

YERLİ VE YABANCI KÖKENLİ BAZI ZEYTİNYAĞLARININ TRİGLİSERİT DÜZEYLERİNE GÖRE KEMOMETRİK SINIFLANDIRILMASI

Harun Dıraman*¹, Mustafa Çam², Yusuf Özder³

1 Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, Bornova İzmir

2 Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İzmir

3 Alhatoğlu Zeytinyağı Alım Merkezi Kalite Laboratuvarı, Akhisar Manisa

Geliş tarihi / Received: 16.02.2008

Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 11.08.2008

Kabul tarihi / Accepted: 15.04.2008

Özet

Bu çalışmada Türkiye'den (2 KKTC, 2 Güneydoğu Anadolu, 3 Akdeniz, 9 Kuzey Ege, 3 İzmir Yarımadası, 16 Güney Ege, 11 Akhisar-Manisa, 4 Marmara) ve diğer ülkelerden (1 Ürdün, 1 Filistin, 3 İspanya, 1 Portekiz, 2 İtalya, 2 Yunanistan) olmak üzere toplam 60 adet ticari natürel zeytinyağı örneği, kemometrik yöntemler (Temel Bileşenler [PCA] Kümeleme [HCA] analizleri) yardımıyla triaçilgliserol (TAG) bileşenlerine göre sınıflandırılmış ve karakterize edilmişlerdir. Yağ örneklerinin TAG profilleri (ECN 42–ECN 50, LLL ve ana bileşenleri LOO, OOO, POO, PLO ve SOO) Avrupa Komisyonu (ABK) tarafından onaylanmış Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi ile belirlenmiştir. Türk natürel zeytinyağlarının TAG bileşenlerinin diğer zeytinyağı üreten ülkelerin ürünleri ile benzer olduğu ve bir örnek hariç (Filistin) analiz edilen tüm yağ örneklerindeki trilinolein (LLL) düzeylerinin, ABK tarafından farklı zeytinyağları için verilen en çok %0.5 düzeyini aşmadığı görülmüştür. Kümeleme analizi (HCA) sonuçlarına göre, Türk ve yabancı zeytinyağı örnekleri sırasıyla beş gruba ayrılmıştır. Temel bileşenler analizine (PCA) göre, Güney Ege (hâkim çeşit Memecik) yağ örneklerinin sınıflandırılmasında LOO/POO, OOO/POO ve OOO düzeylerinin sorumlu olduğu gözlenmiştir. Kuzey Ege (hâkim çeşit Ayvalık) örneklerinin ayırımında LOO parametresi büyük rol oynamıştır. Akhisar–Manisa yöresi örnekleri ise ECN48 ve ECN48/ECN46 parametreleri ile karakterize olmuştur.

Anahtar kelimeler: Natürel zeytinyağı, Türkiye, triaçilgliserol, kemometri, HPLC

CLASSIFICATION OF VIRGIN OLIVE OILS OF DOMESTIC AND FOREIGN ORIGIN BASED ON THEIR TRIACYLGLYCEROL PROFILES WITH CHEMOMETRIC METHODS

Abstract

In this study, totally 60 commercial virgin olive oil samples of Turkish origin (2 Northern Cyprus, 2 Southeast Anatolia, 3 Mediterranean, 9 North Aegean, 3 Izmir peninsula, 16 South Aegean, 11 Akhisar-Manisa and 4 Marmara) and foreign origin (1 Jordan, 1 Palestine, 3 Spain, 1 Portugal, 2 Italy, 2 Greece) were classified and characterized on the basis of their triacylglycerol (TAG) profiles with chemometric methods (Principal Component Analysis, PCA and Hierarchical Cluster Analysis, HCA). TAG composition data (ECN 42–ECN 50, LLL and major fractions LOO, OOO, POO, PLO and SOO) in the oil samples was determined according to the HPLC method approved by the European Commission (EC). It was identified that the TAG compositions of olive oils of Turkish origin were similar to that of products from other olive–oil–producing countries. In all analyzed samples–except for the sample from Palestine, the value of trilinolein (LLL) did not exceed the maximum limit of 0.5% determined by the EC regulation for different olive grades. According to the HCA results, oils of Turkish and foreign origin were classified in five groups respectively. On the basis of chemometric analysis (PCA), it was observed that LOO/POO, OOO/POO and OOO levels were responsible for classification of oil samples from South Aegean–Turkey (dominating olive variety Memecik). LOO parameter played an important role in discrimination of North Aegean (dominating olive variety Ayvalık). Akhisar–Manisa oil samples (mostly Gemlik variety) were characterized with ECN48 and ECN48/ECN46 parameters.

