

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TÜRKİYE'NİN FARKLI COĞRAFİ BÖLGELERİNE AİT NATÜREL SIZMA  
ZEYTİNYAĞI ÖRNEKLERİNİN YAĞ ASİDİ VE STEROL BİLEŞENLERİ İLE YAKIN  
KIZİLÖTESİ SPEKTRUMLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER**

**GİZEM ÖZİNANÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. NEVİM SAN**

**İSTANBUL, 2018**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TÜRKİYE'NİN FARKLI COĞRAFİ BÖLGELERİNE AİT NATÜREL SIZMA  
ZEYTİNYAĞI ÖRNEKLERİNİN YAĞ ASİDİ VE STEROL BİLEŞENLERİ İLE YAKIN  
KIZILÖTESİ SPEKTRUMLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER**

Gizem ÖZİNANÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 22.03.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Nevim SAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Nevim SAN




Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Güzin ALPDOĞAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayben KİLİSLİOĞLU

İstanbul Üniversitesi

  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_



Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)' nun 213O043 numaralı projesi kapsamındaki cihaz ve kimyasal maddeler ile gerçekleştirilmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Tez çalışmam süresince desteğini, bilgisini ve tecrübelerini benden esirgemeyen, bana karşı her zaman öğretici olan, titiz çalışma anlayışını her zaman örnek alacağım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Nevim San'a eğitim sürem boyunca bana kattığı değerler ve gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı en içten dileklerle teşekkür ederim.

Laboratuvarın tüm imkanlarını kullanmama imkan veren, laboratuvar çalışmalarım sırasında her zaman yardımcı olan sayın Dr. Somer Bekiroğlu ve Dr. İbrahim Sani Özdemir'e her türlü desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca proje kapsamında bana burs sağlayan ve 2130043 no'lu proje ile tez çalışmamın bütçesini karşılayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışma süresince bana destek veren tüm arkadaşlarıma ve öğrenim hayatımın her aşamasında sevgi ve desteklerini hissettiğim, bana her türlü olanağı sunan, ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mart, 2018

Gizem ÖZİNANÇ

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT.....	xix
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	4
1.3    Hipotez.....	5
<b>BÖLÜM 2</b>	
ZEYTİN YETİŞTİRİCİLİĞİ ve ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ.....	7
2.1    Zeytinin Tarihçesi.....	7
2.2    Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı.....	9
2.3    Dünya’da Zeytin ve Zeytinyağı.....	12
2.4    Zeytinyağı Üretimi.....	18
2.4.1    Hasat Zamanı.....	18
2.4.2    Zeytinlerin Taşınması ve Depolanması.....	22
2.4.3    Zeytinlerin Temizlenmesi ve Yıkınması.....	23
2.4.4    Zeytinlerin Kırılması.....	23
2.4.5    Malaks İşlemi.....	23
2.4.6    Sıvı ve Katı Fazın Ayrışması.....	24
<b>BÖLÜM 3</b>	
ZEYTİNYAĞINDA KALİTEYİ BELİRLEYEN PARAMETRELER ve STANDARTLARI.....	28
3.1    Serbest Yağ Asitliği.....	28
3.2    Peroksitler.....	30
3.3    UV Soğurma Değerleri.....	31
3.4    Zeytinyağının Kalite Standartları.....	32

## BÖLÜM 4

ZEYTİNYAĞININ KİMYASAL BİLEŞİMİ.....	34
4.1 Yağ Asitleri ve Gliseritler .....	35
4.2 Tokoferoller .....	36
4.3 Polifenoller (Antioksidanlar) .....	37
4.4 Steroller .....	38
4.4.1 4 $\alpha$ -desmetil Steroller .....	40
4.4.2 4-metilsteroller .....	40
4.4.3 Triterpen Alkoller (4,4-dimetilsteroller) .....	41
4.4.4 Triterpen Dialkoller .....	41
4.5 Hidrokarbonlar .....	41
4.6 Alkoller ve Mumlar .....	42
4.7 Renk Maddeleri.....	42
4.8 Uçucu ve Aroma Bileşikleri .....	44

## BÖLÜM 5

SPEKTROSKOPİ ve KEMOMETRİK YÖNTEMLER.....	45
5.1 Elektromanyetik Işıma .....	45
5.2 Elektromanyetik Spektrum .....	46
5.2.1 Gama-Işınları Bölgesi .....	47
5.2.2 X-Işınları Bölgesi .....	48
5.2.3 Mor-Ötesi (UltraViole) Bölge .....	48
5.2.4 Görünür Bölge.....	48
5.2.5 Kızılötesi Bölgesi (Infrared, IR) .....	48
5.2.6 Mikrodalga Bölgesi.....	49
5.2.7 Radyo Dalgaları Bölgesi.....	49
5.3 Moleküllerin Hareketleri.....	49
5.4 Emisyon ve Absorpsiyon Spektroskopisi.....	51
5.5 Fourier Dönüşümlü Yakın Kızılötesi Spektrometresi (FT-NIRS) .....	52
5.6 KEMOMETRİK YÖNTEMLER .....	56
5.6.1 Temel Bileşen Analizi .....	56
5.6.2 Kısmi En Küçük Kareler Regresyon (KEKKR) Analizi .....	60
5.7 Yapılan Çalışmalar .....	62

## BÖLÜM 6

MATERYAL ve METOT .....	66
6.1 Kimyasallar .....	66
6.2 Natürel Sızma Zeytinyağı Örnekleri .....	66
6.3 Spektral Ölçümler .....	68
6.4 Yağ Asitlerinin Tayini.....	68
6.5 Sterollerin Tayini .....	69
6.6 Çok Değişkenli İstatistiksel Analizler .....	70

## BÖLÜM 7

BULGULAR ve DEĞERLENDİRME .....	72
7.1 Spektral Verilerin Değerlendirilmesi.....	72

7.2	FT-NIRs ile Sterollerin Miktar Tayini .....	78
7.2.1	EVOO Örneklerinin Sterol Bileşimi.....	78
7.2.2	Sterollerin Tayin Edilmesi İçin Kurulan KEKKR Tahmin Modelleri .....	80
7.3	FT-NIRs ile Yağ Asitlerinin Miktar Tayini .....	91
7.3.1	EVOO Örneklerinin Yağ Asidi Bileşimi.....	91
7.3.2	Yağ Asitlerinin Tayin Edilmesi İçin Kurulan KEKKR Tahmin Modelleri .....	93
BÖLÜM 8		
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....		117
KAYNAKLAR.....		121
ÖZGEÇMİŞ.....		134



## SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
B	Manyetik alan bileşeni
$B_0$	Manyetik alan bileşeninin genliği
c	Çözeltinin molar derişimi (mol/L)
c	Işık hızı (m/s)
dak	Dakika
E	Elektrik alan bileşeni
$E_0$	Elektrik alan bileşeninin genliği
$e_i, e_p$	Regresyon katsayısı
h	Planck sabiti (J.s)
I	Örnek kabını terk eden ışık şiddeti
$K_{232}, K_{270}$	Mor ötesi spesifik söndürme katsayısı
kHz	Kilohertz
l	Örnek kabının kalınlığı (cm)
$I_0$	Örnek kabına giren ışık şiddeti
meq	Miliekivalent
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
n	Örnek sayısı
N	Toplama katılan zeytin dane sayısı
nm	Nanometre
r	Korelasyon katsayısı
$R^2$	Lineer regresyon sabiti
$R_c^2$	Kalibrasyon modelinin belirlenme katsayısı
$R_p^2$	Tahmin modelinin belirlenme katsayısı
t	Zaman
T	Geçirgenlik
%T	Geçirgenlik (yüzde)
$x_i$	Tahmini değer
$y_i$	Referans değer
°C	Derece
$\Delta E$	Mor ötesi özgül soğurma farkı
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
v	Frekans
$\mu\text{m}$	Mikrometre



$\lambda$	Dalga boyu
$\lambda^{-1}$	Dalga sayısı
$\gamma$	Gama
$\delta$	Delta
$\epsilon$	Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)



## KISALTMA LİSTESİ

---

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AIC	Akaike bilgi kriteri
ATR	Zayıflatılmış toplam yansıma
COE	Sabit ofset eliminasyonu
ÇDİAY	Çok değişkenli istatistiksel analiz yöntemi
EUC	Avrupa Birliği Komisyonu
EVOO	Natürel sızma zeytinyağı
FAME	Yağ asidi metil esteri
FD	Birinci türev
FFA	Serbest yağ asidi
FIR	Uzak kızılötesi
FT-NIR	Fourier dönüşümlü yakın kızılötesi
FT-NIRS	Fourier dönüşümlü yakın kızılötesi spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
GC-FID	Gaz kromatografisi-Alev iyonizasyon dedektörü
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
KEKK	Kısmi En Küçük Kareler
KEKKR	Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu
KOH	Potasyum hidroksit
LDA	Lineer Ayırma Analizi
LV	Gizli değişken
MIR	Orta kızılötesi
MÖ	Milattan önce
MS	Milattan sonra
MSC	Çarpımsal saçılım korelasyonu
MUFA	Tekli doymamış yağ asidi
NIR	Yakın kızılötesi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
NQR	Nükleer kuadropol rezonans
Oİ	Olgunluk indeksi
OOL	Diöleolinolein
OOO	Triolein
OVOO	Lampante sızma zeytinyağı
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PC	Temel bileşen
PDO	Menşe korumalı

POL	Palmitooleolinolein
POO	Palmitodiolein
PRESS	Tahmin edilen artık kareler toplamı
PUFA	Çoklu doymamış yağ asidi
PV	Peroksit değeri
RMSEC	Kalibrasyonun ortalama hata kareleri kökü
RMSEP	Tahminin ortalama hata kareleri kökü
RPD	Kalan tahmini sapma
SD	İkinci türev
SFA	Doymuş yağ asidi
SIMCA	Analog sınıfın yumuşak bağımsız modellenmesi
SLS	Düz satır çıkarma
SNV	Standart normal değişken
SOO	Stearodiolein
STD	Standart sapma
TAG	Triaçilgliserol
TBA	Temel bileşen analizi
TDİAY	Tek değişkenli istatistiksel analiz yöntemi
TGK	Türk Gıda Kodeksi
UNEQ-DA	Eşit olmayan-kuadratik diskriminant analiz
UZK	Uluslararası Zeytin Konseyi
VOO	Sızma zeytinyağı

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Zeytinyağı ve NIR spektroskopisi anahtar kelimeleri ile web of science veri tabanında yapılan bilimsel çalışma sayısı ..... 3
Şekil 2.1	Girit'te yaşayan en eski zeytin ağacı..... 9
Şekil 2.2	Türkiye'deki en eski zeytin ağacı ..... 9
Şekil 2.3	Türkiye zeytin üretim bölgeleri haritası ..... 10
Şekil 2.4	Dünya genelinde 2006-2016 yılları arasında zeytinyağı üreten başlıca ülkeler ..... 13
Şekil 2.5	Dünya genelinde 2006-2016 yılları arasında zeytinyağı tüketen başlıca ülkeler ..... 14
Şekil 2.6	Dünya genelinde ülkelerin 2015/2016 yılları arasında zeytinyağı üretim miktarları ..... 16
Şekil 2.7	Zeytinyağı dekantör sistemi ..... 24
Şekil 2.8	Presleme yöntemi ile ekstraksiyon işleminin akış şeması ..... 25
Şekil 2.9	Üç fazlı santrifüj ile ekstraksiyon işleminin akış şeması ..... 25
Şekil 2.10	İki fazlı santrifüj ile ekstraksiyon işleminin akış şeması..... 26
Şekil 2.11	Perkolasyon işleminin akış şeması ..... 27
Şekil 3.1	Zeytinyağında bulunan trigliseritlerin hidroliz basamakları ..... 29
Şekil 4.1	Zeytinyağında bulunan tokoferoller ..... 36
Şekil 4.2	Zeytinyağında bulunan önemli fenolik bileşikler..... 38
Şekil 4.3	Genel steroid yapısı ..... 39
Şekil 4.4	Zeytinyağında bulunan önemli steroller ..... 40
Şekil 4.5	Skualenin kimyasal yapısı ..... 41
Şekil 4.6	$\beta$ -karoten yapısı ..... 43
Şekil 4.7	Lutein yapısı..... 43
Şekil 4.8	Trans-2-heksenal ..... 44
Şekil 5.1	Elektromanyetik dalga ve bileşenleri. .... 46
Şekil 5.2	Elektromanyetik spektrum aralıkları ..... 47
Şekil 5.3	Kızılötesi spektrumunda gerilme ve bükülme titreşimleri ..... 50
Şekil 5.4	Emisyon spektroskopisi ..... 51
Şekil 5.5	Absorbsiyon spektroskopisi..... 52
Şekil 5.6	FTIR spektrometresi şematik gösterimi..... 53
Şekil 5.7	Absorpsiyon yoğunluğu ile overtonlar ..... 54
Şekil 5.8	Overtonların enerji değişimleri..... 54
Şekil 5.9	NIR Spektrum örneği ..... 55
Şekil 5.10	NIR spektroskopisinde fonksiyonel grupların absorpsiyon bölgeleri . 55

Şekil 7.1	73 adet tek çeşit EVOO örneğinin ham FT-NIR spektrumları (12000-4000 cm <sup>-1</sup> ).....	73
Şekil 7.2	Zeytin çeşidine göre natürel sızma zeytinyağı numunelerinin sterol ve yağ asidi bileşeni üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizinin skor çizimi.....	74
Şekil 7.3	Coğrafi kökene göre natürel sızma zeytinyağı numunelerinin sterol ve yağ asidi bileşeni üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizinin skor çizimi.....	75
Şekil 7.4	EVOO'ların yağ asidi ve sterol bileşenleri üzerinde uygulanan TBA analizinde ilk temel bileşenin ikinci temel bileşene karşı yüklem grafiği .....	75
Şekil 7.5	Zeytin çeşidine göre natürel sızma zeytinyağı numunelerinin spektral verileri üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizinin skor çizimi.....	75
Şekil 7.6	Coğrafi kökene göre natürel sızma zeytinyağı numunelerinin spektral verileri üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizinin skor çizimi.....	76
Şekil 7.7	EVOO'ların FT-NIR spektrumunda gerçekleştirilen TBA'nın PC1 ve PC2 yüklemelerinin çizgi grafiği.....	76
Şekil 7.8	Referans toplam sterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	81
Şekil 7.9	Referans $\Delta^5$ -Avenasterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	84
Şekil 7.10	Referans $\beta$ -sitosterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	85
Şekil 7.11	Referans stigmasterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	87
Şekil 7.12	Referans kampesterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	88
Şekil 7.13	Referans kolesterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	89
Şekil 7.14	Referans oleik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	96
Şekil 7.15	Referans linoleik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	98
Şekil 7.16	Referans linolenik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	98
Şekil 7.17	Referans stearik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	100
Şekil 7.18	Referans Palmitik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	102
Şekil 7.19	Referans palmitoleik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	104
Şekil 7.20	Referans heptadekanoik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	105
Şekil 7.21	Referans araşidik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	107
Şekil 7.22	Referans Eikosenik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	108

Şekil 7.23	Referans Beherik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	111
Şekil 7.24	Referans PUFA içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	112
Şekil 7.25	Referans MUFA içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri.....	113
Şekil 7.26	Referans SFA içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri .....	115



## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Türkiye'nin beş zeytin bölgesine göre daha çok yetişen zeytin türleri ..... 11
Çizelge 2.2	2004-2016 yılları arası Türkiye'de üretilen zeytin miktarı ve ağaç sayısı ..... 12
Çizelge 2.3	Dünya genelinde yıllara göre başlıca zeytinyağı üretimi ..... 15
Çizelge 2.4	Dünya genelinde yıllara göre zeytinyağı tüketimi ..... 17
Çizelge 2.5	Zeytin meyve olgunluğunun yağın çeşitli özelliklerine olan etkisi ..... 20
Çizelge 2.6	Hasat olgunluğunu belirlemek için zeytin meyvesinin özelliklerinin belirlenme kriterleri..... 21
Çizelge 2.7	Geleneksel hasat yöntemleri ..... 22
Çizelge 2.8	Makinalı hasat yöntemleri ..... 22
Çizelge 3.1	Çeşitli zeytinyağı sınıflarının peroksit ve UV-soğurma değerleri..... 31
Çizelge 3.2	Zeytinyağlarının serbest yağ asitliği değerine göre sınıflandırılması (IOC) ..... 33
Çizelge 4.1	Zeytinyağında ihtiva eden ana ve küçük bileşenler..... 34
Çizelge 4.2	Zeytinyağında ihtiva eden yağ asitlerinin karbon sayıları ve bulunma oranları ..... 35
Çizelge 5.1	Elektromanyetik bölgelerin frekans ve dalga boyu değerleri ..... 47
Çizelge 5.2	Yakın, orta ve uzak kızılötesi bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans değerleri..... 49
Çizelge 6.1	EVOO eldesi için toplanan zeytinlerin türü, coğrafi konumu ve örnek sayısı ..... 67
Çizelge 6.2	Yağ asitleri analizinde uygulanan GC metodu ..... 68
Çizelge 6.3	Sterol analizinde uygulanan GC metodu ..... 69
Çizelge 7.1	EVOO örneklerinde bulunan sterol miktarları..... 79
Çizelge 7.2	FT-NIR spektroskopisi kullanılarak EVOO örneklerindeki sterollerin tayini için geliştirilen KEKK kalibrasyon ve doğrulama modellerinin performans parametreleri..... 80
Çizelge 7.3	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin toplam sterol içeriği ..... 82
Çizelge 7.4	Validasyon setinin yağ örneklerinin toplam sterol içeriği ..... 82
Çizelge 7.5	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin $\Delta 5$ -Avenasterol içeriği..... 83
Çizelge 7.6	Validasyon setinin yağ örneklerinde $\Delta 5$ -Avenasterol içeriği..... 84
Çizelge 7.7	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin $\beta$ -sitosterol içeriği ..... 85
Çizelge 7.8	Validasyon setinin yağ örneklerinde $\beta$ -sitosterol içeriği ..... 86
Çizelge 7.9	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin stigmasterol içeriği..... 87

Çizelge 7.10	Validasyon setinin yağ örneklerinde stigmasterol içeriği.....	87
Çizelge 7.11	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin kampesterol içeriği .....	88
Çizelge 7.12	Validasyon setinin yağ örneklerinin kampesterol içeriği.....	89
Çizelge 7.13	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin kolesterol içeriği.....	90
Çizelge 7.14	Validasyon setinin yağ örneklerinde kolesterol içeriği.....	90
Çizelge 7.15	EVOO örneklerinde bulunan yağ asitleri konsantrasyon aralıkları (n=73).....	91
Çizelge 7.16	UZK standartlarına göre yağ asitlerinin zeytinyağında bulunma oranları .....	92
Çizelge 7.17	FT-NIR spektroskopisi kullanılarak EVOO örneklerindeki yağ asitlerinin tayini için geliştirilen KEKK kalibrasyon ve doğrulama modellerinin performans parametreleri.....	94
Çizelge 7.18	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde oleik asit içeriği .....	95
Çizelge 7.19	Validasyon setinin yağ örneklerinde oleik asit içeriği .....	96
Çizelge 7.20	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde linoleik asit içeriği .....	97
Çizelge 7.21	Validasyon setinin yağ örneklerinde linoleik asit içeriği .....	97
Çizelge 7.22	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde linolenik asit içeriği .....	99
Çizelge 7.23	Validasyon setinin yağ örneklerinde linolenik asit içeriği .....	99
Çizelge 7.24	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde stearik asit içeriği .....	101
Çizelge 7.25	Validasyon setinin yağ örneklerinde stearik asit içeriği .....	101
Çizelge 7.26	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde palmitik asit içeriği .....	102
Çizelge 7.27	Validasyon setinin yağ örneklerinde palmitik asit içeriği .....	103
Çizelge 7.28	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde palmitoleik asit içeriği.....	104
Çizelge 7.29	Validasyon setinin yağ örneklerinde palmitoleik asit içeriği .....	105
Çizelge 7.30	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde heptadekanoik asit içeriği.....	106
Çizelge 7.31	Validasyon setinin yağ örneklerinde heptadekanoik asit içeriği.....	106
Çizelge 7.32	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde araşidik asit içeriği .....	107
Çizelge 7.33	Validasyon setinin yağ örneklerinde araşidik asit içeriği.....	108
Çizelge 7.34	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde eikosenik asit içeriği.....	109
Çizelge 7.35	Validasyon setinin yağ örneklerinde eikosenik asit içeriği.....	109
Çizelge 7.36	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde behenik asit içeriği .....	110
Çizelge 7.37	Validasyon setinin yağ örneklerinde behenik asit içeriği .....	110
Çizelge 7.38	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde PUFA içeriği.....	112
Çizelge 7.39	Validasyon setinin yağ örneklerinde PUFA içeriği .....	113
Çizelge 7.40	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde MUFA içeriği .....	114
Çizelge 7.41	Validasyon setinin yağ örneklerinde MUFA içeriği.....	114
Çizelge 7.42	Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde SFA içeriği.....	115
Çizelge 7.43	Validasyon setinin yağ örneklerinde SFA içeriği.....	116



**TÜRKİYE’NİN FARKLI COĞRAFİ BÖLGELERİNE AİT NATÜREL SIZMA  
ZEYTİNYAĞI ÖRNEKLERİNİN YAĞ ASİDİ VE STEROL BİLEŞENLERİ İLE YAKIN  
KIZILÖTESİ SPEKTRUMLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER**

Gizem ÖZİNANÇ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nevim SAN

Natürel sızma zeytinyağı (EVOO), diğer yağ türleri arasında en sağlıklı yağ olarak bilinir. Bu nedenle tüketicilerin zeytinyağına olan ilgisi her geçen gün artmaktadır. Yağın kalitesinin belirlenmesi ise hem üretici hem de tüketiciler açısından önem arz etmektedir. Yağ kalitesi ve duyuşal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan geleneksel metotlara karşı daha hızlı, çevreci ve karmaşık olmayan Fourier Dönüşümlü Yakın Kızılötesi Spektroskopisi (FT-NIR)’nin kullanımı her geçen gün yaygınlaşmaktadır. FT-NIR spektroskopisi, üretim hattına bağlanabilir olmasından dolayı, on-line analiz imkanı sunarak üretim hattında meydana gelebilecek problemlerin önüne önceden geçilebilmesine olanak sağlamaktadır. Son zamanlarda kemometrik yöntemlerin spektroskopik yöntemlerle bir arada kullanılması ile elde edilen modellerin, zeytinyağının kantitatif analizi için büyük gelişme sağladığı görülmüştür.

Bu çalışmada 21 farklı çeşit olmak üzere 4 coğrafi bölgeden elde edilen 73 adet EVOO numunesinin FT-NIR spektrumu, sterollerin literatürde ilk kez hızlı bir şekilde ölçülmesi için kısmi en küçük kareler regresyon (KEKKR) modelleri geliştirilmiştir. Model doğrulamasının sonuçları, EVOO numunelerinin toplam sterol içeriğinin yüksek tahmin yeteneği ile analiz edilebileceğini göstermiştir ( $R_p^2 = 0.839$ , RMSEP = 192 mg/kg, RPD= 2.64). Bununla birlikte, bireysel sterol formlarının tahmin modelleri kötü sonuç vermiştir. Heptadekanoik ve eikosenik asitler haricinde, EVOO'larda bulunan majör yağ asitlerinin tayin edilmesi için sırasıyla 0.716-0.997 ve 2.02-17.6 arasında değişen  $R_p^2$  ve RPD

değerlerine sahip tahmin yeteneği iyi olan modellerin oluşturulabileceği görülmüştür. Yağ asitleri, SFA ( $R_p^2 = 0.998$ , RMSEP =% 0.102, RPD = 21.8), MUFA ( $R_p^2 = 0.997$ , RMSEP =% 0.255, RPD = 18.7) ve PUFA ( $R_p^2 = 0.998$ , RMSEP =% 0.147, RPD = 25.1) olarak doymamışlık derecelerine göre gruplandırıldığında daha iyi model performansları elde edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma, kemometrik analizlerle kombine edilmiş FT-NIR spektroskopisinin; zeytinyağı üreticilerinin zeytinyağlarının toplam steroller ve yağ asitleri bileşenlerini basit, hızlı ve eşzamanlı olarak nicelleştirmeleri için kolayca adapte edebilen güçlü bir analitik yöntem olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** FT-NIR, kemometri, natürel sızma zeytinyağı, yağ asidi, sterol



## ABSTRACT

---

### RELATIONSHIPS BETWEEN FATTY ACID AND STEROL COMPOSITIONS AND NEAR INFRARED SPECTRA OF EXTRA VIRGIN OLIVE OIL SAMPLES FROM DIFFERENT GEOGRAPHICAL REGIONS OF TURKEY

Gizem ÖZİNANÇ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Nevim SAN

Extra virgin olive oil (EVOO) is known as the most healthy oil among other oil types. For this reason, consumers' interest in olive oil increases day by day. Determination of the quality of oil is important both for producers and consumers. The usage of Fourier transform near infrared spectroscopy (FT-NIR), which is faster and more environmentally friendly and uncomplicated against conventional methods of determining oil quality and sensory properties, is becoming more and more common. FT-NIR spectroscopy is able to connect to the production line therefore it offers online analysis capability, allowing you to advance the problems that may occur in the production line. Recent models obtained by combining chemometric methods with spectroscopic methods have shown great improvement in the quantitative analysis of olive oil.

In the present study, FT-NIR spectra of 73 EVOO samples acquired from 21 different cultivars and 4 geographic regions were used to develop partial least square regression (PLS-R) models for the rapid quantification of sterols for the first time in the literature. The results of the verification model showed that the total sterol content of the EVOO samples could be predicted with good predictability ( $R_p^2=0.839$ , RMSEP=192 mg/kg, RPD=2.64). On the other hand, the prediction models for the individual sterol forms resulted ineffectually. Except for heptadecanoic and eicosenic acids, models with high predictability could be established for the quantification of the major fatty acids found in EVOOs with  $R_p^2$  and RPD values ranging between 0.716-0.997 and 2.02-17.6, respectively. When fatty acids were grouped according to their unsaturation degree as

SFA ( $R_p^2=0.998$ , RMSEP=0.102%, RPD=21.8), MUFA ( $R_p^2=0.997$ , RMSEP=0.255%, RPD=18.7) and PUFA ( $R_p^2=0.998$ , RMSEP=0.147%, RPD=25.1), the obtained performances of the models were observed substantially higher than fatty acids separately.

In conclusion, this study demonstrates that FT-NIR spectroscopy combined with chemometric analysis; it is a powerful analytical method by which olive oil producers can easily adapt olive oils to simple, rapid and simultaneous quantification of total sterols and fatty acid components.

**Keywords:** FT-NIR, chemometrics, EVOO, fatty acids, sterols



#### 1.1 Literatür Özeti

Zeytin, insanlık tarihi kadar eski olan bir meyvedir. Zeytin ve zeytinyağı, asırlar boyunca birçok medeniyetin ekonomik olarak geçim kaynağı olmuştur. Bunun yanında tarih boyunca üzerine kutsal anlamlar yüklenmiş, barışın simgesi olmuş ve şifa dağıtmıştır. Zeytin meyvesi, çeşitli aşamalardan geçirilerek sofralık zeytin olarak tüketildiği gibi büyük bir kısmı ise içerdiği yağ oranının yüksek ve besleyici olması nedeniyle yemeklik yağ olarak tüketilmektedir. Zeytinyağı; Türkiye de dahil olmak üzere Akdeniz havzası için önemli bir gıda ürünüdür.

Zeytinyağı, Uluslararası Zeytinyağı Konseyi (UZK) tarafından, oleik asit cinsinden içerdikleri serbest yağ asiti değerlerine göre sınıflandırılmaktadır. UZK'ya göre; 100 gram natürel sızma zeytinyağı (EVOO) 0.8 gramdan az, natürel birinci zeytinyağı (VOO) 2.0 gramdan az ve lampante sızma zeytinyağı (OVOO) ise 3.3 gramdan az oleik asit içermelidir [1]. Natürel sızma zeytinyağlarını riviera ve rafine zeytinyağlarından ayıran en önemli faktör yüksek besleyicilik özelliğine sahip olmasıdır. Natürel sızma zeytinyağı etiketi, yağın eldesi sırasında herhangi bir kimyasal işleme maruz kalmadığını ve içerisine başka türden herhangi bir yağın karıştırılmadığını temsil eder.

Zeytinyağının kimyasal bileşimi oldukça karmaşıktır. Yapısında yağ asitleri, steroller, fenolik maddeler, tokoferoller, renk maddeleri, yağ alkolleri gibi çok çeşitli bileşenler mevcuttur. Zeytinyağının çıkarıldığı zeytinin coğrafi bölgesi [2],[3],[4] ve zeytin çeşidinin [5],[6],[7] zeytinyağının bileşenleri üzerinde etkisi oldukça fazladır. Aynı zamanda

zeytinin hasat zamanı [8],[9], yetiştiği bölgenin iklim koşulları [10],[11],[12] ve depolama koşulları [13],[14],[15] da yağın kimyasal bileşimini önemli derecede etkilemektedir.

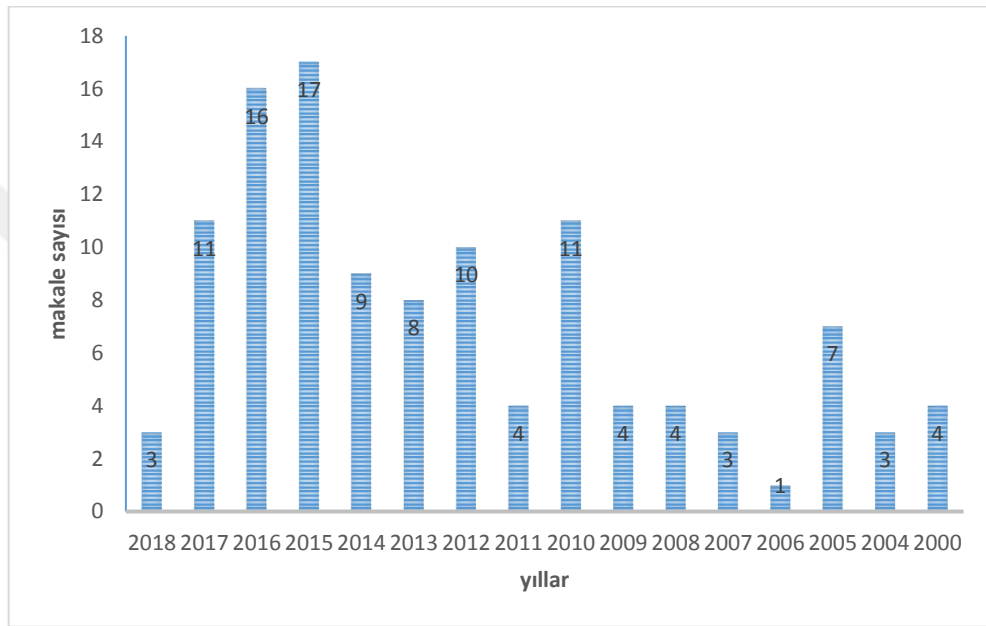
Zeytinyağının içinde bulunan yağ asitleri ve steroller tek bir bileşenden oluşmamaktadır. Bir zeytinyağı numunesinde en az yirmi çeşit yağ asidi, bir o kadar da sterol bulunmaktadır. Zeytinyağının bileşimi ile ilgili yapılan çalışmaların yanı sıra; zeytinyağının eldesinde kullanılan zeytinin hangi bölgeye ait olduğunun belirlenmesi kimyada analiz yöntemlerinin gelişmesi ile daha çok araştırılan konulardan biri olmuştur. Zeytin meyvesinin çok çeşitli olması ve pek çok çeşidin değişik coğrafi bölgelerde yetişebilmesi, ürünün hangi bölgeye ait olduğunun belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Günümüzde ise, tüketiciler aldıkları ürünün hangi bölgeye ait olduğunu bilmek istemekte hatta ürünü bahçeden sofraya takip edebilmektedir. Bu amaçla, kimyasal olarak bileşen analizleri yapılan ürünlerin verilerinin değerlendirilmesi için istatistiksel analiz yöntemlerine başvurulmaktadır. Çünkü istatistiksel analiz yöntemleri, birden fazla bileşeni bir arada değerlendirebilmektedir.

Zeytinyağının bileşiminin belirlenmesi için günümüzde daha çok gaz kromatografisi (GC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi kromatografik analiz yöntemleri tercih edilmektedir [16],[17]. Ancak bu yöntemler pahalı, kalifiye eleman gerektirmeleri yanında uzun ve ön işlem gerektiren çalışmalara ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle zeytinyağlarının bileşen analizleri için kolay ve ucuz yöntemlerin belirlenmesi ile ilgili çalışmalara ihtiyaç duyulmuştur. Alternatif olarak son on yıldan beri zeytinyağının bileşen analizinin yakın kızılötesi (NIR) spektroskopisi kullanılarak yapıldığı çalışmaların sayısı artmıştır. NIR spektroskopisi yönteminde analiz süresi ortalama 45 saniye olduğundan örnekler hızlı ve kolayca analiz edilebilmektedir. Herhangi bir ön işlem gerektirmemesi ve ilave kimyasal madde sarfiyatı olmaması da yöntemi cazip hale getirmektedir. Yöntem aynı zamanda çevre dostu olarak da kabul edilmektedir. Analiz için az miktarda numune yeterlidir ve numuneyi tahrip etmediği için numunenin tekrardan kullanımına olanak sağlamaktadır.

NIR spektroskopisi ile zeytinyağının bileşiminin incelenmesi 1994 yılında Sato, T. [18] ve yine 1994 yılında Clarke, A.D. ve ark., [19] tarafından literatüre kazandırılmıştır. Web of science veri tabanında, "olive oil" ve "NIR" anahtar kelimeleri kullanarak yapılan tarama sonuçları Şekil 1.1' de gösterilmiştir. Şekil 1.1'den de gözlenebileceği üzere zeytinyağı ile

ilgili olarak NIR spektroskopisi ile yapılan çalışma sayısı 2010 yılından itibaren belirgin bir artış göstermiştir. Zeytinyağı analizinde NIR tekniklerinin kullanılması oldukça yeni bir konudur.

Ülkemizde zeytinyağı analizleri için NIR tekniğinin kullanımını belirlemek amacıyla yine webofscience veri tabanına konu olarak "olive oil" ve "NIR" adres olarak "Turkey" yazıldığında toplam 6 adet çalışma olduğu bulunmuştur. Bu da ülkemizde bu konu ile ilgili yapılan çalışmaların çok yeni olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.1 Zeytinyağı ve NIR spektroskopisi anahtar kelimeleri ile web of science veri tabanında yapılan bilimsel çalışma sayısı

Jimenez, A. ve ark., 2000 yılında yaptıkları çalışmada soklet cihazı kullanarak elde ettikleri zeytinyağı örneklerinde nem ve bileşen tayinini NIR tekniği kullanarak gerçekleştirmiş ve sonuçlarını istatistiksel analiz yöntemleriyle değerlendirmişlerdir [20].

Mailer, R.J., 2004 yılında yaptığı çalışmada; serbest yağ asitliği, peroksit değeri, polifenol içeriği, indüksiyon süresi, klorofil ve temel yağ asitleri de dahil olmak üzere zeytinyağında bir dizi kalite parametresi için NIR spektroskopiden elde ettiği verileri kalibrasyon ile değerlendirmiştir [21].

Sinelli, N. ve ark., 2010 yılında yaptıkları çalışmada, kemometrik analizlerle birlikte NIR ve MIR spektroskopisinin aroma yoğunluğuna göre sızma zeytinyağının sınıflandırılmasının yapılabirliğini göstermişlerdir [22].

Inarejos-García, A. M. ve ark., 2013 yılında yaptıkları çalışmada NIR spektroskopisi ve kemometrik yöntemler ile zeytinyağı örneklerindeki yağ asitleri, tokoferoller ve fenolik maddeler için kalibrasyon modelleri oluşturmuşlardır [23].

Son yıllarda yapılan çalışmalar [24],[25] da literatüre katkı sağlayıp gelecek araştırmaların önünü açmıştır.

## 1.2 Tezin Amacı

Gıda endüstrisinde zeytinyağının önemi çok büyüktür. Zeytinyağının kalitesinin belirlenmesi, tüketici haklarını korumak için önemlidir. Bu nedenle coğrafi orijin belirleme ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Zeytinyağı üreticilerinin çoğu, zeytinyağının içeriğindeki bileşikleri kendi imkanlarıyla rutin olarak analiz edemezler çünkü böyle bir işlem üreticiler için fazladan maliyet oluşturur. Bu tür analizlerin konu ile ilgili uzman laboratuvarlarda yapılması gerekir. Üstelik zeytinyağının bileşiminde az miktarda bulunmalarına rağmen zeytinyağının kalitesini belirleyen fenolik bileşiklerin analizleri yüksek maliyet gerektirir.

Bu nedenle, uygun kemometrik tekniklerle birleştirilmiş fourier dönüşümlü yakın kızılötesi spektroskopisi (FT-NIRS), zeytinyağında bulunan küçük bileşenlerin hızlı ve eşzamanlı analizleri için pratik bir yöntem olarak görülebilir [26],[27]. Temel yağ asitlerinin içeriğinin belirlenmesi için FT-NIR tekniğinin kullanılabilmesi yapılan çalışmalar ile ispatlanmıştır [23],[28],[29]. Benzer şekilde küçük bileşenlerden olan fenolik bileşiklerin, tokoferollerin, klorofillerin ve karotenoidlerin ölçümünde de iyi sonuçların alındığı deney sonuçları literatürde az sayıda da olsa mevcuttur [23],[30]. FT-NIR tekniği, EVOO'nun duyu kalitesinin ölçülebilmesinde de başarılı sonuçlar vermiştir [22]. Bununla birlikte, literatürde zeytinyağında bulunan toplam ve bireysel sterollerin içeriğinin ölçümü için FT-NIR spektroskopisi kullanmanın uygulanabilirliği henüz incelenmemiştir.

Bu nedenle, bu çalışmanın temel amacı, dünyanın önemli zeytinyağı üreticilerinden biri Türkiye'nin natürel sızma zeytinyağlarının toplam ve bireysel sterol formlarının ve yağ asitlerinin hızlı analizi için FT-NIR analizi sonucu elde edilen verileri kemometrik yöntemler ile birleştirebilmektir. İlave olarak, olası kümelenme eğilimini görmek için



spektral ve kimyasal (yağ asidi ve sterol bileşeni) veri seti üzerinde ayrı ayrı temel bileşen analizi uygulamaktır.

Bu amaçla zeytinyağının ana bileşenlerinden olan yağ asitleri ve küçük bileşenlerinden olan steroller, FT-NIR spektroskopisiyle analiz edilecek ve çok değişkenli istatistiksel analiz yöntemleri ile uygun veriler elde edilmeye çalışılacaktır.

### **1.3 Hipotez**

Yağ, ilkçağlardan itibaren insanoğlunun temel besin maddelerinden biridir. Zeytin meyvesinden elde edilen zeytinyağları da zeytinin çeşidine, iklime, üretim yeri ve koşullarına bağlı olarak bileşimi ve kalitesinde farklılıklar göstermektedir. Günümüzde tüketiciler kullanırları zeytinyağının yetiştiği bölgeyi ve bileşimini bilmek istemektedir. Zeytinyağının bileşimi ile ilgili olarak literatürde yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda özellikle ana bileşenler belirlenmektedir. Ama günümüzde zeytinyağının kalitesini belirleyen asıl küçük miktarlardaki bileşenlerin bilinmesi önem arz etmektedir. Aynı zamanda zeytinyağı içine ilave edilebilecek farklı yağlarında belirlenebilmesi için bu küçük bileşenlerin bilinmesi daha da önemli hale gelmiştir.

