

EGE BÖLGESİ ZEYTİNYAĞLARINDA ALTI KARBONLU UÇUCU AROMA BİLEŞENLERİNİN BELİRLENMESİ

Mustafa Kıralan¹, Hasan Hüseyin Kara^{2**}, Eda Çalıkoglu³, Ali Bayrak⁴

¹Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bolu, Türkiye

²Necmettin Erbakan Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Konya, Türkiye

³Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Araştırma ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

⁴Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Gölbaşı, Ankara, Türkiye

Geliş / Received: 08.06.2017; Kabul / Accepted: 12.09.2017; Online baskı / Published online: 15.11.2017

Kıralan, M., Kara, H. H., Çalıkoglu, E., Bayrak, A. (2017). Ege bölgesi zeytinyağlarında altı karbonlu uçucu aroma bileşenlerinin belirlenmesi. *GIDA* (2017) 42 (5): 634-642 doi: 10.15237/gida.GD17052

ÖZ

Yağ üretimi açısından önemli olan Ege bölgesi illerinden (Muğla, Aydın, İzmir ve Manisa) Gemlik, Memecik, Ayvalık, Uslu ve Domat zeytin çeşitlerinden 2007-2008 ve 2008-2009 dönemi olmak üzere 2 yıl hasat edilmiştir. Hasat edilen zeytinler laboratuvar tipi santrifüj sistem kullanılarak yağa işlenmiştir. Tepe boşluğu-katı faz mikroekstraksiyon (HS-SPME) yöntemi yardımı ile yağlardan uçucu aroma bileşenleri ekstrakte edilerek gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) cihazı ile bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılmıştır. Bu çalışmada, zeytinyağı kalitesi ile ilişkili olan altı karbonlu bileşenler belirlenmiştir. E-2-hekzenal ve hekzenal, çalışılan yağ örneklerinde en fazla oranda bulunan bileşenlerdir. 2007-2008 ve 2008-2009 hasat döneminde E-2-hekzenal bileşeninin sırası ile % 13.05-67.15 ve % 23.03-52.44 aralığında olduğu belirlenirken aynı hasat dönemlerinde % 6.70-39.34 ve % 11.23-59.81 arasında tespit edilen hekzenal bileşeninin, en yüksek salınan uçucu bileşenler arasında ikinci sırada yer aldığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Zeytinyağı, C₆ bileşenler, hekzenal, E-2-hekzenal

DETERMINATION OF SIX-CARBON VOLATILE AROMA COMPONENTS IN AEGEAN REGION OLIVE OILS

ABSTRACT

Gemlik, Memecik, Ayvalık, Uslu and Domat olive cultivars were harvested from Aegean region provinces (Muğla, Aydın, İzmir ve Manisa) being important in terms of the oil productions of the Aegean region for two harvest periods as 2007-2008 and 2008-2009. The olives harvested are processed to olive oils using laboratory scale centrifuge system. With the aid of the headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) technique the qualitative and quantitative analyses of compounds were accomplished with the gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) by extracting the volatile compounds of oils via. In the present study, C₆ compounds related to the quality of olive oil were determined. E-2-hexenal and hexenal were found to be most abundant compounds in the oil samples studied. In 2007-2008 and 2008-2009 harvest periods, E-2-hexenal (the most found component) was determined to be in a range of 13.05-67.15% and 23.03-52.44%, respectively whereas hexenal detected between 6.70-39.34% and 11.23-59.81% in the same harvest periods was observed to take the second place among the highest released volatile compounds.

Keywords: Olive oil, C₆ compounds, hexenal, E-2-hexenal.

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ hasankara@konya.edu.tr

☎ (+90) 332 325 1147

☎ (+90) 332 320 4059

GİRİŞ

Zeytinyağı, zeytin ağacı meyvesinden herhangi bir kimyasal işlem uygulanmadan sadece mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen, yeşilden sarıya kadar değişebilen renkte, kendine özgü aroması olan ve doğal halde tüketilebilen yegane bitkisel yağdır. Zeytinyağının kendine özgü eşsiz bir aromaya sahip olması ve sağlık açısından birçok bileşeni içermesinden dolayı bitkisel yağlar içerisinde tüketiciler tarafından en fazla tercih edilenidir (Boskou, 1996).

Zeytinyağının aromasını uçucu ve uçucu olmayan bileşenler oluşturmakta ve bu bileşenlerin çeşit ve miktarları duysal kaliteyi etkilemektedir. Zeytinyağında uçucu olmayan bileşenler kısmını fenolik maddeler oluşturmakta olup tat reseptörleri üzerine dolayısı ile tat üzerine etkilidirler. Aromanın diğer unsuru olan koku kısmını ise uçucu bileşenler oluşturmakta ve koku reseptörleri üzerine etki göstermektedirler (Angerosa vd., 2004). Zeytinyağında aromaya katkı sağlayan bileşikler; aldehitler, ketonlar, alkoller ve esterler gibi bileşiklerdir (Olias vd., 1993; Angerosa vd. 2001).