Keywords: Virgin olive oil, Turkey, triacylglycerol, chemometrics, HPLC

* Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author

✉ harundraman1@hotmail.com, ☎ (+90) 232 462 7073/144, 📠 (+90) 232 435 7042

GİRİŞ

Natürel zeytinyağının beslenme fizyolojisi açısından diğer yemeklik bitkisel yağlara göre taşıdığı üstün ve eşsiz nitelikler, onun ekonomik anlamda da değer kazanmasına neden olmuştur. Son ürün kalitesinin korunması ve bölgelere ve zeytin çeşitlerine özgü tipik fizikokimyasal özelliklere sahip natürel zeytinyağlarının tüketiciye sunulması, diğer bir ifade ile tüketicinin adına doğru (otantik) yağı satın alması bakımından; coğrafi anlamda da yöresel olarak natürel zeytinyağlarının tanımlanması (otantikliği = gerçekliği) ve sınıflandırılması (karakterizasyonu) önem kazanmıştır. Çok Değişkenli İstatistiksel Analiz veya Kemometri olarak da bilinen bu değerlendirme yöntemi ile natürel zeytinyağlarının tanımlanması ve sınıflandırılması mümkün olmaktadır. Enstrümantal (Spektrofotometre, Gaz ve Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi, NMR gibi) analizlerden sağlanan çok sayıda kimyasal veriler bu yöntemde kullanılarak; istatistik, matematik ve bilgisayar yöntemleri yardımıyla çok kısa zamanda ve sağlıklı bir şekilde gıdaların çeşit ve bölgesel karakterizasyonu (Coğrafi İşaret Sistemi) yapılabilmektedir. En yaygın kemometrik teknikler Temel Bileşenler (Principal Component Analysis-PCA) ve Kümeleme (Hierarchical cluster) analizleridir (HCA). PCA tekniği örnekler arasında nasıl bir ilişki olduğu ve değişkenler arasındaki etkileşim konularına cevap aramaktadır. Kümeleme (CA) tekniği ise örnekler arasındaki sınıflandırma (karakterizasyon) konusunda bilgi vermektedir. Bu teknikler, daha önceden ortaya çıkarılmamış ilişkileri ortaya çıkarma ve sıradan sonuçlar diye nitelenemeyecek tahminler yapmaya izin veren yöntemlerdir (1).

Natürel zeytinyağlarının coğrafi bölgeler itibarıyla tanımlanmasında, çevre şartlarından en az etkilendiği kabul edilen ve kalite parametresi olarak da önem taşıyan bazı kimyasal bileşenler (yağ asitleri, trigliserit, sterol kompozisyonu, tokoferol, klorofil ve fenolik bileşenler gibi) ve aromatik bileşenler kullanılmaktadır. Analizlerden elde edilen bu veriler, çeşitli kemometrik tekniklerle (genellikle PCA, HCA gibi) değerlendirilerek coğrafi işaret veya çeşit karakterizasyonu olarak yağların tanımlanmasını sağlamaktadır.

Zeytinyağının sabunlaşan bileşenlerinden olan triaçilgliseroller (TAG veya trigliserit) yağın saflık kriterlerindedir. Yağ örneğinde diaçilgliseroller mevcut olduğunda yağ düşük kaliteli veya tağış-

li olarak görülür. Avrupa Birliği (AB) normlarına göre LLL miktarı maksimum %0.5 olmalıdır (2-5). Natürel zeytinyağındaki TAG bileşenleri aynı zamanda bir tağış kriteri olarak da önem taşımaktadır (3-8). Temel Bileşenler ve Kümeleme Analizi ile natürel zeytinyağlarının, trigliserit bileşenleri ve bunlara bağılı bölgesel sınıflandırılmasına ilişkin, uluslararası bazı araştırmalar bulunmaktadır (3, 9-16). Ülkemizdeki natürel zeytinyağlarının TAG bileşenlerini konu alan çalışmalar (17-19) olmakla birlikte, bunlara dayalı kemometrik sınıflandırmaya dair bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Türkiye zeytin üretiminin %70'i yağlık ve %30'u da sofralık olarak değerlendirilmektedir. Ülke zeytinyağı üretiminin yaklaşık %65-70'i Ege Bölgesinde yapılmakta olup, bu bölge de Kuzey (hâkim çeşit Ayvalık), Güney (hâkim çeşit Memecik), İzmir Yarımadası (Erkence) ve Manisa-Akhisar (hâkim çeşitler Gemlik, Domat, Uslu) olarak bazı alt bölgelere ayrılmaktadır. Zeytinyağı üretimi alanlarından bir diğer bölge Marmara Bölgesi (%10) olup Bursa ilinin Gemlik körfezi orijinli Gemlik çeşidi bölgenin karakteristik zeytinidir. Diğer bölgeler Akdeniz (Doğu-Batı) Bölgesi (%10), hâkim çeşitler Erkence, Ayvalık (Mut vadisi), Saurani ve Gemlik ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi (%10) olup hâkim çeşitler Nizip Yağlık, Kilis Yağlıktır (20, 21).

Bu çalışmanın amacı, kemometrik çalışmalarda en yaygın biçimde kullanılan Temel Bileşenler (PCA) ve Hiyerarşik Kümeleme (HCA) analizleri yöntemleriyle; farklı coğrafi orijinlerden gelen Türk ve yabancı (Ortadoğu, Akdeniz ülkeleri) natürel zeytinyağı örneklerini trigliserit bileşenlerine göre sınıflandırmak, ülke ve yörelere göre ürünlerin tanımlanması konusunda yapılacak çalışmalara katkıda bulunmaktır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada 10 adet yabancı (1 Ürdün, 1 Filistin, 3 İspanya, 1 Portekiz, 2 İtalya, 2 Yunanistan) ve 50 adet yerli (2 KKTC, 2 Güneydoğu Anadolu, 3 Akdeniz, 9 Kuzey Ege, 3 İzmir Yarımadası, 16 Güney Ege, 11 Akhisar-Manisa, 4 Marmara) olmak üzere toplam 60 natürel zeytinyağı örneği analiz edilmiştir. Yabancı örneklerden Ürdün ve Filistin yağları (1000 ml) Bornova Zeytincilik Araştırma Enstitüsü'ne (ZAE-İzmir) getirilen sertifikalı ticari numuneler olup, İspanya, İtalya, Portekiz kö-