Zeytinyağının içeriğini oluşturan büyük ve küçük bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılan pek çok metot mevcuttur. Ancak bu metotların çoğu uzun zaman alan, zor ve pahalı bir süreç içermektedir. Bu nedenle son yıllarda zeytinyağında bulunan özellikle küçük bileşenlerin tayin edilmesi için ucuz, hızlı ve kolay yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle FT-NIR teknikleri 2010 yıllardan beri daha etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Ancak zeytinyağının karmaşık bileşimi sebebiyle FT-NIR analizlerinden elde edilen sonuçlar tek başına yeterli olmadığından bu sonuçların kemometrik yöntemler ile değerlendirilmesi daha uygun olmaktadır.

Bu çalışma ile, EVOO'nun toplam ve bireysel sterol içeriğinin FT-NIR spektroskopisi ile kabul edilebilir tahmin yeteneği hedeflenmiştir. Buna ek olarak, EVOO'da bulunan majör yağ asitlerinin tayini için de yüksek kalitede modellerin kurulabilir olduğunu göstermek amaçlanmıştır. Ayrıca, zeytinyağı örneklerinin tür ve coğrafi bölge temelindeki kümelenme eğilimlerinin Temel Bileşen Analizi (TBA) üzerinden saptanması amaçlanmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına ve fenolik bileşikler, tokoferoller, klorofil, karotenoidler gibi sterollerin haricindeki küçük zeytinyağı bileşenlerini tayin etmek için

FT-NIR uygulamasını başarıyla sergileyen literatürdeki diğer çalışmaların sonuçlarına dayanarak, FT-NIR spektroskopisinin; zeytinyağı üreticilerinin, zeytinyağlarının ana ve küçük bileşenlerini basit, hızlı ve eşzamanlı olarak tayin etmeleri için kolayca adapte edebilecekleri güçlü bir analitik yöntem olduğu sonucuna varılması hedeflenmiştir.



### ZEYTİN YETİŞTİRİCİLİĞİ ve ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ

Zeytin meyvesi, hem yağlık hem de sofralık olarak işlenilebilen ve işleme sonucunda meydana gelen yan ürünleri de değerlendirilebilen tarımsal bir üründür [31]. Zeytin, büyüme süreci yavaş olmasına rağmen oldukça uzun ömürlü bir ağaçtır. Yüksekliği en fazla 10-20 metre arasına ulaşabilmektedir. Yaprakları yaz ve kış mevsimi boyunca dökülmeden kalabilir. Gövdesi çürümeye karşı çok dirençlidir. Zeytin ağacı ömrünü tamamladıktan sonra köklerinden yeni bir ağaç filizleyebilme yeteneğine sahiptir [32].

Zeytin bitkisinin yetiştirilmesinde özel iklim koşullarına ihtiyaç duyulduğundan zeytincilik dünyada daha çok Akdeniz'e kıyısı olan İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye, Tunus, Suriye, Fas, Fransa ve Portekiz'de yapılmaktadır. Ülkemizde zeytinlikler daha çok engebeli arazilerde yer almaktadır. Marmara ve Ege Bölgesi'nin geniş bir kesiminde, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu'da ve az bir miktarda da Karadeniz Bölgesi'nde zeytinlikler bulunmaktadır.

#### 2.1 Zeytinin Tarihçesi

Zeytin ağacı dünya üzerinde bilinen en eski ağaçlar arasındadır. Bugün Batı dillerinde karşımıza çıkan "oil" kelimesi, eski Yunanca'da zeytin ağacı anlamına gelen "eleia" kelimesinden türemiştir. Romalı Lucius Junius Moderatus Columella (M.S. 4-70); "Res Rustica" adlı eserinde "Zeytin bütün ağaçların ilkidir" (Olea ... prima omnium arborum est) sözü ile zeytinin önemini ve tarihinin ne kadar eskiye dayandığını ifade etmiştir [33].

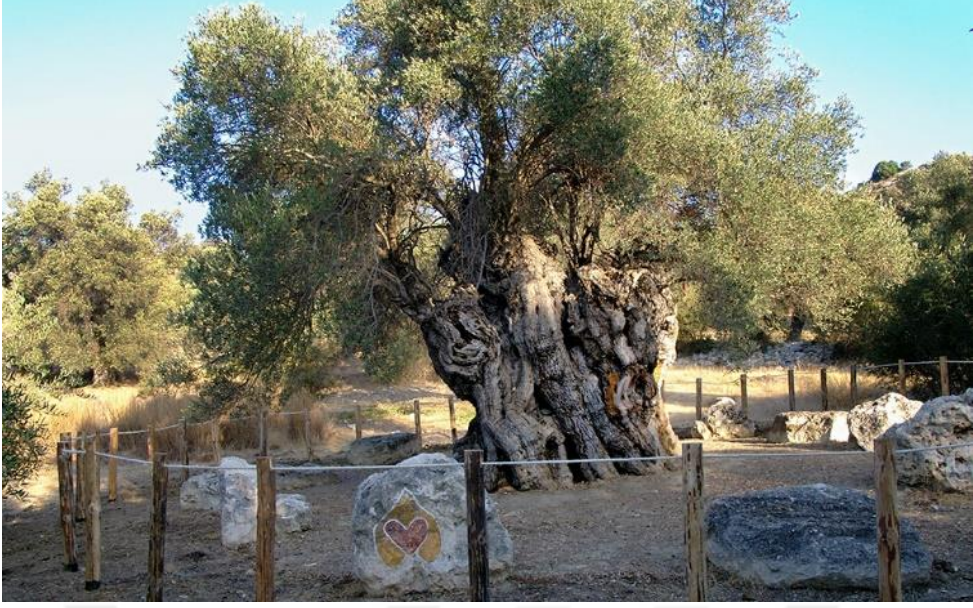
Yapılan arkeolojik çalışmalar sonucu 39.000 yıllık zeytin yaprağı fosili ile M.Ö. 12. yüzyıla dayanan zeytin ağacı bulgularına rastlanmıştır [34]. Zeytinin ana vatanının Suriye ve İran olduğu ve buradan da tüm Akdeniz'e yayıldığı düşünülmektedir [35]. Tarihi bu kadar

eskiye dayanan zeytin meyvesinin hasadının ilk ne zaman ve hangi uygarlık tarafından yapıldığı tam olarak bilinmemektedir. Zeytin ağacının Yunanlılar için de önemi büyüktür ancak zeytin ağacının Akdeniz kıyısı boyunca dikilmesi ve çoğaltılması bazı kaynaklara göre Yunanlılar tarafından değil Fenikeliler tarafından yapılmıştır [35]. Zeytinyağından asırlarca sağlık, güzellik, aydınlatma ve beslenme amaçlı olarak yararlanılmıştır. M.Ö. 7. yüzyılda olimpiyat oyunlarında galip gelenleri ödüllendirmek için başlarına takılan zeytin dalları, günümüzde de dostluk ve barışın simgesi durumundadır [36].

Yapılan araştırmalara göre 30'dan fazla zeytin ağacı türü olduğu bilinmektedir [37]. Bununla birlikte, türlerin kökeni hakkında net bilgiler bulunmamaktadır. Bazı araştırmalar zeytin ağacının kökeninin Yunanistan, İtalya ve Filistin'e dayandığını söylemektedir. İtalya'da ortaya çıkarılan 1 milyon yıl öncesine ait fosiller, zeytin ağacının tarihinin buraya dayandığı varsayımını desteklemektedir [38]. Bir diğer araştırmaya göre, günümüzde bilinmekte olan zeytin ağacı kökeninin, yaklaşık 5.000 yıl önce eski Fars ve Mezopotamya'ya karşılık gelen bölgede köken alıp, Suriye ve Filistin'e buradan ulaştığı araştırılmıştır. Buna göre, bu bölgelerde yaşayan insanlar zeytin ağacının ekimini geliştirerek kara ya da deniz yoluyla Kuzey Afrika'ya ulaşmasını sağlamışlardır [36].

Fenikeliler'in deniz merkezleriyle olan ticareti sebebiyle zeytin ağacı batı bölgelere doğru yayılmıştır. Zeytin ağaçları M.Ö. 28. yüzyılda Fenikeliler aracılığıyla Yunanistan, Libya ve Tunus'a kadar genişlemiştir. Bu yayılmanın bir sonucu olarak yağ çıkarma işlemleri gelişmiş, zeytinyağı üretimi artmıştır. Zeytin yetiştiriciliği M.Ö. 10. yüzyılda Fenikeliler aracılığıyla İspanya'ya ulaşmıştır. M.S. 5. yüzyılda deniz ticareti gelişmeye başlayınca zeytin yetiştiriciliğinin yayılması artmıştır. M.S. 15. yüzyılda, misyonerler ve yeni yerleşimciler, yeni keşfedilen Amerika'ya asmalar ve zeytin ağaçları getirmişlerdir. Asmalar her yerde yayılmış, ancak zeytin ağaçları sadece Akdeniz, iklim koşullarına benzer bölgelerdeki Şili, Arjantin ve Kaliforniya'daki kısıtlı alanlarda yetiştirilmiştir [36].

Zeytin ağacı, en uzun yaşayan ağaçların başında gelmektedir. Dünyada çok yaşlı zeytin ağaçları bulunmakla birlikte yaşayan en eski zeytin ağacının Yunanistan'ın Girit adasının Vouves bölgesinde bulunan ağaç (Şekil 2.1) olduğu kabul edilmektedir.



Şekil 2.1 Girit'te yaşayan en eski zeytin ağacı [39]

Bir zeytin ülkesi olan Türkiye’de de halen meyve veren yaşlı zeytin ağaçları bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi de Manisa’nın Kırkağaç ilçesi Bakır kasabasında bulunan zeytin ağacıdır (Şekil 2.1). Bu ağacın yaklaşık 1650 yıllık olduğu kabul edilmektedir.

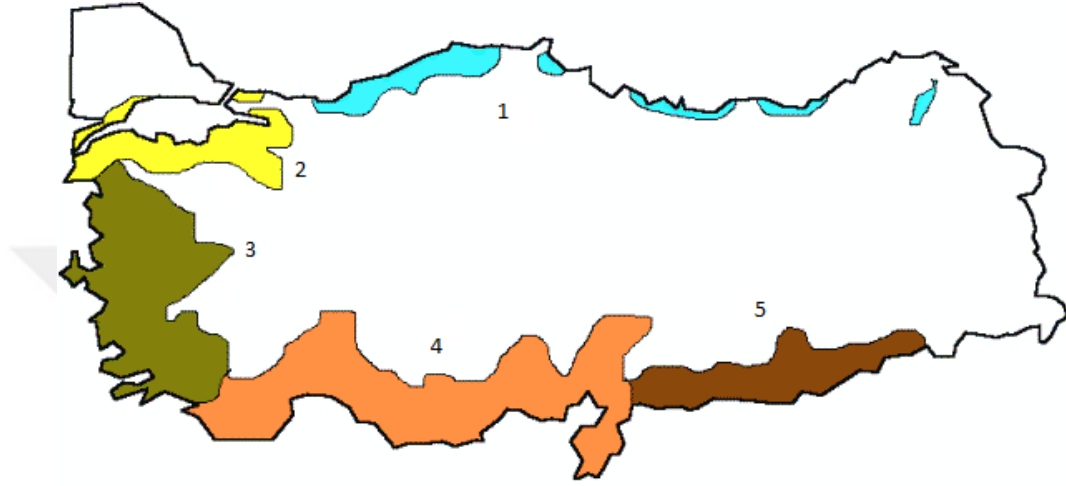


Şekil 2.2 Türkiye’deki en eski zeytin ağacı [40]

## 2.2 Türkiye’de Zeytin ve Zeytinyağı

Türkiye bir Akdeniz ülkesidir ve ülkemizde Akdeniz ikliminin hakim olduğu Ege, Marmara, Akdeniz ve Karadeniz bölgelerinde kuzeyde Artvin’den güneyde Hatay’a kadar uzanan

kıyı boyunca ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden Mardin'e kadar olan illerde zeytincilik yapılmaktadır. Beş zeytinci bölge içinde ağaç varlığı ve üretim kapasitesi ile Ege Bölgesi birinci sırada yer almaktadır. Ege Bölgesi'ni sırasıyla Marmara, Akdeniz, Güneydoğu Anadolu ve Karadeniz Bölgesi takip etmektedir. Genellikle diğer tarım ürünlerinin yetişmediği toprakları değerlendiren zeytin, ülkemizde daha çok meyilli arazilerde yetiştirilmektedir.



Şekil 2.3 Türkiye zeytin üretim bölgeleri haritası

Şekil 2.3'te 3 numara ile gösterilen Ege Bölgesi'nde yetişen en yaygın zeytin türleri olarak; Ayvalık (Edremit, Ayvalık, Gömeç, Burhaniye), Memecik (Aydın ve Muğla), Domat (Akhisar), Uslu (Akhisar, Kemalpaşa, Yatağan), Erkence (İzmir), Çakır (İzmir), İzmir sofralık, Çekişte (Ödemiş, Torbalı, Nazilli), Çilli (Kemalpaşa), Kiraz (Akhisar), Memeli (Menemen, Turgutlu) türleri gösterilmektedir [41].

Şekil 2.3'te 2 numara ile gösterilen Marmara Bölgesi'nde Gemlik/Tirilye cinsi zeytin en yaygın olanıdır. Bölgedeki zeytinliklerin yaklaşık % 75-80' in bu türdendir. Gemlik/tirilye (Gemlik, Erdek, Mudanya, Edincik, Tirilye), Edincik Su (Bursa, Yalova, Kocaeli), Beyaz Yağlık, Eşek Zeytini, Şam ve Siyah Salamuralık ise diğer türler arasında yer almaktadır [41].

Çizelge 2.1 Türkiye'nin beş zeytin bölgesine göre daha çok yetişen zeytin türleri

Coğrafi Bölge	Zeytin Çeşitleri
Ege	Ayvalık, Memecik, Domat, Uslu, Erkence, Çakır, İzmir sofralık, Çekişte, Çilli, Kiraz, Memeli
Marmara	Gemlik/Tirilye, Edincik su, Beyaz yağlık, Eşek zeytini, Şam, Siyah salamuralık
Akdeniz	Halhalı, Sarı haşebi, Karamani, Saurani, Ulak
Güneydoğu Anadolu	Nizip yağlık, Kilis yağlık, Halhalı, Eğriburun
Karadeniz	Otur, Sati, Patos, Marentelli

Şekil 2.3'te 4 numara ile gösterilen Akdeniz Bölgesi'nin zeytin türleri ise; Halhalı (Mardin, Hatay, Gaziantep, Adana), Sarı Haşebi, Karamani, Saurani (Hatay, Altınözü), Tavşan Yüreği (Muğla, Antalya), Büyük Topak Ulak (İçel, Tarsus), Küçük Topak Ulak, Girit Ulak (İçel, Tarsus), Sarı Ulak (İçel, Adana, Kozan) olarak belirtilmektedir. Ayrıca Gemlik ve Ayvalık türleri de yörede yaygın bir biçimde ekilmeye başlanmıştır [41].

Şekil 2.3'te 5 numara ile gösterilen Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin en yaygın zeytin türleri olarak Kilis Yağlık (Kilis Gaziantep, Şanlıurfa, Kahramanmaraş ve Mardin), Nizip Yağlık (Gaziantep, Kahramanmaraş, Mardin), Halhalı (Mardin, Hatay, Gaziantep ve Kahramanmaraş), Eğriburun (Nizip, Halfeti), Kan Çelebi (Gaziantep) olarak gösterilmektedir [41].

Şekil 2.3'te 1 numara ile gösterilen Karadeniz Bölgesi'nde yetiştirilen en yaygın zeytin türleri ise; Otur, Sati, Butko Yağlık, Görvele, (Artvin), Samsun Yerli (Samsun, Sinop, Zonguldak), Patos (Trabzon, Zonguldak), İstrangili, Marentelli, Trabzon Yağlık (Trabzon), Zonguldak yerli yuvarlak ve Kastamonu yağlık türleridir [41].

Ülkemizde zeytincilik sektöründe 2004'ten 2016 yılına kadarki olan üretim raporları incelendiğinde meyve veren ağaç sayısında %55,27 oranında bir artış görülmektedir. Meyve vermeyen ağaçların sayısı ise bu yıllar arasında inişli çıkışlı değerler göstermektedir. Toplam üretilen zeytin miktarı ortalaması 1 milyon 558 bin ton kadar olmak üzere, ortalama sofralık zeytin miktarı 449.712 ton iken ortalama yağlık zeytin miktarı 1 milyon 109 bin ton kadardır.

Çizelge 2.2 2004-2016 yılları arası Türkiye’de üretilen zeytin miktarı ve ağaç sayısı [42]

Yıl	Ağaç Sayısı (bin)			Üretim (ton)		
	Toplam	Meyve veren	Meyve vermeyen	Toplam	Sofralık	Yağlık
2004	107 100	94 950	12 150	1 600 000	400 000	1 200 000
2005	113 180	96 625	16 555	1 200 000	400 000	800 000
2006	129 265	97 773	31 492	1 766 749	555 749	1 211 000
2007	144 329	104 219	40 110	1 075 854	455 385	620 469
2008	151 630	106 139	45 491	1 464 248	512 103	952 145
2009	153 723	109 127	44 596	1 290 654	460 013	830 641
2010	156 448	111 398	45 050	1 415 000	375 000	1 040 000
2011	154 611	117 942	36 669	1 750 000	550 000	1 200 000
2012	157 061	120 821	36 240	1 820 000	480 000	1 340 000
2013	167 030	129 161	37 869	1 676 000	390 000	1 286 000
2014	168 997	140 712	28 285	1 768 000	438 000	1 330 000
2015	171 992	144 760	27 232	1 700 000	400 000	1 300 000
2016	173 785	147 430	26 355	1 730 000	430 000	1 300 000

2016 senesi incelendiğinde; toplam ağaç sayısının %85’inin meyve veren ağaç olduğu görülmektedir. Meyve veren ağaçlardan elde edilen zeytinlerin %25’i sofralık zeytin, %75’i yağlık zeytindir. Yine 2004-2016 yılları arası incelendiğinde, maksimum zeytin üretimi 1 milyon 820 bin ton ile 2012 yılında görülürken, minimum zeytin üretimi ise 1 milyon 76 bin ton ile 2007 yılında görülmüştür.

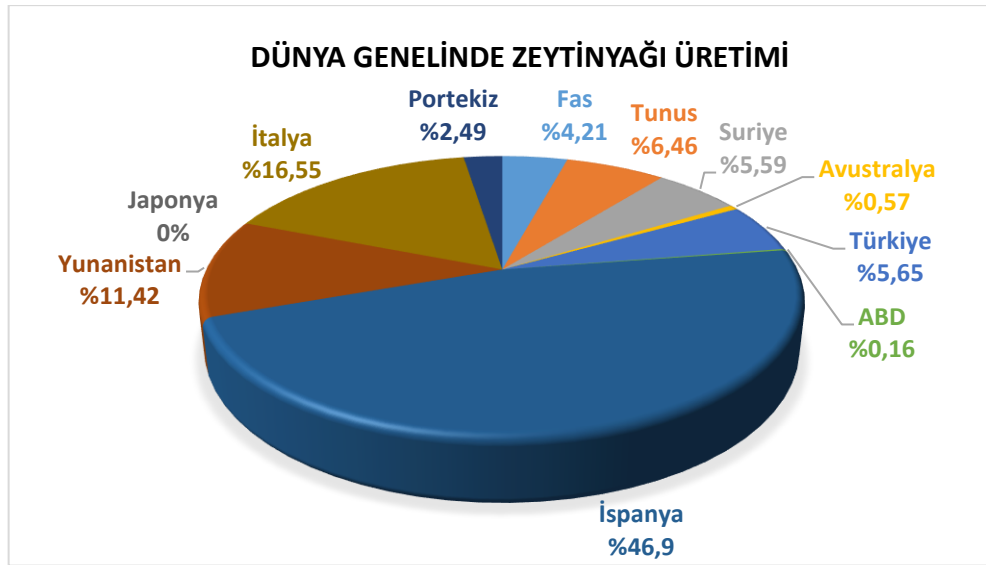
### 2.3 Dünya’da Zeytin ve Zeytinyağı

Dünya zeytin ağaç varlığının % 90’ını İspanya, İtalya, Yunanistan, Türkiye, Tunus, Suriye, Fas, Fransa ve Portekiz gibi Akdeniz’e kıyısı olan ülkeler oluşturmaktadır. Dünyada son yıllarda zeytinyağı ve sofralık zeytin gibi zeytin ürünlerine artan talep nedeniyle zeytinciliğin sadece Akdeniz’e kıyı olan ülkelerde değil, Akdeniz iklimi gösteren Arjantin,



Şili, Meksika, Peru, Avusturalya gibi diğer ülkelerde de ekonomik anlamda üretimi yapılmaya başlanmıştır [43]. Dünya zeytin üretiminde Akdeniz'e kıyısı olan üretici Avrupa Birliği ülkelerinin önemli bir yeri vardır. 1990'lı yılların başında dünya zeytin üretiminin % 90'ını Avrupa Birliği ülkeleri oluştururken bugün bu oran Avrupa dışında zeytincilik yapılan ülke sayısının artması ile düşmüştür. Son yıllarda özellikle ABD, Kuzey Avrupa, Brezilya, Japonya, Avustralya ve Kanada'nın zeytinyağı pazarında hızla büyüme gösteren ülkeler arasında olduğu görülmektedir [34].

Dünya genelinde son 10 yılın zeytinyağı üretimine bakıldığında Çizelge 2.1'de belirtilen on bir ülke arasından toplamda 26.501.800 ton kapasiteli bir üretim hacmi mevcuttur. Bunun 12.429.000 tonluk üretim kapasitesini %46.9'luk bir oranla İspanya oluşturmaktadır ve en yüksek üretim hacmine sahiptir. Dünya zeytin üretiminde İspanya, İtalya, Yunanistan ve Tunus'dan sonra %5.65'lik oranla Türkiye beşinci sırada bulunmaktadır.

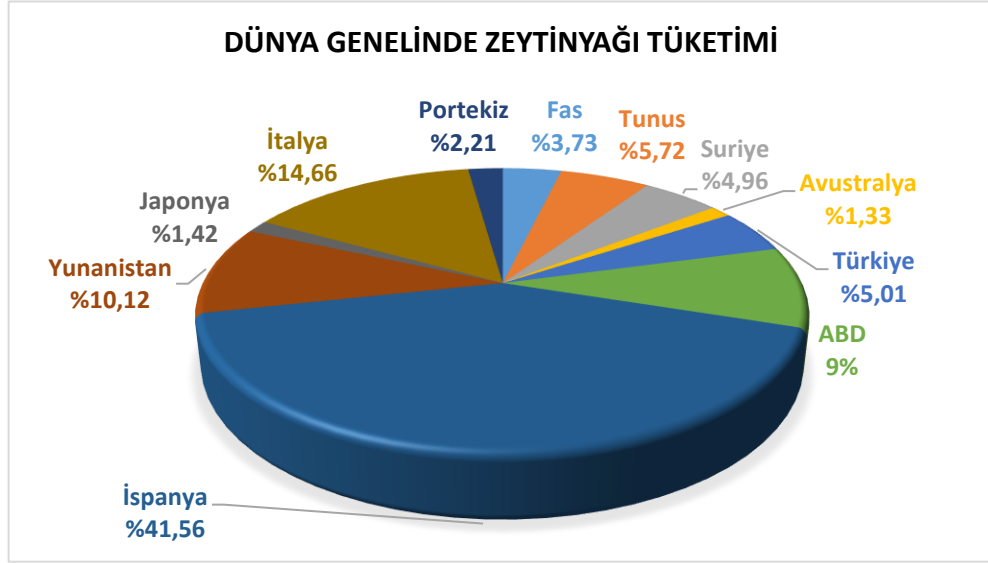


Şekil 2.4 Dünya genelinde 2006-2016 yılları arasında zeytinyağı üreten başlıca ülkeler

Toplam üretimden 4.385 bin tonluk üretim kapasitesini %16.55'lik bir oranla İtalya, 3.027.700 bin tonluk üretim kapasitesini %11,42'lik bir oranla Yunanistan, 1.712 bin tonluk üretim kapasitesini %6.46'lık bir oranla Tunus, 1.498 bin tonluk üretim kapasitesini %5.65'lik bir oranla Türkiye, 1.482 bin tonluk üretim kapasitesini %5.59'luk bir oranla Suriye, 1.115 bin tonluk üretim kapasitesini %4.21'lik bir oranla Fas, 659.700 bin tonluk üretim kapasitesini %2.49'luk bir oranla Portekiz, 150 bin tonluk üretim

kapasitesini %0.57' lik bir oranla Avusturalya, 43 bin tonluk üretim kapasitesini %0.16'lık bir oranla Amerika, son olarak da %0 oranla hiç üretim yapmayarak Japonya oluşturmaktadır.

Dünya genelinde son 10 yılın zeytinyağı tüketimine bakacak olursak Çizelge 2.3'te belirtilen on bir ülke arasından toplamda 29.908.300 ton kapasiteli bir tüketim hacmi mevcuttur. Bunun 12.429.400 tonluk tüketim kapasitesini %41.56'lık bir oranla İspanya oluşturmaktadır ve en yüksek tüketim hacmine sahiptir.



Şekil 2.5 Dünya genelinde 2006-2016 yılları arasında zeytinyağı tüketen başlıca ülkeler

Toplam tüketimden 4.385 bin tonluk tüketim kapasitesini %14.66'lık bir oranla İtalya, 3.027 bin tonluk tüketim kapasitesini %10.12'lik bir oranla Yunanistan, 2.776 bin tonluk tüketim kapasitesini %9.28'lik bir oranla Amerika, 1.712 bin tonluk tüketim kapasitesini %5.72'lik bir oranla Tunus, 1.498 bin tonluk tüketim kapasitesini %5,01'lik bir oranla Türkiye, 1.482 bin tonluk tüketim kapasitesini %4.96'lık bir oranla Suriye, 1.115 bin tonluk tüketim kapasitesini %3.73'lük bir oranla Fas, 659 bin tonluk tüketim kapasitesini %2.21'lik bir oranla Portekiz, 425 bin tonluk tüketim kapasitesini %1.42'lik bir oranla Japonya, 397 bin tonluk tüketim kapasitesini %1.33'lük bir oranla Avusturalya oluşturmaktadır.

Çizelge 2.3 Dünya genelinde yıllara göre başlıca zeytinyağı üretimi [44]

	Fas	Tunus	Suriye	Avustralya	Türkiye
2006/7	75	160	154	9	165
2007/8	85	170	100	12	72
2008/9	85	160	130	15	130
2009/10	140	150	150	18	147
2010/11	130	120	180	18	160
2011/12	120	182	198	15,5	191
2012/13	100	220	175	9,5	195
2013/14	130	70	180	13,5	135
2014/15	120	340	105	19,5	160
2015/16*	130	140	110	20	143
<b>TOPLAM</b>	<b>1.115,00</b>	<b>1.712,00</b>	<b>1.482,00</b>	<b>150</b>	<b>1.498,00</b>

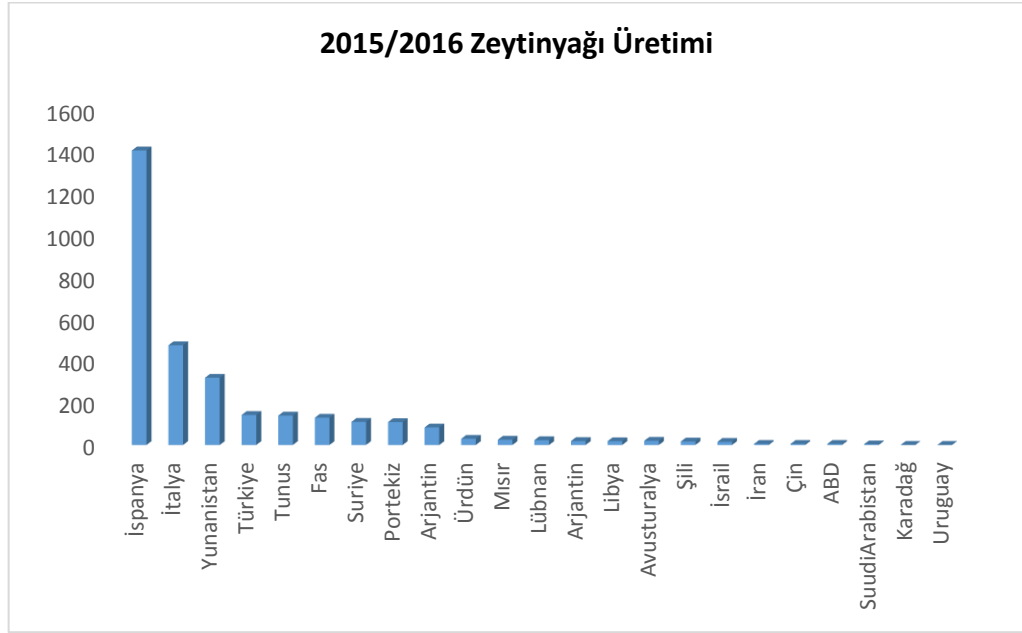
Çizelge 2.3 Dünya genelinde yıllara göre başlıca zeytinyağı üretimi [44] (devamı)

	ABD	İspanya	Yunanistan	Japonya	İtalya	Portekiz
2006/7	1	1.111,40	370	-	490	47,5
2007/8	2	1.236,10	327,2	-	510	36,3
2008/9	3	1.030,00	305	-	540	53,4
2009/10	3	1.401,50	320	-	430	62,5
2010/11	4	1.391,90	301	-	440	62,9
2011/12	4	1.615,00	294,6	-	399,2	76,2
2012/13	4	618,2	357,9	-	415,5	59,2
2013/14	12	1.781,50	132	-	463,7	91,6
2014/15	5	842,2	300	-	222	61
2015/16*	5	1.401,60	320	-	474,6	109,1
<b>TOPLAM</b>	<b>1.115,00</b>	<b>1.712,00</b>	<b>1.482,00</b>	<b>150</b>	<b>1.498,00</b>	<b>659,7</b>

Genel olarak zeytinyağı üreten ülkeler bu ürünleri iç tüketimde kullanmaktadır. Ancak Amerika senelik ortalama 43 bin ton zeytinyağı üretirken 273 bin ton tüketmektedir. Japonya ise zeytin üreticisi olmamasına rağmen 42 bin ton zeytinyağı tüketmektedir.

Avustralya da ürettiğinden daha fazlasını tüketen bir ülke olarak 150 bin ton zeytinyağı üretirken 397 bin ton tüketim hacmine sahiptir. Şekil 2.6’da ise, Dünya genelinde 2016 yılı itibariyle başlıca zeytinyağı üreten ülkeler ve yüzdelik dilimleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4’te gösterilen 2015/16 yılı sadece belirli ayları içermektedir.



Şekil 2.6 Dünya genelinde ülkelerin 2015/2016 yılları arasında zeytinyağı üretim miktarları [44]

Çizelge 2.4 Dünya genelinde yıllara göre zeytinyağı tüketimi [44]

	Fas	Tunus	Suriye	Avustralya	Türkiye
2006/7	75	160	154	47,5	165
2007/8	85	170	100	35	72
2008/9	85	160	130	37	130
2009/10	140	150	150	44	147
2010/11	130	120	180	44	160
2011/12	120	182	198	40	191
2012/13	100	220	175	37	195
2013/14	130	70	180	13,5	135
2014/15	120	340	105	19,5	160
2015/16*	130	140	110	20	143
<b>TOPLAM</b>	<b>1.115,00</b>	<b>1.712,00</b>	<b>1.482,00</b>	<b>150</b>	<b>1.498,00</b>

Çizelge 2.4 Dünya genelinde yıllara göre zeytinyağı tüketimi [44] (devamı)

	ABD	İspanya	Yunanistan	Japonya	İtalya	Portekiz
2006/7	1	1.111,40	370	-	490	47,5
2007/8	2	1.236,10	327,2	-	510	36,3
2008/9	3	1.030,00	305	-	540	53,4
2009/10	3	1.401,50	320	-	430	62,5
2010/11	4	1.391,90	301	-	440	62,9
2011/12	4	1.615,00	294,6	-	399,2	76,2
2012/13	4	618,2	357,9	-	415,5	59,2
2013/14	12	1.781,50	132	-	463,7	91,6
2014/15	5	842,2	300	-	222	61
2015/16*	5	1.401,60	320	-	474,6	109,1
<b>TOPLAM</b>	<b>1.115,00</b>	<b>1.712,00</b>	<b>1.482,00</b>	<b>150</b>	<b>1.498,00</b>	<b>659,7</b>

Çizelge 2.3 ve Şekil 2.4'te verilen değerler incelendiğinde İspanya'nın zeytinyağı üretiminde büyük bir hakimiyeti vardır. İspanya kendinden sonra gelen önemli zeytinyağı üreticisi olan İtalya, Yunanistan, Tunus, Türkiye ve Suriye'nin toplamı kadar zeytinyağı üretmektedir. Şekil 2.6'da 2015/2016 yılları arasında zeytinyağı üretimi

yapılan ülkeler gösterilmiştir. Tekrardan İspanya'nın diğer ülkelere oranla zeytinyağı üretimindeki hakimiyeti açıkça görülmektedir.

## **2.4 Zeytinyağı Üretimi**

Zeytinyağı üretiminde ilk aşamayı zeytinlerin toplanması oluşturur. Daha sonra uygun koşullarda taşınıp depolanan zeytinler yaprak, sap, vb. kirliliklerden arındırılmak için yıkanır. Zeytinlerin kırılması ile hücrelerin parçalanması sağlanır. Böylelikle hücrelerden yağ açığa çıkması sağlanır. Ardından malaks işlemi ile açığa çıkan yağ miktarı artırılır ve zeytin hamuru yağ elde edilmesi için hazır hale getirilir. Son olarak presleme, santrifüj veya perkolasyon işlemi ile pirina ve karasudan yağın ayrıştırılması sağlanmaktadır.

### **2.4.1 Hasat Zamanı**

Zeytin yetiştiriciliğinde hasat zamanı; zeytinin duyuşal özellikleri, rengi ve raf ömrü hakkında büyük önem taşır. Zeytin meyvesinin olgunlaşma sürecinde sıcaklık, güneş ışığı ve sulama gibi diğer etkenler de söz konusudur. Sıcaklık arttığında meyvenin erken olgunlaştığı görülürken, azaldığında ise kış mevsiminde ağaçta yeşil renkli zeytin meyvesinin asılı kalmasına neden olur. Bazı çiftçiler don hasarından veya fırtınadan etkilenmemek adına zeytinleri henüz olgunlaşmadan toplamak zorunda kalabilmektedirler. Tüm bu etkenler, zeytinin toplanmasındaki en uygun zamana karar verilmesini zorlaştırmaktadır. Bunun sonucunda elde edilen yağlar arasında kalite farklılığı ortaya çıkmaktadır. Zeytin hasadı için en uygun zaman, zeytinin nasıl değerlendirileceğine göre farklılık göstermektedir. Ayrıca, yapılan araştırmalar hasat zamanının bir sonraki yılın verimi üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir. [45],[46]. Zeytin meyvesinde büyüme aşamaları; büyümenin başlangıçta daha yavaş olduğu birinci evre, gelişim evresi olarak adlandırılan ikinci evre ve meyve gelişiminin son evresi olan çekirdeğin sertleştiği üçüncü evre olmak üzere 3 evre olarak ele alınır. [47], [45]. Zeytin meyvesinde yağ birikimi üçüncü evreden hemen sonra başlar ve meyve renk değiştirmeye başladığı zaman son bulur [46].

#### 2.4.1.1 Olgunluk Aşamaları

Olgunlaşmamış zeytin, yeşil renkte ve oldukça serttir. Olgunlaşmamış olmalarından dolayı bu tür zeytinlerden elde edilen yağların tadı acımsı ve otsu olmasına rağmen bu yağlar polifenoller (antioksidanlar) ve aroma bileşenleri açısından oldukça zengindir. Bu durum olgunlaşmamış zeytinden elde edilen yağların uzun bir raf ömrüne sahip olmasını açıklamaktadır. Ayrıca olgunlaşmamış zeytinde klorofil değerleri yüksek seviyede olduğundan dolayı yağların görünümü çoğunlukla yeşil renkte olmaktadır. Olgunlaşmamış zeytinden yağ çıkarma işlemi, olgunlaşan zeytine oranla daha zordur. Çünkü olgunlaşmamış zeytin hücrelerinde yer alan yağ içeren vaküoller kolayca parçalanamaz. Hücrelerin yeterince parçalanabilmesi için daha uzun bir malaks süresi gerekmektedir. Malaks süresi uzadıkça hücrelerden yağ salınımı daha kolay olmaktadır. Zeytin meyvesi olgunlaştıkça renginin yeşilden sarı-yeşil'e dönmesi, yumuşamaya başlaması ve daha sonra derisinin renginin kırmızı-mor'a dönmesi 'ben düşme evresi' olarak tanımlanır. Zeytin bu aşamada bazı olgun-meyveli özelliklerini geliştirmeye başlar ancak hala yüksek seviyede polifenol içermektedir. Bu dönemde hasat edilen zeytinlerden elde edilen yağlar biraz acı ve keskin bir tada sahiptir. Ben düşme aşamasında zeytinin kuru ağırlığı başına yaklaşık olarak maksimum seviyede yağ düşmektedir.

Siyah (olgun) meyve evresinde, zeytin meyvesi daha fazla olgunlaştıkça, türünün özelliğine bağlı olarak rengi mordan siyaha dönmektedir. Bu aşamada, polifenol ve klorofil içeriğinde düşüş olurken, karotenoid içeriği artar. Bu sebeple, geç hasat meyvelerinden üretilen yağlar altın renkli, raf ömrü kısa ve daha az acı-keskin tada sahip olma eğilimindedir. Olgunlaşmış zeytinlerin yağ verimleri yüksektir ancak olgunlaşma süreci boyunca polifenol miktarı azalacağından dolayı zeytinin besleyiciliği de düşmektedir.

Çizelge 2.5'te zeytin meyve olgunluğunun yağın çeşitli özelliklerine olan etkisi gösterilmektedir.

Çizelge 2.5 Zeytin meyve olgunluğunun yağın çeşitli özelliklerine olan etkisi [48]

Yağ Karakteristikleri	Olgunlaşmamış (Yeşil) Zeytin	Ben Düşme Dönemi	Olgunlaşmış (Siyah) Zeytin
<b>Duyusal Özellik</b>	Olgunlaşmamış ve bitkisel özellikleri ile acı ve otsu	Hafif acı-keskinlik tat ile biraz olgun meyve tadı	Tatlı yağlar
<b>Verim</b>	Düşük	Kuru ağırlığı başına maksimuma yakın derecede	Yüksek
<b>Antioksidanlar</b>	Oldukça yüksek	Yüksek	Daha düşük
<b>Raf ömrü</b>	Oldukça yüksek	Yüksek	Daha düşük
<b>Renk</b>	Genel olarak yeşil	Değişken	Genel olarak sarı
<b>Frezeleme kolaylığı</b>	Malaks süresi uzun	Normal	Meyve aşırı olgun olduğundan sorunlara yol açabilir




İspanya Tarımsal Araştırmalar Milli Enstitüsü tarafından uygun hasat olgunluğunun belirlenmesi üzerine geliştirilen yöntemle göre; 1 kg zeytin örneğinden rastgele alınan 100 adet dane sahip olduğu renk özelliklerine göre, Çizelge 2.6’da gösterildiği gibi 8 gruba ayrılmaktadır. Olgunluk derecesine göre ayrılan zeytin daneleri Denklem 2.1’deki formülden yararlanılarak “Olgunluk İndeksi, O.İ.” belirlenmesinde kullanılır. Her bir gruptaki zeytin adeti ait olduğu grubun numarası ile çarpılır ve elde edilen toplam, toplam zeytin dane sayısına bölünerek olgunlaşma ve hasat için uygunluk düzeyi belirlenir.

$$O.İ = [(0 * n_0) + (1 * n_1) + (2 * n_2) + (3 * n_3) + (4 * n_4) + (5 * n_5) + (6 * n_6) + (7 * n_7)]/N \quad (2.1)$$

$N$ : toplama katılan zeytin dane sayısıdır. Genellikle 100 adet olarak alınır [49].



