

Oleuropein ve Önemi

Oleuropein and Importance

Semih ÖTLEŞ, V. Hazal ÖZYURT

Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir

Geliş tarihi: 15.05.2012

Kabul tarihi: 15.07.2012

Özet

Zeytin ağacının temel fenolik bileşiği olan oleuropein, zeytin meyvelerinin karakteristik acı tadından sorumludur. Zeytin yaprakları ve zeytin meyvesinde aktif olarak bulunan oleuropein elenolik asit ve hidroksitirozolün glukosidik esterleridir. Oleuropein zeytin yaprakları ve zeytin meyvesinde baskın olarak bulunur. Ancak zeytin yağında bulunmaz. Sızma zeytin yağında baskın bulunan fenolik bileşik ise oleaceindir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar oleuropeinin kanser önleyici, antiinflamatuvar, antimikrobiyal özellikler gibi insan sağlığı üzerine olumlu etkilere sahip olduğunu gösterir. Oleuropein ve diğer fenolik bileşikler oksidatif stabilite ve organoleptik özelliklerden sorumlu oldukları için yağın kalitesinin değerlendirilmesinde büyük önem taşırlar.

Anahtar Kelime: Oleuropein, antioksidan, etkileşim, sağlık

Abstract

Oleuropein is the main phenolic compound of olive tree and is responsible for the characteristic bitterness of olive fruits. Oleuropein, the active constituent of olive leaf and fruits, is a glucosidic ester of elenolic acid and hydroxytyrosol. Oleuropein is the predominant phenolic compound of the olive fruit and leaves of *Olea europaea* L. (Oleaceae). However, oleuropein does not occur in olive oil. The predominant phenolic compound in the virgin olive oil is oleacein. Recent studies have shown that oleuropein possesses beneficial effects on human health, such as antiatherogenic, anticancer, anti-inflammatory and antimicrobial properties. Phenolic compounds in the fruits of the olive plant as oleuropein are important factors to consider in evaluating virgin olive oil quality because they are partly responsible for its auto-oxidation stability and organoleptic characteristics.

Keywords: Oleuropein, antioxidation, interaction, health

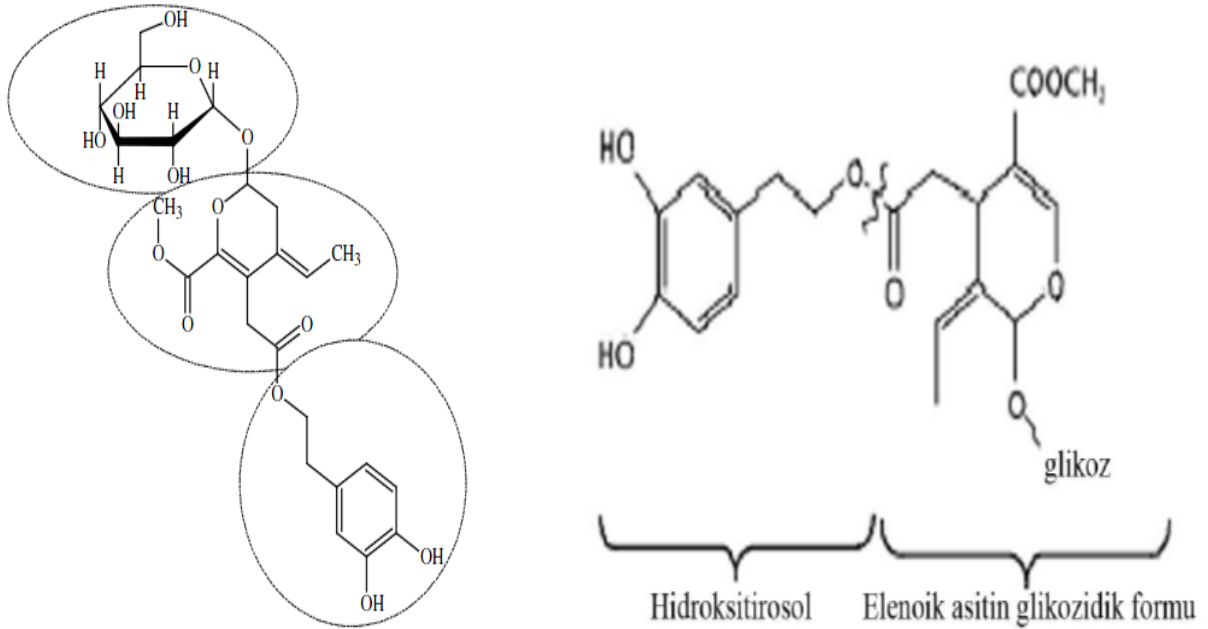
Oleuropein

Oleuropein, Oleaceae, Gentianales, Cornales vb bitkilerde bol bulunan sekoiridoidlerdir (Cashas-Sanchez, ve ark., 2007; Soler-Rivas et. al., 2000). Oleuropein (OE), zeytin ağacı olarak bilinen *Olea europea*'nın ana bileşenidir. Bu molekül 3 alt yapıdan oluşmaktadır: Hidroksitirozol olarak bilinen 4-(2-hidroksiethyl) benzen- 1,2-diol olarak adlandırıl-

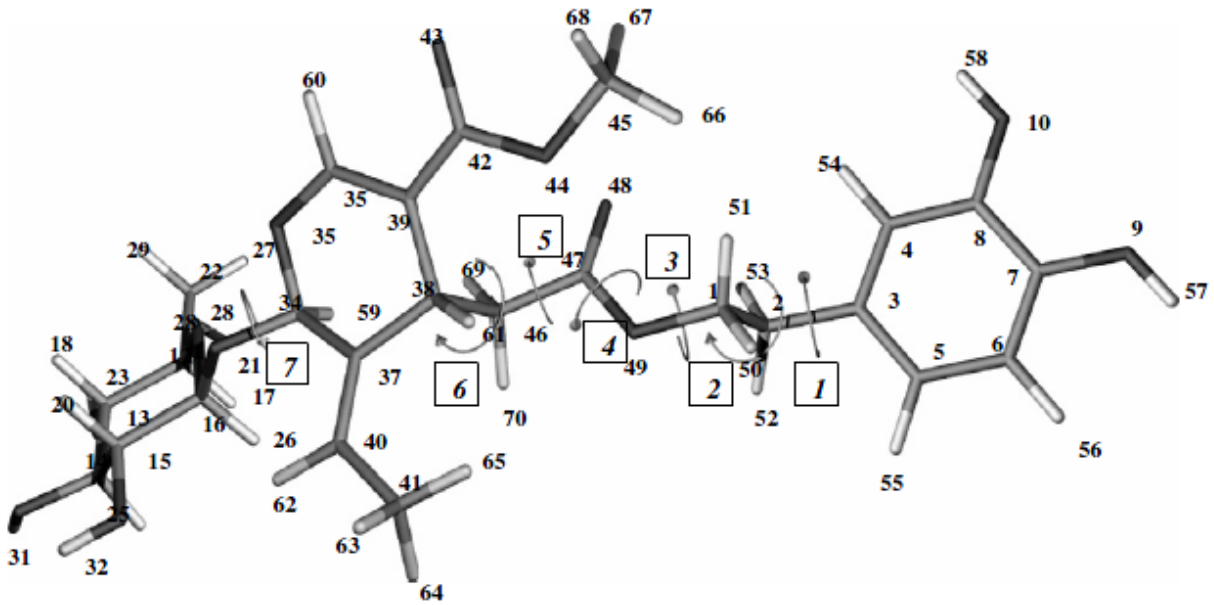
lan polifenol, elenolik asit ve glukoz molekülü olarak adlandırılan secoiridoidler (Şekil 1-2) (Boudhrioua ve ark., 2009; Briante et al. 2000; El ve Karakaya, 2009; Ferreira ve ark., 2007 ; Gikas et al., 2007; Jemai ve ark., 2009). Oleuropein antiatherogenik, antiviral, antiinflamatuvar, antimikrobiyal gibi sağlık üzerine faydalı etkileri vardır. Ayrıca oleuropein lipoprotein oksidasyonunu ön-

ler, antioksidandır, kanser önleyicidir ve Alzheimer hastalığını önlemeye de yardımcı olur. (Gikas et al., 2007). İlk kez 1908 yılında

