

**Zeytincilik Araştırma
İstasyonu Müdürlüğü Adına**

Sahibi

Dr. Ünal KAYA
(Müdür)

Yazı İşleri Müdürü

Mehmet ULAŞ

Yayın Kurulu

Didar SEVİM
Mehmet HAKAN
Mehmet ULAŞ
M. Kerem SAVRAN
Özgür DURSUN
Öznur ÇETİN
Serkan KAPTAN

*Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü
Yayındır.
Türkçe Olarak Altı Ayda Bir Yayınlanır.*

Yazışma Adresi

Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü
Üniversite cad. no:43 35100 Bornova /İZMİR

Telefon

0 232 462 70 73
0 232 462 70 74

Web Adresi

www.zae.gov.tr

Elektronik Posta

zeytinbilimi@zae.gov.tr

Baskı

Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri
87 Sk. No.4/B Bornova-İzmir
0 232 343 64 54
metabasim@gmail.com

*Derginin tüm yayın hakları Zeytincilik Araştırma
İstasyonu Müdürlüğüne aittir. Kaynak gösterilmesi
koşuluyla alıntı yapılabilir.*

Zeytin Bilimi Dergisi Yayın İlkeleri

Zeytin Bilimi dergisi Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü tarafından yılda 2 defa çıkarılacak olan tarımsal içerikli makalelerin yayınlanacağı bir dergidir. Bu dergide Zeytin Tarımı ve Zeytin Ürünleri Teknolojilerini içeren *tarımsal konularda* araştırma ve derleme makaleler yayınlanacaktır.

1. Yayınlanacak olan makaleler başka hiçbir yerde yayınlanmamış olacaktır.
2. Yayınlanan her makalenin sorumluluğu yazar(lar)ına aittir.
3. Gönderilen makale yayın kurulunca incelenerek, değerlendirilmesi için hakemlere gönderilecektir. Hakemlerce yayınlanmaya değer bulunan makaleler yayınlanacaktır.
4. Gönderilen makaleler yayınlansın veya yayınlanmasın geri verilmeyecektir.
5. Hazırlanan makalenin bir kopyası yazışma adresine gönderilecektir.
6. Yayın Kurulu gerekli gördüğü takdirde makalede kısaltma ve düzeltme yapabilecektir.
7. Yayınlanan yazılardan dolayı yazar(lar)ı telif hakkı ödenmeyecektir.
8. Yayınlanan makalenin yazar(lar)ına 2 adet dergi gönderilecektir.

Bu Sayının Yayın Danışmanları

(İsimler Unvanlarına göre Alfabetik sıra ile yazılmıştır.)

Prof. Dr. Ayzin KÜDEN
Prof. Dr. Bekir Erol AK
Prof. Dr. Gamze SANER
Prof. Dr. M. Metin ARTUKOĞLU
Prof. Dr. Ömer GEZEREL
Doç. Dr. Ayşe UZMAY
Doç. Dr. Mücahit Taha ÖZKAYA
Doç. Dr. Serkan SELLİ
Yrd. Doç. Dr. Ebru SAKAR
Yrd. Doç. Dr. Özgül ÖZDESTAN
Yrd. Doç. Dr. Pelin GÜNÇ ERGÖNÜL
Yrd. Doç. Dr. Renan TUNALIOĞLU

İÇİNDEKİLER (CONTENTS)

ARAŞTIRMALAR (ORIGINAL PAPERS)

Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden Hasat Edilen Erkence (Hurma)

Zeytin Çeşidinden Elde Edilen Yağların Bazı Kimyasal Özelliklerin Karşılaştırılması

Comparison of Some Chemical Properties of Oils Obtained From Erkence (Hurma) Olive Variety Harvested From Karaburun and Seferihisar Regions

Didar SEVİM, Oya KÖSEOĞLU, Yeşim ALTUNOĞLU,

Handan ATAOL ÖLMEZ, Elif Burçin BÜYÜKGÖK, Şenay YAMAN 1

Doğu Karadeniz Bölgesi Yerli Zeytin Çeşitlerinden Elde Edilen Zeytinyağlarının

Yağ Asitleri ve Genel Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi

Determination of Fatty Acid Composition and Main Chemical Characteristics of Olive Oils Obtained from Local Olive Varieties of East Blacksea Region

Murat ŞEKER, Mehmet Ali GÜNDOĞDU, Muhammet Kemal GÜL, Nilüfer KALECİ 9

Avrupa Birliği'nde Zeytinyağı Üretiminde Uzmanlaşmış Çiftlikler ile Türkiye'de ve Yağlık Zeytin Üreten Çiftliklerin Bazı Ekonomik Göstergeler

**Sofralık
Dikkate**

Alınarak Karşılaştırılması

Comparison of the Farms Specialized in Olive Oil Production in the European Union and the Farms Produced Table Olive and Olives for Oil in Turkey Considering of Certain Economic Indicators

Ferit ÇOBANOĞLU, Renan TUNALIOĞLU 21

Sonikasyonla Zeytinaltı Atıksuyundan Fenolik, Aromatik ve Toksik Bileşiklerin Giderimi

Treatment of Dephenolization, dearomatization and detoxification of olive mill wastewater with sonication

Delia Teresa SPONZA, Rukiye ÖZTEKİN 31

Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden Hasat Edilen Erkence (Hurma) Zeytin Çeşidinden Elde Edilen Yağların Bazı Kimyasal Özelliklerin Karşılaştırılması

Comparison of Some Chemical Properties of Oils Obtained From Erkence (Hurma) Olive Variety Harvested From Karaburun and Seferihisar Regions

Didar SEVİM*, Oya KÖSEOĞLU, Yeşim ALTUNOĞLU,
Handan ATAOL ÖLMEZ, Elif Burçin BÜYÜKGÖK, Şenay YAMAN

T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü Bornova-İZMİR

Geliş tarihi: 02.04.2013

Kabul tarihi: 17. 05.2013

Özet

Urla, Seferihisar ve Karaburun'da yetiştirilen Erkence zeytin çeşidinde, meyveler daha dalındayken olgunlaşmakta ve hiçbir işleme tabi tutulmadan dalından toplanıp tüketilebilmektedir. Bu olgunlaşmaya "Hurmalaşma", zeytin meyvesine de "Hurma" zeytin denilmektedir. Çalışmamızda 2010/11 yılında farklı bölgelerden (Karaburun ve Seferihisar) hasat edilen Hurma zeytinlerden elde edilen yağlarda serbest yağ asitliği miktarı, peroksit değeri, K232 ve K270 değerleri, toplam klorofil miktarı, toplam fenolik madde miktarı, α -tokoferol miktarı, yağ asidi kompozisyonu, DPPH ve ABTS radikal süpürücü aktivite (RSA) analizleri yapılmıştır. Araştırma sonunda bölgelere göre zeytin meyvelerinin % yağ miktarının, elde edilen yağların toplam klorofil miktarının, palmitik asit, oleik asit, toplam doymuş yağ asidi (TDYA) ve toplam tekli doymamış yağ asidi (TTDYA) yüzdelerinin istatistiksel olarak önemli oranda farklı olduğu tespit edilmiştir ($P<0.05$). Karaburun ve Seferihisar ilçelerinden toplanan Hurma zeytinlerden elde edilen meyvelerin sırası ile yağ miktarı %52.54 ve %58.41, yağların toplam klorofil miktarı 1.22 mg/kg ve 0.58 mg/kg, palmitik asit %13.92 ve %12.78, oleik asit %65.50 ve %67.76, TDYA %17.28 ve % 16.27, TTDYA %66.82 ve %69.03 olarak saptanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Erkence, Hurma, toplam fenolik madde, α -tokoferol, DPPH, ABTS

Abstract

The fruits of Erkence olive cultivars, where grown in Urla, Karaburun and Seferihisar, are maturing on branch and can be consumed without any treatment. The fruit of olive is called as "Hurma" and this maturation is called as "Hurmalaşma". In our study, free fatty acidity, peroxide value, K232 and K270 values, total chlorophyll content, total phenolic compound, α -tocopherol content, fatty acid composition, DPPH and ABTS radical scavenging activity (RSA) were analyzed in the olive oil which were obtained from Hurma olives, in different regions (Karaburun and Seferihisar), in the harvest season of 2010/11. At the end of the research, according to the regions, the oil percent of olive fruit, total chlorophyll content, palmitic acid, oleic acid, total saturated fatty acid (SFA) and the total monounsaturated fatty acid (MUFA) percentages of oils were found to be statistically significantly different ($P<0.05$) according to the growing areas. The amounts of oil of Hurma olive fruits, which were obtained from Karaburun and Seferihisar, were found as 52.54% and 58.41%, total chlorophyll content, palmitic acid, oleic acid, SFA, MUFA of olive oils were found, 1.22 mg/kg and 0.58 mg/kg, 13.92% and 12.78%, 65.50% and 67.76%, 17.28% and 16.27%, 66.82% and 69.03%, respectively.

Keywords: Erkence, Hurma, total phenol, α -tocopherol, DPPH, ABTS

Giriş

Ülkemizde Güney Marmara'da Gemlik, Kuzey Ege'de Ayvalık, Güney Ege'de Memecik önemli zeytin çeşitlerimizdendir. Erkence zeytin çeşidi ise İzmir'in Karaburun Yarımadası'nda kalan Seferihisar, Urla, Çeşme ve Karaburun ilçelerinde yetişmektedir. Bu bölgelerdeki zeytin ağaç varlığının önemli bir kısmını Erkence oluşturmaktadır. Son 15-20 yıllık dönemde zeytinin çelikle üretiminin yaygınlaşması ile özellikle Gemlik ve Ayvalık çeşitleri bütün zeytin bölgeleri ile beraber Erkence bölgesine de girmiştir (Tutar, 2010).

Erkence zeytin çeşidinde doğal olarak meydana gelen hurmalaşma, yani dalında tatlanma olayı önemli bir husustur (Pamuk, 1993). Dünyada ticari boyutta Karaburun Yarımada'sında, Erkence çeşidinde meydana gelen hurmalaşmanın iklim ve toprak özellikleri yanında anaç ve kalemin genotipine de bağlı olduğu, bazı tiplerin daha fazla hurmalaştığı düşünülmektedir. İzmir yarımadasını teşkil eden Urla, Seferihisar, Çeşme ve Karaburun ilçelerinde yerel Hurma Kaba, Hurma Erkence çeşitlerinin yanında Ayvalık, Gemlik çeşitleri de yetiştirilmektedir. Bu yörede özel iklim şartları nedeniyle Erkence çeşidi zeytinlerde yaygın şekilde hurmalaşma görülmektedir. Ayrıca hurmalaşma toprak koşullarından, yıl ve mevkiden de etkilenmektedir (Tutar, 2010). Yunanistan'ın Girit adasında bulunan bir zeytin çeşidinde de benzer tatlanmanın meydana geldiği, meyvelerin ağaç üzerinden işlem görmeksizin tüketilebildiği, bu tatlanmanın da *Phoma oleae* isimli mantarın varlığından kaynaklandığı belirtilmektedir (Susamcı, 2011). Genel olarak yağ oranını arttıran faktörler hurmalaşma oranını arttırırken, verimi arttıran faktörler hurmalaşma oranını düşürmektedir (Tutar, 2010). Aynı zamanda Eylül ve Ekim aylarında uzun süre devam eden yağışsız ve çigli günler hurmalaşmayı belirgin düzeyde arttırmaktadır. Hasat döneminde ise sürekli yağış olması düşük oranda Hurma oluşumuna sebep olduğu gibi sulama da oranı düşürmektedir (Susamcı, 2011).

Yıldırım (2009) tarafından yapılan çalışmada Erkence ve Ayvalık zeytin çeşidinden elde edilen

yağların sırası ile serbest yağ asitliği miktarının %0.18 ve %0.79 (oleik asit cinsinden), peroksit değerinin 23.57 meqO₂/kg yağ ve 10.07 meqO₂/kg yağ, K232 değerinin 1.66 ve 1.70, K270 değerinin 0.13 ve 0.17, toplam fenolik madde miktarının 178.79 mg GAE/kg yağ ve 61.07 mg GAE/kg yağ, oleik asit miktarının % 68.10 ve % 67.40, palmitik asit miktarının %13.24 ve %14.84, linoleik asit miktarının %14.47 ve %13.23 olduğu, Ocakoglu ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada Erkence zeytin çeşitlerinden elde edilen yağın peroksit değerlerinin 14.55-16.08 meq O₂/kg yağ, toplam fenolik madde miktarının 356.65-333.37 mg GAE/kg yağ aralığında olduğu tespit edilmiştir. Farklı bir çalışmada Seferihisar Bölgesinden elde edilen Erkence zeytinyağının peroksit değerinin 5.43 meqO₂/kg yağ olduğu belirlenmiştir (Dıraman, 2007).

Erkence zeytin çeşidinden elde edilen yağların kimyasal özelliklerinin araştırıldığı pek çok çalışma olup bölgelere göre Hurma zeytinlerden elde edilen yağların kimyasal özellikleri ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Çalışmamızın amacı Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden elde edilen Erkence Hurma zeytinyağlarının kalite kriterleri, yağ asidi kompozisyonu, toplam fenolik madde miktarı, toplam klorofil miktarı, α-tokoferol miktarı, DPPH ve ABTS radikal süpürücü aktivite değerlerini karşılaştırmaktır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Araştırmamızda kullanılan Hurma zeytinleri Karaburun (Saipkoy, Cevatbey, Celalbey, Yeniliman, Kösedere ve Eğlenhoca-toplam 18 örnek) ve Seferihisar (Gödençe (1), Çamtepe ve Gödençe (2)-toplam 10 örnek) ilçelerinden 2010/11 yılında hasat edilmiştir. Şekil 1'de Erkence zeytin çeşidi, Şekil 2'de ise zeytinin hurmalaşma aşamaları görülmektedir. Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü'nde, zeytinlerden Abencor sistemi ile yağ ile elde edilmiştir. Elde edilen yağlar kahverengi cam şişelerde + 4 °C'de saklanmıştır.



Şekil 1. Erkence Zeytin Çeşidi (Topuz, 2011)



Şekil 2. Zeytin Hurmalama Aşamaları (Susamcı, 2011)

Yöntem

Nem Tayini

Zeytin örneklerinde nem içeriği TS 1632 EN ISO 665:2001'e göre belirlenmiş, sonuçlar % olarak verilmiştir (Anonim, 2001).

Yağ Miktarı Tayini

Zeytin örneklerinin yağ tayini TS EN ISO 659:2010'da belirtildiği gibi Soxhelet ekstraksiyon yöntemi ile çözgen olarak n-hekzan kullanılarak tespit edilmiş, sonuçlar % olarak belirtilmiştir (Anonim, 2010).

Kalite Kriterleri Analizleri

Serbest yağ asitliği miktarı (en çok % oleik asit cinsinden), peroksit değeri (en çok meq O₂/kg yağ), ultraviyole ışığında özgül soğurma (K232 ve

K270) tayinleri Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Numune Alma ve Analiz Metotları Tebliği (Tebliğ No: 2010/36)'ne göre yapılmıştır (Anonim, 2010).

Toplam Klorofil Miktarı Tayini

Toplam klorofil miktarı Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği'nin (AOCS-American Oil Chemists' Society) spektrofotometrik yöntemine göre belirlenmiştir (AOCS, 1985).

Toplam Fenolik Madde Miktarı Tayini

Zeytinyağlarındaki toplam fenolik madde miktarı Gutfinger (1981) tarafından önerilen yöntemle belirlenmiştir. 2.5 g zeytinyağı 5 ml hekzanda çözülmüş ve fenolik maddelerin ekstraksiyonu için 5 ml metanol/su (60:40 v/v) ilavesi ile 2 dakika çalkalanmış, hekzan ve metanol/su fazları birbirlerinden 3500 rpm 10 dakikada santrifüjleme ile ayrılmıştır (Hrnçirik ve Fritsche, 2004). Elde edilen ekstraktın absorbansı 725 nm dalga boyunda spektrofotometre'de (Shimadzu UV 1700, Japan) ölçülmüştür (R²=0.99). Sonuçlar 1 kg yağda bulunan mg toplam fenolik madde olarak verilmiştir (kafeik asit cinsinden).

α-Tokoferol miktarı tayini

Zeytinyağının major tokoferolu olan α-tokoferol analizi Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi (HPLC-Agilent 1100 series) kullanılarak Carpenter (1979), Dabbou ve ark. (2008) ve IUPAC (1992) yöntemlerine göre gerçekleştirilmiştir. α-tokoferol miktarı standartla oluşturulan (Tocopherol Set, Calbiochem, US) kalibrasyon eğrisinin pik alanına dayanılarak hesaplanmıştır (R²=0.99).

HPLC Çalışma Koşulları

α-tokoferolün ayrımı mobil faz olarak 99:1 oranında hekzan/2-propanol karışımı kullanılarak, 10µm, 3.9 x 300 mm özelliğinde Waters µ porasil kolon (Waters, Ireland) ile gerçekleştirilmiştir. 292 nm dalga boyunda ve 1 ml/dk akış hızında çalışılmıştır. Enjeksiyon miktarı ise 20 µl olarak belirlenmiştir.

Yağ asitleri kompozisyonu tayini

Zeytinyağlarının yağ asitleri kompozisyonunun tespitinde kapiler kolonlu gaz kromatografisi yön-

temi (COI/T. 20. Doc. no: 17) kullanılmıştır (Anonymous, 1996). Zeytinyağı örneklerinin esterleştirilmesinde Uluslararası Zeytin Konseyi tarafından onaylanmış soğuk metilasyon yöntemi IUPAC Metod 2.301 uygulanmıştır (Anonymous, 1987). Sonuçlar HP chemstation yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.

GC Çalışma koşulları

Yağ asitleri kompozisyonu tayini Gaz kromatografisi HP 6890'de (Hewlett Packard Inc., USA), 30 m x 0.25 mm id, 0.250 µm kapiler kolon (J8W Scientific, Folsom, CA, USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FID dedektör (Alev iyonizasyon dedektörü) kullanılmış, sıcaklık 250 °C'dir. 1 µl enjeksiyon yapılmış olup enjeksiyon bloğu sıcaklığı 250 °C'dir. Helyum akış hızı 0.5ml/dk, hidrojen akış hızı 30 ml/dk, hava akış hızı 300 ml/dk, make up azot akış hızı 24.5 ml/dk'dir. Kolon (fırın) sıcaklığı 170-210 °C olup analizler 170 °C ve 210 °C arasında 2 °C/dk artışlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

DPPH• radikal süpürücü aktivite tayini

Örneklerinin DPPH radikal süpürücü aktivite analizi Jiang ve ark. (2005), Carrasco-Pancorbo ve ark. (2005) ve Lavelli (2002)'ye göre yapılmıştır. 100 µM DPPH• radikali metanol ile hazırlanmıştır. 0,1 ml ekstrakt üzerine 1.9 ml DPPH• solüsyonu eklenmiş ve 15 dk karanlıkta bekletildikten sonra 517 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Örneklerin antioksidan kapasitesi troloks standardından elde edilen kalibrasyon grafikleri ($R^2=0.99$) yardımıyla troloks eşdeğeri olarak hesaplanmıştır.

ABTS^{•+} radikal süpürücü aktivite tayini

Örneklerinin ABTS radikal süpürücü aktivite analizi Re ve ark. (1999) ve Pellegrini ve ark. (2001)'e göre yapılmıştır. 7 mM ABTS son konsantrasyonuna 2.45 mM olan potasyum persülfat ilave edildikten sonra çözelti 12-16 saat oda sıcaklığında karanlıkta bekletilmiştir. ABTS ile potasyum persülfatın oksidasyonu sonucu oluşan ABTS^{•+} radikal katyonu solüsyonu etanol ile 734 nm dalga boyunda absorbansı 0.70 ± 0.02 olana kadar seyreltilmiştir. 0.15 ml ekstrakt üzerine 2 ml ABTS^{•+}

radikal katyonu solüsyonu eklenmiş ve 15 dk karanlıkta bekletildikten sonra 734 nm dalga boyunda absorbans ölçümü yapılmıştır. Örneklerin antioksidan kapasitesi troloks standardından elde edilen kalibrasyon grafikleri ($R^2=0.99$) yardımıyla troloks eşdeğeri olarak hesaplanmıştır.

İstatistiksel Analizler

Çalışmada analizler 3 tekerrürlü olarak yapılmış, elde edilen veriler SPSS Windows 15.0 (SPSS Inc., USA) paket programında değerlendirilmiştir. Önemli bulunan farklılıklar One Way ANOVA testine göre nonparametrik olarak belirlenmiştir ($P<0.05$).

Tartışma ve Bulgular

Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden toplanan Hurma zeytin meyvelerinin nem (%) ve yağ (% kuru maddede) miktarları Çizelge 1'de verilmiştir. Bölgelere göre yağ miktarları (%) arasında $P<0.05$ düzeyinde bir farklılık belirlenmiştir. Karaburun Bölgesinden toplanan zeytin meyvesinin yağ miktarı % 52.54, Seferihisar Bölgesinden toplanan zeytin meyvesinin yağ miktarı %58.41 olarak tespit edilmiştir. Tutar (2010) tarafından 20 farklı Erkence zeytin tipinde yapılan çalışmada hurmalaşma oranının 2006 yılında %18.5, 2007 yılında %23.0 ve 2008 yılında %26.8 olduğu 2008 yılındaki farklılığın iklim şartlarından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Aynı zamanda çalışmada örneklerin nem miktarının ortalama %42.83 ve yağ miktarının ortalama %50.6 olduğu tespit edilmiştir. Topuz (2011) tarafından Erkence, Ayvalık ve Memeçik zeytin çeşitlerinin %nem ve %yağ miktarlarının incelendiği bir çalışmada, çeşitlerin %nem miktarlarının sırası ile %36.08-49.22, % 41.19-47.74 ve % %42.40-52.50 aralığında ve %yağ miktarlarının ise sırası ile %36.08-51.96, %33.93-49.40 ve %23.22-41.99 aralığında değiştiği saptanmıştır.

Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden toplanan, Hurma zeytinlerden elde edilen yağların sırası ile serbest yağ asitliği (SYA) miktarı %2.84 ve %2.71, peroksit değeri 17.41 ve 16.91 meq O₂/kg yağ, K232 değeri 2.27 ve 2.39, K270 değeri 0.164-0.155 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2). Bölgelere göre elde edilen yağların kalite kriterleri arasında

Çizelge 1. Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden toplanan Hurma zeytin meyvelerinin nem (%) ve yağ (%) miktarları

Yıl	Bölge	Nem Miktarı (%)	Yağ Miktarı (%) (Kuru madde)
2010/11	Karaburun	42.89±1.21*	52.54±1.48B
	Seferihisar	42.98±1.69	58.41±2.23A

* ortalama±standart sapma, A, B: Örnekler arası farklılığı göstermektedir. Aynı sütunda farklı harfle ifade edilen örneklerin ortalamalarındaki değişimler önemlidir ($P<0.05$).

Çizelge 2. Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden toplanan Erkence Hurma zeytinlerden elde edilen yağların serbest yağ asitliği miktarı (en çok, % oleik asit cinsinden), peroksit değeri (en çok, meqO₂/kg yağ), K232 ve K270 değerleri (A^{%1}1cm)

Yıl	Bölge	Serbest Yağ Asitliği Miktarı (en çok, % oleik asit cinsinden)	Peroksit Değeri (en çok, meqO ₂ /kg yağ)	K232 Değeri	K270 Değeri
2010/11	Karaburun	2.84±0.34*	17.41±0.84	2.27±0.05	0.164±0.01
	Seferihisar	2.71±0.15	16.91±1.24	2.39±0.05	0.155±0.01

* ortalama±standart sapma

önemli bir fark tespit edilmemiştir. Yağların peroksit değerleri ve ultraviyole ışığında özgül soğurma değerleri Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'nde natürel sızma zeytinyağı için belirtilen limitler içerisinde tespit edilmiş olmasına rağmen, serbest yağ asitliği miktarı % 2'den (oleik asit cinsinden) fazla olduğu için Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'ne göre natürel zeytinyağı sınıfına girmemektedir. Ocakoglu ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada 2005-2006 yıllarında peroksit değerlerinin Memecik, Erkence, Gemlik, Ayvalık, Domat ve Nizip Yağlık zeytin çeşitlerinden elde edilen yağlarda sırası ile 8.68-13.45 meq O₂/kg yağ, 14.55-16.08 meq O₂/kg yağ, 9.57-9.93 meq O₂/kg yağ, 8.21-9.40 meq O₂/kg yağ, 9.84-12.28 meq O₂/kg yağ ve 10.31-22.30 meq O₂/kg yağ aralığında olduğu, Yıldırım (2009) tarafından yapılan çalışmada ise Erkence zeytin çeşidinden elde edilen yağın serbest yağ asitliği miktarının %0.18, peroksit değerinin 23.57 meq O₂/kg yağ, K232 değerinin 1.66 ve K270 değerinin 0.13 olduğu tespit edilmiştir.

Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden elde edilen Hurma zeytinlerden elde edilen zeytinyağı örneklerine ait toplam klorofil miktarı, toplam fenolik madde miktarı, α -tokoferol miktarı, DPPH' ve ABTS⁺⁺ radikal süpürücü aktivite (RSA) değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. Örneklerin toplam klorofil miktarları arasında $P<0.05$ düzeyinde bir farklılık belirlenmiş olup, Karaburun Bölgesinden elde edi-

len yağların toplam klorofil miktarı 1.22 mg/kg, Seferihisar Bölgesinden elde edilen yağların klorofil miktarı 0.58 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bölgelere göre toplam fenolik madde miktarı, α -tokoferol miktarı, DPPH' ve ABTS⁺⁺ radikal süpürücü aktivite değerlerinde bir farklılık tespit edilmemiştir. Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinde sırası ile toplam fenolik madde miktarı 77.34 ve 73.56 mg CAE/kg yağ, α -tokoferol miktarı 74.12 ve 63.05 mg/kg, DPPH' RSA 53.24 ve 51.14 μ mol TE/100g yağ ve ABTS⁺⁺ RSA 48.55 ve 42.55 μ mol TE/100g yağ saptanmıştır. Andjelkovic ve ark. (2009) tarafından Ayvalık zeytin çeşidinden elde edilen lampant yağın toplam fenolik madde miktarının 89.6-132.0 mg GAE/kg, α -tokoferol miktarının 87.8-151.3 mg/kg aralığında değiştiği, Ilyasoğlu ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada Ayvalık ve Memecik çeşitlerinden elde edilen yağların sırası ile toplam fenolik madde miktarının 76.14-226.31 mg CAE/kg yağ arasında, α -tokoferol miktarının 155.17-325.25 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Ocakoglu ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada Memecik, Erkence, Domat, Nizip Yağlık, Gemlik ve Ayvalık zeytin çeşitlerinden 2005 yılında elde edilen yağların toplam fenolik madde miktarlarının sırası ile 330.92 mgGAE/kg yağ, 356.65 mgGAE/kg yağ, 301.99 mgGAE/kg yağ, 102.40 mgGAE/kg yağ, 274.09 mgGAE/kg yağ olduğu tespit edilmiştir. Köseoğlu (2006) tarafından yapılan çalışmada Memecik zeytinyağının toplam fenolik madde miktarının 140.8

mg CAE/kg yağ olduğu, Sevim ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada Memecik, Gemlik ve Uslu zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların toplam fenolik madde miktarının sırası ile 304.94, 383.67 ve 162.56 mg CAE/kg yağ olduğu, α -tokoferol miktarlarının 340.44, 194.99 ve 297.18 mg/kg olduğu saptanmıştır. Yıldırım (2009) tarafından yapılan çalışmada Erkence zeytin çeşidinden elde edilen zeytinyağının toplam fenolik madde miktarının 178.79 mg GAE/kg yağ olduğu, Ocakoğlu (2008) tarafından yapılan çalışmada da 2005 yılında Erkence zeytin çeşidinden elde edilen zeytinyağının toplam fenolik madde miktarının 310.38-423.36 mg GAE/kg yağ arasında değiştiği tespit edilmiştir. Çalışmamızda elde edilen yağın toplam fenolik madde miktarı ve α -tokoferol miktarının gerek Erkence gerekse diğer çeşitlerden elde edilen yağlara göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Köseoğlu (2006) tarafından yapılan çalışmada Memecik zeytin çeşidinden elde edilen yağın toplam klorofil miktarının 8.2 mg/kg olduğu, Sevim ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada Ayvalık, Memecik, Gemlik ve Uslu zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların toplam klorofil miktarının 0,55-2,01 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Çalışmamızda elde edilen yağın klorofil miktarı Sevim ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmadaki çeşitler ile benzer seviyede tespit edilmiştir.

Farklı Bölgelerden toplanan Hurma zeytinlerden elde edilen yağların yağ asidi kompozisyonu ortalamaları Çizelge 4'de verilmiştir. Karaburun ve

Seferihisar Bölgelerinden elde edilen yağların palmitik asit, oleik asit, toplam doymuş yağ asidi ve toplam tekli doymamış yağ asidi yüzdeleri arasında $P<0.05$ düzeyinde bir farklılık belirlenmiş olup sırası ile, %13.92 ve %12.78, %65.50 ve %67.76, %17.28 ve %16.27, %66.82 ve %69.03 tespit edilmiştir. Elde edilen yağların yağ asidi kompozisyonu Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'nde belirtilen natürel sızma zeytinyağı limitleri içerisinde yer almaktadır. Andjelkovic ve ark. (2009) tarafından Ayvalık zeytin çeşidinden elde edilen lampant yağın palmitik asit miktarının %12.7-%13.6, oleik asit miktarının %68.9-%72.0 ve linoleik asit miktarının %10.9-%11.9 aralığında değiştiği, İlyasoğlu ve Özçelik (2011) tarafından Memecik zeytin çeşidinden elde edilen natürel sızma yağın oleik asit miktarının %73.37-75.64, palmitik asit miktarının %11.45-%13.84 ve linoleik asit miktarının %7.33-%8.91 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Çalışmamızda da Hurma zeytin çeşidinden elde edilen yağın palmitik asit yüzdesi benzer seviyede tespit edilirken oleik asit yüzdesi Ayvalık ve Memecik çeşitlerinden elde edilen yağa göre daha düşük ve linoleik asit yüzdesi daha yüksek saptanmıştır. Yıldırım (2009) tarafından yapılan çalışmada Erkence zeytin çeşidinden elde edilen yağlarda palmitik asit 13.24, oleik asit 68.10, linoleik asit 14.47 olduğu belirlenmiştir. Çalışmamızda da benzer değerler tespit edilmiştir.

Çizelge 3. Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden toplanan, Hurma zeytinlerden elde edilen yağların klorofil miktarı (mg/kg), toplam fenolik madde miktarı (mg CAE/kg yağ), α -tokoferol miktarı (mg/kg), DPPH[•] RSA (μ mol TE/100g yağ) ve ABTS^{•+} RSA (μ mol TE/100g yağ) değerleri

Yıl	Bölge	Toplam Klorofil Miktarı (mg/kg)	Toplam Fenolik Madde Miktarı (mg/CAE kg yağ)	α -tokoferol Miktarı (mg/kg)	DPPH [•] RSA (μ mol TE/100g yağ)	ABTS ^{•+} RSA (μ mol TE/100g yağ)
2010/11	Karaburun	1.22±0.20*A	77.34±33.94	74.12±7.67	53.24±3.05	48.55±4.07
	Seferihisar	0.58±0.07B	73.56±23.55	63.05±4.29	51.14±1.29	42.55±3.69

* ortalama±standart sapma, A, B: Örnekler arası farklılığı göstermektedir. Aynı sütunda farklı harfle ifade edilen örneklerin ortalamalarındaki değişimler önemlidir ($P<0.05$).

Çizelge 4. Karaburun ve Seferihisar Bölgelerinden toplanan, Hurma zeytinlerden elde edilen yağların yağ asidi kompozisyonu (%)

Yıl	Bölge	Palmitik Asit (%)	Stearik Asit (%)	Oleik Asit (%)	Linoleik Asit (%)	Linolenik Asit (%)	TDYA (%)	TTDYA (%)	TÇDYA (%)
2010/11	Karaburun	13.92±0.28*A	2.65±0.08	65.50±0.48B	15.20±0.35	0.55±0.02	17.28±0.23A	66.82±0.45B	15.75±0.37
	Seferihisar	12.78±0.29B	2.71±0.03	67.76±0.61A	14.13±0.38	0.57±0.02	16.27±0.26B	69.03±0.59A	14.70±0.40

* ortalama±standart sapma, A, B: Örnekler arası farklılığı göstermektedir. Aynı sütunda farklı harfle ifade edilen örneklerin ortalamalarındaki değişimler önemlidir ($P<0.05$).

Sonuç

Çalışmada Hurma zeytin meyvelerinden elde edilen yağlarda serbest yağ asitliği miktarı, peroksit değeri, K232 ve K270 değerleri, toplam klorofil miktarı, toplam fenolik madde miktarı, α -tokoferol miktarı, yağ asidi kompozisyonu, DPPH ve ABTS RSA analizleri yapılmıştır. Araştırma sonunda bölgelere göre zeytin meyvelerinin %yağ miktarı-

nın, elde edilen yağların klorofil miktarının, palmitik asit, oleik asit, TDYA ve TTDYA yüzdelere oranında farklı olduğu tespit edilmiştir ($P<0.05$).

Teşekkür

Bu proje İZKA (İzmir Kalkınma Ajansı) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Andjelkovic, M., Acun, S., Van Hoed, R., Van Camp, J., 2009. Chemical Composition of Turkish Olive Oil-Ayvalik, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 86, 135-140
- Anonim, 2001, TS 1632 EN ISO 665. Yağlı Tohumlar-Rutubet ve Uçucu Madde Muhtevasının Tayini. Ankara.
- Anonim, 2010, TS EN ISO 659. Yağlı Tohumlar-Yağ Muhtevasının Tayini. Ankara.
- Anonim, 2010, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Numune Alma ve Analiz Metotları Tebliği (Tebliğ No: 2010/36).
- Anonymous, 1987. Standard Methods for Analysis of Oils, Fats And Derivates, International Union of Pure and Applied Chemistry, 7th ed., *Blackwell Scientific Publications*, IUPAC Method 2.301.
- Anonymous, 1996. Determination of Trans Unsaturated Fatty Acids by Capillary Column Gas Chromatography. COI/T.20.Doc.no:17, 6 June 1996, Madrid.
- AOCS, 1985. Official Method Ch 13d-55. 1985. Official and Tentative Methods. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign Illinois (USA).
- Carpenter, A. P., 1979. Determination of Tocopherols in Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 668-671.
- Carrasco-Pancorbo, A., Cerretani, L., Bendini, A., Segura-Carretero, A., Del Carlo, M., Gallina-Toschi, T., Lercker, G., Compagnone, D., Fernandez-Gutierrez, A., 2005. Evaluation of the Antioxidant Capacity of Individual Phenolic Compounds in Virgin Olive Oil. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 8918-8925.
- Dabbou, S., Isaoui, M., Servili, M., Taticchi, A., Sifi, S., Montedoro, F. G., Hammami, M., 2008. Characterisation of Virgin Olive Oils from European Olive Cultivars Introduced in Tunisia. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 110.
- Diraman, H., 2007. Gemlik Zeytin Çeşidinden Üretilen Natürel Zeytinyağlarının Oksidatif Stabilitelerinin Diğer Önemli Yerli Çesitler ile Karşılaştırılması, *Gıda Tek.Elektronik Dergisi*, (3), 53-59.
- Gutfinger, T., 1981. Polyphenols in Olive Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 58, 966-968.
- Hrcirik, K., Fritsche, S., 2004. Comparability and Reliability of Different Techniques for the Determination of Phenolic Compounds in Virgin Olive Oil. *Eur. J.Lipid Sci. Technol*, 106, 540-549.
- Ilyasoglu, H., Ozcelik, B., Van Hoed, V., Verhe, R., 2010. Characterization of Aegean Olive Oils by Their Minor Compounds, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, (87), 627-636.
- IUPAC, 1992. Standard Method 2.432: Determination of Tocopherols and Tocotrienols in Vegetable Oils and Fats by HPLC. Standard Methods for the Analysis of Oils And Fats and Derivatives, 7th ed.; Dieffenbacher, A., Pocklington, W.D., Eds.; Blackwell: Oxford, U.K.

- İlyasoğlu, H., Özçelik B., 2011. Memecik Zeytinyağlarının Biyokimyasal Karakterizasyonu, *Gıda Dergi*, 36 (1), 33-41.
- Jiang, L., Yamaguchi, T., Takamura, H., Matoba, T., 2005. Characteristics of Shodo Island Olive Oils in Japan: Fatty Acid Composition and Antioxidative Compounds. *Food Sci. Technol. Res.*, 18, 11, 254-260.
- Köseoğlu, O., 2006. Zeytinden Yağ Elde Etme Sistemlerinin Zeytinyağının Kalitesi ile Acılığı Üzerine Etkileri, EÜ FBE Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Lavelli, V., 2002. Comparison of the Antioxidant Activities of Extra Virgin Olive Oils. *J. Agric. Food Chem*, 50, 1, 7704-7708.
- Ocakoglu, D., Tokatli, F., Ozen, B., Korel, F., 2009. Distribution of Simple Phenols, Phenolic Acids and Flavanoids in Turkish Moonovarietal Extra Virgin Olive Oils for Two Harvest Years, *Food Chemistry*, 113, 401-410.
- Ocakoglu, D., 2008. Classification of Turkish Virgin Olive Oils Based on Their Phenolic Profiles, the Graduate School of Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology, İzmir.
- Pamuk, H., 1993. Hurma Zeytinin Pomolojik Özellikleri ve Hurmalaşmaya Etki Eden Faktörler Üzerinde Araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Pellegrini, N., Visioli, F., Buratti, S., Brighenti, F., 2001. Direct Analysis of Total Antioxidant Activity of Olive Oil and Studies on the Influence. *J. Agric. Food Chem*, 49, 9, 2532-2538.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C., 1999. Antioxidant Activity Applying an Improved Abts Radical Cation Decolorization Assay. *Free Radical Biology & Medicine*, 26, 1231-1237.
- Sevim, D., Köseoğlu, O., Çetin, Ö., 2012. Ege Bölgesinde Yetiştirilen Zeytin Çeşitlerinden Elde Edilen Yağların Minör Bileşenlerinin ve Antioksidan Aktivitesinin Belirlenmesi. Türkiye II. Zeytin ve Zeytinyağı Kongresi, Şanlıurfa.
- Susamcı, E., 2011. Farklı Depolama ve Sıcaklık Koşullarının Karaburun Hurma Zeytini'nin (Erkence) Muhafazası Üzerine Etkisi, TAGEM/GY/10/03/01/170, Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, İzmir, 134s.
- Topuz, H., 2011. İzmir ve Manisa İllerinde Bazı Zeytin Çeşitlerinde Farklı Hasat Zamanlarının Zeytin Sineği [*Bactrocera oleae* (Gmelin) (Dip.: Tephritidae)] Zararına, Zeytinyağı Verimine ve Kalitesine Etkileri Üzerine Araştırmalar, EÜ FBE, Doktora Tezi, İzmir.
- Tutar, M., 2010. Erkence Zeytin Çeşidinde Farklı Tiplerin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 73.
- Yıldırım, G., 2009. Effect of Storage Time On Olive Oil Quality, The Graduate School of Engineering and Sciences of Izmir Institute of Technology, İzmir.

İLETİŞİM

Dr. Didar SEVİM
T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı
Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü Bornova-İZMİR
e-mail: dcengeler@yahoo.com

Doğu Karadeniz Bölgesi Yerli Zeytin Çeşitlerinden Elde Edilen Zeytinyağlarının Yağ Asitleri ve Genel Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi

Determination of Fatty Acid Composition and Main Chemical Characteristics of Olive Oils Obtained from Local Olive Varieties of East Blacksea Region

Murat ŞEKER¹, Mehmet Ali GÜNDOĞDU,¹ Muhammet Kemal GÜL², Nilüfer KALECİ¹

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Çanakkale,
²K+S Gübre Endüstri Ürünleri San. ve Tic. Ltd. Şti. Şişli, İstanbul

Geliş tarihi: 18.01.2013

Kabul tarihi: 28.03.2013

Özet

Bu araştırma, Doğu Karadeniz bölgesine özgü Butko, Otur ve Sati zeytin çeşitlerine ait zeytinyağlarının yağ asitleri ve genel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Doğu Karadeniz bölgesinin Artvin ili Yusufeli ilçesinde yöreye özgü Butko, Otur ve Sati zeytin çeşitleri kullanılmıştır. Çeşitlerin olgunlaşma zamanları dikkate alınarak 2005 ve 2006 sezonlarında Kasım ayı içinde yerinde zeytin örnekleri alınmıştır. Bu çeşitlere ait zeytinyağı örneklerinde ana parametreler olarak oleik asit cinsinden serbest asitlik (%) değerleri, iyot sayıları, peroksit sayıları (meq g O₂/kg), toplam fenol miktarları (GAE mg/kg), UV absorbans değerleri (232 ve 270 nm) ve kırılma indisleri belirlenmiştir. Ayrıca, yağ asitleri bileşenleri ve tokoferol miktarları da (α , γ ve toplam tokoferol) incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre Butko çeşidinin oleik asit miktarı %74,92, Otur çeşidinin %76,10 ve Sati çeşidinin ise %75,30 olduğu belirlenmiştir. Toplam tokoferol miktarları ise 54,66 ile 98,54 mg/kg arasında değişmiştir.

Anahtar Sözcükler: Olea europaea L., Zeytinyağı, Butko, Otur, Sati, yağ asitleri, oleik asit, tokoferol

Abstract

This study was carried out to determine some olive oil characteristics of Butko, Otur and Sati local olive varieties which grown solely in the Eastern Blacksea region. In this research Butko, Otur and Sati olive varieties of Yusufeli county in Artvin province at Blacksea Region were used. Olive samples were collected according to their maturation period in November during 2005 and 2006 growing seasons. Main quality parameters including free acidity values as oleic acid, iodine values, peroxide values (meq g O₂/kg), total phenolic compounds contents (GAE mg/kg), UV absorbances (232 and 270 nm) and refractive indexes olive samples of the varieties were studied Also fatty acid compositions and total tocopherol content (α , γ and total tocopherol) were investigated. Considering the results, oleic acid contents were found to be 74,92% in Butko, 76,10% in Otur and 75,30% in Sati olive oil. Total tocopherol content was changed between 54,66 ile 98,54 mg/kg.

Keywords: Olea europaea L., Olive oil, Butko, Otur, Sati, fatty acid, oleic acid, tocopherol

Giriş

Doğa ile mükemmel bir uyum içinde olan ve insanlığa çok yönlü fayda sağlayan zeytinyağı bilinen en eski yenilebilir yağdır ve Akdeniz beslenme modelinin en önemli öğesidir. Özellikle sağlıklı yaşamın

nerdeyse evrensel bir amaca dönüştüğü günümüzde, zeytinyağının tüketimi tüm dünyada giderek artış göstermektedir. Çeşitli hastalıkların riskini azalttığı vurgulanan Akdeniz beslenme modeli birçok batılı ülkede ön plana çıkmaktadır. Bu yüz-

den başta A.B.D., Avustralya, Kanada ve Japonya olmak üzere Akdeniz'den çok uzak ülkelerde de zeytinyağı tüketiminin düzenli artış gösterdiği bilinmektedir. Zeytinyağı ve sofralık zeytin, özellikle Akdeniz havzasındaki ülkelerin temel besinini oluşturmaktadır.

Sızma zeytinyağının kimyasal yapısı majör ve minör bileşikler oluşturmaktadır. Majör bileşikler; toplam yağ ağırlığının %98'inden fazlasını oluşturan sabunlaşabilen özellik gösteren trigliseritler ve yağ asitleridir. Minör bileşikler ise %2 gibi düşük bir oranda bulunmalarına karşın e-vitamini (tokoferoller), fenol yapıdaki bileşikler (oleuropein ve diğer fenoller, fenolik asitler ve polifenoller), steroller (sitosterol, kompesterol ve stigmasterol), hidrokarbonlar (squalen), terpenik alkoller (cyloarthenol), alifatik alkoller, fosfolipitler (fosfatidil kolin, fosfatidil etanolamin), karotenoidler (klorofil ve ksantofil) ile bazı aromatik maddeleri dahil olmak üzere 230'dan fazla kimyasal bileşik içermektedir (Bayrak ve Kırılan, 2008; Gündoğdu ve Şeker, 2012).

Zeytinyağı rafinasyona tabi tutulmadan elde edilen ve doğal olarak tüketilebilen tek bitkisel yağdır (Bailey, 1951). Yüksek oleik asit içeriği (O'Brien, 1998) ve zeytinde bulunan antioksidan nitelikteki bileşenlerin (özellikle fenolik maddeler ve tokoferoller) yağa geçmesi ile oksidatif stabilitesinin yüksek olması (Ranalli ve ark., 2005) zeytinyağının diğer yağlardan ayıran en önemli özelliklerdir.

Zeytinyağı kompozisyonu üzerinde zeytin çeşidi, olgunluk durumu ve tarımsal, çevresel ve teknolojik faktörler etkili olmaktadır (Torres ve Maestri, 2006). Bu faktörler yetiştirilen bölgenin coğrafi durumu, iklim özellikleri, kullanılan gübre, ağacın beslenme durumu, zeytinin olgunluk derecesi, hasat dönemi, zeytini toplama şekli ve depolama koşulları, zeytinin yağa işleme tekniği ve mekanik ezme makinelerinin özellikleridir (Güler ve ark., 2006).

Natürel zeytinyağını diğer bitkisel yağlardan ayıran en önemli özelliği, karakteristik rengi, tadı ve aroması yanında minimum işlem ile elde edilir olmasıdır. Günümüzde tüketicilerin doğal ürünlere yönelmiş olduğu göz önünde bulundurulursa, natü-

rel zeytinyağının mükemmel organoleptik ve besinsel kalitesi ile gittikçe artan bir düzeyde tercih edildiği bilinen bir gerçektir (Salvador ve ark., 2003).

Zeytin tanesinin yağ içeriği ve kompozisyonunun çevresel faktörler ve çeşit ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yağ asidi ve mineral içeriği, yağ kalitesini etkileyen en önemli faktörler olarak bildirilmektedir (Türker, 1975; Woodroof ve Luh, 1975; Tressler ve Woodroof, 1976; Nergiz ve Engez, 2000).

Karadeniz bölgesinde zeytin, soğuk kuzey rüzgarlarından korunaklı mikroklima özelliği gösteren bölgelerde yetiştirilmektedir. Ağaç varlığının %0.6'sına sahip olup üretimin %0.5'ini sağlayan bu bölgede Butko, Görvele, Marantelli, Pastos, Otur, Salamuralık, Sati, Tuzlamalık, Yağlık adı altında yöresel çeşitler yetiştirilmektedir (Şeker ve ark., 2007).

Ülkemizde zeytin üzerine olan ilgi son yıllarda sürekli artış eğilimindedir. Başta Ege, Marmara ve Akdeniz bölgeleri olmak üzere zeytinin yaşayabildiği tüm yörelerde geniş bahçeler kurulmaya başlanmış ve gelecek yıllarda ülkemizin iddialı konumu daha da güçlendirilmiştir. Önümüzdeki yıllarda zeytin ve zeytinyağı ürünlerinin dış ticaretimizdeki payının önemli ölçüde artış göstereceği düşünülmektedir. Tarımın bu kuvvetli aktörünün yapılanmasında ve geliştirilmesinde dikkatli olunması gerekliliği ortadadır. Ekolojiye göre çeşit seçimi zeytinciliğin temel konularındandır. Bu nedenle çeşit özelliklerinin incelenmesi, geniş çaplı zeytin seleksiyonu ile zeytin ıslahı çalışmalarının artırılması gerekmektedir. Ülkemizde zeytin konusunda yapılan araştırmalar diğer zeytin üreticisi ülkelerle karşılaştırıldığında son derecede yetersizdir. Tüm dünyada zeytin ve zeytinyağına olan ilginin artması, ülkemizin sahip olduğu kaynakları değerlendirmesi bakımından önemli bir fırsat yaratmaktadır.

Bu araştırma, 2005-2006 yılları arasında Doğu Karadeniz bölgesine özgü Butko, Otur ve Sati zeytin çeşitlerinden elde edilen zeytinyağların yağ asitleri ve genel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Materyal ve Metot

Materyal

Çalışmada kullanılan Butko, Otur ve Sati zeytin çeşitlerine ait meyve örnekleri Doğu Karadeniz bölgesinin Artvin ili Yusufeli ilçesinden olgunlaşma zamanları dikkate alınarak 2005 ve 2006 yıllarında Kasım – Aralık ayları içinde alınmıştır. Zeytin örneklerinin alındığı ağaçlar 20 yaşın üzerinde olup tam verim çağında bulunan sağlıklı ağaçlardan seçilmiştir. Bahçelerde standart kültürel bakım koşulları yapılmasına karşın herhangi bir ilaçlama programı uygulanmamıştır. Çalışmada kullanılan zeytin çeşitleri o çeşitlere ait 5'er bahçeden toplanmıştır. Her bahçeden 500'er gram örnek toplanmış ve bu bahçeler çeşidi temsil edecek şekilde örneklemeler yapılmıştır. Elle toplanan meyveler yıkama, kırma, ezme ve santrifuj uygulamalarının ardından zeytinyağı elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan zeytin örneklerinin özellikleri aşağıda kısaca verilmiştir:

Butko: Artvin'de sofralık ve yağlık olarak kullanılan ve Yusufeli zeytini olarak da bilinen yöresel bir tiptir. Çeşidin hasat edildiği olgunluk indeksi 3,42 olarak belirlenmiştir.

Otur: Artvin'de yağlık olarak kullanılan ve Saçaklı Otur zeytini olarak da bilinen yöresel bir tiptir. İri taneli ve sivri uçlu bir özellik sergiler. Hem zeytinyağı hem de kahvaltılık amaçla yetiştirilir. Çeşidin hasat edildiği olgunluk indeksi 3,50 olarak belirlenmiştir.

Sati: Artvin'de sofralık olarak kullanılan yöresel bir tiptir. Çeşidin hasat edildiği olgunluk indeksi 3,10 olarak belirlenmiştir.

Bu çeşitlerin ayrıntılı pomolojik özellikleri Şeker ve ark., (2012) tarafından bildirilmiştir.

Metot

Araştırmada kullanılan çeşitlerin 2 yıllık verilerinin (2005 ve 2006) ortalamaları dikkate alınmış ve bu kapsamda iyot sayıları, peroksit sayıları (meq g O₂/kg), toplam fenol miktarları, UV absorpsanları (232 ve 270 nm), kırılma indisleri ve tokoferol miktarları (α , γ ve toplam tokoferol) belirlenmiştir. Bununla birlikte çeşitlerin yağ asidi bileşenleri de incelenmiştir.

Elde edilen zeytinyağlarında yağ asitleri bileşenleri ve tokoferol analizleri dışında kalan diğer tüm analizler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Elde edilen zeytinyağlarında aşağıda belirtilen kimyasal analizler yapılmıştır.

a) Serbest asitlik: Yağlarda serbest halde bulunan yağ asitlerinin (PFA) miktarlarını belirlemek amacıyla AOAC (1990)'a göre yapılmıştır.

b) İyot sayısı: Wijs metoduna göre belirlenmiştir (AOAC, 1990). 0,2 g örnek 15 ml CCl₄'de çözülmüştür. Üzerine 10 ml %5'lik Civa II Asetat ve 25 ml Wijs çözeltisi ilave edilerek örneğin ağzı kapatılmış ve karanlıkta 3 dakika bekletilmiştir. Üzerine daha sonra 1,990 g potasyum iyodür ve 100 ml saf su ilave edilmiş, 0,1 N Na₂S₂O₃ ile renk açık sarı oluncaya kadar titre edilmiştir. Üzerine 1-2 damla nişasta çözeltisi eklenerek 0,1 N Na₂S₂O₃ ile renk beyaz oluncaya kadar titre edilmiş ve harcanan Na₂S₂O₃ miktarı saptanmıştır.

c) Peroksit Analizi: Yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup, 1 kg yağda bulunan peroksit, oksijenin miliekivalan gram olarak miktardır (AOAC, 1990; Nas ve ark., 1992).

d) Toplam fenol miktarının tayini: Yağların toplam fenol içerikleri, genellikle kafeik asit cinsinden aktif oksijen varlığında indüksiyon hızının belirlenmesi esasına dayanan analiz yöntemleriyle belirlenmektedir. Zeytinyağının toplam fenol miktarını belirlemek amacıyla Gutfinger, (1981) tarafından uygulanan yöntem kullanılmıştır.

e) Ultraviyole'de (UV) Özgül Absorbans: Natürel zeytinyağının özgül absorbansı, spektrofotometre (Shimadzu UV-1205) ile 232 ve 274 nm dalga boylarında ölçülmüş ve 1 g/100 ml konsantrasyonundaki absorbansının hesaplanmasıyla elde edilmiştir (IOOC, 2001).

f) Kırılma İndisi: Örneklerin kırılma indisleri Nas ve ark., (2001)'na göre belirlenerek sonuçlar 20 °C için verilmiştir.

g) Tokoferol Analizleri: Zeytinyağı örneklerinde tokoferol analizleri Georg-August Üniversitesi Bitki Islahı Enstitüsü'nde (Göttingen-Almanya) gerçekleştirilmiştir. 30 mg zeytinyağı örneği üzerine 0.5 ml %0.001 lik β -tokoferol standardı içeren

izooktan çözeltisi eklenmiştir. Bunun üzerine tekrar 1.5 ml izooktan eklenerek birkaç saniye vorteks ile homojenize edilmiştir. Solüsyon 15 saat oda sıcaklığı ve karanlık koşullarda bekletildikten sonra 5000 g de santrifüjenmiş ve 0.45 µm filtreden geçirilen üst faz yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) tüplerine alınmıştır. 10µl lik solüsyon HPLC cihazına (Waters 510 Model, Millipore Co., Milford)) enjekte edilerek α-tokoferol, γ-tokoferol ve toplam tokoferol miktarları belirlenmiştir (Şeker ve ark., 2008).

h) Yağ Asitleri Bileşenlerinin Belirlenmesi: Zeytinyağı örneklerinde yağ asitleri bileşenlerinin saptanması Georg-August Üniversitesi Bitki Islahı Enstitüsü'nde (Göttingen-Almanya) gerçekleştirilmiştir. Analizlerin yapılmasında Anonim (1985) tarafından belirtilen yöntem kullanılmıştır. Çalışmada alev iyonlaşmalı detektör (FID) ünitesine sahip Gaz Kromatografisi cihazı (Perkin-Elmer 8420, San Jose, California, ABD). Analizde kapiler kolon (DB-5, 15 m x 0.25 mm x 0.1 mm) kullanılmış olup enjeksiyon bloğu 220 °C'de tutulmuş olup detektör sıcaklığı ise 250 °C olarak ayarlanmıştır. Cihaz 1/20 oranında "split" modda 50 mL/dk akış hızında çalışmıştır. Analizde 45 ml/dk basınçlı helyum gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmış olup hava 450 mL/dk ve hidrojen gazı ise 40 mL/dk basınçta tutulmuştur.