Çizelge 2.6 Hasat olgunluğunu belirlemek için zeytin meyvesinin özelliklerinin belirlenme kriterleri

Meyvenin kontrol noktası	Meyvenin durumu	Derece	Görüntü
<b>Meyve kabuğu</b>	Koyu yeşil	0	
<b>Meyve kabuğu</b>	Sarı, sarımsı yeşil	1	
<b>Meyve kabuğu</b>	Renk değişimi (kızarma-morarma) yarından az	2	
<b>Meyve kabuğu</b>	Renk değişimi (kızarma-morarma) yarından fazla	3	
<b>Meyve eti</b>	Kabuk: siyah-mor, et: beyaz	4	
<b>Meyve eti</b>	Kabuk: siyah-mor, et morluğu yarından az	5	
<b>Meyve eti</b>	Kabuk: siyah-mor, et morluğu yarından fazla	6	
<b>Meyve eti</b>	Kabuk: siyah-mor, et: çekirdeğe kadar siyah-mor	7	

#### 2.4.1.2 Hasat Yöntemleri

Hasat yöntemleri genel olarak “Geleneksel” ve “Makinalı” olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Türkiye’de arazi yapısı engebeli olduğundan dolayı toplama işlemi genellikle geleneksel olarak yapılmaktadır. Ağaçların ve zeytinlerin zarar görmemesi için geleneksel hasat yöntemleri oldukça tercih edilen bir uygulamadır.

Çizelge 2.7 Geleneksel hasat yöntemleri [50],[51]

<b>Geleneksel Hasat Yöntemleri</b>	<b>Yerden Toplama:</b> Fizyolojik açıdan olgunlaşmış ağaç dibine dökülen zeytinlerin yerden elle toplanması ile yapılan yöntemdir. Bu yöntemle toplanan zeytinlerin sofralık değerleri düşük olmasından dolayı çoğunlukla yağlık olarak kullanılır.
	<b>Ağaçtan Elle Toplama:</b> Zeytin meyvesinin doğrudan ağaç üzerinden kopartılıp toplanmasıyla yapılan hasat yöntemidir.
	<b>Sırıkla Hasat:</b> Hasat zamanı gelen zeytinlerin sırık vasıtasıyla çırpılarak dökülüp, daha sonra toplanması ile uygulanan hasat yöntemidir.

El ile hasat yönteminin zeytin meyvesine en az zarar veren yöntem olmasına rağmen; olumsuz hava koşulları ile birlikte artan işgücü kayıpları, el ile hasadın yüksek maliyetli oluşu ve yaklaşık 3-4 ay süren uzun hasat dönemleri sebebiyle makinalı hasat yöntemlerine olan ihtiyacı arttırmıştır. Genel olarak dünyadaki zeytin yetiştiriciliği yapılan ülkelerde, zeytin üretim masraflarının yaklaşık olarak %50'lik kısmını zeytin hasadı oluşturmaktadır. Bu nedenle zeytin hasat makinalarının kullanımı; zeytin yetiştirilen bölgelerin arazi durumuna, zeytin çeşitlerine ve zeytinlerin sofralık veya yağlık olarak üretim amacına göre gerçekleşmelidir [52]. Zeytin hasat makineleri genel anlamda elde taşınan makinalar ve daha büyük makinalar olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

Çizelge 2.8 Makinalı hasat yöntemleri [50],[51]

<b>Makinalı Hasat Yöntemleri</b>	<b>Küçük Makinalar:</b> Elde veya sırtta taşınabilen ancak etkinliği zayıf olan makinalardır. Ancak büyük makinaların ulaşamayacağı zeytin bölgelerinde kullanımı yaygındır.
	<b>Büyük Makinalar:</b> Traktöre takılabilir veya kendi yürür tipte, gövde ve ana dal sarsıcıları ile tam teçhizatlı sarsıcılar bu grubu oluşturmaktadır.

#### 2.4.2 Zeytinlerin Taşınması ve Depolanması

Zeytinlerin taşınma sırasında darbelerden korunması gerekmektedir. Bu açıdan zeytinler delikli kasalarda taşındığında hava sirkülasyonu sağlanarak katabolik etki ile meydana gelen sıcaklık artışının önüne geçilmiş olunur. Zeytinlerin depolanması için uygun ortam sağlanmazsa zeytinyağı kalitesinde ciddi düşüşler meydana gelebilmektedir. Verimli

yağlar elde edebilmek için depolama süresi kısa tutulup zeytinlerden yağ eldesinin en kısa sürede sağlanması gerekmektedir [53].

#### **2.4.3 Zeytinlerin Temizlenmesi ve Yıkınması**

Toplanan zeytinler yaprak, dal, budak ve yabancı maddelerden dikkatlice temizlenmelidir. Daha sonra ayıklanan zeytinler yıkanıp, pestisit ve kirlerden arındırılarak bir sonraki aşamaya hazır hale getirilmelidir. Uçucu madde miktarının azalmaması için zeytinlerin soğuk suda yıkanması önerilir. Yeterince temizlenmeyen zeytinler hem yağ kalitesini düşürebilmekte hem de zeytinyağı üretim prosesinde kullanılan cihazlarda arızaya sebep olabilmektedir [54].

#### **2.4.4 Zeytinlerin Kırılması**

Zeytin meyvesinden yağ salınımı sağlamak için hücrelerin parçalanması gerekir. Zeytinlerin kırılması işleminde taş veya metal değirmenlerin kullanımı, zeytin kırma yöntemlerinden birkaçıdır. Kırma işlemi yağ verimi için en belirleyici aşamalardan biridir. Bu aşama ayrıca fenolik maddelerin içeriğini ve zeytinyağının duyuşal özelliklerini de etkilemektedir [55].

#### **2.4.5 Malaks İşlemi**

Malaks işlemi ile zeytinler kırıldıktan sonra elde edilen hamurun katı ve sıvı fazların ayrılması için hazır hale gelmesi sağlanmaktadır. Hamurun yoğurulması ile serbest yağ yüzdesi artırılmakta ve yağ damlacıkları daha büyük damlalar haline gelip, kolayca ayrılabilir. Yoğurma işleminin etkinliği yoğurmanın hangi sıcaklıkta ve ne kadar süre ile yapıldığına göre farklılık göstermektedir. Yoğurma işleminin sıcaklığı ve süresi arttıkça yağ verimi de artmaktadır. 27 °C'den daha yüksek sıcaklıklar ve daha uzun karıştırma sürelerinin kullanılması yağın oksidasyon seviyesini arttırır. Bu nedenle yağın raf ömründe azalmalar meydana gelir. Genel olarak uygulanan malaks süresi 20 ila 40 dakika arasında değişmektedir. Di Giovacchino, L. ve ark., 2002 yılında yaptıkları çalışmada; yoğurma işleminin süresi arttıkça zeytinyağının toplam fenol içeriğinin azaldığı gözlenirken, sterol ve yağ asitleri bileşiminde değişiklik görülmediğini bildirmişlerdir [56].

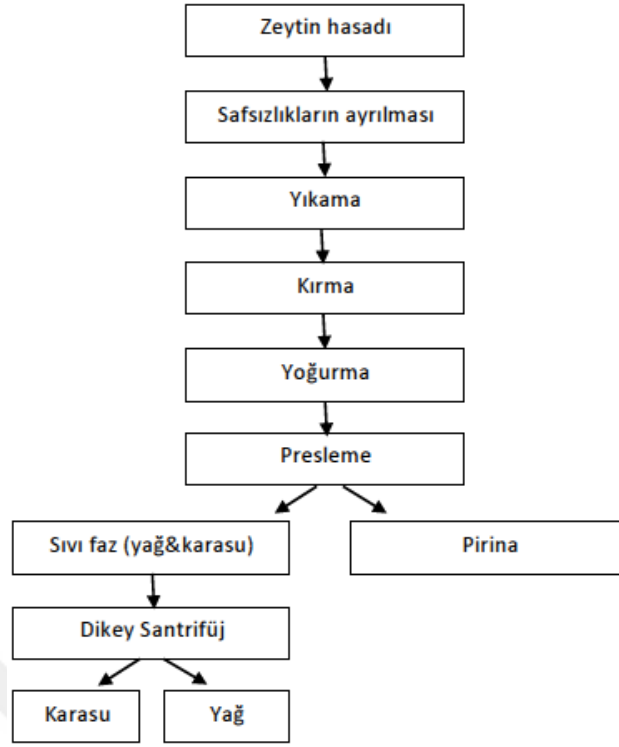
#### 2.4.6 Sıvı ve Katı Fazın Ayrışması

Katı ve sıvı fazın ayrışması işlemi üretim teknolojisine göre değişiklik göstermektedir. Zeytin hamurundan sıvı faz (yağ ve karasu) ile pirinanın ayrışmasını sağlamak amacıyla farklı ekipmanlar kullanılmaktadır (Şekil 2.7). Bu ekipmanların ayırma işleminden sorumlu olan kuvvet tipi basınç olduğunda presleme yöntemi, merkezkaç kuvvet ise santrifüj sistemi, yüzey gerilim farkı ise perkolasyon sistemi olarak adlandırılmaktadır [57]. Kesikli sistemlere presleme sistemi, sürekli sistemlere ise santrifüj, perkolasyon ve bu iki metodun kombinasyonları dahildir.

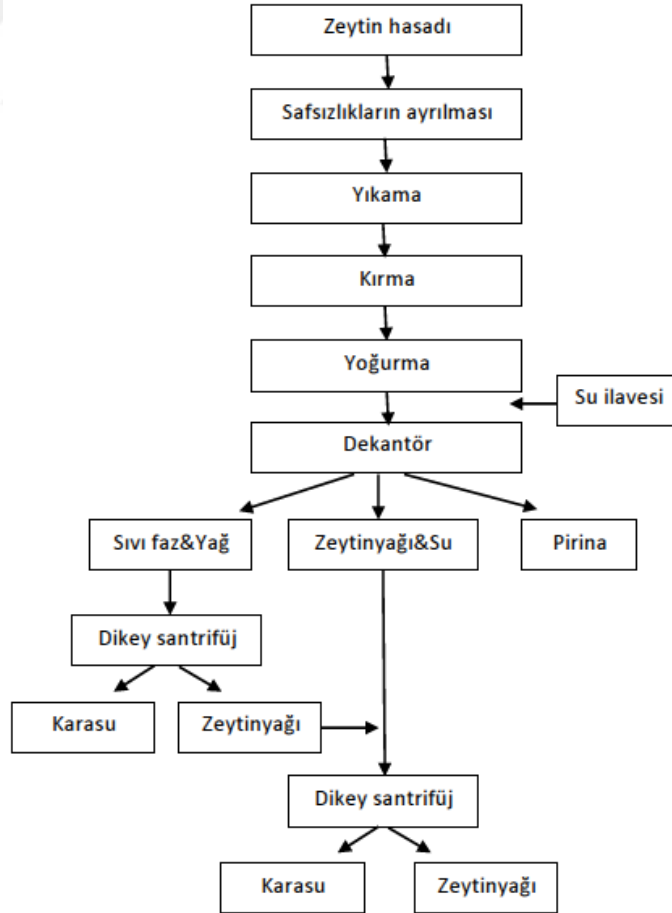
50 yıl öncesine kadar zeytinyağı elde edilmesinde sadece presleme metodu (Şekil 2.8) kullanılmaktaydı. Bu metodun prensibi, basınç uygulanması yoluyla zeytinden zeytinyağının ayırma işleminin yapılmasıdır. Bu metod için genellikle hidrolik presler kullanılmaktadır. Sistemin avantajları olarak yatırım maliyetinin az olması ve su ilave edilmediği için zeytinyağında ihtiva eden fenolik ve uçucu madde kaybının düşük olması gösterilir. Dezavantajları olarak ise sistemin kesikli çalışması ve yüksek iş gücü maliyeti gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Zeytinyağı dekantör sistemi [58]



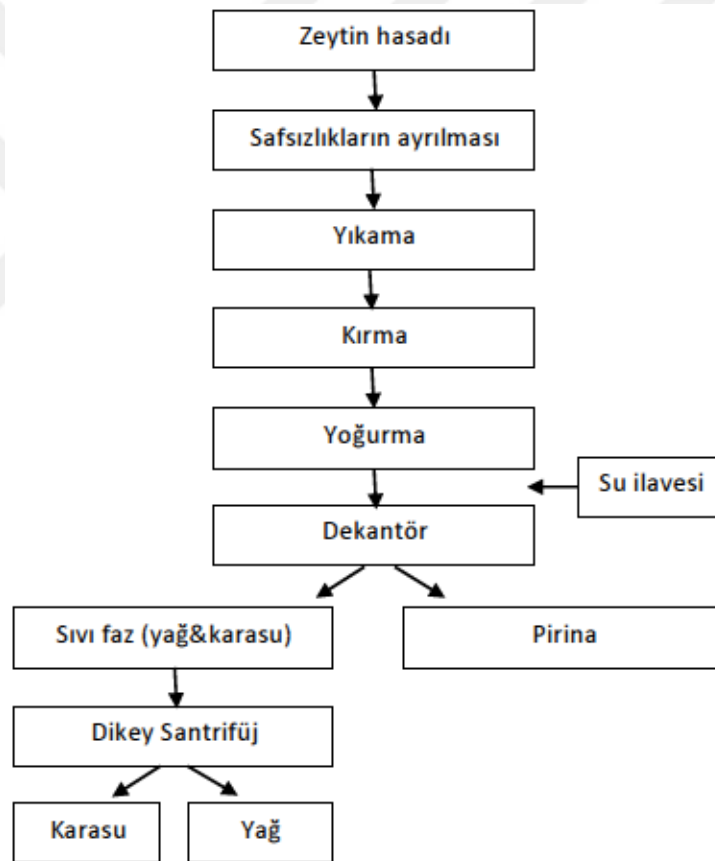
Şekil 2.8 Presleme yöntemi ile ekstraksiyon işleminin akış şeması



Şekil 2.9 Üç fazlı santrifüj ile ekstraksiyon işleminin akış şeması

Presleme metodunun getirdiği zorluklar sebebiyle üç fazlı santrifüj sistemleri (Şekil 2.9) geliştirilip kullanılmaya başlanmıştır. Bu metodun prensibi, hamura su eklenerek yüksek dönüş hızına bağlı olarak meydana gelen merkezkaç kuvveti ile pirina, karasu ve yağ fazlarının yoğunluk farkı sebebiyle ayrışmasıdır.

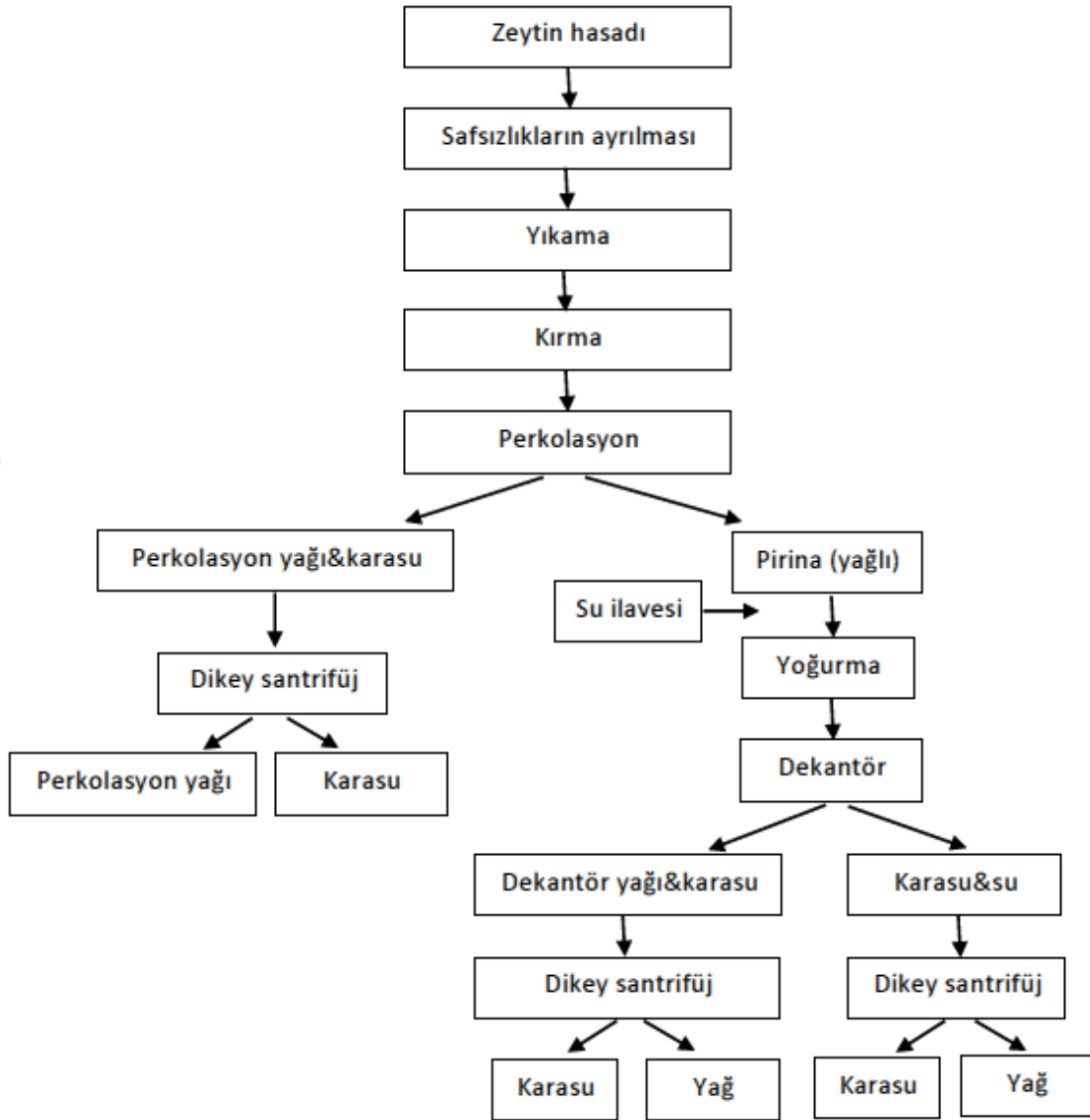
Ortama su ilavesi ve uzun malaksasyon sürecinin uzun sürmesi sebebiyle zeytinyağı eldesinde verim ve kalite kayıplarına yol açmaktadır. Diğer bir dezavantaj ise, sisteme su eklendiğinden dolayı karasu miktarını artırarak çevreye olan zararı büyötmektedir. Üç fazlı sistemin dezavantajlarından dolayı sisteme daha az veya hiç su eklenmeyecek şekilde ekstraksiyon işlemini gerçekleştirebilmek adına iki fazlı santrifüj sistemleri (Şekil 2.10) geliştirilmiştir.



Şekil 2.10 İki fazlı santrifüj ile ekstraksiyon işleminin akış şeması

Perkolasyon (selektif filtrasyon) sistemin esasını yüzey gerilim kuvvetleri oluşturmaktadır. Yağ ile suyun metal yüzeylere olan tutunma kuvvetleri, farklı yüzey gerilim katsayılarından kaynaklanmaktadır. Yağın yüzey gerilim katsayısı sudan düşük olduğundan, çelik plakalar zeytin hamuruna daldırıldığında yağ diğer unsurlardan daha

önce ayrılır ve plakalara yapışır. Hijyenik bir şekilde plakalara yapışan yağ, kesintisiz bir üretim süreci sağlamaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Perkolasyon işleminin akış şeması

Sinolea yöntemi ile elde edilen yağların, santrifüj yöntemi ile elde edilen yağlardan biyolojik ve duyuşsal açıdan daha kaliteli olduğunu gösteren çalışmalar yapılmıştır [59]. Ancak elde edilen yağ kaliteli olmasına karşın presleme ve santrifüjleme gibi diğer metotlara oranla yağ verimi düşüktür. Bu sebeple perkolasyon yönteminin diğer metotlarla kombinasyon halinde kullanılması önerilmektedir [60].

### ZEYTİNYAĞINDA KALİTEYİ BELİRLEYEN PARAMETRELER ve STANDARTLARI

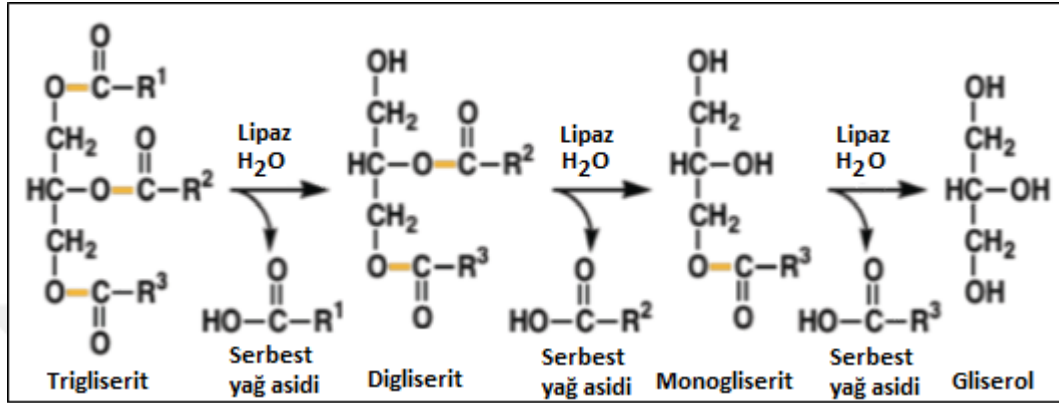
Zeytinyağının kalitesinin tanımlanmasında kaliteyi etkileyen tüm durumları karşılayan evrensel bir tanım sunmak pek mümkün değildir. Zeytinyağı kalitesi ticari, besinsel ve duyusal olarak bir arada değerlendirilebilmektedir. Serbest yağ asidi (FFA) içeriği, ticari kalite sınıflandırılması için oldukça önemli bir faktördür [38]. Ayrıca peroksit değeri (PV), mor ötesi (UV) spesifik söndürme katsayıları ( $K_{232}$  ve  $K_{270}$ ) ve duyusal analiz verileri de zeytinyağının kalitesini belirleyen önemli parametreler arasında yer almaktadır [61]. Zeytinyağının aroma profilinin oluşması üzerinde uçucu bileşiklerin rolü önemlidir. Besinsel değeri belirleyen bileşikler göz önüne alındığında ise, zeytinyağında yüksek seviyede bulunan oleik asit ve fenolik bileşikler öne çıkmaktadır [51].

#### 3.1 Serbest Yağ Asitliği

Serbest yağ asitleri yağın yapısında bulunan trigliserit yapıya bağlı olmayan, yani serbest halde bulunan yağ asitlerini ifade etmektedir. Yağlarda bulunan serbest yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak ifade edilmektedir. Ayrıca 1 gram yağın nötrleştirilmesi için gerekli olan potasyum hidroksit (KOH)'in mg olarak ağırlığı şeklinde de tanımlanabilmektedir. Zeytinyağının asiditesi, triaçilgliserollerin çeşitli sebeplerle hidrolize uğramasının bir sonucudur (Şekil 3.1). Bu şekilde parçalanmış yağ asitleri "serbest yağ asidi" olarak adlandırılmaktadır. Triaçilgliserolün tek zinciri kırıldığında oluşan yapı diaçilgliseroldür. İki zincirin kırılması durumunda monoaçilgliserol, üç zincirin kırılması durumunda ise gliserol yapısı oluşmaktadır.



Serbest yağ asitliği; lipaz enzimi, ısı ve ışık gibi etkenlerden etkilenecek artar. Bu artış ransidite ya da acılaşıma olarak bilinen kalite kusuruna neden olur [62]. Serbest yağ asitliği, yağın oksidasyona karşı direnci ile bağlantılıdır. Serbest yağ asidi miktarı arttıkça yağın oksidasyona uğraması kolaylaşmaktadır. Bu sebeple serbest yağ asitliği önemli bir raf ömrü takip parametresi olarak görülebilir.



Şekil 3.1 Zeytinyağında bulunan trigliseritlerin hidroliz basamakları

Zeytinyağının asiditesini artıran sebeplerin başlıcaları;

- Meyve sineğinin zeytin meyvesi üzerine yerleşmesi,
- Özellikle çürük ya da hasar görmüş meyvelerde hasat ve ekstraksiyon işlemleri arasındaki zamanın uzaması,
- Meyvede mantar hastalıklarının bulunması (gloesporium, macrophoma, vb.),
- Ayırma işleminden sonra yağ ile karasuyun uzun süre temas halinde tutulması,
- Özensiz ayırma yöntemleri

Şeklinde sıralanabilir.

Zeytinden zeytinyağı elde edilirken kullanılan ayırma işlemi [63] ile depolama koşulları [64],[65],[66] serbest yağ asitliği miktarını etkilemektedir. Zeytinlerin silolarda depolanması zeytin meyvesinin hücre yapısını bozarak, enzimatik parçalanmaya neden olur. Bunun sonucunda yağ salınımı artar. Ancak üretilen zeytinyağının asiditesi yükselerek yağın kalitesi azalmış olur. Serbest yağ asidi miktarı zeytinyağının kalitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur ve zeytinyağının çeşitli ticari sınıflandırılması için geleneksel bir ölçüt olarak kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır [67].

### 3.2 Peroksitler

Yağların oksijen ile teması sonucunda oksitlenme reaksiyonu meydana gelir. Oksidasyon, yağ kalitesini olumsuz yönde etkileyen reaksiyon serileri olarak tanımlanır. Bu reaksiyon serileri boyunca gliserit molekülleri parçalanır ve serbest yağ asitlerini meydana getirerek asiditeyi arttırır. Bir diğer şekilde, doymamış yağ asitlerinin oksijenle yükseltgenmesiyle yemeklik yağlarda çeşitli istenmeyen bileşikler (aldehit, keton, hidroksi asit, alkol ve küçük molekülü yağ asitleri) meydana gelebilir [62],[68].

Peroksitler zeytinyağı oksidasyonunun ilk ürünleridir. Peroksit sayısı, yağdaki oksijen miktarının ölçüsü olup 1000 gram örnekteki aktif oksijenin miliekivalent olarak eşdeğeridir. Diğer bir şekilde, potasyum iyodürü, iyodür iyonuna yükseltgeyen aktif oksijenin miliekivalent gramı şeklinde tanımlanabilir. Yağdaki peroksit miktarı yağın bozulma derecesi ve raf ömrü ile ilgili fikir vermektedir. Bu olaylar yağların tadının acılaşmasına sebep olur ve böylelikle kalitenin düşmesine yol açar. Yağlar; ısı, ışık, nem, atmosferik oksijen, metal ve mikroorganizma etkisinden koruma, uygun antioksidanlar ilave etme, uygun ambalajlama materyalleri ile vakum altında ambalajlanma ve düşük sıcaklıklarda muhafaza etme yöntemleri ile oksidasyona karşı korunabilir [69]. Oksidasyon işlemi ile beraber linoleik ve linolenik gibi temel yağ asitleri yok edilir ve bazı yağda çözünen vitaminler kaybolur [62].

Yağ asitleri oto-oksidasyon ve foto-oksidasyon olmak üzere 2 tür mekanizma doğrultusunda oksidasyona uğramaktadır.

- **Oto-oksidasyon;** reaktif oksijen veya serbest radikallerin aracılığıyla gerçekleşir. Yağlarda bulunan ve serbest radikalleri absorbe edebilen doğal antioksidanlar aracılığıyla geçici olarak önlenabilir. Antioksidanlar tükendiği zaman yağın olgunlaşması hızlanır.

- **Foto-oksidasyon;** yağın doğal ve/veya yapay ışık kaynaklarına maruz kaldığı durumlarda meydana gelmektedir. Oto-oksidasyona kıyasla 30.000 kat daha hızlı meydana gelebildiğinden zeytinyağı üzerinde ciddi bozulmalara sebep olmaktadır [70]. Yağlarda bulunan doymamış yağ asitleri yağlara özgü biyolojik bir değer katmanın yanı sıra, yağları oksijene karşı korumasız duruma getirmekte ve oto-oksidasyona neden olmaktadır. Oksidasyonun oluşma hızı, mevcut çift bağların sayısı ile doğru orantılı olarak

artmaktadır. Antioksidanların varlığı ile zeytinyağı oto-oksidasyona karşı daha dirençli olmaktadır. Bunun sonucunda zeytinyağı, yüksek pişirme sıcaklıklarına dayanıklı duruma gelmektedir [71].

Bu tür bozulmaların önüne geçilirken oksidasyon reaksiyonunu katalize eden faktörlerden kaçınılması gerekmektedir. Bu reaksiyonların kontrolünü sağlamak için yağların soğuk ve karanlık ortamda, ışığın katalizör etkisini kesmek amacıyla koyu renkli kapalı şişeler içerisinde muhafaza edilmesi gerekir. Ayrıca yağın depolanacağı kap malzemesinin, yağların oksidasyon reaksiyonunu katalize edebilecek metalleri içermemesi gerekmektedir.

### 3.3 UV Soğurma Değerleri

Zeytinyağlarının 232 ve 270 nm’ de ölçülen özgül absorpsiyon değerleri, oksidasyona karşı dirençlerinin bir göstergesi olarak değerlendirilen önemli bir kalite kriteridir. 232 nm’de ölçülen özgül soğurma değeri, oksidasyonun birinci basamağı olan hidroperoksitlerin ve konjuge dienlerin; 270 nm’de ölçülen özgül absorpsiyon değeri de oksidasyonun ikinci basamağı olan karbonil bileşikler ile konjuge trienlerin göstergesidir. Türk Gıda Kodeksi (TGK)’ne göre zeytinyağlarının peroksit ve UV soğurma değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çeşitli zeytinyağı sınıflarının peroksit ve UV-soğurma değerleri [72]

Zeytinyağı Çeşidi	Peroksit Değeri (meq aktif O <sub>2</sub> /kg yağ, maksimum)	E (232 nm)	E (270 nm)	ΔE
Natürel sızma zeytinyağı	20	≤ 2,5	≤ 0,22	≤ 0,01
Natürel birinci zeytinyağı	20	≤ 2,6	≤ 0,25	≤ 0,01
Rafine zeytinyağı	5	-	≤ 1,25	≤ 0,16
Riviera zeytinyağı	15	-	≤ 1,15	≤ 0,15
Rafine pirina zeytinyağı	5	-	≤ 2,0	≤ 0,20
Pirina yağı	15	-	≤ 1,70	≤ 0,18

$\Delta E$  değeri ise; rafine ya da pirina yağ varlığının tespit edilmesini sağlayan önemli bir kriterdir.

### **3.4 Zeytinyağının Kalite Standartları**

Zeytinyağının kalite sınıflandırılmasında herhangi bir ters esterleşme veya solvent kullanılmaksızın tamamıyla zeytin meyvesinden doğrudan elde edilen zeytinyağları ve zeytin pirinası üzerine solvent işlenmesi sonucu elde edilen zeytinyağları olmak üzere genel olarak iki adet kategori vardır. Uluslararası Zeytin Konseyi (UZK) tarafından zeytinyağının kalite standartları serbest yağ asitlik derecesinin yüzde oleik asit cinsinden ifadesi ile aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır [1].

Natürel Sızma Zeytinyağı: Oleik asit cinsinden ifade edilen serbest yağ asitlik değeri her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayıp, en yüksek kaliteli yağ olarak tanımlanmaktadır.

Natürel Birinci Zeytinyağı: Serbest yağ asitliği, oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan fazla olmayan ve kalitesi natürel sızma zeytinyağından daha düşük seviyede olan yağ olarak tanımlanmaktadır.

Natürel İkinci Zeytinyağı: Serbest yağ asitliği, oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan az ve 3.3 gramdan fazla olmayan yağ olarak tanımlanmaktadır.

Lampante Sızma Zeytinyağı: Oleik asit cinsinden ifade edilen serbest yağ asitlik değeri her 100 gramda 3.3 gramdan fazla olup, tüketim için uygun görülmeyen yağ olarak tanımlanmaktadır.

Riviera Zeytinyağı: Sızma zeytin yağı ile rafine edilmiş zeytinyağı ile karıştırılarak elde edilip doğrudan gıda olarak tüketilebilen, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1.0 gramdan az olan yağ olarak tanımlanır.

Rafine Zeytinyağı: Ham zeytinyağının, doğal trigliserit yapısında değişikliğe yol açmayan yöntemlerle rafine edilmeleri sonucu elde edilen, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.3 gramdan fazla olmayan yağ olarak tanımlanmaktadır.

Zeytinyağı: Rafine zeytinyağı ile sızma zeytinyağının gıda olarak tüketilebilmesi için uyumlu oranlarda karışımından meydana gelen ve oleik asit cinsinden ifade edilen serbest yağ asitlik değeri her 100 gramda 1 gramdan fazla olmayan yağ olarak tanımlanır.

Rafine Pirina Yağı: Ham pirina yağının doğal trigliserid yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmaksızın rafinasyon yöntemlerle elde edilen, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.3 gramdan fazla olmayan yağ olarak tanımlanır.

Pirina Yağı: Oleik asit cinsinden ifade edilen serbest yağ asitlik değeri her 100 gramda 1 gramdan fazla olmayan, rafine pirina yağı ve sızma zeytinyağı karıştırılarak elde edilip doğrudan gıda olarak tüketilebilen yağ türüdür.

Çizelge 3.2’de zeytinyağlarının serbest yağ asitliği değerlerine göre UZK tarafından sınıflandırılması verilmiştir [1].

Çizelge 3.2 Zeytinyağlarının serbest yağ asitliği değerine göre sınıflandırılması

<b>Zeytinyağı sınıflandırılması</b>	<b>Serbest yağ asidi (% oleik asit)</b>
<b>Natürel sızma zeytinyağı</b>	0,8 (maksimum)
<b>Natürel birinci zeytinyağı</b>	2,0 (maksimum)
<b>Natürel ikinci zeytinyağı</b>	3,3 (maksimum)
<b>Lampante sızma zeytinyağı</b>	3,3 (minimum)
<b>Rafine zeytinyağı</b>	0,3 (maksimum)
<b>Zeytinyağı</b>	1,0 (maksimum)
<b>Rafine pirina yağı</b>	0,3 (maksimum)
<b>Pirina yağı</b>	1,0 (maksimum)

**ZEYTİNYAĞININ KİMYASAL BİLEŞİMİ**

Yağların yapısı pek çok açıdan birbirine benzerdir. Ancak yağın yapısında görülen küçük farklılıklar, yağın özelliği üzerinde önemli ayrımlar meydana getirmektedir. Zeytinyağının bileşimine bakıldığında yaklaşık olarak %98 oranında bulunan yağ asitleri ve trigliseritlerle birlikte, %2 oranında da fenolik maddeler, serbest yağ asitleri, steroller, tokoferoller, uçucu bileşenler ve antioksidanlar gibi 230 ayrı küçük bileşenden oluşan karmaşık bir karışım görülür (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Zeytinyağında ihtiva eden ana ve küçük bileşenler

<b>Ana bileşenler (Sabunlaşan maddeler)</b>	<b>Küçük bileşenler (Sabunlaşmayan maddeler)</b>
Yağ asitleri	Serbest yağ asitleri
Gliseritler	Tokoferoller
	Steroller
	Hidrokarbonlar
	Renk maddeleri
	Fenolik maddeler
	Antioksidanlar
	Uçucu ve aroma bileşikleri

Küçük bileşenlerin miktarı ana bileşenlere oranla oldukça düşük olmasına rağmen zeytinyağının kalite standartlarının belirlenmesinde küçük bileşenlerin rolü oldukça fazladır. Zeytinyağının bileşimi kullanılan zeytinlerin cinsine, hasat zamanına, zeytinlerin

yetiştiği coğrafi b"lgeye (rakım, toprak bileşimi, enlem) ve zeytinin sıklıma y"ntemine kadar bir"ok fakt"re bağlı olarak farklılık g"stermektedir. Bu nedenle zeytinyağının kimyasal bileşiminin sabit bir değerinden bahsedilemez.

#### 4.1 Yağ Asitleri ve Gliseritler

Zeytinyağının temel yağ asitlerini oleik, linoleik, palmitik , palmitoleik ve stearik asitler meydana getirir. Miristik, heptadekanoik, heptadesenoik, linolenik, araşidik, gadoleik, behenik ve lignoserik asitler ise zeytinyağının i"erisinde daha d"ř"ok oranlarda ihtiva etmektedir. T"rk Gıda Kodeksi (TGK)'ne g"re zeytinyağının yağ asitleri bileşimi, bu yağ asitlerinin karbon sayıları ve standartlara g"re zeytinyağında % m/m toplam metil esteri olarak bulunma oranları "izelge 4.2'de verildiği gibi belirlenmiştir.

Çizelge 4.2 Zeytinyağında ihtiva eden yağ asitlerinin karbon sayıları ve bulunma oranları [72]

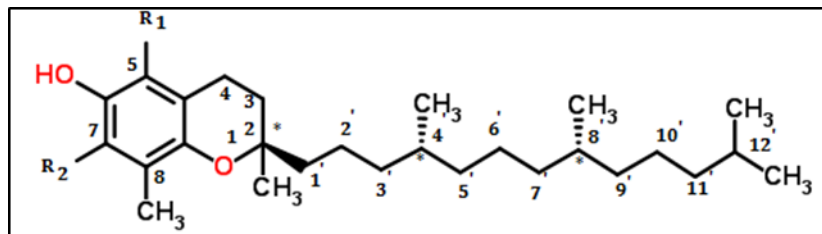
Yağ asidi	Karbon sayısı	Bulunma oranı (%)
Miristik asit	C14:0	≤ 0,05
Palmitik asit	C16:0	7,5 – 20,0
Palmitoleik asit	C16:1	0,3 – 3,5
Heptadekanoik asit	C17:0	≤ 0,3
Heptadesenoik asit	C17:1	≤ 0,3
Stearik asit	C18:0	0,5 – 5,0
Oleik asit	C18:1	55,0 – 83,0
Linoleik asit	C18:2	3,5 – 21,0
Linolenik asit	C18:3	≤ 1,0
Araşidik asit	C20:0	≤ 0,6
Gadoleik asit	C20:1	≤ 0,4
Behenik asit	C22:0	≤ 0,2
Lignoserik asit	C24:0	≤ 0,2

Bahsedilen yağ asitleri genellikle *-cis* formda bulunmaktadır. Ancak düşük miktarlarda da olsa zeytinyağında *-trans* formu yağ asitlerine de rastlanmaktadır [73].

Üçlü halde bulunan yağ asitlerinin bir molekül gliserol ile bağlanması sonucunda oluşan estere, triaçilgliserol (TAG) denir. Zeytinyağının bileşiminde özellikle yağın hidroliziyle oluşan monogliserit ve digliseritler de yer almaktadır. TAG'ın 1 yağ asidi kaybetmesiyle diaçilgliserol oluşurken, iki yağ asidi kaybetmesiyle oluşan yapı monoaçilgliserol olarak adlandırılır. Gliserol birimi, TAG' ları oluşturmak için bağlanmış çeşitli yağ asitlerinden herhangi birine sahip olabilir. Karbon zincirleri farklı uzunluklarda olabileceği gibi doymuş, tekli doymuş veya çoklu doymamış yapıda olabilirler. Yağlar arasındaki farklılık bu özelliklerden kaynaklanmaktadır [74]. Zeytinyağında önemli oranlarda bulunan triaçilgliseroller olarak OOO (%40-59), POO (%12-20), OOL (%12.5-20), POL (%5.5-7) ve SOO (%3-7) gösterilebilir [38].