Bourquelot ve Vintlesco tarafından keşfedilen bu bileşiğin yapısı ancak 1960 yılında tanımlanabilmiştir (Yıldız ve Uylaşer, 2011).



Şekil 1. Oleuropeinin moleküler yapısı (Gikas et. al., 2007)



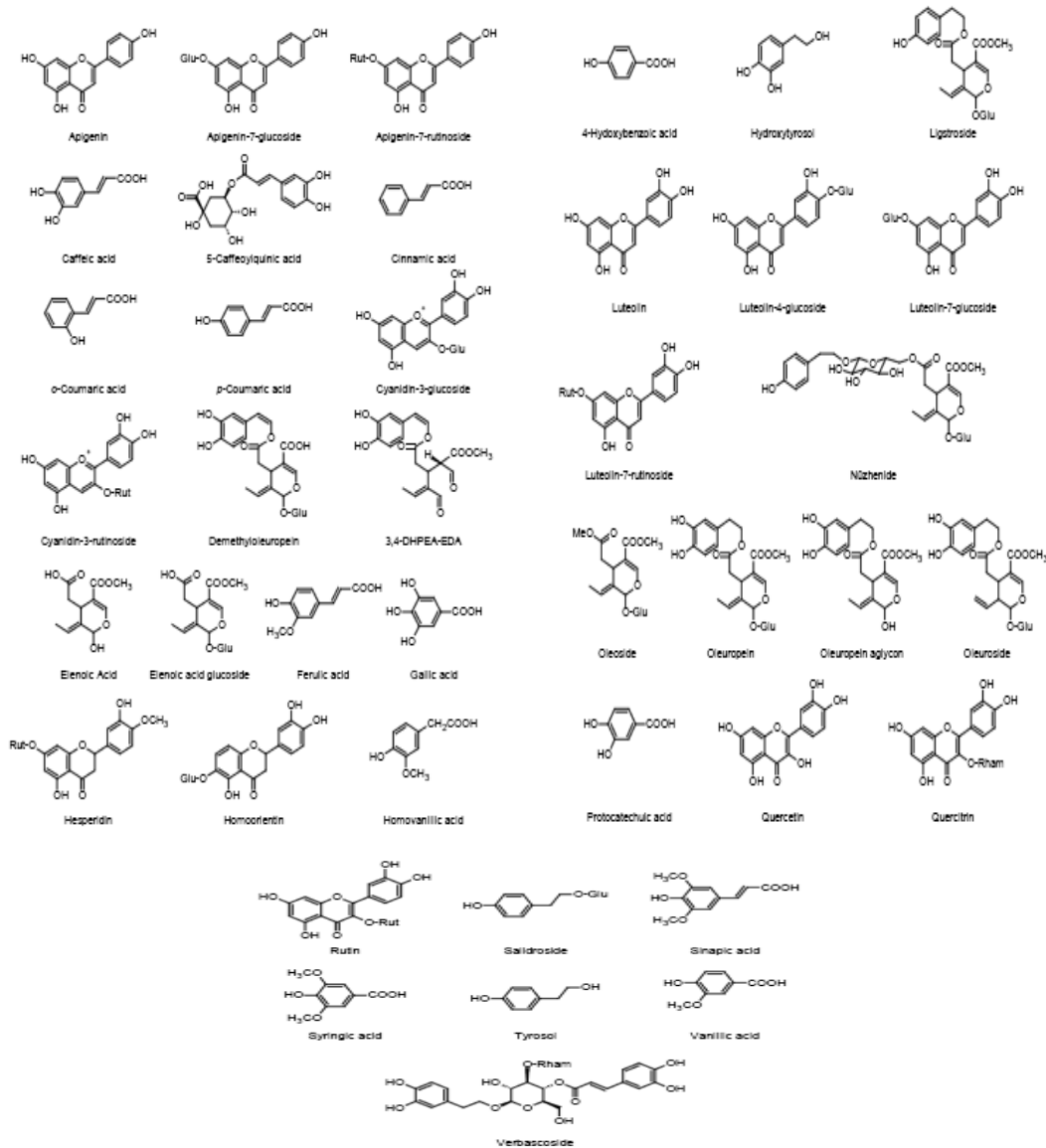
Şekil 2. Oleuropeinin numaralandırılması- Hyperchem software ile numaralanmanın gösterimi (Gikas et. al., 2007)

Oleuropein ve Diğer Fenolikler

Zeytin bitkisinin bütün kısımları fenolik bileşikler açısından zengindir (Şekil 3). *Olea europaea*'da dimetil-oleuropein, lingstrosit, oleosit baskın olan oleositlerdir ve ayrıca verbaskosit zeytin meyvesinin hidroksisinnamik türevidir (Omar, 2010). Verbaskosit (hidroksitirozol ve kaffeik asidin heterosidik esterleri) gibi diğer fenolik glukositleri de yüksek miktarda içerir (Şekil 3) (Damtoft et al. 1995).

Oleuropein zeytin meyvesinin (pulp, çekirdek, zar) bütün kısımlarında bulunmasına karşın zeytin ağa-

cının yapraklarında en yüksek miktarda bulunur (Servili et al., 1999). Oleuropein en baskın fenolik bileşiktir ve olgunlaşmamış zeytinlerin kuru maddesinde 140mg/g'dan daha fazla bulunmaktadır ve yaprakların kuru maddesinde 60-90 mg/g konsantrasyona ulaşmaktadır (Morello et. al., 2005; Omar, 2010). Oleuropein, zeytin meyvesinin ilk dönemlerinde meyvede daha fazla bulunan olgunlaşmanın ilerlemesi ile zamanla metabolize olarak miktarı azalan ve meyveye acılık veren bir maddedir (Yıldız ve Uylaşer, 2011).



