

ADANA İLİ GEMLİK ve BARNEA ZEYTİNYAĞLARININ AROMA MADDELERİNİN KIYASLANMASI

Songül Kesen¹, Serkan Selli^{2*}, Haşim Kelebek³, Turgut Cabaroğlu²,
Kemal Şen⁴, Mehmet Ulaş⁵

¹Gaziantep Üniversitesi, Naci Topçuoğlu Meslek Yüksekokulu, Gaziantep

²Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana

³Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Adana

⁴Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Nevşehir

⁵Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, İzmir

Geliş tarihi / Received: 10.09.2013

Düzeltilerek Geliş tarihi / Received in revised form: 13.12.2013

Kabul tarihi / Accepted: 25.12.2013

Özet

Bu çalışmada, Adana ilinde yetiştirilen Gemlik ve Barnea zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının aroma maddeleri belirlenmiştir. Aroma maddelerinin ekstraksiyonunda Likens-Nickerson buharlı distilasyon-ekstraksiyon tekniği (SDE) kullanılmıştır. Aroma maddelerinin tanımlanmaları ve miktarları sırasıyla GC-MS ve GC-FID teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Gemlik çeşidi zeytinyağının aroma maddeleri açısından, Barnea çeşidine göre daha zengin olduğu saptanmıştır. Gemlik çeşidinden elde edilen yağda toplam 51 (18 aldehit, 16 alkol, 5 keton, 7 terpen, 2 karboksilik asit ve 3 uçucu fenol), Barnea çeşidinden elde edilen yağda ise toplam 46 (18 aldehit, 13 alkol, 5 keton, 1 ester, 6 terpen, 1 karboksilik asit ve 2 uçucu fenol) adet aroma maddesi tanımlanmıştır. Her iki zeytinyağı örneğinin aroma maddelerinin benzerlik gösterdiği ve bu bileşiklerin toplam miktarının Gemlik'te 24640 µg/kg ve Barnea çeşidinde ise 21365 µg/kg olduğu belirlenmiştir. (*E*)-2-hekzenal her iki zeytinyağı örneğinde de en yüksek oranda bulunan aroma maddesidir. Öte yandan, Gemlik ve Barnea çeşidinden elde edilen zeytinyağlarında serbest yağ asitleri sırasıyla % 0.30 ve % 0.25 ve peroksit değerleri 10.37 ve 8.60 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Gemlik, Barnea, zeytinyağı, aroma maddeleri, SDE, GC-MS

COMPARISON of AROMA COMPOUNDS of CVS. GEMLİK and BARNEA OLIVE OILS OBTAINED from ADANA PROVINCE

Abstract

In this study, aroma compounds of olive oils obtained from Gemlik and Barnea variety grown in Adana province were investigated. The volatile compounds of olive oils were extracted by simultaneous distillation and extraction (SDE) in a Likens-Nickerson apparatus. The aroma compounds were identified and quantified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and GC-FID techniques, respectively. The Gemlik cv. oil was found to be richer than the oil of cv. Barnea in terms of the aroma compounds. A total of 51 volatile compounds (18 aldehydes, 16 alcohols, 5 ketones, 7 terpenes, 2 carboxylic acids and 3 volatile phenols) in oil obtained from the cv. Gemlik and a total of 46 aroma compounds (18 aldehydes, 13 alcohols, 5 ketones, 1 ester, 6 terpenes, 1 carboxylic acid and 2 volatile phenols) in oil obtained from the Barnea cv. were detected. Aroma profile of both olive oils was quite similar. A total of 24640 µg/kg ve 21365 µg/kg aroma content were identified and quantified in Gemlik and Barnea, respectively. Within all aroma compounds, (*E*)-2-hexenal observed as high content in both olive oil samples. On the other hand, free fatty acid and peroxide levels of Gemlik and Barnea oils were found as 0.30 and 0.25% and 10.37 and 8.60 meq oxygen/kg of oil, respectively.

Keywords: Gemlik, Barnea, olive oil, aroma compounds, SDE, GC-MS

*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ sselli@cu.edu.tr,

☎ (+90) 322 338 6173,

☎ (+90) 322 338 6614

GİRİŞ

Zeytinyağı bilinen en eski bitkisel yağdır ve zeytin ağacının meyvesinden (*Olea europaea* L.) elde edilir. Bu yağ bitkisel yağlar içerisinde (susam yağı hariç) ham olarak, rafine edilmeden ve doğal yapısını koruyarak tüketilebilen tek yağdır. Zeytinlerden öğütme, yoğurma ve santrifüjleme gibi fiziksel işlemler uygulanarak çıkartılan zeytinyağı, zeytinlerin uygun olgunluk evresinde hasat edilip, iyi bir şekilde işlenmesiyle, kendine has karakteristik ve eşsiz aromaya sahip olmaktadır. Zeytinyağının hoş giden bu aroması yapısındaki düşük konsantrasyonlardaki çok çeşitli uçucu bileşenlerden kaynaklanmaktadır (1, 2).

Gıdalarda kaliteyi oluşturan ve tüketici tercihini etkileyen en önemli unsurlardan biri aroma maddeleridir. Zeytinyağlarında bugüne kadar gaz kromatografisi ile 180'den fazla aroma maddesi belirlenmiştir. Bu bileşiklerin önemli bir kısmı, enzimatik reaksiyonlar (lipoksijenaz etkisi) ve oto-oksidasyon sonucu oluşurlar (3). Miktarları nanogram ve miligram arasında değişen aroma maddelerinin en önemli özellikleri çok düşük konsantrasyonlarda bile duyuşsal olarak algılanmaları ve kalite üzerinde belirleyici rol oynamalarıdır. Zeytinyağında aroma maddelerinin bileşimi birçok faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Her ülkenin iklim koşulları, toprak yapısı, kendine özgü zeytin çeşitleri, yetiştirme teknikleri, zeytinlerin olgunluk durumları ve işleme yöntemlerine göre, zeytinyağlarının aroma maddeleri farklılıklar göstermektedir (2, 4).