#### 4.2 Tokoferoller

Tokoferoller, yan zincirinde 3-izopren bulunan metil sübtitüye kromanollerdir. Tokoferoller, kromanol halkasındaki fenolik kısımdaki metil gruplarının sayısı ve pozisyonundaki farklılıklardan dolayı  $-\alpha$ ,  $-\beta$ ,  $-\gamma$  ve  $-\delta$  olmak üzere 4 farklı yapıda bulunmaktadır. Zeytinyağlarında "E-vitaminleri" olarak bilinen tokoferollerin oluşumu ve yağdaki seviyesi üzerine yapılan çalışmalar sonucunda,  $\alpha$ -homoloğunun toplam tokoferol içeriğinin yaklaşık olarak % 90'ını oluşturduğu görülmüştür.  $\alpha$ -homoloğu 3 tane metil grubu içerirken, beta ve gama homologları iki metil grubu, gama homoloğu tek metil grubu içermektedir. [38].



Şekil 4.1 Zeytinyağında bulunan tokoferoller [75]

"\*" işareti kiral merkezi ifade etmektedir.  $R_1=R_2=CH_3$  olduğunda  $\alpha$ -tokoferol;  $R_1=CH_3$  ve  $R_2=H$  olduğunda  $\beta$ -tokoferol;  $R_1=H$  ve  $R_2=CH_3$  olduğunda  $\gamma$ -tokoferol;  $R_1=R_2=H$  olduğunda ise  $\delta$ -tokoferol olarak adlandırılmaktadır.



$\alpha$ -tokoferol serbest yapıda bulunur. Yağın bileşiminde bulunma seviyesi üzerinde çeşitlilik potansiyelinin ve teknolojik faktörlerin rolü büyüktür [76].  $\alpha$ -tokoferol, zeytinyağında nispeten düşük bir konsantrasyonda ihtiva etse de oksidatif bozunmaya karşı oldukça dirençlidir. Bu durum özellikle natürel sızma zeytinyağlarındaki çoklu doymamış yağ asidi içeriğinin nispeten düşük olup, polifenolik antioksidan konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Yunanistan'da yapılan bir çalışmaya göre ayırma koşullarının  $\alpha$ -tokoferol seviyesini etkilemediği görülürken, zeytinyağının iyi koşullar altında depolanması sonucu yağın raf ömrünün uzadığı ve besin değerlerinin arttığı tespit edilmiştir [77].

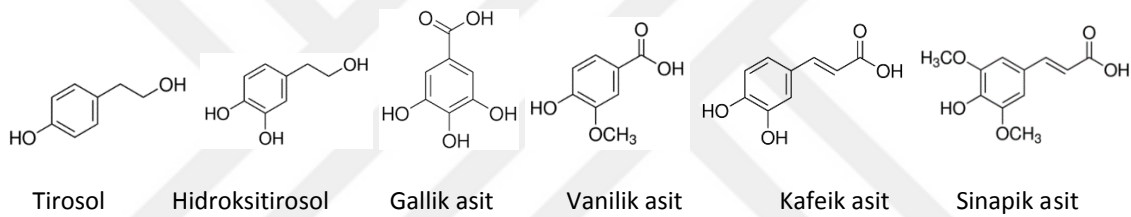
### **4.3 Polifenoller (Antioksidanlar)**

Akdeniz beslenme biçiminin faydalı etkileri üzerine zeytinyağının bileşimindeki doymuş ve doymamış yağ asitleri arasındaki ilişkinin yanı sıra fenolik bileşiklerin antioksidan etki göstermesi de önemlidir. Natürel sızma zeytinyağı ile natürel birinci ve ikinci zeytinyağları rafine olmadan tüketilen yağlar arasında yer almaktadır. Tokoferollerin yanı sıra fenolik bileşikler de yapısında bulunduran bu yağlar sağlık açısından önemli bir role sahiptir [78]. Genellikle zeytin hamurunda bulunan bu hidrofilik bileşikler yağın yapısında da bulunabilmektedir. Zeytinyağının hidrofilik özleri çok sayıda fenolik bileşiği içermektedir. Fenolikler; vanilik, gallik, kumarik ve kafeik asit, tyrosol ve hidroksityrosol gibi basit bileşikler ile sekosteroidler (oleuropein ve ligstrosit) ve lignanlar (1-acetokspinoresinol ve pinoresinol) gibi karmaşık yapılar olmak üzere iki gruba ayrılır. Sızma zeytinyağının ana antioksidanları hem lipofilik hem hidrofilik olan karotenoidler ve fenolik bileşiklerdir. Lipofilik yapıdakiler tokoferoller içerirken, hidrofilik yapıdakiler; flavonoidler, fenolik alkoller ve asitler, sekosteroidler ve metabolitlerinden oluşmaktadır.

Oleuropein, zeytin meyvesinin olgunluğunun ilk aşamalarında meyvede daha fazla bulunan, olgunlaşmanın ilerlemesi ile zamanla metabolize olarak miktarı azalan ve meyvenin acı tadından sorumlu olan bir maddedir [79],[80],[81],[82]. Bu bileşik zeytinde, posasında, yağında ve atıklarında olmak üzere zeytin ağacının tamamında bulunur. Oleuropein bileşiğinin doğada bilinen en önemli kaynağı olarak zeytin yaprağı gösterilmektedir [83],[84]. Oleuropein; iltihap önleyici, damarların yağlanması

önleyici, kanser ve mikrobiyal önleyicilik dahil olmak üzere çeşitli farmakolojik özelliklere sahiptir [85]. Enzimatik hidroliz yönteminde Oleuropein,  $\beta$ -glükozidaz enzimi ile glikoz ve oleuropein aglikona hidrolize olur. Ardından estera z enziminin aktivitesiyle hidroksitiro sol ve elenolik asit meydana gelmektedir [86].

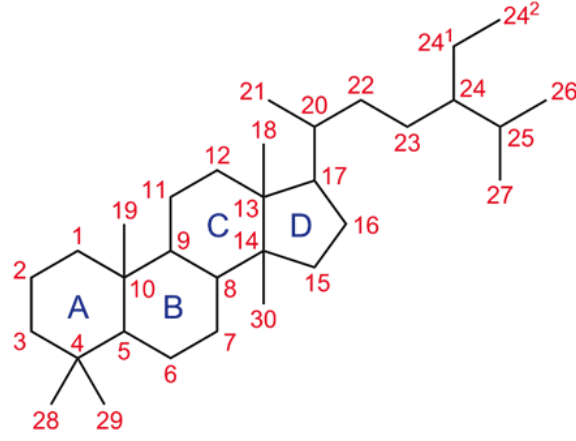
Sızma zeytinyağının bünyesinde yer alan serbest hidroksitiro sol konsantrasyonu düşük olmasına rağmen yağdaki en aktif antioksidan olarak gösterilmektedir [87]. Zeytinyağı elde etme işle mi süresince oleuropein miktarı azalırken hidroksitiro sol miktarı artmaktadır. Hidroksitiro sol üzerinde çeşitli dejeneratif hastalıkların tedavisi ve önlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Beyin hücrelerine saldırıda bulunan kimyasalları önlediği ve ciddi Alzheimer ve Parkinson hastalığı belirtilerinin azaltılmasında yardımcı rol oynadığı görülmüştür [88]. Hidroksitiro solün nörolojik korumasına ek olarak kolesterolü düşürdüğü ve kanser riskini azalttığına dair çalışmalar da yapılmıştır [89].



Şekil 4.2 Zeytinyağında bulunan önemli fenolik bileşikler

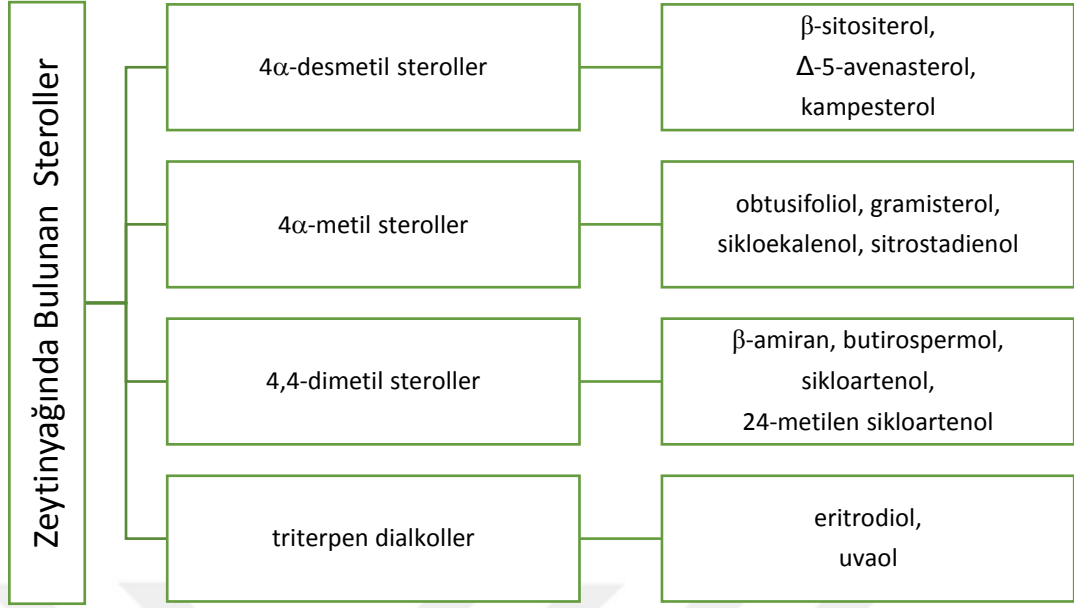
#### 4.4 Steroller

Steoridler 4 halkanın özel diziliş sonucu bir araya gelmesiyle oluşan organik bileşiklerdir. Steran halkası 17 karbon atomundan oluşan ve birbirleriyle kaynaşmış halde bulunan 3 sikloheksan ve bir siklopentandan oluşur. Steoridler, halkalarına bağlanan fonksiyonel grupların çeşitliliği ve halkanın oksidasyon koşulları sayesinde değişiklik gösterirler. Steroller steoridlerin özel bir yapısı olup A halkasının 3. karbon atomunda bir hidroksil grubu bulundurlar.



Şekil 4.3 Genel steroid yapısı [90]

Steroller zeytinyağının bileşiminde yer alan önemli lipidlerdir. Tüketicilerin sağlığı açısından birçok faydası bulunmaktadır. Yağın kalite parametrelerini belirleyen faktörler arasında yer almasının yanı sıra, otantisite belirlenmesinde de yaygın olarak sterollerin üzerinden çalışmalar yürütülmektedir [91],[92]. Steroller türe özgü molekül olduklarından dolayı tağşiş belirleme çalışmaları da genellikle sterol analizi üzerinden uygulanmaktadır [93],[94]. Zeytinyağının bileşiminde; yaygın steroller, 4-metilsteroller, triterpen alkoller ve triterpen dialkoller olmak üzere 4 tür sterol sınıfı bulunmaktadır (Şekil 4.4). UZK standartlarına göre zeytinyağının sterol içeriği minimum 1000 mg/kg olmak üzere 2000 mg/kg'a kadar değişebilmektedir [1]. Rafinasyon işlemi önemli miktarda sterol kaybına yol açtığından dolayı rafine zeytinyağlarının sterol içeriği natürel zeytinyağlarına göre daha düşüktür. Zeytinyağları % 0,5 kolesterol, % 0,1 brassikasterol, %4 kampesterol ve %0,5'ten fazla  $\Delta$ 7-stigmasterol içeremez [1]. Kampesterol/stigmasterol oranı zeytinyağının kalite indeksi olarak raporlanmıştır. Stigmasterol içeriği katışıklı yağlarda yüksek olacağından, bu oran ne kadar yüksek ise ürünün kalitesi o derecede artmaktadır. Saf zeytinyağlarında stigmasterol içeriği, kampesterol içeriğinden daha azdır [95],[96].



Şekil 4.4 Zeytinyağında bulunan önemli steroller

#### 4.4.1 4 $\alpha$ -desmetil Steroller

Yaygın steroller olarak bilinip, ağırlıklı olarak serbest ve esterlenmiş yapıda mevcut olmasına rağmen aynı zamanda lipoprotein ve sterilglikozid yapıları biçiminde de bulunmaktadır. Beta-sitosteroller başlıca moleküllerdir ve sterollerin toplam ağırlığının % 75-95' ini oluştururlar. Buna ek olarak  $\Delta$ 5-avenasterol % 5-20'lik dilimi oluştururken, kampesterol ise % 4'lük dilimi meydana getirmektedir. Daha düşük miktarlarda ihtiva eden diğer bileşikler ise % 2 oranında stigmasterol ile kolesterol, brassikasterol ve ergosteroldür [97].

#### 4.4.2 4-metilsteroller

Hem serbest hem de esterlenmiş halde bulunabilen, sterollerin biyosentezinin ara ürünüdür. 4-metil steroller, yaygın steroller ve triterpen alkollere kıyasla zeytinyağının bileşiminde çok daha düşük miktarlarda mevcuttur. Bulunma miktarı 50-360 mg/kg arasında değişmektedir. Obtusifoliol, gramisterol, sikloekalenol ve sitrostadienol en yaygın olanlarıdır [38].

#### 4.4.3 Triterpen Alkoller (4,4-dimetilsteroller)

Hem serbest hem de esterlenmiş yapıda bulunabilen karmaşık yapıdaki sterollerdir. Bu steroller 350-1500 mg/kg arasında değişen miktarlarda bulunur. Başlıca bileşenleri beta-amirin, 24-metilensikloartenol, sikloartenol ve butirospermol olmak üzere eser miktarda siklosadol, siklobranol, germanikol ve dammaradienol bileşiklerini ihtiva eder [38].

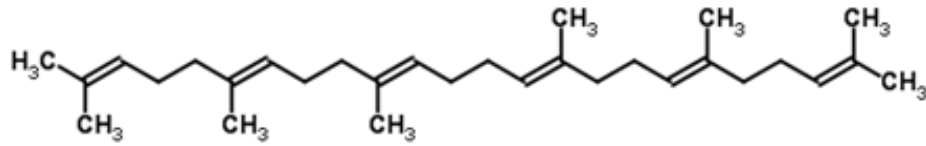
#### 4.4.4 Triterpen Dialkoller

Zeytinyağında bulunan başlıca triterpen dialkoller; eritrodiol ve uvaol bileşikleridir. Eritrodiol sızma zeytinyağlarında 19-69 mg/kg arasında değişen miktarlarda bulunmaktadır. Serbest haldeki yapısı ise, genellikle 50 mg/kg'dan daha düşüktür [98].

#### 4.5 Hidrokarbonlar

Skualen natürel sızma zeytinyağında bulunur ve zeytinyağının en önemli hidrokarbonudur. Zeytinyağı, yaygın bitkisel yağlar arasında en büyük yüzde skualeni içerir. Zeytinyağı 136-708 mg/100g skualen içerirken, mısır yağı için bu değer 19-36 mg/100kg' a karşılık gelmektedir [99].

Zeytinyağında bulunan hidrokarbonların %90' ından fazlasını skualen oluşturmaktadır. Rafinasyon işlemi uygulanmış zeytinyağlarında ise bu oran %25 oranına kadar azalmaktadır [100],[101]. Zeytinyağında skualen miktarının diğer bitkisel yağlara kıyasla yüksek olması sayesinde zeytinyağında tağşiş yapıлып yapılmadığı hakkında çok önemli bilgi sunmaktadır [102].



Şekil 4.5 Skualenin kimyasal yapısı [103]

Zeytinyağında yüksek miktarlarda ihtiva eden skualen hidrokarbonu; antioksidan ve hücre yenileyici özelliklere sahiptir. Skualen, hem kolesterol biyosentezinin ön maddesi olarak görev yapmakta hem de kolesterol metabolizmasının düzenlenmesine yardımcı olmaktadır. Ayrıca tümör gelişimini önleyerek ve cilt kanseri tehlikesini azaltarak, insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri olduğu düşünülmektedir. Deri, kolon ve akciğer

kanserlerine karşı etkili olmakla beraber meme ve prostat kanserlerine karşı koruyucu etkisi bulunduğu belirtilmektedir [104].

Zeytinyağlarında ihtiva eden hidrokarbonlar olarak skualenin dışında polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) da mevcut olup bunlardan en önemlisi, son derecede mutajenik ve kanserojenik olan benzo(a)pirendir. Türkiye’de Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı tarafından zeytinyağlarında benzo(a)piren 2 ppm’lik konsantrasyonla yasal olarak sınırlandırılmıştır [105].

#### **4.6 Alkoller ve Mumlar**

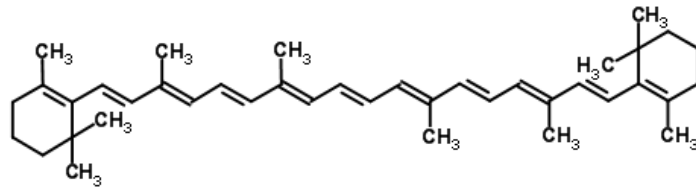
Yağ alkolleri zeytinyağının önemli küçük bileşenlerinden olup, bu bileşenlerin farklı zeytinyağı çeşitlerinin birbirinden ayrılmasında ve tanınmasında yararlı olabileceği literatürde yer almaktadır [38]. Zeytinyağlarında saptanan başlıca düz zincirli alkoller kapsamında dekakosanol, tetrakosanol, heksakosanol ve oktakosanol yer almaktadır. Bunların yanında eser miktarlarda da olsa trikosanol, pentakosanol ve heptakosanol gibi tek sayıda karbon atomu içeren alkollerin varlığı da saptanmıştır. Bu alkollerin zeytinyağlarında bulunma yüzdesi kimyasal çözücü kullanıldığı zaman değişiklik göstermiştir [98].

Mumlar, doymuş ve doymamış yağ alkollerinin uzun zincirli yağ asidi esterleridir. Zeytinyağında bulunma miktarı, natürel sızma zeytinyağları için en çok 150mg/kg, rafine zeytinyağları için en çok 350 mg/kg olacak şekilde UZK tarafından sınırlandırılmıştır [1]. Kimyasal işleme maruz kalan zeytinyağlarının mum içerikleri daha yüksektir. Bu özellik, natürel sızma zeytinyağları ile pirina yağlarının birbirinden ayrılmasına olanak sağlar.

#### **4.7 Renk Maddeleri**

Sızma zeytinyağının rengi zeytinin çeşidine, olgunlaşma indeksine, üretim bölgesine, ayırma sistemine ve saklama koşullarına bağlı olarak yeşilimsi sarıdan altın sarısı rengine kadar farklılık göstermektedir [106]. Ayrıca zeytinde doğal olarak bulunan pigmentlerin çeşit ve miktarı, zeytinyağı kalitesinde önemli bir parametre olarak kabul edilmektedir. Çünkü yağdaki pigmentler yağa verdikleri rengin yanında, oto-oksidasyon ve foto-oksidasyon reaksiyonlarını katalizleyerek önemli rol oynamaktadır [107]. Zeytinyağlarının rengi, klorofil ve karonetoid olmak üzere 2 tür doğal pigmentin varlığıyla

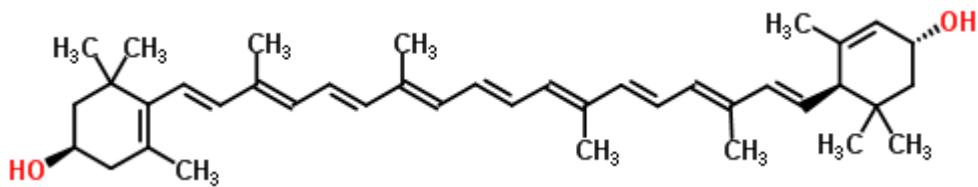
ortaya çıkmaktadır. Zeytinyağlarının klorofil yapısındaki renk maddeleri zeytinin yeşil renginden sorumludur. Karotenoidler ise sarı renkten sorumlu olup, bunlar içinde en baskın olarak, lutein ve  $\beta$ -karoten bulunmaktadır. Meyve olgunlaştıkça klorofil miktarı azalır, bu nedenle erken hasat zeytinlerden elde edilen yağlar 'çimensi' bir tada sahip ve renk olarak daha yeşil olmaktadır. Işık olarak, klorofil oksijen radikallerinin oluşumunu hızlandıracak ve oksidasyonu hızlandıracaktır, ancak karanlıkta klorofil bir antioksidan görevi görmektedir. Mevcut fizyolojik araştırmalarda, klorofil vücutta parçalanır ve bir oksidan veya antioksidan olarak hiçbir etkisi yoktur. Hasadın son evrelerine doğru ise konsantrasyonları birkaç ppm'e kadar düşmekte ve ksantofiller (lutein) zeytinyağının üzerinde baskın pigment haline gelmektedir [53].



Şekil 4.6  $\beta$ -karoten yapısı [108]

Bununla birlikte, litertürde yer alan bilgilere [36],[38],[62] göre, çeşitli pigmentlerin belirli konsantrasyon aralıklarında bulunması EVOO'lar ile ilişkilendirilmektedir. Bunun sonucunda, bu miktarlar EVOO ile EVOO olmayanlardan örnekleri ayırt etmek için kullanılabilir.

Pigment maddeleri EVOO'nun coğrafi işaretleme çalışmalarında da kullanılmıştır. İspanyol EVOO'larının klorofil türevleri ile karotenoidler arasında 1'e yakın bir oranı vardır [109]. İtalyan EVOO'ları için bu orandan daha yüksek değişkenlikler görülmüştür [110],[111],[112].



Şekil 4.7 Lutein yapısı [113]

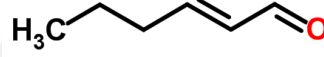
EVOO örnekleri için karotenoidler ile lutein arasındaki oran zeytin çeşitliliğine bağlı olarak değişmektedir. Bu faktör, coğrafi orijin doğrulama parametresi olarak kullanılabilir. EVOO'ların coğrafi orijinlerinin beirlenmesi için kullanılan bir başka

parametre ise, genellikle 0.15 ile 5 arasında değişen lutein/ $\beta$ -karoten konsantrasyon oranıdır [114].

#### 4.8 Uçucu ve Aroma Bileşikleri

Uçucu bileşikler olarak zeytinyağında ihtiva eden bileşiklerin başlıcaları karbonil bileşikleri, esterler, alkoller ve hidrokarbonlardır. Zeytinyağlarında ihtiva eden uçucu bileşiklerin miktarı çeşit, olgunluk, iklim koşulları, coğrafi bölge, hasat yöntemi, zeytin meyvesinin depolanma koşulları, yıkama, kırma ve malaks işlemleri gibi bir çok faktöre bağlı olarak değişiklik göstermektedir [115].

Aroma bileşikleri zeytin meyvesinde bir seri enzimatik reaksiyon sonucunda sentezlenir.



Şekil 4.8 Trans-2-heksenal [99]

Kaliteli yağ örneklerinde meyvemsi lezzetten trans-2-heksenal aroma maddesi (Şekil 5.9) yüksek miktarda sorumludur [116].

Zeytinyağının tadı ve kokusu en önemli duyuşal özelliklerindedir. Zeytinyağında bulunan uçucu bileşikler koku alma reseptörlerini uyarmaktadır. Duyulan kokunun yoğunluğu ile yağdaki uçucu bileşik miktarı arasında ilişki olduğu varsayılmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, duyuşal niteliklerin şiddeti uçucu bileşiklerin miktarları ile öngörülebilmektedir [117]. Literatürde sızma zeytinyağı aromasından sorumlu olan uçucu bileşiklerin gelişimi incelenerek zeytin olgunluğunun karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar da yer almaktadır [118].



**SPEKTROSKOPİ ve KEMOMETRİK YÖNTEMLER**

Işığın madde ile etkileşme olayı spektroskopi olarak adlandırılır. Daha ayrıntılı tanımlanırsa; bir örnekteki atom, molekül veya iyonların maruz kaldığı radyasyonun dalga boyu ile ilişkili olarak bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçişi sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesine dayanan bilim dalına spektroskopi denir.

**5.1 Elektromanyetik Işıma**

Işık, hem dalga hem de tanecik özelliği ile tanımlanabilmektedir. Girişim ve kırınım olayları ışığın dalga özelliğiyle açıklanır. Fotoelektrik olay, absorpsiyon ve emisyon olayları ise ışığın tanecik özelliği (foton) ile açıklanmaktadır [119].

Dalga türleri “mekanik dalga” ve “elektromanyetik dalga” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu ayrımın sebebi dalğanın ilerleyebilmesi için bir ortama ihtiyaç duyup duymamasından ortaya çıkmaktadır. Elektromanyetik dalga ilerlemek için ortama ihtiyaç duymaz. Elektromanyetik dalgalar, birbirlerine dik düzlemlerde olan ve birlikte değişim gösteren elektrik alan bileşeni ( $E$ ) ve manyetik alan bileşeni ( $B$ )’ den meydana gelir. Elektromanyetik dalğanın  $x$  yönünde hareket ettiği kabul edilirse,  $t$  zamanındaki  $E$  ve  $B$  aşağıdaki denklemler ile ifade edilir:

$$E = E_0 \sin 2\pi (x/\lambda - \nu t) \quad (5.1)$$

$$B = B_0 \sin 2\pi (x/\lambda - \nu t) \quad (5.2)$$

$E_0$  = elektrik alan bileşeninin genliği,

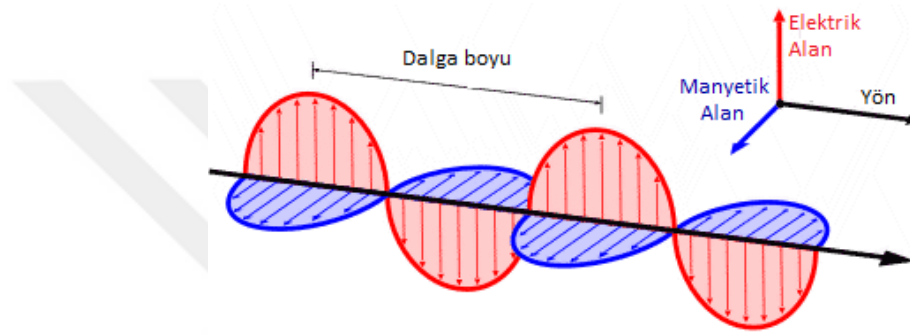
$B_0$ ; manyetik alan bileşeninin genliği,

$\nu$ ; ışığın frekansı,

$\lambda$ ; ışığın dalga boyudur.

$\nu$ =frekans,  $\lambda$ =dalga boyu,  $c$ =ışık hızı ( $2,997925 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ) olmak üzere Denklem 5.3' te belirtildiği gibi frekans ve enerji birbirleri ile doğru orantılıdır. Ancak bu fiziksel miktarlarla dalga boyunun ters orantılı bir ilişkisi vardır. IR spektrometresinde titreşim frekansı sayısal olarak ölçeklendirmeye uygun olmadığı için dalga sayısı ( $\lambda^{-1}$ ) kullanımı tercih edilir.

$$\nu = c/\lambda \quad (5.3)$$



Şekil 5.1 Elektromanyetik dalga ve bileşenleri

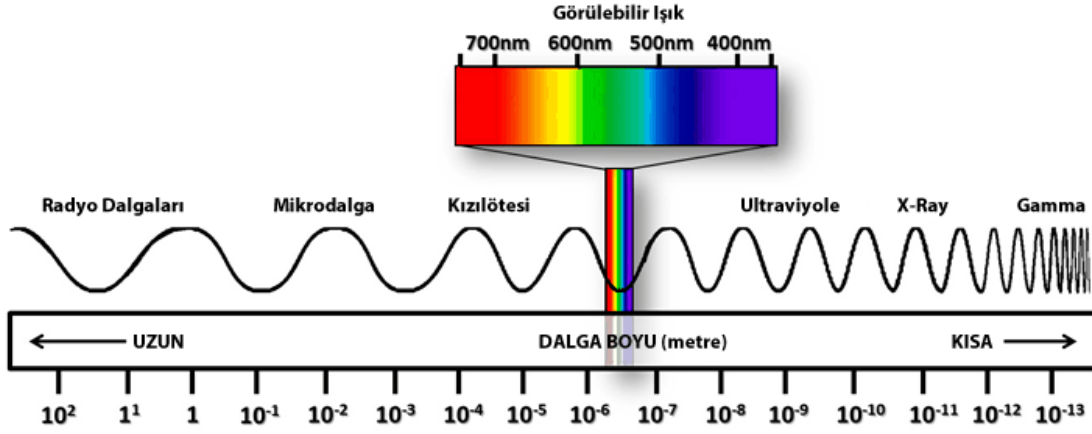
Elektromanyetik ışının tanecik özelliğini kullanan fotonların enerjisi ise; denklem 5.4 ile gösterilmektedir. Joule cinsinden bir fotonun enerjisi frekans, dalga boyu ve dalga sayısına bağlı olup bu ilişki Denklem 5.4 ile açıklanmıştır.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.4)$$

Burada  $h$ ; Planck sabiti olmak üzere  $6,626069 \cdot 10^{-34}$  Js büyüklüğündedir.

## 5.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik dalga, frekans ve dalgaboyuna göre sınıflandırıldığında genel olarak yedi bölgeden oluşan elektromanyetik spektrum elde edilir. Spektrum boyunca dalga boyu arttıkça frekans ve enerji azalmaktadır.



Şekil 5.2 Elektromanyetik spektrum aralıkları [120]

Bu bölgeler en yüksek dalgaboyundan en aza doğru şekilde; radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür bölge, morötesi, x-ışınları ve gama ışınları olarak sıralanabilir.

Çizelge 5.1 Elektromanyetik bölgelerin frekans ve dalga boyu değerleri

Elektromanyetik Alan	Frekans Aralığı	Dalga Boyu Aralığı
Radyo Dalgaları	10 kHz – 300 MHz	30000 m – 0,1 cm
Mikrodalga	300000 – $10^6$ MHz	0,1 cm – 0,03 cm
Kızılötesi	$10^6$ – $3,9 \times 10^8$ MHz	0,03 – $7,6 \times 10^{-5}$ cm
Görünür Bölge	$3,9 \times 10^8$ – $7,9 \times 10^8$ MHz	$7,6 \times 10^{-5}$ – $3,8 \times 10^{-5}$ cm
Ultraviyole	$7,9 \times 10^8$ – $2,3 \times 10^{10}$ MHz	$3,8 \times 10^{-5}$ – $1,3 \times 10^{-6}$ cm
X ışınları	$2,0 \times 10^9$ – $3,0 \times 10^{13}$ MHz	$1,5 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-9}$ cm
Gama ışınları	$2,3 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{14}$ Mhz	$1,3 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-10}$ cm

### 5.2.1 Gama-Işınları Bölgesi

Çekirdeğin içinde meydana gelen enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Bu geçişlerde çekirdek, çok kısa süre uyarılmış seviyede kaldıktan sonra temel hale geri döner. Bahsedilen geçişlerde kaybedilen enerji yüksek frekanslıdır ve dolayısıyla enerjisi oldukça büyüktür.

### 5.2.2 X-Işınları Bölgesi

Bir atom veya molekülde iç orbitaldeki elektronların enerji seviyesindeki değişiklikler X-ışınları bölgesinde incelenir. Bu bölgedeki spektroskopi türü X-ışınları spektroskopisi olarak tanımlanmıştır.

### 5.2.3 Mor-Ötesi (UltraViolet) Bölge

Bu bölgede, atom veya moleküle ait olan dış kabuktaki elektronik geçişler esastır. Bundan dolayı bu bölgedeki spektroskopi türü elektron spektroskopisi adını alır.

### 5.2.4 Görünür Bölge

Elektromanyetik dalga spektrumu arasında çıplak gözle görülebilen tek bölge olarak tanımlanır. Elektromanyetik ışımın madde ile olan etkileşimini göstermektedir. Moleküllerdeki elektronik geçişlerin verdiği spektrumları konu alır.

### 5.2.5 Kızılötesi Bölgesi (Infrared, IR)

Maddenin kızılötesi ışınını soğurmasıyla moleküllerin veya atom gruplarının dipol momentlerinde değişime yol açan titreşim hareketlerinin incelenmesine dayanır.

Kızılötesi spektroskopisi dalga boyuna, frekansa ve dalga sayılarına göre yakın, orta ve uzak kızılötesi bölge olmak üzere üç bölgeye ayrılır (Çizelge 5.2).

- **Yakın Kızılötesi Bölge (NIR):**  $12800\text{ cm}^{-1}$  ile  $4000\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Overton ve kombinasyon bantları gözlenmektedir.
- **Orta Kızılötesi Bölge (MIR):**  $4000\text{ cm}^{-1}$  ile  $200\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir.
- **Uzak Kızılötesi Bölge (FIR):**  $200\text{ cm}^{-1}$  ile  $10\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin dönme hareketleri incelenir ve örgü titreşimleri gözlenmektedir.

Çizelge 5.2 Yakın, orta ve uzak kızılötesi bölgelerinin dalga boyu, dalga sayısı ve frekans değerleri

Bölge	Dalga boyu ( $\mu\text{m}$ )	Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frekans (Hz)
Yakın IR	0.78-2.5	12800-4000	$3.8 \times 10^{14}$ — $1.2 \times 10^{14}$
Orta IR	2.5-50	400-200	$1.2 \times 10^{14}$ — $6.0 \times 10^{12}$
Uzak IR	50-1000	200-10	$6.0 \times 10^{12}$ — $3.0 \times 10^{11}$

### 5.2.6 Mikrodalga Bölgesi

Moleküllerin dönme enerjileri arasındaki geçişlerin spektrumu bu bölgede incelenmektedir. Buna ek olarak, ortaklanmamış elektrona sahip yapıların manyetik özelliklerindeki değişimleri yine bu bölgede tanımlanmaktadır.

### 5.2.7 Radyo Dalgaları Bölgesi

Radyo ve televizyon yayın sistemlerinde kullanılırlar. Çekirdek veya elektron spininin ters dönmesi sonucunda meydana gelen enerji değişikliği ile tanımlanırlar. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Nükleer Kuadropol Rezonans (NQR) olayları bu bölgede yer alır.

## 5.3 Moleküllerin Hareketleri

Moleküllerin hareketleri kuantum mekaniği tarafından sınırlandırıldığından dolayı yalnızca birkaç spesifik enerji seviyesine izin verilmiştir. Molekül iki atom içeriyorsa, bu durumda sadece gerilme titreşimi görülür. Üç ya da daha fazla sayıda atomun varlığında bağlar da bükülebilir özellik kazanır ve bir dizi farklı titreşim üretir. Gerilme titreşimleri eğilme titreşimlerinden daha fazla enerji gerektirir. Ancak eğilme titreşimlerinin enerji gereksinimleri de kimyasal bağların farklılığı ile aynı değildir. Farklı kimyasal bağlar (O—H, C—H ve N—H gibi) bağ titreşimi üzerinde değişiklik meydana getireceğinden dolayı bir seviyeden diğerine geçmek için gereken enerji miktarı değişir. Enerjideki bu değişim, spektrumda farklı dalga boylarında bir dizi absorpsiyon olarak görülmektedir. Spektrum yelpazesine bakıldığında, titreşimlerin ne olduğunu ve dolayısıyla molekülün yapısı (veya mevcut atomların grupları) belirlenmektedir.

Titreşimler iki temel sınıfta toplanır;

1. Gerilme (stretching) titreşimleri:

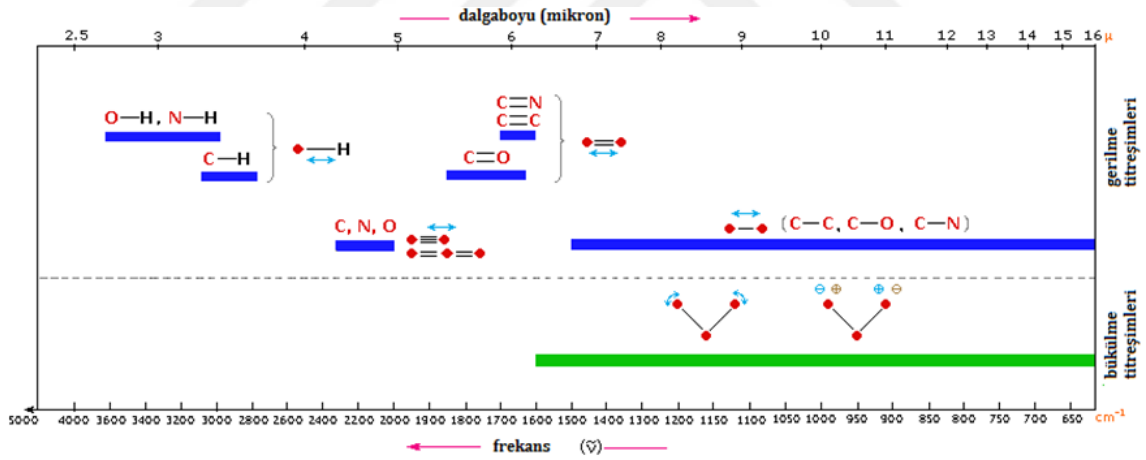
Bir gerilme titreşimi iki atom arasındaki uzaklığın, atomların bağ eksenini boyunca sürekli olarak değişmesiyle ilişkilidir.

- Asimetrik gerilme
- Simetrik gerilme

2. Bükülme (bending) titreşimleri:

Bükülme titreşimleri iki bağ arasındaki açının değişmesi ile tanımlanır ve dört tiptir:

- Kesilme (scissoring)
- Bükülme (rocking)
- Sallanma (wagging)
- Burulma (twisting)



Şekil 5.3 Kızılötesi spektrumunda gerilme ve bükülme titreşimleri [121]

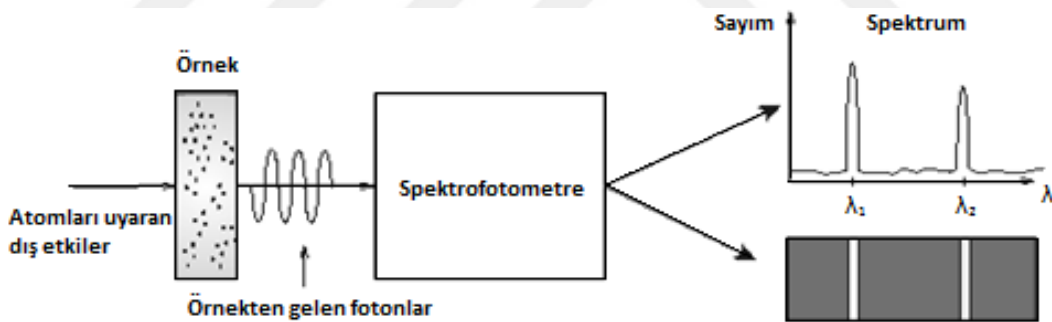
Kızılötesi bölgede bir titreşim bandının gözlenebilmesi için molekülün titreşimi sırasında elektriksel dipol momentinde net bir değişimin meydana gelmesi gerekmektedir. Işının değişen elektrik alanı ile molekül yalnız bu şartlar altında etkileşebilir ve gerçekleşen net bir enerji akışı ile moleküldeki titreşimin genliğinde bir değişmeye neden olur. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve Cl<sub>2</sub> gibi tek cins atomlu moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için kızılötesi ışımasını absorblayamazlar.

Elektromanyetik ışınla etkileşime giren maddede meydana gelen dönme, titreşim ve elektronik enerjilerdeki değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur. Spektroskopik çalışmaların sonuçlarından, söz konusu maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra yapısı hakkında da bilgi edinmek mümkündür [122].