Zeytinyağı numuneleri laboratuvar koşullarında taze örneklerden elde edilmiştir. Bu esnada zeytinyağının kimyasal ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek sıcaklık, ışık, oksidasyon v.b. olayların gerçekleşmesine izin verilmemiştir. Zeytinyağı örneklerine ilişkin tüm analizler her iki araştırma döneminde de 3 yinelemeli olacak şekilde yapılmış ve 2 yıllık verilerin ortalamaları alınmıştır. Elde edilen veriler "Minitab 16" istatistik paket programıyla tek faktörlü veri analizine tabi tutularak TUKEY çoklu karşılaştırma testi yardımıyla %5 önemlilik düzeyinde (p<0,05) değerlendirilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Serbest Yağ Asitliği

Çalışma süresince değerlendirilen zeytinyağı örneklerinde serbest yağ asitliği değerlerinin 1,2-1,5 arasında değiştiği belirlenmiştir. Butko çeşidinin

serbest asitliği diğer çeşitlere oranla daha yüksek olduğu izlenmiştir (Çizelge 1). Serbest asitlik değerinin %2 nin altında bulunmuş olması her üç çeşide ait zeytinyağlarının natürel birinci zeytinyağı sınıfına girmesini sağlamıştır.

İyot Sayısı

Doğu Karadeniz yöresine özgü zeytin çeşitlerinin zeytinyağlarının iyot sayıları arasında istatistiksel bakımdan önemli farklılıklar bulunmaktadır (Çizelge 1). Çalışmada en yüksek iyot sayısı Otur (92,99) çeşidinde gözlenirken en düşük değerler ise Butko (78,98) ve Sati çeşitlerinde (78,58) saptanmıştır. İyot sayısı yağ moleküllerindeki çiftli veya üçlü bağ değerini ifade eden sayıdır. 100 gram yağın doyu- rulması için harcanan iyot miktarına iyot sayısı denir. Doymamış yağlar ikili veya üçlü bağlar ihtiva ederlerken doymuş yağlarda iyot değeri sıfırdır. Swern (1982) ve Nas ve ark. (1992)'e göre tüm zeytin çeşitleri açısından iyot sayıları 77-94 arasında belirlenmiştir. Bulunan değerler önceki çalışmaların sonuçları ile uyum içindedir.

Peroksit Sayısı

Çalışma sonucunda zeytin çeşitlerine ait peroksit sayıları arasında istatistiksel düzeyde önemli farklılıklar saptanmıştır (Çizelge 1). En yüksek peroksit sayısı Sati (15,15 meq g O₂/kg) çeşidinde belirlenmiş olmakla beraber, en düşük değer ise Otur (10,45 meq g O₂/kg) çeşidinde tespit edilmiştir. Özcan (1992)'ye göre natürel yağlar için en yüksek peroksit değeri 20 meq g O₂/kg olmalıdır. Tsimidou ve ark. (2005) zeytinyağlarında 7,3-18,1 meq g O₂/kg arasında peroksit değeri tespit etmişlerdir.

Peroksit sayısı, zeytinin yağa işlenme öncesi oksidasyonunun ve zeytinyağının muhafaza durumunun göstergesidir. Peroksitlerden daha sonra, acılaşıma ile kendini gösteren organoleptik kalitenin bozulmasından sorumlu karboksilik bileşikler meydana getirmektedir. Zeytinyağı işletmelerinde zeytinin uzun bir süre sağlıklı koşullarda bekletilmesi, büyük çuvallar içindeki kızışmalar, zeytinlerin değişik nedenlerle yaralanması peroksit değerini yükseltmektedir. Zeytinyağı işletmelerindeki peroksit değerleri arasındaki farklılık ise zeytinlerin yağa işlenme aşamasında sistemlerdeki; zeytin-

lerin temizlenmesi, kırılması, hamurun yoğrulması ve kullanılan farklı dekantasyon teknikleri gibi farklı işlem basamaklarından kaynaklanmaktadır. Çalışmada böyle bir durum söz konusu olmadığı ve yağ çıkarma işlemi laboratuvarda gerçekleştirildiğinden dolayı gözlenen farklılık çeşitlerden ve ekolojiden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Toplam Fenol Miktarı

Araştırma sonucunda çeşitler arasında toplam fenol miktarları yönünden istatistiksel anlamda önemli farklılıklar bulunmuş ve Butko (89 mg/kg) çeşidi en yüksek toplam fenol miktarını verdiği saptanırken Sati (79mg/kg) ve Otur (78 mg/kg) çeşitleri onu takip etmiştir (Çizelge 1).

Fenolik bileşikler sızma zeytinyağlarının polar bileşenlerinin bir kısmıdır ve zeytinyağlarının otooksidasyona dayanıklılığının kısmen yağlardaki bu bileşiklerden kaynaklandığına dair kanıtlar vardır. Yağların fenolik bileşimleri zeytin çeşidi, yetiştiği bölge, rakımı, olgunluk derecesi ve ekstraksiyon metodu gibi birçok faktöre göre değişmektedir. Garcia ve ark. (2003) na göre ticari sızma zeytinyağlarının toplam fenol içeriği ortalama 30-400 mg/kg'dır. Montedoro ve ark. (1992) İtalyan zeytinyağlarının toplam fenol içeriği için çok geniş bir aralık vermişler ve yağları toplam fenol içeriklerine göre düşük (50-200 ppm), orta (200-500 ppm), yüksek (500-1000 ppm) olmak üzere 3 sınıfa ayırmışlardır. Ayrıca Tiryaki ve Karaman (2004), Kaliteli bir yağ 200 mg/kg'ı aşan fenolik madde içeriğine sahip olması gerektiğini bildirmiştir.

Natürel zeytinyağı, antioksidan olarak etki eden ve depolama suresince oksidasyona karşı yağı koruyan fenolik bileşikler oldukça yüksek konsantrasyonda içeren tek bitkisel yağdır. Fenolik bileşikler zeytinyağının kendine özgü aroması ve tadı üzerine etkisi olan bileşiklerdendir. Zeytinyağının stabilite ve kalitesini arttırmaları (Angerson, 1999). Farklı yazarlara göre toplam fenollerin miktarı (50'den 1000 mg/kg'a kadar) büyük bir değişkenlik gösterir (Boskou, 1996). Bu değişim iklim ve çevresel faktörler, olgunluk derecesi, çeşit, işleme, yağın depolanması gibi birçok faktöre bağlıdır (Alessandri, 1997; Garcia, ve ark., 1999; Gutierrez ve ark., 1999).

UV Absorbans Değerleri (232 nm ve 270 nm)

Çeşitlere ait özgül (UV) absorbans değerleri (232 ve 270 nm) Çizelge 1'de belirtilmiştir. Buna göre en yüksek UV absorbans değeri (232 nm) Otur çeşidinde (1,899 nm) gözlenmiş onu Butko çeşidi (1,741 nm) takip etmiştir. En düşük değer ise Sati çeşidinde (1,278 nm) saptanmıştır.

270 nm UV özgül absorbans değerleri bakımından çeşitler arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık gözlenmemiş olup rakamsal olarak en fazla değer Sati (0,203 nm) çeşidinde en düşük değer ise Butko (0,112 nm) çeşidinde belirlenmiştir.

Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı Yönetmeliği'nde natürel zeytinyağlarının maksimum özgül absorbans değerleri 232 ve 270 nm'de sırasıyla 3,5 nm ve 0,25 nm olarak belirtilmiştir. Çalışmamızda 232 ve 270 nm ölçümleri ile elde edilen değerlerin TGK'de belirtilen değerlerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ranalli ve ark. (2001), İtalya'nın Pescara bölgesinde üretimi yapılan Cipressino, Cassanese ve Leccino zeytin çeşitlerinin K232 ve K270 değerlerini sırasıyla Cipressino için 1,40nm ile 0,10nm; Cassanese için 1,30nm ile 0,10nm; Leccino için 1,36nm ile 0.10nm olarak bulmuşlardır.

Kırılma İndisi Değerleri

Çeşitlerin kırılma indisleri arasındaki farklılığı belirlemek için yapılan istatistiksel değerlendirme sonucunda (p=0.05) düzeyinde önemli bir fark bulunmamıştır. Her yağın kendine özgü bir kırılma indisi bulunmaktadır.

Kırılma indisi yağların saflık derecelerinin belirlenmesinde kullanılan fiziksel bir özelliktir. Kırılma indisi ölçülerek özellikle taşış olarak isimlendirilen zeytinyağına başka bitkisel kaynaklardan yağ karıştırılıp karıştırılmadığı anlaşılabilir. Araştırmada zeytinyağı örnekleri laboratuvar koşullarında gerçekleştirildiğinden taşış söz konusu değildir. Ancak, taşış zeytinyağı ticaretinde önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle eğer bir çeşide ait zeytinyağının 20°C deki kırılma indisi bilinir ve bununla ilgili bir veritabanı oluşturulursa yağın saf olup olmadığı rahatlıkla anlaşılabilir. Ancak, kırılma indisi her çeşit için

sabit bir değer değildir, çünkü aynı çeşide ait zeytinyağının özellikleri başta ekolojik koşullar olmak üzere bir çok faktör nedeniyle değişebilmektedir. Nas ve ark. (1992)'e göre kırılma indisi 1,468-1,470 arasında gerçekleşmektedir. Gümüşkesen ve Yemişçioğlu (2004)'na göre 1,469-1,470 arasında değerlerdir. Özcan (1992)'ye göre 1,467-1,470 arasındadır. Araştırma sonucunda elde edilen bulgular literatürle uyusmaktadır.

Tokoferol Miktarları

Çizelge 2'de çalışmada ele alınan zeytin çeşitlerinin tokoferol bileşenleri ve içerikleri verilmiştir. Çeşitler arasında α -tokoferoller bakımından istatistiksel açıdan önemli farklılıklar olduğu belirlenmiş olmasına rağmen γ -tokoferollere rastlanmamıştır. Dolayısıyla toplam tokoferol miktarı (mg/kg), α -tokoferol miktarından oluşmaktadır. Toplam tokoferol miktarları dikkate alındığında en yüksek tokoferol seviyesi 98,54 mg/kg değeri ile Sati çeşidinde belirlenmiş, en düşük miktar ise 54,66 mg/kg değeri ile Butko çeşidinde saptanmıştır. Boskou (2000), zeytinyağlarında tokoferol konsantrasyonlarının 5 ile 300 mg/kg'a kadar değişebildiğini ayrıca yüksek kaliteli zeytinyağlarının tokoferol içeriğinin 100 mg/kg'ın üzerinde olması gerektiğini açıklamıştır. Şeker ve ark., (2008), Ayvalık çeşidinin hem α -tokoferol hemde toplam tokoferol içeriğini 99,50 mg/kg, Gemlik çeşidinin α -tokoferol içeriğini 108,25 mg/kg ve toplam tokoferol içeriğini ise 108,70 mg/kg olduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte aynı araştırmacı çalışmanın en yüksek α -tokoferol içeriğini Negral çeşidinde (194,75 mg/kg), en yüksek γ -tokoferol ve toplam tokoferol içeriğini ise Leccino çeşidinde (39,75 mg/kg ve 213,08 mg/kg) saptamıştır. Stark ve Madar (2002), zeytinyağlarında toplam tokoferolün %95'inin α -tokoferolden oluştuğunu belirtmiştir.

Ülkemizde yapılan bir çalışmada natürel zeytinyağlarının tokoferol miktarlarının 27,5 mg/kg ile 130 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Farklılığın nedenleri olarak çeşit, ekolojik koşullar, zeytinyağı işleme teknolojileri olarak sıralanmıştır (Nergiz, 1993). Ayrıca tokoferoller çok hassas organik bileşikler olup içeriği çevre faktörleri etki-

sindedir. Çeşitli çalışmalarda Genotip X Çevre interaksiyonunun varyasyonu etkilediği gözlemlenmiştir (Marquard 1976, Abidi ve ark. 1999, Dolde ve ark. 1999).

Yağ Asitleri Bileşenleri

Çalışmada kullanılan çeşitlere ait miristik asit değerleri Çizelge 3'te belirtilmiş ve çeşitler arasında yapılan istatistiksel değerlendirme sonucunda ($p=0.05$) düzeyinde önemli bir fark bulunmamıştır.

Miristik asit zeytinyağında bulunan doymuş yağ asitlerinden en az olanıdır. Miristik asit için UZZK tarafından ise % 0.05 den küçük veya eşit sınırlaması getirilmiştir (Vossen, 2007). Tarafımızdan yapılan çalışmada çeşitler arasında miristik asit değerlerinin uluslararası standartlara uygun olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3). Dıraman ve ark. (2009), Ege bölgesinin farklı yörelerinden temin ettiği Ayvalık çeşidine ait erken hasat yağ örneklerinin yağ asitleri bileşenlerini incelemiş ve miristik asit bileşenlerinin %0,03 ile %0,01 arasında değiştiğini belirlemişlerdir.

Palmitik asitin (C16:0) UZZK tarafından %7.5 ile %20 arasında olması gerektiği belirtilmiştir (Vossen, 2007). Çalışma sonucunda palmitik asit değerleri bakımından çeşitler arasında istatistiksel anlamda önemli farklılıklar bulunmuş ve en yüksek oranlar %9,32 ile Sati ve %9,25 ile Otur çeşitlerinde olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2). Butko çeşidi ise %7,97 ile en düşük oranı sergilemiştir. Çeşitlerin palmitik asit oranlarını Oktar ve Çolakoğlu (1989) %11.36-13.58, Fontanazza ve ark. (1993) %11.06-13.43, Pandolfi ve ark. (1993) %8.83-12-36, Tous ve Romero (1993) %9.7-14.9 ve Ağar ve ark. (1995) %10.39-16.69 değerleri arasında saptamışlardır. Dıraman ve ark. (2009), Ayvalık çeşidinin erken hasat yağ örneklerinin palmitik asit oranlarını farklı lokasyonlarda %17,77 ile %8,94 arasında değiştiğini bildirmiştir. Gündoğdu ve Şeker (2012), 8 yabancı çeşidin olgunlaşma düzeyine göre yağ asidi bileşenlerinin değişimlerini incelemiş ve olgunluğun en ileri aşaması olan Kasım ayında en yüksek palmitik asit oranını %16,56 ile Manzanilla de Carmona çeşidinde en düşük oranı ise %13,39 ile Gordales çeşidinde olduğunu saptamışlardır.

Çizelge 1. Butko, Otur ve Sati zeytin çeşitlerinin zeytinyağlarının kimyasal bileşimi

ÇEŞİTLER	Serbest asitlik (%)	İyot sayısı	Peroksit sayısı (meq g O ₂ /kg)	Toplam Fenol Miktarı (mg/kg)	UV Absorbans (232 nm)	UV Absorbans (270 nm)	Kırılma İndisi
Butko	1,2 ± 0,05 b	78,98 ± 0,39 b	11,46 ± 1,06 ab	89 ± 2,31 a	1,741 ± 0,062 a	0,112 ± 0,092	1,4687 ± 0,0001
Otur	1,5 ± 0,02 a	92,99 ± 0,75 a	10,45 ± 0,71 b	78 ± 2,03 b	1,899 ± 0,122 a	0,183 ± 0,068	1,4687 ± 0,0002
Sati	1,2 ± 0,04 b	78,53 ± 0,31 b	15,15 ± 1,36 a	79 ± 2,52 b	1,278 ± 0,053 b	0,203 ± 0,024	1,4686 ± 0,0001

Aynı sütunda ayrı harflerle gösterilen ortalamalar birbirinden önemli düzeyde farklıdır. (p<0.05)

Çizelge 2. Doğu Karadeniz Bölgesi zeytin çeşitlerinin tokoferol bileşimi

ÇEŞİTLER	α-tokoferol mg / kg	γ-tokoferol mg / kg	Toplam tokoferol mg / kg
Butko	54,66 ± 4,75 c	0,00	54,66 ± 4,75 c
Otur	88,45 ± 6,54 b	0,00	88,45 ± 6,54 b
Sati	98,54 ± 2,56 a	0,00	98,54 ± 2,56 a

Aynı sütunda ayrı harflerle gösterilen ortalamalar birbirinden önemli düzeyde farklıdır. (p<0.05)

Çizelge 3. Doğu Karadeniz Bölgesi zeytin çeşitlerinde belirlenen yağ asitleri bileşimi

ÇEŞİTLER	Mirislik Asit C14:0	Palmitik Asit C16:0	Palmitoleik Asit C16:1	Stearik Asit C18:0	Oleik Asit C18:1	Linoleik Asit C18:2	Linolenik Asit C18:3	Araşidlik Asit C20:0	Behenik Asit C22:0
Butko	0,054 ± 0,00252	7,97 ± 0,460 b	0,77 ± 0,015	2,63 ± 0,12 a	74,92 ± 0,57 b	9,02 ± 0,27	0,24 ± 0,015	0,45 ± 0,030 a	0,09 ± 0,006 a
Otur	0,042 ± 0,00252	9,25 ± 0,145 a	0,80 ± 0,040	2,27 ± 0,13 b	76,10 ± 0,20 a	9,42 ± 0,15	0,26 ± 0,045	0,42 ± 0,006 a	0,06 ± 0,007 b
Sati	0,041 ± 0,02400	9,32 ± 0,075 a	0,82 ± 0,006	2,25 ± 0,10 b	75,30 ± 0,22 ab	9,37 ± 0,19	0,24 ± 0,049	0,31 ± 0,055 b	0,09 ± 0,005 a

Aynı sütunda ayrı harflerle gösterilen ortalamalar birbirinden önemli düzeyde farklıdır. (p<0.05)

Karadeniz bölgesinin yöresel zeytin tipleri olan Butko, Sati ve Otur'un bir doymuş yağ asidi olan palmitik asit bakımından bu kadar düşük düzeyde sahip olması, ekolojik koşulların yağın bileşimine etkisini göstermektedir. Fontanazza (1988) ile Oktar ve Çolakoğlu (1989), sıcaklığın palmitik asit (doymuş yağ asidi) oranını artırdığını ifade etmişlerdir. Dıraman ve ark. (2009) yağ karakterizasyonunun orjin ve coğrafi olarak tanımlanmasının önemini vurgulamıştır.

Palmitoleik asit (C16:1) kapsamında çeşitler arasında istatistiksel anlamda farklılık önemli düzeyde olmamıştır (Çizelge 2). Bununla birlikte çeşitlerden elde edilen yağların palmitoleik asit oranları da UZZK tarafından belirtilen %0,3 ile %3,5 oranlarının arasında olduğu tespit edilmiştir (Vossen, 2007). Çeşitlerin palmitoleik asit oranlarını Oktar ve Çolakoğlu (1989) %1.63-2.73, Fontanazza ve ark. (1993) %0,31-1.21 ve Ağar ve ark. (1995) %0.45-2.10 değerleri arasında saptamışlardır. Toplu (2000), palmitoleik asit oranlarını en yüksek Gemlik (%1.52), en düşük Kargaburnu (%0.65) olarak belirlemiştir. Dıraman ve ark. (2009), Ayvalık çeşidinin erken hasat yağ örneklerinin palmitoleik asit oranlarını farklı lokasyonlarda %1,52 ile %0,61 arasında değişebildiğini belirtmiştir. Gündoğdu ve Şeker (2012), çalışmasında Kasım ayında en yüksek palmitoleik asit oranını %2,14 ile Verdial çeşidinde olduğunu bununla birlikte en düşük oranın ise %1,04 ile Negral çeşidinde olduğunu saptamıştır.

Çalışma sonunda stearik asit (C18:0) bakımından karşılaştırılan çeşitler arasında istatistiksel anlamda önemli farklılıklar bulunmuştur (Çizelge 3). Bu bağlamda Butko (%2,63) çeşidinde en yüksek stearik asit oranı gözlenirken Otur (%2,27) ve Sati (%2,25) çeşitleri istatistiksel anlamda aynı gruplarda yer alıp en düşük oranları göstermiştir. Çeşitlerin stearik asit oranlarını Oktar ve Çolakoğlu (1989) %0,98-3,07, Fontanazza ve ark. (1993) %1,08-1,97, Pandolfi ve ark. (1993) %1,04-2,82 ve Ağar ve ark. (1995) %1,85-4,35 değerleri arasında saptamışlardır. Toplu (2000), stearik asit oranını en yüksek Gemlik (%2,68), en düşük Kargaburnu (%2,09) çeşitlerinde belirlemiştir. Dıraman ve ark. (2009), Ayvalık çeşidinin erken hasat yağ örneklerinin stea-

rik asit oranlarının farklı bölgelerde %3,54 ile %2,28 arasında değiştiğini belirlemiştir. Gündoğdu ve Şeker (2012), Kasım ayında stearik asit oranını Manzanilla de Carmona çeşidinde %3,15 ile en yüksek seviyede olduğunu belirtmiştir. Bununla beraber Hojiblanca çeşidinin ise %1,35 ile en düşük düzeyde olduğunu tespit etmiştir.

Araştırma sonucunda çeşitlere ait oleik asit (C18:1) oranları arasındaki farklılık istatistiksel anlamda ($p<0.05$) düzeyinde önemli bulunmuştur (Çizelge 3). En yüksek oleik asit oranı Otur (%76,10) çeşidinde, en düşük oran ise Butko (%74,92) çeşidinde saptanmıştır. çalışmada kullanılan zeytinlere ait oleik asit oranları UZZK tarafından belirlenen %55 ile %83 arasında olan standartlara uygun olduğu gözlenmiştir. 1981 yılında Zeytincilik Araştırma Enstitüsü'nde bildirilen bir çalışmada ülkemiz zeytinyağlarının %65,2 - %78 arasında oleik asit içeriğine sahip oldukları belirlenmiştir. (Anonim, 1981). Çeşitlerin oleik asit oranlarını Oktar ve Çolakoğlu (1989) %70,46-73,40, Fontanazza ve ark. (1993) %71,47-80,57, Pandolfi ve ark. (1993) %73,48-82,10, Tous ve Romero (1993) %69,80-79,50 ve Ağar ve ark. (1995) %53,96-71,33 değerleri arasında belirlemişlerdir. Hatay'da yapılan bir diğer çalışmada da en yüksek oleik asit Kargaburnu (%74,51) ve Savrani (%74,20), en düşük ise Gemlik (%70,61) çeşidinde bulunduğu bildirilmiştir (Toplu, 2000). Dıraman ve ark. (2009), Ayvalık çeşidinin erken hasat yağ örneklerinin oleik asit oranlarını Ege bölgesinin farklı lokasyonlarında %74,68 ile %61,44 arasında değiştiğini belirtmiştir. Gündoğdu ve Şeker (2012), çalışmasında Kasım ayında en yüksek oleik asit oranını %76,39 ile Negral çeşidinde olduğunu bununla birlikte en düşük oranın ise %61,40 ile Manzanilla de dos Hermandes çeşidinde olduğunu saptamıştır.

Çalışma sonunda çeşitlere ait linoleik asit (C18:2) oranları arasında istatistiksel anlamda önemli düzeyde farklılık bulunmamıştır (Çizelge 3). Bu çeşitlere ait linoleik asit oranlarının %9,02 ile %9,42 arasında değiştiği gözlenmiştir. Zeytinyağının özellikleri üzerine çok önemli etkileri olan bu asidin miktarı toplam yağ asitleri içinde UZZK standartlarına göre %3,5 – 21 arasındadır (Vossen, 2007). Çeşitlerin linoleik asit oranlarını Oktar ve

Çolakoglu (1989) %8,55-11,57, Fontannazza ve ark. (1993) %4,70-10,32, Pandolfi ve ark. (1993) %3,78-8,54, Tous ve Romero (1993) %3,6-12,5 ve Ağar ve ark. (1995) %8,16-21,96 değerleri arasında saptamışlardır. Dıraman ve ark. (2009), Ayvalık çeşidinin erken hasat yağ örneklerinin linoleik asit oranlarının farklı bölgelerde %15,14 ile %7,40 arasında değiştiğini belirlemiştir. Gündoğdu ve Şeker (2012), Kasım ayında linoleik asit oranını Manzanilla de dos Hermandes çeşidinde %15,41 ile en yüksek seviyede olduğunu belirtmiştir. Bununla beraber Negral çeşidinin ise %4,32 ile en düşük düzeyde olduğu tespit edilmiştir.