C₆ ve C₅ bileşikler, özellikle C₆ düz zincirli doymamış ve doymuş aldehitler, yüksek kaliteli olarak sınıflandırılan zeytinyağlarının uçucu bileşiminin önemli bir kısmını oluştururlar. Bu bileşikler, çeşitli enzimler varlığında çoklu doymamış yağ asitlerinden (linoleik asit ve linolenik asit) oluşmaktadır. Bu oluşum yolu lipoksigenaz iz yolu olarak isimlendirilmektedir ve bu bileşenlerin konsantrasyonu lipoksigenaz iz yolunda yer alan enzimlerin aktivitesi ve düzeyine bağlı olarak değişim gösterir (Kiritakis, 1998; Angerosa vd., 2004; Bertuccioli ve Monteleone, 2014). C₆ bileşik gruplarından aldehitler (hekzenal, Z-3-hekzenal ve E-2-hekzenal), alkoller (hekzenol, Z-3-hekzenol ve E-2-hekzenol) ve bu bileşiklerin asetil esterleri (hekzil asetat, Z-3-hekzenil asetat) zeytinyağının uçucu bileşiminin önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Sánchez ve Salas, 2000).

Zeytinyağı üretiminde Türkiye yıllara göre sıralamada değişim gösterse de önemli zeytinyağı üreticisi ülkeler arasında yer almaktadır. Uluslararası Zeytinyağı Konseyinin 2016-2017

tahminlerine göre ilk üç önemli üretici ülke sırası ile İspanya (1.300.000 ton), Yunanistan (260.000 ton) ve İtalya (243.000 ton) iken Türkiye ise 177.000 ton ile 4. sırada yer almaktadır (Anonymous, 2017).

Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi'nin (UZZK) koordinatörlüğünde "Zeytin ve Zeytinyağı Rekoltesi Ulusal Resmi Tespit Heyeti"nin 2016-2017 tahmini rakamları 177.365 ton zeytinyağı üretileceğini öngörmektedir. Ege bölgesi bu üretim rakamlarına önemli katkılar sağlamaktadır. Bu raporda Ege bölgesinde Manisa (15.596 ton), Aydın (37.554 ton), Muğla (19.312 ton) ve İzmir (23.719 ton) önemli üretici iller olarak yer almıştır (Anonymous, 2016).

Yapılan bu çalışmada, Ege bölgesinde yağ üretimine önemli katkı sağlayan Muğla, Aydın, İzmir ve Manisa illerinden farklı zeytin çeşitlerinden üretilen zeytin yağlarında, aroma karakteristiğinde önemli etkisi bulunan altı karbonlu uçucu aroma bileşenlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, farklı zeytin çeşitleri, lokasyonlar ve iki hasat döneminde yağların aroma profilleri araştırılarak farklılıklar ortaya konulmuştur.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Materyal, Ege Bölgesinin zeytincilik açısından önemli olan; Aydın, Muğla, İzmir ve Manisa illerinden bölgeye özgü Memecik, Gemlik, Domat, Uslu ve Ayvalık çeşitlerden, olgunlaşma indeksleri dikkate alınarak 2007-2008 ve 2008-2009 hasat dönemlerinde elle toplanmıştır. Zeytinlerin örnek kodları, çeşitleri, lokasyonu ve hasat zamanları Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Olgunlaşma İndeksinin Belirlenmesi

Zeytin örneklerinin olgunlaşma indeksi, zeytinlerin hasadında kullanılan önemli bir parametre olup, rastgele 100 adet zeytin alınmakta, yüzey-doku rengine göre 7 gruba ayrılmakta ve aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

Olgunlaşma

$$\text{indeksi} = [(0x n_0) + (1x n_1) + (2x n_2) + (3x n_3) + (4x n_4) + (5x n_5) + (6x n_6) + (7x n_7)] / 100$$

Yukarıdaki eşitlikte, her bir gruptaki dane adedi ait olduğu grup numarası ile çarpılmakta ve elde edilen değerlerin toplamı 100'e bölünerek olgunlaşma indeksi hesaplanmaktadır (Kiritakis, 1998).

Zeytinden Yağ Üretimi

Zeytinler olgunlaşma indeksi esas alınarak elle hasat edilmiş, hasat edilen zeytinler en kısa sürede laboratuvar tipi santrifüj sistemli ekipmanla

(Hakkı Usta Makine, Aydın, Türkiye) yağa işlenmiştir. Yoğurma işlemi yaklaşık 30°C'da 60 dakika uygulanmıştır. Yağın hamurdan ayrılması için dikey santrifüj kullanılarak sıvı faz (yağ-karasu), katı fazdan ayrılmıştır. Yağda kalan bulanıklık ve safsızlıkların giderilmesi amacıyla pamuk filtreden geçirilmiştir. Elde edilen berrak yağ analiz edilinceye kadar +4 °C'da buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Çizelge 1 Zeytinlerin kodları, çeşitleri, hasat dönemi ve lokasyonları