Dünyadaki zeytin ve zeytinyağı üretiminde, ülkemiz önemli bir potansiyele sahip olmasına rağmen, zeytinyağlarımızın aroma maddeleri halen ayrıntılı olarak bilinmemekte ve zeytinyağlarımızın aroma maddeleri konusunda yapılan çalışmalar oldukça sınırlı sayıda bulunmaktadır. Kaftan ve Elmacı (5) 2005-2006 yılı Ayvalık ve Memecik çeşitlerinden elde edilen zeytinyağlarının aroma maddelerini katı faz mikroekstraksiyon tekniği/GC-MS ile incelemişlerdir. Çalışmada, Ayvalık çeşidinde toplam 21 adet aroma maddesi belirlenirken, Memecik çeşidinde ise 22 adet aroma maddesi belirlenmiştir. Kırılan ve ark. (6) farklı coğrafik bölgelerden elde ettikleri Gemlik zeytinyağında aroma maddelerini katı faz mikro ekstraksiyon tekniğiyle izole edip, GC-MS cihazıyla belirlemişlerdir. Araştırmacılar, örneklerde toplam 28 adet aroma maddesini % alan olarak belirlemişlerdir.

Gemlik zeytini Marmara bölgesinin temel zeytin çeşidi olup, ülkemizde birçok bölgede yaygın olarak yetiştirilmektedir. Bu çeşidin % 80'i bölgede siyah sofralık zeytin olarak değerlendirilmekte olup, % 20'si yağa işlenmekte ve elde edilen zeytinyağlarının kaliteli olduğu bildirilmektedir (7). Barnea Israil orjinli bir zeytin çeşidi olup (8), ülkemizde de farklı bölgelerde yetiştirilmekte ve yağa işlenmektedir. Bu çalışmada, Adana ilinde yetiştirilen Gemlik ve Barnea zeytinlerinden elde edilen zeytinyağlarının aroma maddeleri bileşimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Araştırmada Adana ilinde yetiştirilen 2010 yılı Gemlik ve Barnea zeytin çeşitleri kullanılmıştır. Zeytinyağı örnekleri yaklaşık 30 dekarlık arazideki aynı yetiştirme koşullarından elde edilen zeytin ağaçlarının her birinden 50 kg toplanarak elde edilmiştir. Örnekleme de zeytin ağaçlarının aynı yaşta olmasına dikkat edilmiştir. Zeytin örnekleri et ve kabuk rengi dikkate alınarak sınıflandırılmış, örneklerin olgunluk indekslerinin Gemlik ve Barnea çeşitleri için sırasıyla 4.0 ve 4.1 olduğu belirlenmiştir (9). Zeytinyağı ekstraksiyonu için iki fazlı santrifüj sistemiyle çalışan 30 kg/saat kapasiteli soğuk presten (Olio Mio Mini, İtalya) yararlanılmıştır.

Yöntem

Zeytinlerin Yağa İşlenmesi

Zeytinler bozuk tanelerinden ve yapraklarından ayıklanıp yıkandıktan sonra, iki fazlı soğuk preste yağı çıkarılmıştır. Zeytinler cihazın değirmen kısmında öğütüldükten sonra 30 dak. malaksasyon (yoğurma) işlemi yapılmış ve dekantör kısmında yağ ve karasu+pirina olarak iki faza ayrılmıştır. Elde edilen yağlar analizler yapılmaya kadar koyu renkli cam şişelerde serin, kuru ve karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Soğuk presleme, son yıllarda kaliteli zeytinyağı eldesinde oldukça sık kullanılan bir yöntemdir (1, 10, 11). Eğer ekstraksiyon esnasında yüksek sıcaklık uygulanırsa, zeytinyağlarında uçucu bileşikler değişime uğramakta ve yağın oksidasyona uğrama olasılığı artmaktadır (12).

Zeytinyağlarının Genel Analizleri

Zeytinyağlarında genel analizler olarak serbest yağ asitleri, peroksit değeri ve özgül soğurma

değerleri belirlenmiştir (13). Serbest yağ asitleri, peroksit ve özgül soğurma değerleri yemeklik yağlar için önemli bir kalite göstergesi olarak kullanılmaktadır.

Aroma Maddelerinin Analizleri

Aroma maddeleri ekstraksiyonu: Zeytinyağından aroma maddelerinin ekstraksiyonunda Likens-Nikerson buharlı distilasyon-ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. Önceki çalışmalarda bu ekstraksiyon yönteminin zeytin ve zeytinyağlarının aroma maddeleri analizlerinde başarılı sonuçlar verdiği bildirilmiştir (14, 15). Her bir aroma ekstraksiyonu için 40 g zeytinyağı örneği içerisine 100 ml saf su ve 25 ml % 30'luk NaCl 1000 ml'lik damıtma balonu içerisine alınmıştır. Diğer 500 ml'lik damıtma balonuna ise 40 ml diklorometan ve iç standart olarak 40 µg 4-nonanol ilave edilmiştir. Her iki balon ısıtıcıya yerleştirilmiş ve daha sonra yaklaşık 3 saat sürecek ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Bu işlemler sonucu aroma maddelerini içeren çözgen fazı alınarak "Vigreux" damıtma kolonunda 37°C'de 0.5 ml kalıncaya kadar konsantre edilmiş ve cam vialle konularak -18 °C'de muhafaza edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi üç tekerrürlü olarak yapılmıştır. Aroma maddelerinin miktarları iç standart yöntemiyle hesaplanmıştır (16, 17). Aroma maddelerinin tanımlanmasında GC-MS'in hafızasında bulunan Wiley 7.0 ve NIST aroma maddeleri kütüphanesi, standart maddeler ve Kovats indeksleri kullanılmıştır.

