

## **Zeytinyağında Tağışış Tespiti İçin Fourier-Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektroskopi Kullanımı**

Gözde Gürdeniz, Figen Tokatlı, Banu Özen\*

\*İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Gıda Mühendisliği Urla, İzmir

### **Özet**

Zeytinyağı gibi ekonomik değeri yüksek yağlar sıklıkla daha düşük değerli yağlarla karıştırılmaktadır. Bu karışımlar etiket üzerinde bildirilmediği takdirde sadece tüketicileri ekonomik yönden zarara uğratmakla kalmayıp sağlık yönünden de tehlikeli sonuçlar doğurabilmektedir. Kızıl ötesi spektroskopi gibi örnek hazırlama işlemi gerektirmeyen hızlı teknikler tağışışın tesbitinde oldukça yararlı olabilirler. Bu çalışma ile zeytinyağının, ayçiçek-mısır yağları karışımı, pamuk ve kolza yağları ile tağışışının FTIR verilerinin kemometrik yöntemlerle değerlendirilmesi sonucu tesbiti hedeflenmektedir. Saf zeytinyağı ve mısır ile ayçiçek yağı karışımı, pamuk ve kolza ile tağışış edilmiş zeytinyağların kızıl ötesi spektrası, ZnSe-ATR aksesuarına ve DTGS detektörüne sahip bir FTIR spektrometre ile elde edilmiştir. Zeytinyağı, diğer yağlar ile % 2-20 oranında karıştırılmıştır. Ayırtaç analizi saf yağların tağışış edilmiş yağlardan ayrılmasında kullanılmıştır. Yağların tağışış oranının tesbitinde ise kısmi en küçük kareler analizinden yararlanılmıştır. Ayırtaç analizi zeytinyağının kolza ve pamuk yağı ile tağışışını %5 oranında tesbit edebilmektedir. Zeytin yağının ayçiçek-mısır yağları karışımı ile tağışışında tesbit etme limiti yine %5 seviyesindedir. Tağışış oranının belirlenmesi için kısmi en küçük kareler analizi kullanılarak oluşturulan standart eğrilerin korelasyon katsayısı  $\geq 0.9$ . Sonuç olarak, FTIR analizi çok değışkenli istatistiksel yöntemlerle bağlantılı olarak kullanıldığında zeytinyağının tağışışını tesbit etmek için etkili ve hızlı bir yöntemdir.

**Anahtar kelimeler:** zeytinyağı, tağışış, kızıl ötesi spektroskopi

### **Giriş**

Zeytinyağının son zamanlardaki popülaritesi duysal özellikleriyle ve sağlık açısından faydalarıyla ilişkilendirilebilir. Oleik asitin ana bileşenini oluşturduğu iyi dengelenmiş yağ asitleri kompozisyonu ile vitamin ve doğal antioksidanlar gibi iz miktardaki biyomoleküller zeytinyağının faydalarıyla bağdaştırılmaktadır. Zeytinyağının sağlık açısından öneminin ortaya konması ile birlikte bu ürüne olan talep de artmıştır. Ürüne olan talepten ve üretim maliyetinin de yüksekliğinden dolayı zeytinyağı diğer yemeklik yağlara göre ekonomik değeri daha yüksek bir yağdır. Bu nedenle de zeytinyağında tağışış çok sık rastlanan önemli bir problemdir.

Zeytinyağının tağışışının tespitinde çeşitli kromatografik yöntemler, NMR ve floresans spektrometre kullanılmıştır (1-3). Orta bölge kızıl ötesi spektroskopi tekniğinde ön örnek hazırlama işlemlerine gerek duyulmadan hızlı bir şekilde sonuç alabilme olasılığından dolayı tağışışın belirlenmesinde bu yöntem avantajlı olabilir. Spektroskopik analizlerin sonucunda yüksek sayıda veri elde edilir. Bu verilerden gerekli olan bilgiye ulaşabilmek için kemometrik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Çeşitli yağlarda tağışışın belirlenmesinde orta bölge kızıl ötesi spektroskopi verilerinin kemometrik yöntemlerle işlenmesinin sonucunda genel olarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir (4-6).

Bu çalışmanın amacı zeytinyağının pamuk, kolza ve ayçiçek-mısır yağı karışımı ile tağışışını orta bölge kızıl ötesi spektra verileri ve kemometrik teknikler kullanarak nicelik ve nitelik yönünden tespit etmektir.

