

## KARANLIK ve AYDINLIKTA DEPOLANMIŞ AYVALIK ve MEMECİK ÇEŞİDİ NATÜREL ZEYTİNYAĞLARININ SPEKTROSKOPİK VERİLERE GÖRE KEMOMETRİK SINIFLANDIRILMASI

Betül Öztürk<sup>1</sup>, Harun Dıraman<sup>2\*</sup>, Durmuş Özdemir<sup>1</sup>

<sup>1</sup>İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir

<sup>2</sup>Zeytincilik Araştırma İstasyonu, Gıda Teknolojileri Bölümü, İzmir

Geliş tarihi / *Received*: 03.07.2013

Düzeltilerek Geliş tarihi / *Received in revised form*: 23.09.2013

Kabul tarihi / *Accepted*: 25.09.2013

### Özet

Bu çalışmada, Türkiye'nin zeytinyağı üretiminin % 65'ini oluşturan Ege bölgesinin hakim zeytin çeşidi olan Ayvalık ve Memecik yağ örneklerinin en yaygın spektroskopik yöntemler ile (FTNIR, FTIR-ATR, Excitation-Emission [EX-EM] ve Senkronize [SYN] Floresans Spektroskopisi) analiz edilerek sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen yağ örnekleri organik ve karışık çeşitlerden üretilen bir örnek dışında Kuzey Ege (Ayvalık çeşidi) (n=4) ve Güney Ege (Memecik çeşidi) (n=4) alt bölgelerinden alınmış toplam 9 adetten oluşmaktadır. Oda sıcaklığında PET şişeler içinde muhafaza edilen yağ örnekleri gün ışığına maruz bırakılan ve alüminyum folyo ile kaplanmış (karanlık) olarak iki gruba ayrılmıştır. Ayvalık ve Memecik çeşidi natürel zeytinyağlarının sınıflandırılması en yaygın kullanılan kemometrik yöntemler ile (Temel Bileşen Analizi, PCA ve Aşamalı Kümeleme Analizi, HCA) gerçekleştirilmiştir. Ayvalık ve Memecik çeşitleri spektroskopik yöntemlerin sonuçları temelinde çeşit, orijin bölgesi ve işlem uygulamalarına (ışığa maruz kalma veya karanlıkta tutma gibi) göre dikkate değer bir şekilde sınıflanmışlardır. Ayrıca, spektroskopik yöntemlerin natürel zeytinyağların sınıflandırılmasında ve muhtemel depolama koşulları ve taşıma konusunda ümitvar etkiler sergileyebileceği görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Ayvalık, Memecik, natürel zeytinyağı, FT-NIR, FTIR-ATR, EX-EM, SYN Floresans spektroskopisi, kemometri, sınıflandırma.

## THE CHEMOMETRIC CLASSIFICATION of AYVALIK AND MEMECİK VIRGIN OLIVE OILS EXPOSED to DAYLIGHT AND DARK BASED on THEIR SPECTROSCOPIC DATA

### Abstract

In this study, oil samples of Ayvalık and Memecik, domestic olive cultivars of Aegean region providing approximately 65 % of virgin olive oil production of Turkey, were analysed and classified by using common spectroscopic (FTNIR, FTIR-ATR, Excitation-Emission [EX-EM] Fluorescence Spectroscopy and Synchronous [SYN] Fluorescence Spectroscopy) methods. The analysed oil samples consisted of totally 9 samples – except 1 mixed organic oil sample – taken from North Aegean [Ayvalık olive cultivar] (n=4) and South Aegean [Memecik olive cultivar] (n=4) subzones. The samples were stored in PET glass at room temperature and they were divide into two groups including exposed to diffused day lighth and covered with aluminium folios [dark]. The classification of Ayvalık ve Memecik olive oil samples were carried out by the most used chemometric (Principal Component Analysis, PCA and Hierarchical Cluster Analysis, HCA) techniques. Ayvalık and Memecik oil samples were classified noticeable according to cultivars, origin district or processing applications (exposed to lighth or dark and store conditions) based on the results of spectroscopic methods. In additon, the spectroscopic methods could be exhibited promising effects for the correct classification – also, information on possible store conditions and adulterations – of virgin olive oil was seen.

**Keywords:** Ayvalık, Memecik, virgin olive oils, FT-NIR, FTIR-ATR, EX-EM and SYN Fluorescence spectroscopy, chemometry, classification.

\*Yazışmalardan sorumlu yazar / Corresponding author;

✉ harundraman1@hotmail.com,

☎ (+90) 232 462 7073 -303,

☎ (+90) 232 435 7042

## GİRİŞ

Zeytin, dünya üzerinde üzüm, badem ve incir ile birlikte kültüre alındığı bilinen en eski ağaçlardan biri olup, Akdeniz uygarlığının sembol bir ağacıdır (1). Natürel zeytinyağı zeytin ağacının (*Olea europea* L) meyvesinden doğrudan fiziksel yöntemler kullanılarak elde edilen işlenmiş bir üründür. Natürel zeytinyağı içerdiği yüksek düzeydeki tekli doymamış yağ asidi (oleik asit) ve taşıdığı eşsiz antioksidan maddelere (fenolik bileşikler, tokoferol ve karotenoidler) bağlı olarak; kalp hastalığı riskini azaltıcı (iyi huylu kolesterolü [HDL] yükselten ve kötü huylu kolesterolü [LDL] azaltan) ve bazı kanser türlerine de karşı koruyucu etkisinden dolayı, uluslararası tıp bilim otoritelerince fonksiyonel bir gıda olarak kabul görmektedir (2). Beslenme fizyolojisi ve insan sağlığına yaptığı bu olumlu katkılar açısından sağlıklı bir yağ kaynağı olarak taşıdığı önem ve sahip olduğu üstün duyuşsal nitelikleri, ona uluslararası ticarete de son derece artan bir talep ile ekonomik bakımdan büyük bir değer kazandırmaktadır.