Linolenik asitler (C18:3) bakımından çeşitler arasında istatistiksel anlamda ($p < 0.05$) düzeyinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir (Çizelge 3). Bu çeşitlere ait linolenik asit oranlarının %0,24 ile %0,26 arasında değiştiği saptanmıştır. Zeytinyağının özellikleri üzerine çok önemli etkileri olan bu asidin miktarı toplam yağ asitleri içerisinde UZZK'da % 1'den küçük veya eşit olması gerektiği bildirilmiştir (Vossen, 2007). Bazı zeytin çeşitlerinin linolenik asit oranlarını Fontannazza ve ark. (1993) %0,52-1,97 ve Ağar ve ark. (1995) %0,78-2,27 değerleri arasında saptamışlardır. Toplu (2000) en yüksek linolenik asit oranını Halhalı çeşidinde (%0,83), en düşük ise Gemlik çeşidinde (%0,66) bulmuştur. Dıraman ve ark. (2009), Ayvalık çeşidinin erken hasat yağ örneklerinin linolenik asit oranlarını Ege bölgesinin farklı lokasyonlarında %0,41 ile %0,64 arasında değiştiğini belirtmiştir. Gündoğdu ve Şeker (2012), çalışmasında Kasım ayında en yüksek linolenik asit oranını %1,00 ile Hojiblanca çeşidinde olduğunu bununla birlikte en düşük oranın ise %0,57 ile Manzanilla de dos Hermandes çeşidinde bulunduğunu bildirmiştir.

Araştırma sonucunda araşidik asit (C20:0) bakımından çeşitler arasında istatistiksel anlamda önemli düzeyde farklılık gözlenmiş ve en yüksek araşidik asit oranına Butko (%0,45) çeşidi sahipken onu Otur (%0,42) çeşidi takip etmekte olduğu gözlenmiştir. Sati çeşidinin ise %0,31 ile en düşük orana sahip olduğu saptanmıştır (Çizelge 3). Araşidik asit için UZZK'da %0,6'dan küçük veya eşit olması gerektiği bildirilmiştir (Vossen, 2007).

Bu sınır değerleri ile karşılaştırıldığında çalışmada kullanılan çeşitlerin standartlara uygun bir araşidik asit seviyesine sahip oldukları değerlendirilmiştir. Dıraman ve ark. (2009), Ege bölgesinin farklı lokasyonlarında elde ettiği Ayvalık çeşidinin erken hasat yağ örneklerinin araşidik asit oranlarını %0,57 ile %0,37 arasında değişebildiğini belirtmiştir. Gündoğdu ve Şeker (2012), çalışmasında Kasım ayında en yüksek araşidik asit oranını %1,21 ile Gordales çeşidinde olduğunu bununla birlikte en düşük oranın ise %0,70 ile Manzanilla de Carmona çeşidinde olduğunu tespit etmiştir.

Çalışma kapsamında incelenen çeşitlere ait behenik asit (C22:0) oranları istatistiksel anlamda önemli düzeyde bulunmuş ve Çizelge 3'te belirtilmiştir. Butko ve Sati çeşitlerinde (%0,09) en yüksek oran gözlenirken Otur çeşidinde (%0,06) en düşük behenik asit oranı saptanmıştır. Dıraman ve ark. (2009), Ayvalık çeşidinin erken hasat yağ örneklerinin behenik asit oranlarının farklı bölgelerde %0,80 ile %0,09 arasında değiştiğini bildirmiştir.

Sonuç ve Öneriler

Araştırma sonucunda Doğu Karadeniz yöresine özgü Butko, Otur ve Sati çeşitlerinin birbirlerine benzer olmalarına rağmen özellikle iyot sayısı, peroksit sayısı, toplam fenol miktarı, UV absorbans (232 nm), α -tokoferol ve toplam tokoferol miktarları bakımından çeşitler arasında farklılıklar gözlenmiştir.

Otur çeşidinin iyot sayısının Butko ve Sati çeşitlerinden fazla olması, bu çeşidin daha fazla doymamış yağ asidi ihtiva ettiğini belirtir. Gerçekten de yağ asidi bileşenleri incelendiğinde zeytinyağının en önemli doymamış yağ asitleri olan oleik ve linoleik asit oranlarının Otur çeşidinde diğer iki çeşide nazaran daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Peroksit sayısının düşük olması zeytinyağının kalitesi açısından önem taşımaktadır. Zeytinyağının oksidasyon gücünü belirten peroksit sayısı bakımından ise sofralık olarak kullanılan Sati çeşidinin daha fazla olması buna karşılık Otur ve Butko çeşitlerinin daha düşük peroksit sayılarına sahip olması bu çeşitlerin yağlık olarak da kullanılmalılarının uygun olacağı kanaatini doğurmaktadır.

Fenolik bileşikler; natürel zeytinyağına antioksidan olarak etki eder ve depolama süresince oksidasyona karşı yağ korur. Doğu Karadeniz yöresinden alınan çeşitlerde önceki çalışmalardan daha düşük çıkması, Karadeniz yöresi zeytinlerinden elde edilen zeytinyağının kendine has burukluk, nefaset ve aromatik yapının bulunamayacağı açıkça görülmüştür. Özellikle Sati ve Otur genotiplerinin aromatik yapısının düşük gerçekleşmesinin en önemli nedeni fenolik bileşik miktarlarının düşük olmasıdır.

Zeytinyağlarında yağın oksidasyon seviyesini gösteren özgül (UV) absorbansları bakımından çalışmada kullanılan çeşitlerin yağları laboratuvar koşulları altında elde edildiği için hepsi "Natürel Sızma" kalitesi değerlerindedir. Ancak bu koşul altında dahi en düşük UV absorbansı değeri Butko çeşidinde gözlenmiştir.

Doğu Karadeniz bölgesi çeşitlerinden Butko çeşidinin tokoferol düzeyleri irdelendiğinde literatürdekilerden oldukça düşük olduğu gözlenmektedir. Ancak özellikle Sati çeşidi literatürde belirtilen Ayvalık çeşidinin tokoferol miktarına yakın düzeyde olduğu gözlenmiş ve yağ kalitesi bakımından dikkati çekmiştir.

Doğu Karadeniz yöresine has zeytin çeşitleri olan Butko, Otur ve Sati çeşitlerinin yağ asitleri bileşenlerinin oranları birbirlerine yakın görülse de zeytinyağının en önemli doymamış yağ asitleri olan oleik ve linoleik asit oranlarının sofralık maksatlı kullanılan Otur çeşidinde diğer iki çeşide nazaran daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Araştırma kapsamında elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde Doğu Karadeniz bölgesi yerel zeytin çeşitlerinin Kuzey Ege gibi 3-4 yılda bir kış donları etkisi altında kalan geçit bölgelerde performansının incelenmesi gerektiği söylenebilir. Ayrıca bu çeşitler yetiştikleri yörede daha çok sofralık amaçlı kullanılmaktadır. Ancak Sati çeşidinin yağ kalitesi tokoferol zenginliği bakımından diğer iki çeşitten ayrılmalıdır. Bu yerel çeşitler hakkında daha kapsamlı seleksiyon çalışmaları yapılarak hem soğuklara dayanıklılık özellikleri incelenmeli hem de yağ kalitelerini arttırmaya yönelik ıslah ve teknolojik çalışmalara ağırlık verilmelidir. Bununla birlikte Doğu Karadeniz bölgesi zeytin çeşitlerinin yağ randımanı ve kalitelerinin literatürlerdeki standart yağlık çeşitlere kıyasla çok daha düşük olduğu dikkat çekmektedir. Ancak, zeytinyağı kalite özelliklerinin genetik, agronomik ve çevresel faktörlerin yanı sıra zeytinin kalitesi ve fizyolojik koşullarının da etkisi altında olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Genetik kaynakların korunması, değerlendirilmesi ve ıslah çalışmalarında bilinçli bir şekilde kullanılması artık gelişmiş ülkelerin ortak stratejisidir. Ancak, ülkemizde ise zeytincilikte olduğu gibi çok ciddi anlamda genetik erozyon söz konusudur. Bu açıdan bakıldığında ülkemizin sahip olduğu zengin genetik çeşitlilik üzerinde araştırmalar yapılmalı ve bu kaynakların korunması sağlanmalıdır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından TOVAG-3358 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Abidi S. L., List G.R., Rennick K.A., 1999. Effect of Genetic Modification on The Distribution of Minor Constituents in Canola Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76:463-467.
- Ağar İ. T., Garcia J. M., Zahran A., Kafkas S., Kaşka N., 1995. Adana Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Bazı Zeytin (*Olea europaea* L.) Çeşitlerinin Yağ Asitleri Karakteristikleri. Türkiye II. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, 3-6 Ekim, Adana. 1: 741-745.
- Alessandri, S., 1997. Techniques Agronomiques et Caracteristiques de l'Huile d'Olive. in *Encyclopedic Mondiale de l'Olivier* (pp.195-217). Conseil Oleicole Internationale, Madrid (Espagne).
- Angerson, C., 1999. Olive Harvesting and Storage. *Oleagineux Corps gras Lipides*. 6. 80-83.
- Anonim, 1981. Zeytinyağlarının Bileşenleri ve Özellikleri. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Yayınları No: 34, Bornova-İzmir.

- Anonim, 1985. Hayvansal ve Bitkisel Katı ve Sıvı Yağlar-Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Gaz-Sıvı Kromatografisiyle Analizi. Türk Standartları Enstitüsü Yayınları, 4664, Ankara, 9 s.
- AOAC, 1990. Official Methods of Analysis, 15th ed. Association of Analytical Chemists, Washington, DC., USA.
- Bailey, A.E., 1951. Industrial Oil and Fat Products. Second Completely Revised and Augmented Edition, New York, 967s.
- Bayrak A., Kıralan M., 2008. Sızma Zeytinyağı ve Kalite Faktörleri. Hasat Yayıncılık, İstanbul, 2008. syf: 5.
- Boskou D., 1996. History and Characteristics of the Olive Tree. (D. BOSKOU, editör) Olive Oil. Chemistry And Technology. AOCS Press, Champaign, Illinois. 1-6.
- Boskou, D., 2000. Mediterranean Diets. (A.P. SIMPOPOULOS, F. VISIOLI, editörler). Olive Oil. World Review of Nutrition and Diet. Basel: Karger. (87) 56-77.
- Dıraman H., Özdemir D., Hışıl Y., 2009. Ayvalık Zeytin Çeşidinden Üretilen Erken Hasat Natürel Zeytinyağlarının Yağ Asitleri Bileşenlerine Göre Kemometrik Karakterizasyonu, Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt: 4, No: 3, 2009 (1-11)
- Dolde D., Vlahakis C., Hazebroek J., 1999. Tocopherols in Breeding Lines and Effects of Planting Location, Fatty Acid Composition and Temperature During Development. J. Am. Oil Chem. Soc. 76:349-355.
- Fontanazza G., 1988. Growing for Better Quality Oil. Olivae, 24: 31-39.
- Fontanazza, G., Patumi, M., Sounas, M., Serraiocco, A., 1993. Influence of Cultivars on the Composition and Quality of Olive Oil. Proceedings of the The Second International Symposium on Olive Growing, 06-10 September 1993, Jerusalem-Israel, 358-361.
- Garcia, J.M., Seller, S., Perez-Camino, M. C., 1999. Influence of Fruit Ripening on Olive Oil Quality. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 3516-3520.
- Garcia, A., Brenes, M., Gaicia, P., Romero, C., Garrido, A. 2003. Phenolic Content of Commercial Olive Oils. Eur. Food Res. Technol. 216:520-525.
- Gutfinger, T., 1981. Polyphenols in Olive Oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 58: 966-968.
- Gutierrez F., Jimenez B., Ruiz 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. J. Agric. Food Chem. 1999, 47, 121-127
- Güler, Z., Gürsoy-Balcı, A. C., Üstünel, M.A ve Taş, E., 2006. Hatay Bölgesinde Üretilen Natürel Zeytinyağlarının Kalite Kriterleri. Akademik Gıda. Sayı 24: 18-21.
- Gümüşkesen A., Yemişçiöğlü F., 2004, Bitkisel Yağ Teknolojisi, Asya Tıp Yayıncılık, İzmir
- Gündoğdu M.A., Şeker M., 2012. Bazı Yabancı Kökenli Zeytin Çeşitlerinden Elde Edilen Zeytinyağlarının Yağ Asidi Bileşiminin Olgunlaşma Süresince Değişimi, Zeytin Bilimi Dergisi Cilt: 3, No: 1, 2012 (19-28).
- IOOC, 2001. COI/T.20/Doc.No.19/2001. Int Olive Oil Council, Madrid.
- Lavee, S., Wodner, M., 1991. Factors affecting the nature of oil accumulation in fruit of olive (*Olea europaea* L.) cultivars. J. Hortic. Sci., 66 (5): 583-591
- Marquard R., 1976. Der Einfluss von Sorte und Standort Sowie Einzelner Definierter Klimafaktoren auf Tocopherolgehalt im Rapsöl. Fette Seifen Anstrichmittel. 78:341-346
- Montedoro, G., Servili, M., Baldioli, M., Miniati, E. 1992. Simple and Hydrolyzable Phenolic Compounds in Virgin Olive Oil. 1. Their Extraction, Separation, and Quantitative and Semiquantitative Evaluation by HPLC. J. Agric. Food Chem.; 40(9):1571 – 1576.
- Nas, S., Gökalp, H. Y., Ünsal, M., 1992. Bitkisel Yağ Teknolojisi. Atatürk Üniversitesi Yayınları, No: 723, Erzurum.
- Nas, S., Gökalp, H.Y., Ve Ünsal, M. 2001. Bitkisel Yag Teknolojisi. 3. Baskı, Pamukkale Üniversitesi Ders Kitapları No:005, Denizli.
- Nergiz, C., 1993. Rafinasyon İşlemlerinin Natürel Zeytinyağında Fenolik Bileşikler ile Tokoferol Miktarına Olan Etkisi, E. Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi, Gıda Mühendisliği Yayınları 11. 1. 37 -46.
- Nergiz C. ve Engez, Y., 2000. Compositional Variation of Olive Fruit During Ripening. Food Chemistry, 69: 55-59.
- O'brien, R.D., 1998. Fats and Oils, Formulating and Processing For Applications. Lanchester, Pennsylvania, 17604 U.S.A., 677s.

- Oktar, A ve Çolakoğlu, A., 1989. Agronomik Faktörlerin Zeytinyağının Kalitesi Üzerine Etkileri. I. Uluslararası Gıda Sempozyumu, Bursa. 477-485.
- Özcan M. 1992. Zeytinyağı: üretim kompozisyon. Y.L. semineri. S.Ü. F.B.E., 21 s. (Yayınlanmamış).
- Pandolfi S., Tombesi A., Pilli M., Preziosi P., 1993. Fruit Characteristics of Olive Cultivars of Different Origin Grown in Umbria. II. International Symposium on Olive Growing, Jerusalem-Israel. 356: 362-366.
- Ranalli, A., Malfatti, A., Cabras, P., 2001. Composition and Quality of Pressed Virgin Olive Oils Extracted With a New Enzyme Processing Aid. Journ. of Food Sci. of Sens. and Nutritive Qualities of Food, Vol. 66, No- 2, S: 592-603.
- Ranalli, A., Malfatti, A., Lucera, L., Contento, S., Sotiriou, E., 2005. Effects of Processing Techniques on The Natural Colorings and The Other Functional Constituents in Virgin Olive Oil. Food Research International, 38: 873-878s.
- Salvador, M.D., Araidra, F., Gomez-Alonso, S., Fregapane, G., 2003. Influence of Extraction System, Production Year and Area on Cornicabra Virgin Olive Oil: A Study of Five Crop Seasons. Food Chemistry 80, 359-366.
- Stark, A.H., Madar, Z., 2002. Olive Oil as a Functional Food: Epidemiology and Nutritional Approaches. Nutr. Rev. 60:170-176.
- Swern, D., 1982. Bailey's Industrial Oil and Fats Products, Vol I, John Wiley & Sons, Toronto.
- Şeker, M., Gül M., İpek M., Kaleci N., 2007. Bazı Yerli ve Yabancı Zeytin Çeşitlerinin Tokoferol ve Fitosterol Bileşenlerinin Karşılaştırılması, V. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, 04-07 Eylül 2007, Erzurum. 2007.
- Şeker, M., Gül M., İpek M., Toplu C., Kaleci N., 2008. Screening and comparing tocopherols in the rapeseed (*Brassica napus* L.) and olive (*Olea europaea* L.) varieties using high-performance liquid chromatography. Int. J. Food Sci. and Nut. 59(6): 483-490.
- Şeker, M., Gündoğdu M.A., Gül, M. K., Kaleci, N., 2012. Doğu Karadeniz Bölgesi Bazı Yerli Zeytin Çeşitlerinin Pomolojik Özellikleri. Zeytin Bilimi Dergisi 3(2):91-98.
- Tiryaki, G. Y. ve Karaman, H. T., 2004. Erken Hasadın Zeytinyağı Kalitesi Üzerine Etkileri 8. Ulusal Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs 2004, Bursa
- Toplu, C., 2000. Hatay İli Değişik Üretim Merkezlerindeki Zeytinliklerin Verimlilik Durumları, Fenolojik, Morfolojik ve Pomolojik Özellikleri ile Beslenme Durumları Üzerinde Araştırmalar. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Torres, M.M., Maestri, D.M., 2006. The Effects of Genotype and Extraction Methods on Chemical Composition of Virgin Olive Oils From Traslasierra Valley (Cordoba, Argentina), Food Chem. 96: 507-511s.
- Tous, J., Romero, A., 1993. Cultivar and Location Effects on Olive Oil Quality in Catalonia, Spain. II. International Symposium on Olive Growing, Jerusalem-Israel. 356: 323-326
- Tsimidou M. Z., Georgiou A., Koidis A., Boskou D., 2005. Loss of stability of "veiled" (cloudy) virgin olive oils in storage. 93(3): 377-383.
- Türker, İ. 1975. Asit Fermentasyonları (Sirke, Turşu, Sofralık Zeytin ve Boza Teknolojileri). A.Ü. Zir. Fak. Yayınları, 577, Ders Kitabı: 194, s. 125-171.
- Tressler, D.K., Woodroof J. G., 1976. Food Products Formullary, The Avi Publishing Comp. Inc., Westport, Connecticut, 276 p.
- Woodroof, J. G., Luh, B. S.. 1975. Commercial Fruit Processing. The Avi Publishing Comp., Inc., Westport, Connecticut, 710 p.
- Vossen, P., 2007. International Olive Council (IOC) and California Trade Standards for Olive Oil page:11. (<http://cesonoma.ucanr.edu/files/27262.pdf>), Erişim Tarihi: 28.04.2012

İLETİŞİM

Dr. Murat ŞEKER
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Çanakkale
e-mail: mseker@comu.edu.tr

Avrupa Birliği'nde Zeytinyağı Üretiminde Uzmanlaşmış Çiftlikler ile Türkiye'de Sofralık ve Yağlık Zeytin Üreten Çiftliklerin Bazı Ekonomik Göstergeler Dikkate Alınarak Karşılaştırılması

Comparison of the Farms Specialized in Olive Oil Production in the European Union and the Farms Produced Table Olive and Olives for Oil in Turkey Considering of Certain Economic Indicators

Ferit ÇOBANOĞLU, Renan TUNALIOĞLU

Adnan Menderes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Aydın, Türkiye

Geliş tarihi: 29.03.2013

Kabul tarihi: 27.05.2013

Özet

Sofralık zeytin, yağlık zeytin ve zeytinyağı üreten çiftliklerin sahip olduğu ekonomik karakteristiklerin ortaya konmasının, üretimin verimli, karlı ve dolayısıyla sürdürülebilir olarak yapılabilmesi için bir zorunluluk olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada, Avrupa Birliğinde (AB) zeytinyağı üretiminde uzmanlaşmış çiftlikler ile Türkiye'de sofralık ve yağlık zeytin üreten çiftliklerin bazı ekonomik göstergeler dikkate alınarak karşılaştırılması amaçlanmıştır. AB'ndeki çiftliklerin analizi için 2000-2010 dönemi verileri esas alınarak yapılmış çalışmalardan yararlanılırken, Türkiye için sofralık ve yağlık zeytin üreten çiftlikler dikkate alınarak yapılmış çalışmalardan yararlanılmıştır. Söz konusu analiz, esas olarak derin ve ayrıntılı bir literatür taramasına dayalı olarak gerçekleştirilmiş olup, üretim maliyetleri, marjlar ve gelir göstergeleri üzerinde yoğunlaşmıştır. AB'de faaliyet gösteren çiftlikler, ürettikleri ürünün tipine göre sınıflandırılmıştır. Bunlar: yağlık zeytin, zeytinyağı ya da her ikisinin karışımıdır. Türkiye'de faaliyet gösteren çiftlikler için ise hem sofralık hem de yağlık zeytin üreten işletmeler için yapılmış olan çalışmalar esas alınmıştır. Genel olarak işçilik maliyetlerinin, toplam üretim maliyetleri içerisinde en önemli bölümü oluşturduğu tespit edilmiştir. Analiz edilen dönem için, İtalyan zeytinyağı üreticilerinin en başarılı oldukları belirlenmiştir. Bunu sağlayan en önemli sebeplerin ise; ton başına düşen yüksek fiyat artışları ve toplam maliyetlerdeki sınırlı artışların olduğu tespit edilmiştir. Çiftlik başına elde edilen yüksek gelir; yüksek miktarda zeytin üretimi, toplam işgücünde, aile işgücünün düşük payı, daha yüksek doğrudan ödemeler ve yüksek işgücü verimliliği ile önemli bir ilişkisinin olduğu ortaya konmuştur. Düşük gelirin ise; zıt olarak, küçük işletme büyüklüğü, daha düşük doğrudan ödemeler ve düşük işgücü verimliliği ile bağlantısının olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Zeytinyağı, Sofralık Zeytin, Ekonomik Göstergeler, Türkiye, Avrupa Birliği

Abstract

It is thought that presentation of economic characteristics of the farms produced table olive, olives for oil and olive oil is an obligation to be provided for more productive, profitable and sustainable production. In this study, it is aimed to be compared the farms specialized in olive oil production in the European Union (EU) and the farms produced table olive and olives for oil in Turkey considering of certain economic indicators. While it is benefited from the literatures carried out using by the data during 2000-2010 years for analyzing of the farms in the EU, it is utilized from the studies performed for the farms produced table olive and olives for oil in Turkey. Aforementioned analyze is performed based on detailed and in depth literature reviews, and also it is focused on production costs, margins, and income indicators. The farms operated in the EU are classified on type of crops delivered. These are: olive for oil, olive oil or a mix of both. The studies which are carried out on both table olive and olives for oil are based on for the farms acted in Turkey. In general, it is defined that labour costs would

consist of major share in total production costs. Italian olive oil producers are the most successful in the period analyzed. The most important reasons enabled this circumstance are; significant price increasing and limited rising in total costs per tone. It is clearly found that high income is linked to large olive production, a low share of family labour in total labour, higher direct payments and high labour productivity. Low income is linked to the opposite characteristics: small size, high share of family labour, lower direct payments and low labour productivity.

Keywords: Olive Oil, Table Olive, Economic Indicators, Turkey, European Union

Giriş

Sofralık zeytin ve zeytinyağı, sahip olduğu kalite, sağlıklı ve besleyici özellikleri sayesinde insan beslenmesinde önemli bir role sahiptir. Diğer taraftan, ilgili alt sektörlerden, tarıma dayalı sanayi firmalarına sağlanmış olan hammadde ve istihdam katkısı da oldukça önemli düzeylere ulaşmaktadır. Bu sebeple, halen ülkemiz ve dünya genelinde, tarım sektörü içerisinde, sofralık ve yağlık zeytin üretimi ciddi bir öneme sahiptir.

2012/2013 üretim dönemi için tahmin edilen, 2.32 milyon ton dünya sofralık zeytin üretiminin 410 bin tonu Türkiye, 666 bin tonu Avrupa Birliği (AB) ve 300 bin tonu Mısır tarafından karşılanmaktadır. Aynı dönemde, dünya genelinde ithal edilen toplam 583 bin ton sofralık zeytinin 135 bin tonu ABD ve 100 bin tonu da Brezilya tarafından ithal edilmektedir. 625 bin tonluk dünya sofralık zeytin ihracatının ise, 245.5 bin tonunu AB, 80 bin tonunu Mısır, 70 bin tonunu Türkiye, 70 bin tonunu Fas, 65 bin tonunu ise Arjantin karşılamaktadır. Diğer taraftan 2.51 milyon tonluk dünya sofralık zeytin tüketiminin 627.5 bin tonunun AB, 350 bin tonunun Türkiye, 300 bin tonunun Mısır, 215 bin tonunun ABD, 155 bin tonunun da Cezayir tarafından tüketildiği tahmin edilmiştir (IOC, 2012).

Uluslararası Zeytin Konseyi (UZK) tarafından, 2012/2013 periyodu için yapılan tahminlere göre; 2.72 milyon tonluk dünya zeytinyağı üretiminin, 1.74 milyon tonu AB tarafından karşılanırken, 220 bin tonu Tunus, 198 bin tonu Suriye, 195 bin tonu Türkiye, 100 bin tonu da Fas tarafından karşılanmaktadır. Aynı periyot için, 92.9 bin ton olarak gerçekleşmesi tahmin edilen dünya toplam zeytinyağı ithalatının, 58.2 bin tonunun İtalya, 25.5 bin tonunun ise İspanya tarafından ithal edildiği öngörülmüştür. Yine bu dönem için gerçekleşmesi tahmin edilen 542.3 bin tonluk dünya zeytinyağı ihracatının 240 bin tonu İspanya, 232 bin tonu İtalya,

49 bin tonu da Portekiz tarafından ihraç edilmektedir. Bu periyot için tahmin edilen 3.14 milyon tonluk dünya zeytinyağı ithalatının 1.86 milyon tonunun AB, 294 bin tonunun ABD, 160 bin tonunun Türkiye ve 136 bin tonunun Suriye tarafından tüketildiği düşünülmektedir (IOC, 2012).

Türkiye ve AB arasında söz konusu olan sofralık zeytin ve zeytinyağı üretimi, ticareti, pazarlaması gibi konularda karşılaştırma yapan birçok konuda çeşitli ve önemli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin; Öztürk ve ark. (2009), Türkiye zeytinyağı sektörü hakkında genel bir değerlendirme yapmış olup, çalışmada üretim, tüketim ve ithalat-ihracat durumları, ayrıca sektörün problemleri ve olası çözüm yolları detaylı olarak ortaya konmaya çalışılmıştır. Özışık ve Öztürk (2011) Türkiye'deki zeytin sektörünü detaylı olarak inceledikten sonra, Türkiye ile önemli zeytin üreticisi ülkelerin zeytin alanı, zeytin verimi, zeytincilik yapan işletme sayısı, işletme başına düşen üretim miktarı, zeytin işletme büyüklükleri oranı, zeytinyağı işletmelerinin örgütlenme durumu, zeytinyağı tüketimi, fiyatlar gibi bazı önemli parametreler açısından karşılaştırmalar yapmışlardır. İzleyen aşamada ise, sektörün güçlü ve zayıf yanlarını SWOT analizi ile detaylı olarak ortaya koymuşlardır.