GC-MS Koşulları: Aroma maddelerinin miktarı ve tanımlanmasında "Agilent 6890N" marka gaz kromatografisi ve buna bağlı "Agilent 5975B MS" kütle spektrofotometresi kullanılmıştır. Aroma maddelerinin ayırımı DB-Wax kolon (30 m X 0.25 mm i.d X 0.5 µm, J&W Scientific-Folsom, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C, kolon sıcaklığı 40 °C'de 10 dakika beklemeden sonra her bir dakikada 4 °C artırılarak 220 °C'ye ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Helyumun akış hızı 3.2 ml/dak.'dır. Elektron enerjisi 70 eV ve kütle aralığı da 35-425 m/z'dir.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Zeytinyağlarının Genel Bileşimi

Zeytinyağlarının genel bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir. Gemlik ve Barnea çeşidinden elde edilen zeytinyağlarında serbest yağ asitleri miktarı

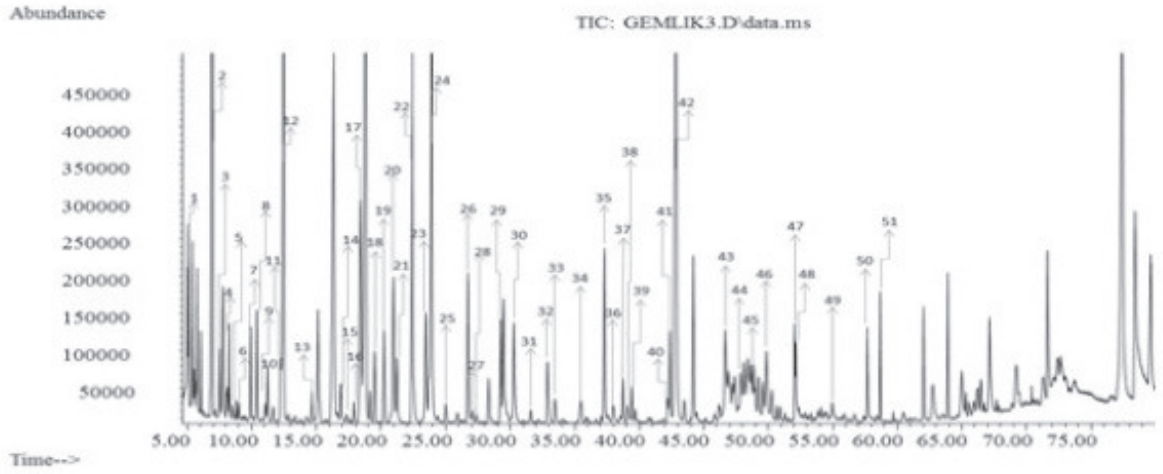
sırasıyla % 0.30 ve 0.25 olarak belirlenmiştir. Bu değerler IOOC (18) ve TGK (19) tarafından bildirilen ve natürel sızma zeytinyağlarında maksimum limit olarak kabul edilen % 0.8 değerinin altında bulunmuştur. Benzer şekilde, Kırılan ve ark. (20) Türkiye'nin Doğu Akdeniz Bölgesi'nde yetiştirilen zeytin çeşitlerinden elde edilen yağlarda serbest yağ asidi değerlerinin % 0.38 ile % 0.64 arasında değiştiğini; Gürdeniz ve ark. (21) 2005-2006 sezonunda Ayvalık, Gemlik, Memecik ve Nizip yağlık çeşitlerinde serbest yağ asitleri değerini sırasıyla % 0.24, 0.16, 0.13 ve 0.94 olarak belirlemişlerdir. Öte yandan, İtalya'nın Sardunya ve Fransa'nın Korsika adalarında yetiştirilen 12 farklı zeytin çeşidinden elde edilen zeytinyağı örneklerinde asitlik değerlerinin % 0.20-1.34 aralığında olduğu bildirilmiştir (22).

Zeytinyağlarında peroksit değeri Gemlik çeşidi yağında 10.37, Barnea çeşidi yağında ise 8.60 olarak tespit edilmiştir. Zeytinyağlarında peroksit değerlerinin sızma zeytinyağlarında maksimum limit olarak kabul edilen 20 meq oksijen/kg yağ değerini aşmadığı saptanmıştır (18, 19). Önceki çalışmada, Hatay ilinin Erzin ilçesinde yetiştirilen Gemlik çeşidinden elde edilen zeytinyağının peroksit değeri 8.85 meq oksijen/kg olarak bildirilmiştir (23).