Natürel zeytinyağlarındaki çeşit ve bölgesel karakterizasyon ve otantiklik konusundaki çalışmaların yaygınlık durumuna göre kromatografik (GC, GC/MS ve HPLC, LC/MS gibi yöntemlerle bazı kimyasal bileşenlere (Yağ asitleri [YA], Triacyl glycerol [TAG]; Sterol, Fenolik Fraksiyonlar ve Aromatik Bileşenler) dayalı çalışmalar) (3) ve spektroskopik çalışmalar (NIR, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR veya <sup>13</sup>C NMR ve P-NMR, Floresans ve Raman Spektroskopisi gibi yöntemler) (4-7) olarak iki ana grupta toplamak mümkündür. Natürel zeytinyağlarının karakterizasyon ve sınıflandırılmasında en yaygın kullanılan spektroskopik yöntemler: 1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi [FTIR-ATR], 2. Fourier dönüşümlü yakın infrared spektroskopisi [FT-NIR], 3. Uyarılma-Yayıma [EX-EM] Floresans Spektroskopisi ve 4. Senkronize [SYN] Floresans teknikleri olarak yazılabilir. Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun orta infrared bölgesi olup 4000 cm<sup>-1</sup> ile 400 cm<sup>-1</sup> arasındadır. Yakın kızılötesi (NIR) spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun 780-2500 nm (13000-4000 cm<sup>-1</sup>) dalga boyu aralığında elektromanyetik ışımının absorplanması ilkesine dayanmaktadır. Bu bölgede gözlenen absorpsiyonlar, 3000-1700 cm<sup>-1</sup> aralığındaki overton ve temel gerilme titreşim bantlarına aittir. Gözlenen bantlar genellikle CH, OH, NH gerilme bantlarıdır. Floresans spektroskopisi moleküler düzeyde bir

teknik olup, EX-EM (genellikle 300-400 nm uyarılma dalga boyu arasında) ve SYN Floresans (375-800 nm spektrumları aralığında) spektroskopisinde önceden belirlenmiş düzeylerdeki (5-10 nm lik gibi) artırımlarla bir çok (6-10 arasındaki) dalga boylarında spektrum olarak veriler elde edilmektedir. Kromatografik çalışmalarda örnek hazırlama, analizlerin uzun bir zaman gerektirmesi, cihazların (enerji, gaz ve solvent vs) işletme masraflarının yüksek olması ve en önemlisi de kalifiye eleman bulunması ve onların yetiştirilmesinin zaman alması gibi sebeplerden dolayı ilk bakışta bazı dezavantajlara sahiptir. Spektroskopik yöntemler ise hızlıdır, ucuzdur, diğer kromatografik yöntemlerle de büyük ölçüde (% 90-100) uyum içinde sonuç verirler, fazla düzeyde kalifiye elemana ihtiyacı göstermezler. Bundan dolayı günümüzde kromatografik tekniklere destekleyici bir yöntem olarak natürel zeytinyağlarının karakterizasyonunda ve taşıyıcıların belirlenmesinde spektroskopik teknikler (NIR, FTIR ve Senkronize Floresans vs) geliştirilmiştir (6-13). Spektroskopik ([FTIR-ATR] [FT-NIR], [EX-EM] ve [SYN] Floresans Spektroskopisi) yöntemler ile natürel zeytinyağlarının coğrafi sınıflandırılması ve muhtemel taşıyıcıların (pirina, rafine zeytinyağı ve çeşitli bitkisel tohum yağları gibi) belirlenmesi konusunda son yıllarda ülkemizde yapılan sınırlı sayıda (14-17) çalışma olmakla birlikte, yurt dışında ise yapılmış bir çok araştırma (5,8,9,18-29) bulunmaktadır. Ayrıca, spektroskopik tekniklerin gıda bilimi ve teknolojisinin birçok alanında (11) ve özellikle de yağ endüstrisinde kullanımı hakkında (13) yazılmış detaylı incelemeler de mevcuttur.

Ülkemizin zeytinyağı endüstrisi açısından önem taşıyan Memecik çeşidine Güney Ege Zeytinyağları, Ayvalık çeşidine de Körfez Edremit Zeytin Yağları ve Ayvalık Zeytinyağı adı altında, bunların yanında Nizip Yağlık çeşidinden üretilen zeytinyağına ve Gemlik Zeytini'ne de Türk Patent Enstitüsü nezdinde resmen PGI (Protected Geographical Indication [Korunan Coğrafi İşaret]) olarak coğrafi işaret alınmıştır (30,31,32,33,34). Bu çalışmada Türkiye'nin natürel zeytinyağı üretiminin yaklaşık % 65'ini sağlayan Ege bölgesinin hakim çeşitleri ve resmen PGI işaretine de sahip olan Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerine ait yağ örnekleri uygulamada en yaygın şekilde kullanılan NIR, FTIR-ATR, EX-EM ve SYN floresans spektroskopik yöntemleri ile analiz edilmiş olup, elde edilen veriler kemometrik (HCA) teknik ile sınıflandırılmıştır. Bu çalışma ile, özellikle ülke

zeytinciliğinde de ekonomik açıdan önem taşıyan (Ayvalık ve Memecik gibi) çeşitlerden üretilen natürel zeytinyağlarının sınıflandırılması konusunda; pratikte kullanılabilecek ön bilgilerin elde edilmesinin yanında ayrıca spektroskopik alandaki ülkemiz için sınırlı sayıdaki çalışmalara da bilimsel bir katkı vermek amaçlanmıştır.