#### 5.4 Emisyon ve Absorpsiyon Spektroskopisi

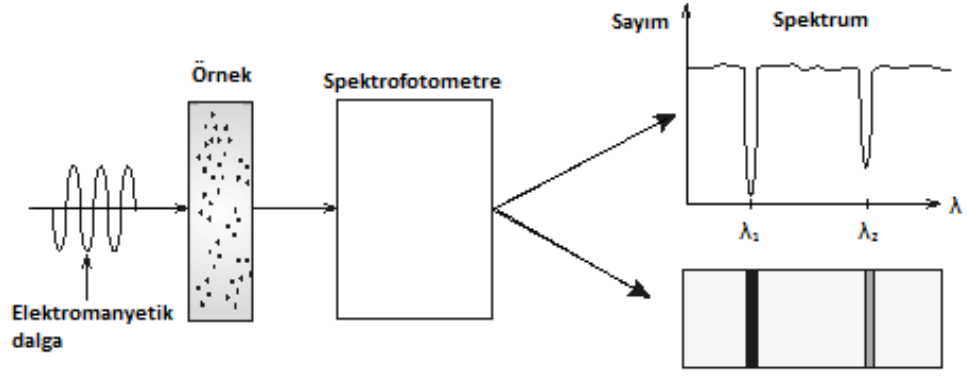
Spektroskopik etkileşim, bir elektromanyetik dalganın madde tarafından absorpsiyonu veya emisyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Bu sebeple spektroskopik çalışmalar genel olarak absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi olarak adlandırılmaktadır.

Emisyon spektroskopisi, atomların ya da moleküllerin uyarılmış hallerinden alt enerji seviyesine geçişleri boyunca dışarı verilen fotonların dalga boylarını mercek altına alan spektroskopik tekniktir. Numuneyi oluşturan atom veya moleküllerin spesifik uyarılma seviyeleri olduğundan dolayı incelenen malzeme ancak belirli enerjilerde foton emisyonu yapabilir. Gönderilen bu fotonlar spektrofotometre ile analiz edilerek maddenin bileşiminin kararlaştırılmasını mümkün kılar.



Şekil 5.4 Emisyon spektroskopisi

Absorpsiyon spektroskopisinde elektromanyetik dalga, incelenecek numune üzerine gönderilir. Dalganın enerjisi numune içindeki atom veya molekülleri uyarabilecek seviyede olan fotonlar belli olasılıklarla absorblanmaktadır. Numuneyi geçen elektromanyetik dalgalar incelendiğinde, absorblanan fotonlara karşı gelen dalgalarda sayım değeri azalır veya bu noktalarda karanlık bölgeler oluşur. Karanlık bölgelerin oluştuğu dalgalarda her atom veya molekül için farklıdır. Dolayısıyla, analiz sonucunda elde edilen değerler, malzeme hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlar.



Şekil 5.5 Absorbsiyon spektroskopisi

Absorbsiyon spektroskopisinde moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer (Denklem 5.5) eşitliği ile verilir. Bir çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı olup absorplanan ışık miktarı ile doğru orantılıdır.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc = A \quad (5.5)$$

$$\text{Transmittans (T)} = I/I_0$$

$$\% \text{Transmittans (\%T)} = 100 T$$

$$\text{Absorbans} = -\log_{10} T$$

$I_0$ : Örnek kabına giren ışık şiddeti,

$I$ : Örnek kabını terk eden ışık şiddeti

$\epsilon$ : Molar absorpsiyon katsayısı – molar soğuruculuk (L/mol.cm)

$l$ : Örnek kabının kalınlığı – ışığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm)

$c$ : Çözeltinin molar derişimi (mol/L ),

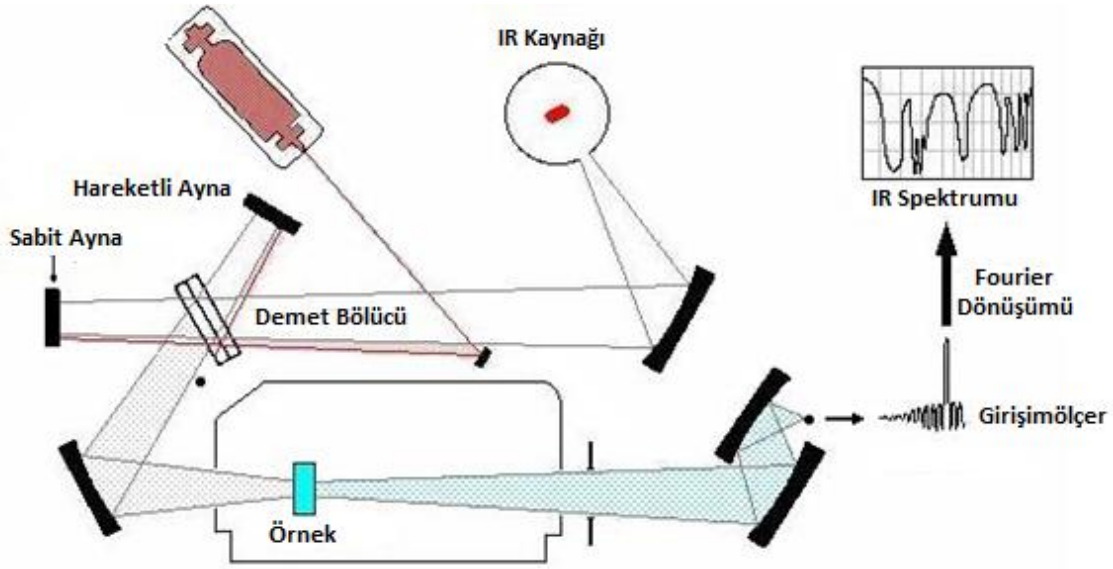
$A$ : Absorbans-soğurganlığı ifade etmektedir.

### 5.5 Fourier Dönüşümlü Yakın Kızılötesi Spektrometresi (FT-NIRS)

Fransız matematikçi Sean Fourier'in geliştirdiği matematiksel işleme göre, bir dalga hareketi basit sinüs veya kosinüslü ifadelerin toplamı ile tanımlanabilmektedir. Buna Fourier Transformasyon'u denilmektedir. Matematiksel Fourier dönüşümü



spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Böylelikle FTIR spektroskopisi, rezolüsyon elementlerinin geçirgenliğini hızlı bir şekilde ölçebildiğinden dolayı normal IR spektroskopisine göre avantaj sağlar [123].

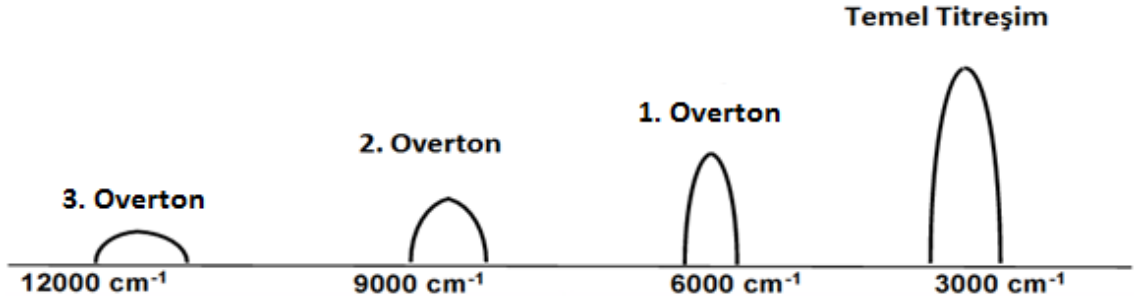


Şekil 5.6 FTIR spektrometresi şematik gösterimi [124]

Elektromanyetik spektrumda yakın kızılötesi ışınlar, 780-2500 nm dalga boyu aralığında gerçekleşmektedir. Kızılötesi spektroskopisi, bir ışık kaynağından çıkan kızılötesi ışınların molekülün titreşim hareketleri tarafından absorblanmasına dayanmaktadır. Kızılötesi bölgesinde soğurma enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya ve elektronik uyarıya yetmemektedir. Ancak bu enerji, atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır.

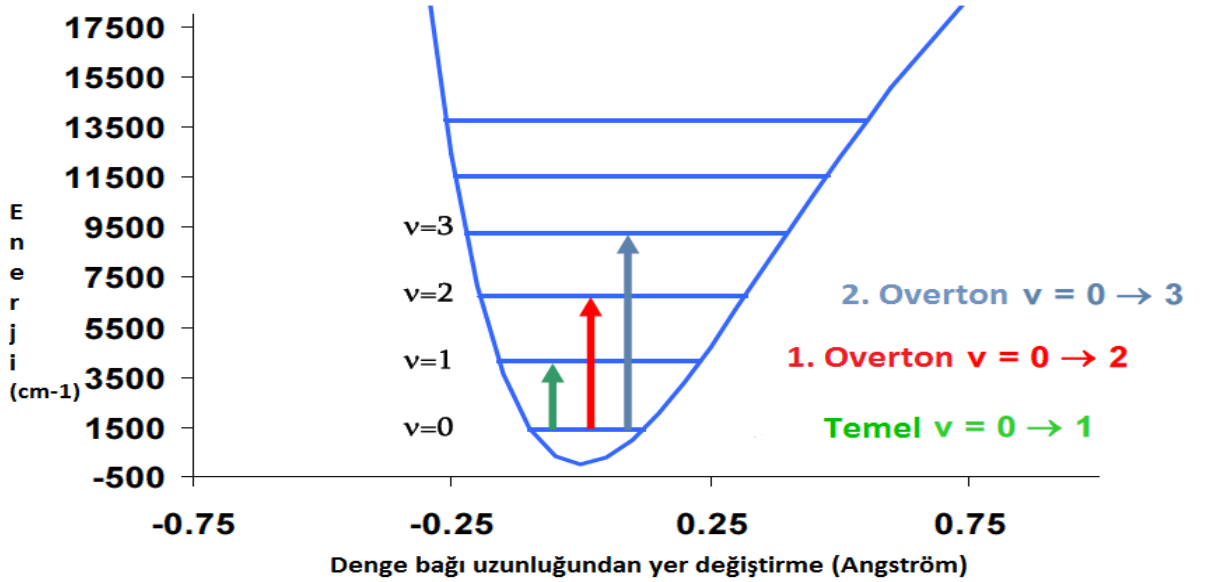
Elektromanyetik spektrumun NIR bölgesinin kaydı, O-H, C-H, C-O ve N-H moleküler bağlarının tepkisini içerir. Bu moleküler bağlar, NIR frekansı ile ışınlandığı zaman titreşimsel enerji değişikliğine uğramaktadır. Burada bahsedilen titreşim türleri gerilim ve bükülme titreşimlerinden meydana gelmektedir [55].

Orta kızılötesi spektroskopisi (Mid-IR) temel titreşimleri kullanırken, yakın kızılötesi spektroskopisi (NIR), Mid-IR' nin temel titreşiminden meydana gelen overton ve kombinasyon bantlarını kullanır. Overtonlar temel titreşimlerin yaklaşık 2 ve 3 katında meydana gelir. Absorpsiyon yoğunluğu Şekil 5.7'de görüldüğü gibi overtonların artmasıyla azalır. Şekil 5.8, overtonların enerji değişimlerini göstermektedir.



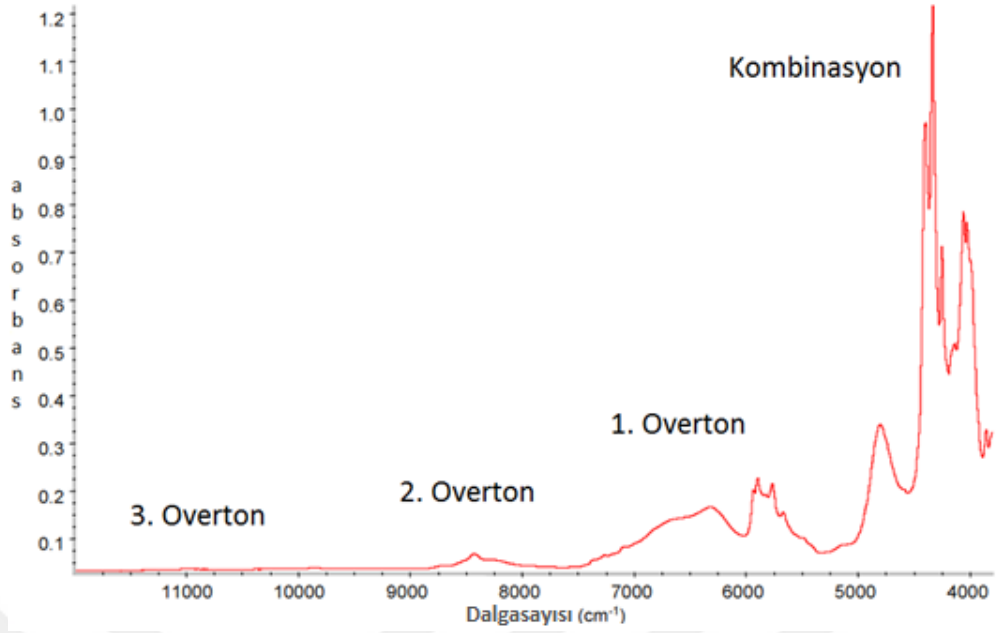
Şekil 5.7 Absorpsiyon yoğunluğu ile overtonlar

Bantların üst üste binmesi overtonların artmasıyla artar. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi; C-H gerilmesini incelediğimizde temel titreşim bandı yaklaşık 2960 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. İlk overton, bu değer iki katı olan 5920 cm<sup>-1</sup>'de gözlenir. İkinci overtone ise temel titreşim değerinin üç katı olan 8880 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir.



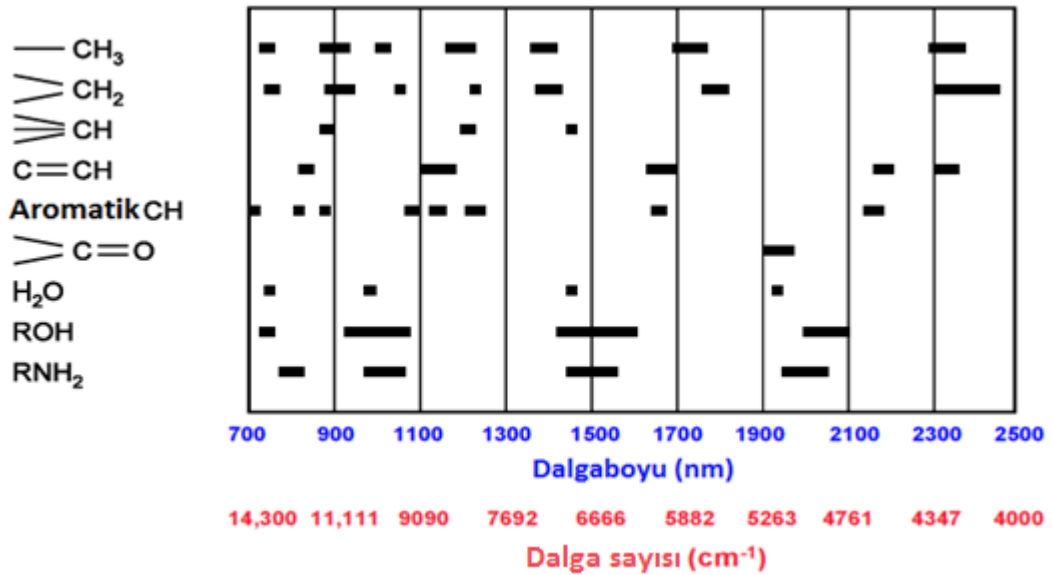
Şekil 5.8 Overtonların enerji değişimleri [125]

Kombinasyon bantları ise, NIR bölgesinde bulunan ve temel titreşimlerin overtonlarından farklı titreşimler olarak adlandırılmaktadır. Kombinasyon bantları farklı titreşimlerden elde edilen birkaç temel bilginin toplamıdır. Kombinasyon bantları genel olarak overtonlara göre daha düşük enerjilerde bulunmaktadır.



Şekil 5.9 NIR Spektrum örneği [125]

Şekil 5.7'deki verilere göre Şekil 5.9 incelendiğinde; C–H kombinasyon bandının; 2960  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen gerilme titreşim değeri ile 1460  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bükülme titreşim değerinin toplamı olan 4420  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmekte olduğu görülmektedir [125]. NIR spektroskopisinde bazı fonksiyonel gruplar ve bu grupların absorpsiyon bölgeleri Şekil 5.9' da gösterilmiştir.



Şekil 5.10 NIR spektroskopisinde fonksiyonel grupların absorpsiyon bölgeleri [125]

## 5.6 KEMOMETRİK YÖNTEMLER

1972 yılında İsveçli Svante Wold ve Amerikalı Bruce R. Kowalski tarafından öne sürülen kemometri kavramı; istatistik ve matematik bilimlerinin bilgisayar kullanılarak kompleks kimyasal verilerin işlenebilirliği ile önünü açan bilim dalıdır. Kompleks kimyasal verilerden saklı olanları açığa çıkartıp, gerçek bilginin elde edilmesini kolaylaştırdığından kemometrik yöntemlere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Kemometri başlıca analitik kimya olmak üzere biyoloji, gıda kimyası, çevre kimyası, fizikokimya ve organik kimya gibi alanlarda kullanılmaktadır [126].

İstatistiksel analiz yöntemleri temelde çok değişkenli istatistiksel analiz yöntemleri (ÇDİAY) ve tek değişkenli istatistiksel analiz yöntemleri (TDİAY) olmak üzere ikiye ayrılır. Çok değişkenli istatistiksel analiz tekniklerinin ziraat, kimya, biyoloji, tıp, sosyoloji, ekonomi, arkeoloji, tarih, çevre kirliliği gibi bir çok alanda kullanımı tercih sebebidir. Çok sayıda bağımlı ve bağımsız değişkenin mevcut olduğu bilimsel çalışmalarda, verileri en uygun şekilde analiz etmenin yolu, mevcut verileri tüm yönleriyle eş zamanlı değerlendirmekten geçmektedir. Çok değişkenli analiz yöntemlerinin temelinde incelenecek olayların sadeleştirilmesi, değişkenlerin sınıflandırılması ve aralarındaki bağımlılığın ayrıştırılması ile boyut indirgenmesi yer alır. Amaç, incelenen olayların birbirinden bağımsız az sayıda faktör ile ifade edilebilmesidir. Tek değişkenli istatistiksel analizlerde veri olarak kabul görülen birçok faktörün, çok değişkenli analizlerde birer değişken olarak kullanılabilirliği bu yöntemi üstün kılmaktadır [127]. Tek değişkenli istatistiksel yöntemleri çok değişkenli analizlerden ayıran en belirgin özelliği, olaydaki birçok faktörün deneysel olarak kontrol altında tutulup, her seferinde tek bir faktörün etkisinin incelenmesidir. Çok değişkenli analizlerde ise, birden çok faktörün birbiri ile ilişkisi incelenebildiğinden uygulamalarda farklı amaçlarda kullanılabilmesine olanak sağlar. Tek değişkenli istatistiksel yöntemler ile sadece tek bir faktörün incelenmesi mümkün olduğundan aynı anda birden fazla değişkeni inceleyebilmek adına çok değişkenli istatistik analiz yöntemleri geliştirilmiştir.

### 5.6.1 Temel Bileşen Analizi

Varyans-kovaryans ve korelasyon matrisi yapısının analizi için ilk defa Pearson (1901), bir elipsidin ana eksenlerini kullanma fikrini ileri sürmüştür [128]. Hottelling (1933),

tarafından geliştirilen bu yöntem, çok değişkenli analiz yöntemlerinden biri olan Temel Bileşenler Analizi (TBA) adını almıştır [129]. Temel bileşen analizinin en modern referansı Jolliffe (2002)' dir [130].

Veri setinde aralarında korelasyon bulunan  $p$  sayıda değişkenin açıkladığı yapıyı, aralarında korelasyon bulunmayan ve sayıca orijinal değişken sayısından daha az sayıda ( $k < p$ ) orijinal değişkenlerin doğrusal bileşenleri olan  $k$  tane değişkenle ifade etme yöntemine temel bileşenler analizi denir [131].

Çok Değişkenli Analizlerin temelini oluşturan temel bileşenler analizi, çok boyutlu verilere; belirlenen uygun açıdan (farklı koordinattan) bakarak boyut azaltıp verilerin sıkıştırılmasının önünü açarak veriler arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmaya yarar. Bu analizin temel amacı, orijinal varyans-kovaryans veya korelasyon matrisinin, fazla bir bilgi kaybı olmaksızın ayrışımını sağlayacak daha az sayıdaki birbirinden bağımsız doğrusal bileşenleri olan, yeni değişkenlerin belirlenmesi esasına dayanır.

Bir diğer deyişle TBA; bir dizi muhtemel birbiriyle ilişkili değişkenleri ana bileşen olarak adlandırılan daha küçük sayıda değişken haline dönüştürmek için komplike matematiksel ilkeler kullanan tekniğin adıdır. Kompleks veri setlerinin boyutlarının azaltılması adına ortogonal dönüşüm kullanan istatistiksel bir yöntemdir. Ortogonal dönüşümler vektörler arasındaki açığı korurlar. Temel bileşen adı verilen yeni değişkenler kümesi, orijinalerin doğrusal kombinasyonlarıdır. Temel bileşenler simetrik olan kovaryans matrisinin öz vektörleri olduğundan dolayı ortogondur [132].

Çok değişkenli analiz yönteminde, yapılan çalışmalarda birden fazla değişkenin aynı anda ele alınması, özelliklere ait korelasyon veya varyans-kovaryans matrisinin yapısının analizi ile mümkündür. Veri setine TBA uygulandığında  $p$  boyutlu uzayın gerçek boyutu belirlenir. Bu gerçek boyuta temel bileşenler adı verilir. Temel bileşenler korelasyonsuzdurlar. İlk temel bileşen maksimum değişken sayısını içerecek şekilde seçilmelidir. Bu durum, ilk bileşenin gözlenen değişkenlerin en azından bazılarıyla korele olacağı anlamına gelmektedir. Bir sonraki temel bileşen ise ilk boyuta dikey olacak şekilde seçilmelidir. İkinci temel bileşen, ilk temel bileşen tarafından hesaplanmayan maksimum değişken miktarını içermektedir. Bu durum ise; ikinci bileşenin, birinci bileşenle güçlü korelasyonlar göstermeyen gözlenen değişkenlerden bazılarıyla ilişkilendirileceği anlamına gelmektedir. İkinci bileşenin bir diğer özelliği ise birince

bileşen ile ilişkisiz olmasıdır [133],[134]. Temel bileşenler koordinat sisteminin eksenlerini oluşturacak şekilde veriler tekrardan yerleştirilir. Temel bileşen düzleminde değişken değerleri (factor scores) ile değişkenler yerleştirilmektedir. Değişkenlerin eksenlere olan yakınlıkları ve uzunlukları ne kadar fazla ise, o değişken ilgili temel bileşen üzerinde önemli etkiye sahip olmaktadır. Temel bileşen düzleminde değişken değerleri üzerinden örnekler yerleştirilir. Düzlem üzerinde örnekler arasında farklılıkların bulunması bu noktada gözlemlenerek hangi temel bileşen boyunca ayırımın sağlandığı tespit edilebilmektedir. Bu noktadan sonra ayırımı en net ortaya çıkaran temel bileşen üzerine etkili olan tüm değişkenlerin örnekler arasındaki farklılığı da en çok açıklayabilen değişkenler olduğu sonucuna varılmaktadır [135]. Temel bileşen analizi (TBA) modelinin kalitesi, çapraz doğrulama (cross-validation) teknikleri kullanılarak değerlendirilebilir [136].

Bir veri seti üzerine Temel Bileşen Analizi uygulanırken izlenen yol sırasıyla aşağıdaki gibidir:

- Veri setinin hazırlanması
- Ortalamadan çıkarma
- Kovaryans matris
- Özdeğerler ve Özvektörler
- Bileşenlerin seçilmesi ve özellik vektörünün oluşturulması
- Yeni veri setinin türetilmesi

Öncelikle TBA'nın uygulanacağı veri seti hazırlanmaktadır.  $X$  ve  $Y$ ; veri setinde yer alan değerler olmak üzere, bu değerlerden  $(x - \bar{x})$  ve  $(y - \bar{y})$  değerleri elde edilmektedir. Kovaryans terimi, iki değişkenin birlikte ne kadar değiştiğinin bir ölçütü olarak kabul edilebilir. Kovaryans matrisi, özdeğerler ve özvektörlerin elde edilmesi için kullanılmaktadır. Verinin boyut sayısı  $n$  ise kovaryans matris  $(n \times n)$  boyutlu olacaktır. Karesel bir matris olan kovaryans matrisinden özdeğerler ve özvektörler elde edilebilmektedir. Elde edilen bu değerler yardımıyla eksenler ve özellik vektörü elde edilmektedir. Veri setinin temel bileşenleri en yüksek özdeğerler ile özvektörlerden oluşmaktadır. Özdeğerler arasından hangisinin varyansının daha yüksek olduğu, yani özvektörlerden hangisinin veriyi daha iyi temsil ettiği belirlenir. Yüksek varyanslı olan

değer diğerine göre öncelikli olarak işleme alınmaktadır. Bu sayede, bileşenlerin önem sırasının belirlenmesi sağlanmış olunur.

Popülasyon varyansı-kovaryans matrisi olan rasgele bir X vektörü ile bu vektörün varyans matrisi sırasıyla Denklem 5.6 ve Denklem 5.7 ile gösterilmiştir.

$$X = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_p \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

$$\text{var}(X) = \Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1p} \\ \sigma_{21} & \sigma_2^2 & \cdots & \sigma_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{p1} & \sigma_{p2} & \cdots & \sigma_p^2 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Doğrusal kombinasyonlar ise Denklem 5.8 ile gösterilmiştir.

$$\begin{aligned} Y_1 &= e_{11}X_1 + e_{12}X_2 + \cdots + e_{1p}X_p \\ Y_2 &= e_{21}X_1 + e_{22}X_2 + \cdots + e_{2p}X_p \\ &\vdots \\ Y_p &= e_{p1}X_1 + e_{p2}X_2 + \cdots + e_{pp}X_p \end{aligned} \quad (5.8)$$

Bunların her biri  $X_1, X_2, \dots, X_p$ ' den  $Y_i$ ' yi tahmin eden doğrusal regresyon olarak kabul edilebilir. Aralarında kesişme yoktur. Ancak  $e_{i1}, e_{i2}, \dots, e_{ip}$  regresyon katsayıları olarak görülebilir.

$Y_i$ ' nin rastgele verilerin bir fonksiyonu olduğuna ve aynı zamanda rasgele olduğuna dikkat edilmesi gerekir. Bu nedenle popülasyon varyansı vardır.

$$\text{var}(Y_i) = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p e_{ik}e_{il}\sigma_{kl} = e_i' \Sigma e_i \quad (5.9)$$

Bunun yanında,  $Y_i$  ve  $Y_j$  popülasyon kovaryansına sahip olacaktır (Denklem 5.10).

$$\text{cov}(Y_i, Y_j) = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p e_{ik}e_{jl}\sigma_{kl} = e_i' \Sigma e_j \quad (5.10)$$

Burada  $e_{ij}$  katsayıları vektör içinde toplanır.

$$e_i = \begin{pmatrix} e_{i1} \\ e_{i2} \\ \vdots \\ e_{ip} \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Birinci ana bileşen ( $Y_1$ ); tüm doğrusal kombinasyonlar arasında maksimum varyansa sahip  $x$  değişkenlerinin doğrusal kombinasyonudur (Denklem 5.11). Bu nedenle mümkün olduğunca verinin yüksek varyasyonunu açıklar. Özellikle bu bileşen için, kare katsayılarının toplamının 1 değerine eşit olduğu kısıtlamasına tabi tutularak (Denklem 5.11), varyansı en üst düzeye çıkaracak şekilde tanımlanır (Denklem 5.12). Benzersiz bir cevap elde etmek için bu sınırlama gereklidir.

$$e_1' e_1 = \sum_{j=1}^p e_{1j}^2 = 1 \quad (5.11)$$

$$var(Y_1) = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p e_{1k} e_{1l} \sigma_{kl} = e_1' \Sigma e_1 \quad (5.12)$$

İkinci ana bileşen ( $Y_2$ ); birinci ve ikinci bileşen arasındaki korelasyonun sıfır olduğu kısıtlaması (Denklem 5.13) ile mümkün olan en fazla kalan değişimi oluşturan  $x$  değişkenlerinin doğrusal kombinasyonudur (Denklem 5.14).

$$cov(Y_1, Y_2) = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p e_{1k} e_{2l} \sigma_{kl} = e_1' \Sigma e_2 = 0 \quad (5.13)$$

Kare katsayılarının toplamının 1'e kadar arttığı kısıtlamasına tabi olmak kaydıyla,

$$var(Y_2) = \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p e_{2k} e_{2l} \sigma_{kl} = e_2' \Sigma e_2 \quad (5.14)$$

bu yeni bileşenin varyansını en yükseğe çıkaran  $e_{21}, e_{22}, \dots, e_{2p}$  değeri, bu iki bileşenin birbiriyle ilişkisiz olacağı ek kısıtlama ile birlikte seçilmelidir.

Sonraki tüm temel bileşenler aynı özelliğe sahip olup, geriye kalan varyasyonların mümkün olduğunca çoğunu oluşturan doğrusal kombinasyonlardır ve diğer ana bileşenlerle korelasyonsuzdurlar [137].

### 5.6.2 Kısmi En Küçük Kareler Regresyon (KEKKR) Analizi

Kısmi en küçük kareler regresyon (KEKKR) analizi ilk kez 1983'te Martens ve Jensen [138] tarafından NIR spektrumlarını değerlendirmek için uygulanmıştır. Günümüzde ise akademik ve endüstri alanlarında ilgili spektroskopik ölçümleri ilgili kimyasal ve/veya fiziksel verilerle ilişkilendirmek için rutin olarak kullanılmaktadır [139].

KEKKR, temel bileşenler analizi ve çoklu regresyon özelliklerini genelleştiren ve birleştiren yeni bir tekniktir. KEKKR yönteminin amacı, doğrusal bir model oluşturarak ölçülen spektrumdaki bir takım bağımsız değişkenlerden (öngörücülerden) bağımlı değişkenler kümesini tahmin etmek veya analiz etmektir. Bu işlemden, tahmin



edicilerden, en iyi tahmin gücü olan gizli değişkenler olarak adlandırılan ortogonal faktörlerden oluşan bir dizi çıkararak elde edilir. KEKKR genel anlamıyla tahmini latent değişkenlere dayalı çok sayıda bağımlı ve açıklayıcı değişkenle çalışma olanağı sağlayan bir veri sıkıştırma analizidir [140].

Veri tablosuna en uygun olan fonksiyonun aranma sürecine regresyon analizi denilmektedir. Regresyon analizi uygulanırken en yaygın kullanılan yöntemlerden biri KEKKR yöntemidir. KEKKR algoritmalarında gizli değişken hesaplama ve regresyon adımı bütünleşmiş şekildedir. Tekil değer veya özdeğer ayrıştırması kullanılarak boyut indirgeme ile elde edilen gizli değişkenler, bu indirmeden sonra yeni açıklayıcı değişkenler olarak regresyon analizinde kullanılmaktadır [141]. X:bağımsız değişken ve Y: bağımlı değişken olmak üzere; KEKKR X ve Y arasındaki kovaryansı maksimize ederek X ve Y arasında maksimum korelasyon ve X'deki maksimum varyansı elde etmeye çalışmaktadır. Gizli değişkenler, açıklayıcı değişkenlerin doğrusal bir bileşimidir. Ancak aralarında doğrusal bir bağlantı yoktur [141]. Dönüştürülmüş değişkenlere skor denilmektedir. Skorlar, gruplar arasındaki varyansı maksimize etmeye çalışarak ayrımın güçlenmesini sağlamaktadırlar [142]. Kısmi en küçük kareler yönteminde boyut indirgemeyi takiben, bağımlı değişkendeki değişimi açıklamak için gizli değişkenler saptanmaktadır. Bu işlem tahmin edilen artık kareler toplamı (PRESS), Wold's R ve Akaike bilgi kriteri (AIC) gibi bazı kriterler kullanılmaktadır [141].

Yapılan ölçümler sonucu  $i=1, 2, \dots, n$  için  $(x_i, y_i)$  verileri elde edildiğinde her bir  $y_i'$  nin  $x_i'$  ye bağlı olarak değişim gösterdiği varsayılmaktadır. Buna göre;

$$y_i = f(x_i) \quad (5.15)$$

olacak şekilde bir fonksiyondan bahsedilebilir (Denklemler 5.15). Ölçülen  $y_i$  değeri  $f(x_i)$  için yaklaşık değer kabul edildiğinde bu yaklaşımdaki hatanın en aza indiği  $f$  fonksiyonu belirlenmeye çalışılır. Minimum hataya sahip  $f$  fonksiyonunun belirlenmesi adına,  $f$  fonksiyonunun bir takım parametrelere bağlı bir ifadesi bulunduğu varsayıp eldeki veriler yardımıyla bu parametreler belirlenmeye çalışılır.  $f$  fonksiyonu doğrusal (Denklemler 5.16) veya karesel (Denklemler 5.17) olabilmektedir.

$$y = f(x) = mx + b \quad (5.16)$$

$$y = f(x) = ax^2 + bx + c \quad (5.17)$$

$f$  fonksiyonu doğrusal olduğunda belirlenmesi gereken parametreler  $m$  ve  $b$  iken, karesel olduğunda belirlenmesi gereken parametreler  $a, b$  ve  $c'$  dir.  $f(x_i) \approx y_i$  değeri kabul edildiğinde yapılan hata değeri;  $y_i - f(x_i)$  ile gösterilir ve bu değer minimum olması beklenir.

Denklem 5.18 ile gösterilen her bir fark "artık" adını almaktadır. KEKK yönteminde kullanılacak olan fonksiyon, tüm artıkların kareleri toplamı olan

$$\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 = (y_1 - f(x_1))^2 + \dots + (y_n - f(x_n))^2 \quad (5.18)$$

ifadesini minimum yapacak şekilde belirlenir.

$R^2$  belirlilik katsayısı; kurulan regresyon modelinde, bağımlı değişkendeki değişimin yüzde kaçının bağımsız değişen tarafından açıklandığını ifade etmektedir.  $R^2$  değeri 1'e yaklaştıkça modelin uygunluğu artmaktadır.

## 5.7 Yapılan Çalışmalar

Casale, M. ve ark., 2010 yılında yaptıkları çalışmada, İtalya'nın Ligurya Bölgesi'ne ait olan natürel sızma zeytinyağlarının orijinalliğinin ayırt edilmesi adına; Temel bileşenler analizi (TBA), Üst Katman-Kütle Spektrometre (Headspace-MS)'si, UV-VIS ve NIR spektroskopisinden elde edilen spesifik olmayan veri setlerine Eşit olmayan- Kuadratik Diskriminant Analiz (Unequal-Quadratic Discriminant Analysis (UNEQ-QDA)) ve Analog sınıfın yumuşak bağımsız modellenmesi (Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA)) kemometrik yöntemleri uygulanmıştır. Sonuç olarak, farklı analitik teknikler ile uygun kemometrik yöntemler kombine edildiğinde zeytinyağının orijinalliği hakkında bilgi sahibi olunabileceği görülmüştür [143].

Woodcock, T. ve ark., 2008 yılında yaptıkları çalışmada, üç ardışık hasat döneminden elde edilen 210 adet Liguryan ve 703 adet Liguryan olmayan natürel sızma zeytinyağı örnekleri ile yapılan çalışmada, NIR parmakizi bölgesi verileri ile TBA ile yapılan incelemenin ardından elde edilen veriler Kısmi En Küçük Kareler Ayırma Analizi (KEKK-DA) ile kombine edilmiştir. Örneklerin kökeni, Liguryan örnekler için %92.8, Liguryan olmayan örnekler için %81.5 olacak şekilde tahmin edilebilmiştir [144].

Casale, M. ve ark., 2012 yılında yaptıkları çalışmada, İtalyan PDO Chianti Classico'nun karakterizasyonu için beş ayrı coğrafi bölgeden elde edilen 217 otantik EVOO örneği

üzerinde 3 ayrı spektroskopik yöntem (NIR, MIR, UV-VIS) ile kemometrik yöntemler (TBA, UNEQ, SIMCA ve KEKK) kombine edildiğinde, sonuçların güvenilir modeller oluşturduğunu tespit etmişlerdir [145].

Laroussi-Mezghania, S. ve ark., 2015 yılında yaptıkları çalışmada, NIR spektrumlarından elde edilen yağ asitleri bileşenlerine ait verileri, kemometrik (TBA, SIMCA) yöntemler ile birleştirmişler ve bu şekilde altı Tunus zeytinyağı çeşidinin karakterize edilmesini ve kimliğinin doğrulanmasını başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Bu yağlar Maghrebiyan (Cezayir ve Fas) ve Fransız menşe korulmalı (PDO) VOO'lerinden başarıyla ayrılabilmiştir. NIR spektroskopi verileriyle oluşturulan modeller Chemlali Sfax, Chetoui ve Oueslati yağları için sırasıyla % 89.55, % 92.53 ve % 98.50 doğru sınıflandırmalar vermiştir [102].

Hrenar, T. ve ark., 2013 yılında yaptıkları çalışmada, Hırvatistan'ın Orta Dalmaçya bölgesinin hem kıyılarından hem de adalardan sızma zeytinyağı örnekleri üzerinde herhangi bir kimyasal işlem uygulanmadan zayıflatılmış toplam yansıma-FTIR (ATR-FTIR) spektrumları alınarak bu verilere TBA uygulamışlardır. ATR spektrumunda ilk ana bileşen, optimal bileşen sayısı 6 iken numuneler arasındaki toplam varyansın % 42.92'sini oluşturduğu, ikinci türevlerde optimum bileşen sayısı 3 olup birinci ana bileşenin toplam varyansın % 95.76'sını oluşturduğunu saptamışlardır. Bu farklılıkların, yağ asidi bileşimindeki değişiklikler sonucunda ortaya çıktığı belirlenmiştir. TBA ile ATR'nin kombine edilmesiyle, kıyı bölgesinden toplanan numuneler ile adalardan alınan örneklerin kolayca ayırt edilebilir olduğu görülmüştür [146].

Taş, T., 2008 yılında yaptığı çalışmada, Türkiye'de bölgesel üreticiler ve devlet kuruluşlarından elde edilen saf zeytinyağlarına, saf bitkisel yağların (ayçiçeği, mısırözü ve pamuk) farklı oranlarda karıştırılması ile sentetik karışımlar oluşturularak bu karışımların FTIR spektrumlarını almıştır. Elde edilen verilerin sınıflandırılması için TBA modelleri geliştirilmiş ve bu modellerin zeytinyağına % 10'dan daha fazla oranda karıştırılan farklı bitkisel yağları belirleyebildiği görülmüştür [147].

Cichelli, A. ve Pertesana, G.P., 2004 yılında yaptıkları çalışmada, ekstraksiyon teknolojisi, olgunluk derecesi ve coğrafi bölge farklılığının sızma zeytinyağında bulunan pigment maddelerinin (klorofiller, feofitinler ve karotenoidler) üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için HPLC analizi uygulamışlardır. Ayrıca bazı örneklerden elde edilen

HPLC verileri üzerine TBA kemometrik metodunu uygulayarak çeşit sınıflandırılmasının yapılabilirliğini belirlemişlerdir [148].