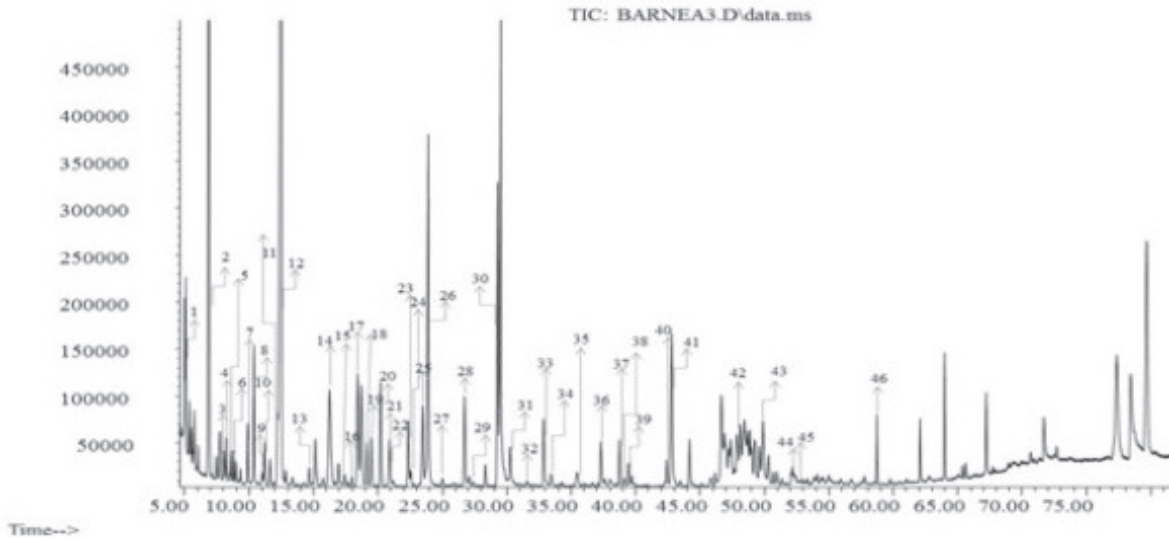
Zeytinyağlarında özgül absorbans değerleri Gemlik çeşidinden elde edilen yağda K232 ve K270 sırasıyla 1.413 ve 0.100 olarak, Barnea çeşidinden elde edilen yağda ise 1.454 ve 0.119 olarak belirlenmiştir. Bu değerler natürel sızma zeytinyağlarında maksimum limit olarak kabul edilen $K_{232} \leq 2.5$, $K_{270} \leq 0.22$ ve $\Delta E \leq 0.01$ değerlerinin altında bulunmuştur (18, 19).

Zeytinyağlarının Aroma Maddeleri Bileşimi

Gemlik ve Barnea zeytinyağlarının aroma maddeleri bileşimleri Çizelge 2'de ve bu bileşiklerin GC-MS kromatogramları ise Şekil 1 a ve b'de verilmiştir. Gemlik zeytinyağında 18 adet aldehit, 16 adet alkol, 5 adet keton, 7 adet terpen, 2 adet karboksilik asit ve 3 adet uçucu fenol bileşiği olmak üzere toplam 51 adet aroma maddesi; Barnea zeytinyağında ise 18 adet aldehit, 13 adet alkol, 1 adet ester, 5 adet keton, 6 adet terpen, 1 adet karboksilik asit ve 2 adet uçucu fenol olmak üzere toplam 46 adet aroma maddesi tanımlanmıştır. Aroma maddelerinin önemli bir kısmını aldehitler ve alkol bileşikleri oluşturmuştur. Gemlik zeytinyağının aroma maddeleri bileşiminin, Barnea



(a) Gemlik oil



(b) Barnea oil

Şekil 1. Gemlik ve Barnea zeytinyağlarının aroma maddeleri kromatogramları
Figure 1. GC-MS chromatograms of Gemlik and Barnea olive oils

çeşidine oranla daha zengin olduğu saptanmıştır. Bu bileşiklerin toplam miktarı Gemlik'te 24640 µg/kg ve Barnea çeşidinde ise 21365 µg/kg olarak belirlenmiştir. Zeytinyağındaki aroma maddeleri kompozisyonunu çeşit, coğrafik bölge, meyve olgunluğu, işleme metodu ve parametreleri etkilemektedir (4, 24).

Aldehitler: Gemlik ve Barnea zeytinyağlarının her ikisinde de toplam 18'şer adet aldehit bileşiği belirlenmiştir. Bu bileşiklerin miktarı, Barnea çeşidinde (12463 µg/kg), Gemlik çeşidine (10410 µg/kg) göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Her iki zeytinyağı örneğinde de en baskın bulunan

aldehit bileşikler hekzenal ve (*E*)-2-hekzenal olarak belirlenmiştir. Bu bileşiklerden (*E*)-2-hekzenal linolenik asitten 13-hidroperoksinin enzimatik parçalanmasıyla (25), hekzenal ise benzer şekilde aldehit-liyaz enziminin faaliyeti sonucu oluşurlar (2). (*E*)-2-hekzenal miktarı Gemlik ve Barnea çeşidi yağlarında sırasıyla 2860 µg/kg ve 5432 µg/kg'dır. Hekzenal miktarı ise Barnea çeşidi yağında 2969 µg/kg olarak daha fazla miktarda belirlenirken, Gemlik çeşidi yağında 1346 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Önceki araştırmalarda zeytinyağlarında en önemli aroma maddelerinin 5 ve 6 karbonlu uçucu bileşikler olduğu ve bu

Çizelge 1. Gemlik ve Barnea zeytinyağlarının genel bileşimleri
Table 1. General compositions of Gemlik and Barnea olive oils

| Analizler | Gemlik | Barnea |
|--|-------------|------------|
| Serbest yağ asitleri (% oleik asit) | 0.30±0.02 | 0.25±0.02 |
| Peroksit sayısı (meq O ₂ /kg yağ) | 10.37±0.04 | 8.60±0.02 |
| K ₂₃₂ | 1.413±0.01 | 1.454±0.01 |
| K ₂₇₀ | 0.100±0.01 | 0.119±0.01 |
| ΔE | -0.001±0.01 | 0.000±0.01 |

