

T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ ATIKLARININ EKSTRAKSİYONU
SONUCU ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ANTİOKSİDAN
ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ

EMİNE ÖZMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOÇ. DR. OSMAN SABRİ KESBİÇ

HAZİRAN - 2024

KASTAMONU

TEZ ONAYI

Emine ÖZMEN tarafından hazırlanan “**ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ ATIKLARININ EKSTRAKSİYONU SONUCU ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ANTİOKSİDAN ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **25.06.2024** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	Doç. Dr. Osman Sabri KESBİÇ Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Dr. Öğr. Üyesi Fatma Yağmur HAZAR SUNCAK Kastamonu Üniversitesi	
Jüri Üyesi	Doç. Dr. Şeyma ŞİŞİK OĞRAŞ Atatürk Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Selçuk MEMİŞ

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.

Emine ÖZMEN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ ATIKLARININ EKSTRAKSİYONU SONUCU ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN ANTIOKSİDAN ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ

EMİNE ÖZMEN

**KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
DANIŞMAN:DOÇ. DR. OSMAN SABRİ KESBİÇ**

Zeytinyağının ülkemiz için üretim kapasitesi ve ekonomik önemi büyüktür. Zeytinyağı üretimi sırasında çevreye zarar verici nitelikte pirina, karasu ve deodorize distilatı açığa çıkmaktadır. Bu atıklar, zeytin ve zeytinyağından kaynaklanan yağ asitleri, hidrokarbonlar, tokoferoller, steroller ve fenolik bileşikler gibi zengin bir içeriğe sahiptirler. Bu tez çalışmasında zeytinyağı üretimi atıklarının ekstraksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin antioksidan etkinliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın sonucunda, bütün numunelerin uçucu yağ bileşenleri ve yağ asidi bileşimleri GC-MS ile %100 oranında tanımlanmıştır. Toplam fenolik madde miktarları ise gallik asit cinsinden hesaplanmış ve fenolik madde miktarları deodorize distilatında 989,47 ppm, karasuda 495,13 ppm ve pirinada 228,8 ppm olarak tespit edilmiştir. DPPH antioksidan kapasite tayin yöntemi ile IC50 değerleri; pirina 36,35 mg/L, karasu 51,51 mg/L ve deodorize distilatı 61,96 mg/L olarak belirlenmiştir. Tüm numunelerin toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktiviteleri karşılaştırılmış ve aralarındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu ($p<0,05$) tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; zeytinyağı atıklarının, yeni ve fonksiyonel gıda üretmek için fenolik bileşik, aroma ve antioksidan kaynağı olarak değerlendirilme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER:Pirina, karasu, deodorize distilatı, antioksidan aktivitesi, GC-MS

Haziran 2024, 52 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

DETERMINATION OF THE ANTIOXIDANT EFFECTIVENESS OF THE PRODUCTS OBTAINED AS A RESULT OF THE EXTRACTION OF OLIVE OIL PRODUCTION WASTES

EMİNE ÖZMEN

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING
SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. OSMAN SABRİ KESBİÇ**

Olive oil has great production capacity and economic importance for our country. During the production of olive oil; pomace, olive mill wastewater and deodorized distillate are released, which are harmful to the environment. These wastes have a rich content such as fatty acids, hydrocarbons, tocopherols, sterols and phenolic compounds originating from olives and olive oil. In this thesis study, it was aimed to determine the antioxidant activity of the products obtained as a result of the extraction of olive oil production wastes. due to its healthy and rich content. As a result of the study, the volatile oil components and fatty acid compositions of all samples were determined at 100% by GC-MS. Total phenolic matter amounts were calculated in terms of gallic acid and phenolic matter amounts were determined as 989.47 ppm in deodorized distillate, 495.13 ppm in olive mill wastewater and 228.8 ppm in pomace. With DPPH antioxidant capacity determination method, IC₅₀ values were determined as 36.35 mg/L for pomace, 51.51 mg/L for olive mill wastewater and 61.96 mg/L for deodorized distillate. Total phenolic substance amounts and antioxidant activities of all samples were compared and the differences between them were determined to be statistically significant ($p < 0.05$). According to the results obtained; it has been determined that olive oil wastes have the potential to be used as a source of phenolic compounds, aroma and antioxidants to produce new and functional foods.

KEYWORDS: Olive pomace, olive mill wastewater, deodorized distillate, antioxidant activity, GC-MS

June 2024, 52 Page

TEŞEKKÜR

Öncelikle; yüksek lisans eğitimi boyunca danışmanım olmasından onur duyduğum kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Osman Sabri KESBİÇ'e yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın laboratuvar aşamasında emeği geçen bütün Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına ayrı ayrı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca derslerine katılmaktan keyif aldığım, Kastamonu Üniversitesi Gıda Mühendisliği Fakültesi hocalarından Sayın Prof. Dr. İzzet ŞENER'e, Sayın Doç. Dr. Müge HENDEK ERTOP'a, Sayın Dr. Öğretim Üyesi Fatma Yağmur HAZAR SUNCAK'a ve bizi her zaman güler yüzle karşılayan Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Yol arkadaşım Sevilay ÖZDEN ÇALIŞKAN'a ve tezimle ilgili yardımına koşan sevgili Hilal METİN'e de teşekkür ediyorum.

Ayrıca, numuneleri temin etmemde yardımcı olan Veli Fidan Zeytinyağı Fabrikası çalışanlarına da teşekkür ederim.

Son olarak; her koşulda yanımda olan anneme, babama, ablalarım, ağabeylerime, kedimiz Pati'ye, eşimin ailesine, eşim Ertan'a ve canım oğlum Asım'a teşekkür ederim.

EMİNE ÖZMEN

Kastamonu, 2024

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ ONAYI	ii
TAAHHÜTNAME	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Zeytinyağı Üretimi.....	2
1.2 Zeytinyağı Üretim Aşamalarına Göre Atık Deşarjları.....	3
1.3 Kırma İşlemi	4
1.4 Yoğurma İşlemi	4
1.4.1 Katı ve Sıvı Fazların Ayrılması (Santrifüj-Dekantasyon)	4
1.4.1.1 Presleme (Basınç uygulama).....	4
1.4.1.2 Santrifüjleme (Dekantör sistemi).....	4
1.5 Rafinasyon	5
1.6 Zeytinyağı Üretiminde Elde Edilen Yan Ürünler	6
1.6.1 Pirinanın Özellikleri ve Değerlendirilmesi	6
1.6.2 Karasuyun Özellikleri ve Değerlendirilmesi	8
1.6.3 Deodorize Distilatının Özellikleri ve Değerlendirilmesi	9
1.7 Zeytinyağı Atıkları ve Antioksidanlar	11
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	16
3.1 Materyal	16
3.1.1 Numunelerin Temin Edilmesi.....	16
3.1.2 Numunelerin Hazırlanması	16
3.1.3 Kullanılan Materyaller	16
3.2 Yöntem.....	17
3.2.1 Esansiyel Yağ Eldesi	17
3.2.2 Numunelerden Elde Edilen Esansiyel Yağların Uçucu Bileşenlerinin Tayini.....	17
3.2.2.1 Numunelerin tokoferol oranlarının belirlenmesi.....	18
3.2.2.2 Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi	18
3.2.2.3 Antioksidan	19
3.2.3 İstatistiksel Analiz.....	20
4. BULGULAR	21
4.1 Esansiyel Yağların Uçucu Bileşenlerini Belirleme Analizi Sonuçları	21
4.1.1 Pirina Esansiyel Yağı Uçucu Bileşenleri	21
4.1.2 Karasu Kili Esansiyel Yağı Uçucu Bileşenleri	22
4.1.3 Deodorize Distilatı Uçucu Bileşenleri	23
4.2 Numunelerin Tokoferol Oranları	24
4.2.1 Pirina Esansiyel Yağı Tokoferol Oranı.....	24

4.3	Karasu Kili Esansiyel Yağı Tokoferol Oranı.....	25
4.4	Toplam Fenolik Madde Miktarı Sonuçları	26
4.5	DPPH Antioksidan Aktivite Tayini Sonuçları	27
4.6	Tartışma	30
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	39
5.1	Sonuç.....	39
5.2	Öneriler	41
	KAYNAKLAR	42
	ÖZGEÇMİŞ.....	52



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Zeytinyağı üretim aşamaları	3
Şekil 4.1 Pirina esansiyel yağı uçucu bileşenlerini gösteren GC-MS kromatogramı	21
Şekil 4.2 Karasu kili esansiyel yağı uçucu bileşenlerini gösteren GC-MS kromatogramı	22
Şekil 4.3 Deodorize distilatı uçucu bileşenlerini gösteren GC-MS kromatogramı	23
Şekil 4.4 Pirina esansiyel yağı tokoferol oranı GC-MS kromatogramı	24
Şekil 4.5 Karasu kili esansiyel yağı tokoferol oranı GC-MS kromatogramı	25
Şekil 4.6 Gallik asit kalibrasyon grafiği.....	26
Şekil 4.7 Pirina konsantrasyon vs %RSA grafiği	27
Şekil 4.8 Karasu kili %RSA vs konsantrasyon grafiği	27
Şekil 4.9 Deodorize distilatı %RSA vs konsantrasyon grafiği	28
Şekil 4.10 BHT'ye ait %RSA konsantrasyon grafiği	28

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1 Dünyada yıllara ve ülkelere göre zeytinyağı üretim miktarları	1
Tablo 1.2 Zeytinin kimyasal yapısı	2
Tablo 1.3 Kimyasal rafinasyon sırasında yağdan uzaklaştırılan ve yağda oluşan maddeler	5
Tablo 1.4 Zeytinyağı üretim sistemlerinde giren ve çıkan maddeler	6
Tablo 1.5 Pirinanın kimyasal bileşenleri	7
Tablo 1.6 Karasuyun bileşenleri	8
Tablo 1.7 Deodorize distilatının bileşimi	10
Tablo 3.1 Esansiyel yağların uçucu bileşenlerinin tayini GC-MS çalışma koşulları	17
Tablo 3.2 Esansiyel yağların tokoferol oranlarını belirleme analizi GC-MS çalışma koşulları	18
Tablo 4.1 GC-MS ile belirlenen pirina esansiyel yağı uçucu bileşenleri	21
Tablo 4.2 GC-MS ile belirlenen karasu kili esansiyel yağı uçucu bileşenleri	22
Tablo 4.3 GC-MS ile belirlenen deodorize distilatı uçucu bileşenleri	23
Tablo 4.4 GC-MS ile belirlenen pirina esansiyel yağı tokoferol oranı	24
Tablo 4.5 GC-MS ile belirlenen karasu esansiyel yağı tokoferol oranı	25
Tablo 4.6 Toplam fenolik madde miktarı istatistiksel hesaplama sonuçları	26
Tablo 4.7 Numunelerin IC50 değerleri	29
Tablo 4.8 DPPH İstatistiksel analiz sonuçları	30
Tablo 4.9 Pirina esansiyel yağının toplam fenol miktarları	34
Tablo 4.10 Karasu kiliesansiyel yağının toplam fenolik madde miktarları	34

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
dk	: Dakika
g	: Gram
kg	: Kilogram
Kw	: Kilowatt
mg	: Miligram
pH	: Aktif asitlik
ppm	: Milyonda bir birim
vd	: Ve diğerleri

Kısaltmalar

%RSA	: %Radikal süpürücü aktivite
ANOVA	: Varyans Analizi
BHA	: Bütillenmiş hidroksi anizol
BHT	: Bütil Hidroksi Toluen
DD	: Deodorize distilatı
DPPH	: 1,1-Difenil-2-Pikrilhidrazil
FAME	: Yağ asidi metil esterlerinin analizi
FFA	: Serbest yağ asidi
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometre
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IC50	: DPPH derişiminin %50'sinin azalması için harcanan antioksidan miktarı
OMWW	: Karasu
OP	: Pirina
TBHQ	: Tersiyer Bütil Hidroksi Kinon
TGK	: Türk Gıda Kodeksi
TPC	: Toplam fenol içeriğı
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UV-VIS	: Ultraviyole Görünür Işık

1. GİRİŞ

Zeytin ve zeytinyağının ülkemiz için üretim kapasitesi ve ekonomik önemi büyüktür. Zeytinyağının insan sağlığına faydalı olma özelliğinden dolayı son yıllarda üretim ve tüketim miktarı oldukça fazlalaşmıştır. 2022 yılında zeytin üretim miktarı %71 artış oranı ile 2 milyon 976 bin 654 ton olarak, zeytinyağı üretimi ise %79 artış ile 421 bin 717 tonla, tüm zamanların rekor seviyesi olduğu Tarım ve Orman Bakanlığınca açıklanmıştır (URL-1, 2022). Zeytinyağı üretimi yıllara bağlı değişkenlik göstermekle birlikte ülkemiz ve dünyada artış eğilimi göstermektedir (Tablo 1.1).

Tablo 1.1 Dünyada yıllara ve ülkelere göre zeytinyağı üretim miktarları (URL-2, 2023)

Yıllar	Ülkeler					Üretim Miktarı (bin ton)
	İspanya	İtalya	Yunanistan	Türkiye	Portekiz	
2017-2018	1.262	429	346	263	135	3.379
2018-2019	1.790	174	185	193,5	100	3.304
2019-2020	1.125	366	275	230	141	3.269
2020-2021	1.389	273	275	177	100	3.003
2021-2022	1.491	329	232	235	206	3.398
2022-2023	663	241	340	421	126	2.505

Zeytin ve zeytinyağı üretiminin son yıllarda önemli ölçüde artmasıyla zeytinyağı üretiminden açığa çıkan atıkların miktarı da artmıştır. 1.000 kg zeytinin işlenmesinden üretimde kullanılan yöntemlere göre yaklaşık 550-800 kg pirina elde edilirken, karasu miktarı kullanılan sisteme göre (geleneksel sistem, iki fazlı sistem ya da üç fazlı sistem) değişiklik göstermektedir (Hocaoğlu, 2015). Bu atıkların artması, tükenme tehlikesi bulunan su kaynaklarına ve toprağa kirlilik açısından zarar vermektedirler. Zeytinyağı üretimi yapılan işletmelerin büyük çoğunluğunun küçük çaplı ve bulunduğu bölgelerin her tarafına yayılmış halde olması, özellikle karasuyun direkt olarak toprağa veya yer altı sularına gönderilmesi, bileşenleri ve yaydıkları koku nedeniyle çevresel açıdan fiziksel ve kimyasal kirlenmeye neden olduğundan; bu atıkların uygun koşullarda değerlendirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Gönenç, 2011).

1.1 Zeytinyağı Üretimi

Zeytin meyvesi sert çekirdekli, elipstik yapıda, ortalama 1 ile 4 cm arası boy ve 0,6 ile 2 cm arası eninde, siyah mor ya da açık yeşil renkli yüksek oranda yağ içeriği olan bir meyvedir (Tablo 1.2).

Tablo 1.2 Zeytinin kimyasal yapısı (Kirstakis, 1998)

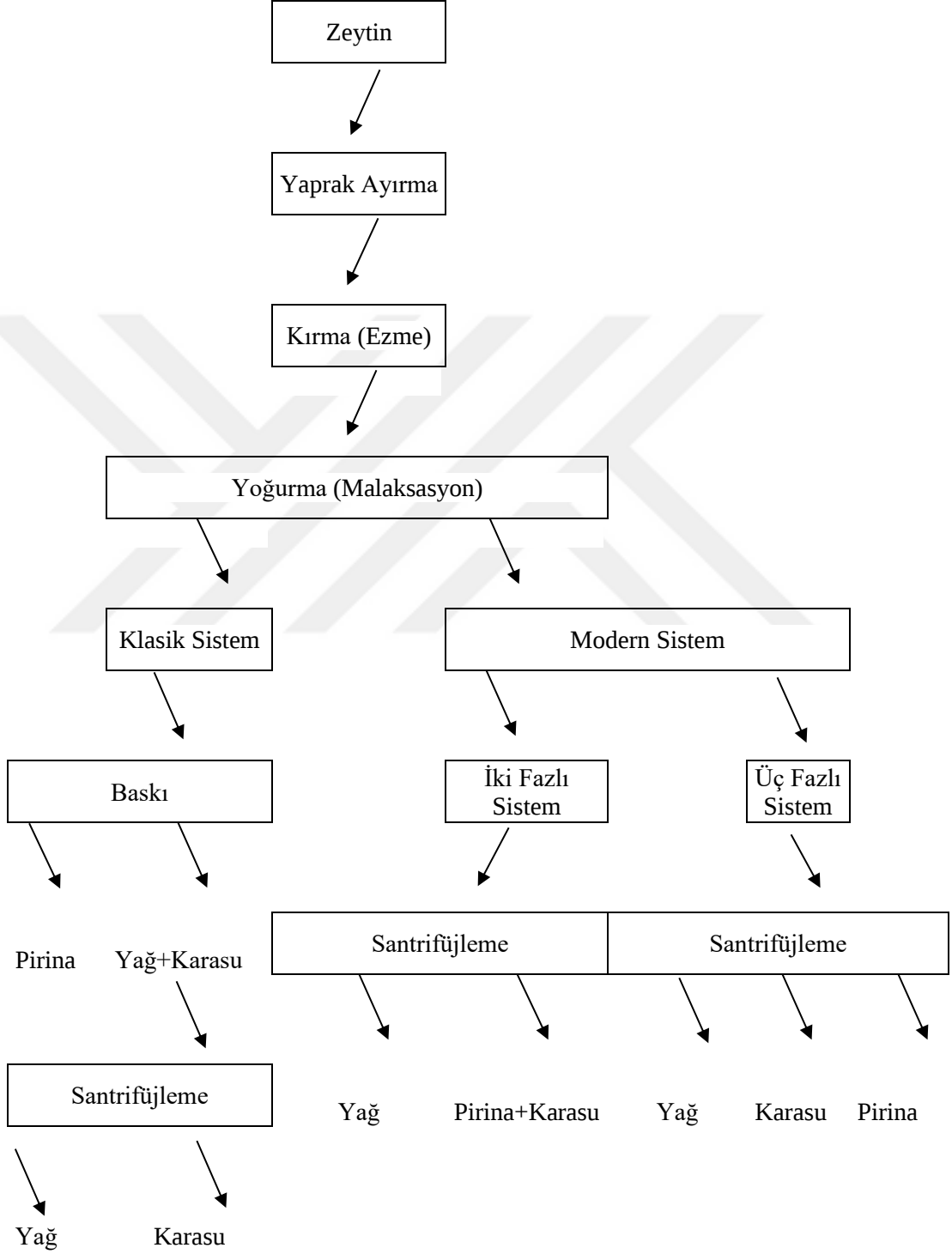
Bileşen	%
Su	50
Yağ	22
Karbonhidrat	19
Protein	1,6
Selüloz	5,8
Mineral (Kül)	1,5

Zeytinyağı, olgunlaşan zeytin meyvelerinin kimyasal işlem uygulanmadan mekanik işlem görmesi sonucu elde edilen kendine has koku ve tat, berrak, rengi yeşil ve sarı arasında, oda sıcaklığında sıvı olan, bitkisel bir yağdır (Göğüş vd., 2009). “Zeytinyağı sadece zeytin ağacı, *Olea europaea* L. meyvelerinden elde edilen yağlardır” olarak Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliğinde (URL-3, 2017) tanımlanmıştır.

