

Zeytin Yağlarında Oksidasyonun Orta-Kızılötesi Spektrometre ile Belirlenmesi

Figen Tokatlı*, Banu Özen, Gaye Yıldırım

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümü Urla, İzmir
*figentokatli@iyte.edu.tr

Özet

Bu çalışmada; 19 gün boyunca 60 °C sıcaklıkta ve karanlıkta tutulan iki farklı coğrafi bölgeye ait zeytinyağlarında oksidasyon, Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometre (FT-IR) ve peroksit, K232, K270 gibi kalite kriterleri ile gözlenmiş, bu kalite parametrelerinin FT-IR ölçümleri ile istatistiksel teknikler kullanılarak tahminleri çalışılmıştır. Kısmi en küçük kareler bağılantımı (PLS), FT-IR veri matrisi ve kalite verileri arasındaki bağıntıyı ortaya çıkarmada, kısmi en küçük kareler ayırtaç analizi (PLS-DA) ise yağların coğrafi olarak ayırımında kullanılmıştır. Okside olmuş Kuzey ve Güney yağlarının ayırtaç analizi sonucunda iki farklı grup olarak ayrıldığı, peroksit sayısı ve UV absorbans değerlerinin (K değerleri) FT-IR ölçümleri ile tahmin edilebildiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Zeytinyağı, Oksidasyon, Kemometrik analiz

Giriş

Zeytinyağının, düşük çoklu doymamış yağ asit içeriği ve α - tokoferol, hidroksitirozol, tirozol, kafeik asit, p-kumarik asit ve diğer fenolik bileşikler gibi doğal antioksidanları içermesinden dolayı oksidasyona karşı dirençli olduğu bilinmektedir. Fakat diğer bitkisel yağlarda olduğu gibi zeytinyağı da oksidasyona karşı duyarlıdır. Peroksit sayısı, oksidasyon birinci basamak ürünleri olan hidroperoksitlerin konsantrasyonunun ölçümü için uygulanan ve yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. K232 ve K270 ölçümleri hidroperoksitlerin, konjuge dien ve trien yağ asitlerinin varlığını gösterir. Konjuge dienler; 232 nm, konjuge trienler ise 270 nm'de emilim gösterirler. Belirlenen dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri, yağların oksidasyon durumu hakkında fikir vermektedir.

Son zamanlarda Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresinin (FT-IR) geliştirilmesiyle, bu tekniğin gıda alanında özellikle yenilebilir yağlardaki uygulaması önem kazanmıştır. Kızılötesi verilerinde gözlenen değişiklikler yağların oksidatif stabilitesinin önemli bir göstergesidir ve bunlar oksidasyonun tanımlanmasında kullanılan peroksit sayısı, anisidin değeri ve iyot sayısı parametreleri ile yakından ilişkili olduğu saptanmıştır [1]. FT-IR yağların kalitesini belirleyen değişik parametrelerin belirlenmesinde, yağların sınıflandırılmasında ve taşışın tespitinde kullanılmıştır [2, 3].

Materyal ve Yöntem

Kullanılan zeytinyağı örnekleri, ‘Tariş Zeytin A.Ş’ ye ait, 2006 yılı Kuzey Ege bölgesinde yetişen zeytinlerden elde eden ‘Naturel Sızma Zeytinyağı’ ve Güney Ege bölgesinde yetişen zeytinlerden elde edilen ‘Güney Ege Naturel Sızma Zeytinyağları’dır.

Örneklerin Oksidasyonu: Yağ örnekleri 60°C sıcaklıkta ve karanlıkta etüvde tutularak 19 gün boyunca peroksit değerleri, UV absorbans değerleri ve Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi ile oksidasyon değişimleri takip edilmiştir. Analizler iki kez tekrarlanmıştır.

Analitik oksidasyon ölçümleri: Peroksit ve Spesifik Absorbans UV (K232 ve K270) değerlerinin belirlenmesi, European Official Method of Analysis (Commission Regulation EEC N-2568/91) tarafından belirtilen analitik yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir [4].

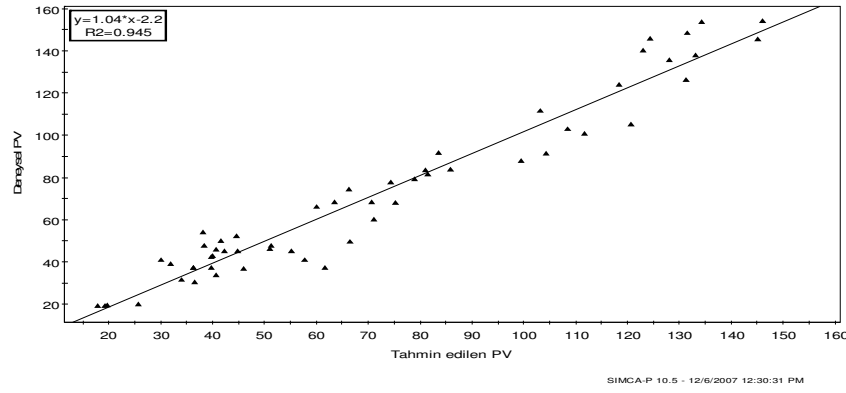
FT-IR Analizi: Zeytinyağı örneklerinin kızılötesi spektral ölçümleri (4000-650 cm^{-1}), yatay attenuated yansıtma aksesuarı (HATR), ZnSe kristali ve deuterated triglisin sülfat (DTGS) dedektörü bulunan Perkin Elmer Spectrum 100-Fourier dönüşüm spektrometresi (FT-IR) ile yapıldı. Çözünürlük 2 cm^{-1} olarak ayarlandı ve her örnek için 128 tarama yapılarak, iki kez tarama işlemi uygulandı.