Şekil 3. Zeytin bitkisinde bulunan fenolik bileşikler (Omar, 2010)

Zeytin bitkisinin bütün parçalarının toplam fenolik bileşik içeriği zeytinin toplanma zamanı, olgunluk derecesi, çeşidi (Esti ve ark., 1998), yetiştiği toprak, iklim koşulları, zeytinyağı depolanma koşulları gibi değişik etkenlere bağlı olarak farklılık gösterir. Nitekim zeytin olgunlaştıkça elde edilen karasuyun toplam polifenol içeriğinde azalma olduğu saptanmıştır. Ancak zeytinin olgunlaşması ve işlenmesi sırasında oleuropein azalırken onun serbest komponenti olan hidrositirosol düzeyinde artış olduğu bildirilmektedir (Basmacıoğlu-Malayoğlu ve Aktaş, 2011). Ayrıca bu yıllara, çeşitlere ve lokasyonlara göre değişiklik göstermektedir (Bayrak ve ark., 2010). Hatta toplama periyoduna, yaprağın yaşı gibi yaprağa dair özelliklere, kurutma, parçalama ve haşlama veya kaynar suda bekletme gibi ön işlemlere, yöntem ve kullanılan çözümler gibi ekstraksiyon işlemleri ve ekstraktın konsantrasyonuna bağlı olarak da farklılıklar göstermektedir (Tsimidou ve Papoti, 2010).

Zeytin meyvesinde oleuropeinin birikimi 3 faza ayrılır:

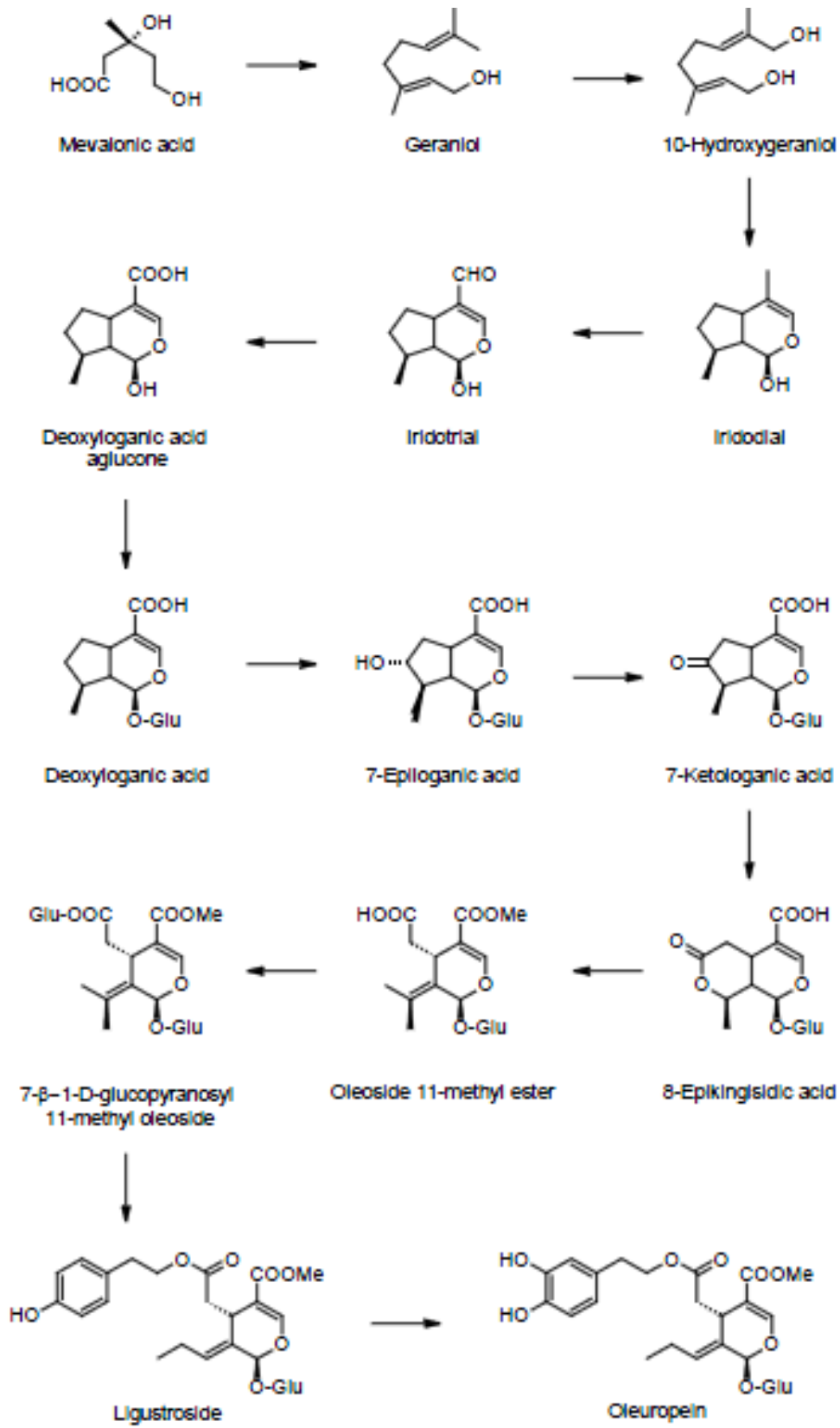
- ❖ *Büyüme fazı*: Oleuropeinin birikme süresini kapsar.
- ❖ *Yeşil olgunlaşma fazı*: Bu sürede aynı zamanda klorofil ve oleuropein seviyelerinde azalma gerçekleşir.
- ❖ *Siyah olgunlaşma fazı*: Oleuropein içeriği burada azalır ve bu faz antosiyanin oluşumuyla tanımlanabilir.

Oleuropein zeytin meyvesinin erken aşamalarında bol bulunur. %14 kuru maddelere ulaşabilir. Bazı çeşitlerde siyah türlerde olgunlaşma boyunca oleuropeinde azalmalar meydana gelir. Hatta meyve tamamen siyaha dönüştüğünde oleuropein içeriği sıfır olabilir. Oleuropein seviyesi azalırken elenolic asit glukosid ve dimetiloleuropein,

oleuropeinin glukosilat türevleri artmaya başlar. Siyahlaşma süresinde onların birikimi maksimuma ulaşır ve böylece siyah zeytinin yapısındaki ana bileşen dimetiloleuropein olur (Omar, 2010).

Olgunlaşmanın ilk aşamasında esteraz aktivitesi arttığından siyah olgunlaşma boyunca oleuropeinden oluşan iki bileşen maksimuma ulaşır. Bu iki bileşen tirozol ve hidroksitirozoldür. Zeytin meyvesinde oleuropeinin sadece glukosilat türevleri birikebilir. Oleuropeinden türetilen dihidroksitirozol ve non-glukosilat sekoiridoidler zeytin yapraklarında bulunur. *Oleaceae* familyasındaki oleuropeinin biyosentezi, mevalonik asit üzerinden gerçekleşmektedir. Karbon iskeletini oluşturan mevalonik asitin bir dizi reaksiyonu sonucu; geraniol, 10-hidroksigeraniol ya da stereo izomeri 10-hidroksinerol ve iridodial oluşmaktadır. Sırasıyla deoksiloganik asit, 7- epiloganik asit ve 7-ketologanik asit oluşumundan sonra, gerçekleşen bir dizi dönüşüm sonucu oleuropeinin ligstrositi meydana gelmektedir. Deoksiloganik asit ve 7-ketologanik arasındaki gerçekleşen dönüşümlerin bitki türüne ve yılın belli zamanlarına göre değişiklik gösterdiği belirtilmektedir. *Oleaceae* familyasındaki oleuropeinin biyosentezi Şekil 4.'de gösterilmiştir (Damtoft ve ark., 1995).