Zeytinyağının içeriği sabunlaşan ve sabunlaşamayan maddelerden oluşmaktadır. Zeytinyağının %98'i trigliseritler, serbest yağ asitleri ve gliseritten oluşmakla birlikte, %2'lik kısmı ise fenolik bileşikler, triterpenler, skualen, sterol, karotenoid, klorofil pigmentleridir. Bu içeriklerin miktarları zeytin çeşidine ve çevresel faktörlere göre değişiklik göstermektedir (Bayram ve Özçelik, 2012).

1.2 Zeytinyağı Üretim Aşamalarına Göre Atık Deşarjları

Zeytinyağı üretim aşamaları ve üretim yöntemleri şekil 1.1’de gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Zeytinyağı üretim aşamaları (Kayahan ve Tekin, 2006)

1.3 Kırma İşlemi

Taş ya da metal kırıcılar yardımıyla yapılan kırma işlemi yağ damlacıklarının daha kolay açığa çıkmasını sağlamaktadır (Göğüş vd., 2009).

1.4 Yoğurma İşlemi

Taş ya da metal yoğurucular yardımıyla yapılan yoğurma işlemi yağ damlacıklarının oluşan hamurdan daha kolay ayrılmasını ve büyük hale gelmesini sağlamaktadır. Yoğurma sırasında sıcaklık 28-35°C ve karıştırma hızı 20 devir/dakika olması yağ verimi açısından önem taşımaktadır (Göğüş vd., 2009).

1.4.1 Katı ve Sıvı Fazların Ayrılması (Santrifüj-Dekantasyon)

Katı ve sıvı fazların ayrılması (santrifüj-dekantasyon) aşamasında, yoğurma ile olgunlaşan hamurdaki yağın alınması sağlanmaktadır. Santrifüj-dekantasyon aşaması presleme (basınç uygulama), santrifüjleme (dekantör sistemi) ve perkolasyon (seçici filtrasyon) olmak üzere üç farklı yolla yapılmaktadır (Di Giovacchino vd., 1994).

1.4.1.1 Presleme (Basınç uygulama)

Presleme yöntemi zeytinyağı eldesinde kullanılan en eski yöntemdir. Yıkama, kırma ve yoğurma işlemlerinden sonra oluşan hamura uygulanan baskı ile yağ ve karasuyun ayrımı yapılmaktadır (Hocaoğlu, 2015).

1.4.1.2 Santrifüjleme (Dekantör sistemi)

Santrifüjleme sisteminde yağ, su ve diğer katıların yoğunluk farklarından faydalanarak ayırım yapılmaktadır. Santrifüjleme 3-fazlı ve 2-fazlı sistemler diye iki yolla yapılmaktadır (Angerosa vd., 2000).

a) 3-Fazlı sistem: 3-fazlı sistemde dekantasyon atık suyu, pirina ve zeytinyağı olmak üzere 3 ayrı faz meydana gelmektedir. 3-fazlı sistemde fazları birbirinden ayırmak için yardımcı olması açısından su eklemesi yapılmaktadır. Sisteme ilave edilen su açığa

çıkan atık su miktarını arttırırken, yağda bulunan antioksidan miktarının azalmasına ve fenolik bileşiklerin atık suya geçmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle bu sistemin atık suyunun kirlilik yükü çok yüksek miktardadır. Bu sistemde atık olan pirina ve karasu ayrı ayrı deşarj edilmektedir (Hocaoğlu, 2015).

b)2-Fazlı sistem: İki fazlı sistemde yoğurma işleminden sonra sisteme su eklenmesine ihtiyaç yoktur. Bu nedenle su tasarrufu sağlanmış ve atık su miktarı azalmış olur. 3-fazlı sistemin aksine antioksidan özellik gösteren polifenollerin çoğu yağda kalarak oksidatif dayanıklılığı yüksek yağ elde edilmesine neden olur. Sistemden yağ ve sulu pirina çıkışı olmaktadır (Di Giovacchino vd., 2002; Servili vd., 2011).

1.5 Rafinasyon

Yağ elde edildikten sonra yağın kalitesinin artırılması amacıyla ülkemizde toplam zeytinyağı üretiminin %75'i rafinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Zeytinyağı rafinasyonu; kimyasal ve fiziksel olarak iki şekilde yapılmaktadır (Candemir, 2009). Tablo 1.3'te kimyasal rafinasyon kademelerinde yağdan uzaklaştırılan ve yağda oluşan maddeler verilmiştir.

Tablo 1.3 Kimyasal rafinasyon sırasında yağdan uzaklaştırılan ve yağda oluşan maddeler (García vd., 2006)

Rafinasyon Aşamaları	Oluşan Bileşenler	Çıkan Bileşenler
1. Degumming	-	Fosfolipidler Bazı Renk Maddeleri
2. Nötralizasyon	-	Serbest Yağ Asitleri, Fosfolipidler, Bazı Renk Maddeleri
3. Renk açma	Konjuge Yağ Asitleri, Peroksitler, Diğer Oksidasyon Ürünleri	Renk Maddeleri, Hidrokarbonlar
4. Deodorizasyon	Doymamış Yağ Asitlerinde Geometrik İzomerizasyon, Polimerize ürünler	Serbest yağ asitleri, Peroksitler, Aldehitler, Ketonlar, Steroller, Tokoferoller, Pestisitler, Mikotoksinler

Fiziksel rafinasyon işleminde ise nötralizasyon ve deodorizasyon işlemleri tek aşamada yapılmaktadır (García vd., 2006).

1.6 Zeytinyağı Üretiminde Elde Edilen Yan Ürünler

Zeytinyağı üretimi sonucunda; pirina ve karasu elde edilirken, rafinasyon işlemi sonucunda deodorize distilatı açığa çıkmaktadır. Tablo 1.4'te zeytinyağı üretim sistemleri ve sisteme giren çıkan bilgileri verilmiştir.

Tablo 1.4 Zeytinyağı üretim sistemlerinde giren ve çıkan maddeler (Şengül vd., 2002)

Yöntem	Giren		Çıkan	
	Bileşen	Miktar	Bileşen	Miktar
Geleneksel Yöntem	Zeytin	1.000 kg	Zeytinyağı	200 kg
	Su	0,1–0,12 m ³	Pirina	400 kg
			Karasu	600 L
Üç Fazlı Sistem	Zeytin	1.000 kg	Zeytinyağı	200 kg
	Su	0,1–0,12 m ³ 0,5–1 m ³	Pirina	500–600 kg
		10 L	Karasu	1.000–1.200 L
İki Fazlı Sistem	Zeytin	1.000 kg	Zeytinyağı	200 kg
	Su	0,1–0,12 m ³	Pirina+Karasu	800–950 kg

Geleneksel yöntemde pirinanın içeriğinde yaklaşık %25 oranında su ve yaklaşık %6 oranında yağ bulunmaktadır. Üç fazlı yöntemde ise; sisteme giren sular; ilk yıkama için (0,1-0,12 m³), dekantör temizliği için (0,5–1 m³) ve son yıkama için (yaklaşık 10 L)'dir. Bu sistemde pirina yaklaşık %55 oranında su ve %4 oranında yağ içermektedir. Karasu ise yaklaşık %94 su ve %1 oranında yağ içermektedir. İki fazlı sistemde ise; pirina ve karasuyun içeriğinde yaklaşık %60 su ve %3 yağ bulunmaktadır (Şengül vd., 2002).

1.6.1 Pirinanın Özellikleri ve Değerlendirilmesi

Pirina; zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan, koyu kahverengi renkli, içinde bir miktar su ve yağ bulunan, işleme tesisinin özelliklerine göre sulu ve kuru olarak elde edilen bir yan üründür. 1000 kg işlenmiş zeytinden yaklaşık 500-600 kg pirina elde edilmektedir. Pirinadaki fenolik bileşiklerin başlıcaları, hidroksitirozol, oleuropein, tirozol, p-kumarik asit, vanilik asit, verbaskozit, elenolik asittir (Landete vd., 2008; Ribeiro vd., 2020).

Tablo 1.5'te Vlyssides vd. (2004) tarafından yapılan çalışma sonucu elde edilen pirinanın kimyasal kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 1.5 Pirinanın kimyasal bileşenleri (Vlyssides vd., 2004)

İçerik %	Geleneksel sistem	3-Fazlı sistem	2-Fazlı sistem
Nem	27,2	50,23	56,8
Yağ	8,72	3,89	4,65
Protein	4,77	3,43	2,87
Toplam şeker	1,38	0,99	0,83
Selüloz	24,1	17,37	14,54
Hemi-selüloz	11	7,92	6,63
Kül	2,36	1,7	1,42
Lignin	14,1	10,21	8,54
Toplam Azot	0,71	0,51	0,43
Fosfor	0,07	0,05	0,04
Fenolik maddeler	1,14	0,326	2,43

Pirina genel olarak biyo-yağ elde etmek için kullanılmaktadır. Ek olarak; su ürünleri yetiştiriciliği ve hayvancılıkta yem olarak kullanılırken, kükürt içermemesi ve düşük kül içeriği nedeniyle (yüksek kalorifik gücünden dolayı) yakıt elde edilmek için (Mata-Sanchez vd., 2014) kullanılmaktadır. Ayrıca, organik bileşiklerin zararlı etkilerini bertaraf etmek için kompostlama sürecinden geçirildikten sonra gübre olarak (Salomone ve Loppolo, 2012), işletmelerde sıcak su, buhar ve elektrik üretmek için kullanılmaktadır (Kurtuluş, 2003). Pirina yol yapımında katkı malzemesi olarak, sabun sanayisinde, gıda üretiminde jelleştirici ve kıvam verici olarak (pirinadan elde edilen pektin) kullanılmaktadır (Thakur vd., 1997). Gıda katkı maddesi olarak, ilaç yapımında, kozmetik sektöründe de kullanılmaktadır (Seçmeler ve Güçlü Üstündağ, 2015). Pirina şeker fabrikalarında kazanlarda köpükleri gidermek için de kullanılmaktadır (Görel vd., 2004; Öcal,2005).

Pirinada bulunan biyoaktif bileşiklerin güçlü antioksidan ve antimikrobiyal özellik gösterdiği ve tamamlayıcı tıp uygulamalarına katkı sağlayabileceği yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (Rubio-Senent vd., 2012). Pirinanın antioksidan özelliğine ek, zengin bir lif ve fenolik bileşen kaynağı da olduğundan; toz gıda bileşeni

olarak kullanıldığında, gıdanın duysal ve teknolojik özelliklerini etkilemektedir (Foti vd., 2022; Marinelli vd., 2015; Quiros-Sauceda vd., 2014).

1.6.2 Karasuyun Özellikleri ve Değerlendirilmesi

Karasu; zeytinyağı üretiminde kullanılan yıkama suları, işlem sırasında eklenen su, zeytinin kendi özsuğu ve pirinadan sızan suların bir araya gelmesiyle oluşup açığa çıkmaktadır (Ben Sassi vd., 2006). Karasu; zeytinin çeşidine, toprak ve iklim koşullarına, hasat dönemine, var yok yılına, zeytinin olgunluğuna ve üretim yöntemlerine göre değişiklik göstermektedir. Karasuyun rengi koyu, siyaha yakın, kokusu yüksek, askıda katı maddesi fazladır. Potasyum, magnezyum, lipit ve fosfat tuzları içeriğı önemli miktardadır ve karbonhidrat içeriğı de zengin miktardadır. Karasuyun içinde şekerler ve aromatik bileşikler olduğundan dolayı yüksek enerji kaynağı olabilme potansiyeli de taşımaktadır (Araújo vd., 2015). Tablo 1.6'da karasuyun bileşenleri verilmiştir.

Tablo 1.6 Karasuyun bileşenleri (Çelik vd., 2008; Göğüş ve Maskan, 2006)

Bileşenler	Miktar (%)
Su	82,5
Anorganik Bileşenler (Kül)	1,8
Organik bileşikler	
Şekerler	7,5
Azotlu Bileşikler	2
Lipitler	1
Organik Asitler	1,5
Polialkoller	1,5
Pentozlar ve Tanen	1,5
Glikozitler	Eser

Organik madde içeriğı ve kirletici özellikte olan yağ ve fenolik bileşikler içeriğı yüksektir bu nedenle su yüzeyine yayılır ve suyun güneş ışınını kesip oksijen alımını azaltarak ortamdaki canlı yaşamın (flora ve fauna) gelişmesine zarar vermektedir. Karasuyun doğrudan toprağı ya da yer altı sularına boşaltılması çevre açısından

kirlilik potansiyeli taşıdığından dolayı arıtılması ya da değerlendirilmesi gerekmektedir (Çelik vd., 2008).

Zeytinyağının içeriğinde bulunan fenolik maddelerin miktarı yaklaşık 50 mg/g ile 100 mg/g yağ aralığında değişmektedir (Niaounakis ve Halvadakis, 2006). Zeytinyağının fenolik bileşen içeriği, zeytin meyvesinde bulunan toplam fenol miktarının sadece %2'sidir, geriye kalan %98'lik kısım ise zeytin karasuyuna geçmektedir (Morillo vd., 2009).

Karasuyun kullanımının sağlanması için mevzuat gereği doğal yolla, fiziksel yolla, kimyasal ve biyolojik yol başta olmak üzere birçok yöntemle arıtılması gerekmektedir. Karasuda arıtımı zorlaştıran fenolik bileşikler sağlık açısından faydalı antioksidan özellik göstermektedir (İnan vd., 2013). Karasuda bulunan ana biyofenoller tirozol, hidroksitirozol ve oleuropein olarak tanımlanmıştır (Bendini vd., 2007; Takaç ve Karakaya, 2009). Zeytin karasuyunda bulunan biyofenollerin antioksidan, serbest radikal tutucu, antimikrobiyal ve antikarsinojenik özellik gösterdiği bildirilmiştir (Obied vd., 2005). Karasudaki hidroksitirozolün araştırıldığı bir çalışmada fonksiyonel gıdaların üretiminde, ilaç üretiminde ve kozmetikte kullanılan maddelerin hazırlanması için kullanıldığı belirtilmiştir (Bouaziz vd., 2008; Fernandez-Bolanos vd., 2006).

Karasuyun değerlendirilme alanları süt, jel, krem gibi dermokozmetik ürünlerde, gıda sektöründe nutrasötik ve içecek bazlı diyetlerde kullanılmaktadır (Villanova vd., 2009). Ayrıca, arıtılarak elektrik enerjisi üretiminde, pektin (jelleştirici ve kıvam verici olarak) ve polifenol geri kazanım uygulamalarında da kullanılmaktadır (Galanakis vd., 2010). Karasuyun bazı bitki hastalık ve zararlılarına karşı, arıtılarak sulama amaçlı, kompost üretiminde, gübre ve katı yakıt olarak da kullanımları alanları bulunmaktadır (Uzun ve Seferoğlu, 2017). Karasudan polifenollerin arıtılarak katma değeri yüksek ürünlerin üretiminde kullanılması zeytinyağı üretim sektörü açısından hem çevre kirliliğini önleme hem de açığa çıkan yan ürünleri değerlendirmede karlı bir durum olacağı bildirilmiştir (Göğüş vd., 2009; Tarhan, 2018).