Türkeul ve ark. (2011) uluslararası zeytinyağı piyasasında görülen gelişmeleri incelemek, Türkiye'nin rekabet gücünü arttırmak için mevcut fırsatları ve Türkiye'nin potansiyelini ortaya koymuşlardır. Zeytinyağı dışsatımında pazar payının artırılabilmesi için, öncelikle üretimde devamlılığın ve kalitenin sağlanması ile mümkün olabileceği ifade edilmiştir. Çerçioğlu ve ark. (2012) zeytinyağı sektörünün dış ticaret potansiyelini ortaya koymuşlardır. Dünya ihracatı ve ithalatında ilk sıralarda gelen ülkeler detaylı olarak analiz edilmiştir. 2011 yılında, zeytinyağı ihracatında Fransa 6.976\$/kg birim ihracat fiyatı ile ilk sırada yer alırken, bu

ülkeyi 6.70\$/kg ile İsveç, 5.164\$/kg ile Avustralya izlemektedir. Türkiye'nin zeytinyağı ihracatında, birim ihraç fiyat 3.644\$/kg olarak gerçekleşmiş olup, 5.31 bin ton ihracattan toplam olarak 19.34 milyon dolarlık ihracat geliri elde edilmiştir. Çalışmada, Türkiye'nin ihracatının arttığı ülkelerle kıyaslama yapıldığında, özellikle İran'ın etkili olduğu ifade edilmiştir.

Söz konusu çalışma ise, özellikle zeytin ve zeytinyağı üretiminde dünya genelinde ilk sıralarda bulunan AB ülkelerinde faaliyet gösteren çiftliklerde üretim maliyetleri, elde edilen gelirler ve marjlar detaylı olarak ortaya konulmaya çalışılmıştır. Diğer taraftan, ülkemizin farklı yörelerinde yapılmış olan çalışmalar da detaylı olarak incelenerek, zeytin ve zeytinyağı üreten çiftliklerde üretim maliyetleri, gelirler ve ortalama işletme büyüklüğü gibi karakteristikleri belirlemeye yönelik çalışmalar ayrıntılı olarak ortaya konmaya çalışılmıştır. Yapılmış olan literatür taramalarına göre, AB ve Türkiye'de çiftlik bazında, bazı ekonomik özellikler için karşılaştırma yapan spesifik çalışmaların görece olarak yetersiz olduğu belirlenmiş olup, bu eksikliğin söz konusu çalışma ile belirli bir ölçüde giderilebileceği düşünülmektedir. Çalışmanın izlenen aşamalarında ise materyal ve yöntem, bulgular ve tartışma ve sonuç bölümleri yer almıştır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Çalışmanın ana materyalini ikincil kaynaklardan derlenen veriler oluşturmaktadır. Bu kapsamda söz konusu veri kaynakları, Avrupa Komisyonu, Çiftlik Muhasebesi Veri Ağı (FADN), Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), Güney Ege Kalkınma Ajansı (GEKA), Uluslararası Zeytin Konseyi (International Olive Council: IOC) gibi kurum ve kuruluşların yayınlamış oldukları istatistiksel veriler, konuyla ilgili yayınlanmış tez, araştırma, rapor, makale, inceleme ve derlemelerden oluşmaktadır.

Yöntem

Çalışmada esas olarak, Çiftlik Muhasebesi Veri Ağı (Farm Accountancy Data Network: FADN) (bakınız Kutu 1), gerektiğinde de EUROSTAT ve

ulusal otoritelerden elde edilen verilerden yararlanılmıştır. İncelenmiş olan AB ülkeleri İspanya, İtalya ve Yunanistan olup, bu ülkelerdeki çiftliklerin analizi için 2000-2010¹ dönemi verileri esas alınarak yapılmış çalışmalardan yararlanılmıştır. Türkiye için ise, sofralık ve yağlık zeytin üreten çiftlikler dikkate alınarak yapılmış çalışmalardan yararlanılmıştır. Bu çalışmada, Avrupa Birliği (AB)'nde zeytinyağı üretiminde uzmanlaşmış çiftlikler² ile Türkiye'de sofralık ve yağlık zeytin üreten çiftliklerin bazı ekonomik göstergeler dikkate alınarak karşılaştırılması amaçlanmıştır. Çalışmanın bu aşamasında kullanılmış olan yöntem, Kutu 2'de özetlenmiştir (EC, 2012).

Kutu 1. Çiftlik Muhasebesi Veri Ağı (The Farm Accountancy Data Network: FADN)

FADN, AB'nde çiftliklere ilişkin verilerin toplandığı ve her yıl yapılan bir Avrupa Birliği örnek surveyler sistemidir. Amaç, tarımsal işletmelerin gelir ve iş aktivitelerini izlemek ve Ortak Tarım Politikasının (Common Agricultural Policy: CAP) etkilerini değerlendirmektir. FADN surveyi, her bir AB üye ülkesinde, en ilgili segmenti kapsamak için, örneğin Çiftlik Yapısı Surveyi'nde Kullanılabilir Tarımsal Alanın en azından %90'ını, yine Standart Brüt Marjın en azından %90'ını kapsamaları için, minimum ekonomik büyüklüğü (eşiği) aşan işletmeler dikkate alınmıştır. 2007 için, Çiftlik Yapısı Surveyi'ne dahil olan toplam 14 milyonluk çiftliğin, 5.4 milyonunu temsil eden (%39) AB-27'de 78 bin çiftlik ile örnek oluşturulmuştur. Survey üç boyut çerçevesinde gerçekleştirilmektedir: bölge, ekonomik büyüklük ve çiftlik tipi. FADN, sadece harmonize edilmiş mikro ekonomik veri kaynağı olup, muhasebe prensipleri, tüm AB üyesi ülkelerde aynıdır. Bu raporda kullanılan FADN verileri, 2009 muhasebe dönemi için elde edilmiştir. Daha detaylı bilgi için (EC, 2012)'den yararlanılabilir.

Diğer taraftan, farklı yörelerde yapılmış olan çalışmalar da detaylı olarak incelenerek, ülkemizde sofralık ve yağlık zeytin üreten çiftliklerde ortalama işletme büyüklükleri, üretim maliyetleri, brüt ve net marjları belirlemeye yönelik çalışmalar ayrıntılı olarak belirlenmeye çalışılmıştır. Verilerin analizinde, ortalamalar ve yüzde hesapları gibi basit istatistiksel yöntemler ile çizelge gösterimlerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar,

¹ Gelir ve yapı göstergeleri için, 2000-2009 dönemi esas alınmış olup, marj ve gelir analizleri için ise 2000-2010 periyodu dikkate alınmıştır.

² Zeytinyağı üretiminde uzmanlaşmış çiftlikler; yağlık zeytin, zeytinyağı ve hem yağlık zeytin hem de zeytinyağı üreten üreticileri kapsamaktadır.

daha sonra ekonomi ilkeleri ve çıkarımları çerçevesinde yorumlanmıştır.

Bulgular ve Tartışma

AB’nde Yağlık Zeytin ve Zeytinyağı Üreten Çiftliklerdeki Üretim Masrafları ve Gelir Değerleri

Yağlık zeytin ve zeytinyağı üretiminde uzmanlaşmış çiftliklerin sayısı dikkate alındığında; üç asıl üreticinin (İspanya, İtalya ve Yunanistan) yaklaşık aynı çiftlik değerine sahip iken, buna karşın toplam üretim değerinin %49’unu İspanya, %35’ini İtalya ve %16’sını Yunanistan’ın karşıladığı ortaya çıkmaktadır. Piyasaya sürdükleri ürün tipine göre, zeytinyağı üreten çiftlikler üç tip olarak sınıflandırılmıştır: yağlık zeytin, zeytinyağı ve bunların ikisinin karışımı. Çiftlik tipi, zeytinyağı üretiminin organize edildiği bölge ve/veya ülkedeki duruma bağlı olmaktadır. FADN verilerine göre, esas olarak İspanya’da yağlık zeytin üreticileri, Yunanistan’da zeytinyağı üreticileri ve İtalya’da ise bunların her ikisi bulunmaktadır.

Kutu 2. AB’nde Faaliyet Gösteren Çiftlikler Bölümü İçin Kullanılan Yöntem

FADN veri tabanı, her ürün için çıktı ve sübvansiyonlara ait bilgileri içermekte olup, söz konusu sistem, mümkün olduğu kadar da maliyetler hakkında bilgi sağlamaktadır. Çiftlikler hakkında, sadece bir bütün olarak bilgi vermektedir. Bu sebeple, çiftlik gelirine, herbir girişimin doğrudan katkısı değerlendirilememekte, ürüne göre üretim maliyetleri tahmin edilmek durumundadır. AB FADN birimi, ekilebilir ürünler, süt ve sığır eti, çok yıllık ürünler için maliyetler ve marjları tahmin etmek için birkaç model tesis etmektedir. Bu modeller, çiftlik maliyetlerini, farklı oranlar kullanarak, ayrıntılı bir ürüne tahsis etmektedir. Zeytinyağı üretimini temsil eden güvenilir sonuçları elde etmek için, uzmanlaşmış çiftliklerden (çıktılarının en azından yarısını zeytinyağından sağlayan) veriler elde edilmiştir. Bu çiftlikler, toplam AB-27 zeytin yetiştirilen alanın, %53’ünü ve toplam zeytinyağı üretiminin %73’ünü karşılamaktadır. İspanya’da çok büyük çiftlikler, uzmanlaşmış çiftlikler olarak değerlendirilememektedir. Çünkü bu çiftlikler, daima, yeterince uzmanlaşma gösterememişlerdir. Sonuçlar, küçük ve orta ölçekli çiftlikleri, biraz daha fazla temsil etmektedir. Ödeme yapılmayan aile faktörleri (aile işgücü maliyetleri ve sahip olunan sermaye maliyetleri) için, varsayılan maliyetler tahmin edilmiştir. Amaç, farklı yapılarıdaki çiftlikleri, işgücü (aile ve ödeme yapılan işgücünün payı), arazi (kiralanan/sahip olunan) ve sermaye açısından karşılaştırma yapabilmektir. 2010 için verim, maliyetler ve marjlar, zeytinyağı ve asıl girdiler için, 2009 yılı verileri ve fiyat göstergeleri esas alınarak tahmin edilmiştir. Tarımsal yapılar ve zeytinyağı üretiminin değişmediği varsayılmaktadır. Üretim tekniklerine göre (sulama yapıp-yapmadığı ve mekanizasyon yapıp-yapmadığı) değerlendirme mümkün

olmamıştır. Ancak çiftlikler, yüksek gelirli ve bundan daha düşük gelirli tanımlamak ve karakterize etmek için, gelir düzeylerine göre sınıflandırılmıştır. Söz konusu yöntemle ait daha detaylı bilgi için (EC, 2012)’den yararlanılabilir.

Zeytin çiftlikleri, ortalama olarak İspanya’da 12 hektar, İtalya’da 3-5 hektar, Yunanistan’da ise 3 hektar büyüklüğünde bulunmaktadır. Verim ise İtalya’da daha iyi olup, görünür işgücü verimliliği İspanya’da daha yüksektir. Çiftliklerin çok küçük olduğu Yunanistan’da ise, aile işgücü girdisi çok yüksektir (%92). Ortalama olarak zeytin ve zeytinyağı fiyatları, İtalya’da daha yüksektir. Bu ülkede maliyetler de yüksek olup, buna karşın fiyatların daha yüksek olması, maliyetleri tolere edebilmekte ve marjlar daha yüksek olabilmektedir. İtalyan üreticilerinin, sadece yağlık zeytin için net ekonomik marjları, çok yüksek aile işgücü maliyetlerinden dolayı daha düşüktür. Aile işgücü maliyetleri, önemli bir maliyet unsurudur. Üretici tipi ve üye ülkeye bağlı olarak, toplam maliyetin %43-57’sini bu işgücü maliyetleri oluşturmaktadır. Yıllık iş birimi tarafından üretilen zeytin ve aile işgücü tarafından üretilen zeytin İspanya’da, İtalya’dan daha yüksektir. Ücretler toplam masrafların %10-17’sini, spesifik maliyetler %10-16’sını ve amortismanlar %6-17’sini oluşturmaktadır. (Çizelge 1) (EC, 2012).

Zeytinyağı çiftliklerinden elde edilen ortalama gelir³, çalışılan üç üye ülkedeki ortalamadan oldukça düşüktür. Söz konusu değerler, üretici tipine bağlı olarak, Yunanistan’da %33, İspanya’da ise %34 daha düşük olup, İtalya’da %44-51 oranında daha düşüktür (Çizelge 2) (EC, 2012). Kırsal kalkınma ödemelerinin ise, İtalya’da, İspanya ve Yunanistan’dan çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Türkiye’de Faaliyet Gösteren Zeytin ve Zeytinyağı Çiftliklerine Ait Üretim Masrafları ve Bazı İşletme Karakteristikleri

Ülkemizin farklı yörelerinde, sofralık ve yağlık zeytin üreten çiftliklerin bazı önemli ekonomik karakteristiklerini ortaya koyan görel olarak sınırlı sayıda çalışma yapıldığı ifade edilebilir. Bu çalışmalardan elde edilen ana sonuçlar ve kritik çıkarımlar, aşağıda belirtilmeye çalışılmıştır (Çizelge 3). Ülkemizin değişik yörelerinde, sofralık ve yağlık zeytin üreten çiftliklerin ekonomik analizini ortaya koyan çalışmalar dikkate alındığında, çiftliklerin büyük ölçüde küçük ve orta ölçekli bir karakteristik gösterdiği, özellikle sahip olunan zeytin arazisi varlığının oldukça az olduğu tespit edilmiştir. Bu

³ Sonuçlar, her yıllık çalışma birimi başına düşen Net Çiftlik Katma Değeri olarak sunulmuştur.

karakteristikler dikkate alındığında, ülkemiz zeytin üreten çiftliklerin Yunanistan ve İtalya ile büyük benzerlikler gösterdiği ifade edilebilir. Yine, ülkemizdeki sofralık ve yağlık zeytin üreten işletmelerde, değişen ve sabit

masrafların, yörelere göre değişkenlik gösterdiği tespit edilmiş olup, girdi maliyetlerinin söz konusu masraflar içerisinde görece olarak en önemli kalemlerden birini oluşturduğu belirlenmiştir.

Çizelge 1. AB’nde faaliyet gösteren zeytinyağı çiftliklerine ait bazı tarımsal yapı ve maliyet karakteristikleri, 2006-2009 ortalaması

Zeytinyağı aktivitesi	Yağlık zeytin		Zeytinyağı		Her ikisi karışık
YAPI	İspanya	İtalya	İtalya	Yunanistan	İtalya
Örneğe giren çiftlikler (adet)	348	85	569	375	144
Temsil edilen çiftlikler (adet)	108018	14436	88842	107730	19071
Uzmanlaşma oranı	92	76	84	79	82
Kullanılan tarımsal alan – hektar	16	8	7	4	7
Zeytin yetiştirilen alan – hektar	12	3	4	3	5
Toplam işgücü – Yıllık iş birimi (AWU) ⁴	1.47	0.90	0.97	1.06	0.82
Aile işgücü birimi girdisi (FWU)	1.13	0.75	0.71	0.98	0.64
Aile işgücü yüzdesi (%)	%77	%83	%73	%92	%78
Yağlık zeytin verimi – ton/hektar	3.3	5.0	-	-	4.5
Zeytinyağı verimi – ton/hektar	-	-	0.92	0.72	0.75
Yağlık zeytin üretimi – ton	40.5	17.0	-	-	16.8
Zeytinyağı üretimi – ton	-	-	3.32	2.41	0.91
Yıllık iş biriminin ürettiği zeytin – ton/AWU	27.6	18.9	-	-	20.5
Yıllık iş biriminin ürettiği zeytinyağı–ton/AWU	-	-	3.42	2.27	1.11
Aile işgücü biriminin ürettiği zeytin–ton/FWU	35.8	22.7	-	-	26.2
Aile işgücü birimi tarafından üretilen zeytinyağı – ton/FWU	-	-	4.68	2.46	1.42
FİYATLAR					
Yağlık zeytin fiyatı - €/ton	520	637	-	-	397
Zeytinyağı fiyatı - €/ton	-	-	4283	2828	4437
ÜRETİM MALİYETLERİ					
	Yağlık zeytin (€/ton)		Zeytinyağı (€/ton)		Yağlık zeytin (€/ton)
<i>Spesifik maliyetler</i>	102	90	815	515	110
Gübreler	31	32	175	207	29
Bitki koruma	32	15	83	83	18
Akaryakıt	25	37	194	131	36
Su	12	2	10	46	4
Diğer spesifik maliyetler	2	4	354	47	23
<i>Genel tarımsal masraflar (farming overheads)</i>	41	62	372	334	89
Bina ve makine tamir-bakım masrafları	12	16	91	99	27
Enerji	8	3	13	25	3
Sözleşmeli çalışma	9	14	71	150	17
Diğer direkt masraflar	11	29	197	60	42
TOPLAM OPERASYON MASRAFLARI	144	152	1187	849	198
Amortismanlar	42	94	603	596	112
<i>Dışsal faktörler</i>	102	87	826	304	101
Ücretler	95	85	789	246	97
Kira	6	2	35	54	3
Faiz	0.5	0.0	1.7	3.0	0.7
TOPLAM NAKİT MASRAFLAR VE AMORTİSMAN	287	334	2616	1748	412
<i>Öngörülen aile faktörleri</i>	346	485	2564	2678	355
Aile işgücü masrafları	312	458	2452	2504	333
Sahip olunan arazi ve sermaye masrafları	35	27	112	174	22
TOPLAM EKONOMİK MASRAFLAR	634	818	5180	4426	767

Kaynak:EC, 2012. EU Olive Oil Farms Report Based on FADN Data. European Commission Directorate-General for Agriculture and Rural Development. Brussels, February 2012.

⁴ Yıllık iş birimi (annual work unit=AWU), tam zaman esas alınarak, bir tarımsal işletmede çalışan bir kişi tarafından yapılan işe eşdeğerdir. Tam zaman işe, ilgili ulusal istihdam sözleşmeleri gereği, gereksinim duyulan minimum saattir. Eğer ulusal sözleşmeler bu saati belirtmiyorsa, minimum yıllık çalışma saati 1800 saat olarak alınabilir. Bu da, herbiri sekiz saatten oluşan, 225 işgününe eşittir (EC, 2013).

Çizelge 2. AB’nde faaliyet gösteren zeytinyağı çiftliklerine ait bazı gelir ve sübvansiyon parametreleri, 2006-2009 ortalaması

Zeytinyağı aktivitesi	Yağlık zeytin		Zeytinyağı		Yağlık zeytin ve zeytinyağı karışık
	İspanya	İtalya	İtalya	Yunanistan	
MARJLAR - €/ton					İtalya
Brüt marj ⁵	376	485	3099	1982	303
Net marj ⁶	233	304	1669	1082	89
Net ekonomik marj ⁷	-114	-181	-895	-1596	-266
Sübvansiyon edilmiş brüt marj	389	485	3099	2022	303
Sübvansiyon edilmiş net marj	245	304	1669	1123	89
Sübvansiyon edilmiş net ekonomik marj	-101	-181	-895	-1555	-266
DİREKT ÖDEMELER VE SÜBVANSİYONLAR - €/AWU					
<i>Toplam direkt ödemeler ve sübvansiyonlar</i>	2924	2813	3326	3688	5807
Zeytin eşli destek	352	0	0	93	0
Ayrıştırılmış ödemeler	2176	2238	2917	3075	5406
Kırsal kalkınma ödemeleri	108	482	366	220	327
GELİR - €/AWU					
Çiftlik Net Katma Değer/AWU	13091	12592	13374	7747	11655
Aile Çiftlik Geliri/FWU	12911	12479	13609	7417	10969
Aile İşgücünün Ücret Karşılığı/FWU	11516	11725	12997	6880	10093

Kaynak: EC, 2012. EU Olive Oil Farms Report Based on FADN Data. European Commission Directorate-General for Agriculture and Rural Development. Brussels, February 2012.

Çizelge 3. Türkiye’de Sofralık Zeytin ve Zeytinyağı Üreten Çiftliklere Ait Bazı Ekonomik Karakteristikler ve Masraf Kalemleri

Yayın Adı	Elde edilen ana sonuç ve ekonomik çıkarımlar
Erkal ve Ergun (1982)	Yağlık zeytin ve zeytinyağı üretiminin yoğun olarak yapıldığı Aydın, Muğla, Manisa, Balıkesir, İzmir ve Gaziantep illerinde yaptıkları çalışmada; işletmelerin ortalama olarak 61.9 dekar araziye sahip oldukları, bunun %95.1’ini mülk arazilerin oluşturduğu belirlenmiştir. Bu alan içerisinde, zeytinlik arazilerin 42.1 dekarı meydana getirdiği, bu alanların da %81.4’ünün dağlık ve yamaç arazilerde yer aldığı tespit edilmiştir. Çalışmada, bakım masraflarının %39.1’ini hasat, %27.8’ini toprak işleme, %11.9’unu gübreleme, %11.1’ini budama ve %3.0’ünü ise ilaçlama masraflarının oluşturduğu tespit edilmiştir.
Akay ve Ertem (1990)	İzmir ili, Bayındır ilçesindeki 99 zeytin üreticisi ile yapılan anket çalışmasında, işletmelerin ürünlerinden sağladıkları toplam satış tutarının %5.5’ini zeytin, %37.5 zeytinyağı olarak üzere, toplam olarak %43’lük bir bölümünün zeytincilik gelirlerinden oluştuğu tespit edilmiştir.
Tunalıoğlu ve Gökçe (2002)	Ege Bölgesi’nde 126 zeytin üreticisi ile anket çalışması yapmışlardır. Ortalama arazi genişliği 63.10 dekar, parsel sayısı 5.0 ve parsel genişliği de 12.80 dekar olarak bulunmuştur.
Aksu ve ark. (2003)	Bursa, Balıkesir, Manisa, İzmir, Aydın ve Muğla illerindeki 256 adet sofralık ve yağlık zeytin üreten çiftlik ile anket çalışması yapılmıştır. Yağlık üretimde ortalama işletme büyüklüğü 52.1 da iken, toplam üretim masraflarının, var yılında %74.7’sini, yok yılında ise %37.4’ünü işletme masrafları oluşturmaktadır. Var ve yok yılları birlikte dikkate alındığında; bakım masraflarının %64.4’ünü hasat ve nakliye, %14.8’ini toprak işleme, %10.1’ini budama, %6.2’sini gübreleme, %3’ünü de ilaçlama masraflarının oluşturduğu belirlenmiştir. Bakım masraflarının toplam üretimdeki payı ise %50.4 olarak tespit edilmiştir. Net karlılık oranı ise -%28.8 olarak hesaplanmıştır. Sofralık üretimde ise ortalama işletme büyüklüğü 49.1 dekar iken, toplam üretim masraflarının, var yılında %75.0’ini, yok yılında ise %64.1’ini işletme masrafları oluşturmuştur. Var ve yok yılları birlikte incelendiğinde; bakım masraflarının %35.4’ünü hasat ve nakliye, %18.8’ini toprak işleme, %14.5’ini sulama, %13.6’sını ilaçlama, %10.4’ünü budama, %5.9’unu ise gübreleme masraflarının oluşturduğu belirlenmiştir. Net karlılık oranı ise %43.8 olarak hesaplanmıştır.
Anaç (2005)	Balıkesir ili Edremit ilçesinde 96 adet zeytin üreten işletme ile görüşmeler yapılmıştır. Ortalama işletme arazisi 39.74 dekar olup, bunun %92.16’sının zeytin arazisi olduğu belirlenmiştir. Toplam işletme masraflarının %37.92’sini değişen işletme masrafları oluştururken, %62.08’ini ise sabit işletme masrafları oluşturmaktadır. İncelenen işletmelerde, toplam işletme masrafları 11353.02 YTL olarak hesaplanmış olup, bunun %37.92’sini değişen işletme masrafları, %62.08’ini ise sabit işletme masraflarının oluşturduğu belirlenmiştir. İşletmelerde brüt kar ise, 5345.59 YTL, saf hasıla 676.40 YTL ve tarımsal gelir ise 5291.45 TL olarak tespit edilmiştir. Ekonomik ve mali rantabilite, sırasıyla %0.25 ve %0.09 olarak tespit edilmiştir.

⁵ Brüt marj= fiyat – ton başına düşen operasyon masrafları (EC, 2012).

⁶ Net marj= fiyat – (ton başına düşen operasyon masrafları + amortismanlar = ücretler + kira + faiz) (EC, 2012).

⁷ Net ekonomik marj= fiyat – toplam masraflar (aile işgücü ve masrafları için öngörülen maliyetler dahildir) (EC, 2012).