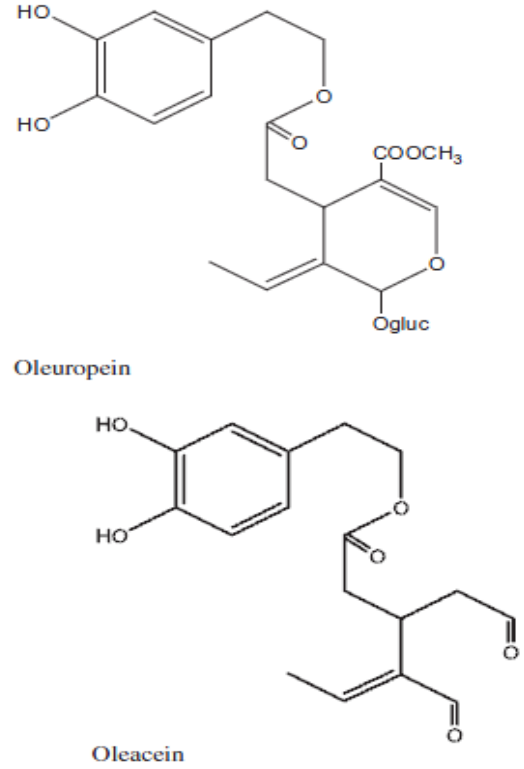
Zeytin ve ürünlerinde bulunan fenolik ve sekoiridoid bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. İnce tabaka kromatografisi, zıt faz sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi kütle spektrofotometresi ve kapiler elektroforezis (CE) basit tekniklerdendir. Tam otomatik modelleme sistemi (FAMS), tetrametilsilan NMR, Elektrospray iyonlaşma tandem kütle spektromu (ESI-MS/MS) ve yüksek çözünürlüklü ölçüm elemanları (HRMS), LC/SPE/NMR, 2D-NMR, MALDI-TQF-MS da gelişmiş tekniklerdir (Omar, 2010).

Şekil 4. *Oleaceae* familyasındaki oleuropeinin biyosentezi

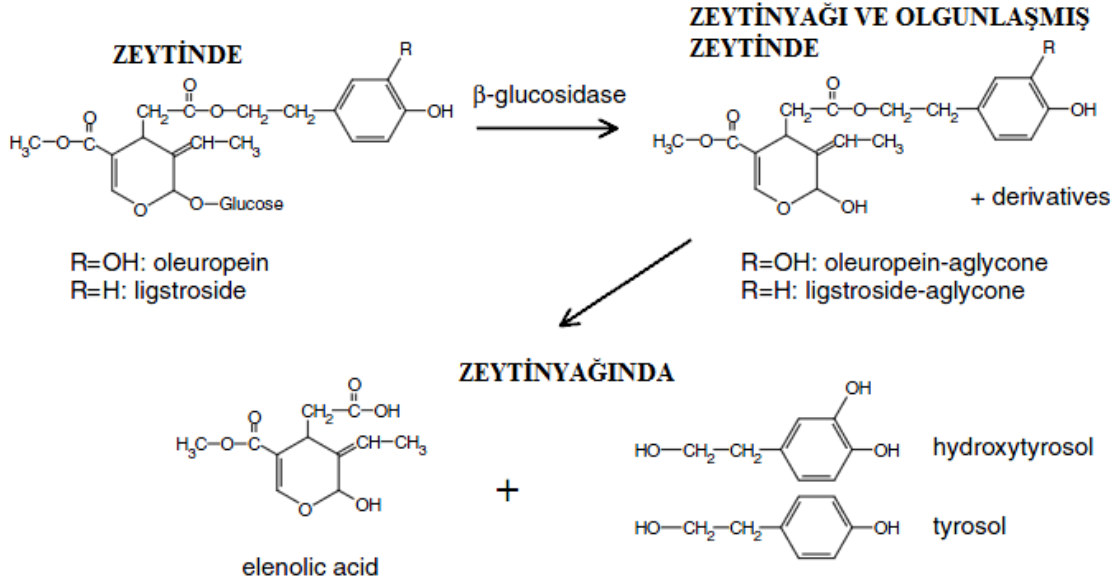
Zeytin Ürünlerinde Oleuropein

Yapılan çalışmalarda; zeytinyağında oleuropein içeriğinin %0.005 ile 2 arasında değişiklik gösterdiği, alperujoda (zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan atıklarda) %0.87, zeytin yaprağında ise %1- 14 arasında olduğu belirlenmiştir (Luque de Castro and Japon-Lujan, 2006; Yıldız ve Uylaşer, 2011).

Oleuropein zeytinde baskın bulunan fenolik bileşiktir. Ancak zeytinyağında oleuropein bulunmaz. Zeytin hamurundan elde edilen sızma zeytinyağında ve zeytin hamurunda baskın fenolik oleasindir. Oleasin (3,4-DHPEA-EDA); hidroksitirosole dekarboksimetil elenoik asidin dialdehidik formunun bağlanmış halidir. Zeytinin kırılması sırasında endojen glikosidazlarla katalizlenen oleuropeinin hidrolizi nedeniyle zeytinyağında yüksek miktarda oleasin vardır. Zeytinyağdaki oleasin içeriği 111-285mg/kg arasındadır veya zeytin ağacının sulanmasına bağlı olarak 780mg/kg değerine ulaşabilir. Zeytinyağında hidroksitirozolün miktarı ise oleasinle karşılaştırıldığında çok düşüktür (1.1- 4.0 mg/kg) (Czerwinska ve ark., 2012) (Şekil 5-6).



Şekil 5. Oleasin ve Oleuropeinin yapısal formülü (Czerwinska ve ark., 2012)



Şekil 6. Zeytin ve zeytinyağındaki fenollerin yapısı (Vissers et. al. 2005)

Bayrak ve ark., (2010)'da yaptığı çalışmada Ege Bölgesinin zeytincilik açısından önemli olan; Aydın, Muğla, İzmir ve Manisa illerinden bölgeye özgü Memecik, Gemlik, Domat, Uslu ve Ayvalık çeşitlerden, olgunlaşma indeksleri dikkate alınarak 2007-2008 ve 2008-2009 hasat dönemlerinde toplanan zeytinlerden zeytinyağı elde edilmiş ve oleuropein içeriği tanımlanmıştır (Tablo 1-2).

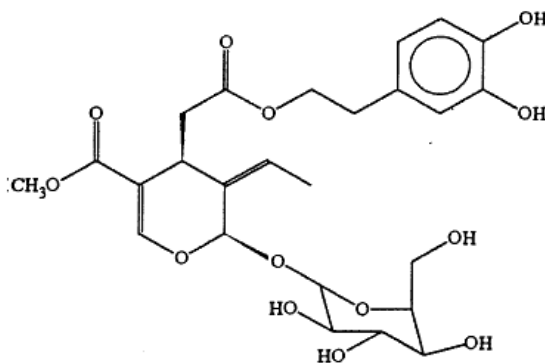
Tablo 1. 2007-2008 hasat dönemine ait zeytinlerden elde edilen zeytinyağında oleuropein içeriği (mg/kg)