Gürdeniz, G. ve ark., 2008 yılında yaptıkları çalışmada, 14 farklı zeytinyağı sınıfını modellemek için, Ege Bölgesi'nin orta kesimlerinden aynı bahçeden elde ettikleri ardışık iki hasat zamanında toplanan zeytinlerden elde ettikleri zeytinyağlarının yağ asidi bileşiminin orta IR spektrumlarını TBA ile kombinasyon halinde birleştirerek karşılaştırma yapmışlardır. Sonuçlar, temel bileşen analizi ile dokuz farklı yağ asidi bileşiminin değerlendirilmesi çeşitlilik, coğrafi köken ve hasat yılı açısından net bir farklılaşma ortaya koymuştur [149].

Rohman, A. ve ark, 2014 yılında yaptıkları çalışmada, FTIR spektroskopisinin kemometrik yöntemlerle kombine edildiğinde kanola yağı (Ca-O) eklenmiş EVOO'ların taşıdığı miktarlarının belirlenebilirliğini araştırmışlardır. Sonuçlara göre, normal FTIR spektrumlu PLS'nin Ca-O' nun kantitatif analizi için çok uygun olduğunu göstermiştir ( $R^2 < 0.99$ ). Bu kalibrasyon modelinin RMSEC değeri (%0.108) nispeten düşüktür. Ancak diskriminat analizi ile saf EVOO ile kanola yağı ilave edilmiş EVOO arasındaki sınıflandırmalardan bir tanesini hatalı yapmıştır [150].

Fernández-Espinosa, A.J., 2016 yılında yaptığı çalışmada, kemometrik teknikler (TBA, LDA ve KEKKR) çevrimiçi NIR Spektroskopisi ile Hojiblanka, Pikual ve Arbekina türü zeytin meyvelerinde su içeriği, yağ içeriği ve serbest asitlik değerlerinin olgunlaşma dönemi süresince tahmin edilebilir sistematik bir yöntem elde etmişlerdir [151].

Cayuela, J.A. ve García J.F., 2017 yılında yaptıkları çalışmada 180 farklı menşei zeytinyağında NIRS tekniği ve KEKKR regresyonu ile oluşturulan modelde, zeytinyağı skualen içeriğinin hızlı tahmini için uygun olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca elde edilen modelin, skualen içeriğine göre zeytinyağını iki sınıfa ayırmak için başarıyla kullanıldığından zirai yağların skualen içeriğine dayalı olarak karakterize edilmesi için bir fırsat sağlayacağını belirlemişlerdir [152].

Cayuela, J.A. ve García J.F., 2017 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada,  $\alpha$ -tokoferol içeriğinin NIR tekniği ile başarılı bir şekilde tahmin edilebileceğini belirleyerek, zeytinyağlarındaki E vitamininin bu şekilde belirlenebileceğinin yolunu açmışlardır. Kantitatif KEKK modeli ile  $\alpha$ -tokoferol'e göre zeytinyağlarının sınıflandırılmasına yönelik

doğrulama çalışmaları, başarıyı %99'a yükseltirken, KEKK-DA tarafından gerçekleştirilen aynı model, biraz daha düşük olmasına rağmen benzer sonuçlar vermiştir [24].



### MATERYAL ve METOT

#### 6.1 Kimyasallar

Aksi belirtilmedikçe tüm kimyasal reaktifler Sigma-Aldrich-Fluka Co. Ltd. (Steinheim, Almanya)'dan elde edilmiştir. Potasyum hidroksit ve sodyum sülfat anhidrat Carlo Erba (Milano, İtalya)'dan elde edilmiştir. Trimetil klorosilan, 5 $\alpha$ -kolesten-3- $\beta$ -ol ve yağ asidi metil esterleri (FAMES) standart karışımları Merck (Darmstadt, Almanya) ve Supelco (Bellefonte, ABD)'dan temin edilmiştir.

#### 6.2 Natürel Sızma Zeytinyağı Örnekleri

Ağaçlardan elle hasat yöntemiyle toplanan zeytin danelerinden toplamda 73 adet tek çeşit EVOO numunesi hazırlanmıştır. Zeytin örnekleri Ekim ile Kasım ayları arasında toplanmıştır. Bu çalışmada kullanılan zeytin çeşitlerinin listesi Çizelge 6.1'de verilmiştir. Olgunluk seviyesi 3-4 olan zeytinler hasat edilmiştir. Her EVOO örneği 4 kg zeytinden hazırlanmıştır. Laboratuvara varışta zeytin örnekleri 4 °C'de muhafaza edilmiş ve hasat sonrası 1 gün içinde işlenmiştir. EVOO örnekleri laboratuvar ölçekli ekipmanlarla hazırlanmıştır. Prosesin ilk aşaması olarak, yaprak ve diğer kalıntılar yıkanarak zeytin örneklerinden uzaklaştırılmıştır. Ardından, zeytinler vidalı konveyör tipi öğütme değirmeni kullanılarak ezilmiştir. Ezilmiş zeytinler daha sonra malaksasyon basamağına getirilmiş ve burada 25 dakika boyunca 30 °C'de karıştırılmıştır. İşlemin son aşamasında, bir santrifüjlü ayırma sistemi kullanılarak yağ toplanmıştır. Elde edilen zeytinyağı örnekleri sıvı azot içinde dondurulmuş ve analiz sürecine kadar dondurucu içinde -26 °C'de muhafaza edilmiştir.

Çizelge 6.1 EVOO eldesi için toplanan zeytinlerin türü, coğrafi konumu ve örnek sayısı

Coğrafi Bölge	Çeşit	Örnek Sayısı
<b>Ege</b>	Akhisar Uslu	3
	Arbekina	1
	Domat	1
	Edremit yağlık	10
	Gemlik	4
	Karamürsel su	1
	Manzalina	1
	Memecik	12
<b>Akdeniz</b>	Ascolana	1
	Beylik	2
	Edincik su	1
	Erkence	1
	Gemlik	1
	Kilis yağlık	2
	Manzalina	1
	Memecik	1
	Meski	1
	Nizip yağlık	1
	Samanlı	1
	Sarıulak	11
	Saurani	2
	Silifke yağlık	1
Tavşan yüreği	2	
<b>Güneydoğu Anadolu</b>	Gemlik	2
	Halhalı	2
	Nizip yağlık	3
<b>Marmara</b>	Gemlik	2
<b>Toplam</b>		<b>73</b>

### 6.3 Spektral Ölçümler

Spektral verilerin kazanımından önce, örnekler 7 °C'de çözülmüş ve 8 mm'lik yol uzunluğunda cam küvetlere yerleştirilmiş ve iklim kabinde 40 °C'de 20 dakika süreyle sıcaklık dengelenmesine izin verilmiştir. Ardından cam küvetler, InGaAs dedektörü içeren 40 °C sıcaklıktaki FT-NIR spektrometresi (MPA, Bruker Optics, Ettlingen, Almanya)'nin numune haznesine yerleştirilmiştir. FT-NIR spektrumu 8 cm<sup>-1</sup> çözünürlük ve 10 kHz tarayıcı hızı ile 12000 cm<sup>-1</sup> (833 nm) ile 4000 cm<sup>-1</sup> (2500 nm) arasındaki absorban modunda elde edilmiştir. Elde edilen spektrum, 64 taramanın ortalaması sonucu belirlenmiştir. Her bir EVOO için üç spektrum elde edilmiş olup bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

### 6.4 Yağ Asitlerinin Tayini

EVOO örneklerinin yağ asidi metil esterleri (Fatty Acid Methyl Esters, FAMES)'nin belirlenmesi için ISO 12966-2:2011 [153] yöntemi uygulanmıştır. FAME bileşiminin belirlenmesi, alev iyonizasyon dedektörü (FID) içeren Perkin Elmer gaz kromatografi sistemi (Auto system GLX, Shelton, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. FAME'lerin kromatografik olarak ayrılması işlemi Supelco (Bellefonte, ABD) markalı kapiler kolonda SP™-2380 (100 m uzunluk x 0.25 mm ve 0.25 µm film kalınlığı) gerçekleştirilmiştir. GC metodu Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Yağ asitleri analizinde uygulanan GC metodu

GC sistemi	Perkin Elmer Autosystem GLX
Kolon	SP™-2380 kapiler kolon (100 m uzunluk x 0.25 mm ve 0.25 µm film kalınlığı)
Taşıyıcı gaz	Helyum (0.5 mL/dak)
Enjektör sıcaklığı	280 °C
Dedektör	Alev iyonizasyon dedektörü, 260 °C
Fırın programı	120 °C-2 dakika
Yazılım	TotalChrom Navigator



Bireysel FAME'ler, FAME standartlarının alıkonma zamanları ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Sonuçlar bireysel FAME'ler için belirlenen kalibrasyon eğrileri kullanılarak nicelleştirilmiştir. TotalChrom Navigator yazılımı, kromatografik verilerin işlenmesi için kullanılmıştır. Sonuçlar yüzde konsantrasyon olarak ifade edilmiştir.

## 6.5 Sterollerin Tayini

Her EVOO örneğinin sterol bileşimini tayin etmek için ISO 12228:1999 [154] yöntemi uygulanmıştır. Sterol bileşiminin belirlenmesi alev iyonizasyon dedektörü (FID) içeren bir gaz kromatografi sistemi (Perkin Elmer, Autosystem GLX, Shelton, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sterollerin ayrılması, Agilent J&W Scientific firmasının ürünü olan (Santa Clara, ABD) SE-54 kolonu (% 5-fenil-1% -vinilmetilpolisiloksan, 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm film kalınlığı) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bireysel steroller tanımlandıktan sonra 5α-kolesten-3-β-ol standart olarak kullanılarak nicelleştirilmiştir. Sterol analizinde uygulanan GC metodu Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3 Sterol analizinde uygulanan GC metodu

GC Sistemi	Perkin Elmer Autosystem GLX
Kolon	SE-54 kolonu (% 5-fenil-1% -vinil metil polisiloksan, 30 m x 0.32 mm x 0.25 µm film kalınlığı)
Taşıyıcı gaz	Helyum (0.8 mL/dak)
Enjektör sıcaklığı	280 °C
Dedektör	Alev iyonizasyon dedektörü, 300 °C
Fırın Programı	60 °C-2 dakika 60-220 °C- 40 °C/dak ısıtma hızı ile 220 °C-1 dakika 220-310 °C- 5 °C/dak ısıtma hızı ile 310 °C-30 dakika
Yazılım	TotalChrom Navigator

TotalChrom Navigator yazılımı, kromatografik verilerin işlenmesi için kullanılmıştır. Her bir sterolün yüzdesi konsantrasyon olarak ifade edilmiştir. Toplam sterol miktarı ise mg/kg yağ olarak ifade edilmiştir.

## 6.6 Çok Değişkenli İstatistiksel Analizler

NIR ve GC cihazlarından elde edilen deney sonuçlarına göre, zeytinyağı örneklerinin çeşitlilik ve coğrafi köken olarak kümelenme eğilimi ile birbirinden ayrılıp ayrılmayacağını belirleyebilmek için spektral veriler Unscrambler-X yazılımı (sürüm 10.3, CAMO, Oslo, Norveç) kullanılarak temel bileşen analizi (TBA)' ne tabi tutulmuştur. Analiz için NIR ölçümlerinden elde edilen 12000 -4000  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralık kullanılmıştır. Ham spektrumlar, katkı ve çarpımsal saçılım etkisinden dolayı bilgilendirici olmayan varyansı ortadan kaldırmak için standart normal varyasyon (SNV) yöntemi ile işlenmiştir.

Spektral ve referans veriler, toplam ve bireysel steroller ile yağ asitlerinin içeriğinin tahmin edilebilmesi için kullanılacak kalibrasyon modellerini oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Kısmi en küçük kareler regresyon (KEKKR) modelleri, OPUS yazılımı (versiyon 7.2, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Almanya) kullanılarak oluşturulmuştur. Yazılımın "optimize" işlevi, yaygın olarak kullanılan çok sayıda ön işleme yöntemi ve çeşitli spektral bölgeleri kullanarak yazılım tarafından kurulmuş ve önerilen modellerin listesinden, tahminin ortalama hata kareleri kökü (RMSEP)'nü karşılaştırarak model parametreleri (bilgilendirici dalga boyu bölgeleri, gizli değişkenlerin sayısı ve ön işleme yöntemi)' nin en iyi kombinasyonunun seçilmesini sağlamıştır.

Doğrulama testi için, veri seti rastgele iki alt gruba ayrılmıştır. Numunelerin üçte ikisi kalibrasyon, geri kalan üçte biri validasyon seti olarak kullanılmıştır. Model performansları; kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve tahmin ( $R_p^2$ ) modellerin belirlenme katsayısı, kalibrasyonun (RMSEC) ve tahminin (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü ve kalan tahmini sapma (RPD) bilgileri ile değerlendirilmiştir.  $R^2$  istatistik terimi, veri kümesindeki yanıt değişkeninin uygunluğunu gösterir ve 0 ile 1 (mükemmel uyum) arasında değerler alabilir. Denklem 6.3' te gösterilen kalibrasyon (RMSEC) ve tahmin (RMSEP) modellerinin hata terimleri, modellerin ön görme doğruluğunu gösterir ve iyi bir model için bu değerlerin küçük olması beklenir. Korelasyon katsayısı  $r$ , denklem 6.1' de gösterildiği gibi hesaplanır ve doğrudan  $R^2$  istatistik terimi ile ilişkilir.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (6.1)$$

Standart sapma değeri Denklem 6.2'de açıklanmıştır.

$$STD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n-1}} \quad (6.2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n}} \quad (6.3)$$

Burada  $n$ ; örnek sayısı,  $x_i$ ; tahmini değeri ve  $y_i$ ; referans değeri temsil eder.

Hata terimleri arasındaki fark, örtüşen modelin bir göstergesidir ve iyi modeller için bu farkın sifıra yakın olması beklenir. Aksi halde yüksek farklar kalibrasyon modelinden sapmaları gösterir [155]. Denklem 6.4 ile gösterilen RPD değeri; referans verinin standart sapması değerinin, tahminin standart hatasına oranı olup ayrıca modelin uygulanabilirliğinin bir göstergesidir [156].

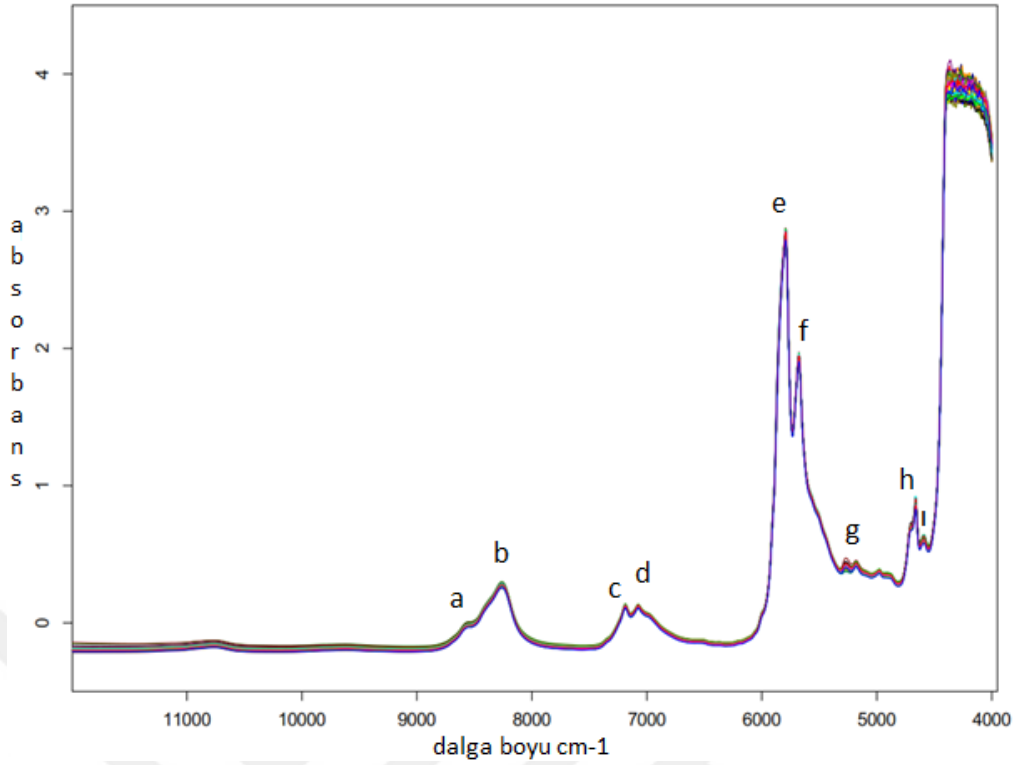
$$RPD = \frac{STD}{RMSEP} \quad (6.4)$$

### BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

#### 7.1 Spektral Verilerin Değerlendirilmesi

Kalibrasyon; bir aletten elde edilen veri ile numunelerin kimyasal veya fiziksel özellikleri arasında bir modelin, bir ilişki elde etmek üzere oluşturulduğu bir süreçtir. Tahmin ise; oluşturulan modelin, kalibrasyon sonucu aletten elde edilen verilerin özelliklerinin tahmin edilmesi sürecidir. Model, numunelerin belirli kimyasal içeriklerine ait aletten elde edilen sinyaller ve konsantrasyon seviyelerini ölçerek belirlenir. Ardından, bu model, bilinmeyen bir içerik örneğinin konsantrasyonunu tahmin etmek için kullanılır. İyi bir doğruluk ve hassaslık ancak iyi bir kalibrasyon modeli ile elde edilebildiğinden kimyasal analizlerde kalibrasyon önemli bir adımı oluşturmaktadır. Kalibrasyon teknikleri tek değişkenli ve çok değişkenli olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tek değişkenli kalibrasyon tekniğinde, aletten gelen sinyal direk numunenin derişimi ile ilgilidir. Çünkü her örnek için cihazdan gelen sinyal sayısı sadece bir tanedir. Çok değişkenli analiz yönteminde ise, aletten elde edilen veriler birden fazla olur ve bu verilerin sayısını azaltmak için bir yöntem uygulanırsa bu yöntem çok değişkenli kalibrasyon olarak adlandırılır [157].

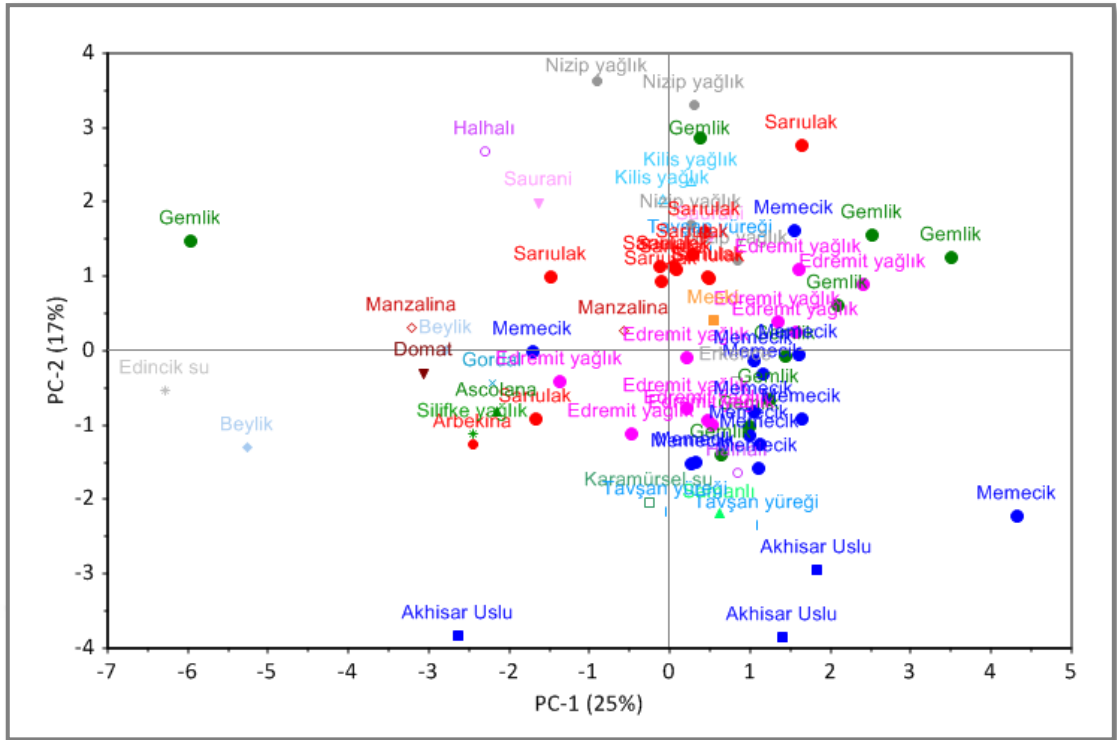
Bu çalışma için EVOO örneklerinden elde edilen FT-NIR spektrumu Şekil 7.1'de verilmiştir. Daha önce birçok yazar tarafından karakterize edildiği gibi, EVOO'nun FT-NIR spektrumu esas olarak C–H gerilme titreşimlerinin birinci ve ikinci overtonlarının absorban bantlarından oluşmaktadır [22],[23],[144],[158].



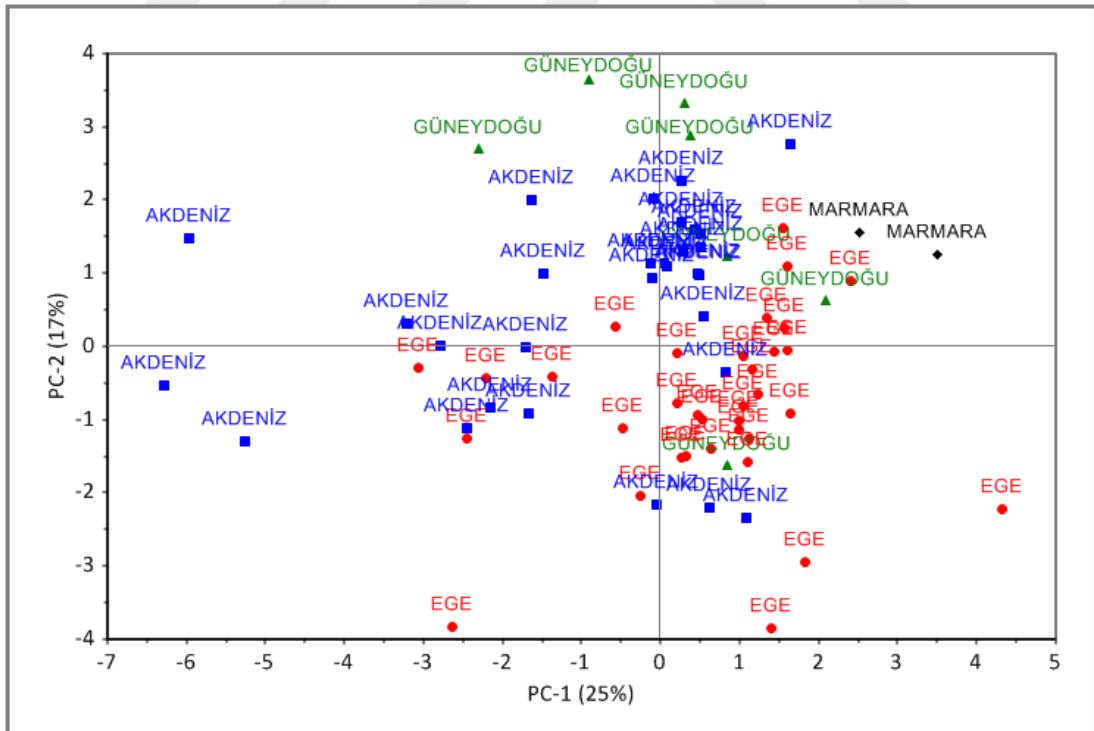
Şekil 7.1 73 adet tek çeşit EVOO örneğinin ham FT-NIR spektrumları (12000-4000  $\text{cm}^{-1}$ )

Bu nedenle, EVOO örnekleri için FT-NIR spektrumlarından elde edilen C–H gerilme frekansları oldukça önemlidir. 8560  $\text{cm}^{-1}$  (a) ve 8260  $\text{cm}^{-1}$  (b)'de gözlemlenen ilk iki pik,  $\text{CH}_3-$ , ve  $-\text{CH}_2-$  fonksiyonel gruplarına ait C–H gerilme titreşimlerinin 2. overtonlarından kaynaklanmaktadır. Bahsedilen bu piklerin kombinasyon bantları ise; 7187  $\text{cm}^{-1}$  (c) ve 7074  $\text{cm}^{-1}$  (d)'de gözlemlenmiştir. 5791  $\text{cm}^{-1}$  (e) ve 5677  $\text{cm}^{-1}$  (f)'de gözlemlenen pikler,  $-\text{CH}_2-$  fonksiyonel grubunun C–H gerilme titreşimlerinin 1. overtonlarına karşılık gelmektedir. 5260  $\text{cm}^{-1}$  ve 5179  $\text{cm}^{-1}$  (g)'de gözlemlenen pikler, C=O gerilme titreşimlerinin 2. overtonları olarak gösterilebilir. 4662  $\text{cm}^{-1}$  (h) ve 4595  $\text{cm}^{-1}$  (ı)'de gözlemlenen pikler,  $-\text{HC}=\text{CH}-$  fonksiyonel gruplarının  $=\text{C}-\text{H}$  kombinasyon bantları ve C=C gerilme titreşimleri ile ilişkilidir [22],[24],[151],[159].

Veri analizinin ilk basamağı olarak spektral ve kimyasal (yağ asidi ve sterol bileşenleri) veri seti üzerinde ayrı ayrı temel bileşen analizi uygulanmıştır. Temel bileşen analizinde iki ayrı temel bileşen kullanılmıştır. Parantez içindeki yüzdeler, toplam varyansın ilgili ana bileşen tarafından açıklanan bölümünü temsil eder. Bunun sonucunda, örneklerin çeşitlilik ve coğrafi kökene dayalı gruplanma eğilimleri üzerinde genel bir bakış açısı elde edilmiştir (Şekil 7.2, Şekil 7.3, Şekil 7.4, Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7).

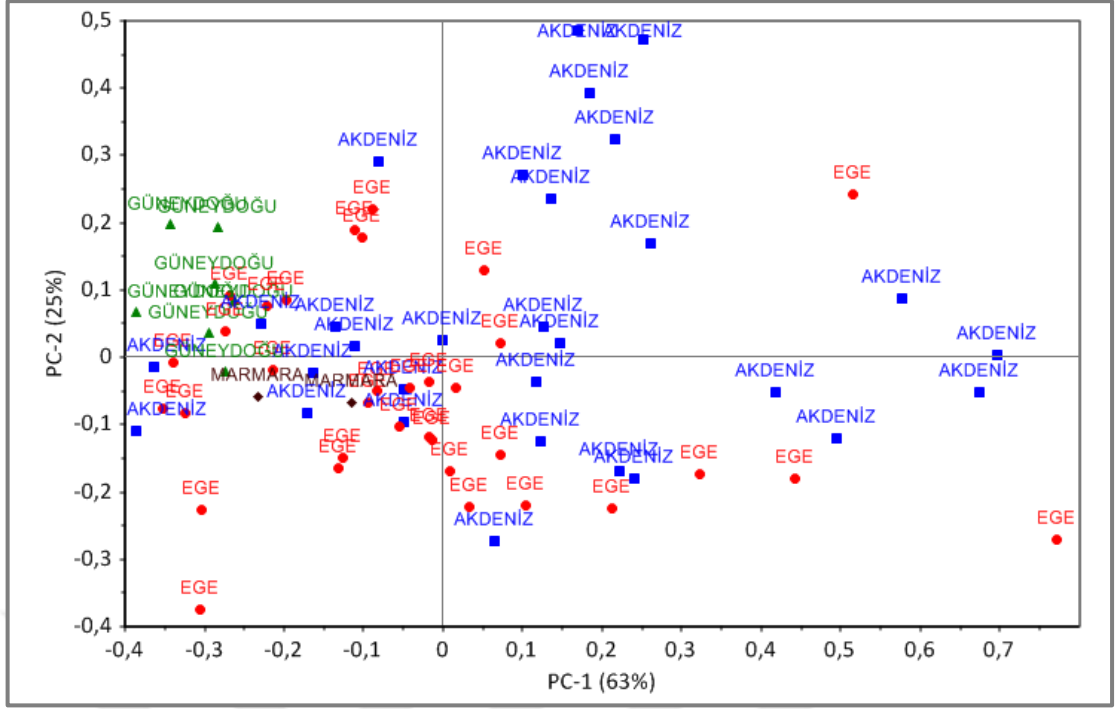


Şekil 7.2 Zeytin çeşidine göre natürel sızma zeytinyağı numunelerinin sterol ve yağ asidi bileşimi üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizinin skor çizimi

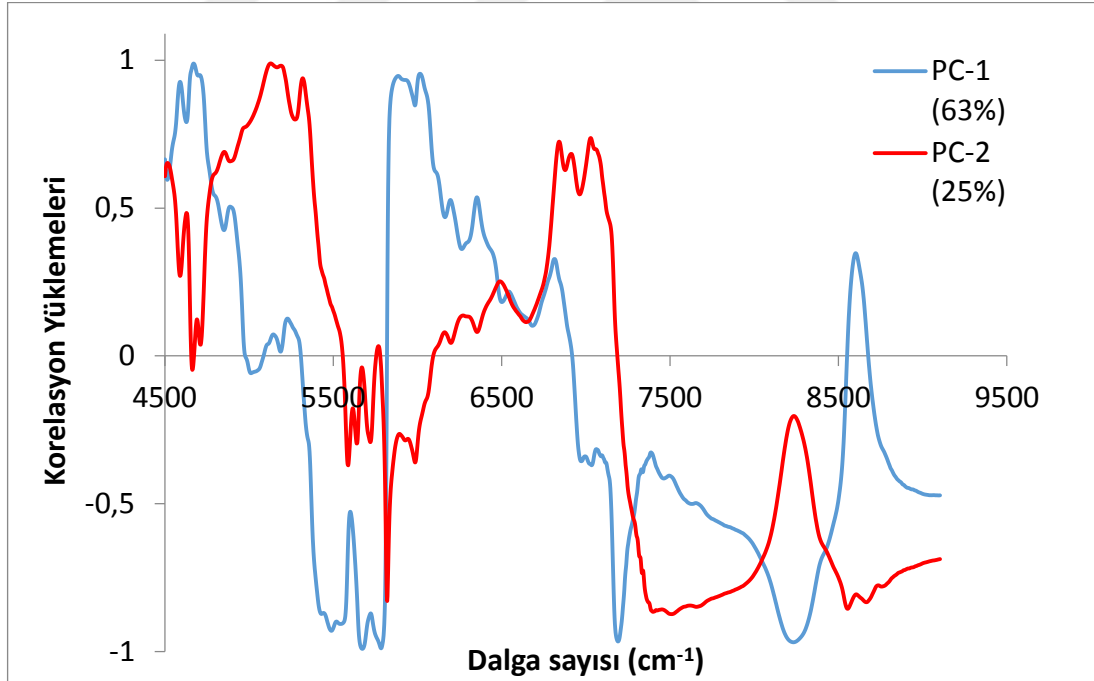


Şekil 7.3 Coğrafi kökene göre natürel sızma zeytinyağı numunelerinin sterol ve yağ asidi bileşimi üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizinin skor çizimi





Şekil 7.6 Coğrafi kökene göre natürel sızma zeytinyağı numunelerinin spektral verileri üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizinin skor çizimi



Şekil 7.7 EVOO'ların FT-NIR spektrumunda gerçekleştirilen TBA'nın PC1 ve PC2 yüklemelerinin çizgi grafiği

Şekil 7.7'de görüldüğü üzere,  $-CH_2-$  gruplarının C-H gerilme titreşimleri ile alakalı olan  $5400-5800\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki spektra bölgenin PC1'deki katkısı en yüksek seviyededir.



Şekil 7.2 ve Şekil 7.3'te EVOO numunelerinin kimyasal verileri üzerinde gerçekleştirilen TBA' nın skor çizimi sunulmuştur. Bu rakamlardan görüldüğü gibi, toplam varyansın % 42'si ilk iki ana bileşen (PC)' ler tarafından açıklanabilmektedir. EVOO'ların PC1 eksenini boyunca büyük oranda çakıştığı gözlemlenmiştir. Bu durum PC1'in sınıf ayırımına katkıda bulunmadığını göstermektedir. EVOO numunelerinin kimyasal veri seti üzerine uygulanan TBA analizinde PC1'in PC2'ye karşı çizilen yükleme grafiği (Şekil 7.4) incelendiğinde; toplam varyansın % 25'ini açıklayan PC1'in ağırlıklı olarak EVOO'ların doymamış yağ asidi içeriğiyle ilgili varyansın bir bölümünü kapsadığı görülmektedir. TBA skoru (Şekil 7.2) Memecik, Edremit Yağlık, Sarıulak, Gemlik ve Nizip Yağlık olmak üzere 3 veya daha fazla EVOO numunesi elde edebildiğimiz çeşitler için, yağ asidi ve sterol bileşimi temelinde hafif bir kümelenme eğilimi gözlemlenmiştir. Şekil 7.2 ve Şekil 7.3 bir arada incelendiğinde; birden fazla coğrafi bölgeden elde edilen Gemlik türü zeytinyağı numunesi için gözlemlenen kümelenme eğiliminin Edremit yağlık, Nizip yağlık, Sarıulak ve Memecik türlerine oranla daha düşük olduğu görülmektedir. Skor grafiklerinden görülebileceği gibi yağ asidi ve sterol bileşimlerindeki değişiklikler, EVOO'ların coğrafi kökenlerine ve çeşitlerine göre net bir şekilde ayrılmasına izin vermemektedir. Ancak Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ne bakıldığında, bu bölgeye ait EVOO numunelerinin; doymuş yağ asidi içeriğindeki değişimi yansıtan ve toplam varyansın % 17'sini açıklayan PC2 üzerinden diğer EVOO örneklerinden ayrıldığı görülmektedir.

Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da, spektral veriler üzerinde gerçekleştirilen TBA' nın skor çizimi sunulmuştur. Bu rakamlardan, ilk iki ana bileşen (PC)' ler tarafından toplam varyansın % 88'inin açıklandığı görülmektedir. Şekil 7.5'te görüldüğü üzere spektral veriye temel bileşen analizi uygulanıldığında, çeşitlere göre benzer kümelenme eğilimleri de gözlemlenmiştir. Ek olarak, kümelenme eğilimi coğrafi köken temelinde de kontrol edilmiştir. Burada yine kimyasal (Şekil 7.3) ve spektral (Şekil 7.6) veri seti dahilinde yapılan TBA değerleri grafiğinde sadece sınırlı bir kümeleme derecesi gözlemlenmiştir. Şekil 7.3 ve Şekil 7.6'da Güneydoğu Anadolu Bölgesi diğer bölgelere oranla nispeten daha fazla kümelenme göstermiştir. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden elde edilen EVOO'lar, FT-NIR spektrumunda gerçekleştirilen TBA'nın skor diyagramının PC1 eksenini üzerinde de diğer numunelerden ayrıştırılabilir olduğu görülmüştür. Akdeniz ve Ege Bölgesi incelendiğinde; sterol ve yağ asidi bileşimi üzerinde gerçekleştirilen temel

bileşen analizinde, spektral veri üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizinde olduğundan daha fazla kümelenme eğilimi göstermiştir. Şekil 7.2 ve 7.5'te Sarıulak türüne bakıldığında; yağ asidi ve sterol bileşimi üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizi ile kümelenme eğiliminin, spektral veriler üzerinde gerçekleştirilen temel bileşen analizi ile oluşan kümelenme eğiliminden daha fazla olduğu görülmektedir. Nizip yağlık türü incelendiğinde kimyasal veriler üzerine TBA uygulandığında toplam varyansın % 25'ini açıklayan PC2 eksenini üzerindeki ayrımın toplam varyansın % 63'ünü açıklayan PC1'e göre daha fazla olduğu görülmektedir. Spektral veri üzerine TBA uygulandığında ise PC1 eksenini üzerindeki ayrımın PC2'ye göre daha fazla olduğu görülmüştür.

## **7.2 FT-NIRs ile Sterollerin Miktar Tayini**

Bu çalışmanın temel amacı, EVOO'da bulunan sterollerin hızlı bir şekilde analiz edilebilmesi için NIR spektroskopisinin kullanılabilirliğini incelemektir. Bu amaçla, EVOO'da tespit edilen her bir sterol bileşeni için FT-NIR spektrumlarını referans kromatografik analiz sonuçlarına bağlayan KEKKR kalibrasyon modelleri geliştirilmiştir. Güvenilir KEKKR tahmin modelleri geliştirilirken referans verilerin geniş konsantrasyon aralıklarına sahip olması gerektiği bildirilmiştir [160].

### **7.2.1 EVOO Örneklerinin Sterol Bileşimi**

Çeşit [161], olgunluk evresi [162],[163], ayırma işlemi ve depolama [96] ile tarımsal ve iklimsel koşulların [164],[165] zeytinyağlarındaki sterol içeriğini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmada Marmara, Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu olmak üzere dört ayrı coğrafi bölgeden toplanan 21 farklı zeytin çeşidi olmak üzere 73 adet tek tür zeytin örneğinden elde edilen EVOO numunelerinin bileşiminde bulunan beş farklı sterol (%) ve toplam sterol (mg/kg) miktarları Çizelge 7.1'de verilmiştir.

EVOO örneklerinde bulunan ana sterol bileşenleri  $\beta$ -sitosterol,  $\Delta^5$ -avenasterol, kampesterol, stigmasterol ve kolesteroldür. İncelenen EVOO örneklerinin toplam sterol değerlerindeki değişim miktarı, İtalyan [166], İspanyol [167], Tunus [168] ve Türk [161] EVOO'ları için literatürde bildirilen değerlerden oldukça geniştir.

Çizelge 7.1 EVOO örneklerinde bulunan sterol miktarları

<b>Steroller</b>	<b>Min-Mak.</b>	<b>Ortalama</b>	<b>Standart sapma</b>
<b>Steroller (%)</b>			
Kolesterol	0.00–1.35	0.31	0.20
Kampesterol	1.32–3.99	2.52	0.61
Stigmasterol	0.17–1.88	0.81	0.38
$\beta$ -sitosterol	45.94–89.66	75.13	7.65
$\Delta$ 5-avenasterol	3.28–17.98	9.13	3.18
<b>Toplam Sterol (mg/kg)</b>	<b>687.9–3087.4</b>	<b>1522.8</b>	<b>568.6</b>

Toplam sterol içeriği incelenen örneklerin ortalama değeri 1522.8 mg/kg olarak belirlenmiştir. Silifke Yağlık zeytininden elde edilen EVOO örneği 3087.44 mg/kg değeri ile en yüksek toplam sterol miktarına sahiptir. UZK tarafından belirlenen kalite standartlarına göre, natürel sızma zeytinyağlarının toplam sterol içeriği 1000 mg/kg'ın üzerinde ve kampesterol içeriği % 4'ün altında olmalıdır [1]. Bu bağlamda, bu çalışmada incelenen zeytin çeşitlerinden elde edilen EVOO örneklerinin %91.4'ünün toplam sterol içeriği 1000 mg/kg değerinin üzerindedir. En az toplam sterol içeriği 687.95 mg/kg olmak üzere Sarı Ulak çeşidinden elde edilen EVOO örneğinde görülmüştür. Bu değer literatürde belirtilen minimum toplam sterol değerlerinden daha düşük olarak gözlenmiştir [169],[170]. İlginç olarak, Sarı Ulak çeşidinden elde edilen EVOO numunesi en yüksek kampesterol (%3.99), stigmasterol (%1.9) ve kolesterol (% 1.4) içeriğine sahip olup, bu zeytin çeşidinin diğer çeşitler arasında kendine has özelliğinin mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Ana sterollerin başında gelen ve sağlığa olan faydası ile bilinen  $\beta$ -sitosterol içeriğinin en yüksek değeri; % 89.7 ile Ascolona'dan elde edilen EVOO'da ve en düşük değeri % 45.9 ile Gemlik'ten elde edilen EVOO örneğinde görülmüştür. Elde edilen EVOO'ların ortalama  $\beta$ -sitosterol içeriği % 75.13'tür. Bir diğer ana sterol olan  $\Delta$ 5-avenasterol içeriğine bakıldığında en yüksek değer; % 17.98 ile Gemlik türünden elde edilen EVOO'da ve en düşük değer % 3.28 ile Ascolana'dan elde edilen EVOO örneğinde görülmüştür. Elde edilen EVOO'ların ortalama  $\Delta$ 5-avenasterol içeriği % 9.13'tür.

