etkilenen bileşenler stigmasterol, Δ -5 avenasterol ve β -sitosterol, triterpen dialkollerden de uvaol olmuştur. 45°C'deki yoğurma sırasında, stigmasterol ve β -sitosterol içeriği yüksek bulunurken, Δ 5-avenasterol içeriği düşük bulunmuştur. Kampesterol/stigmasterol oranı ise 30°C sıcaklık uygulamalarında daha yüksek oranda tespit edilmiştir.

İspanya'da yağ üretimi için en çok yetiştirilen iki çeşit olan Arbequina ve Picual çeşitlerine ait zeytinyağlarının

uvaol ve eritrodiol içeriklerine yoğurma şartlarının ve kırma koşullarının etkisi laboratuvar ölçekli koşullar altında belirlenmiştir [44]. Bu amaçla, ekstraksiyon için üç farklı elek çapı (4, 5 ve 6 mm), farklı yoğurma sıcaklıkları (20°C ve 30°C) ve farklı yoğurma süreleri (20 ve 40 dk.) denenmiştir. Yoğurma sıcaklığı ve süresinin artması, eritrodiol içeriğinde uzun yoğurma sürelerinde artış göstermiştir. Picual yağları için, daha yüksek oranda uvaol içerikleri yoğurma süresinin uzatılmasıyla elde edilmiştir. Bu bulguların sızma zeytinyağı bileşiminin zeytin hamuru hazırlama (yoğurma ve kırma) koşullarının düzenlenmesiyle geliştirilebileceğini bildirmişlerdir. Tüm örneklerde eritrodiol+uvaol değerleri resmi standartlarda natürel sızma zeytinyağı için belirtilen %4.5 sınırının altında olup, standarda uygunluk göstermiştir.

Guillame ve ark. [6] tarafından yapılan çalışmada 2007-2008 sezonunda üç farklı olgunluk derecesinde (benekli, mor ve siyah dönem) Avusturalya'da hasat edilen Frantoio, Barnea ve Picual çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının sterol içeriğini ve profilini etkileyen koşulların (meyve boyutu, sulama, yoğurma süresi ve sıcaklığı, hasat zamanı, çeşit) değerlendirilmesini amaçlamışlardır. Yoğurma sürelerinin 30, 15 ve 60 dakika, yoğurma sıcaklıklarının 15, 25 ve 35°C olduğu çalışmada, eritrodiol+uvaol toplamı, stigmasterol ve toplam sterol miktarı sıcaklıkla artmıştır. Süreden en çok etkilenen eritrodiol+uvaol toplamı olmuştur ve süreyle orantılı olarak artmıştır. Stigmasterol ve Δ 7-stigmasterol içerikleri ise süreden daha az oranda etkilenmiş olup, eritrodiol ve uvaol toplamıyla benzer eğilim göstermiştir.

Abu Alruz ve ark. [14] tarafından yapılan çalışmada Filistin'in farklı bölgelerinden hasat edilmiş 4 farklı çeşide (Nabali, Modified Nabali, Manzanillo, K18) ait zeytinyağlarının Δ -7-stigmastanol içeriğine etki eden faktörler (böcek zararı, coğrafi yapı, işleme öncesi meyve depolanması, coğrafi alan, zeytin tohumları, işleme sıcaklığı, zeytin yaprakları, toprak türü, hasat zamanı, zeytin çeşidi ve zeytinyağı depolanması) incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, yoğurma sıcaklığı arttıkça Δ -7-stigmastanol oranı belli dereceye kadar doğrusal bir artış göstermiştir. Araştırma sonuçları, Δ -7-stigmastanol oranının çeşitten de etkilendiğini ortaya koymuştur.

SONUÇ

Çalışmada çeşit, olgunluk derecesi ve ekstraksiyon parametrelerinin zeytinyağının sterol profili üzerine etkileri ile ilgili yapılan çalışmalar derlenmiştir. Olgunluğun ilerlemesiyle zeytinyağlarında kampesterol, stigmasterol, Δ -5-avenasterol artarken, toplam sterol, β -sitosterol ve kolesterol miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte coğrafi kökenin de sterol profili üzerinde etkili olduğu ve farklı bölgelere ait aynı çeşit zeytin meyvelerinden elde edilen zeytinyağlarının sterol bileşimlerinin değişiklik gösterdiği rapor edilmektedir.