## MATERYAL ve YÖNTEM

### Materyal

Bu çalışmada kontinü sistem ile üretilmiş Ayvalık ve Memecik çeşitlerinden üretilen natürel zeytinyağlarından oluşan örnek seti kullanılmıştır. Zeytinyağı örnekleri coğrafi olarak Kuzey (KE) [Ayvalık çeşidi] ve Güney Ege (GE) [Memecik] yağları olarak kodlanmıştır. PET (Polietilen tereftalat) şişe içine konulan yağ örnekleri folyo (F) ile sarılmış ve şeffaf (S) olarak oda sıcaklığında ( $20 \pm 2$  °C) iki ayrı şekilde saklanmıştır. Ayrıca, bu yağ (şeffaf ve folyo) örneklerine karışık çeşitlerden organik (ORG) olarak üretilen natürel zeytinyağı % 25 oranında ilave edilmiştir. Çizelge 1'de araştırmada kullanılan yağ örneklerine ait ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

Çizelge 1 Spektroskopik analizlerde kullanılan natürel zeytinyağı örneklerinin kodları ve nitelikleri

Table 1. The virgin olive oil samples used for spectroscopic analysis, their locations and codes.

| YAĞ ÖRNEKLERİ |      |  |
|---------------|------|--|
| No            | KOD  | Örnek  |
| 1             | KES  | Kuzey Ege (Ayvalık) Şeffaf<br>(6 ay gün ışığına maruz kalmış)  |
| 2             | KEF  | Kuzey Ege (Ayvalık) Folyo<br>(6 ay gün ışığına maruz kalmış)   |
| 3             | GES  | Güney Ege (Memecik) Şeffaf<br>(6 ay gün ışığına maruz kalmış)  |
| 4             | GEF  | Güney Ege (Memecik) Folyo<br>(6 ay gün ışığına maruz kalmış)   |
| 5             | KESO | Kuzey Ege (Ayvalık) Şeffaf + %25 Organik Yağ                   |
| 6             | KEFO | Kuzey Ege (Ayvalık) Folyo + %25 Organik Yağ                    |
| 7             | GESO | Güney Ege (Memecik) Şeffaf + %25 Organik Yağ                   |
| 8             | GEFO | Güney Ege (Memecik) Folyo + %25 Organik Yağ                    |
| 9             | ORG  | Organik Yağ (Memecik+Memeli+Gemlik+Domat)<br>Kemalpaşa – İzmir |

### Yöntem

Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden meydana gelen örnek setinde FT-NIR, FTIR-ATR, EX-EM ve SYN Floresans olmak üzere dört farklı spektroskopik yöntem ile analizler gerçekleştirilmiştir. FTIR ölçümleri ATR modunda uygulanmış olup diğer spektroskopik metotlarla

yapılan ölçümler ise 1 cm ışın yoluna sahip kuvarz küvet ile yapılmıştır. İnfrared spektroskopide transmittans yanında yansıma (reflection) da ölçülebilmektedir. Reflektans ölçümlerinde en çok azaltılmış toplam reflektans (attenuated total reflectance, ATR) kullanılmakta olup, reflektans ölçümlerinde infrared ışığı örnek içerisinden geçirilmeyip, yansıtılmaktadır. Azaltılmış toplam reflektans ölçümlerinde, aksesuarın kalbi yüksek refraktif indekse sahip geçirgen kristaldir. Bu çalışmadaki FTIR-ATR ölçümlerinde Çinko – Selenyum (Zn Se) kristali kullanılmıştır. Ölçüm aralıkları NIR (4000-9500  $\text{cm}^{-1}$ ), FTIR-ATR (600-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), SYN Floresans (250-750 nm) ve EX-EM Floresans (300 – 800 nm) olarak uygulanmıştır.

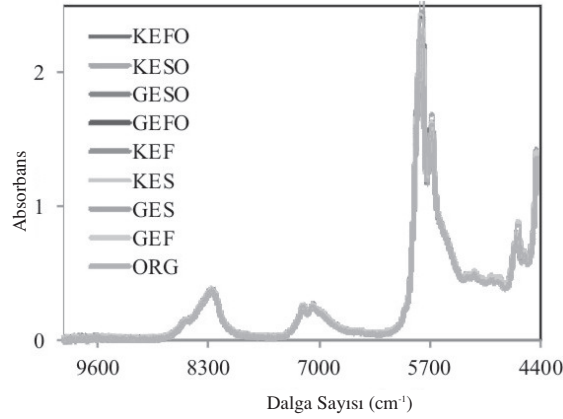
Yağ örneklerinin tümü için, orijin veya coğrafi lokasyonlarına göre kemometrik sınıflandırma Aşamalı Kümeleme (Hierarchical Cluster, HCA) analizi ile gerçekleştirilmiştir (9).

## BULGULAR ve TARTIŞMA

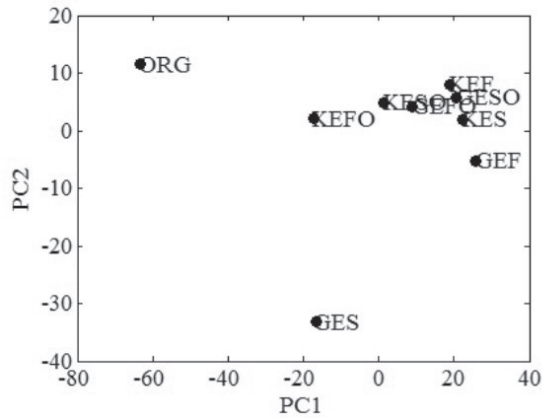
Araştırmada kullanılan Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden meydana gelen yağ örneği setinde dört farklı spektroskopik (FT-NIR, FTIR-ATR, EX-EM floresans ve SYN Floresans) yöntemleri ile analizler gerçekleştirilmiştir

Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden meydana gelen örnek setine uygulanan FT-NIR sonuçları Şekil 1'de ve kemometrik değerlendirmeler ise PCA (Şekil 2) ve HCA (Şekil 3) sırasıyla verilmiştir.