kenli örnekler (500 ml) orijinal ambalajlı olarak Almanya'daki (Köln) bir süper marketten satın alınmıştır. Yunanistan yağı da Gümülcine (Batı Trakya)'deki bir Türk üreticiden sağlanmıştır. Yerli örneklerin büyük kısmı (42 adet) Akhisar'da natürel zeytinyağı toplama ve ambalajlama konusunda faaliyet gösteren bir şirkete (Alhatoğlu A.Ş.) ve çok az bir kısmı da (8 adet) ZAE'ne (İzmir) Türkiye'nin farklı yörelerinden sunulan ve genelde çeşit özellikleri bilinen ticari yağlardan sağlanmıştır. Natürel zeytinyağı örnekleri değerlendirilmek amacıyla, yabancılar için ülkelerine ve yerlilerde coğrafi olarak zeytin yetiştirme bölgelerine göre alt gruplara ayrılmıştır.

Yöntem

Natürel zeytinyağı örneklerinin trigliserit (TAG) analizi Agilent 1200 HPLC cihazında Avrupa Birliği'nin ilgili direktifinde (EC 2568-91) önerilen ilgili uluslararası standarda (IUPAC 2324) (2) göre yapılmıştır. Çalışmada Agilent 1200 model HPLC cihazında Refraktif indeks dedektörü (RID) ile Superspher 100 RP-18 kolon (Almanya) (244x4 mm i.d x 4 µm), 35 °C sıcaklıkta, maksimum 200 bar basınç altında ve 1200 dk/ml mobil faz akışı hızında TAG analizleri yapılmıştır. Mobil faz %63.6 Aseton + %36.4 Asetonitril olup, enjeksiyon hacmi: 0.5 µl'dir. Zeytinyağındaki ana triaçilgliserol (trigliserit)'ler LOO, OOO, POO, PLO ve SOO'dir. Bu çalışmada analiz edilen örneklerde bu ana fraksiyonlar ile birlikte, trilinolein (LLL) düzeyleri ve (ECN 42–ECN 50 arasındaki) diğer trigliserit fraksiyonları ise içerdikleri eşdeğer karbon sayılarına (ECN) göre sırasıyla verilmiştir: 1.LLL, 2.LOLn+POLL,

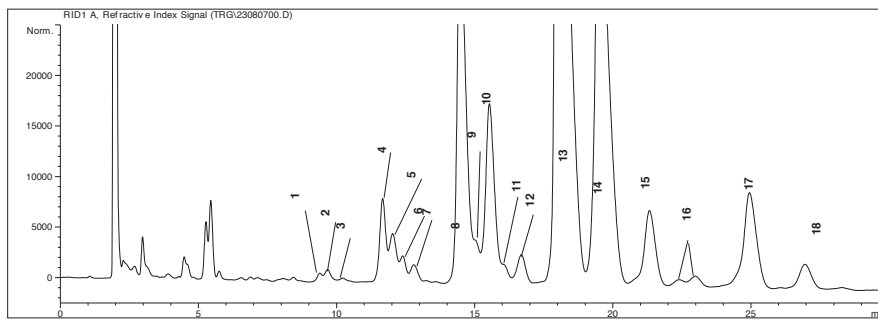
3.PLLn, (ECN 42); 4.OLL, 5.OLnO, 6.PLL, 7. POLn, (ECN 44); 8. LOO +PLnP, 9.PoOO, 10.PLO + SLL, 11.PoOP, 12.PLP (ECN 46); 13. OOO, 14-15.SLO + POO, 16.POP, 17. PPP (ECN 48); 18.SOO, 19.POS (ECN 50).

Kemometrik analizler

Araştırmada TAG bileşenleri incelenen yağ örneklerinde korelasyon analizi ve Çoklu Değişken Analizi olarak Temel Bileşen (PCA) ve Hiyeraşik kümeleme (HCA) uygulanmış olup, yapılan tüm istatistiksel analizlerde SPSS 10 paket bilgisayar programı kullanılmıştır (22). Rescaled distance cluster combine (RDCC) ölçüsü SPSS paket programında kullanılan bir derecelendirme ölçüsüdür. Analiz sonucu elde edilen kümeler arası uzaklıklar 0-25 arasında yeniden ölçeklendirilmekte olup, RDCC değeri ise ne kadar düşer ise grup sayısı da o kadar artmaktadır. RDCC değeri 25 olduğu zaman örnekler tek bir grup oluşturmaktadır. Örneklerin yakınlık derecesini belirlemek amacıyla "squared euclidian distance" ölçüsü seçilmiş ve kümeleme analizi Ward metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (22).

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Araştırmada analiz edilen yabancı ve yerli natürel zeytinyağı örneklerinin TAG değişim düzeyleri Çizelge 1'de topluca verilmiştir. Şekil 1'de Doğu Akdeniz Bölgesi'nden (Mut-İçel) gelen natürel zeytinyağı örneğine ilişkin bir kromatogram verilmiştir.