Yoğurma işleminin etkisi incelendiğinde ise yoğurma sırasında uygulanan sıcaklıktan en çok etkilenen

bileşenlerin β -sitosterol, Δ -5-avenasterol, kampesterol, stigmasterol ve eritrodilol+uvaol olduğu, ayrıca uzun yoğurma süresinin eritrodilol+uvaol toplamını artırma eğilimi gösterirken, sterollerin miktarını olumsuz etkilediği bildirilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Aşık Uğurlu, H., Özkan, G. (2011). Physical, chemical and antioxidant properties of olive oil extracted from memecik cultivar. *Akademik Gıda*, 9(2), 13-18.
- [2] Boskou, D., Tsimidou, M., Blekas, D. (2006). Olive Oil Chemistry and Technology. Department of Chemistry Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki-Greece, 252p, 41-92.
- [3] Kayahan, M., Tekin, A. (2006). Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TBMM Gıda Mühendisleri Odası, Filiz Matbaacılık San. ve Tic. Ltd.Şti., 198s, Ankara.
- [4] Assmann, G., Wahrburg, U. (2007). Zeytinyağının Azınlık Bileşenlerinin Sağlık Üzerine Etkileri. <http://www.food-info.net/tr/products/olive/olive06.htm>.
- [5] Tetik, N., Erbaş M., Turhan İ. (2007). Fonksiyonel gıda bileşeni olarak fitosteroller. *Gıda Dergisi*, 32(6), 317-324.
- [6] Guillaume, C., Ravetti, L., Johnson, J. (2010). Sterols in Australian Olive Oils. The Effects of Technological and Biological Factors. Rural Industries Research and Development Corporation (RIRDC), Publication No: 10/173. RIRDC Project No: PRJ-000385.
- [7] Kiritsakis, A., Christie, W.W. (2000). Analysis of Edible Oils. In: Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties, Harwood, J. And R. Aparicio (Eds.). Aspen Publishers, Gaithersburg, MD., ISBN: 0-8342-1633-7, 285-353.
- [8] Stefanoudaki, E., Koutsafakis A., Harwood J.L., 2011. Influence of malaxation conditions on characteristic qualities of olive oil. *Food Chemistry*, 127(4), 1481-1486.
- [9] Canabate-Diaz, B., Carretero, A.S., Fernandez-Gutierrez, A., Vega, A.B., Frenich, A.G., Vidal, J.L.M., Martos, J.D. (2007). Separation and determination of sterols in olive oil by HPLC-MS. *Food Chemistry*, 102(3), 593-598
- [10] Ben Temime, S., Manai, H., Methenni, K., Baccouri, B., Abaza, L., Daoud, D., Casas, J.S., Bueno, E.O., Zorrouk, M. (2008). Sterolic composition of Chetoui virgin olive oil. Influence of geographical origin. *Food Chemistry*, 110(2), 368-374.
- [11] Pehlivan, B., Yılmaz, E. (2010). Comparison of oils originating from olive fruit by different production systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(8), 865-875.
- [12] Koutsafakis, A., Kotsifaki, F., Stefanoudaki, E. (1999). Effect of extraction system, stage of ripeness and kneading temperature on the sterol composition of virgin olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(12), 1477-1481.
- [13] Yorulmaz, A., Tekin, A., Kayahan, M. (2004). Effect of Pressing Pressure and Time on the Sterol Composition, Oxidative Stability, and Free Fatty Acid Level of Olive Oil. 5th International Symposium on Olive Oil Growing, 27 Eylül -2 Ekim, 177, İzmir.
- [14] Abu Alruz, K., Afaneh, I.A., Quasem, J.M., Hmidat, M.A., Abbady, J., Mazahreh, A.S. (2011). Factors effecting Δ -7 stigmastanol in palestinian olive oil. *Journal of Applied Sciences*, 11(5), 797-805.
- [15] Abidi, S.L. (2001). Chromatographic analysis of plant sterols in foods and vegetable oils. *Journal of Chromatography A*, 935(1-2), 173-201.
- [16] Kayahan, M. (2003). Yağ Kimyası. ODTÜ Yayıncılık, 220s, Ankara.
- [17] Saldamlı, İ. (2007). Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 463-492, Ankara.
- [18] Phillips, K.M., Ruggio, D.M., Toivo, J.I., Swank, M.A., Simpkins, A.H. (2002). Free and esterified sterol composition of edible oils and fats. *Journal of Composition and Analysis*, 15(2), 123-142.
- [19] Tnahh, T.T., Vergnes, M.F., Kaloustian, J., El-Moselhy, T.F., Amiot-Carlin, M.J. Portugal, H. (2006). Effect of storage and heating on phytosterol concentrations in vegetable oils determined by GC/MS. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(2), 220-225.
- [20] Moreau, R.A., Whitaker, B.D., Hicks, K.B. (2002). Phytosterols, phytostanols and their conjugates in foods: Structural diversity, quantitative analysis and health promoting uses. *Progress in Lipid Research*, 41(6), 457-500.
- [21] Dağlıoğlu, O., Gümüş, T. (2007). Phytosterols: Existence in Foods and Cholesterol Lowering Effects. 5th International Congress on Food Technology, Thessaloniki, Greece, 9-13.
- [22] Cantrill, R., Kawamura, Y. (2008). Phytosterols, Phytostanols and Their Esters. 69th JECFA1. (CTA) 13(13).
- [23] Normén, L., Ellegård, L., Brants, H., Dutta, P., Andersson, H. (2007). A Phytosterol database: Fatty foods consumed in Sweden and the Netherlands. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(3-4), 193-201.
- [24] Toivo, J., Piironen, V., Kalo, P., Varo, P. (1998). Gas chromatographic determination of major sterols in edible oils and fats using solid-phase extraction in sample preparation. *Chromatographia*, 48(11-12), 745-750.
- [25] Piironen, V., Lindsay, D.G., Miettinen, T.A., Toivo, J., Lampi, A.M. (2000). Review plant sterols: Biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 939-966.
- [26] Itoh, T., Yoshida, K., Yatsu, T., Tamura, T., Matsumoto, T. (1981). Triterpen alcohols and sterols of Spanish olive oil. *Journal Of the American Oil Chemists' Society*, 58(4), 545-550.
- [27] Matos, L.C., Cunha, S.C., Amaral, J.S., Pereira, J.A., Andrade, P.B., Seabra, R.M., Oliveira, B.P.P. (2007). Chemometric characterization of three varietals olive oils (Cvs. Cobrancosa, Madural and Verdeal Transmontana) extracted from olives with different maturation indices. *Food Chemistry*, 102(1), 406-414.