Table 1 Codes, cultivar, harvest time and locations of olives

2007 – 2008 hasat dönemi 2007-2008 harvest time				2008-2009 hasat dönemi 2008-2009 harvest time			
Kod Code	Çeşit Cultivar	Lokasyon Location	Hasat Zamanı Harvest time	Kod Code	Çeşit Cultivar	Lokasyon Location	Hasat Zamanı Harvest time
E1	Memecik	Aydın/Didim	27.11.2007	F1	Memecik	Aydın/Didim	12.12.2008
E2	Memecik	Muğla/Fethiye	05.12.2007	F2	Memecik	Muğla/Fethiye	18.11.2008
E3	Gemlik	Manisa /Akhisar	19.11.2007	F3	Gemlik	Manisa/Akhisar	20.10.2008
E4	Memecik	Muğla/Zeytinalanı	09.12.2007	F4	Memecik	Muğla/Zeytinalanı	27.12.2008
E5	Ayvalık	Muğla/Yeşilyurt	08.12.2007	F5	Ayvalık	Muğla/Yeşilyurt	15.12.2008
E6	Memecik	Muğla/Yeşilyurt	08.12.2007	F6	Memecik	Muğla/Yeşilyurt	15.12.2008
E7	Memecik	İzmir/Bayındır	17.12.2007	F7	Memecik	İzmir/Bayındır	08.01.2009
E8	Uslu	Manisa /Akhisar	27.12.2007	F8	Uslu	Manisa/Akhisar	19.12.2008
E9	Domat	Manisa /Akhisar	27.12.2007	F9	Domat	Manisa/Akhisar	19.12.2008
E10	Ayvalık	Manisa /Akhisar	27.12.2007	F10	Ayvalık	Manisa/Akhisar	19.12.2008
E11	Gemlik	Muğla /Milas	12.01.2008	F11	Gemlik	Muğla/Milas	17.12.2008
E12	Memecik	Muğla /Milas	13.01.2008	F12	Memecik	Muğla/Milas	26.01.2009
				F13	Ayvalık	Aydın/Didim	15.11.2008
				F14	Gemlik	Aydın/Bozdoğan	02.12.2008
				F15	Memecik	Aydın/Bozdoğan	02.12.2008
				F16	Memecik	Muğla/Milas	12.12.2008
				F17	Memecik	Muğla/Yatağan	14.12.2008
				F18	Memecik	Aydın/Dalaman	10.01.2009

Uçucu Bileşenlerin Belirlenmesi

Yaklaşık 3 g örnek 20 mL'lik küçük şişelere (headspace vialleri) alınarak ağzı hava sızdırmaz teflon kapakla kapatılmıştır. Şişeler, 40 °C'da 10 dakika tutularak örneğin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra katı faz mikroekstraksiyon için uygun fiber (adsorbant olarak 85 µm kalınlığında karboksen/polidimetilsiloksan (CARB-PDMS)) şişeye daldırılmış ve 40 dakika süre ile tepe boşluğundaki uçucu bileşenleri adsorbe etmiştir. Son olarak fiber, Gaz kromatografisi cihazının enjeksiyon

portunda 10 dakika süre ile kalarak yakalamış olduğu uçucu bileşenleri desorbe ederek GC-MS sistemine aktarmıştır.

Aroma bileşenlerinin analizinde alev iyonlaştırmalı (FID) dedektör donanımlı Hewlett Packard 7890 gaz kromatografisi cihazı ile kombine HP 5975 MS dedektörü kullanılmıştır. Analizlerde DB-624 (30 m uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında, 1.4 µm film kalınlığında) kapiler kolon kullanılmıştır. Çalışma koşulları aşağıda verilmiştir.

Enjeksiyon bloğu sıcaklığı: 250°C; Dedektör sıcaklığı: 250°C; Taşıyıcı gaz: He; Akış hızı: 1 mL/dak; MS kaynağının sıcaklığı: 230 °C; MS kuadropol sıcaklığı: 150 °C; Enjeksiyon modu: Bölünmesiz (Splitless).

Fırın sıcaklık programı: 40°C 5 dakika tutulur; 40°C'dan 110°C'a kadar dakikada 3°C artacak şekilde; 110°C'dan 150°C'a kadar dakikada 4 °C artacak şekilde; 150°C'dan 210°C'a kadar dakikada 10 °C artacak şekilde; 210 °C'da 12 dakika tutulur; Elektron enerjisi: 70 eV; Kütle aralığı: 41-400 atomik kütle ünitesi.

GC/MS analizleri yapılan bileşenlerin kütle spektrumları, Wiley ve NIST kütüphaneleri ile karşılaştırılarak teşhis yapılmıştır. Bunun yanında standart maddeler, sisteme enjekte edilerek hem alıkonma süreleri hem de kütle spektrumlarından yararlanılarak tanımlama yapılmıştır. En son olarak alifatik hidrokarbon standart maddeleri (C₄-C₂₀) verilerek Kovats indeks (Lineer retention indeks) değerleri hesaplanmış ve bu da tanımlamada kullanılmıştır.