Çizelge 3.'ün devamı

Yayın Adı	Elde edilen ana sonuç ve ekonomik çıkarımlar
Karlı (2006)	Trakya ve Kuzey Ege Bölgesi'nde organik ve konvansiyonel yağlık zeytin yetiştiren işletmelerde anket çalışması yürütülmüştür. Organik üretimin, yaklaşık olarak %20 daha karlı olduğu saptanmıştır.
Yapıcı (2006)	Balıkesir ili, Burhaniye ilçesinde yağlık zeytin üreten 88 işletme ile anket çalışması yapılmıştır. Ortalama işletme arazisi 57.26 dekadır. Toplam işletme masraflarının %55.13'ünü değişken masraflar, %44.87'sini sabit masraflar oluşturmaktadır. Ekonomik rantabilite oranı 2.63 ve mali rantabilite oranı ise 2.61 olarak hesaplanmıştır.
Özgürsoy ve Akdemir (2007)	Hatay ilinde 61 adet zeytin ve 7 adet zeytinyağı üreticisinden anket yolu ile yapılan çalışma sonucunda, ortalama zeytin üretim alanı 78 da, özsermaye karlılığı %32.90 ve yatırım sermayesi karlılığı ise %34.10 olarak bulunmuştur.
Artukoğlu ve Miran (2009)	İzmir ilinde zeytin üreten çiftlikler ile yaptıkları çalışmada, ortalama işlenen arazi genişliğini 40.90 da ve bunun içerisindeki zeytin arazisi büyüklüğünü ise 27.73 da olarak belirlemişlerdir.
Köksal (2009)	İzmir, Aydın, Balıkesir ve Çanakkale illerinde 125 konvansiyonel ve 125 organik üretim olmak üzere toplam 250 üretici ile anket çalışması yapılmıştır. Organik üretim yapan üreticilerin, yaklaşık yarısının 30 dekarın altındaki işletmelere sahip oldukları belirlenmiştir.
Başaran (2011)	Balıkesir, Bursa ve Çanakkale illerinde sofralık ve yağlık zeytin üreten 264 üretici ile görüşülmüştür. İşletmelerin %74.7'sinin 3-49 dekar araziye sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, girdi maliyetlerinin yüksekliğinin, üretim aşamasındaki en önemli problem olduğu belirlenmiştir.
Seçer ve Emeksiz (2012)	Hatay, Mersin, Osmaniye ve Adana illerinde 130 zeytin üreticisi ile görüşülerek, ortalama işletme arazisi 53.95 dekar ve bunun içerisinde yer alan zeytin arazisinin ise 26.57 dekar olduğu belirlenmiştir. Doğu Akdeniz Bölgesi'nde, zeytinyağı fiyatlarının, üretici aşamasında 4.50 TL iken, tüketici aşamasında 7.60 TL'ye ulaştığı belirlenmiştir. Perakende fiyatı içinde, üretici fiyatının payı %45.21 iken, pazarlama marjlarının payının ise %54.79 olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç

Tüm tarımsal ürünlerde olduğu gibi, zeytin ve zeytinyağı üretiminde de, çiftlik karakteristiklerinin ortaya konması, verimli, karlı ve ekonomik olarak sürdürülebilir bir üretimin gerçekleştirilmesi için kaçınılmaz bir zorunluluk olarak görülmektedir. Söz konusu çalışma ile, AB'nde özellikle ağırlıklı olarak zeytinyağı üretiminde uzmanlaşmış çiftlikler ile Türkiye'de zeytin ve zeytinyağı üreten çiftliklerin büyüklükleri, üretim maliyetleri, elde edilen brüt ve net marj değerleri, ulusal ve uluslararası düzeyde yapılmış olan detaylı araştırma ve literatür çalışmaları ile ortaya konmaya çalışılmıştır. Söz konusu karşılaştırmada, bitkisel üretim açısından önem taşıyan ekonomik göstergeler üzerinde yoğunlaşmıştır.

İşletme büyüklüğü açısından incelenmiş olan tüm ülkelerin, benzer özelliklere sahip olduğu, ancak özellikle Türkiye ve Yunanistan'daki çiftliklerde benzerlik oranının daha da arttığı belirlenmiştir. Bu ülkelerde, zeytin ve zeytinyağı üreten çiftlikler, genel olarak küçük ölçekli bir karakteristik gösterirken, İtalya ve özellikle İspanya'da ise çiftlik ölçeklerinin belirgin bir düzeyde artış gösterdiği belirlenmiştir.

Genel olarak işçilik maliyetlerinin, toplam üretim maliyetleri içerisinde en önemli bölümü oluşturduğu tespit edilmiştir. Analiz edilen dönem için, İtalyan zeytinyağı üreticilerinin görece olarak daha başarılı oldukları belirlenmiştir. Bunu sağlayan en önemli sebeplerin ise; ton başına düşen önemli fiyat artışları ve toplam maliyetlerdeki sınırlı artışların olduğu ifade edilebilir. Çiftlik başına elde edilen yüksek gelir; yüksek miktarda zeytin üretimi, toplam işgücünde aile işgücünün düşük payı, daha yüksek doğrudan ödemeler ve yüksek işgücü verimliliği ile önemli bir ilişkisinin olduğu ortaya konmuştur. Düşük gelirin ise; zıt olarak, küçük işletme büyüklüğü, daha düşük doğrudan ödemeler ve düşük işgücü verimliliği ile bağlantısının olabileceği belirlenmiştir.

Diğer taraftan, Türkiye'de tarımsal üretim yapısı ve işletme özelliklerini ortaya koyan sınırlı sayıda da olsa çeşitli veriler olmasına rağmen, işletme düzeyinde sermaye yapısı, tarımsal üretimde maliyet giderleri gibi işletmelerin ekonomik karakteristiklerini ortaya koyan mikro düzeydeki detaylı verilerde, belirgin bir yetersizlik olduğu dikkati çekmektedir. Türkiye'de sofralık ve yağlık zeytin üreten işletmeleri de kapsayan tarım işletmelerinin

büyük çoğunluğunu, küçük ve parçalı arazi yapısına sahip, hayvansal ve bitkisel üretimin birlikte yapıldığı işletmelerin oluşturduğu belirtilmekte olup, bu işletmelerde de yeterli ve düzgün muhasebe kayıtlarının da bulunmadığı ifade edilmektedir (Armagan ve Nizam, 2012). Ancak, tarım sektöründe yapısal olarak, AB’nde bulunan gelişmiş ülkeler ile önemli farklılıklar bulunmakla birlikte, benzer farklılıkların Birliğe üye Portekiz, Yunanistan, İtalya ve İspanya gibi tarım sektörü ağırlıklı olan ülkeler için de geçerli olduğu bilinmektedir.

Ülkemizde, bu güne kadar tarım muhasebesi tutulması konusunda, yeterli bilgi ve deneyim birikimi olmamıştır. Günümüze değin, ancak anket çalışmalarına dayalı, detaylı ve kapsamlı çalışmalar ile bu alandaki yetersizlikler giderilmeye çalışılmıştır. Diğer taraftan, 2001 yılında başlayan Çiftçi Kayıt Sistemi (ÇKS) uygulamaları halen devam etmektedir. ÇKS verileri, planlı tarıma yönelik politikaların, etkinlikle uygulanmasında oldukça önemlidir. Tarımsal üretimle uğraşan tüm üreticilerin, devlet desteklerinden yararlanabilmeleri için, başvuru sırasında öncelikli olarak ÇKS’ne kayıt olmaları gerekmektedir. Bu başvuru sırasında, üreticilerden üretim ve sahip oldukları tarımsal varlıklar ile ilgili alınan belgeli bilgiler sonucunda, güncel bir veri tabanı oluşturulması hedeflenmektedir. Türkiye’de FADN benzeri bir veri tabanı oluşturma çalışmalarına 1998 yılında başlanmıştır. Bu amaçla, 1999 yılında TÜİK tarafından tarımsal işletmelerin ekonomik yapılarını belirlemek için, Ege Bölgesi’nde pilot bir çalışma yapılmıştır (Güven, 2010). Çiftlik Muhasebe Veri Ağı (ÇMVA=FADN)’nın, Türkiye’de uygulanması için, AB ve Türkiye işbirliğinde, iki eşleştirme projesi gerçekleştirilmiştir. Türkiye’de ÇMVA’nın kurulması birbirini takip eden, iki projeye gerçekleştirilmiştir. İlk projede, Danimarka ortaklığında *Pilot Çift-*

lik Muhasebe Veri Ağı oluşturulmuştur. Bu pilot projeye sistem, 2008 yılı sonuna kadar 9 ilde (Adana, Bursa, Erzurum, Giresun, İzmir, Konya, Nevşehir, Şanlıurfa, Tekirdağ) uygulanmaya başlamıştır. 2011’de başlatılan ikinci projede, üç ilin (İstanbul, Malatya, Samsun) daha eklenmesiyle, il sayısı 12’ye çıkmıştır. Halen devam etmekte olan bu eşleştirme projesi, Hollanda, Almanya ve İsveç ortaklığında gerçekleştirilmektedir. ÇMVA; sistemin oluşturulmasında esas teşkil eden Komisyon Tüzüğünde belirtilen üç temel kurala dayanmaktadır. Bunlar: (1) Çiftçiler, ÇMVA’na gönüllü olarak katılır. (2) Veri ağına dahil olan herhangi bir kişinin, bireysel muhasebe bilgilerini ifşa etmesi yasaktır. ÇMVA verilerinin vergilendirme amacıyla kullanılması yasaktır (GTHB, 2013).

AB ve diğer ülkelerde, sofralık ve yağlık zeytin üretimini de kapsayan tarım sektörünün geneline ilişkin kararların alınmasında, sağlıklı ve güvenilir veri kaynaklarına sahip olmanın, son derece önemli olduğu düşünülmektedir. Bu çerçevede, gerek ortak politika kararlarının alınmasında, gerekse üretici ve tüketici refahının artırılarak dengelenmesinde, işletme düzeyinde elde edilecek standart, mukayase edilebilir, güvenilir fiziki ve finansal bilgilerin derlenerek, belirli bir sistematik çerçevede toplanması ve arşivlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple, ÇMVA (FADN) sisteminin de, tüm ülke genelinde uygulanmasıyla, bölgelere göre farklılık gösterebilen sofralık ve yağlık zeytin üreten işletmelerimizin ekonomik ve yapısal karakteristiklerini ortaya koyarak, özellikle AB ülkeleri verileri ile karşılaştırma yapmak için daha sağlıklı ve güvenilir verilere sahip olunacağı düşünülmektedir. Yapılmış olan bu çalışmanın da, söz konusu sistemin, ülkemizde tam ve etkin olarak uygulanacağı döneme kadar, sektör paydaşları ve politika yapımcılarının kullanımına yönelik olarak, önemli bir boşluğu kapatabileceği düşünülmektedir.

Kaynaklar

- Akay, Z., Ertem, G., 1990. Bayındır İlçesi Zeytin İşletmelerinin Ekonomik Yönden İncelenmesi Üzerine Bir Araştırma. Zeytincilik Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, İzmir.
- Aksu, B., Dizdaroğlu, T., Dönmez, S., 2003. Sofralık ve Yağlık Zeytinde Üretim Maliyetleri ve Karlılık. Türkiye I. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu. 2-3 Ekim 2003, Çiğli, İzmir. s.123-129.

- Anaç, H., 2005. Balıkesir İli Edremit İlçesi Yağlık Zeytin Üreten İşletmelerin Ekonomik Analizi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Armagan, G., Nizam, S., 2012. Productivity and efficiency scores of dairy farms: the case of Turkey. *Quality and Quantity* 46:351-358.
- Artukoğlu, M.M., Miran, B., 2009. Determining the Farmer Demand for Olive Oil Premium Support: The Case of Izmir, Turkey. *Agricultural Economics* 55(1):51-57.
- Başaran, B., 2011. Zeytin ve Zeytinyağı Üreten Küçük ve Orta Ölçekli İşletmelerin Sorunları ve Bu Sorunların Çözümüne Yönelik Alternatif Öneriler. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Tekirdağ.
- Çerçioğlu, E., Öden, K., Arıkan, S., Erdal, E., Türköz, N., Koç, Y., Talay, N., 2012. AYSO Üyesi Tarıma Dayalı Sanayi Sektörünün Dış Ticaret Potansiyelinin Araştırılması Projesi: Zeytinyağı Pazar Araştırması. T.C. Güney Ege Kalkınma Ajansı (GEKA), Aydın Sanayi Odası, Türkiye Cumhuriyeti Kalkınma Bakanlığı. http://www.geka.org.tr/yukleme/dosya/DFD-010-055%20AYSO%20Zeytinyagi_pazar_arastirmasi.pdf
- EC, 2012. EU Olive Oil Farms Report Based on FADN Data. European Commission Directorate-General for Agriculture and Rural Development. Brussels, February 2012.
- EC, 2013. European Commission, Eurostat, Statistics Explained. [http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Glossary:Annual_work_unit_\(AWU\)](http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Glossary:Annual_work_unit_(AWU)).
- Erkal, S., Ergun, M.E., 1982. Üretim Yoğunluğu 6 İlde Yağlık Zeytin ve Zeytinyağının Üretim Maliyetleri ve Üretim Tekniğinin Ekonomik Yönden Değerlendirilmesi ile Pazarlanması Üzerinde Araştırma. Ülkesel Tarım Ekonomisi Araştırmaları ve Eğitimi Projesi, Atatürk Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü, Yalova.
- Güven, F., 2010. Avrupa Birliği'nde Tarımsal Muhasebe Veri Ağı (FADN) Sistemine Göre İşletmelerin Sınıflandırılması ve Ekonomik İşletme Büyüklüğünün Belirlenmesi. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarım Reformu Genel Müdürlüğü. www.tarimreformu.gov.tr/library/belge/b_fadn.pdf
- GTHB, 2013. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarım Reformu Genel Müdürlüğü. <http://www.tarimreformu.gov.tr/Icerik.aspx?MenuID=229>
- IOC, 2012. International Olive Council, November 2012.
- Karlı, İ.E., 2006. Trakya ve Kuzey Ege'de Organik ve Konvansiyonel Yağlık Zeytin Üretim Ekonomisi ve Pazarlaması. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.
- Köksal, Ö., 2009. Organik Zeytin Yetiştiriciliğine Karar Verme Davranışı Üzerinde Etkili Olan Faktörlerin Analizi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Özgürsoy, S., Akdemir, Ş., 2007. Hatay İlinde Zeytin ve Zeytinyağı Sektörünün Ekonomik Ekonomik Analizi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi 16(7):84-95.
- Özışık, S., Öztürk, F., 2011. Türkiye'de Zeytin ve Zeytinyağı Sektörünün Mukayeseli Analizi. Ulusal Zeytin Kongresi, 22-25 Şubat 2011, Akhisar, Türkiye.s.1-15.
- Öztürk, F., Yalçın, M., Dıraman, H., 2009. Türkiye Zeytinyağı Ekonomisine Genel Bir Bakış. Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi 4(2):35-51.
- Seçer, A., Emeksiz, F., 2012. Doğu Akdeniz Bölgesi'nde Zeytin ve Zeytinyağı Üretimi, Pazarlaması ve Bölgede Zeytinciliği Geliştirme Olanakları. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü, TEPGE Yayın No.206. s.144.
- Tunahoğlu, R., Gökçe, O., 2002. Ege Bölgesinde Optimal Zeytin Yayılış Alanlarının Tespitine Yönelik Bir Araştırma. Tarım Ekonomisi Araştırma Enstitüsü, Ankara. s.59.
- Türkekukul, B., Gençler, F.F., Yıldız, Ö., 2011. Uluslararası Zeytinyağı Piyasasındaki Son Gelişmeler: Türkiye İçin Fırsatlar. Ulusal Zeytin Kongresi, 22-25 Şubat 2011, Akhisar, Türkiye.s.16-23.
- Yapıcı, Ç., 2006. Balıkesir İli Burhaniye İlçesinde Yağlık Zeytin Üreten İşletmelerin Ekonomik Analizi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale.

İLETİŞİM

Ferit ÇOBANOĞLU
Adnan Menderes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Tarım Ekonomisi Bölümü, Aydın, Türkiye

Sonikasyonla Zeytinaltı Atıksuyundan Fenolik, Aromatik ve Toksik Bileşiklerin Giderimi

Treatment of Dephenolization, dearomatization and detoxification of olive mill wastewater with sonication

Delia Teresa SPONZA, Rukiye ÖZTEKİN

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampusu, 35160, Buca/İzmir

Geliş tarihi: 30.03.2013

Kabul tarihi: 15. 07.2013

Özet

Bazı kimyasalların (Mn3O4, KIO3) ve radikal tutucuların (Na2CO3, t-butil alkol) sonikasyon (SN) ile zeytinaltı atıksuyundan (ZA) giderim verimine etkisi incelendi. Maksimum (mak.) toplam fenol (TF) ve toplam aromatik amin (TAA) giderimleri %88 ve %79, sırasıyla, 60oC yalnızca 150 dakika (d) SN'la bulundu. Mak. fenol giderimi %98 ile 19mg/L perfluorohekzan ile %99 TAA giderimi 16mg/L KIO3'le gözlemlendi. Katekol, tyrosol, quercetin, kaffeic asit, 4-metil katekol, 2-fenil fenol (2-FF) ve 3-fenil fenol (3-FF) fenol ara ürünleri; trimetilanilin, anilin, o-toluidin, o-anisidin, dimetilanilin, etilbenzen ve duren (1,2,4,5-tetrametilbenzen) TAA ara ürünleri ZA'da tanımlandı. Mak. akut toksisite giderimleri sırasıyla, %98 *Vibrio fischeri* ve %97 *Daphnia magna*'dir. TF, TAA ve toksisitenin ZA'dan SN'la gideriminde etkili ve ekonomiktir.

Anahtar Sözcükler: *Daphnia magna*; Fenol; Sonikasyon; *Vibrio fischeri*; Zeytinaltı atıksuyu

Abstract

The effects of some additives (Mn3O4, KIO3) and some radical scavengers (Na2CO3, t-butyl alcohol) on the sonication of olive mill effluent wastewater (OMW) were investigated. The maximum (max.) total phenol and total aromatic amines (TAAs) removals were 88 and 79%, respectively, at 60oC with only 150 min sonication. The max. phenol removal was observed as 98% with 19mg/L perfluorohexane with the max. TAAs removal was 99% with 16mg/L KIO3. Catechol, tyrosol, quercetin, caffeic acid, 4-methyl catechol, 2-phenyl-phenol (2-PHE) and 3-phenyl-phenol (3-PHE) were detected as phenol intermediates while trimetilaniline, aniline, o-toluidine, o-anisidine, dimethylaniline, ethylbenzene and duren [1,2,4,5-tetramethylbenzene] were identified as TAAs intermediates in the OMW. The max. acute toxicity removals were 98% *Vibrio fischeri* and 97% *Daphnia magna*, respectively. Total phenol, TAAs and the toxicity in an OMW were removed efficiently and cost-effectively through sonication.

Keywords: *Daphnia magna*; Olive mill effluent; Phenol; Sonication; *Vibrio fischeri*

Giriş

Endüstriyel atıksuların örneğin ZA'da çok kirli endüstriyel atıklar çıkmaktadır. Arıtımı ve güvenli depolanması, çevresel problemlere (renk, akuatik hayatın zarar görmesi, yüzey ve yeraltı suyunun kirlenmesi, toprak kalitesinin bozulması ve isten-

meyen koku problemi vb.) sebep olmaktadır. Akdenizde yüksek KOİ, polifenoller, AA'lar ve organik bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarında ZA'da gözlenmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006; Silva ve ark. 2007; Lafi ve ark.2009). ZA'nın organik içeriği asıl olarak fenoller, polifenoller, polialkoller, şekerler, taninler,

pektinler ve lipidlerin yüksek $[KO\ddot{I}_{\text{cöz}}/L]$ ($=150g/L$)'dedir. ZA'da $[KO\ddot{I}]=45-130g/L$ 'dir (Kallel ve ark.2009a,b; Uğurlu ve Karaoğlu,2011). Fenolik asitlerin ZA'daki konsantrasyonları 0.05 ile 0.2g/L'den 10g/L uzanan çıkış atıksuyu özelliğindedir (Sabbah ve ark. 2004). CNMR spectrada ZA'da alifatik karbonun (C), oksijen (O_2), nitrojen (N) ve aromatik eterlerin metoksi gruplarıyla (50-110mg/L), ikili bağları ya da ester ya da amidlerin karboksilik C'ları (160-200mg/L) gözlenmektedir. 40-105mg/L rezonans aralığında O_2 heteroatom asin alkol ve karbonhidratlar ya da aminler, amino asitler ve amidler (C-N, N-H) N olarak gözlenmektedir (El Hajjouji ve ark.2008). Aromatik bölgede (110-160mg/L) aromatik C'lar için 110-130mg/L, C içeren aromatik C'lar için 130-145mg/L ve N içeren aromatik organikler 145-160mg/L aralığında gözlenmektedir (Francioso ve ark. 2007; Hafidi ve ark. 2005). ZA'nda fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik artımları ya da bunların kombinasyonu artımları çok sayıdadır (Silva ve ark. 2007; Lafi ve ark. 2009; Kallel ve ark. 2009 a,b; Uğurlu ve Karaoğlu, 2011; Sabbah ve ark. 2004). Çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ve birçok hibrit teknolojilerde kısmi KOİ ve polifenollerin giderimine yöneliktir. ZA'da direkt biyolojik arıtım ve alternatif arıtım yöntemleriyle KOİ, fenol ve polifenolün yüksek giderim verimleri gözlenmemiştir. Bütün bu metotlar pratik ve etkili, fakat düşük giderim verimleri ve çok fazla tehlikeli ara ürünler oluşturmaktadır (Di Gioia ve ark. 2001). ZA'ndaki kirleticilerin SN'la parçalanması uygulamaları artmıştır. Sonokimyasal reaksiyonlar yüksek frekanslı dalgalarla kaviteasyon balonları üreterek ekstrem sıcaklıklarda, pirolitik parçalanma reaksiyonlarıyla gerçekleşmektedir (Atanassova ve ark. 2005a; Khoufi ve ark. 2009). Ultrasonikle üretilen H, OH, HO_2 radikalleridir (H^\bullet , OH^\bullet , O_2H^\bullet). Ultrasonik döngüyle üretilen dalgalar kaviteasyon prosesinde kimyasal reaksiyon için: Ultrasonik dalgalar kaviteasyon balonlarında kimyasal reaksiyonlara girmektedir (Suslick,1990; Misik ve ark. 1995). Çözölmüş moleküller kaviteasyon balonlarından OH^\bullet formunda suyu geçiş yapmaktadır (Di Gioia ve ark. 2001). ZA'nın p-coumarik asit ve p-hidroksibenzaldehit gibi fenolik

bileşiklerin 150W, 19kHz, 240.d. %45-%47 polifenol ve %49 TF giderimi elde ettiler (Kallel ve ark. 2009a,b; Misik ve ark.1995). Vassilakis ve ark. (2004) ZA'da yedi fenolik bileşiğin (hidroksitayrosol, tayrosol, homovanilin alkol, protokatehuik asit, kaffeik asit, 4-hidroksibenzoik asit, vanilik asit ve 3,4-dihidroksifenilglikol) 21kHz, 150.d KOİ_{cöz} ve toplam fenol giderimleri %56 ve %60'dır. Adrian ve ark. (2007) %56 ve %58 KOİ_{cöz} ve fenol giderimleri ZA'da H_2O_2/SN prosesle benzoik asit, sinnamik asit ve resorsinol fenol ara ürünlerinde bulundu. %14 fenol giderimi Atanassova ve ark. (2005a) 150W, 80kHz, 240.d fenol giderimi %6.03 %10 NaCl'ledir. Entezari ve Pétrier (2004), %53 fenol giderimini 23kHz, 220.d gözlendi. ZA'da AA'ler ve renk giderimleri %41 ve %44 (Lafi ve ark.2009; Kallel ve ark. 2009a). Kallel ve ark.2009b. düşük AA giderimleri (%45, %58) 190.d, 56kHz, 340W'da bulundu. Elektrokoagülasyonla ileri arıtım metoduyla yalnızca %65 polifenol giderim ZA'da gözlendi (Hanafi ve ark. 2010). Düşük işletim masrafları renk, fenol gideriminde elektrokoagülasyon kullanılmaktadır (Kallel ve ark. 2009a,b; Uğurlu ve Karaoğlu, 2011; Adhoum ve Monser, 2004). ZA'da SN çalışmalarında polifenol ve AA'lerle ilgili çalışmalar bulunmamaktadır. En son çalışmalarda radikal tutucular ve kimyasal madde ilavesiyle polifenol ve AA giderimleri ZA'da çalışılmadı. Bu çalışmanın orijinalliği polifenol ve AA gideriminde artan SN süreleri (60., 120., 150.d) ve sıcaklıkları (25, 30, 60°C). ZA'da polifenol ve AA ara ürünleri gözlendi. Bazı radikal tutucular (Na_2CO_3 , t-butil alkol) ve kimyasallar (Mn_3O_4 , KIO_3) giderimlerinde 640W ve 35kHz etkisi incelendi. SN'un termo-ekonomik fizibilitesi diğer arıtım prosesleriyle karşılaştırıldı. ZA'nın *Daphnia magna* (su piresi) ve *Vibrio fischeri* (deniz bakterisi) ile toksisite etkisi araştırıldı.

Materyal ve Metot

Ham Atıksu: İzmir'de 2 faz ekstraksiyonlu zeytinyağı üretim fabrikası çıkışındaki ham atıksu karakterizasyonu Tablo 1'de verilmektedir.

Sonikatör: Bir bandelin Elektronik RK510 H paslanmaz çelik sonikatör su ceketiyile sıcaklık kayıp-

larını önleyecek şekilde dizaynedilmiş; sıcaklığı deneylerde sürekli olarak otomatik bir ısıtıcıyla elektronik olarak ayarlanmış ve kontrol edilmiş; ZA numunelerinin SN'unda kullanılmıştır. Bir su banyosu içinde 5-500mL'lik cam serum şişeleri bir cam reaktör içine yerleştirilmiştir. SN'da cam serum şişelerinin ağızları teflon kapaklarla kapatıldı.

Cam reaktörün altında 35kHz'da bir pyreks tabak (Ç=5cm) üzerindeki bir piezoelektrik disk üzerinde (Ç=4cm) SN yapıldı. SN'da buharlaşma kayıplarının cam serum şişelerinin üst %0.01'lik bölümünde olacağı tahmin edilmiş ve üstüne 0.1mL metanolla adsorbsiyon ve buharlaşma kayıpları önlenmiştir.