1.6.3 Deodorize Distilatının Özellikleri ve Değerlendirilmesi

Deodorize distilatı, rafinasyon işleminin son aşaması olan deodorizasyon işlemi sonucunda elde edilmektedir. Bu işlem, düşük basınç ve yüksek sıcaklık koşullarında su buharı kullanılarak, yağdaki istenmeyen koku ve tat maddeleri, sabunlaşan maddeler (metil esterler, serbest yağ asitleri, mumsu maddeler ve kısmi gliseridler) ile sabunlaşmayan maddeler (triterpenik alkoller, parafinik hidrokarbonlar, steroller, olefinik ve poliolefinik maddeler) ve diğer bazı safsızlıkların uzaklaştırılmasını amaçlamaktadır (Tarhan, 2018). Deodorizasyon distilatının bileşimi Tablo 1.7’de verilmiştir.

Tablo 1.7 Deodorize distilatının bileşimi (Verhé vd., 2006)

Deodorize Distilatının Bileşimi		
Nem %	0,10	
Serbest Yağ Asitleri (oleik asit%)	40	
Nötr Gliseritler %	32,8	
Sabunlaşmayan Madde %	36,7	
Sabunlaştırılmayan Fraksiyonlar		
	g/kg DD	g/kg SF
Skualen	284,2	773,8
Toplam Steroller	48,4	130,8
Sterol Fraksiyonları		
Kampesterol	1,2	2,8
Stigmasterol	0,5	1,4
β-sitosterol	42,7	116,4
Avenasterol	3,8	10,4
Toplam Tokoferoller	18,1	49,4
Tokoferol Fraksiyonları		
α-tokoferol	17,1	46,5
γ-tokoferoller	1,1	3,1

Deodorize distilatı, toplam işlenmiş yağın %0,01-0,1’ini temsil etmektedir. Deodorize distilatı başta tokoferol grupları ve skualen olmak üzere antioksidan etki gösteren moleküller içermektedir ki bu durum deodorize distilatının antioksidan etkinlik göstermesine sebep olmaktadır (Lucci vd., 2020).

Ülkemizde üretilen yağların %75 lik kısmı rafinasyona uğramakta ve deodorize distilatı açığa çıkarmaktadır. Deodorize distilatının, kozmetik ürünlerin üretiminde değerlendirilmesinin yanında, katkı maddesi ve ilaç hammaddesi olarak kullanımı oldukça fazladır (Ertürk, 1999; Ghosh, 1995).

1.7 Zeytinyağı Atıkları ve Antioksidanlar

Antioksidanlar, doğal ya da sentetik olarak, gıda sanayisinde bitkisel yağ ve hayvansal yağ içeren ürünlerin üretiminde, depolama, taşınma ve satış esnasında oluşan otooksidasyonu ve zararlarını önlemek için kullanılmaktadır (Aluyor ve Ori-Jesu, 2008). Antioksidanlar kalitesi düşük ürünlerin kalitesini arttırıcı etki göstermez ve ekstra tat ve koku vermezler. Gıda üretiminde kullanılan en yaygın doğal antioksidanlar; Vitamin C, α -tokoferol asetat ve β -karoten olarak bilinmektedir. En yaygın kullanılan sentetik antioksidanların ise BHT (Bütillenmiş hidroksi toluen), BHA (Bütillenmiş hidroksi anizol), PG (Propil gallat) ve TBHQ (Tersiyel butil hidrokinon)'dur (Błaszczek vd., 2013; Dimitrios, 2006; Kıralan ve Yorulmaz, 2006; Peter ve Shylaja, 2012; Shadidi, 2015). Sentetik antioksidanlar daha ucuz ve doğal antioksidanlara göre kolay işlenebilmektedir ancak toksisiteleri ve sağlığa verdikleri zararlar sebebiyle kullanımlarında kısıtlamalar bulunmaktadır (Farag vd., 2003; Hermund, 2018). Örneğin Türk Gıda Kodeksi'nde BHA'nın sıvı yağlara ve katı yağlara eklenebileceği en fazla miktar kilogramda 200 mg iken; BHT'nin kilogramda 100 mg olarak bildirilmiştir (URL-2, 2023). Bu nedenle doğal antioksidanlara olan talep artış göstermekte ve doğal antioksidanlar üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça artış göstermektedir (Caporaso vd., 2018; De Bruno vd., 2021; Peter ve Shylaja, 2012; Shadidi, 2015).

Zeytinyağı üretimi, biyoaktif bileşiklerce zengin pirina, karasu ve deodorize distilatı üretmektedir. Biyoaktif bileşiklerin bu atıklardan geri kazanılması, atıkların doğal bir antioksidan kaynağına dönüştürülmesi açısından çok önemlidir. Bu nedenlerle mevcut çalışmamızda; pirina ve karasudan elde edilen esansiyel yağın ve zeytinyağı rafinasyonundan çıkan deodorize distilatının antioksidan kapasiteleri belirlenerek; fonksiyonel, yenilikçi ve katma değeri yüksek ürün üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Zeytinyağı üretiminde açığa çıkan atıkların değerlendirilmesi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Zeytin yan ürünlerinden değerli moleküllerin geri kazanılmasındaki ana avantajlardan biri, bunların fonksiyonel gıdalara dahil edilmesi olarak değerlendirilmiştir (Fernández-Bolaños vd., 2006).

Ribeiro vd., (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, pirinanın herhangi bir ekstraksiyon aşaması olmadan toz haline getirilip biyoaktif ve besleyici özelliklerine sahip olup olmadığı araştırılmış ve pirina tozlarının gıda formülasyonunda uygulama ile çok işlevli bileşenler olarak kullanım potansiyeli gösterdiği belirlenmiştir. Pirinanın fenolik bileşik kaynağı olarak kullanıldığı bir başka çalışmada farklı zeytinlere ait pirinalardan fenolik bileşiklerin geri kazanılmış, tüm pirina numunelerinin önemli miktarda polifenolik bileşik içerdiği ve antioksidan içeriğinin yüksek oranda olduğu belirlenmiştir (De Bruno vd., 2018).

Pirina eklenmesiyle zenginleştirmenin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, durum buğdayı irmiği ile makarna yapılmış ve yapılan katkılamayla makarnanın toplam fenolik bileşik içeriğini, antioksidan kapasitesini ve diyet lifi yapısını artırdığı belirlenmiştir. Pirina ilavesi, pişirme kaybı, su emilimi ve makarna sertliğinde artışa neden olurken, pişirme süresinin kısaldığı tespit edilmiştir (Simonato vd., 2019).

Pirina eklenerek yapılan bir diğer zenginleştirme çalışmasında, yağı alınmış pirina ile katkılanan geleneksel fermente ekmekte, katkı bulunmayan ekmekten daha fazla fenol içeriği tespit edilmiştir. Fırıncılık ürünleri üzerine yapılan aynı çalışmada pirina katkılı geleneksel bisküvilerdeki tokoferol içeriğinin, sızma zeytinyağı kullanılarak hazırlananlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Pirina ile zenginleştirmenin unlu mamüllerdeki polifenol miktarını artırdığı saptanmıştır (Di Nunzio vd., 2020).

Panza vd., (2020) pirina unuyla panelenen morina balığı çubuklarının 4°C'de 15 günlük depolama sırasında raf ömrü, pH gelişimi, mikrobiyolojik yönler ve duyu özelliklerinin değişimini araştırmıştır. Panelemede kullanılan pirinanın, morina çubuklarının fenol ve flavonoid içeriğini ve bunun sonucunda antioksidan aktivitesini

artırdığını belirleyerek aktif numunelerin raf ömrünün uzadığını gözlemlemişlerdir. Çalışma sonunda raf ömrünün katkı bulunmayan kontrol morina çubuklarında yaklaşık dokuz gün, katkılanmış ürünlerin ise 12 günden fazla olduğunu tespit etmiştir.

Pirina ile ilgili yapılan bir diğer zenginleştirme çalışmasında ise, pirinanın armut içeceklerine katkısının etkileri incelenmiştir. Pirinanın antioksidan aktivitesi ile pirina katkılanarak zenginleştirilmiş içeceklerin üretilmesinde kullanılabilecek ucuz ve değerli bir malzeme olduğu belirlenmiştir (Spizzirri vd., 2021).

Köroğlu ve Turan, (2013) ayçiçeği yağlarının oksidatif stabilitesi üzerine yapmış oldukları bir çalışmada ise karasu ve pirina birlikte kullanılarak zenginleştirme çalışması yapılmıştır. Çalışmada kullanılan karasuyun pirinadan daha fazla fenolik madde içerdiği belirlenmiştir. Karasuyun daha yüksek fenolik madde miktarına sahip olması, karasu ekstraktlarının antioksidan aktivitelerinin pirinadan daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu sebeple ayçiçeği yağındaki katkı konsantrasyonu arttıkça antioksidan aktivitelerinin de arttığı görülmüştür.

Karasuyun fenolik madde miktarı ve buna bağlı olarak gösterdiği antioksidan aktivite ile ilgili yapılan bir başka çalışmada ise, Ayvalık civarında bulunan zeytinyağı tesislerinden alınan karasuyun organik içeriğinin fazla, pH'ının asidik ve içeriğinde fenolik bileşikler bulunduğu belirlenmiştir. Karasuyun antioksidan aktivitesi kullanılan standartlara göre oldukça yüksek hesaplanmıştır. Fenolik bileşenlerin fazla bulunduğu numunelerin antioksidan aktivitesi de doğru orantılı olarak fazla bulunmuştur. Başlıca fenolik bileşenlerin hidrokситirozol, tirozol, kateşol ile vanilik asit olduğu belirlenmiştir (Babadostu, 2014).

Pirina ve karasu ile ilgili yapılan bir başka çalışmada, 4 çeşit zeytinden elde edilen atıklarda biyoaktif bileşiklerin varlığı, antioksidan kapasitesi ve fenolik bileşik içerikleri araştırılmıştır. α -Tokoferol konsantrasyonu pirina numunelerinde 0,3 ile 57mg/kg arasında bulunmuştur. Biyofenollerin geri kazanımında en yüksek karasu numunesi bulunmuştur (36,31 mg/L ve 34,97 mg/L tirozol). Zeytin çeşidine bağlı olarak değişkenlik gösteren toplam fenolik antioksidanların en yüksek miktarı,

karasuda (4,3-7,5 g GA/L), pirinada (0,8-4,4 g GA/L) bulunmuştur (De Bruno vd., 2021).

Karasuyun bol miktarda fenolik bileşik içermesi, bu maddelerden fenolik bileşik elde etmeye yönelik çalışmaları hızlandırmıştır. Karasudan fenolik bileşik elde etmeye ilgili yapılan bir çalışmada, bir litre karasudan yaklaşık 1,2 g hidroksitirosol ve yaklaşık 0,4 g flavonoid içeren bir ekstrakt elde edilebildiği belirlenmiştir (De Marco vd., 2007).

Karasu ve pirina ile yapılan bir diğer çalışma sonucunda, pirina ve karasuyun yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülerek sentetik orijinli gıda katkı maddelerinin yerini alabilecek biyolojik aktivitelere sahip yeni fonksiyonel gıda ve/veya içerik maddelerini formüle etmek ve üretmek için kullanılabileceği bildirilmiştir (Veneziani vd., 2017).

Pirina ve karasuyun antioksidan kaynağı olarak incelendiği bir çalışmada, pirina veya karasu eklenen tereyağlarının oksidatif strese karşı direnç kazandığı belirlenmiştir. Zeytin yan ürünleri içeren tereyağlarının, kontrol (katkı maddesi içermeyen) tereyağlarına göre daha az oksidatif bozulmaya uğradığı görülmüştür (Mikdame vd., 2020).

Karasuyun aynı zamanda antimikrobiyal etkinlik gösterdiği de yapılan bazı çalışmalarda ortaya konulmuştur. Karasuyun mikroorganizmalar üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, karasu ekstraktının *C.coli* ve *C.jejuni* büyümesini sınırlandırabildiği ve biyofilm oluşumunu ve dağılmasını engellediği gözlemlenmiştir (Roila vd., 2019).

Yakhlef vd., (2018) karasuyun mikroorganizmalar üzerine etkisini araştırmış ve Cezayir'deki bazı zeytin ve zeytinyağı yan ürünlerinin fenolik bileşikleri ve antimikrobiyal aktivitesi üzerine çalışmıştır. Yürütülen çalışmada Blanquette zeytininden elde edilen yan ürünlerin en yüksek fenolik içeriğe sahip olduğu belirlenmiştir. Karasu ve zeytinyağı tarafından uygulanan antimikrobiyal aktivitenin, fenolik içeriklerinden özellikle glutaraldehit benzeri bileşiklerden kaynaklı olduğu görülmüştür.

Serra vd. (2008) tarafından yürütölen bir çalışmada ise zeytinyağı ve şarap atıklardan oluşturulan ekstraktların *Bacillus cereus*, *Salmonella poona*, *Saccharomyces cerevisiae* ve *Candida albicans* türlerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda doğal ekstraktların yüksek miktarda toplam fenolik içeriğine (şarap atıkları: 3400 mg GAE/L- zeytin atıkları: 400mg GAE/L) sahip olduğu ve kuersetin, hidroksitirozol ve oleuropein içeriği ile maya ve bakterilere karşı belirgin bir antimikrobiyal etki gösterdiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, zeytinyağı üretim atıklarının zenginleştirilmiş gıda ürünlerinde kullanılması, fenolik bileşiklerin ve antioksidan aktivitelerin artırılmasına önemli katkılar sağlamaktadır. Bu alışmalar, gıda endüstrisinde doğal ve biyolojik aktif maddelerle zenginleştirilmiş ürünlerin geliştirilmesi için önemli bir temel oluşturmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Numunelerin Temin Edilmesi

Osmaniye’de faaliyet gösteren zeytinyağı üretim tesislerinden bekletilmiş ve kurutulmuş olarak yaklaşık 5 kg pirina ve 5 kg karasu kili alınmıştır. Karasu kili işletmenin karasu çöktürme havuzlarında toplanmıştır. Çalışmada kullanılan 2 kg deodorize distilatı numunesi ise Çanakkale’de faaliyet gösteren bir üretim tesisinden temin edilmiştir. Numuneler analizleri yapılanaya kadar $4,0\pm0,5^{\circ}\text{C}$ ’de saklanmıştır.

3.1.2 Numunelerin Hazırlanması

Kurutulmuş pirina ve karasu kili numuneleri analize hazırlamak amacıyla öğütücü yardımıyla toz haline gelene kadar öğütülmüştür. Deodorize distilatı örnekleri ise herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın kullanılmıştır.

3.1.3 Kullanılan Materyaller

- Öğütücü
- Spatül
- Sartorius CPA225D Hassas Terazı (Göttingen, Almanya)
- Mezür (100 ml)
- Filtre kağıdı
- Velp Scientifica Classic Vortex Mikseri (Milano, İtalya)
- Huni
- Beher
- Balonjoje
- Manyetik balık
- ETHOS X - Mikrodalga Çözücüsüz Ekstraksiyon Cihazı
- Shimadzu QP 2010 Ultra GC-MS (Shimadzu, Japonya)
- Shimadzu UV Pharmaspec 1700 spektrofotometre (Shimadzu, Japonya)

3.2 Yöntem

3.2.1 Esansiyel Yağ Eldesi

Pirina ve karasu kilinden Çözücüsüz Mikrodalga Ekstraksiyonu (SFME) yöntemi ile esansiyel yağ ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon için yüksek mikrodalga gücü, kısa süreli (60-90 dak) ve homojen bir ısıtma sağlayan sistemiyle ETHOS X-Mikrodalga Çözücüsüz Ekstraksiyon Cihazı kullanıldı. Bu yöntemlerle elde edilen esansiyel yağların koku bileşenlerini, tokoferol içeriklerini, toplam fenolik madde miktarlarını ve antioksidan kapasitelerini belirlemek amacıyla analizler yapılmıştır.

3.2.2 Numunelerden Elde Edilen Esansiyel Yağların Uçucu Bileşenlerinin Tayini

Elde edilen esansiyel yağların uçucu bileşenleri 0,70 Kw'da elektron iyonizasyon modunda çalışan, QP 2010 model ve Shimadzu marka olan bir GC-MS cihazı yardımıyla belirlenmiştir. Cihazda 250°C'de bölünmüş enjektör sistemi kullanılmıştır. Analiz koşulları ve cihaz ayarları Acar vd. (2018)'e göre yapılmıştır. Tespit edilen kromatogramlar cihazda yüklü W9N11 kütüphanesinden yararlanılarak tanımlamaları yapılmıştır (Adams, 1997). Uçucu bileşenleri belirlemek için kullanılan GC-MS çalışma koşulları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Esansiyel yağların uçucu bileşenlerinin tayini GC-MS çalışma koşulları (Acar vd., 2018)

Kolon	RXİ-5MS Kapiler kolon (30m; 0,25 mm; 0,25 µm)
Taşıyıcı gaz	Helyum (1 ml/dk akış)
Kolon fırını sıcaklığı	40°C
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C
Basınç	100 kPa
Enjeksiyon modu	Split
Split oranı:	5
Enjeksiyon hacmi	1 µl
Fırın sıcaklık programı	Fırın sıcaklık programı: 40°C'de 3 dk; 40°C'den 240°C'ye 4°C/dk artışla, 240°C; 240°C'de 10dk/Toplam 63 dk.
İnterface sıcaklığı	250°C
İyon kaynağı sıcaklığı	200°C

3.2.2.1 Numunelerin tokoferol oranlarının belirlenmesi

Pirina ve karasu kilinden elde edilen esansiyel yağların ve deodorize distilatı tokoferol oranları, QP 2010; Shimadzu marka GC-MS cihazında yapılan kalitatif analiz ile tespit edilmiştir. GC-MS'te bulunan W9N11 kütüphanesi yardımıyla kromatogramda tespit edilen tokaferol piklerinin alanları toplanmış ve numunelerin tokaferol içerikleri kalitatif yöntemle tespit edilmiştir. Analiz esnasında kullanılan GC-MS çalışma koşulları Tablo 3.2'da verilmiştir.