Çeşit	Lokasyon	Oleuropein
Memecik	Aydın ili Didim ilçesi	5.6
Memecik	Muğla ili Fethiye ilçesi	3.63
Gemlik	Manisa ili Akhisar ilçesi	2.96
Memecik	Muğla ili Zeytinalanı beldesi	13.42
Ayvalık	Muğla ili Yeşilyurt beldesi	4.97
Memecik	Muğla ili Yeşilyurt beldesi	12.22
Memecik	İzmir ili Bayındır ilçesi	19.50
Uslu	Manisa ili Akhisar ilçesi	8.08
Domat	Manisa ili Akhisar ilçesi	6.26
Ayvalık	Manisa ili Akhisar ilçesi	2.37
Gemlik	Muğla ili Milas beldesi	1.26
Memecik	Muğla ili Milas beldesi	8.15

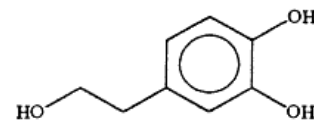
Tablo 2. 2008-2009 hasat dönemine ait zeytinlerden elde edilen zeytinyağında oleuropein içeriği(mg/kg)

Çeşit	Lokasyon	Oleuropein (mg/kg)
Memecik	Aydın ili Didim ilçesi	8.34
Memecik	Muğla ili Fethiye ilçesi	0.77
Gemlik	Manisa ili Akhisar ilçesi	1.83
Memecik	Muğla ili Zeytinalanı beldesi	1.21
Ayvalık	Muğla ili Yeşilyurt beldesi	4.06
Memecik	Muğla ili Yeşilyurt beldesi	1.22
Memecik	İzmir ili Bayındır ilçesi	0.35
Uslu	Manisa ili Akhisar ilçesi	7.18
Domat	Manisa ili Akhisar ilçesi	3.06
Ayvalık	Manisa ili Akhisar ilçesi	13.12
Gemlik	Muğla ili Milas beldesi	0.31
Memecik	Muğla ili Milas beldesi	6.52
Ayvalık	Aydın ili Didim ilçesi	1.15
Gemlik	Aydın ili Bozdoğan ilçesi	1.24
Memecik	Aydın ili Bozdoğan ilçesi	2.13
Memecik	Muğla ili Milas ilçesi	3.22
Memecik	Muğla ili Yatağan ilçesi	0.20
Memecik	Aydın ili Bozdoğan ilçesi	0.51

Çalışma kapsamında toplanan tüm numunelere ait zeytinyağlarının oleuropein ortalaması ise; 1. yıl örneklerinde 7.38 mg/kg, 2. yıl örneklerinde 3.13 mg/kg olarak bulunmuştur (Bayrak ve ark., 2010).



OLEUROPEIN



HYDROXYTYROSOL

Şekil 7. Oleuropein ve Hidroksitirozolün yapısal formülü (Saija ve ark., 1998)

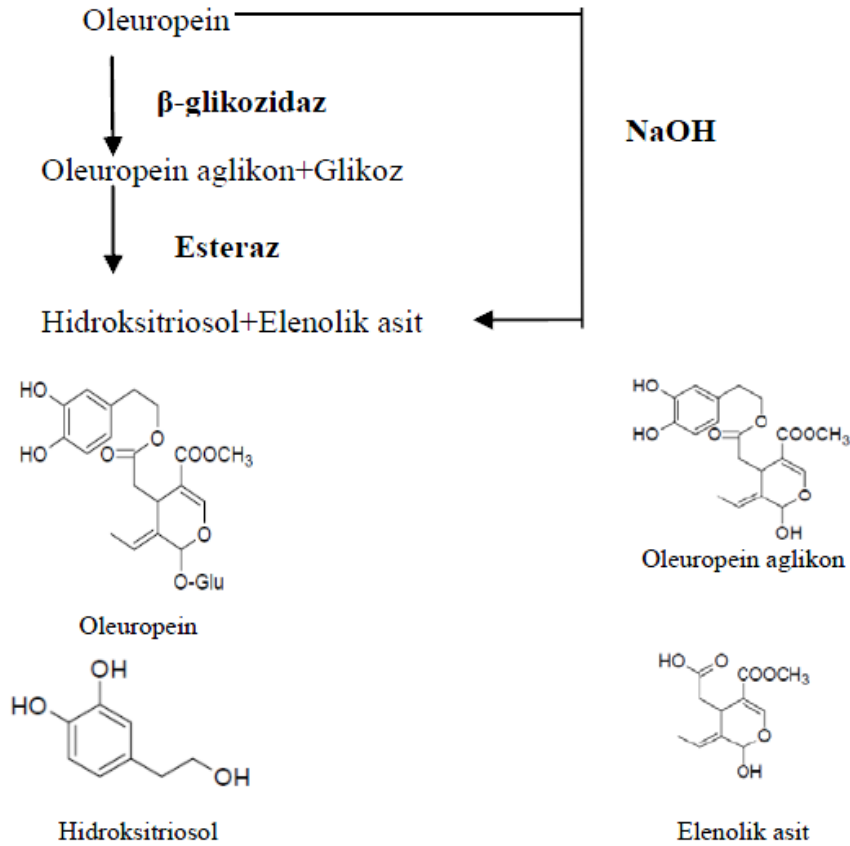
Zeytin Meyvesindeki Acılık Bileşeni Oleuropein

Zeytinyağı ve zeytin meyvesinin besleyici ve organoleptik özelliklerinin çoğu yapılarında bulunan oleuropein ve hidroksitirozol başta olmak üzere fenolik bileşiklere bağlıdır (Şekil 7) (De Leonardis et al., 2007; Preedy & Watson, 2010). Zeytin meyvesinde baskın olarak bulunan fenolik bileşiklerden olan oleuropein acılık veren bir maddedir ve başka hiçbir meyvede bu acılık maddesi bulunmamaktadır (Susamcı ve ark., 2011). Bu acılık minör bileşenler ve tat alma organı arasındaki interaksyonun sonucudur (Visioli ve ark., 2002).

Oleuropein işlenmemiş zeytin meyvesi ve yapraklarda bol bulunduğu için acılık bu ürünlerde daha fazladır. İşlenmiş zeytin ve zeytinyağında ise oleuropeinin parçalanma ürünü olan hidroksitirozol daha fazla olduğu için acılık azalmaktadır (El ve Karakaya, 2009). Bu nedenden dolayı zeytinin hasattan sonra hemen tüketilebilmesi için kimyasal

ve enzimatik hidroliz uygulanır. Kimyasal hidroliz alkali uygulamasıdır (Marsillo ve Lanza, 1998). Bu uygulamada seyreltilmiş NaOH meyveye uygulanır. Fazla alkalinin uzaklaşması için birkaç kez suyla yıkama gerçekleşir. Ardından % 10-13 (w/v) NaCl çözeltisi meyveye eklenir ve aylarca fermentasyon için beklenir (Brenes ve de Castro, 1977). Enzimatik hidroliz ise oleuropein β -glikozidaz enzim aktivitesiyle glikoz ve oleuropein aglikona parçalanmakta, daha sonra esteraz enziminin etkisiyle hidroksitirozol ve elenolik asit oluşmaktadır (Şekil 8) (Marsillo ve Lanza, 1998).

Zeytinde doğal olarak bulunan acılık bileşenlerinden biri de diasetoksilingstrosit aglikonlarının dialdehydik formu olarak bilinen aglikonu (oleocanthal) dur (Boskou, 2009). Bu acılık bileşeninin ağrı kesici özelliği de bulunmaktadır (Boskou, 2009; Preedy ve Watson, 2010).



Şekil 8. Oleuropeinin β -glikozidaz enzimi ile hidrolizi (Yıldız ve Uylaşer, 2011).