FT-NIR analizi sonuçlarına göre ilk iki temel (PC) bileşen toplam varyansın % 70'ini ve ilk 6 temel bileşen ise % 91'ini açıklamıştır. (Şekil 2). Şekil 2'de görüleceği üzere Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden meydana gelen örnek seti 4 gruba ayrılmış olup, 1 grup (Memecik+ORG şeffaf, Ayvalık şeffaf ve Memecik folyo), 2. Grup (1.Alt grup: Ayvalık+ORG folyo, Memecik+ORG Folyo ve 2. Alt grup: Ayvalık +ORG şeffaf ve Ayvalık folyo), 3. Grup Memecik şeffaf ve 4. Grup karışık çeşit (ORG, Kemalpaşa-İzmir) oluşmuştur. Şekil 2 ve 3'te görüleceği üzere NIR spektroskopisi sonuçlarına göre farklı işlemlere maruz bırakılan Ayvalık ve Memecik çeşidi yağ örneklerinin yöre/çeşitten çok uygulanan (şeffaf, folyo ve başka yağ ilavesi) işlem şekline göre sınıflandığını ifade etmek mümkündür.



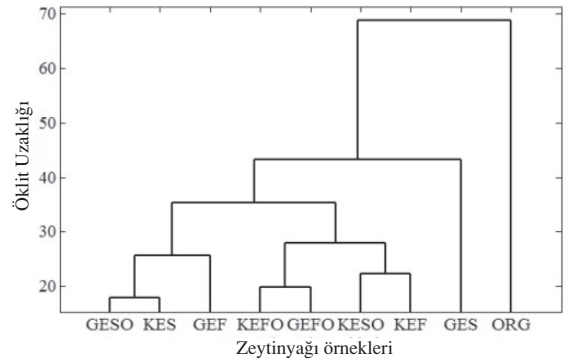
Şekil 1. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin FT-NIR spektroskopisine ait spektrumları  
Figure 1. The FT-NIR spectrums of virgin olive oil samples obtained from Ayvalık and Memecik olive cultivars grown in Aegean region



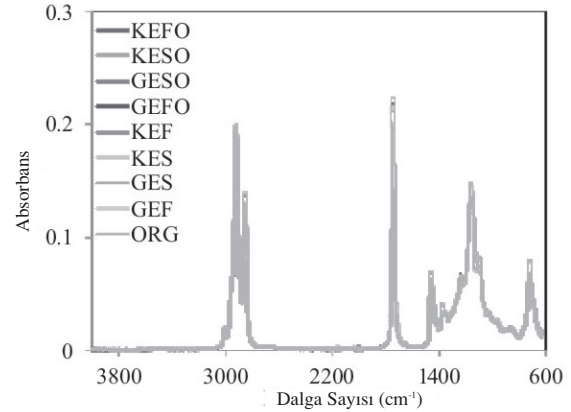
Şekil 2. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin FT-NIR spektroskopisine bağlı olarak Temel Bileşen Analizi Sonuçları (İlk 2 PC'ye göre çizildi)  
Figure 2. The PCA results of virgin olive oil samples obtained from Ayvalık and Memecik olive cultivars grown in Aegean region based on FT-NIR spectroscopic data [The first 2 PCA]

Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden meydana gelen örnek setine uygulanan FTIR-ATR sonuçları Şekil 4'da ve kemometrik değerlendirmeler ise PCA (Şekil 5) ve HCA (Şekil 6) sırasıyla verilmiştir.

FTIR-ATR analizi sonuçlarına göre ilk iki temel (PC) bileşen toplam varyansın % 60'ını ve ilk 6 temel bileşen ise % 90'ını açıklamıştır. (Şekil 5). Şekil 5'te görüleceği üzere FTIR-ATR sonuçlarına göre Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden meydana gelen örnek seti de bir önceki gibi 4 gruba ayrılmıştır. 1 grup (Memecik folyo, Ayvalık folyo ve Ayvalık+ORG folyo, Ayvalık şeffaf), 2. Grup (Memecik şeffaf, Memecik



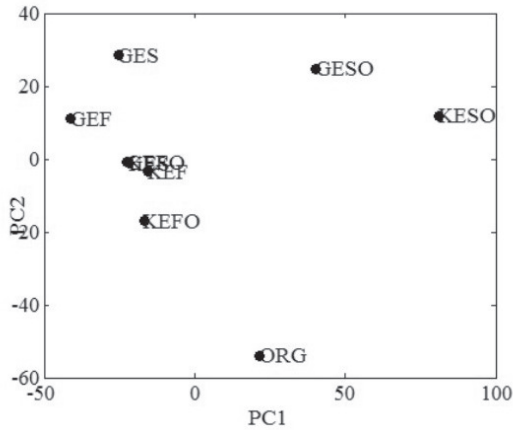
Şekil 3. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin FT-NIR spektroskopisine bağlı olarak yapılan HCA sonuçlarına ilişkin dendrogram (Ward Metodu ile) (İlk 6 PC'ye göre çizildi)  
Figure 3. The HCA dendrogram related to virgin olive oil samples obtained from Ayvalık and Memecik olive cultivars grown in Aegean region based on NIR spectroscopic data [The first 6 PCA] (right) (Ward method)



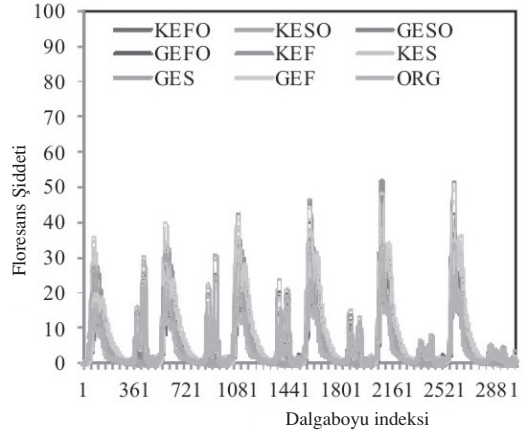
Şekil 4. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin FTIR-ATR spektroskopisine ait spektrumları  
Figure 4. The FTIR-ATR spectrums of virgin olive oil samples obtained from Ayvalık and Memecik olive cultivars grown in Aegean region

folyo), 3. Grup (Ayvalık+ORG şeffaf, Memecik +ORG şeffaf) ve 4. Grup karışık çeşit (ORG, Kemalpaşa-İzmir) oluşmuştur. Şekil 5 ve 6'da görüleceği üzere FTIR-ATR spektroskopisi sonuçlarına göre farklı işlemlere maruz bırakılan Ayvalık ve Memecik çeşidi yağ örneklerinin yöre/çeşit ve uygulanan (şeffaf, folyo ve farklı yağ ilavesi gibi) işlem şekline göre birlikte sınıflanmıştır.