## 7.2.2 Sterollerin Tayin Edilmesi İçin Kurulan KEKKR Tahmin Modelleri

Steroller için oluşturulan KEKKR model çalışmasının sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir. Bu model için, OPUS yazılımı tarafından kullanılan optimizasyon algoritması, farklı frekans aralıklarının ve spektral ön işleme yöntemlerinin çeşitli kombinasyonları arasında; birinci türev (FD) ve çarpım önleyici düzeltme (MSC) ön işleme yöntemleri; C–H gerilmesinin 2. overtonu ile ilişkili olan 9403-7498  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığına uygulandığında en düşük RMSEP değerinin elde edildiğini göstermiştir [171].

Çizelge 7.2 FT-NIR spektroskopisi kullanılarak EVOO örneklerindeki sterollerin tayini için geliştirilen KEKK kalibrasyon ve doğrulama modellerinin performans parametreleri

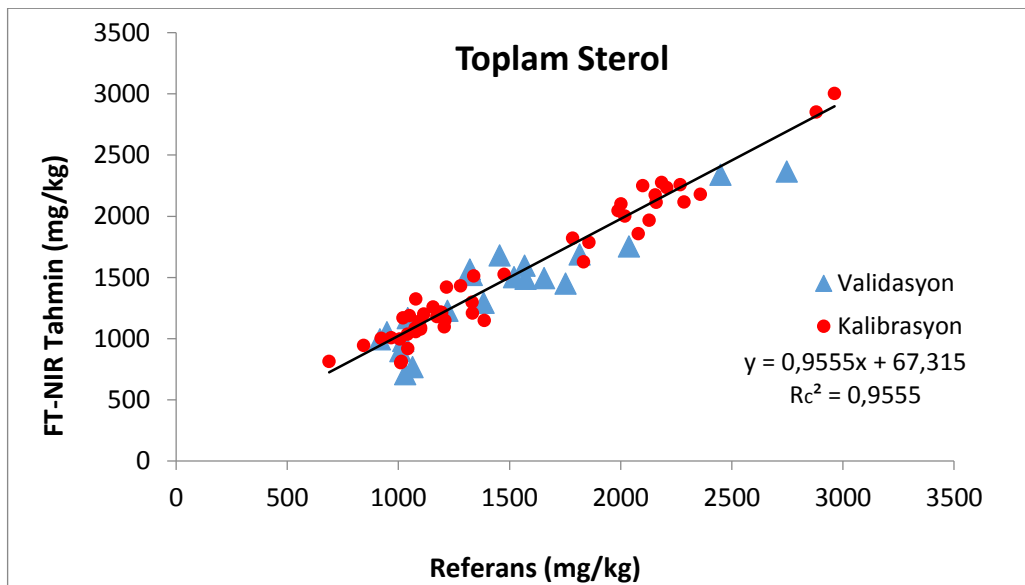
Steroller (%)	Ön İşlem	Spektral Bölge ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kalibrasyon				Validasyon			
			LV	$R_c^2$	RMSEC	RPD	LV	$R_p^2$	RMSEP	RPD
Kolesterol	COE	7753-6098, 5450-4597	8	0.392	0.181	1.28	8	0.420	0.137	1.32
Kampesterol	MSC	7502-6800	5	0.311	0.526	1.20	5	0.167	0.565	1.14
Stigmasterol	SLS	6102-5446	5	0.176	0.358	1.10	5	0.222	0.349	1.14
$\beta$ -sitosterol	FD+MSC	9403-7498, 6102-5446	7	0.208	7.06	1.12	7	0.401	6.41	1.30
$\Delta^5$ -avenasterol	FD	7502-6098	1	0.096	3.02	1.05	1	0.274	2.77	1.17
<b>Toplam Steroller (mg/kg)</b>	FD+MSC	9403-7498	10	0.956	134	4.74	10	0.839	192	2.64

Çizelge 7.2'de FD: Birinci Türev; SNV: Standart Normal Değişken; MSC: Çarpımsal Saçılım Korelasyonu; SLS: Düz Satır Çıkarma; COE: Sabit ofset Eliminasyonu; SD: İkinci Türev; LV: gizli değişkenlerin sayısı;  $R_c^2$ : kalibrasyon modelinin belirlenme katsayısı;  $R_p^2$ : validasyon modelinin belirlenme katsayısı; RMSEC: kalibrasyonun ortalama hata kareleri kökü; RMSEP: tahminin ortalama hata kareleri kökü olarak gösterilmiştir.

1.5-2 değer aralığında bir RPD değeri; düşük değerli tepki değişkenini yüksek değerlerinden ayırmada iyi sayılmaktadır. 2-2,5 arasındaki değerler; modelin kaba kantitatif tahminler için kullanılabileceğini gösterirken 2,5-3 aralığındaki değerler ise; iyi tahmin kesinliğini göstermektedir. 3 ve daha fazla RPD değeri ise mükemmel tahmin gücünü göstermektedir [172].

FT-NIR spektrumlarını referans kromatografik analiz sonuçlarına bağlayan KEKKR modellerinin geliştirilmesi adına, öncelikle kullanılacak olan bireysel steroller belirlenmiştir. EVOO örneklerinin GC-FID ile elde edilen referans ve FT-NIR spektroskopisi ile elde edilen tahmini sterol değerleri aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir. Ölçüm kümeleri kalibrasyon ve validasyon setleri olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Hazırlanan EVOO numunelerinden toplam sterol değerinin belirlenmesi için yapılan kalibrasyon modeli çalışmasında, rastgele seçilen 49 adet örnek, kalibrasyon seti için kullanılmıştır. Buna karşılık 21 adet örnek ise validasyon seti için kullanılmıştır. Bireysel sterollerin kalibrasyon modeli çalışmasında ise 51 adet örnek kalibrasyon, 22 adet örnek ise validasyon seti için rastgele seçilmiştir.

Toplam sterol bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKKR modellerinin kalibrasyon ve validasyon ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; 134 ve 192 mg/kg'dır. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.956 ve 0.839'dur. Kalibrasyonun RPD değeri 4.74 iken, validasyonun RPD değeri ise 2.64' tür. Referans toplam sterol içeriğine karşı KEKKR yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.8'de gösterilmektedir. Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için toplam sterol içeriğinin mg/kg cinsinden referans ve tahmin değerini göstermektedir.



Şekil 7.8 Referans toplam sterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Çizelge 7.3 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin toplam sterol içeriği

Örnek Numarası	Toplam Sterol (mg/kg)		Örnek Numarası	Toplam Sterol (mg/kg)		Örnek Numarası	Toplam Sterol (mg/kg)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	2879,73	2852	18	2079,09	1858	35	1013,86	813,6
2	2155,81	2175	19	687,95	815,2	36	1188,42	1217
3	2184,43	2277	20	2128,22	1968	37	1007,22	996,5
4	1050,56	1189	21	1784,22	1822	38	1041,48	1037
5	1079,3	1324	22	1989,46	2047	39	1114,34	1202
6	1093,67	1141	23	2961,85	3004	40	1043,38	919,4
7	1279,81	1431	24	1207,36	1096	41	1333,19	1210
8	1099,63	1092	25	2160,15	2114	42	1217,25	1420
9	1387,41	1148	26	1020,57	1170	43	1079,13	1057
10	1195,36	1214	27	1100,06	1079	44	1011,63	803,2
11	1210	1149	28	2268,78	2257	45	1075,96	1087
12	1858,54	1787	29	1339,33	1512	46	968,02	1008
13	2207,32	2233	30	843,97	944,5	47	923,1	1003
14	2359,15	2178	31	1833,53	1628	48	2002,4	2102
15	1332,78	1297	32	2285,53	2117	49	2099,86	2250
16	1157,08	1260	33	1173,9	1181			
17	2019,52	2002	34	1476,47	1526			

Çizelge 7.4 Validasyon setinin yağ örneklerinde toplam sterol içeriği

Örnek Numarası	Toplam Sterol (mg/kg)		Örnek Numarası	Toplam Sterol (mg/kg)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	1042,63	1166	12	1567,74	1595
2	2449,18	2339	13	1322,29	1565
3	2037,94	1753	14	1331,21	1521
4	2747,16	2364	15	1455,43	1680
5	1573,23	1488	16	1221,75	1228
6	1752,38	1450	17	1656,31	1495
7	948,92	1053	18	1816,13	1688
8	1384,37	1294	19	1009,85	897,6
9	1064,03	766,1	20	917,27	995,7
10	1520,4	1501	21	1031,84	708,6
11	1022,92	981,9			

Çizelge 7.3' teki 5, 9, 18, 31, 42 ve 44 numaralı örnekler sırasıyla Gemlik (Ege), Memecik (Ege), Edremit yağlık (Ege), Gemlik (Marmara), Akhisar uslu (Ege) ve Sarıulak (Akdeniz) türü zeytin örneklerinden elde edilen EVOO'ları temsil etmektedir. Bahsedilen örnekler kalibrasyon grafiğine dahil edilmediğinde  $R_c^2$  değeri 0,9555' ten 0,9733 değerine çıkmaktadır. Bireysel steroller incelendiğinde elde edilen kalibrasyon modellerinin uyumluluğunun çok düşük olduğu görülmüştür.  $\Delta 5$ -Avenasterol bileşen tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon ve validasyon ortalama hata

kareleri kökü sırasıyla; % 3.02 ve % 2.77' dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.096 ve 0.274' tür. Kalibrasyonun RPD değeri 1.05 iken, validasyonun RPD değeri ise 1.17' dir. Referans  $\Delta 5$ -Avenasterol içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.9'da gösterilmektedir.

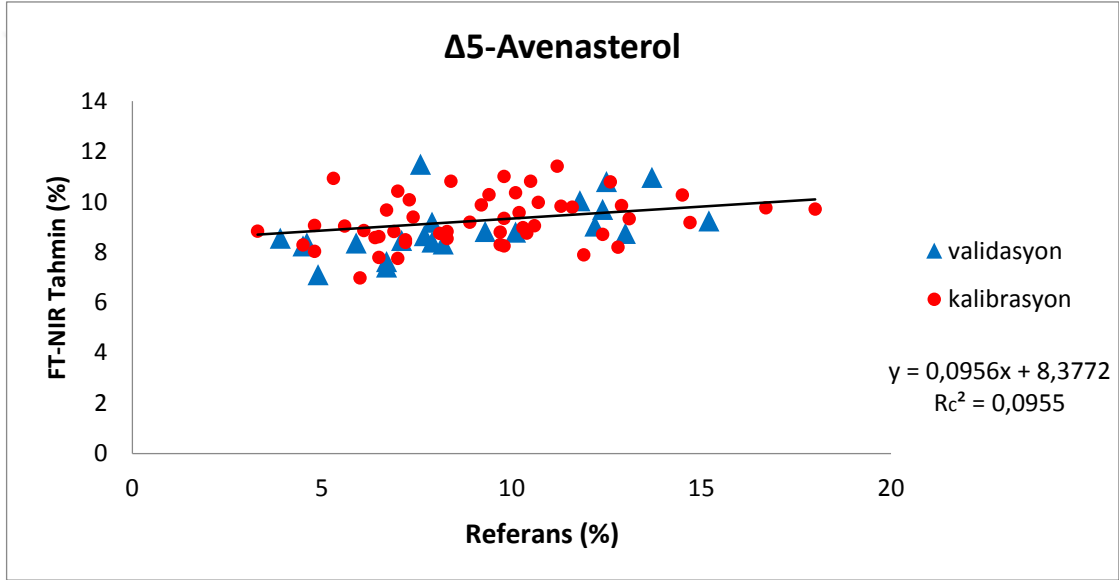
Şekil 7.9 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının çok düşük olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.5 ve Çizelge 7.6 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için yüzde  $\Delta 5$ -Avenasterol içeriğinin referans ve tahmin değerini göstermektedir.

Çizelge 7.5 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin  $\Delta 5$ -Avenasterol içeriği

Örnek Numarası	$\Delta 5$ -Avenasterol (%)		Örnek Numarası	$\Delta 5$ -Avenasterol (%)		Örnek Numarası	$\Delta 5$ -Avenasterol (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	9,8	9,349	18	12,6	10,79	35	4,5	8,284
2	8,4	10,82	19	10,2	9,577	36	4,8	9,065
3	9,8	11,01	20	7,3	10,08	37	16,7	9,765
4	9,2	9,877	21	8,1	8,743	38	9,8	8,258
5	11,3	9,831	22	12,9	9,857	39	8,9	9,195
6	9,7	8,803	23	10,6	9,059	40	7	7,753
7	10,5	10,82	24	7,2	8,5	41	6,1	8,867
8	6,7	9,68	25	6	6,986	42	6,5	8,621
9	13,1	9,336	26	8,3	8,82	43	7,2	8,395
10	14,7	9,177	27	3,3	8,838	44	4,8	8,041
11	6,4	8,581	28	6,9	8,827	45	7,4	9,393
12	11,9	7,896	29	5,6	9,038	46	10,3	8,973
13	11,2	11,42	30	14,5	10,27	47	10,4	8,764
14	8,3	8,54	31	10,1	10,37	48	12,8	8,203
15	7	10,43	32	5,3	10,94	49	9,4	10,29
16	6,5	7,789	33	18	9,713	50	12,4	8,706
17	11,6	9,789	34	10,7	9,985	51	9,7	8,297

Çizelge 7.6 Validasyon setinin yağ örneklerinde  $\Delta 5$ -Avenasterol içeriği

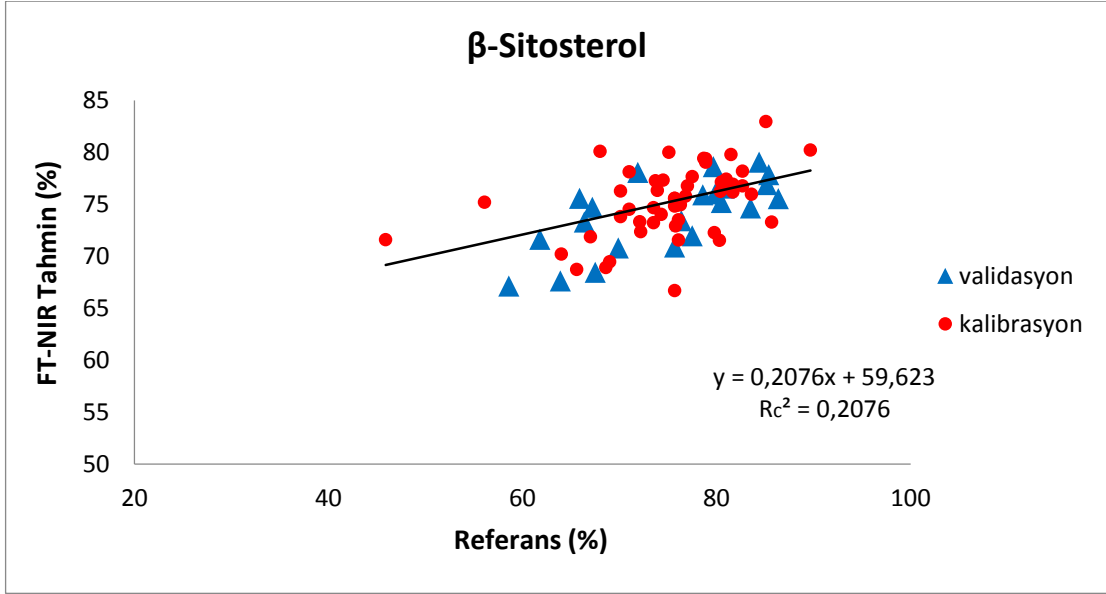
Örnek Numarası	$\Delta 5$ -Avenasterol (%)		Örnek Numarası	$\Delta 5$ -Avenasterol (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	9,3	8,825	12	10,1	8,804
2	6,7	7,407	13	4,5	8,251
3	3,9	8,558	14	6,7	7,633
4	7,1	8,467	15	7,9	8,406
5	12,4	9,705	16	7,9	9,193
6	13,7	10,97	17	4,6	8,373
7	5,9	8,371	18	4,9	7,102
8	7,6	11,49	19	8,2	8,333
9	13	8,754	20	12,2	9,047
10	15,2	9,238	21	11,8	10,04
11	7,7	8,656	22	12,5	10,81



Şekil 7.9 Referans  $\Delta 5$ -Avenasterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

$\beta$ -sitosterol bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon ve validasyon ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 7.06 ve % 6.41' dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.208 ve 0.401' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 1.12 iken, validasyonun RPD değeri ise 1.30' dur. Referans  $\beta$ -sitosterol içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.10'da gösterilmektedir.





Şekil 7.10 Referans β-sitosterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Şekil 7.10 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının çok düşük olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.7 ve Çizelge 7.8 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için yüzde β-sitosterol içeriğinin referans ve tahmin değerini göstermektedir.

Çizelge 7.7 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin β-sitosterol içeriği

Örnek Numarası	β-sitosterol (%)		Örnek Numarası	β-sitosterol (%)		Örnek Numarası	β-sitosterol (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	73,5	73,22	18	71	74,52	35	80,9	76,57
2	76,3	74,94	19	73,9	76,35	36	85,1	82,95
3	76,1	71,56	20	81	77,41	37	56,1	75,2
4	77	76,76	21	75,9	74,9	38	74,5	77,32
5	73,5	74,68	22	68	80,1	39	75,1	80,01
6	75,7	75,56	23	73,7	77,25	40	76,8	75,78
7	72,1	73,33	24	82,7	78,18	41	81,7	76,93
8	81,7	76,18	25	82,7	76,76	42	80,3	71,54
9	71	78,11	26	78,9	79,38	43	78,7	79,41
10	70,1	73,81	27	89,7	80,23	44	77,5	77,67
11	81,5	79,79	28	80,4	76,25	45	75,7	66,7
12	75,7	75,56	29	83,6	75,96	46	65,6	68,74
13	69	69,47	30	75,7	74,84	47	64	70,2
14	78,9	79,06	31	75,8	72,93	48	67	71,88
15	80,5	77,15	32	85,7	73,29	49	68,6	68,9
16	79,8	72,28	33	45,9	71,59	50	72,2	72,35
17	70,1	76,26	34	74,3	74,03	51	76,1	73,49

Çizelge 7.8 Validasyon setinin yağ örneklerinde  $\beta$ -sitosterol içeriği

Örnek Numarası	$\beta$ -sitosterol (%)		Örnek Numarası	$\beta$ -sitosterol (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	77,5	71,97	12	76,4	73,4
2	80,5	75,18	13	86,4	75,52
3	84,4	79,06	14	69,9	70,79
4	79,7	78,62	15	80,8	76,56
5	65,9	75,58	16	79,9	75,99
6	61,8	71,63	17	83,5	74,65
7	85,2	76,88	18	85,4	77,85
8	75,7	70,88	19	71,9	78,07
9	67,2	74,69	20	58,6	67,11
10	66,4	73,29	21	67,5	68,44
11	78,6	75,89	22	63,9	67,63

Stigmasterol bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon ve validasyon ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.358 ve % 0.349'dur. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.176 ve 0.222' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 1.10 iken, validasyonun RPD değeri ise 1.14'tür. Referans stigmasterol içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.11'de gösterilmektedir.

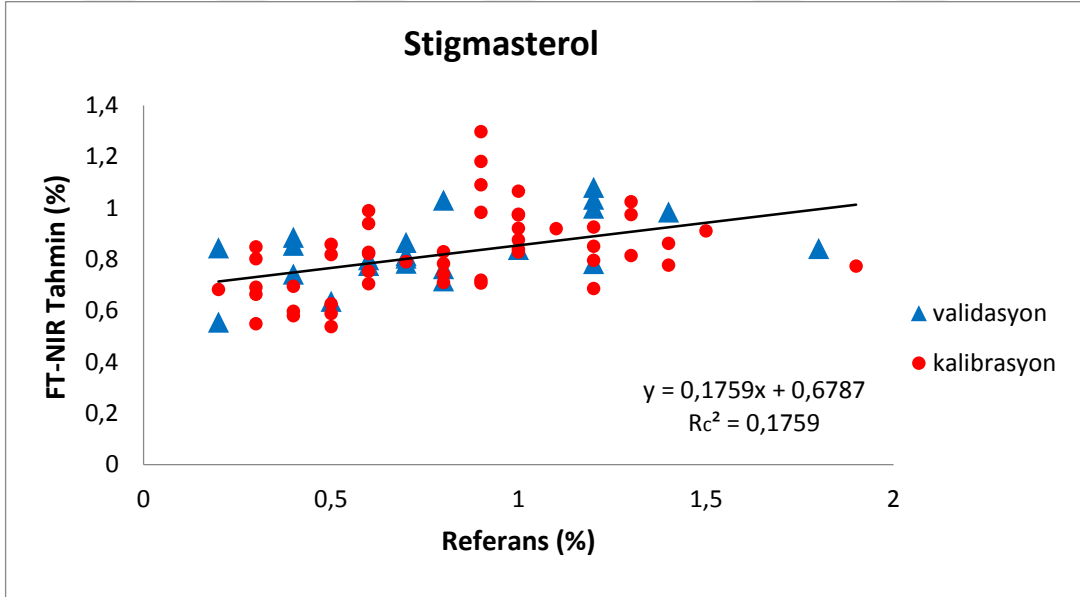
Çizelge 7.9 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin stigmasterol içeriği

Örnek Numarası	Stigmasterol (%)		Örnek Numarası	Stigmasterol(%)		Örnek Numarası	Stigmasterol (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	1	0,8289	18	0,4	0,5808	35	0,7	0,7913
2	1,3	0,9742	19	0,9	0,9826	36	0,9	0,7074
3	0,9	0,7187	20	0,6	0,7048	37	1	0,9214
4	1,2	0,7963	21	0,6	0,9397	38	0,5	0,8579
5	0,8	0,7839	22	0,8	0,7099	39	1	1,066
6	1,2	0,8507	23	0,9	1,298	40	0,6	0,8227
7	1	0,8764	24	0,5	0,6262	41	1	0,84
8	0,7	0,7906	25	0,9	1,182	42	1,1	0,9193
9	0,8	0,8299	26	1,2	0,6864	43	0,6	0,7541
10	1	0,9751	27	1	0,9729	44	0,3	0,5497
11	0,9	1,09	28	1,4	0,8618	45	1,4	0,7778
12	0,4	0,6948	29	1,3	1,024	46	0,6	0,9889
13	0,2	0,6831	30	0,3	0,6915	47	1,9	0,7733
14	0,8	0,7425	31	0,5	0,8181	48	0,6	0,8272
15	1,5	0,9112	32	0,3	0,8022	49	1,3	0,8154
16	1,2	0,9254	33	0,3	0,8482	50	0,3	0,6634
17	0,4	0,5978	34	0,5	0,5885	51	0,5	0,538

Çizelge 7.10 Validasyon setinin yağ örneklerinde stigmasterol içeriği

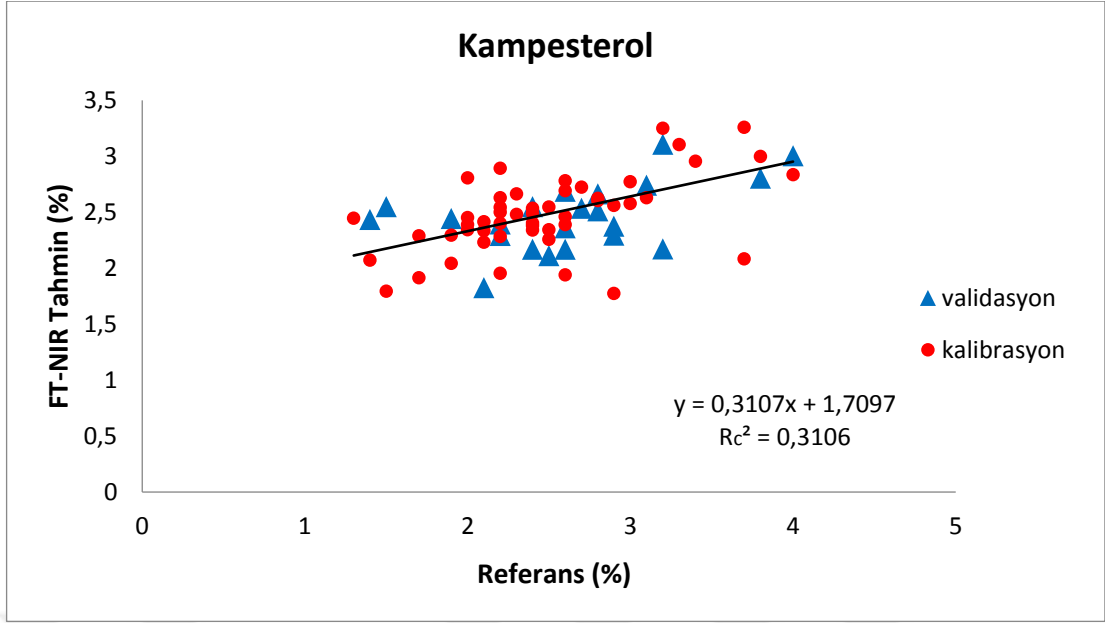
Örnek Numarası	Stigmasterol (%)		Örnek Numarası	Stigmasterol (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	1,2	1,034	12	0,4	0,8854
2	0,8	1,03	13	0,8	0,7634
3	0,5	0,6363	14	0,4	0,8546
4	0,8	0,716	15	1,4	0,9841
5	0,2	0,5558	16	1,2	0,7834
6	0,7	0,7844	17	0,6	0,7757
7	1	0,8388	18	0,4	0,7425
8	0,6	0,7988	19	0,2	0,8451
9	1,2	1,081	20	0,7	0,8662
10	0,7	0,8152	21	1,2	0,9989
11	1,8	0,8419	22	0,7	0,8046

Kampesterol bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon ve validasyon ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.526 ve % 0.565' dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.311 ve 0.167' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 1.20 iken, validasyonun RPD değeri ise 1.14' tür. Referans Kampesterol içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.12'de gösterilmektedir.



Şekil 7.11 Referans stigmasterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Şekil 7.11 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının çok düşük olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.9 ve Çizelge 7.10 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için yüzde stigmasterol içeriğinin referans ve tahmin değerini göstermektedir.



Şekil 7.12 Referans kampesterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Şekil 7.12 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının çok düşük olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.11 ve Çizelge 7.12 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için yüzde kampesterol içeriğinin referans ve tahmin değerini göstermektedir.

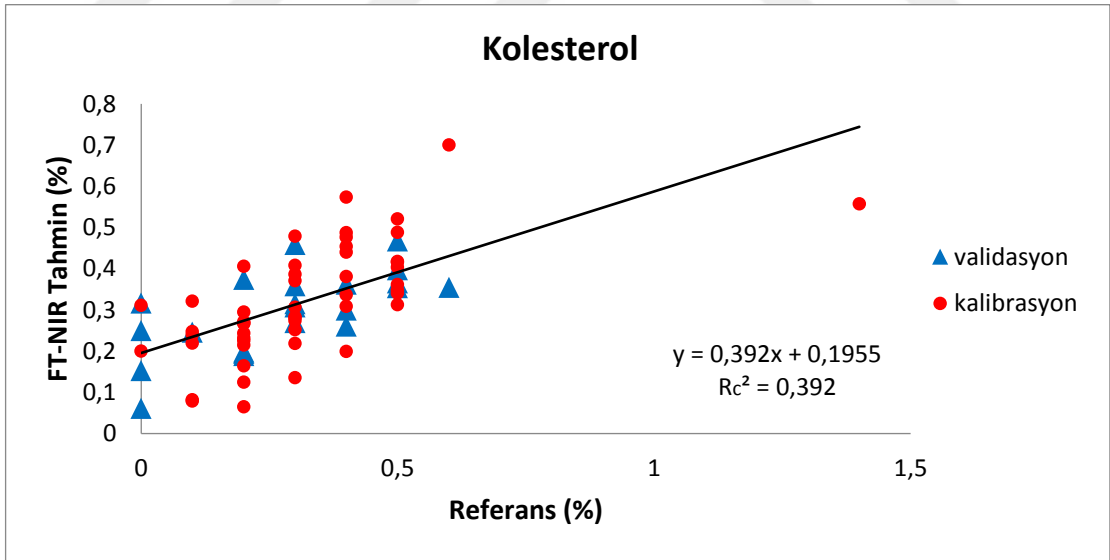
Çizelge 7.11 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin kampesterol içeriği

Örnek Numarası	Kampesterol (%)		Örnek Numarası	Kampesterol (%)		Örnek Numarası	Kampesterol (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	2,5	2,257	18	2,4	2,341	35	2,6	2,781
2	2,2	1,954	19	3,1	2,629	36	2,6	1,939
3	3,7	2,084	20	1,9	2,044	37	4	2,836
4	2,2	2,401	21	2,2	2,283	38	2,6	2,462
5	2,3	2,481	22	2,9	1,775	39	3	2,773
6	2,1	2,414	23	2,4	2,49	40	2,7	2,723
7	1,9	2,294	24	1,5	1,795	41	2,6	2,692
8	2	2,453	25	2,5	2,546	42	2,8	2,623
9	3	2,578	26	2,5	2,344	43	2,2	2,63
10	2,2	2,5	27	2,1	2,335	44	2,6	2,389
11	2,4	2,382	28	2,8	2,605	45	3,2	3,25
12	2	2,389	29	2,9	2,561	46	3,8	3
13	1,7	2,29	30	2	2,343	47	3,3	3,105
14	1,7	1,916	31	2,4	2,534	48	3,4	2,956
15	2,1	2,233	32	1,3	2,447	49	3,7	3,258
16	2,2	2,892	33	1,4	2,073	50	2,3	2,664
17	2,4	2,405	34	2,2	2,544	51	2	2,806

Çizelge 7.12 Validasyon setinin yağ örneklerinde kampesterol içeriği

Örnek Numarası	Kampesterol (%)		Örnek Numarası	Kampesterol (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	2,2	2,292	12	1,5	2,551
2	2,2	2,396	13	2,8	2,513
3	2,6	2,362	14	2,7	2,536
4	2,6	2,168	15	2,9	2,295
5	2,4	2,549	16	2,4	2,169
6	1,4	2,435	17	3,1	2,74
7	2,1	1,827	18	2,8	2,664
8	2,5	2,112	19	3,2	2,172
9	2,6	2,688	20	3,2	3,108
10	2,9	2,375	21	3,8	2,803
11	1,9	2,443	22	4	3,004

Kolesterol bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon ve validasyon ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.181 ve % 0.137' dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.392 ve 0.420' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 1.28 iken, validasyonun RPD değeri ise 1.32' dir. Referans kolesterol içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.13'te gösterilmektedir.



Şekil 7.13 Referans kolesterol içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Şekil 7.13 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının çok düşük olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.13 ve Çizelge 7.14 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için yüzde kolesterol içeriğinin referans ve tahmin değerini göstermektedir.

Çizelge 7.13 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinin kolesterol içeriği

Örnek Numarası	Kolesterol (%)		Örnek Numarası	Kolesterol (%)		Örnek Numarası	Kolesterol (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	0,3	0,2522	18	0,1	0,2197	35	0	0,2002
2	0,3	0,371	19	1,4	0,5577	36	0	0,3113
3	0,2	0,2675	20	0,2	0,06504	37	0,3	0,4081
4	0,5	0,3409	21	0,1	0,3214	38	0,3	0,274
5	0,4	0,4402	22	0,3	0,2808	39	0,2	0,2713
6	0,5	0,3613	23	0,4	0,5738	40	0,1	0,2397
7	0,5	0,4163	24	0,2	0,2146	41	0,2	0,2317
8	0,5	0,4881	25	0,2	0,4061	42	0,2	0,2672
9	0,5	0,4036	26	0,5	0,3128	43	0,2	0,1644
10	0,5	0,3475	27	0,4	0,477	44	0,1	0,08178
11	0,4	0,4875	28	0,4	0,3085	45	0,6	0,7004
12	0,2	0,1251	29	0,3	0,3862	46	0,3	0,2187
13	0,2	0,2952	30	0,1	0,2478	47	0,4	0,3811
14	0,3	0,1357	31	0,3	0,479	48	0,3	0,2833
15	0,4	0,4542	32	0,5	0,521	49	0,5	0,4177
16	0,4	0,1996	33	0,4	0,3367	50	0,1	0,07884
17	0,2	0,226	34	0,3	0,3063	51	0,2	0,2437

Çizelge 7.14 Validasyon setinin yağ örneklerinde kolesterol içeriği

Örnek Numarası	Kolesterol (%)		Örnek Numarası	Kolesterol (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	0,5	0,3542	12	0,1	0,2462
2	0,2	0,3743	13	0	0,1529
3	0,2	0,1947	14	0	0,06114
4	0,3	0,3073	15	0	0,3167
5	0,2	0,1895	16	0,6	0,3549
6	0,3	0,3588	17	0,3	0,2693
7	0,5	0,3974	18	0,2	0,1981
8	0,5	0,3654	19	0,4	0,3626
9	0,5	0,4673	20	0,4	0,2993
10	0,3	0,3147	21	0	0,2496
11	0,4	0,2609	22	0,3	0,4586

Çizelge 7.2'deki değerlerden de görülebileceği gibi, bireysel sterol yapılarının tahmini için oluşturulmuş modellerin,  $R_c^2$ ,  $R_p^2$  ve RPD değerleri sırasıyla 0.096-0.392; 0.167-0.420 ve 1.05-1.28 aralığında olup, tahmin gücü çok düşüktür. Bununla birlikte, toplam sterol içeriğini tahmin etmek için yapılan kalibrasyon modelinin  $R_c^2$  değeri 0.956, RMSEC 134 mg/kg ve RPD değeri 4.74 olmak üzere iyi tahmin yeteneğine sahiptir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması, EVOO numunelerinin toplam sterol içeriğinin

192 mg/kg hata (RMSEP) ve 2.64 RPD ile ölçülmesinin mümkün olduğunu göstermiştir (Çizelge 7.2).

### 7.3 FT-NIRs ile Yağ Asitlerinin Miktar Tayini

Bu bölümde, EVOO'da bulunan yağ asitlerinin hızlı bir şekilde analiz edilebilmesi adına NIR spektroskopisinin kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, EVOO'da tespit edilen herbir yağ asidi yapısı için FT-NIR spektrumlarını referans kromatografik analiz sonuçlarına bağlayan KEKKR kalibrasyon modelleri geliştirilmiştir.

#### 7.3.1 EVOO Örneklerinin Yağ Asidi Bileşimi

Bu çalışmada Marmara, Akdeniz, Ege ve Güneydoğu Anadolu olmak üzere dört ayrı coğrafi bölgeden toplanan 21 farklı zeytin çeşidi olmak üzere 73 adet tek tür zeytin örneğinden elde edilen EVOO numunelerinin bileşiminde bulunan on farklı yağ asidi ile PUFA, MUFA ve SFA miktarları (%) Çizelge 7.15'te verilmiştir.

Çizelge 7.15 EVOO örneklerinde bulunan yağ asitleri konsantrasyon aralıkları (n= 73).

Parametre	Min-Mak. (%)	Ortalama (%)	Standart sapma
<b>Yağ asitleri</b>			
C16:0 Palmitik	11.31–20.63	15.60	1.98
C16:1 Palmitoleik	0.30–2.32	1.10	0.44
C17:0 Heptadekanoik	0.02–0.19	0.09	0.04
C18:0 Stearik	1.21–3.56	2.31	0.46
C18:1 Oleik	49.14–79.69	68.32	5.85
C18:2 Linoleik	4.39–24.83	11.03	4.59
C20:0 Araşidik	0.28–0.56	0.42	0.06
C20:1 Eikosenik	0.15–0.46	0.25	0.05
C18:3 Linolenik	0.44–1.79	0.74	0.26
C22:0 Behenik	0.05–0.15	0.09	0.02
<b>SFA</b>	13.75–23.13	18.50	2.03
<b>MUFA</b>	51.19–80.41	69.67	5.63
<b>PUFA</b>	5.50–26.25	11.77	4.71

Buna göre, EVOO örneklerinde bulunan ana yağ asidi bileşenleri oleik, palmitik, linoleik, stearik, palmitoleik ve linolenik asit olmak üzere toplam yağ asidi miktarının % 98.36'sını oluşturmaktadır. Küçük yağ asidi bileşenleri ise; araşidik, eikosenik, behenik ve heptadekanoik asittir. Çizelge 7.16'da ise UZK standartlarına göre zeytinyağında yağ asitlerinin bulunma oranı verilmiştir.

Çizelge 7.16 UZK standartlarına göre yağ asitlerinin zeytinyağında bulunma oranları[1]

Yağ Asidi	Konsantrasyon Aralığı (%)
Oleik asit	55.00–83.00
Palmitik asit	7.50–20.00
Linoleik asit	2.50–21.00
Stearik asit	0.50–5.00
Palmitoleik asit	0.30–3.50
Linolenik asit	≤1.00
Araşidik asit	≤0.60
Eikosenik asit	≤0.40
Heptadekanoik asit	≤0.30
Behenik asit	≤0.20

EVOO numunelerinde analiz edilen 10 adet yağ asidi içeriğinin ortalama konsantrasyon (%) değerleri (Çizelge 7.15) incelendiğinde; UZK tarafından belirlenen standart değer aralıkları (Çizelge 7.16) içerisinde olduğu görülmektedir. Ancak yağ asitleri tek tek incelendiğinde; Gemlik (Akdeniz), Edincik su (Akdeniz) ve Beylik (Akdeniz) türü zeytin örneklerinden elde edilen 3 adet EVOO numunelerinin UZK standartları tarafından belirtilen oleik asit konsantrasyon aralığının altında olduğu görülmüştür. Karamürsel su (Ege) türünden elde edilen 1 adet EVOO numunesinin ise eikosenik asit değeri UZK standartlarının üzerindedir. Gemlik (Akdeniz), Edincik su (Akdeniz), Karamürsel su (Ege), Gemlik (Güneydoğu Ana.), Halhalı (Güneydoğu Ana.), Gordal (Ege) ve Akhisar uslu (Ege) türlerinden elde edilen 7 adet EVOO örneklerinde linolenik asit değerinin UZK standartlarının üzerinde olduğu görülmüştür.



Oleik asit miktarı %49.14 değeri ile en az Edincik su türünde görülürken, %79.69 değeri ile en fazla Memecik türünde görülmektedir. EVOO numunelerinin ortalama oleik asit miktarı ise % 68.32 olarak belirlenmiştir. Palmitik asit miktarı ise %11.31 değeri ile en az Memecik türünde görülürken, % 20.63 değeri ile en fazla Manzalina türünde belirlenmiştir. EVOO numunelerinin ortalama palmitik asit değeri ise %15.60'tır. Linoleik asit miktarı %4.39 ile en düşük Halhalı ve % 24.83 ile en fazla Edincik su türünde belirlenmiştir. EVOO numunelerinin ortalama linoleik asit miktarı ise %11.03'tür. Stearik asit miktarı %1.21 ile en düşük Akhisar Uslu türünde görülürken, %3.56 ile en fazla Nizip Yağlık türünde rastlanmaktadır. EVOO numunelerinin ortalama stearik asit miktarı ise %2.31 olarak belirlenmiştir. Bulunan değer aralıkları literatürde yapılan çalışmalara göre daha geniştir [163],[173]. EVOO rneklerinin SFA, MUFA ve PUFA değer aralıkları sırasıyla; % 13.75–23.13, % 51.19–80.41 ve % 5.50–26.25 olup literatürde yapılan çalışmalara göre daha geniş değerlere sahiptir [163],[174].