bileşikler arasında hekzanal, (*E*)-2-hekzenal, heksanol ve 3-metil-bütan-1-ol miktar olarak önemli düzeylerde bulunduğu bildirilmiştir (4, 26). Yunanistan ve Tunus'ta yetişen Koroneiki çeşidinden elde edilen yağın aroma profilinin incelendiği bir çalışmada en fazla bulunan bileşiğin (*E*)-2-hekzenal olduğu ve miktarının en yüksek 7215.18 µg/kg ve en düşük 152.67 µg/kg olduğu belirtilmiştir (27). Benzer şekilde, Bubola ve ark. (28) Buza, Crna ve Rosinjola zeytinyağlarında en baskın bileşiğin (*E*)-2-hekzenal olduğunu belirtmişlerdir. Ülkemizde yapılan bir çalışmada ise, Gemlik zeytinyağında baskın aldehit bileşiklerinin hekzanal ve (*E*)-2-hekzenal olduğu belirlenmiştir (6). Önceki çalışmalarda hekzanal'ın zeytinyağlarına, yeşil, elma ve kesilmiş çimen kokusu, (*E*)-2-hekzenal'ın ise yeşil elma, yağı, acı badem ve kesilmiş çimen kokusu verdikleri belirtilmiştir (3, 25, 29). Öte yandan, Morales ve ark. (30), zeytinyağlarında hekzanal/nonanal oranının 2'nin üstünde olması gerektiğini, aksi takdirde yağların oksidasyona uğradığının bir göstergesi olduğunu bildirmişlerdir. Denemelerdeki örneklerimizde bu oran 2'nin üzerinde olup, Gemlik çeşidi yağında 15.5, Barnea çeşidi yağında ise 9.96 olarak belirlenmiştir.

Alkoller: Gemlik çeşidine ait yağın alkol bileşikleri bakımından hem sayı hem miktar olarak Barnea çeşidi yağına göre daha zengin olduğu saptanmıştır. Gemlik çeşidinde 16 adet ve Barnea çeşidinde ise 13 adet alkol bileşiği belirlenmiştir. Bu bileşiklerin miktarı Gemlik zeytinyağında 7169 µg/kg ve Barnea çeşidinde ise 5813 µg/kg'dır. Her iki zeytinyağı örneğinde de alkol bileşikleri içerisinde C₆ alkollerden (*Z*)-3-hekzenol ve (*E*)-2-hekzenol miktar olarak en fazla bulunmuştur. Önceki çalışmalarda, C₆ aldehit bileşiklerinin alkol dehidrojenaz (ADH) enzimi aktivitesiyle alkole indirgenmesi sonucu 6 karbonlu alkollerin oluştuğu bildirilmiştir (4). C₆ alkoller zeytinyağının taze aromasından sorumlu bileşiklerdir (31). Önceki çalışmalarda (*Z*)-2-hekzen-1-ol, 1-penten-3-ol,

heksanol ve feniletal alkol'ün zeytinyağlarına sırasıyla yeşil meyve kokusu, ıslak toprak, kesilmiş çimen ve meyvemsi çiçek kokusu verdikleri belirtilmiştir (2, 14, 26).

Alkol bileşikleri içerisinde (*E*)-2-hekzenol Barnea çeşidinde 1967 µg/kg ve Gemlik çeşidinde ise 1473 µg/kg olarak bulunmuştur. Kalua ve ark. (4) zeytinyağlarında (*E*)-2-hekzenol miktarının çeşitlerin sahip olduğu alkol dehidrojenaz enzimi ile ilgili olduğunu ve bu enzim faaliyeti sonucunda alifatik aldehitlerden alkol bileşiklerinin oluştuğunu vurgulamışlardır. Önceki çalışmalarda, Tunus (Chétoui ve Chemlali) ve İtalyan (Nocellara del Belice, Biancolilla ve Cerasuola) zeytinyağlarında (*E*)-2-hekzenol miktarının 410-6920 µg/kg aralığında değiştiği bildirilmiştir (32).

Ketonlar: Zeytinyağı örneklerinin her ikisinde de 5'er adet keton bileşiği tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin miktarı Gemlik çeşidinde 1669 µg/kg ve Barnea yağında ise 938.5 µg/kg'dır. Keton bileşiklerinden 2-heptanon, 6-metil-5-hepten-2-on, 4-OH-4-metil-2-pentanon, (*E,E*)-3,5-oktadien-2-on her iki çeşitte de ortak olarak belirlenirken, 4-metil-3-penten-2-on bileşiği Gemlik çeşidinde, 2-metil-3-oktanon bileşiği ise sadece Barnea çeşidinde saptanmıştır. Yedi karbon atomunun altında karbon sayısına sahip ketonlar, zeytinyağların aromasına olumlu özellikler kazandırır. Bunlar içerisinde 6-metil-5-hepten-2-on zeytinyağına yeşil ve meyvemsi kokular verir (4, 10).

Terpenler: Zeytinyağlarında terpen bileşikleri zeytin çeşidi ve coğrafi bölgeye göre önemli farklılıklar göstermektedir (33). β-Pinen, *DL*-limonen, linalol, (*E*)-α-bergamoten, β-seskuifelandren, α-farnesen ve farnesol olmak üzere zeytinyağlarında toplam 7 farklı terpen bileşiği belirlenmiştir. Bu bileşiklerin hepsi Gemlik çeşidinde bulunurken, Barnea çeşidinde β-seskuifelandren bileşiği saptanmamıştır. Terpen bileşikleri miktarı Gemlik çeşidinde (3796 µg/kg) Barnea'ya oranla (1549 µg/kg) daha yüksektir. Her iki zeytinyağı çeşidinde α-farnesen miktar olarak en fazla bulunan terpen