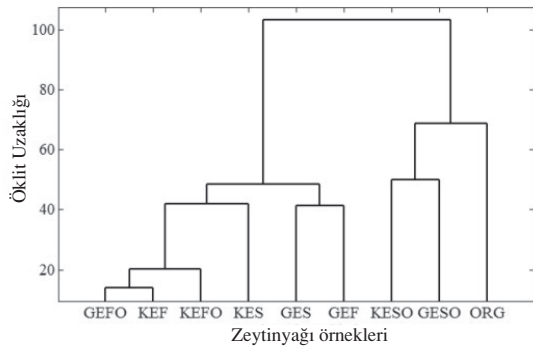
Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden oluşan örnek setine uygulanan Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisi sonuçları Şekil 7'de ve bu örneklerle ait kemometrik değerlendirmeler ise PCA (Şekil 8) ve HCA (Şekil 9) sırasıyla verilmiştir.



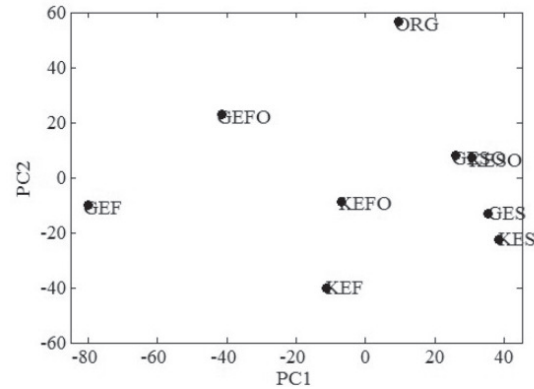
Şekil 5. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin FTIR-ATR spektroskopisi sonuçlarına bağlı olarak Temel Bileşen Analizi Sonuçları (İlk 2 PC'ye göre çizildi)  
Figure 5. The PCA results of virgin olive oil samples obtained from Ayvalık and Memecik olive cultivars grown in Aegean region based on FTIR-ATR spectroscopic data [The first 2 PCA]



Şekil 7. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin ard arda eklenmiş 6 adet farklı Delta Lamda dalga boyunda alınmış Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisine ait spektrumları  
Figure 7. The SYN fluorescence spectrums on 6 sequential delta lambda waves of virgin olive oil samples obtained from Ayvalık and Memecik olive cultivars grown in Aegean region



Şekil 6. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin FTIR-ATR spektroskopisi sonuçlarına bağlı olarak yapılan HCA sonuçlarına ilişkin dendrogram (Ward Metodu ile) (İlk 6 PC'ye göre çizildi)  
Figure 6. The HCA dendrogram related to virgin olive oil samples obtained from Ayvalık and Memecik olive cultivars grown in Aegean region based on FTIR-ATR spectroscopic data [The first 6 PCA] (right) (Ward method)

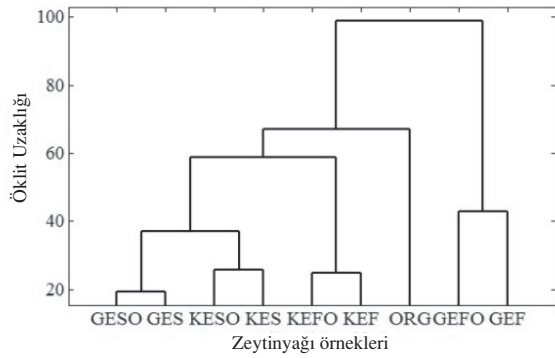


Şekil 8. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisi sonuçlarına bağlı olarak Temel Bileşen Analizi Sonuçları (İlk 2 PC'ye göre çizildi)  
Figure 8. The PCA results of virgin olive oil samples obtained from Ayvalık and Memecik olive cultivars grown in Aegean region based on SYN fluorescence spectroscopic data [The first 2 PCA]

Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisi analizi sonuçlarına göre ilk iki temel (PC) bileşen toplam varyansın % 80'ini ve ilk 5 temel bileşen ise % 93'ünü açıklamıştır. (Şekil 7). Şekil 8'de görüleceği üzere Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisi sonuçlarına göre Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden meydana gelen örnek seti de diğer öncelikler gibi 4 gruba ayrılmıştır. 1 grup (1. Alt grup: Memecik+ORG şeffaf, Memecik şeffaf; 2. Alt grup: Ayvalık+ORG Şeffaf, Ayvalık Şeffaf), 2. Grup: (Ayvalık+ORG folyo ve Ayvalık folyo), 3. Grup: ORG (Karışık çeşit) ve 4. Grup (Memecik+ORG folyo, Memecik folyo) meydana

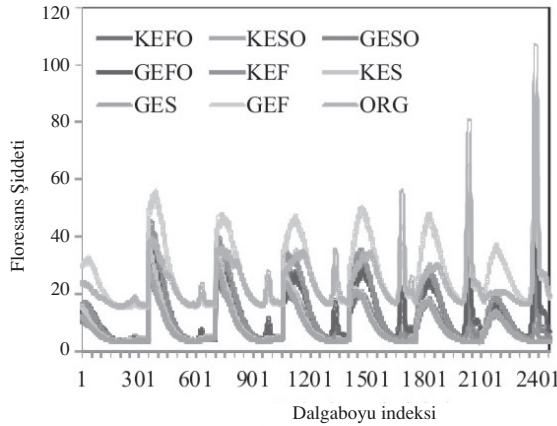
gelmiştir. Şekil 8 ve 9'da görüleceği üzere Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisi sonuçlarına göre, Ayvalık ve Memecik çeşidi yağ örnekleri daha çok yöre/çeşit ağırlıklı olmak üzere diğer uygulanan (şeffaf, folyo ve farklı yağ ilavesi gibi) işlem şekline göre de birlikte sınıflandığını ifade etmek mümkündür.

Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden oluşan örnek setine uygulanan Emilme-Yayıma (EX-EM) Floresans spektroskopisi sonuçları Şekil 10'da ve bu örneklerle ait kemometrik değerlendirmeler ise PCA (Şekil 11) ve HCA (Şekil 12) sırasıyla gösterilmiştir.



Şekil 9. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisi sonuçlarına bağlı olarak yapılan HCA sonuçlarına ilişkin dendrogram (Ward Metodu ile) (İlk 5 PC'ye göre çizildi)

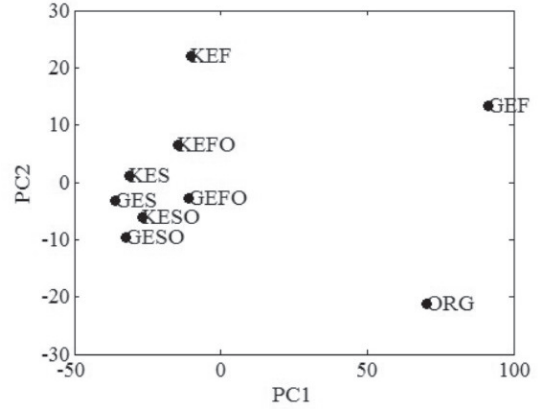
Figure 9. The HCA dendrogram related to virgin olive oil samples obtained from Ayvalik and Memecik olive cultivars grown in Aegean region based on SYN fluorescence spectroscopic data [The first 5 PCA] (Ward method) (left)



Şekil 10. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin ard arda eklenmiş 7 adet farklı extation dalga boyunda alınmış EX-EM Floresans spektroskopisine ait spektrumları

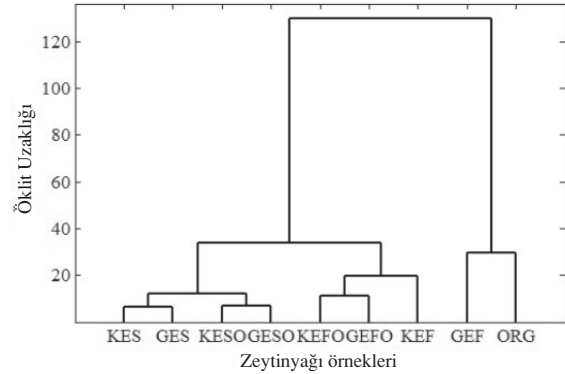
Figure 10. The EX-EM fluorescence spectrums on 7 sequential extation waves of virgin olive oil samples obtained from Ayvalik and Memecik olive cultivars grown in Aegean region

Emilme-Yayımla (EX-EM) Floresans spektroskopisi analizi sonuçlarına göre ilk iki temel (PC) bileşen toplam varyansın % 97'ini açıklamıştır. (Şekil 10). Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisi sonuçlarına göre (Şekil 11) Ayvalık (Kuzey Ege) ve Memecik (Güney Ege) çeşitlerinden meydana gelen örnek seti 3 gruba ayrılmıştır. 1 grup (1. Alt grup: Ayvalık Şeffaf, Memecik şeffaf ve Ayvalık +ORG Şeffaf, Memecik+ORG şeffaf), 2. Grup: Ayvalık+ORG folyo, Memecik+ORG folyo ve Ayvalık folyo) ve 3. Grup: Memecik folyo ve ORG (Karışık çeşit) meydana gelmiştir. Şekil 11



Şekil 11. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin EX-EM Floresans spektroskopisi sonuçlarına bağlı olarak Temel Bileşen Analizi Sonuçları (İlk 2 PC'ye göre çizildi)

Figure 11. The PCA results of virgin olive oil samples obtained from Ayvalik and Memecik olive cultivars grown in Aegean region based on EX-EM fluorescence spectroscopic data [The first 2 PCA]



Şekil 12. Ege Bölgesinde yetiştirilen Ayvalık ve Memecik zeytin çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerinin EX-EM Floresans spektroskopisi sonuçlarına bağlı olarak yapılan HCA sonuçlarına ilişkin dendrogram (Ward Metodu ile) (İlk 2 PC'ye göre çizildi)

Figure 12. The HCA dendrogram related to virgin olive oil samples obtained from Ayvalik and Memecik olive cultivars grown in Aegean region based on EX-EM fluorescence spectroscopic data [The first 6 PCA] (right) (Ward method)

ve 12'de görüleceği üzere emilme-yayımla (EX-EM) Floresans spektroskopisi sonuçlarına göre, Ayvalık ve Memecik çeşidi yağ örnekleri genel olarak yöre/çeşit ve işlem ağırlıklı olmak üzere birlikte sınıflanmıştır.