Oleuropeinin Sağlık Üzerine Etkisi

Oleuropein sağlık üzerine Şekil 9'de de bahsedildiği gibi birçok olumlu etkiye sahiptir. Bu nedenlerden dolayı Akdeniz diyetinin vazgeçilmezi olmuştur. Ayrıca oleuropein kalp koruyucu, hipolipidemik aktiviteyi önleyici vb gibi olumlu etkileri de bulunmaktadır. Oleuropein sayesinde serbest radikaller engellenir ve bunun sonucunda oluşan lipoksigenaz gibi birçok inflamatuvar enzim yok edilmiş olur. (Omar, 2010).

Oleuropeinin kendisi insan vücudunda doğrudan emilemez, ancak sindirim sisteminde parçalandıktan sonra emilebilmektedir. İnsan vücuduna alınan oleuropeinin vücutta tamamen hidroksitirozole ve diğer alt ürünlere metabolize olduğu, insan plazmasında ve dışkıında bulunmadığı bilinmektedir. Bu durum oleuropeinin biyoyararlılığının hidroksitirozol gibi parçalanma ürünlerinin biyoyararlılığına bağlı olduğu anlamına gelmektedir (Soni ve ark., 2006). Hidroksitirozolün oksidasyon tepkimelerinin en önemli tetikleyicilerinden olan süpeoksit anyonu ve hidroksi radikalının çok güçlü bir bağlayıcısı olduğu bildirilmiştir (Jemai ve ark., 2009). Oleuropein ve hidroksitirozol; sentetik radikalleri, peroksi radikallerini, süperoksit radikallerini ve hidroklorik asiti yakalama ve bertaraf etme potansiyeline sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı vücutta

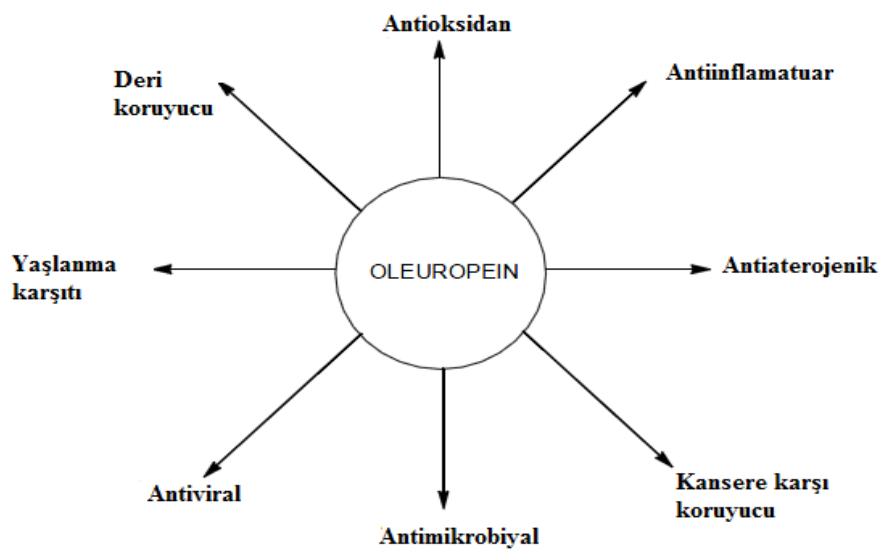
çeşitli rahatsızlıklara yol açan serbest radikalleri de yakalayabilmekte ve vücudun savunma sistemine katkıda bulunmaktadır (Boskou, 2006).

Antioksidan Aktivitesi

Oleuropeinin antioksidan etkisi; serbest radikal oluşumunu engellemesi, demir ve bakır gibi metal iyonlarıyla bağ oluşturması ve bu oluşan bağ sayesinde lipoksigenaz gibi birçok inflamatuvar enzimlerin aktivitelerini önlemesinden kaynaklanmaktadır (Omar, 2010). Ancak; oleuropein ve onun metabolitlerinden olan hidroksitirozolün antioksidan veya zincir kırma aktivitesini gösterebilmesi için yapısal olarak kateşol grubuna gereksinim duyulmaktadır (Basmacıoğlu-Malayoğlu ve Aktaş, 2011).

Saija et al. (1998) 2-2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) radikaline ve α -tokoferole karşı oleuropein ve hidroksitirozolün antioksidan etkisi birlikte incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda oleuropeinin SC50 değeri 25.22 μ M'dır ve hidroksitirozolün ise 20.51 μ M'dır.

DPPH ile hidroksitirozol ve oleuropeinin antioksidan özelliğini araştıran başka çalışmalarda yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada hidroksitirozolün EC50 (SC50 değerine eşdeğer) değeri 26 μ M ken, oleuropeinin ki 36 μ M'dır (Gordon et al. 2001).



Şekil 9. Oleuropeinin sağlık üzerine etkileri

Diğer Gıdalarla Etkileşimi

Oksidatif bozulma, depolama sırasında ortaya çıkan yağın en önemli bozulma nedenidir. Lipit oksidasyonu gıdaların rengini, lezzetini, dokusunu, duyuşsal nitelikleri ve özellikle besin değerini olumsuz yönde etkileyen ve istenmeyen ürünlerin oluşmasına yol açan ve ürünün raf ömrünü etkileyen bir reaksiyondur. Yağın yağ asidi bileşimi ve sahip olduğu antioksidanlar yağın oksidasyon duyarlılığını belirleyen faktörlerdir (Bouaziz ve ark., 2010). Bu amaçla kullanılan antioksidanlar doğal antioksidanlar ve sentetik antioksidanlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Ancak sentetik antioksidanlar sağlık üzerine olumsuz etkilere yol açtıklarından doğal antioksidanlar son zamanlarda daha çok tercih edilmektedir. Bitki ve baharatları çoğu antioksidan aktivite göstermektedir (Frag, 2007).

Oleuropein, BHT (Bütillenmiş Hidroksi Toluen) ve E vitamininin indirgeyemediği süperoksit anyonlarını indirgeyebilmekte ve bu nedenle tıp, ilaç ve kozmetikte ilgili alanların yanında, gıda ürünlerinde de kullanılabilir doğal bir katkı olma potansiyeli taşımaktadır (Ranalli ve ark., 2006).

Frag et al. (2007), kızartma yağlarının dayanımını arttırmak amacıyla ayçiçeği yağına 400, 800, 1600 ve 2400 ppm oranında zeytin yaprağı ve 200 ppm oranında BHT katkısı ile zenginleştirmişlerdir ve bu yağlar 180 ±5 °C' ye ısıtılmıştır. Bunun sonucunda orjinal ayçiçeği yağı ciddi bir şekilde değişime uğrarken, zeytin yaprağı içeren yağın oksidatif stabilitesinin, BHT içeren yağın oksidatif stabilitesinden daha iyi olduğu bulunmuştur.