Çizelge 2. Zeytinyağlarının aroma maddeleri
Table 2. Aroma compounds of olive oils

| No | LRI ^a | Aroma | Konsantrasyon (µg/kg) ^b | | F ^c | Tanımlama ^d |
|----|------------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|------------------------|
| | | | Gemlik | Barnea | | |
| 1 | 1065 | 2-Metil-2-bütanol | 302.8 | 519.4 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 2 | 1074 | Hekzanal | 1345.7 | 2969.1 | * | LRI, MS, std |
| 3 | 1090 | β-Pinen | 175.9 | 204.0 | ö.d. | LRI, MS, tent |
| 4 | 1121 | (E)-2-Pental | 209.1 | 299.3 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 5 | 1131 | 4-Metil-3-penten-2-on | 100.0 | - | * | LRI, MS, tent |
| 6 | 1138 | 2-Etil bütül asetat | - | 161.9 | * | LRI, MS, std |
| 7 | 1142 | (Z)-3-Hekzenal | 93.3 | 193.0 | * | LRI, MS, std |
| 8 | 1157 | 1-Penten-3-ol | 226.1 | 528.2 | * | LRI, MS, tent |
| 9 | 1177 | 3-Pentel-2-ol | 177.8 | 577.1 | * | LRI, MS, std |
| 10 | 1178 | 2-Heptanon | 88.8 | 88.9 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 11 | 1179 | 3-Metil-2-bütenal | 235.0 | 277.5 | ö.d. | LRI, MS, tent |
| 12 | 1184 | DL-limonen | 163.7 | 375.8 | * | LRI, MS, std |
| 13 | 1190 | (E)-2-Hekzenal | 2859.8 | 5431.9 | * | LRI, MS, std |
| 14 | 1248 | Pentanol | 171.4 | 119.2 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 15 | 1292 | Oktanal | 247.0 | 237.9 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 16 | 1298 | 2-Hekzanol | 222.9 | 103.6 | * | LRI, MS, std |
| 17 | 1316 | (E)-2-Penten-1-ol | 235.7 | 88.6 | * | LRI, MS, std |
| 18 | 1327 | (E)-2-Heptenal | 957.1 | 615.8 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 19 | 1330 | 2-Metil-3-oktanon | - | 172.3 | * | LRI, MS, tent |
| 20 | 1332 | 6-Metil-5-hepten-2-on | 340.7 | 206.4 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 21 | 1348 | 4-OH-4-metil-2-pentanon | 293.5 | 360.1 | ö.d. | LRI, MS, tent |
| 22 | 1350 | Hekzanol | 825.6 | 517.3 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 23 | 1370 | (E)-3-Hekzen-1-ol | 196.9 | 51.7 | * | LRI, MS, std |
| 24 | 1378 | (Z)-3-Hekzen-1-ol | 1471.9 | 966.1 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 25 | 1380 | (E,E)-2,4-Hekzadienal | - | 81.5 | * | LRI, MS, std |
| 26 | 1382 | Nonanal | 86.8 | 298.2 | * | LRI, MS, std |
| 27 | 1388 | (E)-2-Hekzen-1-ol | 1472.7 | 1966.8 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 28 | 1451 | (E)-2-Oktenal | 308.6 | 62.7 | * | LRI, MS, std |
| 29 | 1485 | (E,E)-2,4-Heptadienal | 800.6 | 445.6 | * | LRI, MS, std |
| 30 | 1498 | 1-Okten-3-ol | 239.4 | 57.9 | * | LRI, MS, std |
| 31 | 1514 | Heptanol | 254.5 | - | * | LRI, MS, std |
| 32 | 1527 | Benzaldehit | 188.1 | 881.9 | * | LRI, MS, std |
| 33 | 1531 | (E,E)-3,5-Oktadien-2-on | 845.8 | 110.8 | * | LRI, MS, tent |
| 34 | 1536 | (Z)-2-Nonenal | 432.0 | 48.7 | * | LRI, MS, std |
| 35 | 1537 | Linalol | 718.2 | 329.4 | * | LRI, MS, std |
| 36 | 1554 | Oktanol | 516.4 | 78.8 | * | LRI, MS, std |
| 37 | 1577 | (E)-α-Bergamoten | 430.2 | 35.8 | * | LRI, MS, tent |
| 38 | 1616 | (E)-2-Dekenal | 803.4 | 178.6 | * | LRI, MS, std |
| 39 | 1634 | β-Seskuifelandren | 571.1 | - | * | LRI, MS, tent |
| 40 | 1643 | (Z)-Sital | 401.9 | 169.3 | * | LRI, MS, std |
| 41 | 1675 | 4-Etil benzaldehit | 396.6 | 78.3 | * | LRI, MS, tent |
| 42 | 1681 | (E,E)-2,4-Nonadienal | 320.8 | 84.9 | * | LRI, MS, std |
| 43 | 1722 | 3-Dodeken-1-al | 261.8 | - | * | LRI, MS, tent |
| 44 | 1763 | (E,E)-2,4-Dekadienal | 462.2 | 108.7 | * | LRI, MS, std |
| 45 | 1776 | α-Farnesen | 1507.1 | 553.3 | * | LRI, MS, tent |
| 46 | 1793 | 2-Metil fenol | 317.4 | - | * | LRI, MS, tent |
| 47 | 1802 | 2-Etil-1-dodekanol | 306.0 | - | * | LRI, MS, tent |
| 48 | 1988 | Tridekanol | 308.7 | 238.7 | ö.d. | LRI, MS, tent |
| 49 | 1995 | Fenol | 147.6 | 287.5 | ö.d. | LRI, MS, std |
| 50 | 2091 | Oktanoik asit | 384.2 | 36.6 | * | LRI, MS, std |
| 51 | 2182 | Farnesol | 229.4 | 51.0 | * | LRI, MS, std |
| 52 | 2235 | 5-Metil-2-heptanol | 240.6 | - | * | LRI, MS, std |
| 53 | 2264 | Dekanoik asit | 383.5 | - | * | LRI, MS, std |
| 54 | 2270 | 2,4-Bis(1,1-dimetiletil)-fenol | 363.5 | 114.6 | * | LRI, MS, tent |
| | | Toplam | 24639.8 | 21364.7 | | |

^aLRI : DB-Wax kolonda linear alikonma indeksi ^b: Konsantrasyonlar 3 ekstraksiyon tekrerrünün ortalaması olarak µg/kg olarak verilmiştir. Tekerrürler arasındaki standart sapma değerleri % 10'nun altındadır). ^cF:Varyans analizine göre farklılık durumu ö.d.: önemli değil, * P<0.05 düzeyinde önemli; ^dTanımlama: tanımlama metotları; LRI (Linear alikonma indeksi); MS tent. (MS ile tentatif tanımlama), Std (Standart kimyasal madde ile).