İstatistik Analiz

Elde edilen sonuçlar, SPSS paket programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmeye tabi tutulmuştur. Varyans analizi tekniği ile (ANOVA) grup ortalamaları arasındaki fark belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Olgunlaşma İndeksi

Zeytin örneklerinin olgunlaşma indeksi (OI) Çizelge 2'de sunulmuştur. Olgunlaşma indeksi ilk yıl örneklerinde 1.00-6.20 arasında, ikinci yıl örneklerinde ise 1.00-6.28 arasında değişmiştir. E9 ve F9 kodlu Domat çeşidinde olgunlaşma indeksi her iki yılda da düşük olmasının nedeni bu çeşidin genellikle sofralık olarak değerlendirilmesinden ve renk dönümünün çok geç gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. İyi kalitede yağ elde etmek için zeytinlerin hasat edildiğinde olgunlaşma indekslerinin 5 olması gerekmektedir (Kiritakis, 1998). Bazı örneklerin olgunlaşma indekslerinin 5 in üzerinde olmasının nedeni örnek alınan lokasyonlarda hasadın yapıldığı dönemin dikkate alınarak yapılmasından kaynaklanmaktadır. Bazı lokasyonlarda erken hasat yapılırken bazılarında geç hasat yapılmaktadır.

Çizelge 2 Zeytin örneklerinin 2 hasat dönemine göre olgunlaşma indeksleri (OI)

Table 2 Maturation index (MI) of olive samples according to two harvest time

2007-2008 hasat dönemi 2007-2008 harvest time		2008-2009 hasat dönemi 2008-2009 harvest time	
Kod Code	OI MI	Kod Code	OI MI
E1	3.02*	F1	3.48
E2	2.86	F2	2.96
E3	4.54	F3	4.58
E4	3.20	F4	3.52
E5	3.84	F5	3.90
E6	4.36	F6	4.48
E7	3.24	F7	3.26
E8	5.40	F8	5.54
E9	1.00	F9	1.00
E10	6.20	F10	6.28
E11	6.20	F11	5.58
E12	6.10	F12	5.56
		F13	2.60
		F14	5.80
		F15	4.90
		F16	2.40
		F17	5.40
		F18	6.10

*OI değerleri iki paralelin aritmetik ortalaması olarak verilmiştir.

* Values for OI are given as mean of two measurements (n=2)Çizelge 2

Uçucu Aroma Bileşenleri

Örneklerde lipoksigenaz iz yolu ile oluşan 6 karbonlu (hekzanal, E-2-hekzenal, hekzan-1-ol, Z-3-hekzenal, E-2-hekzen-1-ol, hekzil asetat ve

Z-3-hekzenil asetat) bileşenler tespit edilmiştir. Bu bileşenler, Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3 Zeytinyağlarının 2 farklı hasat döneminde C₆ bileşenlerinin değişimiTable 3 Changes in C₆ compounds of olive oils according to two harvest time