1.LLL, 2.LOLn+POLL, 3.PLLn, (ECN 42); 4.OLL, 5.OLnO, 6.PLL, 7. POLn, (ECN 44); 8. LOO +PLnP, 9.PoOO, 10.PLO + SLL, 11.PoOP, 12.PLP (ECN 46); 13. OOO, 14-15.SLO + POO, 16.POP, 17. PPP (ECN 48); 18.SOO (ECN 50)

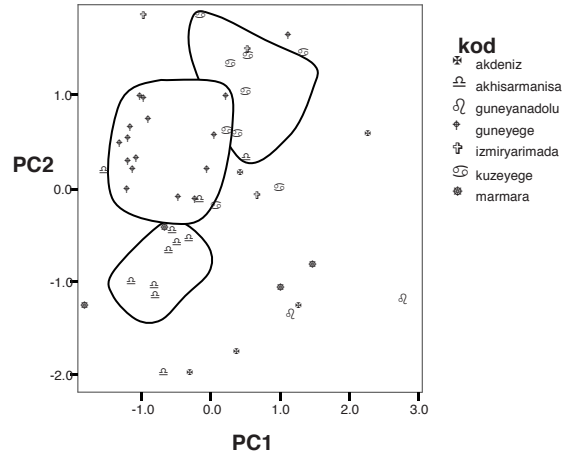
Şekil 1. Doğu Akdeniz Bölgesinden gelen natürel zeytinyağı örneğine ait trigliserit bileşenleri kromatogramı (Mut-İçel) (Örnek Kod No: Akdeniz 7).

Çizelge 1. Araştırmada incelen yerli ve yabancı natürel zeytinyağı örneklerinde belirlenen TAG bileşenleri ve bu konudaki yapılan araştırma sonuçları

TAG Bileşenleri	Araştırma sonuçları	Literatür sonuçları
ECN42 (%)	Genel 0.27-1.47 Yabancı 0.27-1.47 Yerli 0.34-1.01	%0.18-0.49 [Aranda ve ark. (12)], %0.1-1.9 [Ünal ve Gültekin (17)]
ECN44 (%)	Genel 3.19-9.53 Yabancı 3.31-9.53 Yerli 3.19-9.53	%2.80-3.88 [Stefanoudaki ve ark. (9)], %2.57-5.36 [Aranda ve ark. (12)], %4.1-11.50 [Ünal ve Gültekin (17)]
ECN46 (%)	Genel 13.80-30.23 Yabancı 13.80-30.23 Yerli 16.22-27.88	%19.6-32.4 [Ünal ve Gültekin (17)], %13.6-17.6 [Stefanoudaki ve ark. (9)], %12.5-25.4 [Aranda ve ark.(12)]
ECN48 (%)	Genel 54.25-75.86 Yabancı 54.25-72.39 Yerli 58.58-75.86	%68.9-75.78 [Stefanoudaki ve ark.(9)], %62.7-74.7, [Aranda ve ark. (12)], %49.1-70 [Ünal ve Gültekin (17)]
ECN50 (%)	Genel 2.81-9.55 Yabancı 3.25-9.55 Yerli 2.81-9.08	%6.33-7.66 [Stefanoudaki ve ark.(9)], %4.95-8.92 [Aranda ve ark. (12)] %4.6-10.3 [Ünal ve Gültekin (17)]
LLL (%)	Genel 0.06-0.90 Yabancı 0.06-0.90 Yerli 0.07-0.33	%0.05-0.5 [Flor ve ark. (3)], %0.055-0.14, [Stefanoudaki ve ark.(9)], %0.04-0.50 [Giacometti ve Milin (10)], %0.00-1.60 [Jimenez ve ark. (11)], %0.25-1.11 [Ben Temime ve ark. (15)], %0.03-0.67 [Ollivier ve ark. (16)], %0.07-0.80 [Gümüşkesen ve ark. (18)], 0.07-0.19 [Gökçebağ (19)]
LOO (%)	Genel 8.29-17.52 Yabancı 8.29-17.52 Yerli 8.88-16.72	%7.1-17 [Flor ve ark.(3)], %9.02-11.4 [Stefanoudaki ve ark. (9)], %7.90-20.70 [Jimenez ve ark. (11)], 7.16-13.93 [Aranda ve ark. (12)], %8.9-12.13 [Diaz ve ark. (13)], %10.5-12.3 [Tamendjari ve ark. (14)], %19.03-24.74 [Ben Temime ve ark. (15)], %10.22-18.70 [Ollivier ve ark. (16)], 13.30-16.80 [Gökçebağ (19)]
OOO (%)	Genel 25.15-46.92 Yabancı 26.13-46.05 Yerli 25.15-46.92	%21.7-52.6 [Flor ve ark.(3)], %41.2-52.0 [Stefanoudaki ve ark. (9)], 23.00-54.00 [Jimenez ve ark. (11)], %35.50-51.70 [Aranda ve ark. (12)], %48.43-41.35 [Diaz ve ark. (13)], %28.7-30.0 [Tamendjari ve ark. (14)], %29.59-37.78 [Ben Temime ve ark. (15)], %25.22-58.58 [Ollivier ve ark. (16)], %37.27-46.36 [Gökçebağ (19)]
POO (%)	Genel 17.88-27.47 Yabancı 17.88-25.14 Yerli 19.95-27.47	%16.8-31.7 [Flor ve ark. (3)], %20.1-24.6 [Stefanoudaki ve ark. (9)], %17.50-24.00 [Jimenez ve ark. (11)], %20.1-23.2 [Aranda ve ark. (12)], %23.52-25.74 [Diaz ve ark. (13)], %26.9-29.4 [Tamendjari ve ark. (14)], %15.11-18.02 [Ben Temime ve ark. (15)], %14.69-24.92 [Ollivier ve ark. (16)], %21.45-23.24 [Gökçebağ (19)]
PLO (%)	Genel 3.41-11.06 Yabancı 3.41-11.06 Yerli 4.16-9.51	%2.3-13.6 [Flor ve ark. (3)], %3.29-5.73 [Stefanoudaki ve ark. (9)], %2.20-13.80 [Jimenez ve ark. (11)], %2.69-7.72 [Aranda ve ark. (12)], %3.88-5.95 [Diaz ve ark. (13)], %10.6-11.1 [Tamendjari ve ark. (14)], %7.55-9.82 [Ben Temime ve ark. (15)], %2.16-11.56 [Ollivier ve ark. (16)], 4.93-7.03 [Gökçebağ (19)]
SOO (%)	Genel 0.31-7.92 Yabancı 0.31-7.92 Yerli 4.36-7.41	%3.2-7.6 [Flor ve ark. (3)], %4.79-6.67 [Stefanoudaki ve ark. (9)], %3.42-6.87 [Aranda ve ark. (12)], 3.93-6.26 [Diaz ve ark. (13)], %3.3-3.6 [Tamendjari ve ark. (14)], %2.43-5.60 [Ollivier ve ark. (16)], 4.72-6.12 [Gökçebağ (19)].
LLL/ ECN42	Genel 0.18-0.61 Yabancı 0.22-0.61 Yerli 0.18-0.51	
PLO / OOO	Genel 0.07-0.44 Yabancı 0.07-0.44 Yerli 0.10-0.42	
PLL / LOL	Genel 0.17-0.50 Yabancı 0.17-0.50 Yerli 0.19-0.47	
ECN48/ECN 46	Genel 1.79-5.50 Yabancı 1.79-5.50 Yerli 2.33-4.36	
LOO / PLO	Genel 1.23-2.83 Yabancı 1.38-2.82 Yerli 1.23-2.83	1.11-3.44 [Flor ve ark. (3)]
OOO / POO	Genel 1.12-2.77 Yabancı 1.13-2.30 Yerli 1.12-2.77	0.80-2.92 [Flor ve ark. (3)]