^aLRI: Linear retention index calculated on DB-WAX capillary column; ^bConcentration: Results are the means of three repetitions as µg/kg; Standard deviation of all aroma compounds was below 10%. ^cSignificance at which means differ as shown by analysis of variance; ö.d.: not significant; *Significance at P<0.05. ^dIdentification: Methods of identification; LRI (linear retention index), MS tent (tentatively identified by MS), Std (chemical standard).

bileşiği olup, Gemlik'te 1507 µg/kg ve Barnea'da ise 553.3 µg/kg'dır. Bu terpen bileşiğini miktar olarak Gemlik çeşidinde linalol (718.2 µg/kg), Barnea çeşidinde ise DL-limonen (375.8 µg/kg) izlemiştir.

Esterler: Esterler meyvelerde meyvemsi aromadan sorumlu temel bileşiklerdir (4). Barnea çeşidinde 1 adet ester bileşiği (2-etil bütül asetat) saptanırken, Gemlik çeşidinde ester bileşiğine rastlanmamıştır. Bu durum zeytinyağı bünyesinde bulunan alkol asetil transferaz enzim aktivitesiyle açıklanmaktadır. Aparicio ve Morales (34) zeytinyağında tatlı ve meyvemsi aromadan sorumlu en önemli esterlerin etil propionat ve heksil asetat olduğunu ve bunların miktarlarının alkol asetil transferaz enzim aktivitesinin artmasıyla yükseldiğini belirtmişlerdir.

Karboksilik asitler: Gemlik çeşidinde 2 adet karboksilik asit (oktanoik asit, dekanik asit) bileşiği belirlenirken, Barnea çeşidinde 1 adet (oktanoik asit) belirlenmiştir. Bu bileşiklerin toplam miktarı Gemlik çeşidinde 767.7 µg/kg, Barnea çeşidinde ise 36.6 µg/kg'dır. Karboksilik asitler sahip oldukları keskin kokular nedeniyle zeytinyağlarında fazla miktarlarda bulunmaları koku kusurları oluşturmaktadır. Daha önceki çalışmalarda belirlenen karboksilik asitlerden asetik asit zeytinlerin fermentasyonu sonucu oluşur, zeytinyağına eski ve şarabımsı bir tat verir. Hekzanoik ve propanoik asitler ise oksidasyon sırasında oluşurlar (4, 35). Her iki zeytinyağı örneğinde de bu bileşiklere rastlanmamıştır.

Uçucu Fenoller: Gemlik çeşidinde 3 adet, Barnea çeşidinde ise 2 adet uçucu fenol bileşiği belirlenmiştir. Uçucu fenol miktarı Gemlik zeytinyağında (828.5 µg/kg), Barnea'ya (402.1µg/kg) göre daha zengin bulunmuştur. Bu bileşiklerden fenol ve 2,4-bis (1,1-dimetil)-fenol iki çeşitte de bulunurken, 2-metil fenol bileşiği sadece Gemlik çeşidinde saptanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Ç.Ü. BAP birimi tarafından desteklenmiştir (ZF-BAP-2010-37).

KAYNAKLAR

1. Ranalli A, Contento S, Schiavone C, Simone N. 2001. Malaxing temperature affects volatile and phenol composition as well as other analytical features of virgin olive oil. *Eur J of Lipid Sci Tech*, 103, 228-238.

2. Kiritsakis AK. 1998. Flavor components of olive oil- A review. *J Am Oil Chem Soc*, 75, 673-681.

3. Göğüş F, Özkaya MT, Ötleş S. 2009. Zeytinyağı. Eflatun Yayınevi, Gaziantep, Türkiye.

4. Kalua CM, Allen MS, Bedgood DR, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K. 2007. Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chem*, 100, 273-286.

5. Kaftan A, Elmacı E. 2011. Aroma characterization of virgin olive oil from two Turkish olive varieties by SPME/GC/MS. *Int J Food Prop*, 14, 1160-1169.

6. Kıralan M, Özkan G, Köylüoğlu F, Uğurlu F, Bayrak A, Kiritsakis A. 2012. Effect of cultivation area and climatic conditions on volatiles of virgin olive oil. *Eur J Lipid Sci Tech*, 114, 552-557.

7. İpek A, Barut E, Gülen H, Öz AT, Tangu NA, İpek M. 2009. SSR analysis demonstrates that olive production in the southern Marmara region in Turkey uses a single genotype. *Genet Mol Res*, 8, 1264-1272.

8. Lavee S, Wodner M. 2004. The effect of yield, harvest time and fruit size on the oil content in fruits of irrigated olive trees (*Olea europaea*), cvs. Barnea and Monzanilla. *Sci Hortic*, 99, 267-277.

9. IOOC. 2011. International olive oil council, trade standard on olive oil. Guide for the determination of the characteristics of oil-olives, COI/OH/DOC.1- (<http://www.internationaloliveoil.org>).