	Hekzanal <i>Hexanal</i>	Z-3- hekzenal <i>Z-3-hexenal</i>	E-2- hekzenal <i>E-2-hexenal</i>	Hekzanol <i>Hexanol</i>	E-2- hekzen-1-ol <i>E-2-hexen-1-ol</i>	Z-3- hekzenil asetat <i>Z-3-hexenyl acetate</i>	Hekzil asetat <i>Hexyl acetate</i>
KI	836	844	908	918	938	1041	1044
E1	11.02±0.09 ^h	0.13±0.00 ^{de}	47.40±0.14 ^d	0.09±0.01 ^d	0.00±0.00 ^c	0.17±0.01 ^{fg}	0.18±0.01 ^d
E2	15.84±0.17 ^c	0.00±0.00 ^e	49.62±0.42 ^c	0.16±0.01 ^{bc}	0.00±0.00 ^c	0.30±0.00 ^{de}	0.17±0.00 ^d
E3	17.99±0.03 ^d	0.11±0.01 ^{de}	43.61±0.16 ^c	0.28±0.00 ^a	0.00±0.00 ^c	0.14±0.01 ^g	0.00±0.00 ^f
E4	14.50±0.06 ^f	0.83±0.13 ^b	33.85±0.18 ^g	0.00±0.00 ^e	1.71±0.05 ^a	0.36±0.01 ^{cd}	0.24±0.01 ^c
E5	13.35±0.17 ^g	0.00±0.00 ^e	13.05±0.12 ⁱ	0.00±0.00 ^e	0.00±0.00 ^c	0.41±0.02 ^c	0.00±0.00 ^f
E6	10.66±0.03 ^h	0.20±0.00 ^{cd}	46.77±0.05 ^d	0.00±0.00 ^e	0.00±0.00 ^c	0.43±0.01 ^c	0.07±0.00 ^e
E7	13.09±0.03 ^g	0.30±0.00 ^c	39.84±0.10 ^f	0.16±0.00 ^{bc}	0.00±0.00 ^c	0.35±0.00 ^{cd}	0.00±0.00 ^f
E8	29.95±0.27 ^c	0.00±0.00 ^e	33.11±0.31 ^g	0.00±0.00 ^e	0.00±0.00 ^c	0.25±0.05 ^{ef}	0.00±0.00 ^f
E9	6.70±0.04 ⁱ	0.00±0.00 ^e	67.15±0.35 ^a	0.13±0.00 ^{cd}	0.00±0.00 ^c	0.18±0.00 ^{fg}	0.05±0.00 ^e
E10	36.30±0.49 ^b	0.00±0.00 ^e	18.19±0.20 ^h	0.21±0.06 ^b	0.00±0.00 ^c	1.51±0.03 ^b	0.43±0.01 ^b
E11	39.34±0.29 ^a	0.00±0.00 ^e	16.80±0.07 ⁱ	0.00±0.00 ^e	0.14±0.01 ^b	0.18±0.01 ^{fg}	0.00±0.00 ^f
E12	16.53±0.53 ^e	1.37±0.02 ^a	51.16±0.64 ^b	0.00±0.00 ^e	0.00±0.00 ^c	1.97±0.06 ^a	0.76±0.03 ^a
F1	33.25±0.44 ^b	1.65±0.02 ^d	23.03±0.33 ^k	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.17±0.01 ^k	0.14±0.01 ^j
F2	18.31±1.15 ^{fg}	0.00±0.00 ^l	46.43±0.23 ^b	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	1.36±0.00 ^d	0.87±0.00 ^a
F3	11.23±0.32 ^l	0.75±0.01 ^h	46.16±0.68 ^{bc}	0.20±0.01 ^a	0.00±0.00 ^b	1.21±0.03 ^e	0.50±0.00 ^c
F4	17.31±0.06 ^g	0.83±0.00 ^f	24.04±0.01 ^{jk}	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	1.86±0.03 ^b	0.43±0.01 ^d
F5	22.21±0.08 ^d	0.00±0.00 ^l	12.14±0.07 ^l	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.59±0.05 ^g	0.00±0.00 ^m
F6	14.08±0.01 ^j	1.23±0.02 ^e	40.11±0.13 ^{ef}	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.91±0.01 ^f	0.16±0.00 ^j
F7	13.19±0.02 ^{jk}	0.29±0.00 ⁱ	39.59±0.08 ^f	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.35±0.00 ^{hi}	0.00±0.00 ^m
F8	13.60±0.15 ^{jk}	0.00±0.00 ^l	26.70±0.33 ^h	0.19±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.16±0.00 ^k	0.13±0.00 ^j
F9	12.99±0.22 ^{jk}	0.00±0.00 ^l	52.44±0.17 ^a	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.11±0.01 ^k	0.00±0.00 ^m
F10	59.81±0.02 ^a	0.00±0.00 ^l	8.30±0.04 ^m	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.36±0.01 ^h	0.10±0.01 ^k
F11	12.74±0.24 ^k	0.80±0.01 ^g	41.40±0.28 ^e	0.00±0.00 ^d	0.10±0.00 ^a	2.45±0.03 ^a	0.66±0.01 ^b
F12	19.75±0.01 ^e	2.02±0.01 ^c	42.84±0.02 ^d	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.27±0.04 ^{ij}	0.00±0.00 ^m
F13	13.46±0.16 ^{jk}	0.60±0.01 ⁱ	44.93±0.24 ^c	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.83±0.05 ^f	0.25±0.02 ^g
F14	17.98±1.01 ^g	0.23±0.01 ^k	26.22±1.53 ^{hi}	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.56±0.04 ^g	0.22±0.01 ^h
F15	21.60±0.01 ^d	2.14±0.01 ^a	40.66±0.10 ^{ef}	0.10±0.00 ^c	0.00±0.00 ^b	0.29±0.00 ^{hij}	0.06±0.00 ^l
F16	19.38±0.03 ^{ef}	2.06±0.02 ^b	41.50±0.28 ^e	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.26±0.00 ⁱ	0.00±0.00 ^m
F17	24.68±0.13 ^c	0.27±0.01 ⁱ	35.58±0.14 ^g	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	0.84±0.00 ^f	0.38±0.00 ^e
F18	15.86±0.26 ⁱ	0.59±0.00 ^j	25.05±0.34 ^{ij}	0.00±0.00 ^d	0.00±0.00 ^b	1.49±0.03 ^c	0.31±0.01 ^f

Değerler iki ölçümün ortalama ve standart hatasını göstermektedir

Kolonlarda farklı harfler istatistiksel önemli farkı ($P < 0.05$) göstermektedir

Values are mean $\pm$ standard error of two ($n=2$) measurements

Values in a column followed by different superscript letters are significantly ($P < 0.05$) different

E-2-hekzenal, lipoksigenaz iz yolunda linolenik asitten oluşmakta olup, özellikle erken hasat edilen zeytinlerin yağlarında en fazla oranda bulunmaktadır. Zeytinyağına acı badem ve yeşil (Morales vd., 2005), yeşil buruk (Aparicio ve Luna, 2002) hissi uyandırmaktadır.