Tablo 3.2 Esansiyel yağların tokoferol oranlarını belirleme analizi GC-MS çalışma koşulları (Zhang vd., 2016)

Kolon	RTX-2330 Kapiler kolon (60m; 0,25 mm; 0,2 µm).
Taşıyıcı gaz	Helyum
Akış hızı	1ml/dk
Kolon fırını sıcaklığı	90°C
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C
Basınç	90 kPa
Enjeksiyon modu	Splitless
Enjeksiyon hacmi	1µl
Fırın sıcaklık programı	Başlangıçta 60°C'de 6 dk; 40°C/dk artışla, 300°C'de 8 dk. Toplam 14 dk.
İnterface sıcaklığı	280°C
İyon kaynağı sıcaklığı	230°C

3.2.2.2 Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi

Pirina ve karasu kiline ait esansiyel yağların ve deodorize distilatının fenolik madde içeriği Folin-Ciocalteu metoduyla belirlenmiştir (Box, 1983; Singleton ve Rossi, 1965). Standart fenolik bileşik olarak gallik asit kullanılmıştır. İlk başta bir kalibrasyon eğrisi elde etmek için 25 mg gallik asit 25 mL'lik balon jojeye konulmuş ve hacim, distile edilmiş su ile 25 mL'ye ayarlanarak bir stok çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok çözeltiden farklı konsantrasyonlarda (10; 50; 250; 500; 1.000 ppm) çözeltiler hazırlanmıştır. Sonrasında farklı konsantrasyonlardaki 1000 µL gallik asit çözeltisi 100 mL'lik balon jojelere konulmuş ve devamında 45 mL distile su, 1 mL Folin-Ciocalteu reaktifi ve 3 mL %3'lük Na₂CO₃ çözeltisi eklenerek 3 dakika karıştırılmıştır.

Karışımın hacmi 50 mL'ye tamamlanmış ve oda sıcaklığında 2 saat çalkalanarak numunelerin saf suya karşı absorbansı bir spektrofotometre kullanılarak 720 nm'de ölçülmüştür. Konsantrasyonlara karşılık gelen absorbans değerleri ile bir grafik çizilmiştir. Bütün numuneler için aynı işlemler tekrarlanmıştır. Numunelerin absorbans değerlerine karşı kullanılan gallik asit miktarları (ppm) ile kalibrasyon eğrisi çizilip standart grafik denklemi yardımıyla belirlenmiş ve sonuçlar gallik asit cinsinden hesaplanmıştır.

3.2.2.3 Antioksidan

Elde edilen esansiyel yağların aktivite tayini antioksidan aktivitesi DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) serbest radikal giderim yöntemi ile belirlenmiştir. Radikal süpürücü aktivite tayini Brand-Williams vd. (1995)'e göre bildirilen yöntem kullanılarak yapılmıştır. DPPH radikali antioksidan bir madde ile herhangi bir tepkimeye girdiği zaman indirgenme neticesinde mor rengin şiddeti azalmaktadır. Bu azalma 517 nm dalga boyundaki çözeltinin absorbansının da azalmasına sebep olmakta ve bu durum spektrofotometre ile tespit edilmektedir. Metanolde hazırlanan DPPH çözeltisi ile numuneler 0,25 mg/mL'lik kısımları birleştirilmiş ve 1,3 mL hacim elde edilerek karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım oda sıcaklığında 30 dakika karanlık ortamda bekletilmiştir. Süre sonunda her bir çözeltinin absorbansı spektrofotometrede 517 nm'de ölçülmüş ve Abs numune olarak isimlendirilmiştir. Kontrol olarak 100 µL metanol kullanılmış ve standart sentetik antioksidandan (BHT) 100 µL alınarak aynı işlemler yapılmıştır. DPPH çözeltisi ile metanol karışımı (kontrol) için aynı dalga boyunda absorbans kaydedilmiş ve Abs kontrol diye isimlendirilmiştir. Aşağıda bulunan formül (3.1) kullanılarak her bir ekstrakt için radikal süpürme aktivitesi (%) hesaplanmıştır.

$$\%RSA = [(AbsKontrol - AbsNumune) / AbsKontrol] \times 100 \quad (3.1)$$

Abs kontrol: Numune içermeyen DPPH çözeltisinin absorbansı,

Abs numune: Numune içeren DPPH çözeltisinin absorbansı

Tüm numuneler için konsantrasyona karşı hesaplanan %RSA değerleri ile grafikler çizilmiştir. Regresyon analizi yardımı ile R^2 değerleri belirlenerek, antioksidan

aktivitelerinin (IC50) hesaplanması için elde edilen grafik denklemleri yardımıyla, numunelerin IC50 değerleri bulunmuştur.

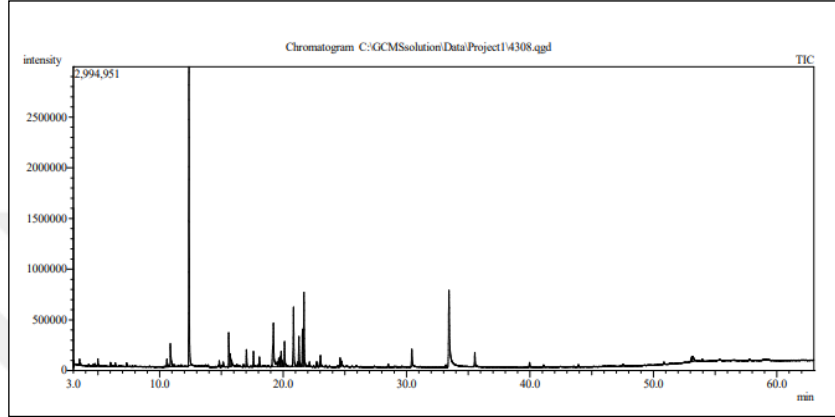
3.2.3 İstatistiksel Analiz

Çalışma süresince gerçekleştirilen analizlerin sonuçları arasındaki farklar SPSS versiyon 23 paket programıyla değerlendirilmiştir. Analizlerin değerlendirmesi tek yönlü varyans analizi ANOVA parametrik istatistik test tekniğine göre $p < 0,05$ anlamlılık düzeyinde gerçekleştirilerek örnekler gruplandırılmıştır. Elde edilen ortalamalar arasındaki farklılıkların belirlenmesinde ise $p < 0,05$ olasılık düzeyinde Post Hoc testlerden Tukey's çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Esansiyel Yağların Uçucu Bileşenlerini Belirleme Analizi Sonuçları

4.1.1 Pirina Esansiyel Yağı Uçucu Bileşenleri



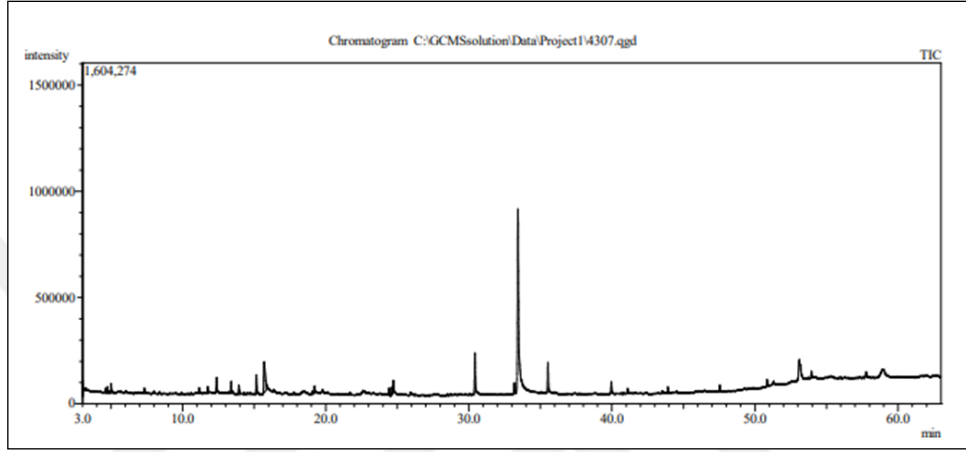
Şekil 4.1 Pirina esansiyel yağı uçucu bileşenlerini gösteren GC-MS kromatogramı

Tablo 4.1 GC-MS ile belirlenen pirina esansiyel yağı uçucu bileşenleri (Angerosa vd., 2004; Çevik vd., 2015; Kalua vd., 2010)

Bileşik adı	Bileşik sınıfı	Kokusu	Miktar %
Sikloheksanemetanol	Alifatik alkol	Hafif kafur bitkisi kokusu	29,39
Piridin; 5-etenil-2-metil-	Azot heterosiklid	Kendine has	9,86
5,8-Dekadien-2-on; 5,9-dimetil-, (E)-	Ketonlar	Narenciye benzeri yağlı bir koku	9,33
Carvone		Nane	8,5
2-Sikloheksen-1-ol; 2-metil-5-(1-metiletenil)-, cis-		Baharatlı	8,43
Karveol	Terpenler	Nane ve kimyon	3,74
trans-p-Mentha-2,8-dienol		Nane benzeri	1,86
cis-p-Mentha-1(7); 8-dien-2-ol		Kamkat benzeri	3,04
.alfa.-Terpineol		Şeftali benzeri	1,12
3,4-Dimetoksitoluen		Tiner benzeri	4,23
Guaiacol <4-etil->	Fenolik bileşikler	Tipik dumanlı	1,46
Kreozol		Dezenfektan	1,93
Benzaldehit	Aldehitler	Badem	1,14
Diğerleri			15,97
Toplam			100

Pirinadan elde edilen esansiyel yağda tanımlanan uçucu bileşenler arasında Sikloheksanemetanol ($C_7H_{14}O$) %29,39 oranla major bileşen olarak tespit edilmiştir. Bu bileşen hafif kafur bitkisi kokusuna sahiptir. Tanımlanan diğer majör bileşenler ve kokuları Tablo 4.1’de gösterilmektedir.

4.1.2 Karasu Kili Esansiyel Yağı Uçucu Bileşenleri



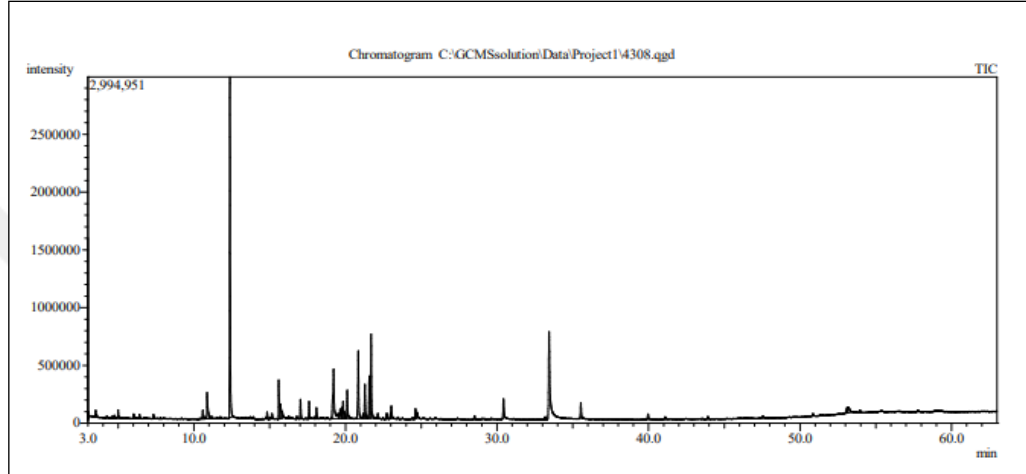
Şekil 4.2 Karasu kili esansiyel yağı uçucu bileşenlerini gösteren GC-MS kromatogramı

Tablo 4.2 GC-MS ile belirlenen karasu kili esansiyel yağı uçucu bileşenleri (Angerosa vd., 2004; Çevik vd., 2015; Kalua vd., 2010)

Bileşik adı	Bileşik sınıfı	Kokusu	Miktar %
Fenol, 3-metil-	Fenolik bileşikler	Tatlı katran benzeri	31,48
1-Oktanol	Alifatik alkoller	Hafif kafur ağacı	9,99
Sikloheksanemetanol		Hafif alkol	7,35
Tetradekanol		Kendine has	6,85
Okaliptol	Terpenler	Naneli	4,2
3-Sikloheksen-1-ol; 4-metil-1-(1-metiletil)-, (R)-		Hafif	2,83
Furan, tetrahidro-2,5-dimetil- (CAS)	Diğer (Alkan ve Heterosiklid)	Sülfürlü Koku	2,82
Tetradekan; 2,2-dimetil-		Benzin benzeri	3,06
Kapronaldehit	Aldehitler	Hoş, temiz	2,64
Pentanal (CAS)		Ekşi	2,39
Fenilasetaldehit		ekmeksi, meyvemsi	5,41
Diğerleri		Acı, fenolik	20,98
Toplam			100

Karasu kilinden elde edilen esansiyel yağda tanımlanan uçucu bileşenler arasında Fenol; 3-metil- (C_7H_8O) %31,48 oranla major bileşen olarak tespit edilmiştir. Fenol; 3-metil- tatlı, katran benzeri bir kokuya sahiptir. Tablo 4.2’de tanımlanan diğer uçucu bileşenler ve kokuları gösterilmiştir.

4.1.3 Deodorize Distilatı Uçucu Bileşenleri



Şekil 4.3 Deodorize distilatı uçucu bileşenlerini gösteren GC-MS kromotogramı

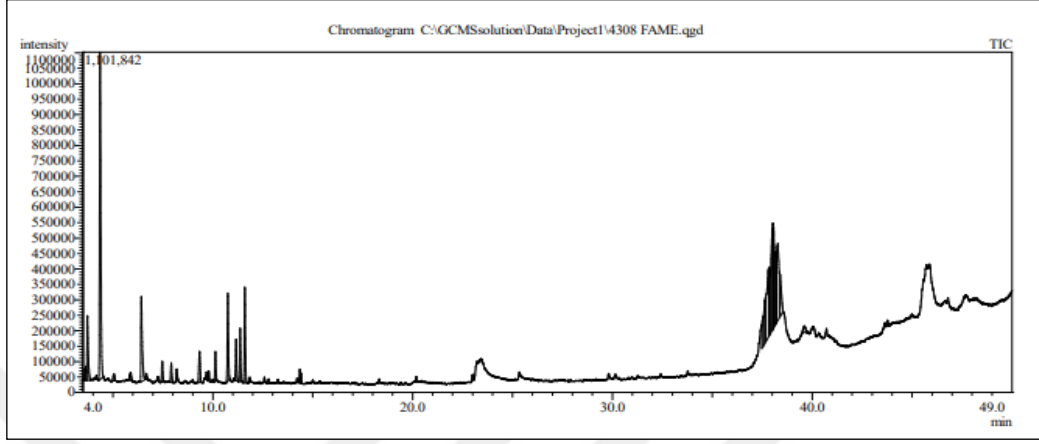
Tablo 4.3 GC-MS ile belirlenen deodorize distilatı uçucu bileşenleri (Angerosa vd., 2004; Çevik vd., 2015; Kalua vd., 2010)

Bileşik adı	Bileşik sınıfı	Kokusu	Miktar %
Oktadek-9-Enoik asit	Yağ asitleri	Kokusuz	69,74
Palmitik asit		Kendine has	24,04
cis-9-Heksadekenoik asit		Hafif koku	0,41
Nonanal	Aldehit	Hafif gül ve portakal	0,01
Diğerleri			5,80
Toplam			100

Deodorize distilatında tanımlanan uçucu bileşenler arasında kimyasal adı Oktadek-9-Enoik asit ($C_{18}H_{34}O_2$) olan Oleik asit %69,74 oranla major bileşen olarak tespit edilmiştir. Tablo 4.3’de deodorize distilatına ait uçucu bileşenler ve kokuları gösterilmiştir.

4.2 Numunelerin Tokoferol Oranları

4.2.1 Pirina Esansiyel Yağı Tokoferol Oranı



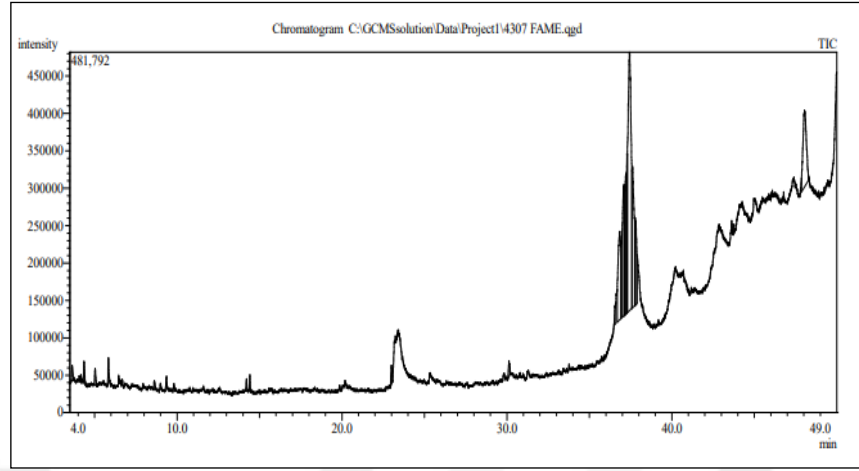
Şekil 4.4 Pirina esansiyel yağı tokoferol oranı GC-MS kromatogramı

Tablo 4.4 GC-MS ile belirlenen pirina esansiyel yağı tokoferol oranı

Bileşen adı	Kimyasal Grup	%Miktar
a-tokoferol	Tokoferol grubu	21,43
Sikloheksanemetanol	Alkol grubu	19,28
E vitamin	Tokoferol grubu	14,59
.gamma.-Tokoferil metil eter	Tokoferil grubu	9,81
Piridin, 5-etenil-2-metil-	Fenol grubu	5,47
2-Sikloheksen-1-on; 2-metil-5-(1-metiletenil)-, (R)- (CAS)	Siklometikon grubu	4,85
karveol 1	Terpen grubu	6,74
Piridin, 4-etenil-	Fenol grubu	3,84
3,4-Dimetoksitoluen	Fenil grubu	2,53
Diğerleri		11,46
Toplam		100

Pirina esansiyel yağında tanımlanan biyokimyasal bileşenleri arasında tokoferol grubunda olan α -tokoferol ($C_{29}H_{50}O_2$) %21,43 oranla major bileşen olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.4).