Kızartma sırasında kızartma yağı ve kızartılmış gıda arasında fiziksel ve kimyasal etkileşimler meydana gelir (Dobarganes et. al., 2000). Gıdanın neminden ve yağın oksidatif ve ısıl özelliklerini nedeniyle yağ ve gıda bileşenleri arasında kimyasal interaksyonlar gerçekleşirken, kızartma yağları ve gıdalar arasında fiziksel değişimlerde gerçekleşir (Dobarganes et al., 2000). Yapılan bir başka çalışmada palm yağı, zeytinyağı ve ayçiçeği yağını 120 ve 240 mg/kg zeytin yaprağı ekstraktı ilavesiyle zenginleştirilmiştir ve bu yağlarla patates kızartma işleminde gerçekleştirilmiştir. Zenginleşme sonucunda bu yağların oleuropein ve diğer polifenol içeriklerinde artış gözlenmiştir. Zenginleştirilmiş yağlar ile tavada kızartılan patateslerin tüketimiyle polifenol alımının, normal yağ ile kızartılan patateslerini tüketimiyle alınan polifenollerden 6 ile 31 kat daha fazla olduğu bulunmuştur (Tablo 3) (Chiou et. al., 2007).

Palm yağı, zeytinyağı ve ayçiçeği yağını ve bitkisel shortening yağını 200 mg/kg polifenol içeren zeytin yaprağı ekstraktı ile zenginleştirilerek oksidatif stabilitesi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda zeytin yaprağı ekstraktının hidroksitirozol, kuersetin ve özellikle oleuropein açısından çok önemli bir kaynak olduğu ve yemeklik yağların oksidatif stabilitesini önemli ölçüde arttırdığını bulmuşlardır. Tablo 4 ve 5'te de zenginleştirilen yağların zenginleştirilme öncesi ve sonrası stabilite parametreleri ve polifenol türleri ve ne kadar bulunduğu (mg/kg) gösterilmiştir (Salta et al., 2007).

Tablo 3. Zenginleştirilen yağlarla kızartılmış patatesin oleuropein içeriği

	Eklene zeytin yaprağı ekstraktı	Oleuropein (mg/kg yağ)
Ham patates (mg/kg)		--
Zeytin yağında kızarmış parmak patates	0	--
	120	0.85
	240	1.45
Ayçiçeği yağında kızarmış parmak patates	0	--
	120	1.32
	240	3.39
Palm yağında kızarmış parmak patates	0	--
	120	0.62
	240	0.78

Tablo 4. Zenginleştirilen yağların zenginleştirilme öncesi ve sonrası stabilite parametreleri

Yağ	Toplam polifenoller mg CAE/kg yağ (FC metodu)		Antioksidan kapasitesi (DPPH metodu)		Oksidatif Stabilite (Ransimat metodu)	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
Ayçiçeği yağı	--	155	282	504	1.3	2
Palm yağı	--	157	429	715	17.5	21
Zeytinyağı	94	299	140	260	9	13.5
Bitkisel shortening	nd	175	297	545	4.2	5

Tablo 5. Zenginleştirme öncesi ve sonrasında yağdaki oleuropeinin tanımlanması

	Yaprak (mg/kg)	Bitkisel Shortening		Ayçiçeği yağı		Palm yağı		Zeytinyağı	
		Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
Oleuropein (mg/kg yağ)	1680	--	110.8	--	74.9	--	92.2	--	116

Direkt canlı üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan biri de hindilerin yemlerine 5-10 g/kg zeytin yaprağı ekstraktının ve/veya α -tokoferolün ilavesi edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kesim sonrası hindi fileto larını karanlıkta + 4°C de 12 gün süre ile depolamışlar ve lipit oksidasyonunu incelenmiştir. Bunun sonucunda α -tokoferolün ve zeytin yaprağı ekstraktındaki fenolik bileşiklerin interaksyonu ile oksidatif stabilitesinin arttığını bulmuşlardır (Basmacıoğlu-Malayoğlu,Aktaş, 2011; Botsoglou ve ark. ,2010).

Yapılan bir başka çalışmada ise pişmiş sığır ve domuz etine zeytin karasuyu ekstraktından elde edilen fenolik bileşikler (oleuropein, tirosol, hidroksitirosol, quercetin, rutin and kaffeik, vanillik and kumarik asit) eklenmiştir. Quercetin, hydroxytyrosol, caffeic acid ve oleuropein en yüksek değerde bulunmuştur rutin ve tirozolda bunu takip etmiştir. Tirozol ve quercetin;hidroksitirozol ve oleuropein arasında en güçlü interaksyon gözlenmiştir. Bu çalışma sonucunda oksidatif stabilitesini artırdığı ve antioksidan etkinin kullanılan doz ile artış gösterdiği saptanmıştır (Dejong ve Lanari, 2009).

Kaynaklar

- Basmacıoğlu-Malayoğlu, H.,Aktaş, B., 2011, Zeytin Yağı İşleme Yan Ürünlerinden Zeytin Yaprakı ile Zeytin Karasuyunun Antimikrobiyal ve Antioksidan Etkileri, *Hayvansal Üretim* 52, 49-58.
- Bayrak, A., Kiralan, M., Çalıköğlü, E., Kara, H., 2010, Ege Bölgesi Zeytinyağlarının Aroma Profilleri ve Bazı Kalite Özelliklerinin Araştırılması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi.

8. SONUÇ

Zeytin ve ürünleri Akdeniz diyetinin en önemli bileşenleri olarak düşünülür. In vitro denemeler sonucunda zeytin fenoliklerinin antioksidan aktivite gösterdiği bulunmuştur. Hayvanda da zeytin ve ürünlerinin antioksidan aktiviteler incelenmiş ve olumlu sonuçlara ulaşılmıştır. Zeytin örneklerinin antioksidan aktiviteleri oleuropein, hidroksitirozol, verbaskosit (ve türevleri) ve hatta tokoferoller ve bunların interaksyonlarından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmalarda da görülmektedir ki eklenen oleuropein ve gıdanın interaksyonu sonucunda gıdaların antioksidan etkileri artmıştır. Hatta oleuropein eklenmiş yağların kullanımı ile kızartmanın gerçekleşmesi sonucu gıdada da oleuropeine rastlanmıştır. Ancak bu etkinin daha da fazla artması için oleuropeinin diğer fenoliklerle etkileşiminin incelenmesi ve bunların değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu etkileşimi sağlamak için gıdaya sadece oleuropein değil, zeytin ekstraktı şeklinde diğer fenoliklerin de bulunacağı yapının eklenmesi gerekmektedir.