Tablo 1. ZA'nın karakterizasyon değerleri, pH=5.4 (n=3, ortalama değerler ± SS)

Parametreler	Değerler		
	Minimum	Ortalama	Maksimum
pH ₀	4 ± 0.1	4.5 ± 0.1	4.9 ± 0.1
ÇO ₀ (mg/L)	0.01±4.10 ⁻⁴	0.05±2.10 ⁻³	0.09±3. 10 ⁻³
ORP (mV)	12 ± 4.2	126.0 ± 4.4	132 ± 4.6
TSS (mg/L)	53.6 ± 1.87	53.7 ± 1.8	53.8 ± 1.8
TVSS (mg/L)	34.8 ± 1.2	35.6 ± 1.2	36.4 ± 1.2
KOİ _{toplam} (mg/L)	98780 ± 3457	116632 ± 4432	121560 ± 4920
KOİ _{çöz} (mg/L)	85400 ± 2989	109444 ± 3831	113500 ± 4323
TOK (mg/L)	58510 ± 2048	66488 ± 2327	80450 ± 2816
BOİ ₅ (mg/L)	63800 ± 2233	81254 ± 2844	99130 ± 3470
BOİ ₅ / KOİ _{çöz}	0.5 ± 0.02	0.7±0.026	0.9 ± 0.032
Toplam N (mg/L)	194.0 ± 6.7	248 ± 8.6	300 ± 10.5
NH ₄ -N (mg/L)	23.4 ± 0.8	30 ± 1.05	36.6 ± 1.2
NO ₃ -N (mg/L)	39 ± 1.3	50 ± 1.7	61 ± 2.1
NO ₂ -N (mg/L)	17.6 ± 0.6	22.6 ± 0.7	27.5 ± 0.9
Total P (mg/L)	492 ± 17	630 ± 22.05	768.6 ± 26.9
PO ₄ -P (mg/L)	350 ± 12.2	448 ± 16	546.2 ± 19.1
Renk (m ⁻¹)	99.7 ± 3	99.8 ± 3.4	99.9 ± 3.4
Yağ (mg/L)	564 ± 19	640 ± 22.4	775 ± 27.1
Toplam fenol (mg/L)	332 ± 117	2990 ± 143	3250 ± 180.2
Fenol ara ürünleri (mg/L)			
Katekol (mg/L)	2	23	26
Tayrosol (mg/L)	7	42	45
Kuersetin (mg/L)	9	21	28
Kaffeik asit(mg/L)	19	30	42
4- metil katekol (mg/L)	9	15	29
2-FF (mg/L)	2	4	6
3-FF (mg/L)	2	9	14
TFA (mg/L)	3050 ± 141	3900 ± 182	4344 ± 222
TAA (mg/L)	1190 ± 82	1990 ± 105	2200 ± 128
TAA ara ürünleri (mg/L)			
2,4,6 trimetilalanin (mg/L)	47	125	187
Anilin (mg/L)	43	83	163
o-toluidin (mg/L)	29	110	156
o-ansidin (mg/L)	45	110	129
Dimetilalanin (mg/L)	13	68	87
Etilbenzen (mg/L)	21	110	116
Duren [1,2,4,5-tetrametilbenzen] (mg/L)	34	100	123

İşletme Koşulları: CO_3^{-1} solüsyonu artan $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=4-16\text{mg/L}$ ve $\text{pH} \approx 9$ ayarlandı. SN başlamadan önce, [t-butil alkol]=4-12mg/L, [nano- Mn_3O_4]=4-16mg/L, $[\text{KIO}_3]=5-16\text{mg/L}$ bir peristaltik pompayla (Watson-Marlow Bredel pumps, USA) 0.1mL/d akış hızında ZA içine 10.d pompalandı. Numuneler SN'nun 60., 120., 150.d'da alındı ve $+4^\circ\text{C}$ buzdolabında analiz için saklandı. Deneyler deiyonize saf su ($R/4$ 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$) SESA Ultrapure water system cihazı kullanıldı ve kesikli olarak bir ultrasonik transducerda (flat-tipi), 5 ayarlanabilir aktif akustik vibrasyon alanında ($12.4, 13.8, 17.3, 26.4, 40.6\text{cm}^2$) ve 5 SN yoğunluğunda ($15.7, 24.2, 36.9, 46.2, 51.4\text{W}/\text{cm}^2$) mak. 640W 'de işletildi. Numuneleri 60., 120., 150.d'da alınıp hemen analizlendi (Sponza ve Öztekin, 2010 a,b,c; Öztekin, 2011). Nano- Mn_3O_4 , Na_2CO_3 , t-butil alkol (Merck), Aniline (%99), 2-FF (%99), 3-FF (%99), 2,4,6 trimetylaniline (%99), dimetylaniline (%99), o-toluidine (%99), katekol (%99), tayrosol (%99), quersetin (%99), kaffeik asit (%99), 4-metil kathekol Aldrich'den alındı.

Analitik Metotlar: pH, $T(^{\circ}\text{C})$, ORP (mV), TSS, TVSS, CO , BOI_5 , $\text{KOI}_{\text{toplam}}$, $\text{KOI}_{\text{çözölmüş}}$, oil, Na^{+1} , sırasıyla, Standart Metotlar 2550, 2580, 2540 C, 2540 E, 5210 B, 5220 D, 5520 B, 3550, göre ölçüldü (Eaton ve ark.2005). Toplam-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, Toplam-P, $\text{PO}_4\text{-P}$ ve toplam fenol (TF) hücre test spektroquant kitleriyle (Merck) bir spectroquant NOVA 60 (Merck) spektrofotometrede (2003) analizlendi. TAA ölçümünde, 25mL ZA $\text{pH}=2$ 'ye birkaç damla 6N HCl getirildi ve 25mL'lik etil asetat 3 kez ekstrakte edildi. Organik fazlar dehidrat edilmiş Na_2SO_4 'la kurutulmuş vakumla filtrelendi. Dimethylforma-mide içindeki Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) enjekte edilerek GC-MS'de analizlendi. Kütle spektrofotometrede aVGTS 250 spektrometer bir kapiler SE52 kolon (0.25mm ID, 25m) ile 220°C de bir izotermal programla 10.d işletildi. TAA ölçümleri alıkonma süreleri ve kütle spektra analizlerine göre yapıldı. TF için: 40mL'lik ZA numunesi $\text{pH}=2$ 'ye konsantr HCl'le ayarlandı. Fenoller etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik faz 40°C 'de 1mL N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) ila-

vesiyle gözlemlendi. Trimetilsili türevleri GC-MS (Hewlett-Packard 6980/HP5973MSD)'le analizlendi.

[2-FF], [3-FF] Shimadzu CLASS-VP V 6.14 SP2 spektrofotometreyle Phenomenex Hyperclon 125mm x 4.60mm x $5\mu\text{m}$ HPLC kolon kullanılarak UV Metotla ölçüldü. 2-FF, 3-FF için absorbans değerleri, sırasıyla, mak. 260 ve 287 nm, 240 ve 267 nm'de; Anilin, 2,4,6 trimetilanilin ve dimetilanilin ölçümleri bir HPLC (Agilent-1100) ile bir C-18 geri döngü fazlı HPLC kolon, [25cm x 4.6mm, $5\mu\text{m}$, (Ace 5C-18)] ile EPA'ya göre (EPA, 1994); 280, 214 ve 216 nm'de bir UV detektör ile anilin, 2,4,6 trimetilanilin ve dimetilanilin; o-toluidine bir (HPLC, Agilent-1100) ile bir spectra sistem model SN4000 pompa ve Asahipak ODP-506D kolon (150mm x 6mm x $5\mu\text{m}$) ile; o-anisidine bir HPLC (Agilent-1100) ile bir UV detektörün mobil fazda %35 asetonitril/%65 su ile 1.2mL/d akış hızındaki kolon 50cm x 2mm içsel çapı olan paslanmaz çelik μ -Bondapak C-18 ölçüldü. Etilbenzen ve duren ölçümleri bir GC-MS (Agilent Technologies, 7890A (G3440A) GC sistem, 5975C Inert MSD 7683B Series İnjektör) içeren inlet split/splitless oranı 50/1 ile bir HP-1 polimetilsiloksan 30m x 0.32mm x I.D. $0.25\mu\text{m}$ film kalınlığındaki kolon (Hewlett-Packard) 240°C işletildi. Helyum 1.4mL/d akış hızındaki kolon 60m x 0.25m x I.D. $0.25\mu\text{m}$ taşıyıcı gazdır. Azobenzol ölçümleri bir HPLC ile 4mm Hypersil BDS-C-18 kolonla yapıldı. Elüent solüsyon olarak asetonitril/su karışım oranı 15/85 ve 0.3mL/d akış hızındadır. Benzen ve toluen ölçümleri bir Aquamate thermo electron corporation UV visible spektrofotometer (2007) ile 256 ve 560 nm, aralığında; metilfenol ölçümleri bir HPLC ile bir C-18 kolonla ölçüldü. Bir isokratik metot geliştirilerek asetonitril, metanol ve amonyum asetat $\text{pH}=5$ ile solvent oranı (0.34/0.1/0.56) kullanıldı. Tayrosol, quersetin ve kaffeik asit süpernatant kullanılarak katı faz ekstraksiyonuyla ve geri fazlı HPLC'de ölçüldü. 1mM stok tayrosol, quersetin ve kaffeik asit asetonitril içinde ayrıştırılarak çalışma standartlarına seyreltildi. Katı faz ekstraksiyonu için 50mL süpernatant 0.2mL'lik 0.1M H_2SO_4 ile

asitlendirildi. Bir C-18 Sep-Pak Plus kartuş (820mg silica-dayalı Sep-Pak; Su) ile 10mL metanol (HPLC grade;UK) ile seyreltildi, 10mL 1mM H₂SO₄ (Analar grade;UK) asitlendirildi ve kartuşa yüklendi. Tayrosol, quersetin, kaffeik asit 10mL %7.5 asetonitril ve 1mM H₂SO₄ ile eluet edildi. Yüklemler ve eluet akış hızları 2-4mL/d katı faz ekstraksiyonunda vakum manifold sabit tutuldu. HPLC analizleri bir C-18 Spherisorb ODS2 analitik kolon (4.6 ile 250mm; 5µm) yapıldı. Elusyon profili 3 kompozisyon olarak 30.d'da elde edildi. İlk 10.d'da, mobil faz asetonitril-1mM H₂SO₄ (10/90,v/v) alındı. Mobil faz kompozisyonu ikinci 10.d için asetonitril-su (50/50,v/v) son eluent bileşiklerinden sonra kolon yıkandı. Kolon asetonitril-1mM H₂SO₄ (10/90,v/v) için 10.d yeni enjeksiyon için hazır hale getirildi. Analizler 1.5mL/d akış hızında ve standart koşullarda yapıldı. Bir saflaştırılmış ekstrakt aliquot (10µL) HPLC system içine enjekte edildi. Fotodiode array 200 ve 400 nm'de programlandı. [Katekol] ve [4-metil katekol] standart 4-aminoantepiren methotla (EPA, 1994); yatışkın koşullardaki [OH•] SN'la Villeneuve ve ark. (2009)'nin geliştirdiği 2. derece reaksiyon kinetiğine göre TAA ve TF için ölçüldü Silva ve ark. (2007), Bertin ve ark (2001). ve Valgimigli ve ark (2001).

Akut Toksisitelerin Tanımlanması

Daphnia magna Akut Toksikite Testi: Toksikite testi 24 saat (sa)'lik *D.magna* ile Std.Met.'lara göre (Eaton ve ark.2005; EPA, 1994) test solüsyonu, deney beherleri (100mL) için 5 ya da 10 genç *D.magna* (≤24.sa) ilave edilerek ve pH=7-8, minimum ÇO=6mg/L'de ve 20-25°C ölçüldü. Sonuçlar ölüm oranlarına göre değerlendirildi. Hareketsiz hayvanlar ölü kabul edildi.

Mikrotox Akut Toksikite Testi: Mikrotox toksisite testi DIN 38412 L34, L341 göre (Microtox acute

toxicity test, 1993; Environmental Protection Series, 1992) Lange (1994)'m belirttiği standart prosedure göre, Bioluminescent organizma olan *V. Fischeri* LCK 491 kit (2010) ve DRLANGE LUMIXmini tip luminometre (1996) ışığın yoğunluğu 0., 5., 15., 30.d'larda kaydedilerek toksisite bütün numuneler seri olarak %2 NaCl (w/v) (kontrol)'de seyreltilip pH=7'de ve 15°C'de ölçüldü.

İstatistiksel Analizler: Bir Mann–Whitney *U*-teste dayalı olarak tanımlanan bir non-parametrik Kruskal–Wallis test kullanılarak farklı sıcaklık ve SN'da giderim verimleri değerlendirildi (Siegel,1956; Zar,1984). Mann–Whitney *U*-test sıcaklık, SN süresi ve kirlenici konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi değerlendirdi. Bütün sonuçlar belirli bir $p \leq 0.1$ göre değerlendirildi (Siegel,1956). İstatistiksel analizlerde SPSSWI Microsoft Windows TM kullanıldı (Zar,1984). Çoklu regrasyon analizleri *y* ve *x* değişkenleri kullanılarak SPSSWIN Microsoft WindowsTM de yapıldı. Lineer korelasyon için r^2 bir korelasyon katsayısı, istatistiksel olarak bağımlı ve bağımsız değişkenler için kullanılan genel terimdir. Bütün deneyler 3 kez yapıldı, ortalamaları alındı. ZA'da TF ve TAA için standart sapma (SS) ortalaması alındı.

Bulgular ve Tartışma

ZA'da Sonikasyon ve Güç Yoğunluğunun TF ve TAA Giderimine Etkisi: Mak. TF (%88), TAA (%79) giderimleri 35kHz, 640W, 51.4W/cm² ve 11.5 kWh/kg KOİ_{çöz} 60°C'de 150. d elde edildi (Tablo 2).

ZA'da Artan Sonikasyon Süre ve Sıcaklığının TF ve TAA Giderimine Etkisi: %30, %57 ve %61 TF giderimleri [TF_{giriş}]=2990mg/L 60., 120., 150.d'da, pH=5.4, 25°C'de; %48, %70 ve %88 TF giderimleri 60., 120., 150.d'da, pH=5.4, 60°C'de ölçüldü (Tablo 3).

Tablo 2. Sonikator parametreleri ve SN proses değerlerinin karşılaştırılması, pH=5.4.

Sonikator parametreleri	Değerler				
Sonikasyon frekansı (kHz)	25	35	132	170	350
Sonikasyon gücü (W)	120	350	640	3000	5000
Sonikasyon yoğunluğu (W/cm ²)	15.7	24.2	36.9	46.2	51.4
Özgül enerji (kWsaat/kg KOİ girişi)	2.4	3.1	4.1	5.1	11.5

Tablo 3. ZA'da fenol ara ürünlerinin HPLC ölçümleri, 60., 120. ve 150.d, pH=5.4, 25°C, 30°C ve 60°C, TF_{giriş}=2990 mg/L, 640 W, 35 kHz (n=3, ort. değ. ± SS).

a Süre (d)	b PHE ₀ (mg/L)	25°C							
		PHER (%)	Fenol parçalanma ara ürünleri						
			2-FFR (%)	3-FFR (%)	katekol (%)	4-metil katekol (%)	Tayrosol (%)	Kuersetin (%)	Kaffeik Asit (%)
0	2990		0	0	0	0	0	0	0
60	2430	30	0	0	0	0	0	0	0
120	1190	57	12	14	24	26	25	28	31
150	890	61	64	68	62	63	61	68	64
a	b								
						30°C			
0	2990	0	0	0	0	0	0	0	0
60	1850	45	45	34	34	41	45	34	42
120	986	62	65	68	68	56	69	65	68
150	620	80	72	69	78	77	79	76	75
a	b								
						60°C			
0	2990	0	0	0	0	0	0	0	0
60	1620	48	55	45	56	58	66	49	56
120	891	70	78	75	77	70	72	70	72
150	349	88	84	83	84	84	83	82	85

a Süre (d), b PHE₀: başlangıç TF konsantrasyonu (mg/L), PHER: TF giderim verimleri (%), 2-FFR: 2-FF giderim verimleri (%), 3-FFR: 3-FF giderim verimleri (%).

Mak.TF giderimi %88 olup 150.d, pH=5.4, 60°C'dedir. Kruskal–Wallis test istatistikleri artan SN sürelerinin (60, 120, 150.d) ve sıcaklık (25, 30, 60°C) fenol giderim verimlerine belirgin bir etkisinin olmadığını gösterdi (Mann–Whitney U-test istatistik=2.98, $p < 0.10$). Artan sıcaklıkla 150.d TF gideriminde belirgin farklar gözlemlendi (Mann–Whitney U-test istatistik=11.02, $p < 0.1$). Fenol parçalanmasında hidroksilasyon reaksiyonları OH[•] ile gerçekleşir. Radikaller ve fenol molekülleri arasındaki geçişler bütün parçalanmadaki en önemli reaksiyonları gerçekleştirir. Tutucu radikallerin artışı fenolün sonoparçalanmasını sağlar. Parçalanma hızını [TF] ve tutucu radikallerin türleri önemli ölçüde etkiler. Fenolün tamamen minerilasyonu için çok yüksek SN sürelerine ihtiyaç vardır. Sonokimyasal arıtım süresince bazen zor parçalanmış fenol ara ürünleri de açığa çıkar. Düşük OH[•] üretimi, düşük SN süresi, düşük SN enerjisi, düşük SN sıcaklığı, yetersiz kimyasal madde ve radikal tutucu ilavesi olabilir. Ara ürünler OH[•] ile çok az temas eder ve balon arayüzündeki asıl reaksiyon istenildiği verimde alınmayabilir. Düşük SN süre-

sinde (60.d) OH[•] ultrasonik radyasyonu boyunca fenolik zor parçalanmış ara ürünler üzerinde yeterince etkili olamaz; süre kısıtlıdır. Fenol ZA'da ultrasonik reaksiyonla tamamen giderilemez; 150.d'da yüksek giderimler gözlenir. Canizares-Macias ve ark. (2004) fenol gideriminde Rancimat metodu ve SN'nun ZA'da birlikte etkilerini araştırdı. %56 fenol giderimi 20kHz, 400W, 120.d, 25°C'de bulundu. Atanassova ve ark. (2005a) %6-%14 TF giderimini 170.d, 75 ve 150W, 20kHz'dedir. ZA'da daha küçük fenolik ara ürünlerin sonolitik parçalanmasında; tayrosol, hidroksitayrosol, kaffeik asit, quersetin, ferulik asit, katekol, vanillik asit, o-quinon, *p*-kumarik asit, *p*-hidroksibenzaldehid, 4-metil katekol, 2-FF ve 3-FF (Kallel ve ark.2009a). Table 3'de ölçülen fenol ara ürünleri (katekol, tayrosol, quersetin, kaffeik asit, 4-metil katekol, 2-FF ve 3-FF) ZA için HPLC'de SN'un 60., 120., 150.d, pH=5.4 ve artan sıcaklıklarda (25, 30, 60°C); 62, 61, 68, 64, 63, 64 ve %68 25°C'de; 78, 79, 76, 75, 77, 72 ve %69 30°C'de; 84, 83, 82, 85, 84, 84 ve %83 60°C'de 150.d, pH=5.4 ölçüldü.

Tablo 4. [H₂O₂] ve [OH[•]]'nın ZA'da, 60°C'de 30., 120., 150.d fenol ve TAAs giderimleri, [TF_{giriş}]=2990 mg/L, [TAA_{giriş}]=1990mg/L, pH=5.4, 640 W, 35 kHz (n=3, ort. değ. ± SS).

Koşullar	Fenol giderimleri		TAA giderimleri	
	H ₂ O ₂ kons. (mg/L)	OH [•] kons. (mg/L)	H ₂ O ₂ kons. (mg/L)	OH [•] kons. (mg/L)
Başlangıçta deiyonize saf suda 60°C, pH=7, [H ₂ O ₂] (mg/L)	209	0	204	0
150.d SN sonrası deiyonize saf suda 60°C, pH=7, [H ₂ O ₂] (mg/L)	198	0	199	0
Başlangıçta ZA'da 60°C, pH=5.4'de [H ₂ O ₂] (mg/L)	76	25*10 ⁻⁸²	8	2*10 ⁻²⁷³
30.d SN sonrası ZA'da 60°C, pH=5.4, [H ₂ O ₂] (mg/L)	176	1*10 ⁻⁵²	9	1*10 ⁻²⁷²
120.d SN sonrası ZA'da 60°C, pH=5.4, [H ₂ O ₂] (mg/L)	73	9*10 ⁻¹²	9	1*10 ⁻²⁷⁰
150 d SN sonrası ZA'da 60°C, pH=5.4, [H ₂ O ₂] (mg/L)	5	79*10 ⁻⁶	9	1*10 ⁻²⁶⁹

TF giderimlerinde artan sıcaklığın artan SN sürelerinde (120.,150.d) belirgin etkisi vardır. The Kruskal–Wallis test istatistikleri SN süresi ve sıcaklığın fenol ara ürünlerinin giderimine 150.d, 30 ve 60°C için beligin etkisi vardır (Mann–Whitney U-test istatistik=1.06, $p < 0.10$). 60°C'de 150.d'de, o-quinone, hidroksitayrosol, *p*-koumarik asit, *p*-hidroksibenzaldehit, oleuropein, quersetin, ferulik asit, vanillik asit SN'da ölçülemedi. Vassilakis ve ark.(2004) %45 katekol, %52 tayrosol, %42 quersetin, %49 kaffeik asit, 30% 2-FF giderimlerini, 80kHz, 140.d'dedir. Andreozzi ve ark.(1998) 38% TF gideriminin 180.d'dadır. Adhoum ve Monser (2004) %56 polifenol giderimini elektrokoagulasyonla 25.d, 25°C'dedir. H₂O₂ ölçümleri akustik kaviteasyon süresince, ZA'nın varlığı ve yokluğunda uygun bir metotla özel SN koşullarında radikal üretim hızları ölçüldü. Başlangıç H₂O₂ formasyon hızı artan SN'la 60°C'de ZA'da fenol giderim hızları düştü (Tablo 4). ZA'nın yokluğunda (deiyonize saf suda) H₂O₂=209mg/L iken H₂O₂=198mg/L azaldı. Saf su içinde, organik maddelerin yokluğu H₂O₂ azalmasına sebep oldu. [H₂O₂giriş]=76 mg/L ve daha sonra 167mg/L'ye 30.d, OH[•] iyon üretimiyle yükseldi. [H₂O₂]=73 ve 5mg/L ile OH[•] iyonu ZA'da 120. ve 150.d arttı. ZA'da H₂O₂ değerleri deiyonize saf suda çok düşük ölçüldü (pH=7). Çünkü OH[•] iyonları fenol reaksiyonlarıyla OH[•] formuyla birleşti. [OH[•]]=79*10⁻⁶mg/L'den 25*10⁻⁸²mg/L'ye 150.d uzandı. ZA'da SN'la fenol gideriminde hidrosilasyon ana mekanizmadır. OH[•] fenol gideriminde ana prosetir. SN'la farklı fenol giderim mekanizmaları ve ara ürünler referans olarak verilmiştir: Pétrier ve ark.(1994) sonolizle sıvı solusyonda fenol ve ara ürünleri hidroquinone, katekol ve benzoquinone ölçtüler ve fenolde OH[•] iyonlarının etkisini gözlediler. Currell ve ark.(1963) SN'la

fenol gideriminde asetilenle balon fazda pirolizle fenolün sono-parçalanmasını gözlemlediler.

ZA'da Artan Sonikasyon Süresi ve Sıcaklığın TAA Giderimine Etkisi: %41, %52, %66 TAA giderimleri [TAA_{giriş}]=1990mg/L'de 25°C'de; %47, %56, %69 30°C'de 60., 120., 150.d, pH=5.4'de; %79 mak.TAA giderim 150.d, pH=5.4, 60°C'de bulundu. Artan sıcaklık ve süre 25, 30, 60°C'de 120., 150.d Kruskal–Wallis test istatistiklerine göre TAA gideriminde belirgindir (Mann–Whitney U-test istatistik=13.88, $p = 0.05$). Trimetilanilin, anilin, o-toluidin, o-anisidin, dimetilanilin, etilbenzen ve duren mak. giderimleri 70, 71, 61, 57, 60, 56 ve %43, 60°C'de 150.d ölçüldü (Tablo 5). ZA'da TAA parçalanmasını zor olduğu (bazı amino grupları, amid bileşikleri, *N*-yapılı aromatik C'lar, aromatik etherlerin metil ve metoksil grupları) belirtilmiştir. Yüksek TAA ve TAA ara ürün giderimleri 60°C'dedir. Ultrasonik reaktör şekli, farklı işletme koşulları (SN frekansı, yoğunluğu, sıcaklığı, süresi, özgül enerji gibi farklı parametreler) ve ZA'nın atıksu karakterizasyonu önemli rol alır. ZA'daki TAA'nın yapısı ve tipi yüksek giderimlerinin ölçülmesinde belirleyicidir. Amir ve ark. (2004) fenol, methoksil ve karboksil gruplarının 120.d, 48°C'de belirgin etkisini gözlenmedi. Düşük TAA giderimleri aromatik yapı içeren büyük oranlardaki hidroksi, metoksi, karboksil ve karbonil gruplarının alifatik yapıların SN'la tam parçalanmadır. Uzun SN sürelerinde ve yüksek sıcaklıklarda 150.d, 60°C'de, yüksek TAA ve TAA ara ürünleri giderimi sağlandı. Daha uzun SN sürelerinde dengede çabuk ve hızlı TAA giderimleri gözlemlendi. Yüksek TAA ve ara ürünleri giderimleri daha yük-

sek kütle transferi ve daha yüksek yüzey alanının pirolizle SN'la kavitasyon oluşturulmasından kaynaklanmaktadır (Atanassova ve ark.2005b). TAA'nın sonoparçalanmasında H₂O₂ üretim hızı çok düşüktür (8mg/L). [OH•]=2*10⁻²⁷³mg/L düşüktür (Tablo 5).

[H₂O₂]=9mg/L ve [OH•]=1*10⁻²⁶⁹mg/L 150.d ölçüldü. Uzun SN'da belirgin farklar görülmedi. TAA'in sonooksidasyonu %0.08'lik toplam parçalanmada, OH• TAA'nın parçalanmasında ana proses değildir (data gözlenmedi). OH• dönüşümü TAA sonoparçalanmasına çok küçük bir katkısı vardır. TAA ara ürünleri (anilin, o-toluidin, anisidin, dimetilanilin) OH• oksidasyonu HPLC'de gözlenmedi. Lindsey ve Tarr (2004), Wen ve ark.(2003), Wu ve Ondruschka (2005)'da belirtmiştir. TAA sonoparçalanmasında piroliz ana mekanizmadır. Balonun kalbi ve dış kısmında TAA molekülleri dolanır, H₂O'nun ve OH• iyon formunun SN'nu sınırlı olarak gerçekleşir. TAA SN'la bazı gaz ara ürünler sonikatörün üst boşluğunda gözlenir. %34-%44 CO₂ ve %14-%21 NH₃ 10.d'la gözlenmiştir (data gözlenmedi) ve TAA'nın pirolizinde cavitasyon balonlarından emilmektedir. 150mg/L 1-butanolün ZA'ya ilavesiyle TAA giderimleri (%2) çok yavaş bir artış gözlendi (data gözlenmedi). OH• iyonuyla TAA oksidasyonu küçük bir öneme sahiptir; 1-butanolün sonikasyona etkisi çok azdır ve yatışkın koşullardaki [OH•]'nın kavitasyon balonlarının ara yüzeyindeki TAA birikimine katkısı daha az ve TAA'nın tamamen parçalanmasına belirgin bir katkısı yoktur. TAA'nın

asıl olarak cavitasyon balonlarının kalp ve dış çeperlerinde birikip OH• formunda üretiminde oksidasyonla parçalanmaktadır. TAA'nın ZA'da sonokimyasal parçalanmasında OH• iyonlarının reaksiyon aktifliği, termal bir reaksiyonla balonlarda gerçekleşen tam bir çöküşle gerçekleşmiştir (Lafi ve ark.2009; Oztekin,2011). Mekanizmanın temeli OH• reaksiyonuna dayalı olarak aromatic bağların kopması ve ara ürün zincirlerinin bağlarının zayıflatılarak koparılmasıdır (Lafi ve ark.2009). ZA'da, TAA'nın SN mekanizmasında, trimetilanilin, anilin, o-toluidin ve dimetilanilin pirolizle azo bağlarını koparılmasıyla TAA parçalanmasıyla açığa çıkmıştır. ZA'nın karakterizasyonu, sonikatör geometrisi, işletme koşulları (güç, frekans, yoğunluk, sıcaklık, süre) etkilidir. Piroliz süresince, TAA uzun ömürlü cavitasyon balonlarıyla pirolitik parçalanma süresince balonların patlaması ve azo bağlarının parçalanarak N=N bağlarına dönüşmesine kadar devam eder. Metil, etil ve C-H-O bağlarının TAA'nın aromatik yapısında parçalanmasıyla, o-toluidin, dimetilanilin, etilbenzen ve duren TAA ara ürünleri açığa çıkarlar. OH• sayıları ve H₂O₂ seviyeleri [TAA]'nın azalmasıyla azalmamıştır. TAA'nın pirolizinde sıcaklık artışında özgül ısı oranı etkilidir. OH•/TAA kavitasyonla azalmaktadır. Bu oranda piroliz etkili değildir, TAA'nın OH• ile reaksiyon hızı düşmektedir. TAA'nın pirolizle parçalanma mekanizmalarına karşı çalışmalar Ince ve Texcanli (2001), Srinivasan ve ark.(2011) TAA'nın parçalanmasında asıl adımın azo bağlarının OH• hareketliliğidir.