4.3 Karasu Kili Esansiyel Yağı Tokoferol Oranı



Şekil 4.5 Karasu kili esansiyel yağı tokoferol oranı GC-MS kromatogramı

Tablo 4.5 GC-MS ile belirlenen karasu esansiyel yağı tokoferol oranı

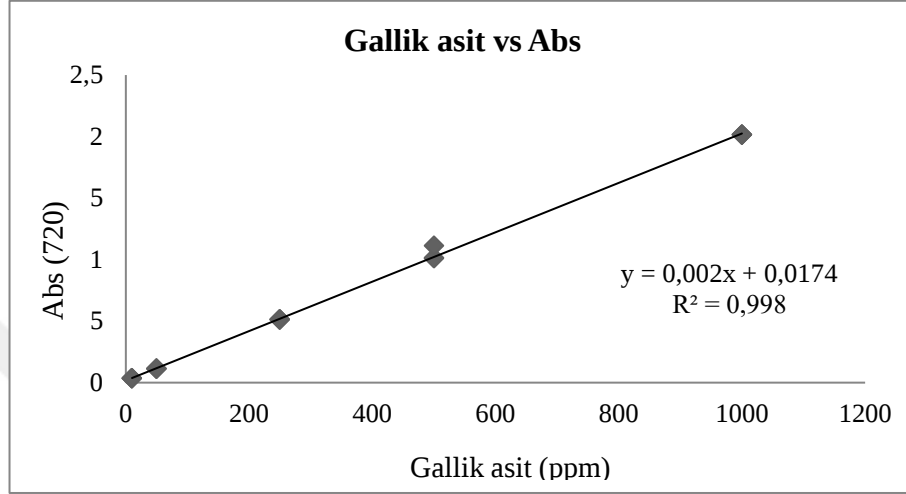
Bileşen adı	Kimyasal Grup	%Miktar
dl-.alfa.-Tokoferol	Tokoferol grubu	50,96
E vitamini	Tokoferol grubu	18
17-(5,5-dimetilheksil)-10,13-dimetil-2; 3; 4; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17- tetradekahidro-1H-siklopenta[a]ph	Keton grubu	10,62
.alfa.-Tokoferol-.beta.-D-mannosid	Tokoferol grubu	10,15
.beta.-Tokoferol, O-metil-	Tokoferol grubu	4,83
Diğerleri		5,44
Toplam		100

Karasu kili esansiyel yağının tokoferol oranının belirlendiği analiz sonucunda, dl-.alfa.-Tokoferol %50,96 oranla major bileşen olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.5).

Yapılan kantitatif analiz neticesinde deodorize distilatı haricindeki tüm numunelerde tokoferol grubu bileşikler tespit edilmiştir. Pirina esansiyel yağında bu oran %4,58 iken karasu kili esansiyel yağında %8,39 olarak bulunmuştur.

4.4 Toplam Fenolik Madde Miktarı Sonuçları

Çalışmada kullandığımız numunelerin esansiyel yağlarının toplam fenolik madde içerikleri UV-Vis Spektrofotometre yardımı ile tespit edilmiştir. Toplan fenolik madde miktarı gallik asit kalibrasyon grafiği (Şekil 4.7) kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6 Gallik asit kalibrasyon grafiği

Numunelerin toplam fenolik madde miktarları gallik asit cinsinden 224,3-989,3 ppm arasında bulunmuştur. Deneysel grupların toplam fenolik madde miktarlarına ait karşılaştırma Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6 Toplam fenolik madde miktarı istatistiksel hesaplama sonuçları

Numuneler	Toplam Fenolik Madde Miktarı (ppm)	P değeri
Pirina esansiyel yağı	228,8±3,34 ^c	<0,01
Karasu kili esansiyel yağı	495,13±2,39 ^b	<0,01
Deodorize Distilatı	989,47±1,84 ^a	<0,01

* Ortalama veriler ± standart sapma (n=3)

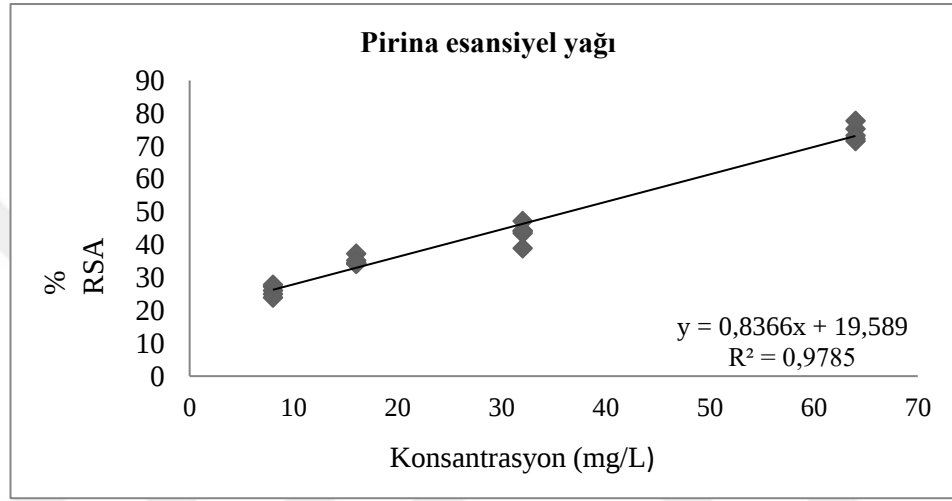
** Aynı sütunda bulunan farklı harfler istatistiksel olarak $p < 0,05$ önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Tüm numunelerin toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli ($p < 0,05$) bulunmuştur. Yapılan deneylerin sonucunda en yüksek fenolik madde içeriğine sahip numunenin deodorize distilatı olduğu belirlenmiş ve ortalama gallik asit cinsinden 989,47 ppm olarak hesaplanmıştır. En düşük fenolik madde içeriği

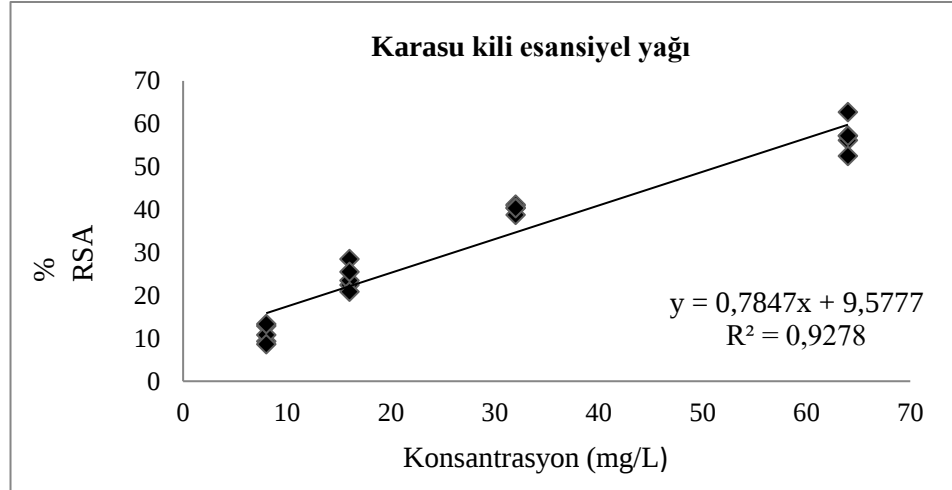
ise pirina numunesinin toplam fenolik madde miktarı ortalama gallik asit cinsinden 228,8 ppm olarak tespit edilmiştir.

4.5 DPPH Antioksidan Aktivite Tayini Sonuçları

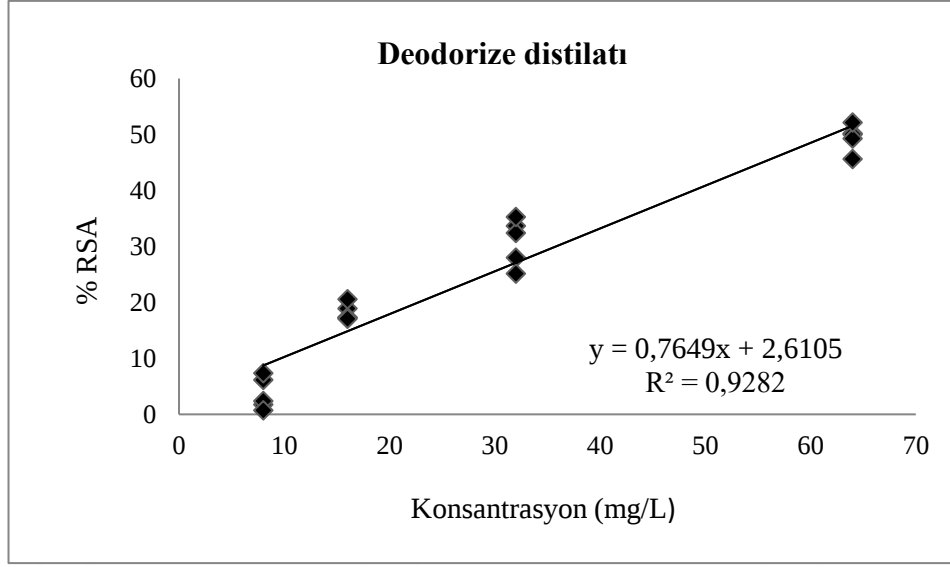
Konsantrasyonlara karşılık hesaplanan %RSA değerleriyle oluşturulan grafikten R^2 değeri ve numunelere ait IC50 değerlerini hesaplamak için formül elde edilmiştir.



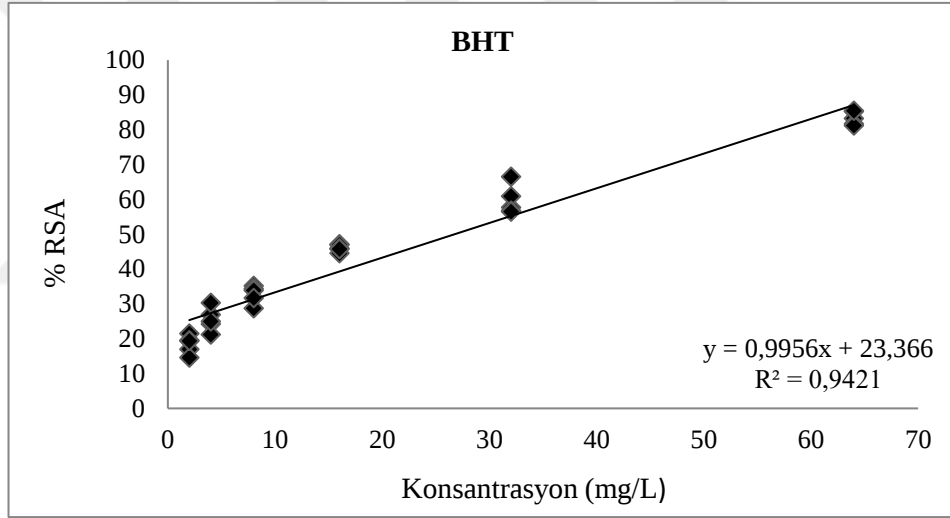
Şekil 4.7 Pirina konsantrasyon vs %RSA grafiği



Şekil 4.8 Karasu kili %RSA vs konsantrasyon grafiği



Şekil 4.9 Deodorize distilatı %RSA vs konsantrasyon grafiği



Şekil 4.10 BHT'ye ait %RSA konsantrasyon grafiği

Kontrol antioksidanının en yüksek %RSA değeri 85,38 olarak hesaplanmıştır. Bu değere en yakın pirina esansiyel yağına ait %RSA değeri 73,21 olarak bulunmuştur. İkinci sırada karasu kili esansiyel yağı %RSA değeri 62,68 olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda %RSA değerleri en yüksek numune olan pirina esansiyel yağının aynı zamanda antioksidan aktivitesinin de en yüksek olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.7'de Numunelerin esansiyel yağlarına ait DPPH analizi sonucunda elde edilen IC50 değerleri verilmiştir.

Tablo 4.7 Numunelerin IC50 değerleri

Numuneler	IC50 Değerleri (mg/L)
Pirina	36,35071
Karasu kili	51,51306
Deodorize Distilatı	61,95516
BHT	26,75171

Elde edilen bu sonuçlara göre sentetik antioksidana en yakın antioksidan aktivitesini pirina esansiyel yağının gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda çalışmada kullanılan kontrol sentetik antioksidanın (BHT) antioksidan aktivitesi (IC50 değeri) 26,75 mg/L olarak bulunmuştur. Numunelere ait esansiyel yağların IC50 değerleri ise sırasıyla en dūřuk IC50 değerine sahip aynı zamanda en yūksək antioksidan aktiviteye sahip numune pirina esansiyel yağı 36,35 mg/L olarak bulunmuştur.

Karasu kilinin esansiyel yaęına ait IC50 deęeri 51,51 mg/L olarak hesaplanmış antioksidan aktivitesi pirina esansiyel yaęına göre dūřuk bulunmuřtur. Deodorize distilatının IC50 deęeri 61,96 mg/L olarak hesaplanmış ve dięer numunelere kıyasla en dūřuk antioksidan aktivitesine sahip olduęu belirlenmiřtir.

Numunelere ait esansiyel yaęların antioksidan aktivite analizi sonucunda DPPH radikaline karřı en yūksək sūpūrūcū aktiviteyi pirina esansiyel yaęının gösterdięi, standart olarak kullanılan BHT'ye en yakın IC50 deęerine sahip olduęu tespit edilmiřtir.

DPPH antioksidan aktivitesi analizi sonuçlarının istatistiksel hesaplamaları Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8 DPPH İstatistiksel analiz sonuçları

Numuneler	%RSA değerleri	P değeri
BHT64	83,354±1,953 ^a	<0,01
P64	74±2,5 ^b	<0,01
BHT32	59,63±4,2 ^c	<0,01
K64	57,12±3,66 ^c	<0,01
D64	49,45±2,4 ^d	<0,01
BHT16	46,033±1,068 ^{de}	<0,01
P32	43,62±2,98 ^{de}	<0,01
K32	40,286±0,923 ^{ef}	<0,01
P16	35,112±1,307 ^{fg}	<0,01
BHT8	32,76±2,59 ^g	<0,01
D32	30,9±4,19 ^{gh}	<0,01
P8	26,012±1,575 ^{hi}	<0,01
BHT4	25,5±3,37 ^{hi}	<0,01
K16	24,11±2,93 ^{ij}	<0,01
BHT2	18,36±2,68 ^j	<0,01
D16	18,221±1,5 ^j	<0,01
K8	10,961±2,095 ^k	<0,01
D8	3,66±2,91 ^l	<0,01

* Ortalama veriler ± standart sapma (n=3)

** Aynı sütunda bulunan farklı harfler istatistiksel olarak p<0,05 önem düzeyinde farklı olduğunu göstermektedir.

Tüm numunelerin antioksidan aktivite değerleri karşılaştırılmış ve arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu (p<0,05) tespit edilmiştir.

4.6 Tartışma

Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan pirina, karasu kili ve deodorize distilatının gıda endüstrisinde değerlendirilmesi hem çevresel hem de ekonomik açıdan önemli kazanımlar sağlar. Pirina, yüksek enerji içeriği sayesinde biyoyakıt olarak kullanılabileceği gibi, gıda takviyelerinde de besin değeri yüksek bir bileşen olarak yer

alabilir. Karasu, fenolik bileşikler açısından zengindir ve bu bileşikler, doğal koruyucu ve antioksidan özellikleri sayesinde gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmada kullanılabilir. Deodorize distilat ise, E vitamini ve skualen gibi değerli bileşenler içerir; bu bileşenler, fonksiyonel gıdaların zenginleştirilmesinde ve sağlık ürünlerinde etkin olarak kullanılabilir (Galanakis, 2018; Niaounakis, 2020). Bu yan ürünlerin yeniden değerlendirilmesi, atık yönetimi problemlerini azaltırken, gıda endüstrisinde yeni ve değerli ürünlerin ortaya çıkmasını sağlar, bu da ekonomik sürdürülebilirliği destekler ve çevresel ayak izini küçültür (Tarhan, 2018).

Zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan atıklar yüksek konsantrasyonlarda uçucu bileşenler içerir ve bu bileşenlerin önemli antioksidan etkinlikleri bulunmaktadır. Bu uçucu bileşenler arasında fenolik bileşikler, tokoferoller ve flavonoidler öne çıkar. Fenolik bileşikler, serbest radikalleri etkisiz hale getirerek oksidatif stresi azaltmada etkilidir ve böylece hücre hasarını önler (Servili vd., 2011). Tokoferoller, E vitamini aktiviteleri sayesinde lipid peroksidasyonunu engelleyerek gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatır (Ranalli vd., 2001). Flavonoidler ise, anti-inflamatuar ve kardiyoprotektif etkileri ile bilinir ve bu sayede gıda ürünlerinde fonksiyonel bir bileşen olarak değerlendirilebilir. Zeytin atıklarında bulunan bu uçucu bileşenlerin antioksidan etkinlikleri hem sağlık açısından faydalıdır hem de gıda endüstrisinde doğal koruyucu olarak kullanılmalarını mümkün kılar, bu da gıda ürünlerinin kalitesini artırır ve tüketiciye daha sağlıklı seçenekler sunar (Ibanez vd., 2000).

Çalışmada kullandığımız pirina ve karasu kili numunelerinden esansiyel yağları elde etmek için Mikrodalga Destekli Çözücüsüz Ekstraksiyon (SFME) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem mikrodalga ısıtma ve atmosferik basınç altında distilasyonun birlikte gerçekleştiği ve çözücü ya da su eklenmeden kuru olarak yapılan ön işleme gerek duymayan, çevre dostu, ekonomik, verimi yüksek ve hızlı bir teknik olarak tanımlanmaktadır (Dülger vd., 2018; Filly vd., 2014; Thanh vd., 2017). Mikrodalga Destekli Çözücüsüz Ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlar için Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak uçucu bileşenlerin karakterizasyonları literatürde yapılan çalışmalara benzer olarak belirlenmiş ve sonuçlar çalışmamızın bulgular kısmında verilmiştir (Espina vd., 2011; Göktürk ve Asil, 2018; Kutlular, 2007; Nakilcioğlu ve Özdal, 2024).

Pirinadan elde edilen esansiyel yağda tanımlanan uçucu bileşenler arasında Sikloheksanemetanol ($C_7H_{14}O$) %29,39 oranla major bileşen olarak tespit edilmiştir. Bu bileşenin kokusu hafif kafur bitkisi kokusudur. Diğer majör bileşenlere ait kokular ise narenciye benzeri yağlı bir koku, otsu, sıcak ekmek kokulu, baharatlı ve hafif çiçeksi bir koku, baharatlı bir koku, aromatik bir koku, cevize benzer bir koku olarak GC-MS ile tanımlanan önceki çalışmaların bulgularıyla kıyaslanarak tespit edilmiştir (Angerosa vd., 2004; Kalua vd., 2010). Ayrıca pirina esansiyel yağında 3,4-Dimetoksitoluen, Guaiacol <4-etil-> ve Kreozol bileşenlerinin varlığı tespit edilmiştir. 3,4-Dimetoksitoluen başta antioksidan etkinlik olmak üzere birçok biyo-aktif etki gösteren bitkilerin esansiyel yağlarında tespit edilmiştir. Örneğin hurma yaprağından ekstrakte edilen esansiyel yağın radikal süpürücü etkisinin araştırıldığı bir çalışmada yüksek anti-oksidan etkinlik gösteren esansiyel yağın çalışmada kullandığımız ürün içeriğinde olan 3,4-Dimetoksitoluen içerdiği bildirilmiştir (Farboodniai vd., 2016). Pirina esansiyel yağında bulunan ve güçlü antioksidan etkinlik sergilediği bilinen bir başka molekül ise Guaiacol <4-etil->dir. Yapılan araştırmalar antioksidan etkinliğin belirlenmesinde sıklıkla kullanılan DPPH, ABTS ve ORAC23 testlerinde ilgili molekülün yüksek radikal süpürücü etki gösterdiğini bildirmiştir. Aynı çalışmada Çin’de üretilen yerel fermente bir içeceğin içeriğinde Guaiacol <4-etil-> bulunduğu ve bu içeceğin in-vitro hücre hatlarına eklenmesinin oksidatif stres biyobelirteçlerini inhibe ettiğini bildirmiştir (Zhao vd., 2017). Çalışmamızdaki karasu kili esansiyel yağının uçucu bileşen profiline bakıldığında majör bileşen %31,48 oranla Fenol, 3-metil- olmuştur. Fenol, 3-metil-güçlü antioksidan özelliklere sahip bir bileşiktir. Fenolik yapısı nedeniyle, serbest radikalleri etkili bir şekilde nötralize edebilir ve oksidatif stresin neden olduğu hasarı önleyebilir. Antioksidan etkinliği, fenol halkasında bulunan hidroksil grubunun ($-OH$) varlığına bağlanır, bu grup serbest radikalleri yakalayarak onların reaktifliğini azaltır (Rice-Evans vd., 1997). Ayrıca, 3-metil grubunun varlığı, fenolik çekirdeğin stabilitesini artırarak daha güçlü bir antioksidan etki sağlar (Shahidi ve Ambigaipalan, 2015). Bu özellikleri nedeniyle, 3-metil-fenol, gıda ve sağlık ürünlerinde yaygın olarak kullanılır ve oksidatif hasarın önlenmesinde önemli bir rol oynar. Karasu kili esansiyel yağının bir başka uçucu molekülü ise 1,8-Sineol olarak da bilinen okaliptoldür. Bu molekül adındanda anlaşılacağı üzere okaliptüs yağının karakteristik bir bileşenidir. Antioksidan etkileri de dahil olmak üzere çeşitli farmakolojik özellikleri için kapsamlı olarak çalışılmıştır.

1,8-Sineol'ün antioksidan aktivitesi öncelikle serbest radikalleri temizleme ve oksidatif stresi önleme yeteneğine atfedilir. Çalışmalar, 1,8-Sineol'ün reaktif oksijen türlerinin (ROS) seviyelerini önemli ölçüde azaltabileceğini ve süperoksit dismutaz (SOD) ve katalaz (CAT) gibi antioksidan enzimlerin aktivitesini artırabileceğini göstermiştir (Juergens vd., 2020) ki bu durum metabolik süreçlerde oluşan oksidatif stresin baskılanmasında yani antioksidan performansın değerlendirilmesinde kullanılır. Ek olarak, 1,8-Sineol'ün genellikle oksidatif stres ve inflamasyon ile ilişkili olan pro-inflamatuar sitokinlerin üretimini engellediği bulunmuştur. Bu özellikler, 1,8-Sineol'ü oksidatif stres ve inflamasyon ile karakterize edilen durumlarda terapötik uygulamalar için umut verici verimli bir antioksidan olmaya aday gösterir. Deodorize distilatı bu çalışmada hiçbir işleme tabii tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Dolayısıyla yapılan uçucu bileşen analizde uçucu moleküllerden ziyade içeriğindeki yağ asitleri tespit edilmiştir (Iqbal vd., 2024). Rafinasyon işleminin bir basamağı olan deodorizasyon sırasında sıcaklık yükselirken zeytinyağında bulunan fenolik bileşikler, yağ asitleri, skualen gibi doğal antioksidan özellik gösteren bileşikler distilata geçtiği bildirilmiştir (Gunawan vd., 2009; Verleyen vd., 2001). Zeytin, zeytinyağı, zeytinyağı üretim atıklarının ve bu atıklardan üretilen esansiyel yağ veya başka ürünlerin uçucu içerikleri farklılıklar göstermektedir. Literatürde bulunan sonuçlarla, çalışmada analiz ettiğimiz ürünün uçucu bileşen analizi sonuçlarının farklı olması, zeytinin yetiştirildiği bölgenin iklim şartları, çeşidi, yetiştirildiği bölgenin deniz seviyesinden yüksekliği, yetiştirilme teknikleri, hasat zamanı, işleme teknikleri ve depolama şartları gibi birçok faktöre bağlı olarak fenolik ve uçucu bileşenlerinin oluşumunu etkilemesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Bu konudaki hipotezimiz önceden yapılan birçok araştırmada altı çizilmiştir (García-Vico vd., 2017; Tarhan, 2018; Tarhan vd, 2022).

Çalışmada kullandığımız numunelerin esansiyel yağlarının toplam fenolik madde içerikleri Spektrofotometre ile tespit edilmiştir. Absorbans arttıkça numunelerin içerdiği fenolik madde miktarının da arttığı görülmüştür. Toplam fenolik madde içeriği gallik asit vs. absorbans kalibrasyon grafiğinden elde edilen regresyon eşitliğinden yararlanarak toplam fenolik madde miktarları 224,3 -989,3 ppm arasında bulunmuş ve gallik asit cinsinden hesaplanmıştır. Tablo 4.9'da pirinaya ait toplam fenol miktarları literatürde verilen çalışma sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.9 Pirina esansiyel yağının toplam fenol miktarları

	A	B	C	D	E
Toplam Fenolik Madde (ppm)	228,8	93,8	111-280	36-43	303

(a) çalışmamıza ait veri; (b) Rathi ve Turki, 2018; (c) Spizzirri vd., 2021; (d) Zhao vd., 2022; (e) Zhao vd., 2023

Yukarıdaki tablodan görüldüğü gibi pirina esansiyel yağının toplam fenolik içerik miktarları değişiklik göstermektedir çünkü bu değerler zeytinin çeşidine, olgunlaşma seviyesine, yetiştiği bölgenin iklim ve toprak şartlarına, hasat zamanına ve zeytinden yağ elde ediliş metoduna göre değişmektedir. Ayrıca yapılan çalışmada pirinanın esansiyel yağı kullanılmıştır. Yapılan analizlerde toplam fenolik içerik pirinanın ham veya farklı yöntemlerle elde edilen ekstraksiyonuna bağlı değişkenlik gösterdiği düşünülmektedir. Çalışmada kullandığımız pirina esansiyel yağına ait toplam fenolik madde miktarı sonucunun, literatür çalışmalarında belirtilen değerlerin arasında olduğu, hatta bazı çalışma sonuçlarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.10'da karasu kili esansiyel yağına ait toplam fenol miktarı sonucumuz literatürde verilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.10 Karasu kiliesansiyel yağının toplam fenolik madde miktarları

	A	B	C	D	E
Toplam Fenolik Madde (ppm)	495,13	388,79	1056	2770,7	110,614

(a) çalışmamıza ait veri; (b) Shojaee-Aliabadi, 2013; (c) Karakaya, 2018; (d) Tundis vd., 2021; (e) Şahkouhmahali ve Muhammedzadeh, 2023.

Tablo 4.10'da da görüldüğü gibi karasudan ekstrakte edilen esansiyel yağın içerdiği toplam fenolik madde miktarları değişiklik göstermektedir çünkü bu değerler zeytinin çeşidine, olgunlaşma seviyesine, yetiştiği bölgenin iklim ve toprak şartlarına, hasat zamanına ve zeytinden yağ elde ediliş metoduna göre değişim göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Göğüş vd., 2009; Irmak vd., 2010; Sevim vd., 2016).

Yapılan deneylerin sonucunda en yüksek fenolik madde içeriğine sahip numunenin deodorize distilatı olduğu belirlenmiş ve ortalama gallik asit cinsinden 989,47 ppm olarak hesaplanmıştır. Deodorizasyon sırasında sıcaklık yükselmesi nedeniyle zeytinyağında bulunan fenolik bileşikler, yağ asitleri, skualen gibi doğal antioksidan

özelliik gösteren bileşikler distilata geçtiğı için, deodorize distilatının toplam fenolik madde miktarının yüksek olduğı düşünölmektedir (Tarhan, 2018). En düşük fenolik madde içeriğı ise ortalama galilik asit cinsinden 228,8 ppm olarak pirina ekstraktında tespit edilmiştir. Tüm numunelerin toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli ($p < 0,05$) bulunmuştur. Literatürde deodorize distilatının fenolik madde miktarının hesaplanmasıyla ilgili yapılan bir çalışmada, fenolik bileşen miktarı kütlece %17,48 olarak bulunmuştur (Tarhan vd., 2022). Pirina ile ilgili yapılan bir çalışmada ise toplam fenolik madde miktarı 57-171 mg/100 g arasında bulunmuştur (De Bruno vd., 2018). Literatür çalışmalarıyla mevcut çalışmamızı kıyasladığımızda, fenolik madde miktarı sonuçlarının çok daha fazla olduğı belirlenmiştir.

Çalışmamızda antioksidan aktiviteyi belirlemek için kullanılan en eski yöntemlerden biri olan DPPH yöntemi kullanılmıştır. Kararlı bir serbest radikal olan DPPH radikalini antioksidanların süpürücü etkilerini ölçmeye dayalı bir yöntemdir. Antioksidanda bulunan hidrojen atomu DPPH solüsyonuna verilerek stabil serbest radikal miktarı azaltılır ve koyu olan mor renk soluklaşır. DPPH'nin reaksiyona dahil olmayan kısmı spektrofotometrede 517 nm'de okunan absorbans değeri üzerinden hesaplanmıştır (Lavelli, 2002; Milardovic vd., 2006). Çalışmada kullandığımız numunelerin antioksidan aktivitelerinin belirlenebilmesi için konsantrasyona karşı %RSA grafikleri çizilmiştir. Regresyon analizi yardımı ile R^2 değeri belirlenmiş ve IC50 (antioksidan kapasitesi) değeri hesaplanması için formöl oluşturulmuştur. IC50 değeri ilk DPPH derişimini %50 oranında azaltmak için ihtiyaç duyulan antioksidan miktarı olarak tanımlanmıştır (Deng vd., 2011; Scherer ve Godoy, 2009). Miktarı aynı serbest radikali en az konsantrasyonda giderebilen maddelerin daha güçlü antioksidan aktiviteye sahip olduğı bildirilmiştir (Seyhan, 2019).

Bütün numunelere ait %RSA değeriinin, konsantrasyonun artmasıyla doğru orantılı, absorbansın azalmasıyla ters orantılı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Kontrol antioksidanının en yüksek %RSA değeri 85,38 olarak hesaplanmıştır. Bu değere en yakın pirinaya ait %RSA değeri 73,21 olarak bulunmuştur. İkinci sırada karasu kili %RSA değeri 62,68 olarak bulunmuştur. Son sırada ise deodorize distilatı bulunurken %RSA değeri 52,14 olarak hesaplanmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda çalışmada kullanılan kontrol sentetik antioksidanın IC50 değeri; 26,75 mg/L olarak bulunmuştur. Numunelerin IC50 değerleri ise sırasıyla, pirina 36,35 mg/L; karasu 51,51 mg/L; deodorize distilatı 61,96 mg/L olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre sentetik antioksidana en yakın antioksidan aktivitesini pirina esansiyel yağının gösterdiği belirlenmiştir. Pirinanın IC50 değeri numuneler arasında en küçük fakat en yüksek antioksidan etki gösterdiği tespit edilmiştir. Pirinadan sonra karasu kili esansiyel yağı ve en düşük antioksidan aktivitesine deodorize distilatının sahip olduğu belirlenmiştir.

Gıda sektöründe serbest radikalleri tutmak, oksidasyonu ve kötü lezzet gelişimini kontrol etmek için EQ'nun (etoksikuin), butillenmiş hidroksi anizol (BHA); butile hidroksi toluen (BHT); propil galat (PG) ve tert-butil hidrokinon (TBHQ) gibi sentetik antioksidanlar yaygın olarak kullanılanlardır (Błaszczuk vd. 2013; Peter ve Shylaja, 2012). Sentetik antioksidanlar tipik olarak daha ucuz ve işlenmesi doğal antioksidanlardan daha kolay ancak sağlık açısından riskli ve toksik etkileri nedeniyle kullanımlarında kısıtlamalar bulunmaktadır (Hermund, 2018). Karsinojenik ve teratojenik gibi istenmeyen yan etkilere sahip bu ürünlerin güvenli olmadıkları ile ilgili tüketiciler tarafından endişe duyulmaya başlanmıştır (Deveci vd., 2016; Song vd., 2010; Sürücüoğlu, 2013; Venugopal vd., 2014). Yapılan bilimsel çalışmalarla, yasal kısıtlamalar, tüketici bilincinin gelişmesi düşünüldüğünde sentetik antioksidanların yerini alabilecek doğal antioksidan maddelerin araştırılması ve kullanılmasına yönelik yoğun bir eğilim ortaya çıkmıştır (Deveci vd., 2016; Gümüş vd., 2019; Kasnak ve Palamutoğlu, 2015). Bu kapsamda, zeytinyağı atıklarının zengin içerikleri nedeniyle sentetik antioksidanların yerine kullanılabilmesiyle ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Cecchi vd., 2019; Cedola vd., 2017; De Bruno vd., 2018; Fernández-Prior vd., 2020; Mikdame vd., 2020; Muño vd., 2017; Panza vd., 2020; Spizzirri vd., 2021).