Kemometrik Yöntemler: FT-IR verileri ‘multiplicative’ sinyal iyileştirici ile filtre edildikten sonra, SIMCA (Umetrics, İsveç) yazılımı ile verilerin kemometrik analizi yapılmıştır. Kısmi en küçük kareler bağlanımı (partial least square (PLS) regression) FT-IR veri matrisi ve kalite verileri arasındaki bağıntıyı ortaya çıkarmada kullanılmıştır. Zeytinyağı örneklerinin oksidatif stabilitesine göre kuzey ve güney olarak ayırımında ise kısmi en küçük kareler ayırtaç analizi (PLS-DA) uygulanmıştır.

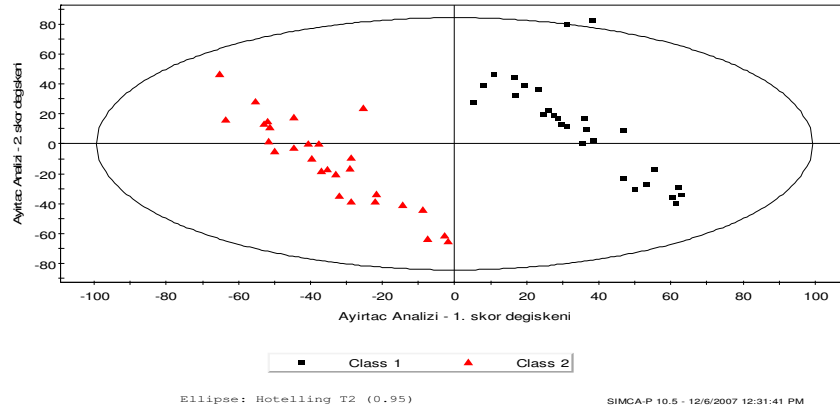
Bulgular ve Tartışma

Kuzey ve güney yağları için istatistiksel karşılaştırma yapıldığında (2 örneklili t-testi), PV ve K değerlerine göre bir farklılık görülmemektedir. Zeytinyağlarının FT-IR absorbans değerleri ile peroksit ve UV absorbans değerleri arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla PLS modeli uygulanmıştır. Uygulanan PLS modelinde tüm FT-IR spektra verileri **X**, peroksit ve UV absorbans değerleri bağımlı **Y** değişken matrisleri olarak seçilmiş, **Y** değerleri **X** değerleri ile tahmin edilmeye çalışılmıştır. PLS regresyonuna göre, tahmin edilen ve gözlenen PV değerlerinin 0.95 olarak verilen regresyon bağıntı katsayısı R^2 , peroksit değerlerinin FT-IR spektral ölçümlerinden %95 oranında tahmin edilebileceğini göstermektedir (Şekil 1). PLS analizleri FT-IR ve UV absorbans değerleri ile de yapılmış, K232 ölçümleri için R^2 değeri 0.75, K270 için 0.51 olarak saptanmıştır. Bendini ve arkadaşlarının yaptığı benzer bir çalışmada da, PLS regresyon metodu ile FT-IR spektradan zeytinyağlarının peroksit değerleri ve serbest asitlikleri tahmin edilmiştir [3].

Zeytinyağlarının FT-IR ve oksidasyon verileri önceden Kuzey ve Güney olarak iki sınıfa ayrılarak, kısmi en küçük kareler ayırtaç analizi (PLS-DA) uygulanmıştır. Şekil 2’de verilen, PLS-DA modelinin iki skor değişkeninin ‘scatter’ grafiğine göre kuzey ve güney Ege zeytinyağları farklı şekilde oksidasyon göstermektedirler. Bu farklılığın, yağ örneklerine uygulanan tüm oksidasyon şartlarının (sıcaklık, ışık etkisi) ve analiz uygulamalarının aynı olduğu göz önünde bulundurulursa, zeytinyağlarındaki doğal antioksidan (fenolik bileşikler) ve çoklu doymamış yağ asit içeriğinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 1. Peroksit ölçümleri için tahmin edilen ve gözlenen değerlerinin ‘scatter’ grafiği



Şekil 2. Zeytinyağı örneklerinin oksidasyon ve spektral verilerine göre geliştirilen PLS-DA modeline ait skor grafiği (Class 1: Kuzey Ege, Class 2: Güney Ege)

Sonuç

Peroksit sayısı ve UV absorbans değerlerinin FT-IR ölçümleriyle tahmin edilebildiği görülmüştür. Analitik yöntemlerden elde edilen bulguların FT-IR cihazı gibi hızlı, basit, ekonomik açıdan uygun, ölçümlere karşı hassas, ön hazırlık gereksinimi olmayan bir yöntemle tahmini zaman, iş gücü ve laboratuvar atık maddesi yönünden avantaj sağlayacaktır. Bununla birlikte, zeytinyağlarının yapısındaki bileşen çeşitleri ve bunların miktarları farklı şekilde oksidasyona uğramalarına sebep olmakta ve böylece bu farklılıklardan yararlanılarak yetiştirildikleri bölgeye ait coğrafi ayrımları yapılabilmektedir.

Kaynaklar

- 1.Guillen MD, Cabo N. 2002. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chem.* (77) 503-510.
- 2.Vlachos N, Skopelitis Y, Psaroudaki M, Konstantinidou V, Chatzilazarou A, Tegou E. 2006. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica Chimica Acta* 459-465.
- 3.Bendini A, Cerretani L, Virgilio F, Belloni P, Bonoli-Carbognin M. 2007. Preliminary Evaluation of the Application of the FTIR Spectroscopy to Control the Geographic Origin and Quality Control of Olive Oils, *Journal of Food Quality*, (30) 424-437.
- 4.European Union Commission. 1991. Regulation EEC 2568/91 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. *Official Journal of European Communities* L248.