Bu araştırmada kullanılan Ayvalık ve Memecik çeşidinden üretilen natürel zeytinyağı örneklerine ait FTIR-ATR ve FTIR-NIR spektrumları, bu konuda çalışma yapan Gürdeniz ve Özen (15,17) Mid-IR ve Gürdeniz ve ark. (14,16) FTIR spektrumları ile benzer bulunmuştur. Ayrıca, Yang ve ark (8) FTIR NIR, Allam ve Hamed (23), Obeidat ve ark.,

(27) ve De Luca ve ark., (29) FTIR, Galtier ve ark (5), Downey ve ark. (18), NIR ve Sinelli ve ark. (27,28) NIR, Mid-IR, Dupoy ve ark (19) Senkronize (SYN) Floresans ve Guimet ve ark. (21,22) farklı dalga boylarına ilişkin EX-EM floresans spektrumları ile de benzer veriler elde edilmiştir. Allam ve Hamed (23) zeytinyağı için FTIR spektroskopisinde fingerprint (parmak izi) bölgesini 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  arasında vermektedir. Yang ve ark (8) ise, 1100-2500 nm'de yemeklik yağların major yağ asitleri palmitik, oleik ve linoleik asitlerin belirlenebileceğini vurgulamışlardır. Sinelli ve ark (28), oleik asidin 1725 nm ( $5797 \text{ cm}^{-1}$ ) ve doymuş-doymamış trigliseritlerin 1725 nm ve 1760 nm'de ( $5797\text{-}5681\text{cm}^{-1}$ ) absorbe edildiğini bildirmektedir. Ayvalık ve Memecik çeşidi yağlarda EX-EM Floresans spektroskopisi ile belirlenen benzer spektrumlar, Guimet ve ark (21,22) ve Sikorska ve ark (25) tarafından kaydedilmiştir. Guimet ve ark. (21,22) farklı dalga boylarına ilişkin EX-EM spektrumlarını konjüge peroksitler için 445-475 nm, vit E 525 nm ve klorofiller için 681 nm olarak vermektedir. Sikorska ve ark (25) SYN ve EX-EM Floresans spektroskopisi ile natürel zeytinyağındaki renk maddeleri (klorofil, karotenoid) ve fenolik bileşenlere dayalı olarak tazelik, depolama koşulları ve oksidatif (ısı-ışık kaynaklı) bozulmalar konusunda güvenilir bilgiler sağlanabileceğini ifade etmişlerdir.

Memecik (Güney Ege) ve Organik (Karışık çeşit, Kemalpaşa-İzmir) örneklerine ait Senkronize (SYN) Floresans spektroskopisi (Şekil 7) ve Emilme-Yayıma (EX-EM) Floresans spektroskopisi (Şekil 10) spektrumları diğer örneklerden farklı olmuştur. Bu durumu Sikorska ve ark (25) SYN ve EX-EM Floresans spektroskopisi ilişkin tespitleri ile açıklamak mümkündür. Bu çalışmada sınırlı sayıda örnek kullanılmasına rağmen, bu durum ilgili spektroskopik yöntemlerin, farklı zeytin çeşitlerinden oluşan yağlarının genel olarak sınıflandırılmasında veya ayrımında, muhtemel taşıyıcıların belirlenmesinde ümitvar etkilerin olabileceğini göstermektedir. Spektroskopik yöntemlerin çok kısa bir sürede örnek hazırlamaksızın ekonomik olarak güvenilir sonuç almada büyük fayda sağlayacağı ve bu yöntemlerin üretim hatlarına in line veya on line olarak konulması ile kalite kontrolünün sürekli izlenmesi açısından bir çok yarar ve kolaylıklar sağlayacağı da göz önüne alınmalıdır. Spektroskopik yöntemlerin, sadece kurulum ve standardizasyon maliyeti dışında tüm (üretim, alım-satım ve depolama

gibi) süreçlerde yeterli doğruluk ve kesinlikteki verileri çok hızlı ve uzun süreli olarak sağlama avantajına sahip olması hususu da; natürel zeytinyağı sektöründeki kalite kontrol işlemlerinde dikkate değer bir özellik olarak düşünülmelidir (4,6,7,10,11,13). Natürel zeytinyağlarının çeşit/bölgesel karakterizasyonu ve sınıflandırılması konusunda yapılacak çalışmalar ilgili yöntemlerin adına doğru uygulanabilirliği ve izlenilebilirliği açısından; çok sayıda örneği ve farklı spektroskopik teknikleri de kapsamalıdır.

## KAYNAKLAR

1. Zohary D, Hopf M. 1993. Domestication of Plants in the Old World: the Origin and Spread of Cultivated Plants in West Asia, Europe, and the Nile Valley, 2nd edition. Clarendon Press, Oxford, UK.
2. Harwood JL, Yaqoob P. 2002. Nutritional and health aspects of olive oil. *Eur J Lipid Sci Technol*, 104: 685-697.
3. Aparacio R, Luna G. 2002. Characterisation of monovarietal virgin olive oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, 104: 614-627.
4. Baeten V, Dardenne P. 2002. Spectroscopy: Developments in instrumentation and analysis. *Grasas Aceites*, 53: 45-63.
5. Galtier O, Dupuy N, Le Drèau Y, Ollivier D, Pinatel C, Kister J, Artaud J. 2007. Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra. *Anal Chim Acta*, 595: 136-144.
6. Alonso-Salces RM, Holland MV, Guillou C, Héberger K. 2011. Quality Assessment of Olive Oil by  $^1\text{H-NMR}$  Fingerprinting. In: Olive Oil-Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions. Boskou, D. Ed, pages:185-210. Published by InTech Open Access Publisher, Rijeka, Croatia. <http://www.intechopen.com/books/show/title/olive-oil-constituents-quality-health-properties-and-bioconversions>
7. Delgado I, Barros A, Nunes A. 2011. Quality Evaluation of Olives, Olive Pomace and Olive Oil by Infrared Spectroscopy In: Olive Oil – Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions. Boskou, D. Ed, pages:185-210. Published by InTech Open Access Publisher, Rijeka, Croatia. <http://www.intechopen.com/books/show/title/olive-oil-constituents-quality-health-properties-and-bioconversions>
8. Yang H, Irudayaraj J, Paradkar MM. 2005. Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. *Food Chem*, 93, 25-32.