DPPH yöntemiyle BHT, pirina ve karasuyun antioksidan performansının değerlendirildiği bir çalışmada ürünlere ait IC50 (mg/ml) değerleri sırasıyla 0,006; 0,15 ve 0,09 olarak belirlenmiştir. Ayrıca aynı çalışmada karasuyun polifenol miktarı 3,65 mg/ml, pirinanın ise 1,15 mg/ml olarak bulunmuştur. Karasuyun polifenol içeriğinin fazla olmasından dolayı eklendiği ürünü oksidatif strese karşı koruduğu

belirlenmiştir (Mikdame vd., 2020). Bilindiği üzere antioksidan etkinlik gösteren doğal kaynakların performansları içerdikleri biyo-aktif ürün içeriği ve oranlarına bağlı değişkenlik göstermektedir. Yaptığımız araştırmada en yüksek toplam fenolik madde içeriği deodorize distilatında olmasına karşın antioksidan etkinliği diğer ürünlere nazaran daha düşük bulunmuştur. Bu durumun esansiyel yağ gruplarının içerdiği fonksiyonel fenol grupları ve tokoferol içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Pirinin et ürünleriyle kullanımı araştırıldığı bir diğer çalışmada pirina ekstraktının köfteler üzerinde doğal antioksidan etkisi gösterdiği, yağ ve protein oksidasyonunun azaldığı ve renk kabul edilebilir rengi 3 gün daha devam ettiği belirlenmiştir (Muino vd., 2017). Çalışma bulguları pirinin antioksidan içeriğinin köfteleri oksidasyona karşı koruduğunu bununla birlikte renk stabilitesini 3 gün devam ettirdiği belirlenmiştir. Yaptığımız araştırmada atıklardan elde ettiğimiz esansiyel yağların saydam oluşu ve önceki çalışmada olduğu gibi antioksidan etkinlik göstermesi katkılanacakları ürünün renk gibi fiziksel özelliklerinin stabilizasyonunu da sağlayabileceği öngörüsü oluşturmıştır.

Zeytinyağı atıklarının antioksidan etkilerini belirlemek için yapılan bir çalışmada, tereyağına farklı konsantrasyonlarda karasu, pirina ve sentetik antioksidan eklenmiştir. Sonuçta atıkların eklendiği tereyağlarının kontrol tereyağlarına kıyasla daha az okside oldukları tespit edilmiştir. Oksidasyon stabilizesi karasu eklenen tereyağlarında pirina eklenene göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Antioksidan etkisi en yüksek ise, mevcut çalışmamızda olduğu gibi pirinada bulunmuştur (Mikdame vd., 2020).

Zeytinyağının güçlü antioksidan ve radikal giderici etkisiyle doğal olarak atıklarında da bulunan fenolik bileşenlerin yoğunluğundan ve tokoferol içeriğinden kaynaklandığı ve bu bileşenlerin reaktif oksijen radikallerinin hasarına karşı koruyucu etki gösterdiği belirlenmiştir (Morello vd., 2004). Zeytin karasuyu ekstraktının antioksidan aktivitesinin toplam fenol miktarına değil, fenol içeriğine bağlı olduğu belirlenmiştir (De Leonardis vd., 2007).

Yaptığımız analizler ışığında, sonuçlarımız; karasu kili ve pirinadan ekstrakte edilen esansiyel yağın gıdalarda aroma verici, tokoferol kaynağı, fenolik bileşen kaynağı ve

antioksidan; fonksiyonel, yenilikçi, sağlıklı ve katma değeri yüksek ürün elde etmek amacıyla bileşen olarak kullanılabileceklerini desteklemektedir. Ham deodorize distilatının ise antioksidan etkinlik göstermekle birlikte diğler ürünlere nazaran performansının düşük olduğu tespit edilmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuç

Bu çalışmamızda, pirina, karasu kili esansiyel yağlarının ve deodorize distilatının, uçucu bileşenlerini, pirina, karasu kilinin tokoferol oranlarını, toplam fenolik madde miktarlarını ve antioksidan kapasitelerini incelediğimiz çalışmamızın sonucunda;

GC-MS ile yapılan uçucu bileşen analizleri sonucunda:

-Pirina esansiyel yağında tanımlanan uçucu bileşenler arasında Sikloheksanemetanol %29,39 oranında majör bileşen olarak bulunmuştur.

-En yüksek fenolik madde miktarına sahip numunenin, deodorize distilatı olduğu belirlenmiş ve toplam fenolik madde miktarı ortalama gallik asit cinsinden 989,47 ppm olarak hesaplanmıştır.

-Karasu kili esansiyel yağında tanımlanan bileşenler arasında Fenol; 3-metil- %31,48 oranla majör bileşen olarak bulunmuştur.

-Deodorize distilatında tanımlanan bileşenler arasında Oktadek-9-Enoik asit %69,74 oranla major bileşen olarak tespit edilmiştir.

GC-MS ile yapılan esansiyel yağların kalitatif tokoferol oranı tayini sonucunda:

-Karasu kili esansiyel yağında tokoferol oranı %8,3 ve pirina esansiyel yağında tokoferol oranı %4,58 olarak hesaplanmıştır.

-Pirina esansiyel yağında tanımlanan bileşenler arasında Sikloheksanemetanol %19,28; E Vitamini %14,59; dl-.alfa.-Tokoferol %13,52 oranla major bileşenler olarak bulunmuştur.

-Karasu kiliesansiyel yağında tanımlanan bileşenler arasında dl-.alfa.-Tokoferol %50,96 ve E vitamini %18 oranla major bileşenler olarak bulunmuştur.

Uv-Vis spektrofotometre yardımıyla yapılan toplam fenolik madde miktarını belirleme analizi sonucunda:

-Karasu kili esansiyel yağının toplam fenolik madde miktarı ortalama gallik asit cinsinden 495,13 ppm olarak bulunmuştur.

-Pirina esansiyel yağının toplam fenolik madde miktarı ortalama gallik asit cinsinden 228,8 ppm olarak bulunmuştur.

-Tüm numunelerin esansiyel yağlarının toplam fenolik madde miktarları arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) bulunmuştur.

Antioksidan kapasitesini belirlemek için spektrofotometre yardımıyla yaptığımız DPPH analizi sonuçlarına göre:

-Kullanılan kontrol sentetik antioksidanın IC50 değeri 26,75 mg/L olarak bulunmuştur.

-Pirina esansiyel yağı IC50 değeri 36,35 mg/L; karasu kili esansiyel yağı IC50 değeri 51,51 mg/L; deodorize distilatı IC50 değeri 61,96 mg/L olarak bulunmuştur. Sentetik antioksidana en yakın, aynı zamanda en yüksek antioksidan aktivitesini pirinanın gösterdiği belirlenmiştir.

-Tüm numunelerin antioksidan aktivite değerleri karşılaştırılmış ve arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu ($p<0,05$) tespit edilmiştir.

-Numunelerin IC50 değerleri ise sırasıyla; pirina esansiyel yağı 36,35 mg/L; karasu kili esansiyel yağı 51,51 mg/L; deodorize distilatı 61,96 mg/L olarak bulunmuştur. Sentetik antioksidana en yakın, aynı zamanda en yüksek antioksidan aktivitesini pirinadan elde edilen esansiyel yağın gösterdiği belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre; karasu kili, pirina ve deodorize distilatının sağlıklı, fonksiyonel ve yenilikçi ürünlerin üretilmesini teşvik edecek ve ekonomiye katkı

sağlayacak, zeytinyağı sektörüne sürdürülebilirlik kazandıracak ve katkı maddelerine de alternatif olabilecek kapasitede olduğu tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

Esansiyel yağların zengin koku bileşenlerine ve yüksek miktarda tokoferol içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu yağların toplam fenolik madde miktarlarının fazla olması ve antioksidan etkinlik göstermesi nedeniyle, sağlık açısından faydalı ve ekonomik değeri olan yeni ürünler oluşturmak için kullanılabilecekleri potansiyeli ortaya konulmuştur.

Zeytinyağı atıklarını kullanarak yapılacak çalışmalar hem ekonomik açıdan hem de çevre kirliliğinin önlenmesi açısından zeytinyağı sektörünün gelişimine büyük katkılar sağlayacaktır. Zeytinyağı atıkları, tokoferol, gibi değerli bileşenlerin geri kazanılmasında ve katma değerli yeni gıdalar veya kraker, cips, bisküvi gibi ürünlerin üretiminde katkı maddesi olarak değerlendirildiğinde kıymetli birer hammadde olabileceği öngörülmektedir. Gıda sektörü için uygun maliyetli biyoaktif bileşik kaynakları sunan zeytinyağı atıkları ile ilgili birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, bu değerli hammaddelerin potansiyelini tam olarak anlamak ve sektörün rekabet gücünü artırmak için hala daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Adams, R.P. (1997). Identification Of Essential Oil Components By Gas Chromatography/Mass Spectroscopy. *Journal Of The American Society For Mass Spectrometry* 8(6), 671-672.
- Aluyor, E. O., & Ori-Jesu, M. (2008). The use of antioxidants in vegetable oils–A review. *African Journal of Biotechnology*, 7(25).
- 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. *Journal of Chromatography A*, 1054(1-2), 17-31.
- Araújo, M., Pimentel, F. B., Alves, R. C., & Oliveira, M. B. P. (2015). Phenolic Compounds From Olive Mill Wastes: Health Effects, Analytical Approach And Application As Food Antioxidants. *Trends In Food Science & Technology*, 45(2), 200-211.
- Babadostu, A. (2014). Zeytinyağı Sanayi Atığı Olan Zeytin Karasuyu Özütünün Bazı Özelliklerinin İncelenmesi ve Ekonomik Kullanılabilirliğinin Araştırılması.
- Bayram, B., & Özçelik, B. (2012). Zeytinyağının Biyoaktif Bileşenleri ve Sağlık Üzerine Yararları. *Akademik Gıda*, 10(1), 77-84.
- Ben Sassi A., Boularbah A., Jaouad G., & Walker Boussaid A. (2006). A Comparison Of Olive Oil Mill Wastewaters From Three Different Processes In Morocco. *Bioprocess Biochem*, 41: 74–78.
- Bendini, A., Cerretani, L., Carrasco-Pancorbo, A., Gómez-Caravaca, A. M., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., & Lercker, G. (2007). Phenolic Molecules In Virgin Olive Oils: A Survey Of Their Sensory Properties, Health Effects, Antioxidant Activity And Analytical Methods. An Overview Of The Last Decade. *Molecules*, 12(8), 1679-1719.
- Błaszczuk, A., Augustyniak, A., & Skolimowski, J. (2013). Ethoxyquin: An Antioxidant Used In Animal Feed. *International Journal Of Food Science*, 2013.
- Bouaziz, M., Hammami, H., Bouallagui, Z., Jemai, H., & Sayadi, S. (2008). Production Of Antioxidants From Olive Processing By-Products. *Electronic Journal Of Environmental, Agricultural And Food Chemistry*, 7, 3231-3236.
- Box, J. D. (1983). Investigation Of The Folin-Ciocalteu Phenol Reagent For The Determination Of Polyphenolic Substances In Natural Waters. *Water Research*, 17(5), 511-525.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, Me., & Berset, C. (1995). Use Of A Free-Radical Method To Evaluate Antioxidant Activity. *Lwt-Food Science And Technology*. 1995; 28: 25-30.

- Candemir, C. (2009). Deodorizer Destilatta Squalenenin Süperkritik CO2 Ortamında Zenginleştirilmesi (Master's Thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Caporaso, N., Formisano, D., & Genovese, A. (2018). Use Of Phenolic Compounds From Olive Mill Wastewater As Valuable Ingredients For Functional Foods. *Critical Reviews In Food Science And Nutrition*, 58(16), 2829–2841.
- Cecchi, L., Schuster, N., Flynn, D., Bechtel, R., Bellumori, M., Innocenti, M., Mulinacci, N., & Guinard, J. X. (2019). Sensory Profiling And Consumer Acceptance Of Pasta, Bread, And Granola Bar Fortified With Dried Olive Pomace (Pâté): A Byproduct From Virgin Olive Oil Production. *Journal Of Food Science*, 84(10), 2995–3008.
- Cedola, A., Cardinali, A., Del Nobile, M. A., & Conte, A. (2017). Fish Burger Enriched By Olive Oil Industrial By-Product. *Food Science & Nutrition*, 5(4), 837-844.
- Çelik, G., Seven, Ü., & Güçer, Ş. (2008). Zeytin Karasuyunun Değerlendirilmesi. I.Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 1, 162–167.
- De Bruno, A., Romeo, R., Fedele, F. L., Sicari, A., Piscopo, A., & Poiana, M. (2018). Antioxidant Activity Shown By Olive Pomace Extracts. *Journal Of Environmental Science And Health, Part B*, 53(8), 526-533.
- De Bruno, A., Romeo, R., Piscopo, A., & Poiana, M. (2021). Antioxidant Quantification In Different Portions Obtained During Olive Oil Extraction Process In An Olive Oil Press Mill. *Journal Of The Science Of Food And Agriculture*, 101(3), 1119-1126.
- De Leonardis, A., Macciola, V., Lembo, G., Aretini, A., & Nag, A. (2007). Studies On Oxidative Stabilisation Of Lard By Natural Antioxidants Recovered From Olive-Oil Mill Wastewater. *Food Chemistry*, 100(3), 998-1004.
- De Marco, E., Savarese, M., Paduano, A., & Sacchi, R. (2007). Characterization And Fractionation Of Phenolic Compounds Extracted From Olive Oil Mill Wastewaters. *Food Chemistry*, 104(2), 858-867.
- Deng, J., Cheng, W., & Yang, G. (2011). A Novel Antioxidant Activity Index (Aau) For Natural Products Using The Dpph Assay. *Food Chemistry*, 125(4): 1430–1435.
- Deveci, H. A., Nur, G., Ali Kırpık, M., Harmankaya, A., & Yıldız, Y. (2016). Fenolik bileşik içeren bitkisel antioksidanlar. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(1), 26-32.
- Di Giovacchino, L., Sestili, S., & Di Vincenzo, D. (2002). Influence Of Olive Processing On Virgin Olive Oil Quality. *European Journal Of Lipid Science And Technology*, 104(9-10), 587-601.

- Di Giovacchino, L., Solinas, M., & Miccoli, M. (1994). Ekstraksiyon sistemlerinin sızma zeytinyağının kalitesi üzerindeki etkisi. *Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği Dergisi*, 71 (11), 1189-1194.
- Di Nunzio, M., Picone, G., Pasini, F., Chiarello, E., Caboni, M. F., Capozzi, F., ... & Bordoni, A. (2020). Olive Oil By-Product As Functional Ingredient In Bakery Products. Influence Of Processing And Evaluation Of Biological Effects. *Food Research International*, 131, 108940.
- Dimitrios, B. (2006). Sources Of Natural Phenolic Antioxidants. *Trends In Food Science & Technology*, 17(9), 505-512.
- Dülger, G. Ç., Geçgel, Ü., & Culpan, E. (2018). Mikrodalga ekstraksiyon yöntemiyle uçucu yağ eldesi.
- Ertürk, H. (1999). Yerli Killerin Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Ağartma Toprağı Olarak Kullanılması, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 1999, İzmir.
- Farag, R. S., El-Baroty, G. S., & Basuny, A. M. (2003). The Influence Of Phenolic Extracts Obtained From The Olive Plant (Cvs. Picual And Kronakii), On The Stability Of Sunflower Oil. *International Journal Of Food Science & Technology*, 38(1), 81-87.
- Farboodniay, J. M. A., Moein, M. R., & Ahmadi, S. (2016). In vitro free radical scavenging activity and total phenolic and flavonoid content of spathe extracts from 10 cultivar varieties of Phoenix dactylifera L. *International Journal of Pharmacognosy and Phytochemical Research*, 8(9), 1481-1486.
- Fernández-Bolaños, J., Rodríguez, G., Rodríguez, R., Guillén, R., & Jiménez, A. (2006). Extraction Of Interesting Organic Compounds From Olive Oil Waste. *Grasas Y Aceites*, 57(1), 95-106.
- Fernández-Prior, M. Á., Fatuarte, J. C. P., Oria, A. B., Viera-Alcaide, I., Fernández-Bolaños, J., & Rodríguez-Gutiérrez, G. (2020). New Liquid Source Of Antioxidant Phenolic Compounds In The Olive Oil Industry: Alperujo Water. *Foods*, 9(7), 962.
- Filly, A., Fernandez, X., Minuti, M., Visinoni, F., Cravotto, G., & Chemat, F. (2014). Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: From laboratory to pilot and industrial scale. *Food chemistry*, 150, 193-198.
- Foti, P., Pino, A., Romeo, F. V., Vaccalluzzo, A., Caggia, C., & Randazzo, C. L. (2022). Olive Pomace And Pâté Olive Cake As Suitable Ingredients For Food And Feed. *Microorganisms*, 10(2), 237.
- Galanakis, C. M. (2018). Phenols Recovered From Olive Mill Wastewater As Additives In Meat Products. *Trends In Food Science & Technology*, 79, 98-105.
- Galanakis, C. M., Tornberg, E., & Gekas, V. (2010). Clarification Of High-Added Value Products From Olive Mill Wastewater. *Journal Of Food Engineering*, 99(2), 190-197.