- Boskou, D., Olive Oil Minor Constituents and Health, CRC Press, New York, 2009.
- Botsoglou, E., Govaris, A., Christaki, E., Botsoglou, N., 2010, Effect of dietary olive leaves and/or α -tocopherol acetate supplementation on microbial growth and lipid oxidation of turkey breast fillets during refrigerated storage. Food Chemistry, 121,17- 22.
- Bouaziz, M., Feki, I., Ayadi, M., Jemai, H., Sayadi, S., 2010, Stability of Refined Olive Oil and Olive-Pomace Oil Added by Phenolic Compounds From Olive Leaves. Eur.J.Lipid Sci. Technol, 112, 894- 905.
- Boudhrioua, N., Bahloul, N., Slimen, B.I., Kechaou, N., 2009, Comparison on the total phenol contents and the color of fresh and infrared dried olive leaves. Industrial crops and products, 29: 412-419.
- Brenes, M., de Castro, A., 1997, Transformation of Oleuropein and its Hydrolysis Products during Spanish-style Green Olive Processing, J Sci Food Agric 1998, 77, 353-358.
- Briante, R., La Cara, F., Febbraio, F., Barone, R., Piccialli, G., Carolla, R., Mainolfi, P., De Napoli, L., Patumi, M., Fontanazza, G., Nucci, R., 2002, Hydrolysis of oleuropein by recombinant β -glycosidase from hyperthermophilic archaeon *Sulfolobus solfataricus* immobilised on chitosan matrix, Journal of Biotechnology 77, 275–286.
- Casas-Sanchez, J., Alsina, M., A., Herrlein, M., K., Mestres, C., 2007, Interaction between the antibacterial compound, oleuropein and model membranes, Colloid Polym Sci , 285,1351–1360
- Chiou,A., Salta, F.N., Kalegeropoulos, N., Mylona, A., Ntalla, I., Andrikopoulos, N.K., 2007. Retention and distribution of polyphenols after pan-frying of french fries in oils enriched with olive leaf extract. Sensory and Nutritive Qualities of Food, 72,574- 584.
- Czerwinska,M., Kiss, A., K.,Naruszewicz, M.,2012, A comparison of antioxidant activities of oleuropein and its dialdehydic derivative from olive oil, oleacein, Food Chemistry 131, 940–947.
- Damtoft S, Franzyk H and Jensen SR, 1995, Biosynthesis of ecoroidoids in Fontanesia. Phytochemistry 38, 615- 621.
- Dobarganes, C. , Márquez-Ruiz, G. , Velasco, J. , 2000, Interactions between fat and food during deep-frying . Eur. J. Lipid Sci. Technol., 102 , 521 – 528 .
- De Leonardis, A.,Macciola, V., Lembo, G., Aretini, A., Nag, A., 2007, Studies on oxidative stabilisation of lard by natural antioxidants recovered from olive-oil mill wastewater, Food Chemistry 100, 998–1004.
- Dejong, S., Lanari, M., C., 2009, Extracts of olive polyphenols improve lipid stability in cooked beef and pork: Contribution of individual phenolics to the antioxidant activity of the extract, Food Chemistry, 116, 892-897
- El, S. N., Karakaya, S., 2009. Olive tree (*Olea europaea*) Leaves: Potential Beneficial Effects on Human Health. Nutrition Reviews. 67, 632- 638.
- Esti M, Cinquanta L, Notte EI and La Notte E, 1998, Phenolic compounds in different olive varieties. J Agric Food Chem 46,32-35.
- Farag, R.S., Mahmoud, E.A., Basuny, A.M., 2007. Use Crude Olive Leaf Juice as Natural Antioxidant for The Stability of Sunflower Oil During Heating. International Journal of Food Science and Technology, 42, 107-115.
- Ferreira, I.C.F.R., Barros, L., Soares, M.E., Bastos, M.L., Pereira, J.A., 2007. Antioxidant activity and phenolic contents of *olea europaea* l. leaves sprayed with different copper formulations. Food Chemistry, 103, 188-195.
- Gikas, E., F.N. Bazoti and A. Tsaropoulos. 2007. Conformation of Oleuropein, the major bioactive compound of *Olea europaea*. J. Mol. Struct.: Theochem. 821, 125-132.
- Gordon, M.H., Paiva-Martins, F., Almeida, M., 2001, Antioxidant activity of hydroxytyrosol acetate compared with that of other olive oil polyphenols, J. Agric. Food Chem., 49, 2480–2485.
- Jemai, H., El Feki, A., Sayadi, S., 2009. Antidiabetic and antioxidant effect of hydroxytyrosol and oleuropein from olive leaves in alloxan-diabetic rats, Journal Agricultural and Food Chemistry, 57, 8798-8804.
- Luque de Castro , M.D., Japon-Lujan , R., 2006 . State of the art and trends in the analysis of oleuropein and derivatives . Trends Anal. Chem. 25 ,501-510.
- Marsillo, V., Lanza, B., 1998., Characterisation of an oleuropein degrading strain of *Lactobacillus plantarum*. Combined effects of compounds present in olive fermenting brines (phenols, glucose and NaCl) on bacterial activity. J. Sci. Food Agric., 76,520-524.
- Morello, J. R. ,Vuorela, S., Romero,M.P., Motilva, M., J., Heinson, M., 2005, Antioxidant Activity of Olive Pulp and Olive Oil Phenolic Compounds of the Arbequina Cultivar, J. Agric. Food Chem., 53, 2002-2008.
- Omar, S. H., 2010, Oleuropein in Olive and its Pharmacological Effects, Sci Pharm, 78, 133-154.
- Preedy, V. R., Watson. R. R., 2010, Olives and olive oil in health and disease prevention, Academic Press, United States of America.
- Ranalli, A., Contento, S., Lucera, L., Febo, M.D., Marchegiani,D., Fonzo V.D., 2006, Factors affecting the contents of iridoid oleuropein in olive leaves (*Olea europaea* L.), J.Agric. Food Chem. 54,434- 440.

- Saija, A., Trombetta, D., Tomaino, A., Lo Cascio, R., Princi, P., Uccella, N., Bonina, F., Castelli, F, 1998, 'In vitro' evaluation of the antioxidant activity and biomembrane interaction of the plant phenols oleuropein and hydroxytyrosol, *International Journal of Pharmaceutics* 166, 123–133.
- Salta, F., N., Mylona, A., Chiou, A., Boskou, G., Andrikopoulos, N., K, 2007, Oxidative Stability of Edible Vegetable Oils Enriched in Polyphenols with Olive Leaf Extract, *Food Sci Tech Int*, 13,413–421.
- Servili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Macchioni, A., Montedoro G., F, 1999, Phenolic compounds of olive fruit: one and two-dimensional nuclear magnetic resonance characterization of nuezhenide and its distribution in the constitutive parts of fruit. *J Agric Food Chem* 47,12- 18.
- Soler-Rivas, C., Espin, J., C., Wichers, H.,J., 2010, Review Oleuropein and related compounds, *J Sci Food Agric* 80,1013-1023.
- Soni, M.G., Burdock, G.A., Christian, M.S., Bitler, C.M., Crea, R., 2006. Safety assessment of aqueous olive pulp extract as an antioxidant or antimicrobial agent in foods, *food and chemical toxicology*, 44,903-915
- Susamcı, E., Ötleş, S., Irmak, Ş., 2011, Sofralık Zeytinin Besin Öğeleri, Duyusal Karakterizasyonu ve İşleme Yöntemleri Arasındaki Etkileşimler, *Zeytin Bilimi* 2 (2), 65-74
- Tsimidou, M.Z., Papoti, P.V., 2010. Bioactive Ingredients In Olive Leaves, Olives And Olive Oil in Health And Disease Prevention, Chapter 39: 349-356.
- Visioli, F., Poli, A., Galli, C., 2002, Antioxidant and Other Biological Activities of Phenols from Olives and Olive Oil, *Medicinal Research Reviews*, Vol. 22, No. 1, 65-75.
- Vissers, M. N., Zock, P. L., Katan, M. B., 2005, Bioavailability and antioxidant effects of olive oil phenols in humans: a review, *European Journal of Clinical Nutrition*, 58, 955–965.
- Yıldız, G., Uylaşer, A., 2011, Doğal Bir Antimikrobiyel: Oleuropein, *U. Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25, 131-142.

İLETİŞİM

Prof. Dr. Semih ÖTLEŞ
Ege Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü
Bornova- İZMİR
E-posta: semihotles@gmail.com