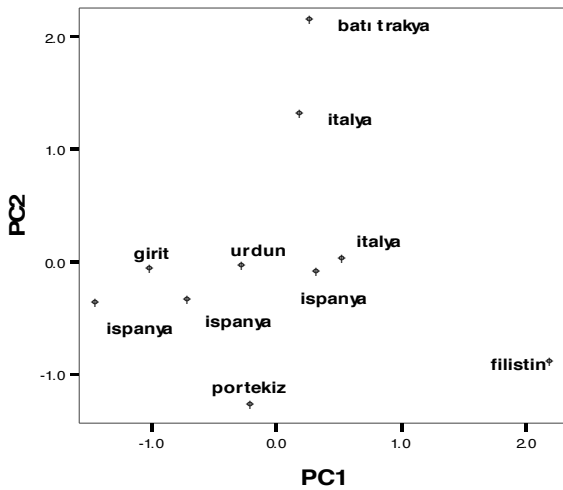
Yerli ve yabancı natürel zeytinyağı örneklerinin TAG bileşenlerine ilişkin bulunan değerler, genel sınırlar itibarıyla Çizelge 1'de verilen literatür sonuçlarıyla benzer ve uyumlu olduğu görülmüştür. Ancak bazı bileşenler arasında farklılıklar olduğu da gözlenmiştir. Araştırmada bulunan ECN 42 sonuçlarının İspanya (12) ve Türkiye (17) değerlerinden, LOO sonuçlarının da bazı literatür sonuçlarından (13-16, 19) ve POO sonuçlarının da Tunus (15), İspanya (12,13) yağlarındaki değerlerden yüksek olduğu görülmüştür. Trilinolein (LLL) bakımından örneklerin sadece 1 tanesi (Filistin) %0.90 ile AB'nin koymuş olduğu en çok %0.5 değerini aşmıştır. Bunun da nedeni bu yağa ikinci ekstraksiyon veya rafine zeytinyağı ilavesi olabilir. Ayrıca OOO (%) değerinin ABD'ye ithal yağlar (3) Girit adası yağları (9), İspanyol yağlarından düşük (11,12), Ege bölgesi yağlarıyla (19) genelde benzer ve uyumlu bulunmuş olup, Tunus yağlarının (14,15) OOO düzeylerinin genelde düşük olduğu görülmüştür. Örneklerin LLL sonuçlarının ise Hırvatistan yağları (10), Türkiye çeşitleri (18) değerleriyle benzer ve uyumlu olduğu, Ege Bölgesine ait ticari yağların LLL sonuçları (19) ise araştırma sonuçlarımızdan, genelde düşük bulunmuştur. TAG bileşenleri üzerine zeytin çeşidi (9), meyvenin olgunluk durumu, sulama ve iklim faktörleri (23) etkili olabilir. Araştırma örneklerinde yapılan korelasyon analizlerinde LLL-ECN48 =-0.715; LLL-OOO=-0.701; LLL-PLO=0.685; OOO-POO=-0.600; LOO-PLO=-0.670; ECN 42-ECN48 =-0.586; LOO/PLO-OOO= 0.866 arasında çok önemli ($P>0.01$) düzeyde ilişkiler belirlenmiştir.