- García, A., Ruiz-Méndez, M. V., Romero, C., & Brenes, M. (2006). Effect Of Refining On The Phenolic Composition Of Crude Olive Oils. *Journal Of The American Oil Chemists' Society*, 83(2), 159-164.
- Ghosh, S., & Bhattacharyya, D.K. (1995). Utilization Of Asid Oils İn Making Valuable Fatty Products By Microbial Lipase Technology, *Jaocs*, 72, 1541-1544.
- Göğüş, F., & Maskan, M. (2006). Air Drying Characteristics Of Solid Waste (Pomace) Of Olive Oil Processing. *Journal Of Food Engineering*, 72(4), 378-382.
- Göğüş, F., Özkaya, M.T., & Ötleş, S. (2009). Zeytinyağı. 1. Basım, Isbn: 978-605-4160-04-4, İzmir, 274 S.
- Göktürk, E., & Asil, H. (2018). Hatay/Kırıkhan'da yetiştirilen safran (*crocus sativus* L.) stigmasının ekstraktının GC-MS analizi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 5(3), 317-321.
- Gönenç, S., (2011). Tr63 Bölgesi Zeytincilik Sektör Raporu ve Fizibilite Çalışması", Doğaka (Doğu Akdeniz Kalkınma Ajansı) Yayınları, Hatay.
- Görel, Ö., Doymaz, İ. & Akgün, N.A (2004). Zeytinyağı Fabrikası Atıklarının Enerji Amaçlı Kullanımı. Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Gunawan, S., & Ju, Y. H. (2009). Vegetable Oil Deodorizer Distillate: Characterization, Utilization And Analysis. *Separation & Purification Reviews*, 38(3), 207-241.
- Hermund, D. B. (2018). Antioxidant Properties Of Seaweed-Derived Substances. In *Bioactive Seaweeds For Food Applications* (Pp. 201-221). Academic Press.
- Hocaoğlu, M.S. (2015). Zeytin Sektörü Atıklarının Yönetimi Projesi. Tübitak, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Proje No: 5148602 (Çtüe.15.223), Gebze/Kocaeli.
- Ibanez, E., Palacios, J., Senorans, F. J., Santa-Maria, G., Tabera, J., & Reglero, G. (2000). Isolation And Separation Of Tocopherols From Olive By-Products With Supercritical Fluids. *Journal Of The American Oil Chemists' Society*, 77(2), 187-190.
- Iqbal, U., Malik, A., Sial, N. T., Uttra, A. M., Rehman, M. F. U., & Mehmood, M. H. (2024). Molecular insights of Eucalyptol (1,8-Cineole) as an anti-arthritis agent: In vivo and in silico analysis of IL-17, IL-10, NF-κB, 5-LOX and COX-2. *Inflammopharmacology*, 32(4), 1941-1959.
- Irmak, Ş., Güngör, F. Ö., & Susamcı, E. (2010). Bazı sofralık zeytin çeşitlerimizin toplam fenolik madde miktarları ve işleme tekniklerinin bu bileşikler üzerine etkileri. *Zeytin bilimi*, 1(2), 57-64.
- İnan, H., Türkay, Ö., & Dinçer, T. (2013). Polifenollerin Elektrokoagülasyon ile Zeytinyağı Karasuyundan Geri Kazanımı. Tübitak, Proje No: 111Y320, Kocaeli.

- Juergens, L. J., Worth, H., & Juergens, U. R. (2020). New perspectives for mucolytic, anti-inflammatory and adjunctive therapy with 1, 8-cineole in COPD and asthma: review on the new therapeutic approach. *Advances in therapy*, 37(5), 1737-1753.
- Kalua, C., Prenzler, P., Ryan, D., & Robards, K. (2010). Volatile compounds in Australian olive oils: how different are they from other oils. In *Olives and Olive Oil in Health and Disease Prevention* (pp. 201-209). Academic Press.
- Karakaya, A. (2018). Zeytinyağı fabrikası sıvı atığı zeytin karasuyundan biyoteknolojik prosesler ile katma değer yaratan ürünler üretimi (Doctoral dissertation, Ankara Üniversitesi (Turkey)).
- Kasnak, C., & Palamutoğlu, R. (2015). Doğal antioksidanların sınıflandırılması ve insan sağlığına etkileri. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 3(5), 226-234.
- Kayahan M., & Tekin A. (2006). Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Yayınları. 198 s, Ankara. ISBN 9944-89-207-6.
- Kıralan, M., & Yorulmaz, A. (2006). Zeytin Meyvesinde ve Sızma Zeytin Yağında Bulunan Başlıca Fenoller ve Bunları Etkileyen Bazı Faktörler.
- Köroğlu, D. G., & Turan, S. (2013). Karasu ve Pirina Etil Asetat Ekstraktları İle Zenginleştirilen Ayçiçek Yağlarının Oksidatif Stabilitesi.
- Kurtuluş, E. (2003). The Use And Production Of Pirina As A Fuel. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Ve Sergisi Bildiriler Kitabı, Kayseri, 3-4 Ekim, 105-108 (In Turkish).
- Kutlular, Ö. (2007). Bazı adaçayı ve kekik türlerinin uçucu yağlarının süper ısıtılmış su ile ekstraksiyonları ve GC-MS ile karakterizasyonları. *Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Denizli.
- Landete, J. M., Curiel, J. A., Rodríguez, H., De Las Rivas, B., & Munoz, R. (2008). Study Of The İnhibitory Activity Of Phenolic Compounds Found İn Olive Products And Their Degradation By Lactobacillus Plantarum Strains. *Food Chemistry*, 107(1), 320-326.
- Lavelli, V. (2002). Comparison of the antioxidant activities of extra virgin olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(26), 7704-7708.
- Lucci, P., Bertoz, V., Pacetti, D., Moret, S., & Conte, L. (2020). Effect of the refining process on total hydroxytyrosol, tyrosol, and tocopherol contents of olive oil. *Foods*, 9(3), 292.
- Marinelli, V., Padalino, L., Nardiello, D., Del Nobile, M. A., & Conte, A. (2015). New Approach To Enrich Pasta With Polyphenols From Grape Marc. *Journal Of Chemistry*, 2015.

- Mata-Sánchez, J., Pérez-Jiménez, J. A., Díaz-Villanueva, M. J., Serrano, A., Núñez-Sánchez, N., & López-Giménez, F. J. (2014). Development Of Olive Stone Quality System Based On Biofuel Energetic Parameters Study. *Renewable Energy*, 66, 251-256.
- Mikdame, H., Kharmach, E., Mtarfi, N. E., Alaoui, K., Ben Abbou, M., Rokni, Y., ... & Rais, Z. (2020). By-Products Of Olive Oil In The Service Of The Deficiency Of Food Antioxidants: The Case Of Butter. *Journal Of Food Quality*, 2020, 1-10.
- Morelló, J. R., Motilva, M. J., Tovar, M. J., & Romero, M. P. (2004). Changes In Commercial Virgin Olive Oil (Cv Arbequina) During Storage, With Special Emphasis On The Phenolic Fraction. *Food Chemistry*, 85(3), 357-364.
- Morillo, J. A., Antizar-Ladislao, B., Monteoliva-Sánchez, M., Ramos-Cormenzana, A., & Russell, N. J. (2009). Bioremediation And Biovalorisation Of Olive-Mill Wastes. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 82, 25-39.
- Muño, I., Díaz, M. T., Apeleo, E., Pérez-Santaescolástica, C., Rivas-Cañedo, A., Pérez, C., ... & De La Fuente, J. (2017). Valorisation Of An Extract From Olive Oil Waste As A Natural Antioxidant For Reducing Meat Waste Resulting From Oxidative Processes. *Journal Of Cleaner Production*, 140, 924-932.
- Nakilcioğlu, E., & Özda, H. R. (2024). Türkiye’de yetişen ticari değere sahip kekik türlerine ait uçucu yağ bileşenlerinin GC-MS yöntemiyle karakterizasyonu. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(1), 385-392.
- Niaounakis, M. (2020). Olive Mill Waste: Recent Advances for Sustainable Management. *Elsevier*.
- Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). Olive Processing Waste Management: Literature Review And Patent Survey.
- Obied, H. K., Allen, M. S., Bedgood, D. R., Prenzler, P. D., Robards, K., & Stockmann, R. (2005). Bioactivity And Analysis Of Biophenols Recovered From Olive Mill Waste. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 53(4), 823-837.
- Öcal, A. (2005). Zeytinyağı Atık Suyu ve Pirinanın Bitki Yetiştirilmesinde Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Panza, O., Lacivita, V., Palermo, C., Conte, A., & Del Nobile, M. A. (2020). Food By-Products To Extend Shelf Life: The Case Of Cod Sticks Breaded With Dried Olive Paste. *Foods*, 9(12), 1902.
- Peter, K. V., & Shylaja, M. R. (2012). Introduction To Herbs And Spices: Definitions, Trade And Applications. In *Handbook Of Herbs And Spices* (Pp. 1-24). Woodhead Publishing.

- Quirós-Sauceda, A. E., Palafox-Carlos, H., Sáyago-Ayerdi, S. G., Ayala-Zavala, J. F., Bello-Perez, L. A., Alvarez-Parrilla, E., & González-Aguilar, G. A. (2014). Dietary Fiber And Phenolic Compounds As Functional Ingredients: Interaction And Possible Effect After Ingestion. *Food & Function*, 5(6), 1063-1072.
- Rathi, M. H., & Turki, R. H. (2018). Total phenolic contents and antioxidant activities of olive (*Olea europaea* L.) pomace and their ingredients. *Al-Nahrain Journal of Science*, 21(2), 106-111.
- Ribeiro, T. B., Bonifácio-Lopes, T., Morais, P., Miranda, A., Nunes, J., Vicente, A. A., & Pintado, M. (2021). Incorporation Of Olive Pomace Ingredients Into Yoghurts As A Source Of Fibre And Hydroxytyrosol: Antioxidant Activity And Stability Throughout Gastrointestinal Digestion. *Journal Of Food Engineering*, 297, 110476.
- Ribeiro, T. B., Oliveira, A. L., Costa, C., Nunes, J., Vicente, A. A., & Pintado, M. (2020). Total And Sustainable Valorisation Of Olive Pomace Using A Fractionation Approach. *Applied Sciences*, 10(19), 6785.
- Rice-Evans, C., Miller, N., & Paganga, G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in plant science*, 2(4), 152-159.
- Roila, R., Valiani, A., Ranucci, D., Ortenzi, R., Servili, M., Veneziani, G., & Branciari, R. (2019). Antimicrobial Efficacy Of A Polyphenolic Extract From Olive Oil By-Product Against “Fior Di Latte” Cheese Spoilage Bacteria. *International Journal Of Food Microbiology*, 295, 49-53.
- Rubio-Senent, F., Rodríguez-Gutiérrez, G., Lama-Muñoz, A., & Fernández-Bolaños, J. (2012). New Phenolic Compounds Hydrothermally Extracted From The Olive Oil Byproduct Alperujo And Their Antioxidative Activities. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 60(5), 1175-1186.
- Salomone, R., & Ioppolo, G. (2012). Environmental Impacts Of Olive Oil Production: A Life Cycle Assessment Case Study In The Province Of Messina (Sicily). *Journal Of Cleaner Production*, 28, 88-100.
- Scherer, R., & Godoy, H.T. (2009). Antioxidant Activity Index (Aai) By The 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl Method. *Food Chemistry*, 112(3): 654–658.
- Seçmeler, Ö., & Üstündağ, Ö. G. (2015). Zeytinyağı Sektörü Atık ve Yan Ürünlerindeki Biyoaktif Maddelerin Değerlendirilmesi. *Dünya Gıda Dergisi*, 90-98.
- Serra, A. T., Matias, A. A., Nunes, A. V., Leitão, M. C., Brito, D., Bronze, R., ... & Duarte, C. M. (2008). In Vitro Evaluation Of Olive-And Grape-Based Natural Extracts As Potential Preservatives For Food. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(3), 311-319.
- Servili, M., Rizzello, C. G., Taticchi, A., Esposto, S., Urbani, S., Mazzacane, F., ... & Di Cagno, R. (2011). Functional Milk Beverage Fortified With Phenolic Compounds Extracted From Olive Vegetation Water, And Fermented With

- Functional Lactic Acid Bacteria. *International Journal Of Food Microbiology*, 147(1), 45-52.
- Sevim, D., Köseoğlu, O., & Çetin, Ö. (2016). Bazı önemli zeytin çeşitlerinden elde edilen yağların minör bileşenlerinin ve antioksidan aktivitesinin belirlenmesi. *Zeytin Bilimi*, 6(1), 1-7.
- Seyhan, S. A. (2019). DPPH antioksidan analizinin yeniden değerlendirilmesi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 9(2), 125-135.
- Shahidi, F., & Ambigaipalan, P. (2015). Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects—A review. *Journal of functional foods*, 18, 820-897.
- Shojaee-Aliabadi, S., Hosseini, S. M., Tiwari, B., Hashemi, M., Fadavi, G., & Khaksar, R. (2013). Polyphenols content and antioxidant activity of G hure (unripe grape) marc extract: Influence of extraction time, temperature and solvent type. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(2), 412-418.
- Simonato, B., Trevisan, S., Tolve, R., Favati, F., & Pasini, G. (2019). Pasta Fortification With Olive Pomace: Effects On The Technological Characteristics And Nutritional Properties. *Lwt*, 114, 108368.
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry Of Total Phenolics With Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *American Journal Of Enology And Viticulture*, 16(3), 144-158.
- Spizzirri, U. G., Carullo, G., Aiello, F., Paolino, D., & Restuccia, D. (2021). Valorisation Of Olive Oil Pomace Extracts For A Functional Pear Beverage Formulation. *International Journal Of Food Science & Technology*, 56(11), 5497-5505.
- Şengül, F., Oktav, E. Çatalkaya, Ç. (2002). Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri, I. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Zeytinli, Edremit, Balıkesir, S. 35–45.
- Takaç, S., & Karakaya, A. (2009). Recovery Of Phenolic Antioxidants From Olive Mill Wastewater. *Recent Patents On Chemical Engineering*, 2(3), 230-237.
- Tarhan, İ. (2018). Zeytinyağı distilatındaki biyoaktif bileşenlerin monolitik kolonlarla incelenmesi.
- Tarhan, L., Urek, R. O., Oner, A., & Nakiboglu, M. (2022). Evaluation of phenolic profiles, antioxidant activities, and cytotoxic and apoptotic potentials of *Phlomis angustissima* and *Phlomis fruticosa*, medicinal plants from Turkey. *European Journal of Integrative Medicine*, 55, 102188.

- Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K., & Rao, M. A. (1997). Chemistry And Uses Of Pectin—A Review. *Critical Reviews In Food Science & Nutrition*, 37(1), 47-73.
- Thanh, T. T., Lan, L. X., Thu, H., & Tam, N. K. M. (2017, September). Isolation by different processes and in vitro bioactivities of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1878, No. 1). AIP Publishing.
- URL-1 (2022). <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporlar%C4%B1/2022%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporlar%C4%B1/Zeytinya%C4%9F%C4%B1%20%20Sofral%C4%B1k%20Zeytin%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporu%202022-371%20TEPGE.pdf>, Erişim tarihi: 01/02/2024.
- URL-2 (2023). <https://www.internationaloliveoil.org/> Erişim tarihi: 01/02/2024.
- URL-3 (2017). <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasalar%C4%B1/2023-Temmuz%20Tar%C4%B1m%20%C3%9Cr%C3%BCnleri%20Raporu/SOFRALIK%20ZEYIT%C4%B0N%20T%C3%9CP%20HAZ%C4%B0RAN%202023-TEPGE.pdf> Erişim tarihi: 11/03/2024.
- Uzun, N., & Seferoğlu, S. (2017). The Effect Of Olive Mill Wastewater Cake Application On Some Soil Properties.
- Veneziani, G., Novelli, E., Esposto, S., Taticchi, A., & Servili, M. (2017). Applications Of Recovered Bioactive Compounds In Food Products. In *Olive Mill Waste* (Pp. 231-253). Academic Press.
- Venugopal, R., Mahesh, V., Ekambaram, G., Aadithya, A., & Sakthisekaran, D. (2014). Protective role of *Solanum trilobatum* (Solanaeace) against benzo (a) pyrene-induced lung carcinogenesis in Swiss albino mice. *Biomedicine & Preventive Nutrition*, 4(4), 535-541.
- Verhé, R., Verleyen, T., Van Hoed, V., & De Greyt, W. (2006). Influence Of Refining Of Vegetable Oils On Minor Components. *Journal Of Oil Palm Research*, 4, 168-179.
- Verleyen, T., Verhé, R., Garcia, L., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., & De Greyt, W. (2001). Gas Chromatographic Characterization Of Vegetable Oil Deodorization Distillate. *Journal Of Chromatography A*, 921(2), 277-285.
- Villanova, L., Villanova, L., Fasiello, G., & Merendino, A. (2009). *U.S. Patent Application No. 12/120,252*.
- Vlyssides, A. G., Loizides, M., & Karlis, P. K. (2004). Integrated Strategic Approach For Reusing Olive Oil Extraction By-Products. *Journal Of Cleaner Production*, 12(6), 603-611.

- Yakhlef, W., Arhab, R., Romero, C., Brenes, M., De Castro, A., & Medina, E. (2018). Phenolic Composition And Antimicrobial Activity Of Algerian Olive Products And By-Products. *Lwt*, 93, 323-328.
- Zhao, D., Sun, J., Sun, B., Zhao, M., Zheng, F., Huang, M., ... & Li, H. (2017). Intracellular antioxidant effect of vanillin, 4-methylguaiacol and 4-ethylguaiacol: Three components in Chinese Baijiu. *RSC advances*, 7(73), 46395-46405.
- Zhao, H., Avena-Bustillos, R. J., & Wang, S. C. (2022). Extraction, Purification And In Vitro Antioxidant Activity Evaluation Of Phenolic Compounds In California Olive Pomace. *Foods*, 11(2), 174.
- Zhao, H., Kim, Y., Avena-Bustillos, R.J., Nitin, N. & Wang, S.C. (2023). Characterization of California olive pomace fractions and their in vitro antioxidant and antimicrobial activities. *Lwt*, 180, 114677.