10. Kanavouras A, Kiritsakis A, Hernandez RJ. 2005. Comparative study on volatile analysis of extra virgin olive oil by dynamic headspace and solid phase micro-extraction. *Food Chem*, 90, 69-79.

11. Boselli E, Di Lecce G, Strabbioli R, Pieralisi G, Frega NG. 2009. Are virgin olive oils obtained below 27 °C better than those produced at higher temperatures? *Food Sci Technol*, 42, 748-757.

12. Morales MT, Angerosa F, Aparicio R. 1999. Effect of the extraction conditions of virgin olive oil on the lipoxygenase cascade: chemical and sensory implications. *Grasas Aceites*, 50, 114-121.

13. EEC. 1992. European Economic Commission. Regulation EEC/1429/92 Amending Regulation EEC2568/91 on the characteristics of olive oil and olive residue oil and on the relevant methods of analysis. *OJECL*, 150, 17.

14. Collin S, Nizet S, Muls S, İraqi R, Bouseta A. 2008. Characterization of odor-active compounds in extracts obtained by simultaneous extraction/distillation from Moroccan black olives. *J Agr Food Chem*, 56, 3273-3278.
15. Kesen S, Selli S. 2012. Zeytinyağı aroma maddeleri ekstraksiyonunda kullanılacak çözgenin temsili testlerle belirlenmesi. *Zeytin Bilimi*, 3, 99-106.
16. Schneider R, Razungles A, Augier C, Baumes R. 2001. Monoterpenic and norisoprenoidic glycoconjugates of *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. as precursors of odorants in Muscadet Wine. *J Chromatogr A*, 936, 145-157.
17. Selli S, Kelebek H. 2011. Aromatic profile and odour-activity value of blood orange juices obtained from Moro and Sanguinello (*Citrus sinensis* L. Osbeck). *Ind Crop Prod*, 33, 727-733.
18. IOOC. 2009. International course on olive oil standards. International Olive Oil Council, Madrid, 30/11-4/12/2009.
19. TKG. 2010. Türk Gıda Kodeksi. Zeytinyağı ve pirina yağı numune alma ve analiz metotları tebliği, tebliğ no:2010/36.
20. Kırılan M, Bayrak A, Özkaya MT. 2009. Oxidation stability of virgin olive oils from some important cultivars in east Mediterranean Area in Turkey. *J Am Oil Chem Soc*, 86, 247-252.
21. Gürdeniz G, Özen B, Tokatlı F. 2008. Classification of Turkish olive oils with respect to cultivar, geographic origin and harvest year, using fatty acid profile and MID-IR spectroscopy. *Eur Food Res Technol*, 227, 1275-1281.
22. Cerretani L, Bendini A, Del Caro A, Piga A, Vacca V, Caboni MF, Toschi TG. 2006. Preliminary characterisation of virgin olive oils obtained from different cultivars in Sardinia. *Eur Food Res Technol*, 222, 354-361.
23. Kelebek H, Kesen S, Sabbağ Ç, Selli S. 2012. Gemlik zeytin çeşidinden elde edilen natürel zeytinyağında fenol bileşiklerinin ve antioksidan kapasitenin belirlenmesi. *Gıda*, 37, 133-140.
24. Paz Romero M, Tovar MJ, Ramo T, Motilva MJ. 2003. Effect of crop season on the composition of virgin olive oil with protected designation of origin "Les Garrigues". *J Am Oil Chem Soc*, 80, 423-430.
25. Di Giovacchino L, Angerosa F, Di Giacinto L. 1996. Effect of mixing leaves with olives with olives on organoleptic quality of oil obtained by centrifugation. *J Am Oil Chem Soc*, 73, 371-374.
26. Angerosa F. 2002. Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *Eur J Lipid Sci Tech*, 104, 639-660.
27. Kandyliş P, Vekiari AS, Kanellaki M, Grati KN, Msallem M, Kourkoutas Y. 2011. Comparative study of extra virgin olive oil flavor profile of Koroneiki variety (*Olea europaea* var. *Microcarpa alba*) cultivated in Greece and Tunisia during one period of harvesting. *Food Sci Technol*, 44, 1333-1341.
28. Bubola KB, Koprivnjak O, Sladonja B, Lukic I. 2012. Volatile compounds and sensory profiles of monovarietal virgin olive oil from Buza, Crna and Rosinjola cultivars in Istria (Croatia). *Food Technol Biotech*, 50, 192-198.
29. Aparicio R, Luna G. 2002. Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *Eur J Lipid Sci Tech*, 104, 614-627.
30. Morales MT, Aparicio R, Rios JJ. 1994. Headspace gas chromatographic method for determining volatiles in virgin olive oil. *J Chromatogr*, 668, 455-462.
31. Cavalli JF, Fernandez X, Lizzani-Cuvelier L, Loiseau AM. 2004. Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME: identification of quality-freshness markers. *Food Chem*, 88, 151-157.
32. Baccouri O, Bendini A, Cerretani L, Guerfel M, Baccouri B, Lercker G, Zarrouk M, Ben Miled DD. 2008. Comparative study on volatile compounds from Tunisian and Sicilian monovarietal virgin olive oils. *Food Chem*, 111, 322-328.
33. Cerretani L, Salvador MD, Bendini A, Fregapane G. 2008. Relationship between sensory evaluation performed by Italian and Spanish official panels and volatile and phenolic profiles of virgin olive oil. *Chemosensory Percept*, 1, 258-267.
34. Aparicio R, Morales MT. 1998. Characterisation of olive ripeness by green aroma compounds in virgin olive oil. *J Agric Food Chem*, 46, 1116-1122.
35. Morales MT, Luna G, Aparicio R. 2005. Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chem*, 91, 293-301.