Türkiye orijinli natürel zeytinyağlarının temel bileşen analiz (PCA) sonuçlarına göre 1. temel bileşen (PC1) varyansın %51.12'sini, 2. temel bileşen (PC2) ise varyansın %20.56'sını açıklamaktadır. Şekil 2'deki grafikte görüldüğü gibi temel bileşen analizi Güney Ege (hâkim çeşit Memecik olup İzmir'in güney ilçeleri, Aydın ve Muğla illerinde bulunmaktadır, ayrıca Aydın ilinde az da olsa İspanya orijinli Manzanilla çeşidi de mevcuttur), Kuzey Ege (hâkim çeşit Ayvalık ve İzmir'in kuzey ilçeleri ile Edremit Körfezini de kapsayan ve Ezine yöresine kadar uzanan sahil-iç kesim) ve Akhisar Manisa (hakim çeşitler Gemlik, Domat ve Uslu olup kısmen de Ayvalık) örneklerini sınıflamada etkin olup



Şekil 2. Türkiye'deki farklı coğrafi lokasyonlardan alınan 50 adet natürel zeytinyağı örneğinin içerdiği TAG bileşenlerine göre temel bileşenler (PCA) analizi. PC1 ve PC2 sırasıyla, birinci ve ikinci temel bileşenleri belirtmektedir.

diğer örnekler ise saçılma göstermektedirler (Şekil 1). Çizelge 2'den de görüldüğü gibi temel bileşen 1 (PC1) analiz edilen parametrelerden OOO, ECN48 ve ECN48/ECN46 ile negatif ama yüksek korelasyon oluştururken PLO, PLO/OOO parametreleri ile yüksek ve pozitif bir korelasyon oluşturmuştur. Buna göre Güney Ege bölgesi (Memecik çeşidi) örnekleri LOO/POO, OOO/POO ve OOO bileşenleri ile diğerlerinden ayrılmıştır. Kuzey Ege (Ayvalık çeşidi) örneklerini ayırt etmede ise LOO parametresi etkin rol oynamıştır. Akhisar-Manisa bölgesi (Gemlik çeşidi ağırlıklı) örnekleri ise ECN48 ve ECN48/ECN46 parametreleri ile karakterize olmuşlardır. Diğer örnekler az sayıda olduklarından, (Marmara, Akdeniz) net bir ayırım söz konusu olmamıştır. Şekil 2'den de görüleceği üzere 10 adet yurtdışı örneğinin temel bileşen (PCA) analizi sonucunda 2 adet temel bileşen elde edilmiş ve bu bileşenler sırasıyla varyansın %72.89 (PC1) ve %18.62 (PC2)'sini açıklamaktadır. Örnekler farklı ülkelerden geldiği için bunlar grafiğin farklı noktalarına dağılmışlardır. Şekil 3'de yabancı örneklerin ilk iki temel bileşenine ilişkin korelasyon matrisi verilmiştir. Buna göre örneklerin bütün TAG bileşenleri arasında yüksek korelasyonlar vardır. Ancak bu kısımdaki örnek sayılarının oldukça az ve çok farklı ülkelerden gelmesinden dolayı bir değerlendirme yapılmamıştır.



Şekil 3. Farklı ülkelere ait 10 adet natürel zeytinyağı örneğinin içerdiği TAG bileşenlerine göre temel bileşenler (PCA) analizi. PC1 ve PC2 sırasıyla, birinci ve ikinci temel bileşenleri belirtmektedir

	Component Matrix ^a	
	1	2
ECN42	.697	4.715E-02
ECN44	.789	.427
ECN46	.694	.586
ECN48	-.883	-.243
ECN50	.424	-.337
LLL	.845	4.831E-02
LOO	.181	.934
OOO	-.930	.244
POO	.403	-.807
PLO	.923	.207
SOO	.182	-.464
LLL/ECN42	.679	5.595E-02
PLO/OOO	.906	-3.039E-02
PLL/LOL	.663	-.339
ECN48/ECN46	-.805	-.503
LOO/PLO	-.770	.539
OOO/POO	-.720	.538

Extraction Method: Principal Component Analysis.
a. 2 components extracted.

Çizelge 2. Türkiye'deki farklı coğrafi lokasyonlara ait natürel zeytinyağı örneklerinde incelenen 17 adet TAG bileşeninde ilk 3 temel bileşenin analiz edilen parametrelerle korelasyon matrisi

Örneklerinin yakınlık derecesini belirlemek (squared euclidian distance ölçüsü) amacıyla yapılan kümeleme analizi (HCA, Ward yöntemi) ile, RDCC=3'ten çekilen düşey çizgi boyunca elde edilen gruplar incelendiğinde yerli çeşitlerden üretilen 50 adet natürel zeytinyağı örneğinin 5 gruba ayrıldığı görülmüştür (Şekil 4). İlgili dendogramdan da (Şekil 4) görüleceği üzere, ilk grup 12 örnekten oluşmakta olup, bunların 10 tanesi Güney Ege yöresine