- [28] Oueslati, I., Manai, H., Haddada, F.M., Daoud, D., Sanchez, J., Osorio, E., Zarrouk, M. (2009). Sterol, triterpenic dialcohol, and triacylglycerol compounds of extra virgin olive oils from some Tunisian varieties grown in the region of tataouine. *Food Science and Technology International*, 15(1), 5-13.
- [29] Yorulmaz, A. (2009). Türk Zeytinyağlarının Fenolik, Sterol ve Trigliserit Yapılarının Belirlenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [30] Yorulmaz, A., Yavuz, H., Tekin, A., Özcan, M. (2012). Türk Zeytinyağlarının Fitosterol İçerikleri, Yabited 1. Bitkisel Yağ Kongresi, 12-14 Nisan 2012, Adana.
- [31] Essiari, M., Zouhair, R., Chimi, H. (2014). Contribution to the study of the typical characteristics of the virgin olive oils produced in the region of Sais (Morocco). *Official Journal of the International Olive Council*, 119, 8-21.
- [32] Konuşkan, B.D. (2017). Hatay zeytinyağlarının yağ asidi ve sterol kompozisyonları. *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(2), 170-175.
- [33] U.Z.K. (1991). Zeytinyağı Kalitesinin İyileştirilmesi. Uluslararası Zeytinyağı Konseyi Koleksiyon Teknik El Kitapları, Juan Bravo, 10.28006, Madrid.
- [34] Salvador, M.D., Aranda, F., Fregapane, G. (2001). Influence of fruit ripening on 'cornicabra' virgin olive oil quality. A study of four successive crop seasons. *Food Chemistry*, 73(1), 45-53.
- [35] Finotti, E., Beye, C., Nardo, N., Quaglia, G.B., Milin, C., Giacometti, J. (2001). Physico-chemical characteristics of olives and olive oil from two mono-cultivars during various ripening phases. *Nahrung/Food*, 45(5), 350-352.
- [36] Gutiérrez, F.R., Jimenez, B., Ruíz, A., Albi, M.A. (1999). Effect of olive ripeness on the oxidative stability of virgin olive oil extracted from the varieties picual and hojiblanca and on the different components involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(1), 121-127.
- [37] Casas, J.S., Bueno, E.O., Garcia, A.M.M., Cano, M.M. (2004). Sterol and erythrodiol+uvaol content of virgin olive oils from cultivars of Extremadura (Spain). *Food Chemistry*, 87(2), 225-230.
- [38] Lazzez, A., Perri, E., Caravita, M.A., Khlif, M., Cossentini, M. (2008). Influence of olive maturity stage and geographical origin on some minor components in virgin olive oil of the chemlali variety. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 56(3), 982-988.
- [39] Sakouhi, F., Absalon, C., Harrabi, S., Vitry, C., Sebei, K., Boukhchina, S., Fouquet, E., Kallel, H. (2009). Dynamic accumulation of 4-desmethylsterols and phytosterols during ripening of Tunisian meski olives (*Olea europea* L.). *Food Chemistry*, 112(4), 897-902.
- [40] Varzakas, T.H., Zakyntinos, G., Arapoglou, D. (2010). Fruit ripening in relationship to oil quality and some quality characteristics of the Greek olive cultivar koroneiki. *Italian Journal of Food Science*, 22(4), 401.
- [41] Mendoza, F.M., Miguel Gordillo, C., Expósito, J.M., Casas, J.S., Cano, M.M., Vertedor, D.M., Baltasar, N.V. (2013). Chemical composition of virgin olive oils according to the ripening in olives. *Food Chemistry*, 141(3), 2575-2581.
- [42] Yorulmaz, A., Erinc, H., Tekin, A. (2013). Changes in olive and olive oil characteristics during maturation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(5), 647-658.
- [43] Di Giovacchino, L., Sestili, S., Di Vincenzo, D. (2002). Influence of olive processing in virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10), 587-601.
- [44] Allouche, Y., Jiménez, A., Uceda, M., Aguilera, M.P., Gaforio, J.J., Beltrán, G. (2010). Influence of olive paste preparation conditions on virgin olive oil triterpenic compounds at laboratory-scale. *Food Chemistry*, 119(2), 765-769.