Örneklerde E-2-hekzenal oranı 2007-2008 hasat dönemi örneklerinde en fazla E9 kodlu Domat çeşidinin yağında belirlenmiş olup oranı % 67.15'dir. 2008-2009 hasat dönemi örneklerinde ise E-2-hekzenal oranı (% 52.44) F9 kodlu Domat çeşidinin yağında belirlenmiştir. En düşük E-2-hekzenal oranı 2007-2008 hasat dönemi örneklerinde E5 kodlu Ayvalık çeşidi Yeşilyurt (Muğla) lokasyonunda (% 13.05), 2008-2009 hasat dönemi ise F10 kodlu Ayvalık çeşidi Akhisar (Manisa) lokasyonunda (% 8.30) belirlenmiştir. Sonuçların bir kısmı yabancı çeşitlerin yağlarından elde edilen verilerden, Cavalli vd. (2003)'nin (% 42.7-58.1), Cavalli vd. (2004)'nin (% 28.3-64.0), Haddada vd. (2017)'nin (% 0.8-78.3), Issaoui vd. (2009)'nin (% 6.30-65.00), Temime vd. (2006)'nin (% 0.1'e eşit ve altında-69.9) Krichene vd. (2010)'nin (% 16.5-65.4), Issaoui vd. (2010)'nin (0-% 37.6), Manai vd. (2008)'nin (% 42.66-74.52) sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Literatürlerde de belirtildiği üzere E-2 hekzenal oranı; çeşit, iklim koşulları, lokasyon, hasat yılı ve yükseklik gibi birçok faktöre bağlı olarak değişim göstermiştir. Sonuçlarda hasat yılına bağlı olarak çeşit ve lokasyona göre istatistik açıdan değişim gözlenmiştir ($p < 0.05$). Çalışmada kullanılan örneklerin çeşitleri ve lokasyonları birbirinden farklı olması, ayrıca iklim koşullarının değişim göstermesi bileşimdeki farklılıkların ana nedeni olduğu düşünülmektedir.

Lipoksigenaz iz yolu ile oluşan önemli bileşenlerden biri de 6 karbonlu aldehitlerden olan hekzanaldır. Hekzenal, farklı eşik değerlerinde farklı algılamalar göstermektedir. Eşik değeri 75 µg/kg yağ olduğunda yeşil-tatlı (Aparicio ve Luna, 2002), 80 µg/kg yağ iken yeşil elma ve çimensi (Morales ve Luna, 2005), 300 µg/kg yağ olduğunda ise yeşil (Reiners ve Grosch, 1998) bir duyuusal algılama oluşturmaktadır.

Yapılan çalışmada örneklerde hekzenal oranı, 2007-2008 hasat dönemi örneklerinde % 6.70-39.34, 2008-2009 hasat dönemi örneklerinde ise % 11.23-59.81 arasında değişmiştir. 2007-2008 hasat dönemi örneklerinde Domat çeşidi Akhisar (Manisa) lokasyonundan elde edilen örnekte en az oranda, Gemlik çeşidinin Milas (Muğla) lokasyonunda en fazla oranda hekzenal vardır. 2008-2009 hasat dönemi örneklerinde en fazla hekzenal oranı Ayvalık çeşidi Akhisar (Manisa) lokasyonunda, en az ise Gemlik çeşidi Akhisar (Manisa) lokasyonunda belirlenmiştir. Çalışmada yer alan örneklerin hekzenal oranı, Manai vd. (2008)'nin, Tunus'da geliştirilen zeytin çeşitlerinin yağlarında bildirdikleri hekzenal oranının (% 1.71-3.86)'dan daha fazladır. Örneklerin bir kısmının sonuçları, Cavalli vd. (2004)'nin verileri (% 1.7-7.4), Haddada vd. (2007)'nin değerleri (% 0-11.4) ile Krichene vd. (2010)'nin değerlerine (% 0.08-7.20) paralellik göstermektedir. Tunus'da yapılan diğer çalışmalarda, Issaoui vd. (2009) yalnızca bir örnekte hekzenal belirlemesine karşın, Temime vd. (2006) ise hiçbir örnekte hekzenal belirleyememiştir. Bunun yanında, Issaoui vd. (2010) bazı örneklerde hiç hekzenal belirleyemezken diğer örneklerinde % 0.1'in altında hekzenal belirleyebilmiştir. Sonuçlar; Tunus'da yapılan çalışmaların sonuçlarına göre oldukça farklılık göstermektedir. Çalışmada yer alan Ayvalık ve Memecik çeşidi örnekleri Kaftan (2007)'nin 2005 yılı örneklerinin bir kısmı ile benzerlik göstermektedir. 2006 yılında Kaftan (2007) hekzenal belirleyememiştir. Örneklerin toplandığı her iki yılda kuraklığın şiddetli geçmesi bu örneklerin hekzenal oranlarının fazla olmasını açıklayacağı düşünülmektedir.

Altı karbonlu bileşenlerden diğer iki önemli bileşen Z-3-hekzenal ve E-2-hekzen-1-ol'dür. E-2-hekzen-1-ol, olgunlaşma ile miktarında artış olmakta ve özellikle E-2-hekzenal düzeyinin yüksek olduğu örneklerde bu bileşende yüksek oranda belirlenmiştir (Benincasa vd., 2003). Z-3-hekzenal, linolenik asitten oluşmaktadır. Z-3-hekzenal stabil olmaması nedeniyle cis-3:trans-2-enal izomeraz enziminin aktivitesi ile kolaylıkla E-2-hekzenale dönüşmektedir (Williams vd., 2000). Z-3-hekzenal oranı, % 0-1.37 (2007-2008 hasat dönemi), % 0-2.14 (2008-2009 hasat dönemi)