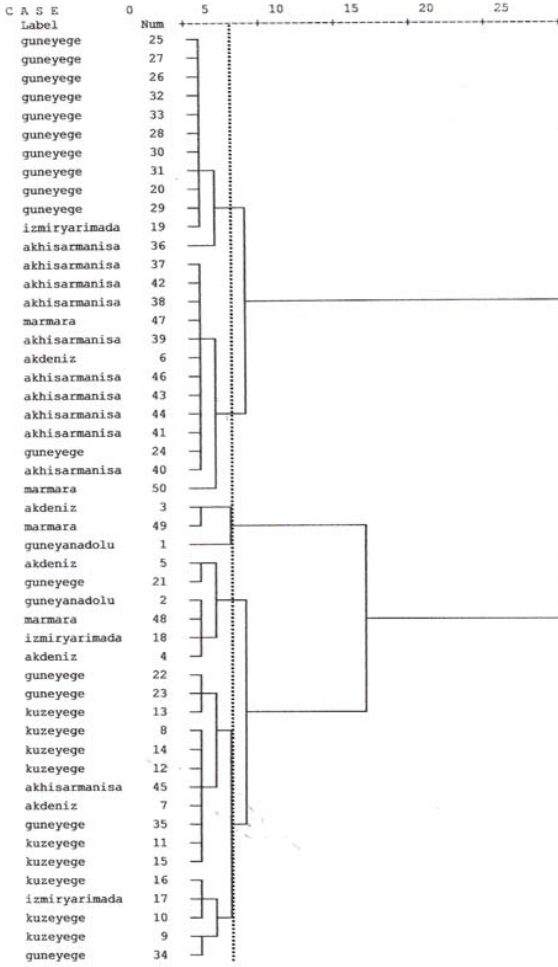
(hâkim çeşit: Memecik ve muhtemelen az da olsa Manzanilla; lokasyonlar: kısmen İzmir, Aydın ve Muğla illerinin tamamına) ait örneklerdir. Diğeri İzmir Yarımadası (hâkim çeşitler: Erkence, kısmen Ayvalık ve Gemlik) ve Akhisar–Manisa'dır. 2. grup 13 örnekten oluşmakta ve bunların 9 u Akhisar Manisa yöresi (hâkim çeşitler: çoğunlukla Gemlik, Domat, Uslu) diğerleri 2 Marmara, 1 Güney Ege 1'i de Akdeniz bölgesine ait örneklerdir. 3. grup Marmara (Gemlik), Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu olmak üzere 3 örnekten oluşmaktadır. 4. grup ise 6 örnekten oluşmakta olup; örneklerin dağılımı 1'er adet Güney Ege, Güneydoğu Anadolu, Marmara, İzmir Yarımadası ve 2 adet Akdeniz olmuştur. 5. grup 16 örnekten oluşmakta ve bunların 9 Kuzey Ege (hâkim çeşit: Ayvalık, lokasyonlar: Foça–İzmir ile Ezine–Çanakkale arasındaki hat), 4 Güney Ege (Memecik çeşidi veya muhtemel Ayvalık da olabilir), 1'er tanesi de Akhisar–Manisa (Ayvalık çeşidi muhtemel), Akdeniz (Ayvalık çeşidince zengin Mut vadisi–Mersin) örnekleridir.

Şekil 5'den de görüleceği üzere, RDCC=1,5'dan çekilen düşey çizgi yabancı natürel zeytinyağları da (n=10) kümeleme analizi (HCA) sonuçlarına göre 5 gruba ayrılmıştır. 1. grup 2 İspanya ve 1 Girit örneğinden, 2. grup İtalyan ve Batı Trakya, 3. grup da İspanya ve İtalya, 4. grup ise Ürdün ve Portekiz örneklerinde oluşmuş olup, Filistin örneği de tek başına 5. grup olmuştur (Şekil 5).

	Component Matrix ^a	
	1	2
ECN42	.926	.198
ECN44	.975	.136
ECN46	.977	.130
ECN48	-.973	-.144
ECN50	-.902	-.108
LLL	.926	.189
LOO	.780	.570
OOO	-.911	.365
POO	-.176	-.952
PLO	.984	-.112
SOO	-.945	5.694E-02
LLL/ECN42	.864	.374
PLO/OOO	.950	-.239
PLL/LOL	.691	-.492
ECN48/ECN46	-.911	-.199
LOO/PLO	-.644	.720
OOO/POO	-.554	.804

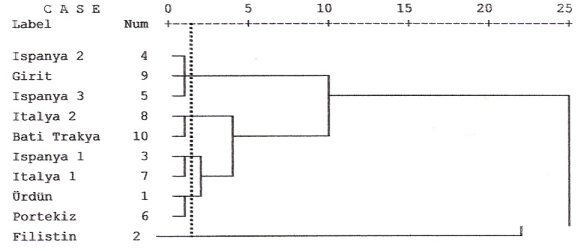
Extraction Method: Principal Component Analysis.
a. 2 components extracted.

Çizelge 3. Farklı ülkelere ait natürel zeytinyağı örneklerinde incelenen 17 adet TAG bileşeninde ilk iki temel bileşenin analiz edilen parametrelerle korelasyon matrisi



Şekil 4. Yerli natürel zeytinyağı örneklerinin trigliserit değerlerine göre HCA (Kümeleme Analizi) sonuçları

Türk ve yabancı natürel zeytinyağı örneklerinde TAG bileşenlerine dayalı olarak yapılan HPLC analizleri yağların analitik özelliklerinin genel olarak yasal limitlere ve literatür sonuçlarına uyduğunu göstermiştir. Natürel zeytinyağlarının coğrafi orijinlerini veya çeşitlerini tanımlamada TAG bileşenlerinin kemometrik çalışmalarda (ticari özellikteki örneklerde bile) sağlıklı sonuç verebileceğini göstermekle birlikte; natürel zeytin yağlarının çeşit ve bölgesel karakterizasyonu ile sınıflandırılmasında, farklı bileşenlerle (yağ asitleri, sterol, fenolik bileşenlerin ve klorofilin fraksiyonları, aromatik bileşenler) birlikte çeşidi/yöresi kesin belli ve çok sayıda yağ örneğinde birkaç (4-5) hasat yılını da içine alan çalışmaların yapılmasının sektöre çok daha faydalı sonuçlar sağlayacağı kuşkusuzdur.