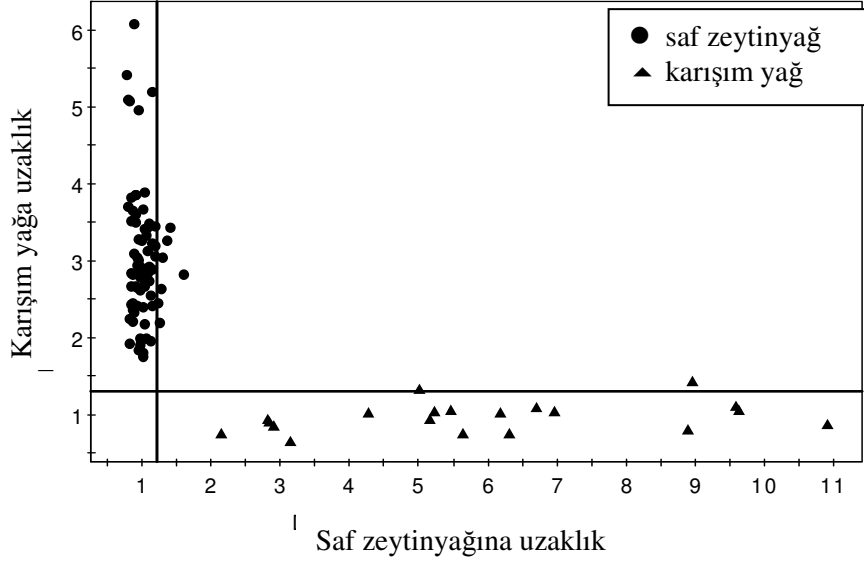
### **Materyal ve Yöntem**

Kuzey ve Güney Ege'ye ait zeytinyağı örnekleri Tariş A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Ayçiçek ve mısır yağlarının değişik oranlarda karışımları hazırlanmış ve bu karışımlar %2-20 (v/v) oranında Kuzey Ege bölgesi yağlarına eklenmiştir. Kolza ve pamuk yağları da ayrı ayrı yine aynı oranlarda zeytinyağı ile karıştırılmıştır. Bütün yağların kızıl ötesi spektrumları 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ZnSe-ATR aksesuarına ve DTGS detektörüne sahip Fourier-dönüşümlü kızıl ötesi spektrometre (Perkin Elmer Spectrum 100) ile toplanmıştır.

Veriler çok değişkenli istatistiksel analiz teknikleri ile SIMCA (Umetrics, İsveç) yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir. Saf ve tağışış edilmiş yağların sınıflandırılmasında ayırtaç analizi, tağışış yüzdelelerini belirlemede ise en küçük kareler analizi kullanılmıştır. Sıkıştırma yöntemi olarak 10 dereceli Daubechies dalgacık dönüşümünden yararlanılmıştır.

### **Bulgular ve Tartışma**

Tağışış edilmiş yağların saf zeytinyağlarından ayrılmasında ayırtaç analizi kullanılmıştır. Kızıl ötesi spektrasının 3620-2520 ve 1875.5-675  $\text{cm}^{-1}$  bölgeleri veri analizinde kullanılmıştır. Saf zeytinyağları hem Kuzey hem de Güney Ege bölgesinden yağları kapsamaktadır. Üç tip karışım için de ayırtaç analizi skor grafiklerine göre %2 seviyesinde iyi ayırım sağlanamamıştır. Bundan dolayı Cooman grafikleri %5-20 karışım seviyelerini kapsayan yağlarla elde edilmiştir. Ayırtaç analizi her sınıf için ayrı ayrı uygulanır ve bu modeller birbirine karşı çizilir. Cooman grafiğinde her eksen her modelin diğerine uzaklığını gösterir. Grafikteki düz çizgiler kritik seviyeleri belirler. Şekil 1 pamuk-zeytinyağı karışımı ile saf zeytinyağları ayırımı gösteren Cooman grafiğine aittir. Grafikten de görüleceği üzere örnekler kendilerine ait kritik limitlerinin içerisinde oldukları ve ayırım oldukça başarılıdır. Diğer karışımlar için benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 1. Pamuk yağı ile tağışış edilmiş zeytinyağı ile saf zeytinyağları arasındaki ayrımı gösteren Cooman grafiği

Zeytinyağların içindeki yağların yüzdesini belirlemek için en küçük kareler analizi kullanılmıştır. Bunun için veriler kalibrasyon ve sağlama örnekleri olarak iki gruba ayrılmıştır. Elde edilen modellerin korelasyon katsayıları Çizelge 1’de sunulmuştur. Çizelgeden de görüleceği gibi bütün karışımlarda korelasyon katsayıları 0.9’dan büyüktür ve karışım yüzdeleri başarı ile saptanabilmektedir.

Çizelge 1. En küçük kareler analizinin sonuçları

Karışım	R <sup>2</sup> (kalibrasyon)	R <sup>2</sup> (sağlama)
Pamuk-zeytinyağı	0.9919	0.9493
Kolza-zeytinyağı	0.9936	0.9328
Ayçiçek-mısır-zeytinyağı	0.9898	0.9837

### Sonuç

Orta bölge infrared spektroskopisi kemometrik analiz yöntemleri ile beraber kullanıldığında zeytinyağında üçlü ve ikili karışımların tespitini hızlı ve başarılı bir şekilde yapabilmektedir.

### Teşekkür

Bu çalışma AB Marie Curie Reintegration Grant tarafından desteklenen CODA projesi (MIRG-CT-029134) kapsamında gerçekleştirilmiştir.

**Kaynaklar**

1. Vichi S, Pizzale L, Toffano E, Bortolomeazzi R, Conte L. 2001. Detection of hazelnut oil in virgin olive oil by assessment of free sterols and triacylglycerols. *J. AOAC Int*, 84: 1534-1541.
2. Vigli G, Philippidis A, Spyros A, Dais P. 2003. Classification of edible oils by employing <sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils. *J. Agric. Food Chem*, 51, 5721-5722.
3. Sikorska E, Gorecki T, Khmelinski IV, Sikorski M, Kozio J. 2005. Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Food Chem*, 89: 217-225.
4. Ozen BF, Weiss I, Mauer L. 2003. Dietary supplement oil classification and detection of adulteration using Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Agric. Food Chem*, 51: 5871-5876.
5. Tay A, Singh RK, Krishnan SS, Gore JP. 2002. Authentication of olive oil adulterated with vegetable oils using Fourier transform infrared spectroscopy. *LWT*, 35: 99-103(5).
6. Baeten V, Pierna JAF, Dardenne P, Meurens M, García-González D, Aparicio-Ruiz LR. 2005. Detection of the presence of hazelnut oil in olive oil by FT-Raman and FT-MIR spectroscopy. *J. Agric. Food Chem*, 53:6201-6206.