arasında belirlenmiştir. Bu bileşen, en fazla Memecik çeşidi Milas (Muğla) lokasyonunda (2007-2008 hasat dönemi) ve Memecik çeşidi Bozdoğan (Aydın) lokasyonunda (2008-2009 hasat dönemi) yer almıştır. Vichi vd. (2007)'nin (% 0.07), Haddada vd. (2007)'nin (% 0-22.2), Krichene vd. (2010)'nin (% 0-9.72) bildirdiği değerlerin çoğuna yakın olmakla birlikte Haddada vd. (2007)'nin ve Krichene vd. (2010)'nin bazı değerlerinden daha düşük oranda belirlenmiştir. Temime vd. (2006), Kaftan (2007), Issaoui vd. (2009; 2010)'nin çalışmalarında bu bileşene rastlanmamıştır. Araştırma sonuçlarının büyük kısmı bu araştırmacıların sonuçları ile uyumludur. E-2-hekzenil-ol, 2007-2008 hasat dönemi örneklerinde (% 0-1.71), 2008-2009 hasat dönemi örneklerinde (% 0-0.10) arasında belirlenmiştir. 2007-2008 hasat dönemi örneklerinde Memecik çeşidi Zeytinlanı (Muğla), 2008-2009 hasat dönemi örneklerinde ise Gemlik çeşidi Milas (Muğla) lokasyonunda bu bileşene en fazla oranda rastlanmıştır. Cavalli vd. (2003)'nin (% 2.3-7.4), Vichi vd. (2007)'nin (% 15.92), Cavalli vd. (2004)'nin (%2.7-9.0), Temime vd. (2006)'nin (% 0-44.5), Haddada vd. (2007)'nin (% 0-52.0), Issaoui vd. (2010)'nin (% 0-8.4), Krichene vd. (2010)'nin (% 0-17.24) değerleri ile araştırma sonuçlarının bir kısmı uyumlu olmakla birlikte literatür değerleri oldukça yüksektir. Kaftan (2007) ve Issaoui vd. (2009) ise bu bileşeni belirleyememiştir ve bu çalışma araştırma sonuçlarının birçoğu ile uyumludur.

Lipoksigenaz enzim aktivitesiyle oluşan diğer iki önemli bileşen hekzil asetat ve Z-3-hekzenil asetatdır. Hekzil asetat, yeşil, meyvemsi ve tatlı his (Aparicio ve Luna, 2002), Z-3-hekzenil asetat ise yeşil (Aparicio ve Luna, 2002) ve muz benzeri (Reiners ve Grosch, 1998) his uyandırmaktadır. Bu bileşenler, örneklerde çok az oranda tespit edilmiştir. Hekzil asetat, 2007-2008 hasat dönemi örneklerinin 5 tanesinde belirlenemezken bu bileşenin tespit edilenlerinde % 0.05-0.76, 2008-2009 hasat dönemi örneklerinde ise 5 örnekte bu bileşene rastlanmazken belirlenen numunelerde ise bu bileşen % 0.06-% 0.87 arasında değişim göstermiştir. Örneklerde Z-3-hekzenil asetat oranı, 2007-2008 hasat dönemi örneklerinde %

0.14-1.97 arasında, 2008-2009 hasat dönemi ise % 0.11 ile % 2.45 arasında belirlenmiştir.

Lipoksigenaz iz yolunda linoleik asitten oluşan 6 karbonlu alkollerden olan hekzanol, meyvemsi ve muzsu yumuşak his (Aparicio ve Morales, 1998) uyandırmaktadır. Bu bileşende hekzil asetat ve Z-3-hekzenil asetat gibi düşük oranda tespit edilmiştir. 2007-2008 hasat döneminde 6 örnekte belirlenememiş olup hekzanol tespit edilenlerde en düşük % 0.09 en yüksek ise % 0.28 olarak belirlenmiştir. 2008-2009 hasat döneminde ise 15 örnekte hekzanol belirlenememiş olup tespit edilenlerde hekzanol oranı % 0.10-0.20 arasındadır.

Örneklerin uçucu aroma maddeleri bileşimini ağırlıklı olarak E-2-hekzenal ve hekzanal oluşturmuş, olgunlaşma indeksi düşük olan örneklerde genellikle E-2-hekzenal, olgunlaşması ilerlemiş örneklerde ise genellikle hekzanal ana bileşen olarak bulunmuştur. Örneklerin uçucu aroma bileşimi yıllara göre oldukça değişim göstermiştir. Hasat yıllarının oldukça kurak bir döneme rastlaması uçucu aroma maddeleri bileşiminde de farklılıklara yol açmıştır.

Teşekkür

Bu makale Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü Birimince desteklenen 08B4343006 nolu projenin sonuçlarından yararlanılarak hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Angerosa, F., Mostallino, R., Basti, C., Vito, R. (2001). Influence of malaxation temperature and time on the quality of virgin olive oils. *Food Chem.* 72(1): 19-28.
- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., Montedoro, G. (2004). Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *J Chromatography A*, 1054(1): 17-31.
- Anonim (2016). 2016-2017 Üretim Sezonu Zeytin ve Zeytinyağı Rekoltesi Ulusal Resmi Tespit Heyeti Raporu. Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Konseyi (UZZK). İzmir. http://www.nazillitb.org.tr/Portals/128/dosyalar/TURKIYE_201617_REKOLTE_RAPORU.pdf (Erişim tarihi, 04.06.2017)