Şekil 5. Yabancı natürel zeytinyağı örneklerinin trigliserit değerlerine göre HCA (Kümeleme Analizi) sonuçları

Teşekkür

Araştırmacılar analizlerdeki örnek sağlama, yardım ve desteğinden dolayı Mustafa Alhat ve Alper Alhat'a (Alhatoğlu Şirketi-Akhisar/Manisa) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

1. Dıraman H, Saygı H. 2006. Natürel Zeytinyağlarının Tanımlanmasında Kemometrik Teknikler: Dünyada ve Ülkemizdeki Durum.(Çağrılı Bildiri) Ulusal Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyumu ve Sergisi,15-17 Eylül, 2006 İzmir. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını Sempozyum Kitabı (Editörler: M. Gül, S. Umdü) İçinde Sayfa: 305-314.
2. EEC 1991. Characteristics of olive and olive pomace oils and their analytical methods. Regulation EEC/ 2568/ 91 and later modifications. Official Journal of the European Communities, L 248,1-82.
3. Flor RV, Hecking LT, Martin BD.1993. Development of high-performance liquid chromatography criteria for determination of grades of commercial olive oils. *Olivae*, 48, 37-42.
4. Boskou D. 1996. *Olive Oil Chemistry and Technology*. AOCS Press. Champaign, IL, USA. 161 p.
5. Kiritsakis AK, 1998. *Olive Oil: From the Tree to the Table*. Food & Nutrition Pres Inc Trumbull, Connecticut.
6. Aparacio R, Aparacio-Ruiz R. 2000. Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques. *J of Chromatography A*, 881, 93-104.
7. Ulberth F, Buchgraber M. 2000. Authenticity of fats and oils. *E. J. Lipid Sci. Tech.*, 102, 687-694.
8. Christopoulou E, Lazaraki M, Komaitis M, Kaselimis K. 2004. Effectiveness of determinations of fatty acids for the detection of adulteration of olive oils with vegetable oils. *Food Chemistry*, 84, 463-474.

9. Stefanoudaki E, Kotsifaki F, Koutsaftakis A. 1997. The potential of HPLC triglyceride for the classification of Cretan olive oils. *Food Chemistry*, 60, 425–432.
10. Giacometti J, Milin Č. 2001. Composition and qualitative characteristics of virgin olive oils produced in northern Adriatic region, Republic of Croatia. *Grasas y Aceites*, 52, 397–402
11. Jimenez Marquez A, Beltran Maza G. 2003. Aplicación de la diferencial de barrido (CDB) en la caracterización del aceite de oliva virgen. *Grasas y Aceites*, 54: 403–409.
12. Aranda F, Gomez–Alonso S, Rivera del Alamo R.M, Salvador MD, Fregapane G. 2004. Triglyceride, total and 2 n-position fatty acid composition of Cornicobra virgin olive oil: Comparison with other Spanish cultivars. *Food Chemistry*, 86, 485–492.
13. Diaz TG, Meras TD, Casas JS, Franco AM. 2005. Characterization of virgin olive oils according to its triglycerids and sterol composition by chemometric methods. *Food Control*, 16, 339–347.
14. Tamendjari A, Angerosa F, Bellal MM. 2004. Influence of *Bacterocera oleae* infestation on olive oil quality during ripening of Chemlal olives. *Italian Journal of Food Science*, 16, 341–354.
15. Ben Temime S, Taamalli W, Baccouri B , Abaza L, Douja D, Zarrouk M. 2006. Changes in olive oil quality of Chètoui variety according to origin of plantation. *J.of Lipids*, 13: 88–99.
16. Ollivier D, Artaud J, Pinatel C, Durbec JP, Guèrère M. 2006. Differentiation of French virgin olive oil RDO's by sensory characteristics, fatty acid and triacylglycerol compositions and chemometrics. *Food Chemistry*, 97, 382–393.
17. Ünal MK, Gültekin G. 1996. Triglyceride Composition of Turkish Virgin Olive Oils. In: *Advances in Oils and Fats, Antioxidants and Oilseed By-Products Volume II.* The Proceedings of The World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, Istanbul, October 6-10, 1996, Turkey." Eds, Köseoğlu SS, Rhee KC, Wilson RF. Pages: 201-204. AOCS Press. Champaign, IL, USA.
18. Gümüşkesen A, Yemişçioğlu F, Tibet Ü, Çakır M. 2003. Türkiye'deki Bazı Zeytin Çeşitlerinden Elde edilen Zeytinyağlarının Bölgesel Olarak Karakterizasyonu. Türkiye I. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu 2-3 Ekim 2003, Çiğli-İzmir. Sempozyum Bildiri Kitabı (Editörler: Tunalıoğlu R ve Karahocagil P) TEAE Yayın No:112. Sayfa:216-226.
19. <http://www.mgokcebag.com/dosyalar/Haydi%20Laboratuvar%20kuralım.zip>
20. Canözer Ö. 1991. *Standart Zeytin Çeşitleri Katalogu*. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı. TÜGEM. Mesleki Yayınlar Genel No: 334. Seri 16. Ankara.
21. ZAE, Ekonomi ve İstatistik Şubesi 2007 yılı Kayıtları. Bornova–İzmir.
22. SPSS 2001. Base 10.0 Applications Guide SPSS Inc. Chigago, USA.
23. Aparacio R, Luna G. 2002. Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 614–627.