Tablo 5. ZA'da SN 60. ve 150. d'da TAA ara ürünleri giderimleri, [TAA_{giriş}]=1990 mg/L, 60°C, 640 W, 35 kHz, pH=5.4 (n=3, ort. değ. ± SS).

TAA ara ürünleri	TAA konsantrasyonları (mg/L)			150 d'da verimler (%)
	Ham ZA	60 d	150 d	
2,4,6-trimetilanilin	125	201	51	70
Anilin	83	165	21	71
o-toluidin	110	179	62	61
o-anisidin	110	200	67	57
dimetilanilin	68	180	31	60
Etilbenzen	110	220	56	56
Duren [1,2,4,5-tetrametilbenzen]	100	198	59	43

TAA ve TF Gideriminde Eklenen Kimyasal Maddelerin (Mn_3O_4 , KIO_3) Etkisi: 35 kHz, 640 W, 21°C'de TAA ve TF'nin SN'un Mn_3O_4 ve KIO_3 ilavesi incelenmiştir (Tablo 6). Mn_3O_4 ilavesi fenol giderimin arttırırken TAA giderimine belirgin etkisi gözlenmedi. $[Mn_3O_4]=4-16mg/L$ arttırıldığında fenol giderimleri %90-%94 arttı. $[Mn_3O_4]=12-16mg/L$ 'de TAA giderimleri %79-%71 azaldı. Mn_3O_4 Mn^{+2} ve Mn^{+3} içeren Mn okside hali olduğu Stobble ve ark.(1999) belirtmiştir. $Mn^{+2}(Mn^{+3})_2O_4$ 'in spinel yapıda Mn^{+3} oktahedral pozisyonu ve Mn^{+2} ise tetrahedral pozisyonudur. Nanometre ölçülerindeki Mn_3O_4 is partikül ve büyük yüzey alanıyla yüksek aktiviteye sahiptir (Marbán ve ark. 2004). KIO_3 TAA'nın SN'da aktif bir rol oynamaktadır. iyodat (IO_3^-) H^+ ile çok hızlı reaksiyona girer ve OH^\bullet üretebilir (Xie ve ark.2011). $KIO_3=5-16mg/L$ 'de TAAs giderimi de artmaktadır. 16mg/L KIO_3 ile %99 TAA giderimi gözlemlendi. TF giderimleri %89-%90'dır; IO_3^- 'nin düşük uçuculundandır. Suyun homolizinde H^+ ve OH^\bullet etkin rol oynar. IO_3^- varlığında gaz fazında, OH^\bullet ile reaksiyonu sonrasında H^+ reaksiyona girmesi azalmaktadır.

Radikal Tutucuların [T-Butyl Alcohol, Na_2CO_3] TF ve TAA Giderimine Etkisi: Tablo 6 radikal tutucuların etkisi TF ve TAA için 21°C'de 150.d gösterildi. [t-butil alkol]=8-12mg/L fenol giderimini %94 arttırdı. Hidrolizasyonla düşük [t-butil alkol]'da balon içindeki sıcak noktadaki OH^\bullet nin homojen yeralması ve kaviteasyon balonlarının şişme ve patlama sürelerine etkilidir (Stobble ve ark. 1999; Borja ve ark.2006; Laughrey ve ark. 2001; Khoufi ve ark.2004; Zheng ve ark. 2005). Na_2CO_3 içindeki HCO_3^- ve CO_3^{2-} kolaylıkla OH^\bullet ile reaksiyona girmektedir. OH^\bullet ile konsantrasyonları Na_2CO_3 varlığında azalmaktadır (data gözlenmedi). TF giderimini azaltırken TAA giderimine etkisi yoktur. TAA'nın parçalanmasında piroliz ana mekanizmasıdır (Laughrey ve ark.2001).

ZA'da Sonikasyonla Kimyasal İlave Edilmeden ve İlave Edilerek Masrafların Değerlendirilmesi: Toplam yıllık masraf (M) yalnızca SN'la 665.38 $\text{€} \cdot m^3/\text{yıl}$ olarak yıllık işçilik M'ları, yıllık analitik M'lar, yıllık kimyasal M'lar, yıllık enerji M'ları, yıllık anamal M'ları ve yıllık bölümün yeniden yapılanma M'larını içerir (Table 7).

Tablo 6. ZA'da bazı kimyasal ve radikal tutucuların TF ve TAA giderim verimlerine etkisi, 21°C'de, 150. d'da, 35 kHz, 640 W, pH=5.4 (n=3, ort. değ. \pm SS).

Kimyasallar	Sonoparçalanma giderim verimleri (%)	
	TF	TAA
Kontrol	88	79
$Mn_3O_4 = 4 \text{ mg/L}$	90	79
$Mn_3O_4 = 12 \text{ mg/L}$	94	81
$Mn_3O_4 = 16 \text{ mg/L}$	94	82
$KIO_3 = 5 \text{ mg/L}$	89	83
$KIO_3 = 8 \text{ mg/L}$	89	87
$KIO_3 = 16 \text{ mg/L}$	90	99
Radikal tutucular		
t-butil alkol = 4 mg/L	94	84
t-butil alkol = 8 mg/L	60	85
t-butil alkol = 12 mg/L	56	85
$Na_2CO_3 = 4 \text{ mg/L}$	80	79
$Na_2CO_3 = 10 \text{ mg/L}$	80	79
$Na_2CO_3 = 16 \text{ mg/L}$	70	79

Tablo 7. Kimyasal ilavesiz ve ilave ederek ZA'da masrafların karşılaştırılması

Masraflar	Yalnız SN	İlave edilenler		Radikal tutucular	
		Mn ₃ O ₄ =16 mg/L	KIO ₃ =16 mg/L	t-butil alkol=12 mg/L	Na ₂ CO ₃ =16 mg/L
		Yıllık (€.m ³ /yıl)	Yıllık (€.m ³ /yıl)	Yıllık (€.m ³ /yıl)	Yıllık (€.m ³ /yıl)
Toplam işçilik	4.11	4.11	4.11	4.11	4.11
Toplam analiz	4.11	4.11	4.11	4.11	4.11
Toplam kimyasal	0	1.29	1.47	0.74	0.91
Toplam enerji	655.18	655.18	655.18	655.18	655.18
Toplam bölüm yenileme	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Toplam işletme-yönetim	663.40	664.42	664.56	663.99	664.12
Amortiza anamal	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
Toplam anamal	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
Toplam amortize anamal	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
Toplam işletme	665.54	666.58	666.72	666.14	666.28
Toplam	665.38	666.40	666.54	665.96	666.10

SN'un işletme ve yönetim M'ları bölümün yeniden yapılanma M'ları, işçi M'ları, analitik M'lar, kimyasal M'lar ve enerji M'larını içerir. SN'da bölümün yeniden yapılanma M'ları elektronik döngü ya da elementlerin yerdeğiştirmesidir. Bölüm yeniden yapılanma M'ları anamal M'larının %0.5'dir. Ultrasonik sistemde yıllık analiz işçilik süresi 52sa/y (numune sıklığı 1 numune/hafta), numune süresi (1sa/hafta) iken işçilik M'ları 260€/y (16€/sa). Kimyasal M'lar herhangi bir kimyasal ilave edilmediğinden sıfırdır. Toplam enerji tüketimi 15.36kW/gün %88 ve %79 TF ve TAA giderimlerinde 150.d 1 l/d akış hızında, 640W'da kimyasal ilavesizdir. Yıllık toplam enerji kullanımı 200-300kW.sa iken yıllık toplam enerji M'ı 553€/y'dir. Elektrik M'ı 0.03€.kW/sa hesaplanmıştır. Anamal ve bölüm yeniden yapılandırma M'ları 1.98€ ve 0.01€'dir. Toplam M mak.TAA ve TF giderimleri için bazı kimyasal ve radikallerle hesaplanmıştır. Toplam yıllık M yalnızca SN'da 665.38€.m³/y ve [t-butil alkol]=4mg/L'le 665.96€.m³/y'dir.

D. Magna ve V. Fischeri Akut Toksikitenin Etkisi: Akut toksisite EC₅₀ olarak tanımlandı; *D.magna* ve *V.fischeri* için %50 ölüm oranına göre değerlendirildi. Mak.TAA ve TF giderimleri yalnızca SN ve bazı kimyasal ve radikal tutucuların ilavesiyle işletildi. Bu inhibisyonun sebebi ZA'daki fenolün, fenolic ara ürünlerin ve TAA'nın zor par-

çalanmasındandır. Mak. akut toksisite giderimleri 16mg/L MnO₃, 150.d, 30°C ve 60°C'dedir. Akut toksisite artan SN sürelerinde *D.magna* ile 60°C'de azaldı. *D.magna* test ile akut toksisite sonuçları artan sıcaklık, süre kimyasal [MnO₃]da görüldü. Tablo 8 (SET 1), giriş EC₅₀ kontrol (kimyasalsız) 1.5g/L, 25°C'de pH=7'dedir. 120. ve 150.d, EC₅₀=2-2.2g/L, 25°C'de arttı. Akut toksisite giderimleri %87 ve %89'dir. TF ve TAA'in daha toksik ara ürünlere parçalanma etkisi gözlenmektedir. EC₅₀=1.2-2.72 ve 2.99g/L'ye 150.d 30°C ve 60°C'dedir. Mak. akut toksisite giderimleri %92 ve %93'dir. Mak. toksisite giderimleri %97 16mg/L MnO₃, 60°C'de, 150.d ve *D.magna* testle ölçüldü. EC₅₀=1.5-4.55g/L'ye 16mg/L MnO₃'le, 60°C'de, 150.d'dedir (Tablo 8, SET 3). Tablo 8'de *V.fischeri* testiyle akut toksisite sonuçları görülmektedir. Tablo 8 (SET 5), giriş EC₅₀ kontrolde 1g/L, 25°C'de, pH=7'dedir. 120. ve 150.d, EC₅₀=1.35-1.5g/L, 25°C'dedir. Akut toksisite giderimleri %83 ve %85'dir. EC₅₀=1-2 ve 2.78mg/L, 150.d, 30°C ve 60°C'de mak. toksisite giderimleri %88 ve %89'dir (Tablo 8, SET 6). Mak. toksisite giderimleri %98, 16mg/L MnO₃'le, 60°C'de, 150.d *V.fischeri*'dedir. EC₅₀=1-5.34g/L MnO₃ için, 60°C'de, 150.d ölçüldü (Tablo 8, SET 7,8). Khoufi ve ark.(2004) %78 ve %68 toksisite giderimlerini 200.d, 50°C'dedir. Germinability deneyleriyle ZA'nın fitotoksitesiyile %63 giderim *Lentinula edodes* kültürüyle elde edildi (Zheng ve

ark.2005). Quaratino ve ark.(2007) %80 toksisite giderimlerini ZA'da *Panus tigrinus* sıvı kültürüyle elde etmişlerdir.

Sonuç

Mak.%88 TF ve %79 TAA giderimleri yalnızca SN'la 60°C'de, 150.d'dadır. TF ara ürünleri; katekol, tayrosol, quersetin, kaffeik asit, 4-metil katekol, 2-FF ve 3-FF maksimum giderimleri 84, 83, 82, 85, 84, 84 ve %83 60°C'de pH=5.4; mak. %94 TF ve %99 TAA giderimleri $[Mn_3O_4]=16mg/L$ ve $[KIO_3]=16mg/L$ 'de; Mak.%94 TF ve %88 TAA giderimleri [t-butil alkol]=4mg/L ve 12mg/L'le ölçüldü. TAA ara ürünleri; 2,4,6 trimetilanolin, anilin, o-toluidin, o-anisidin, dimetilanolin, etilbenzen ve duren [1,2,4,5-tetrametilbenzen] mak. giderimleri 70, 71, 61, 57, 60, 56 ve %43, 60°C'de 150.d'dedir. $[KIO_3]$,

$[Mn_3O_4]$, [t-butil alkol] artışları TF ve TAA giderimlerini de arttırdı. ZA'da polifenollerin gideriminde OH^\bullet ile cavitasyon balonlarındaki reaksiyon hızları etkilidir. Piroliz TAA'nın SN'la giderimindeki ana mekanizmadır. Mak. akut toksisite giderimleri %98 Microtox ve 97% *D.magna* biyoassay testleri $[Mn_3O_4]=16mg/L$ 'le bulundu. Toksikite *V. fischeri*, *D.magna*'dan daha hassastır. 35kHz'de ZA'da toksik ve zor parçalanabilen kirleticilerin (TF, TAA ve toksisite) gideriminde etkili ve ekonomik bir yöntemdir.

Teşekkürler

Bu deneysel çalışmalar, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Mikrobiyolojisi Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Tablo 8. ZA'da *Daphnia magna* ve Microtox akut toksisite değerleri [* EC₅₀ (g/L), * EC değerleri KOİ_{çöz} (g/L) olarak hesaplanmıştır], pH=7, 35 kHz, 640W.

Set	Parametreler	<i>Daphnia magna</i> akut toksisite değerleri * EC ₅₀ (g/L)							
		25°C							
		0. d		60. d		120. d		150. d	
1	Kontrol	*EC ₅₀	1.50	*EC ₅₀	1.80	*EC ₅₀	2.00	*EC ₅₀	2.10
		30°C							
		0. d		60. d		120. d		150. d	
		*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀
2	Kontrol	1.50	1.95	2.32	2.72	1.50	2.55	2.82	2.99
3	MnO ₃ =4 mg/L	1.50	2.03	2.40	2.75	1.50	3.87	3.98	4.05
	MnO ₃ =12 mg/L	1.50	2.09	2.44	2.69	1.50	3.99	4.21	4.55
	MnO ₃ =16 mg/L	1.50	2.10	2.47	2.79	1.50	4.02	4.30	4.55
4	KIO ₃ =5 mg/L	1.50	2.13	2.53	2.80	1.50	3.66	4.43	4.87
	KIO ₃ =8 mg/L	1.50	2.19	2.63	2.82	1.50	4.01	4.55	4.99
	KIO ₃ =16 mg/L	1.50	2.23	2.98	2.92	1.50	4.23	4.98	5.22
		Microtox akut toksisite değerleri, * EC ₅₀ (g/L)							
		25°C							
		0. d		60. d		120. d		150. d	
5	Kontrol	*EC ₅₀	1.00	*EC ₅₀	1.20	*EC ₅₀	1.35	*EC ₅₀	1.5
		30°C							
		0. d		60. d		120. d		150. d	
		*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀
6	Kontrol	1.00	1.60	1.85	2.00	1.00	2.40	2.62	2.78
7	MnO ₃ =4 mg/L	1.00	1.63	1.89	2.22	1.00	2.56	2.98	3.56
	MnO ₃ =12 mg/L	1.00	1.65	1.98	2.34	1.00	2.66	3.22	3.98
	MnO ₃ =16 mg/L	1.00	1.99	2.27	2.78	1.00	3.33	4.34	5.34
8	KIO ₃ =5 mg/L	1.00	1.65	1.90	2.22	1.00	2.64	2.99	3.78
	KIO ₃ =8 mg/L	1.00	1.66	1.99	2.44	1.00	2.74	3.43	4.56
	KIO ₃ =16 mg/L	1.00	1.99	2.30	2.82	1.00	3.09	4.45	5.62

Kaynaklar

- Adhoum, N., Monser, L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. and Proces.: Process. Intensification* 43:1281-1287.
- Adrian, L., Rahnenführer, J., Gobom, J., Hölscher, T., 2007. Identification of a chlorobenzene reductive dehalogenase in *Dehalococcoides* sp. strain CBDB1. *Appl. Environ. Microbiol.* 73:7717-7724.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., Revel, J.C., 2004. Elemental analysis, FTIR, ¹³C-NMR of humic acids from sewage sludge composting. *Agronomie* 24:13-18.
- Andreozzi, R., Majone, M., Modesti, G., 1998. Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion. *Wat. Res.* 8:2357-2364.
- Atanassova, D., Kefalas, P., Petrakis, C., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., Psillakis, E., 2005a. Sonochemical reduction of the antioxidant activity of olive mill wastewater. *Environ. Inter.* 31:281-287.
- Atanassova, D., Kefalas, P., Psillakis, E., 2005b. Measuring the antioxidant activity of olive-oil mill wastewater using chemiluminescence, *Environ. Inter.* 31:275-280.
- Bertin, L., Majone, M., Di Gioia, D., Fava, F., 2001. An aerobic fixed-phase biofilm reactor system for the degradation of the low-molecular weight aromatic compounds occurring in the effluents of anaerobic digestors treating olive mill wastewaters. *J. Biotechnol.* 87:161-177.
- Borja, R., Raposa, F., Rincon, L., 2006. Treatment technologies of liquid and solid wastes from two phase olive oil mills. *Grasas Y Aceites* 57:32-46.
- Canizares-Macias, M.P., Garcia-Mesa, J.A., Lague de Castro, M.P., 2004. Fast ultrasound-assisted method for the determination of the oxidative stability of virgin olive oil. *Analy. Chim. Acta* 502:161-166.
- Conover, W.J., 1971. *Practical Non-Parametric Statistics*. Wiley, New York.
- Currell, D.L., Wilhelm, G., Nagy, S., 1963. The effect of certain variables on the ultrasonic cleavage of phenol and of pyridine. *J. of the American Chem. Soc.* 85:127-130.
- Di Gioia, D., Fava, F., Bertin, L., Marchetti, L., 2001. Biodegradation of synthetic and naturally occurring mixtures of mono-cyclic aromatic compounds present in olive mill wastewaters by two aerobic bacteria, *Appl. Microbiol. and Biotech.* 55:619-626.
- DRLANGE LUMIXmini type luminometer, 1996. Dr. LANGE Company.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E., Franson, M.A.H., 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, in: Franson, M.A.H., (Editor), 21th ed., American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). American Public Health Association 800 I Street, NW Washington, DC, 20001-3770, USA.
- El Hajjouji, H., Merlina, G., Pinelli, E., Winterton, P., Revel, J.C., Hafidi, M., 2008. ¹³C NMR study of the effect of aerobic treatment of olive mill wastewater (OMW) on its lipid-free content. *J. of Haz. Mat.* 154:927-932.
- Entezari, M.H., Pétrier, C., 2004. A combination of ultrasound and oxidative enzyme: sono-biodegradation of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.* 53:257-263.
- Environmental Protection Series, 1992. EPS 1/RM/24, Biological Test Method: Toxicity test using luminescent bacteria (*Photobacterium phosphoreum*). Environmental Protection Series, Environment Canada.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1994. Nitroorganic and nitroamines by high performance liquid chromatography (HPLC), 8300 method.
- Francioso, O., Ferrari, E., Saladini, M., Montecchio, D., Gioacchini, P., Ciavatta, C. 2007. TG-DTA, DRIFT and NMR characterisation of humic-like fractions from olive wastes and amended soil. *J. of Haz. Mat.* 149:408-417.
- Hafidi, M., Amir, S., Revel, J.C., 2005. Structural characterization of olive mill wastewater after aerobic digestion using elemental analysis, FT-IR and ¹³C NMR. *Process Biochem.* 40:2615-2622.
- Hanafi, F., Assobhei, O., Mountadar, M., 2010. Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *J. of Haz. Mat.* 174:807-812.
- Ince, N.H., Tezcanlı, G., 2001. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments* 49:145-153.
- Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A., Elleuch, B., 2009a. Olive mill wastewater degradation by fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *J. of Haz. Mat.* 163:550-554.
- Kallel, M., Belaid, C., Mechichi, T., Ksibi, M., Elleuch, B., 2009b. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 150:391-395.

- Khoufi, S., Aouissauoi, H., Penninckx, M., Sayadi, S., 2004. Application of electro-fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. *Wat. Sci. Tech.* 49:97-102.
- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S., 2009. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. *Chem. Eng. and Process.: Process Intensification* 48:643-650.
- Lafi, W.K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., Al-Hasan, M., 2009. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Sep. and Purif. Tech.* 70:141-146.
- Lange, B. 1994. LUMISmini, Operating Manual. Dr. Bruno, Lange, Düsseldorf, Germany. Microtox acute toxicity test, 1993. DIN 38412 L34, L341.
- Laughrey, Z., Bear, E., Jones, R., Tarr, M.A., 2001. Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. *Ultrason. Son.* 8:353-357.
- Lindsey, M.E., Tarr, M.A., 2000. Quantitation of hydroxyl radical during fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere* 41:409-417.
- Marbán, G., Valdés-Solís, T., Fuertes, A.B., 2004. Mechanism of low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over carbon-supported Mn₃O₄ role of surface NH₃ species: SCR mechanism. *J. of Catalysis* 226:138-155.
- Misik, V., Miyoshi, N., Riesz, P., 1995. PR Spin-trapping study of the sonolysis of H₂O/D₂O mixtures: Probing the temperatures of cavitation regions. *J. of Physic. Chem.* 99:3605-3611.
- Oztekin, R., 2011. Effect of sonication on the treatment of toxic and refractory industrial wastewaters. Ph.D. Thesis at Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Engineering Faculty, Department of Environmental Engineering, Environmental Science Program in İzmir, Turkey.
- Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. of Chem. Tech. and Biotech.* 81:1475-1485.
- Petrier, C., Lamy, M.F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V., Gondrexon, N.J., 1994. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: Comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *J. of Phys. Chem.* 98:10514-10520.
- Quarantino, D., D'Annibale, A., Federici, F., Cereti, C.F., Rossini, F., Fenice, M., 2007. Enzyme and fungal treatments and a combination thereof reduce olive mill wastewater phytotoxicity on *Zea mays* L. Seeds. *Chemosphere* 66:1627-1633.
- Sabbah, I., Marsook, T., Basheer, S., 2004. The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process. Biochem.* 39:1947-1951.
- Silva, A.M.T., Nouli, E., Carmo-Apolinário, A.C., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2007. Sonophotocatalytic/H₂O₂ degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents. *Cataly. Today* 124:232-239.
- Siegel, S., 1956. *Non-Parametric Statistics for the Behavioral Scientist*. McGraw Hill, New York.
- Sponza, D.T., Oztekin, R., 2010a. Removals of PAHs and acute toxicity via sonication in a petrochemical industry wastewater. *Chem. Eng. J.* 162:142-150.
- Sponza, D.T., Oztekin, R., 2010b. Destruction of some more and less hydrophobic PAHs and their toxicities in a petrochemical industry wastewater with sonication in Turkey. *Biores. Technol.* 101:8639-8648.
- Sponza, D.T., Oztekin, R., 2010c. Effect of sonication assisted by titanium dioxide and ferrous ions on polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and toxicity removals from a petrochemical industry wastewater in Turkey. *J. of Chem. Tech. and Biotech.* 85:913-925.
- Srinivasan, R., Kathiravan, M.N., Gopinath, K.P., 2011. Degradation of Tectilon Yellow 2G by hybrid technique: Combination of sonolysis and biodegradation using mutant *Pseudomonas putida*. *Biores. Tech.* 102:2242-2247.
- Stobble, E.R., Boer, B.A., Geus, J.W., 1999. The reduction and oxidation behavior of manganese oxides. *Cataly. Today* 47:161-167.
- Suslick, K.S., 1990. Sonochemistry, *Science* 247:1439-1445.
- Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H., 2011. TiO₂ supported on sepiolite: Preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater. *Chem. Eng. J.* 166:859-867.
- Valgimigli, L., Sanjust, E., Curreli, N., Rinaldi, A., Pedulli, G.F., Rescigno, A., 2001. Photometric assay for polyphenol oxidase activity in olives, olive pastes, and virgin olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78:1245-1248.
- Vassilakis, C., Pantidou, A., Psillakis, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2004. Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability. *Wat. Res.* 38:3110-3118.
- Villeneuve, L., Alberti, L., Steghens, J.P., Lancelin, J.M., Mestas, J.L., 2009. Assay of hydroxyl radicals generated by focused ultrasound. *Ultrason. Son.* 16:339-344.

- Vibrio fischeri-Microtox LCK 491 kit, 2010. Dr. LANGE industrial measurement technique in Germany.
- Wen, S., Zhao, J., Sheng, G., Fu, J., Peng, P., 2003. Photocatalytic reactions of pyrene at TiO₂/water interfaces. Chemosphere 50:111-119.
- Wu, Z., Ondruschka, B., 2005. Roles hydrophobicity and volatility of organic substrates on sonolytic kinetics in aqueous solutions. J. of Phys. Chem. 109:6521-6526.
- Xie, W., Qin, Y., Liang, D., Song, D., He, D., 2011. Degradation of m-xylene solution using ultrasonic irradiation. Ultrason. Son. 18:1077-1081.
- Zar, J.H., 1984. Biostatistical Analysis. second ed., New Jersey: Prentice Hall, Englemood Cliffs, New Jersey, 718-736.
- Zheng, W., Maurin, M., Tarr, M.A., 2005. Enhancement of sonochemical degradation of phenol using hydrogen atom scavengers. Ultrason. Son. 12:313-317.

İLETİŞİM

Dr. Delia Teresa SPONZA
Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampusu,
35160, Buca/İzmir
e-mail: delya.sponza@deu.edu.tr