- Anonim (2017). Türkiye, zeytinyağı üretiminde artış gösteren tek ülke olacak. Anadolu Ajansı (AA). <http://aa.com.tr/tr/ekonomi/turkiye-zeytinyagi-uretiminde-artis-gosteren-tek-ulke-olacak/784815?amp=1> (Erişim tarihi, 04.06.2016).
- Aparicio, R., Luna, G. (2002). Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 104: 614-627.
- Aparicio, R., Morales, M.T. (1998). Characterization of olive ripeness by green aroma compounds of virgin olive oil. *J Agri Food Chem*, 46(3): 1116-1122.
- Benincasa, C., De Nino, A., Lombardo, N., Perri, E., Sindona, G., Tagarelli, A. (2003). Assay of aroma active components of virgin olive oils from southern Italian regions by SPME-GC/ion trap mass spectrometry. *J Agri Food Chem*, 51: 733-741.
- Bertuccioli, M., Monteleone, E. (2014). The sensory quality of extra virgin olive oil. In: The Extra-Virgin Olive Oil Handbook. Peri C. (edt). John Wiley & Sons, Ltd., West Sussex, UK.
- Boskou, D. (1996). Olive Oil Chemistry and Technology. AOCS Press, Champaign, IL, USA.
- Cavalli, J.F., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., Loiseau, A.M. (2003). Comparison of Static Headspace, Headspace Solid Phase Microextraction, Headspace Sorptive Extraction, and Direct Thermal Desorption Techniques on Chemical Composition of French Olive Oils. *J Agri and Food Chem*, 51: 7709-7716.
- Cavalli, J.F., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., Loiseau, A.M. (2004). Characterisation of Volatile Compounds of French and Spanish Virgin Olive Oils by HS-SPME: Identification of Quality/freshness Markers, *Food Chem*, 88: 151-157.
- Haddada, F.M., Manai, H., Daoud, D., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., Zarrouk, M. (2007). Profiles of volatile compounds from some monovarietal Tunisian virgin olive oils. Comparison with French PDO. *Food Chem*, 103: 467-476.
- Issaoui, M., Flamini, G., Brahmi, F., Dabbou, S., Hassine, K.B., Taamali, A., Chehab, H., Ellouz, M., Zarrouk, M., Hammami, M. (2010). Effect of the growing area conditions on differentiation between Chemlali and Chétoui olive oils. *Food Chem*, 119: 220-225.
- Issaoui, M., Hassine, K.B., Flamini, G., Brahmi, F., Chehab, H., Aouni, Y., Mechri, B., Zarrouk, M., Hammami, M. (2009). Discrimination of Some Tunisian Olive Oil Varieties According to their Oxidative Stability, Volatiles Compounds and Chemometric Analysis. *J Food Lipids*, 16: 164-186.
- Kaftan, A., (2007). Farklı Yöre Zeytinlerinden Elde Edilen Naturel Zeytinyağının Duyusal Kalitesini Oluşturan Lezzet Maddelerinin SPME/GC/MS ve Lezzet Profili Analizi Teknikleri Kullanılarak Belirlenmesi. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 158 s., İzmir.
- Kiritsakis, A.K. (1998). Flavor components of olive oil-a review. *J Am Oil Chemists' Society*, 75(6): 673-681.
- Krichene, D., Haddada, F.M., Fernandez, X., Cuvelier, L.L., Zarrouk, M. (2010). Volatile compounds characterising Tunisian virgin olive oils: the influence of cultivar. *Int J Food Sci Technol*, 45: 944-950.
- Manai, H., Mahjoub-Haddada, F., Oueslati, I., Daoud, D., Zarrouk, M. (2008). Characterization of monovarietal virgin olive oils from six crossing varieties, *Scientia Horticulturae*, 115: 252-260.
- Morales, M.T., Luna, G., Aparicio, R. (2005). Comparative study of virgin olive oil sensory defects. *Food Chem*, 91(2): 293-301.
- Olias, J.M., Perez, A.G., Rios, J.J., Sanz, L.C. (1993). Aroma of virgin olive oil: biogenesis of the "green" odor notes. *Journal of Agricultural and Food Chem*, 41(12): 2368-2373.
- Reiners, J., Grosch, W. (1998). Odorants of virgin olive oils with different flavor profiles. *J Agri Food Chem*, 46(7): 2754-2763.
- Sánchez, J., Salas, J.J. (2000). Biogenesis of Olive Oil Aroma, In: Handbook of Olive Oil Analysis and Properties. Harwood J, Aparicio R. (eds). Aspen Publishers, Inc., Maryland.

Temime, S.B., Campeol, E., Cioni, P.L., Daoud, D., Zarrouk, M. (2006). Volatile compounds from Che'toui olive oil and variations induced by growing area, *Food Chem*, 99: 315-325.

Vichi, S., Guadayol, J.M., Caixach, J., López-Tamames, E., Buxaderas, S. (2007). Comparative study of different extraction techniques for the analysis of virgin olive oil aroma. *Food Chem*, 105: 1171-1178.

Williams, M., Salas, J.J., Sanchez, J., Harwood, J.L. (2000). Lipoxygenase pathway in olive callus cultures (*Olea europaea*). *Phytochemistry*, 53(1): 13-19.