9. Özdemir D, Öztürk B. 2007. Near infrared spectroscopic determination of olive oil adulteration with sunflower and corn oil. *J Food Drug Anal*, 15: 40-47.
10. Sikorska E, Khmelinskii I, Sikorski M., 2011. Analysis of Olive Oils by Fluorescence Spectroscopy: Methods and Applications. In: Olive Oil-Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions. Boskou, D. Ed, pages: 63-88. Published by InTech Open Access Publisher, Rijeka, Croatia. <http://www.intechopen.com/books/show/title/olive-oil-constituents-quality-health-properties-and-bioconversions>
11. Karoui R, Blecker C.2011. Fluorescence spectroscopy measurement for quality assessment of food systems-a Review. *Food Bioprocess Technol*, 4:364-386
12. Zandomenighi M, Carbonero L, Caffarata C.2005. Fluorescence of vegetable oils: Olive oils. *J Agric Food Chem*, 53: 759-766
13. Yılmaz E, Ögütçü M. 2012. Yakın Kızılötesi Spektroskopisinin (NIR) Tekniğinin Yemeklik Yağ Sektöründeki Kullanımları. *Dünya GIDA Temmuz 2012*, 07: 34-39.
14. Gürdeniz G, Özen B, Tokatlı F. 2008. Classification of Turkish olive oils with respect to cultivar, geographic origin and harvest year, using fatty acid profile and mid-IR spectroscopy. *Eur Food Res Technol*, 227: 1275-1281.
15. Gürdeniz G, Tokatlı F, Özen B. 2007. Differentiation of mixtures of monovarietal olive oils by mid – infrared spectroscopy and chemometrics. *Eur J Lipid Sci Technol*, 109, 1194-1202.
16. Gürdeniz G, Tokatlı F, Özen B. 2008. Zeytinyağında Tağşis Tespiti için Fourier-Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektroskopi Kullanımı. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum. Kongre Kitabı İçinde sayfa: 33-36. Erzurum.
17. Gürdeniz G, Özen B. 2009. Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data. *Food Chem*, 116: 519-525
18. Downey G, McIntyre P, Davie AN. 2003. Geographic classification of extra virgin olive oils from the eastern Mediterranean by chemometric analysis of visible and near-infrared spectroscopic data. *Appl Spec*, 57(2): 158-163.
19. Dupoy N, Le Dreau Y, Ollivier D, Artaud J, Pinatel C, Kister J. 2005.Origin of French virgin olive oil registered designation of origins predicted by chemometric analysis of synchronous excitation-emission fluorescence spectra. *J. Agric Food Chem*, 53: 9361-9368
20. Sikorska E, Górecki T, Khmelinskii IV, Sikorski M, Kozio\_ J. 2005. Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Food Chem*, 89: 217–225
21. Guimet F, Boqué R, Ferré J. 2005 a. Study of oils from the protected denomination of origin "Siurana" using excitation-emission fluorescence spectroscopy and three-way methods of analysis. *Grasas Aceites*, 56 (4): 292-297.
22. Guimet F, Ferre J, Boque R, 2005 b. Rapid detection of olive-pomace oil adulteration in extra virgin olive oils from the protected denomination of origin "Siurana" using excitation-emission fluorescence spectroscopy and three-way methods of analysis. *Anal Chim Acta*, 544: 143-152.
23. Allam MA, Hamed S.F. 2007. Application of FTIR spectroscopy in assesment of olive oil adulteration. *J App Sci Res*, 3 (2): 102-108.
24. Sinelli N, Casiraghi E, Tura D, Downey G. 2008. Characterization and classification of Italian virgin olive oils by near –and mid- infrared spectroscopy. *J Near Infrared Spec*, 16: 335-342.
25. Sikorska E, Khmelinskii IV, Sikorski M, Caponio F, Bilancia MT, Pasqualone A, Gomes T..2008. Fluorescence spectroscopy in monitoring of extra virgin olive oil during storage. *Int J Food Sci Technol*, 43: 52-61
26. Dankowska A, Ma\_ecka M. 2009. Application of synchronous fluorescence spectroscopy for determination of extra virgin olive oil adulteration. *Eur J Lipid Sci Technol*, 111: 1233-1239
27. Obeidat SM, Khanfar MS, Obeidat WM. 2009. Classification of edible oils and uncovering adulteration of virgin olive oil using FTIR with the aid of chemometrics. *Australian J Basic App Sci*, 3(3): 2048-2053.
28. Sinelli N, Casale M, Di Egidio V, Oliveri P, Bassi D, Tura D, Casiraghi E. 2010. Varietal discrimination of extra virgin olive oils by near and mid infrared spectroscopy. *Food Res Int*, 43: 2126-2131.
29. De Luca M, Terouzi W, Ioele G, Kzaiber F, Oussama A, Oliverio F, Tauler R, Ragno G. 2011. Derivative FTIR spectroscopy for cluster analysis and classification of morocco olive oils. *Food Chem*, 124: 1113–1118.
30. <http://www.turkpatent.gov.tr/dosyalar/cografitescil/88.pdf> (Ayvalık Yağları) Erişim: 13/08/2013
31. <http://www.turkpatent.gov.tr/dosyalar/cografitescil/87.pdf> (Körfez Edremit Yağları) Erişim: 13/08/2013
32. <http://www.turkpatent.gov.tr/dosyalar/cografitescil/79.pdf> (Güney Ege Zeytinyağları) Erişim: 13/08/2013
33. <http://www.turkpatent.gov.tr/dosyalar/cografitescil/158.pdf> (Nizip Zeytinyağı) Erişim: 13/08/2013
34. <http://www.turkpatent.gov.tr/dosyalar/cografitescil/76.pdf> (Gemlik Zeytini) Erişim: 13/08/2013