### **7.3.2 Yağ Asitlerinin Tayin Edilmesi İçin Kurulan KEKKR Tahmin Modelleri**

Her bir yağ asidi tahmin modeli için en düşük RMSEP değerini veren spektral ön işleme yöntemi, spektral aralık ve gizli değişken sayısı arasındaki en iyi kombinasyonlar izelge 7.17'de verilmiştir. Genel olarak, C–H gerilme titreşimlerinin 6800-6098  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlemlenen 1. overtonları ve 9403-7498  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlemlenen 2. overtonları ile C=C ve C–H kombinasyon bantlarına karşılık gelen 5025.9-4597.8  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölge model geliştirme yazılımı tarafından seçilmiştir. Modeller için kullanılan KEKK bileşenlerinin sayısı 7 ila 10 arasında değişmektedir.

Çizelge 7.17 FT-NIR spektroskopisi kullanılarak EVOO örneklerindeki yağ asitlerinin tayini için geliştirilen KEKK kalibrasyon ve doğrulama modellerinin performans parametreleri

Yağ Asitleri (%)	Ön İşlem	Spektral Bölge (cm <sup>-1</sup> )	Kalibrasyon				Validasyon			
			LV	R <sub>c</sub> <sup>2</sup>	RMSEC	RPD	LV	R <sub>p</sub> <sup>2</sup>	RMSEP	RPD
Palmitik	FD+SNV	9403-6098	7	0.977	0.314	6.62	7	0.974	0.340	6.18
Palmitoleik	MSC	9403-4597	10	0.812	0.222	2.30	10	0.885	0.13	3.00
Heptadekanoik	MSC	9403-7498	1	0.162	0.041	1.09	1	0.058	0.036	1.08
Stearik	FD	7502-5446	10	0.787	0.227	2.17	10	0.772	0.243	2.10
Oleik	FD+SLS	9403-7498	10	0.998	0.340	20.4	10	0.997	0.282	17.6
Linoleik	SD	9403-7498, 6102-5446	9	0.999	0.184	29.6	9	0.996	0.229	16.0
Araşidik	FD+SLS	9403-7498	8	0.753	0.034	2.01	8	0.716	0.035	2.02
Eikosenik	SD	7502-6098	9	0.635	0.035	1.66	9	0.487	0.029	1.40
Linolenik	FD+SNV	9403-7498	9	0.977	0.046	6.54	9	0.853	0.082	2.80
Behenik	FD+MSC	9403-7498	10	0.770	0.001	2.09	10	0.719	0.001	2.06
SFA	SD	6800-6098, 5450-4597	9	0.997	0.123	17.4	9	0.998	0.102	21.8
MUFA	SD	5450-4597	10	0.999	0.176	37.9	10	0.997	0.255	18.7
PUFA	SD	9403-7498, 5025-4597	10	0.999	0.091	62.4	10	0.998	0.147	25.1

Çizelge 7.17’de FD: Birinci Türev; SNV: Standart Normal Değişken; MSC: Çarpımsal Saçılım Korelasyonu; SLS: Düz Satır Çıkarma; COE: Sabit Ofset Eliminasyonu; SD: İkinci Türev; LV: Gizli Değişkenlerin Sayısı; R<sub>c</sub><sup>2</sup>: Kalibrasyon modelinin belirlenme katsayısı; R<sub>p</sub><sup>2</sup>: Validasyon modelinin belirlenme katsayısı; RMSEC: Kalibrasyonun ortalama hata kareleri kökü; RMSEP: Tahminin ortalama hata kareleri kökü olarak gösterilmiştir.

FT-NIR spektrumlarını referans kromatografik analiz sonuçlarına bağlayan KEKKR modellerinin geliştirilmesi adına, öncelikle kullanılacak olan yağ asitleri belirlenmiştir. EVOO örneklerinin GC-FID ile elde edilen referans ve FT-NIR spektroskopisi ile elde edilen tahmini yağ asidi değerleri aşağıdaki tablolarda verilmektedir. Ölçüm kümeleri kalibrasyon ve validasyon setleri olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Toplamda 73

adet EVOO numunesinden rastgele seçilen 51 adet örnek, kalibrasyon seti için kullanılmıştır. Buna karşılık 22 adet örnek ise validasyon seti için kullanılmıştır.

Çizelge 7.18 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde oleik asit içeriği

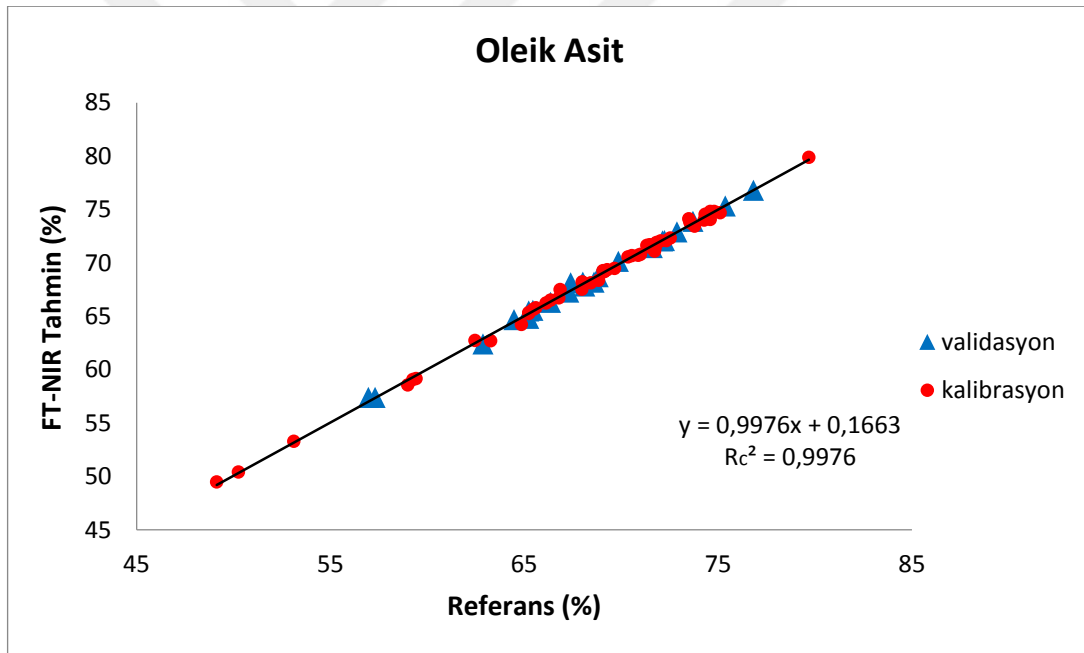
Örnek Numarası	Oleik Asit (%)		Örnek Numarası	Oleik Asit (%)		Örnek Numarası	Oleik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	72,34	72,11	18	71,75	71,46	35	71,83	71,92
2	75,11	74,71	19	68,84	68,38	36	53,11	53,31
3	74,34	74,58	20	58,99	58,58	37	69,13	69,2
4	74,6	74,84	21	65,24	65,28	38	69,28	69,38
5	74,8	74,84	22	50,26	50,43	39	73,55	73,89
6	74,59	74,09	23	59,42	59,18	40	72,53	72,36
7	73,49	74,15	24	49,14	49,49	41	69,06	69,29
8	73,79	73,47	25	65,59	65,81	42	71,46	71,5
9	79,69	79,91	26	64,85	64,24	43	70,99	70,81
10	74,29	74,03	27	66,86	67,52	44	71,33	71,66
11	71,73	71,13	28	71,47	71,71	45	65,24	65,37
12	67,99	68,23	29	72,03	72,09	46	65,47	65,65
13	70,55	70,71	30	69,17	69,25	47	66,36	66,54
14	63,27	62,72	31	69,66	69,51	48	66,12	66,27
15	70,36	70,58	32	73,56	73,79	49	66,78	66,73
16	59,25	59,1	33	71,6	71,64	50	70,88	70,74
17	68,44	68,14	34	67,98	67,54	51	62,46	62,74

Oleik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.340 ve % 0.282' dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.998 ve 0.997' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 20.4 iken, validasyonun RPD değeri ise 17.6' dır. Referans oleik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.14) incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusalığının yüksek olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 7.19 Validasyon setinin yağ örneklerinde oleik asit içeriği

Örnek Numarası	Oleik Asit (%)		Örnek Numarası	Oleik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	75,38	75,34	12	68,6	68,21
2	65,23	64,81	13	68,02	68,21
3	68,82	68,73	14	72,88	72,93
4	62,88	62,43	15	65,24	65,5
5	72,13	72,08	16	67,29	67,29
6	72,24	72,11	17	71,61	71,45
7	57,31	57,42	18	69,86	70,16
8	73,71	73,91	19	56,96	57,41
9	68,13	67,85	20	65,45	65,56
10	76,82	76,8	21	67,4	68,16
11	64,48	64,69	22	66,36	66,32

Çizelge 7.18 ve Çizelge 7.19 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için oleik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.



Şekil 7.14 Referans oleik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Şekil 7.14 incelendiğinde elde edilen modelin doğrusallığının yüksek olduğu gözlenmektedir.

Linoleik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.184 ve % 0.229'dur. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri

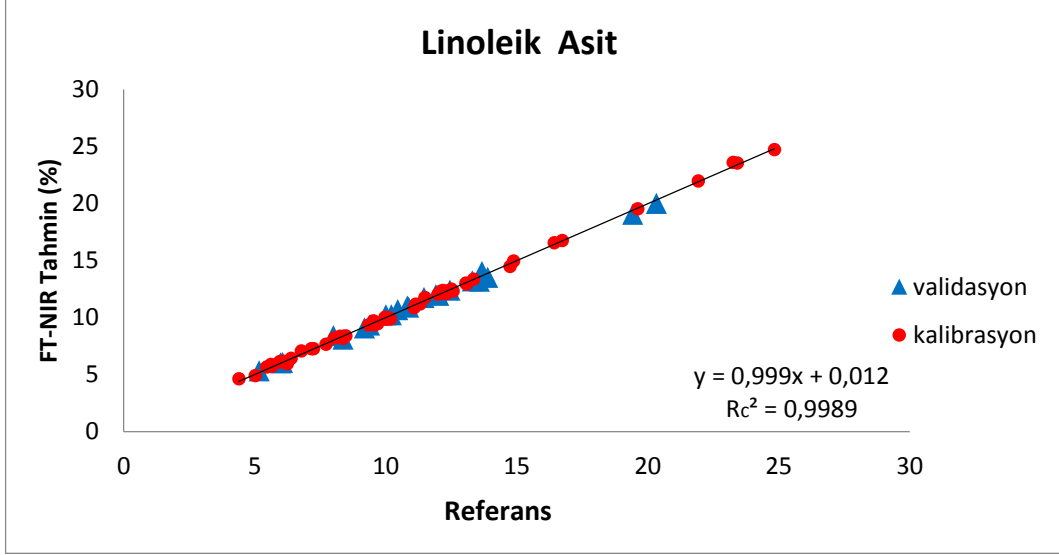
sırasıyla; 0.999 ve 0.996'dır. Kalibrasyonun RPD değeri 29.6 iken, validasyonun RPD değeri ise 16'dır. Referans linoleik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.15) incelendiğinde elde edilen modelin doğrusallığının yüksek olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.20 ve Çizelge 7.21 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için linoleik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.

Çizelge 7.20 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde linoleik asit içeriği

Örnek Numarası	Linoleik asit (%)		Örnek Numarası	Linoleik asit (%)		Örnek Numarası	Linoleik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	5,94	6,114	18	8,47	8,394	35	11,14	11,17
2	4,39	4,605	19	9,53	9,707	36	21,92	21,97
3	6,24	5,927	20	19,61	19,53	37	9,68	9,448
4	5,62	5,884	21	11,49	11,74	38	8,05	8,214
5	5,46	5,658	22	23,41	23,53	39	8,36	8,154
6	5,97	6,121	23	14,74	14,48	40	9,97	10,02
7	6,78	7,048	24	24,83	24,72	41	12,18	12,36
8	7,16	7,263	25	12,57	12,31	42	10,1	9,967
9	5,02	4,89	26	14,87	14,95	43	10,01	9,838
10	6,09	6,107	27	9,57	9,373	44	12,5	12,49
11	8,26	8,366	28	6,38	6,404	45	12,09	12,29
12	11,08	10,85	29	6,07	6,153	46	13,08	12,94
13	9,56	9,383	30	12,3	12,08	47	13,35	13,34
14	16,43	16,56	31	7,24	7,255	48	13,05	13
15	7,72	7,655	32	5,66	5,748	49	11,99	12,04
16	23,26	23,59	33	9,34	9,331	50	10,17	9,872
17	11,31	11,19	34	12,32	12,31	51	16,73	16,75

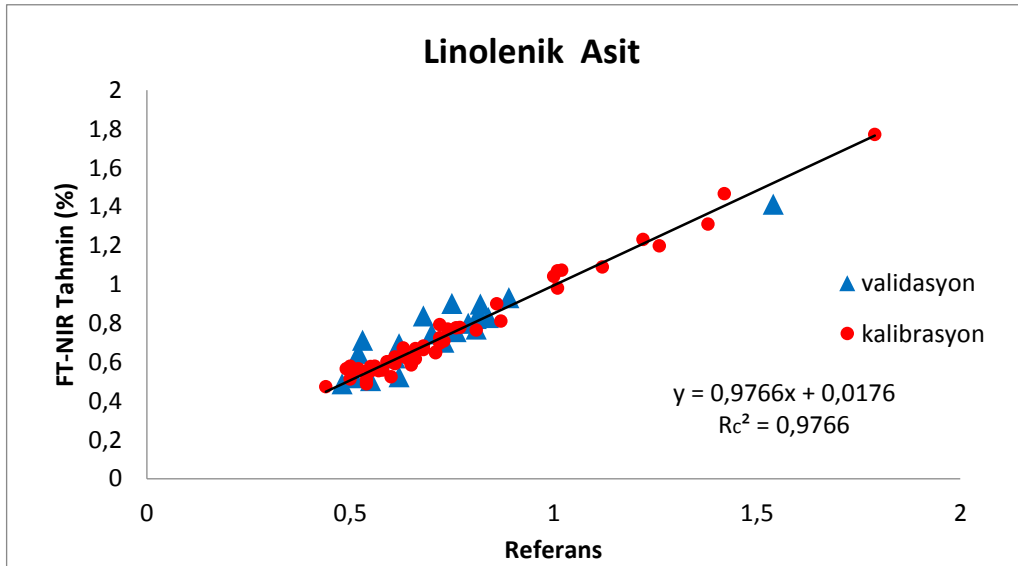
Çizelge 7.21 Validasyon setinin yağ örneklerinde linoleik asit içeriği

Örnek Numarası	Linoleik Asit (%)		Örnek Numarası	Linoleik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	5,16	5,317	12	10,82	10,98
2	11,46	11,75	13	13,89	13,53
3	10	10,24	14	10,87	10,9
4	13,67	14,01	15	9,18	9,084
5	9,38	9,323	16	8,37	8,101
6	8	8,408	17	10,45	10,69
7	19,42	19,05	18	13,57	13,19
8	5,98	6,023	19	20,32	20
9	10,21	10,22	20	13,3	13,22
10	6,06	6,039	21	11,91	11,99
11	12,02	11,95	22	12,45	12,4



Şekil 7.15 Referans linoleik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Linolenik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon ve validasyon ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.046 ve % 0.082'dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.977 ve 0.853'tür. Kalibrasyonun RPD değeri 6.54 iken, validasyonun RPD değeri ise 2.80'dir. Referans Linolenik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.16) incelendiğinde elde edilen modelin doğrusallığının %90'dan fazla olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.16 Referans linolenik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Çizelge 7.22 ve Çizelge 7.23 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için Linolenik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.

Çizelge 7.22 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde linolenik asit içeriği

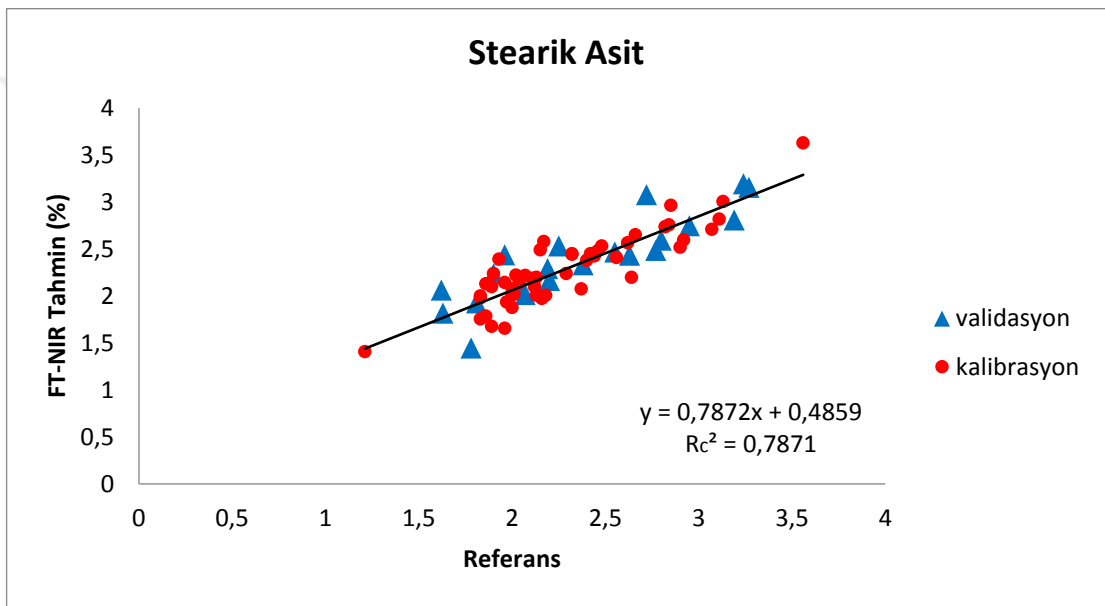
Örnek Numarası	Linolenik asit (%)		Örnek Numarası	Linolenik asit (%)		Örnek Numarası	Linolenik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	1,26	1,199	18	0,51	0,5629	35	0,72	0,7257
2	1,12	1,091	19	0,55	0,555	36	0,81	0,7665
3	0,68	0,6841	20	0,87	0,8121	37	0,61	0,6275
4	0,65	0,5924	21	1,01	0,9818	38	0,63	0,6303
5	0,66	0,6183	22	1,79	1,773	39	0,65	0,5857
6	0,6	0,6059	23	1	1,043	40	0,66	0,6704
7	0,76	0,7774	24	1,42	1,467	41	0,73	0,7098
8	0,64	0,6215	25	1,02	1,074	42	0,65	0,6166
9	0,77	0,7794	26	0,68	0,6648	43	0,72	0,6986
10	0,6	0,526	27	0,74	0,7708	44	0,72	0,7931
11	0,71	0,6527	28	0,52	0,5665	45	0,71	0,6486
12	0,5	0,5553	29	0,55	0,5778	46	0,54	0,4894
13	0,49	0,5657	30	1,01	1,07	47	0,57	0,557
14	1,38	1,311	31	0,61	0,5935	48	0,54	0,5107
15	0,63	0,6735	32	0,44	0,4748	49	0,56	0,5794
16	1,22	1,232	33	0,5	0,58	50	0,58	0,5599
17	0,5	0,5141	34	0,59	0,6024	51	0,86	0,9012

Çizelge 7.23 Validasyon setinin yağ örneklerinde linolenik asit içeriği

Örnek Numarası	Linolenik Asit (%)		Örnek Numarası	Linolenik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	0,61	0,6217	12	0,62	0,6952
2	1,54	1,413	13	0,82	0,835
3	0,76	0,7574	14	0,81	0,8249
4	0,62	0,5255	15	0,81	0,7704
5	0,53	0,713	16	0,79	0,8008
6	0,62	0,6875	17	0,73	0,7026
7	0,68	0,8386	18	0,82	0,8997
8	0,89	0,9322	19	0,75	0,9023
9	0,7	0,7452	20	0,51	0,5203
10	0,48	0,4886	21	0,52	0,6453
11	0,84	0,8308	22	0,55	0,5053

Çizelge 7.22'deki 10, 27 ve 44 numaralı örnekler sırasıyla Ascolana (Akdeniz), Akhisar uslu (Ege) ve Meski (Akdeniz) türünü temsil etmektedir. Bahsedilen örnekler kalibrasyon grafiğine dahil edilmediğinde  $R_c^2$  değerinin 0,9766'dan 0,9796 değerine çıktığı gözlemlenmiştir.

Stearik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.227 ve % 0.243'tür. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.787 ve 0.772'dir. Kalibrasyonun RPD değeri 2.17 iken, validasyonun RPD değeri ise 2.10'dur. Referans Stearik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.17) incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının %90'dan az olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.24 ve Çizelge 7.25 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için stearik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.



Şekil 7.17 Referans stearik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Çizelge 7.24'deki 19, 30 ve 37 numaralı örnekler sırasıyla Sarıulak (Akdeniz), Sarıulak (Akdeniz) ve Erkence (Akdeniz) türünü temsil etmektedir. Bahsedilen örnekler kalibrasyon grafiğine dahil edilmediğinde  $R_c^2$  değerinin 0,7871'den 0,8434 değerine çıktığı gözlemlenmiştir.



Çizelge 7.24 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde stearik asit içeriği

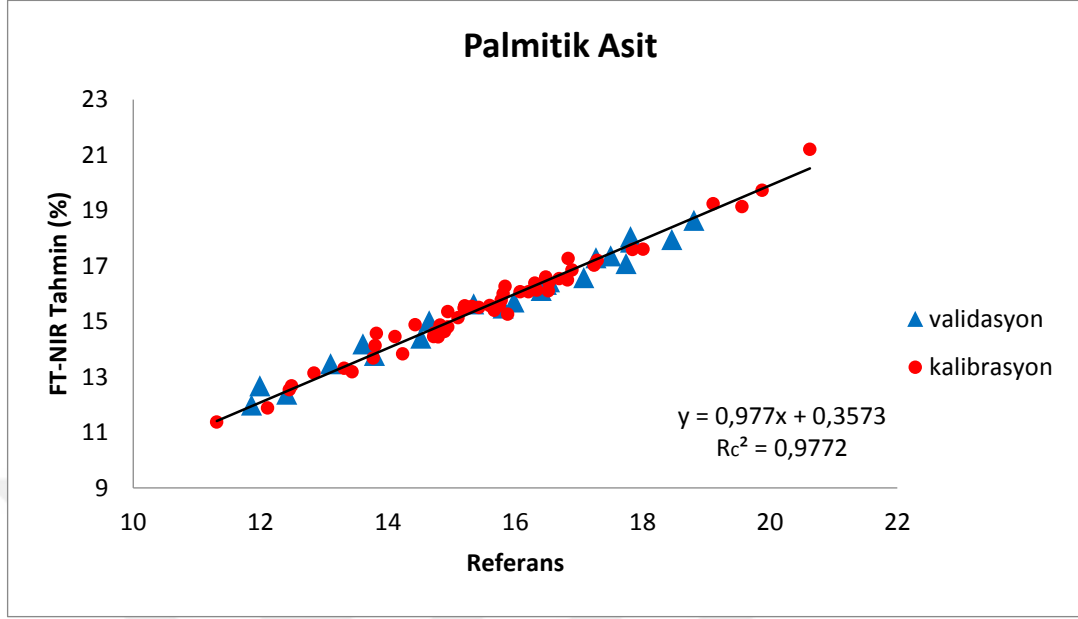
Örnek Numarası	Stearik asit (%)		Örnek Numarası	Stearik asit (%)		Örnek Numarası	Stearik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	2,66	2,652	18	2,4	2,378	35	2,37	2,076
2	1,9	2,239	19	1,93	2,393	36	2,01	2,016
3	2,32	2,45	20	2	2,013	37	2,17	2,578
4	2	1,878	21	1,83	1,98	38	2,82	2,735
5	2,15	2,491	22	1,83	1,755	39	2,44	2,425
6	2,07	2,217	23	1,96	1,656	40	2,46	2,479
7	1,89	2,098	24	1,96	2,144	41	2,16	1,973
8	2,11	2,188	25	1,83	1,999	42	2,42	2,451
9	2	2,079	26	2,84	2,755	43	2,9	2,518
10	2,56	2,409	27	1,89	1,676	44	1,86	2,128
11	1,97	1,934	28	3,13	3,004	45	2,13	2,198
12	2,29	2,239	29	2,85	2,964	46	2,11	2,182
13	2,62	2,565	30	2,64	2,199	47	2,13	2,006
14	1,21	1,406	31	3,56	3,627	48	2,18	2,006
15	2,92	2,596	32	3,11	2,818	49	2,04	2,138
16	2,32	2,443	33	3,07	2,707	50	2,48	2,531
17	2,02	2,222	34	1,86	1,784	51	2,12	2,098

Çizelge 7.25 Validasyon setinin yağ örneklerinde stearik asit içeriği

Örnek Numarası	Stearik Asit (%)		Örnek Numarası	Stearik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	2,38	2,329	12	3,27	3,153
2	1,9	2,232	13	1,81	1,925
3	2,04	2,118	14	2,03	2,069
4	1,63	1,816	15	2,95	2,745
5	2,77	2,484	16	3,24	3,193
6	2,63	2,431	17	2,55	2,467
7	2,72	3,077	18	1,78	1,445
8	1,62	2,06	19	2,25	2,531
9	1,96	2,437	20	2,07	2,015
10	3,19	2,806	21	2,2	2,165
11	2,8	2,591	22	2,19	2,29

Palmitik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.314 ve % 0.340'dır. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.977 ve 0.974' tür. Kalibrasyonun RPD değeri 6.62 iken, validasyonun RPD değeri ise 6.18'dir. Referans Palmitik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.18) incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının %90'dan fazla olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.26 ve Çizelge 7.27

sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için palmitik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.



Şekil 7.18 Referans Palmitik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Çizelge 7.26 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde palmitik asit içeriği

Örnek Numarası	Palmitik asit (%)		Örnek Numarası	Palmitik asit (%)		Örnek Numarası	Palmitik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	15,81	16,01	18	15,1	15,14	35	12,45	12,54
2	15,88	15,27	19	17,24	17,03	36	19,11	19,25
3	14,72	14,46	20	16,48	16,61	37	16,52	16,11
4	14,94	14,81	21	18,01	17,61	38	16,89	16,86
5	14,89	14,64	22	19,56	19,15	39	13,44	13,19
6	14,82	14,87	23	20,63	21,21	40	12,84	13,14
7	14,79	14,45	24	19,88	19,73	41	14,23	13,83
8	14,73	14,59	25	16,82	16,5	42	13,77	13,68
9	11,31	11,38	26	15,43	15,51	43	13,8	14,14
10	14,43	14,89	27	17,84	17,6	44	12,11	11,89
11	15,67	15,41	28	16,31	16,39	45	17,29	17,21
12	16,21	16,08	29	16,34	16,13	46	16,69	16,55
13	14,94	15,36	30	13,31	13,31	47	15,6	15,58
14	15,21	15,57	31	16,83	17,27	48	16,08	16,07
15	15,84	16,27	32	15,2	15,48	49	16,53	16,41
16	12,49	12,68	33	13,82	14,57	50	14,11	14,46
17	15,78	15,77	34	15,32	15,54	51	15,75	15,58

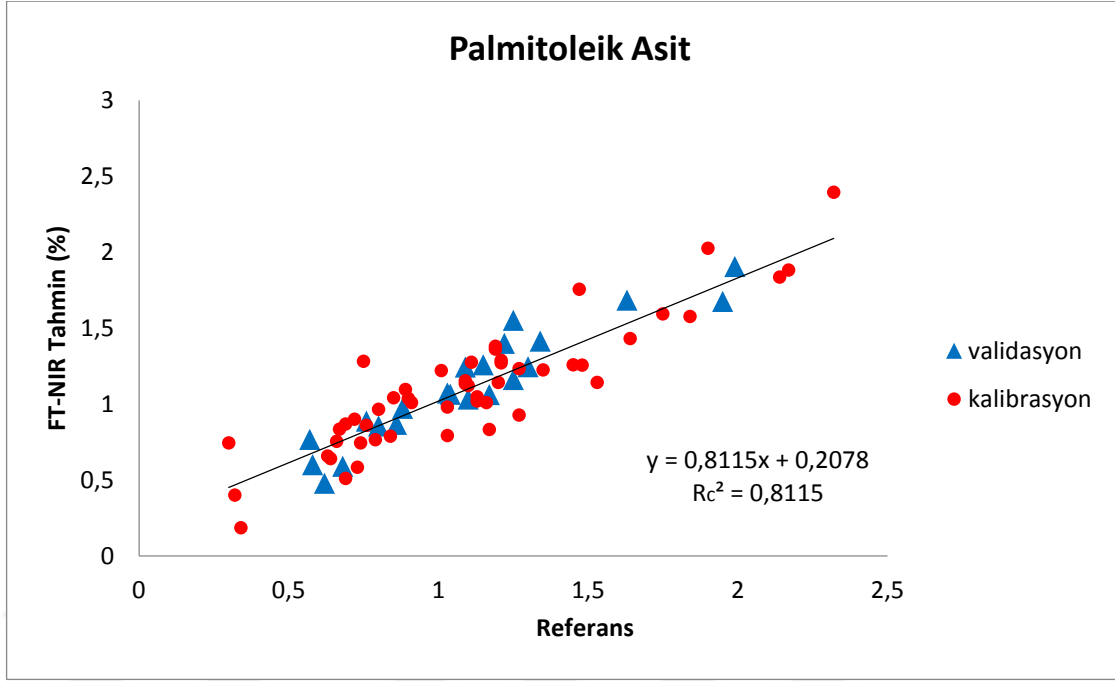
Çizelge 7.27 Validasyon setinin yağ örneklerinde palmitik asit içeriği

Örnek Numarası	Palmitik Asit (%)		Örnek Numarası	Palmitik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	14,52	14,4	12	15,35	15,64
2	17,74	17,09	13	13,79	13,78
3	16,41	16,12	14	11,86	11,99
4	18,46	17,96	15	18,81	18,65
5	13,61	14,19	16	17,81	18,06
6	14,65	15,02	17	13,1	13,48
7	17,81	17,86	18	12,41	12,38
8	15,81	15,48	19	17,27	17,3
9	17,08	16,58	20	16,54	16,43
10	11,99	12,68	21	15,98	15,7
11	17,5	17,37	22	16,49	16,34

Çizelge 7.26'daki 2, 10 ve 33 numaralı örnekler sırasıyla Gemlik (Marmara), Memecik (Ege) ve Halhalı (Güneydoğu Ana.) türünü temsil etmektedir. Bahsedilen örnekler kalibrasyon grafiğine dahil edilmediğinde  $R_c^2$  değerinin 0,9772'den 0,9830 değerine çıktığı gözlemlenmiştir.

Palmitoleik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.222 ve % 0.130' dur. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.812 ve 0.885' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 2.30 iken, validasyonun RPD değeri ise 3.00' tür.

Referans palmitoleik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.19) incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının %90' dan az olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.28 ve Çizelge 7.29, kalibrasyon ve validasyon setleri için Palmitoleik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir. Çizelge 7.28'deki 2, 5 ve 23 numaralı örnekler sırasıyla Halhalı (Güneydoğu Ana.), Manzalina (Akdeniz) ve Gemlik (Ege) türünü temsil etmektedir. Bahsedilen örnekler kalibrasyon grafiğine dahil edilmediğinde  $R_c^2$  değerinin 0,8115'ten 0,8556 değerine çıktığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.19 Referans palmitoleik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

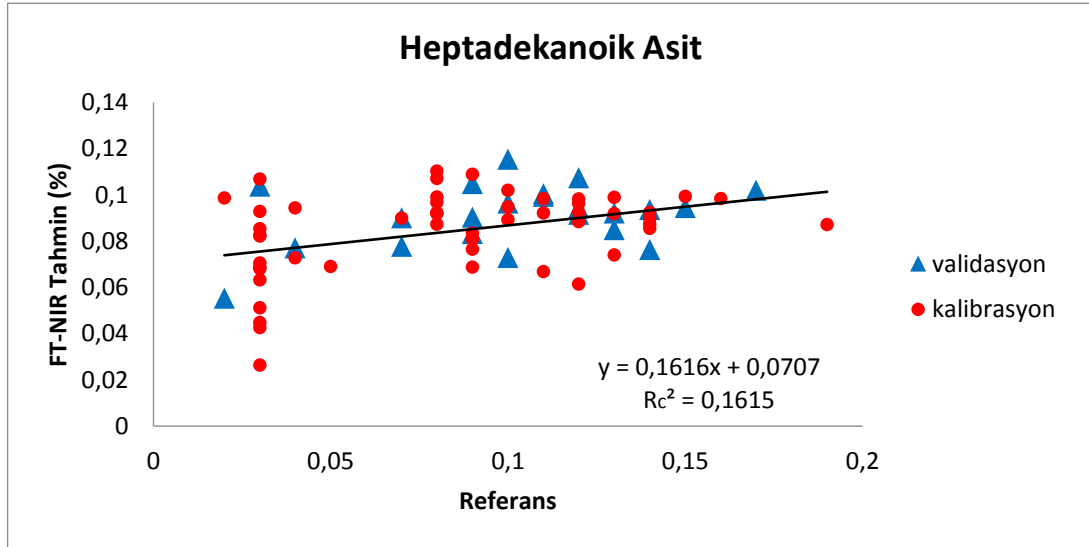
Çizelge 7.28 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde palmitoleik asit içeriği

Örnek Numarası	Palmitoleik asit (%)		Örnek Numarası	Palmitoleik asit (%)		Örnek Numarası	Palmitoleik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	0,8	0,9654	18	0,85	1,041	35	0,63	0,6573
2	0,75	1,282	19	1,01	1,22	36	2,32	2,395
3	0,66	0,7551	20	1,21	1,289	37	0,84	0,7886
4	1,48	1,257	21	1,45	1,259	38	1,35	1,224
5	1,27	0,9269	22	2,17	1,882	39	0,69	0,8676
6	1,2	1,142	23	1,47	1,757	40	0,64	0,6406
7	1,53	1,142	24	1,9	2,026	41	0,79	0,7659
8	0,76	0,8607	25	1,27	1,234	42	0,73	0,5832
9	0,32	0,4001	26	0,3	0,7453	43	0,67	0,8358
10	1,13	1,021	27	2,14	1,837	44	0,74	0,7448
11	0,89	1,097	28	1,17	0,8334	45	1,64	1,432
12	1,11	1,275	29	1,13	1,048	46	1,21	1,271
13	0,91	1,01	30	0,69	0,5096	47	1,09	1,134
14	1,84	1,576	31	1,03	0,9808	48	1,1	1,122
15	1,75	1,594	32	1,03	0,7926	49	1,19	1,361
16	0,34	0,1864	33	0,9	1,037	50	0,72	0,8992
17	1,19	1,38	34	1,09	1,153	51	1,16	1,01

Çizelge 7.29 Validasyon setinin yağ örneklerinde palmitoleik asit içeriği

Örnek Numarası	Palmitoleik Asit (%)		Örnek Numarası	Palmitoleik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	1,17	1,062	12	0,86	0,8672
2	1,15	1,258	13	0,76	0,8869
3	1,09	1,244	14	0,8	0,8565
4	1,99	1,906	15	1,95	1,676
5	0,57	0,7683	16	1,34	1,414
6	1,1	1,032	17	0,68	0,5907
7	1,25	1,551	18	0,58	0,6006
8	1,22	1,399	19	1,63	1,684
9	0,88	0,9714	20	1,25	1,161
10	0,62	0,479	21	1,04	1,064
11	1,3	1,246	22	1,03	1,074

Heptadekanoik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.041 ve % 0.036' dır. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.162 ve 0.058' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 1.09 iken, validasyonun RPD değeri ise 1.08' dir. Referans Heptadekanoik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.20) incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının çok düşük olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7.20 Referans heptadekanoik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Çizelge 7.30 ve Çizelge 7.31 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için heptadekanoik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.

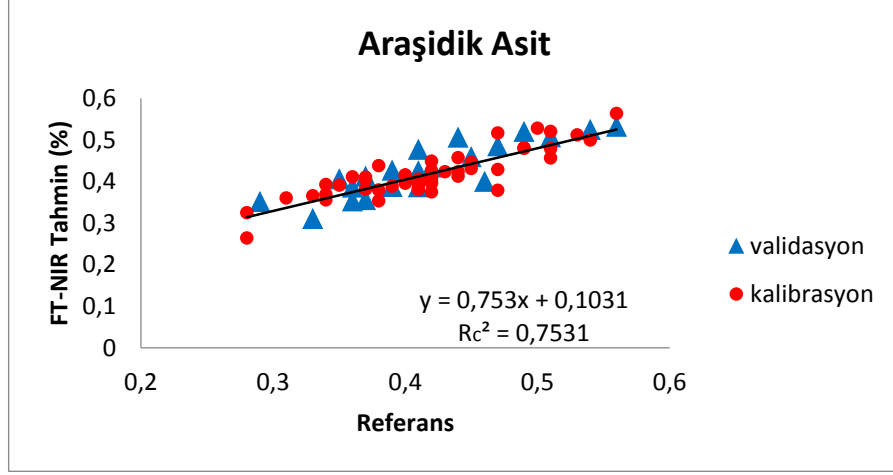
Çizelge 7.30 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde heptadekanoik asit içeriği

Örnek Numarası	Heptadekanoik Asit (%)		Örnek Numarası	Heptadekanoik Asit (%)		Örnek Numarası	Heptadekanoik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	0,15	0,09947	18	0,1	0,102	35	0,03	0,06327
2	0,03	0,1069	19	0,16	0,09846	36	0,03	0,06813
3	0,14	0,0897	20	0,09	0,06876	37	0,19	0,08723
4	0,07	0,08993	21	0,03	0,09283	38	0,09	0,1089
5	0,08	0,09237	22	0,11	0,06685	39	0,02	0,09867
6	0,08	0,09913	23	0,03	0,08217	40	0,03	0,06892
7	0,08	0,08733	24	0,12	0,06145	41	0,03	0,08536
8	0,03	0,0826	25	0,12	0,08847	42	0,03	0,0512
9	0,03	0,02645	26	0,04	0,07279	43	0,04	0,09435
10	0,13	0,07402	27	0,12	0,09638	44	0,09	0,08097
11	0,03	0,0448	28	0,08	0,1072	45	0,12	0,09834
12	0,1	0,08928	29	0,08	0,1103	46	0,14	0,08734
13	0,12	0,09232	30	0,03	0,07059	47	0,13	0,09191
14	0,05	0,06903	31	0,11	0,0984	48	0,14	0,08549
15	0,1	0,0948	32	0,08	0,09676	49	0,13	0,09901
16	0,03	0,04261	33	0,11	0,09222	50	0,14	0,09251
17	0,08	0,09193	34	0,09	0,07655	51	0,09	0,0835

Çizelge 7.31 Validasyon setinin yağ örneklerinde heptadekanoik asit içeriği

Örnek Numarası	Heptadekanoik Asit (%)		Örnek Numarası	Heptadekanoik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	0,09	0,105	12	0,11	0,1005
2	0,1	0,09649	13	0,14	0,07646
3	0,09	0,09043	14	0,1	0,07297
4	0,07	0,09019	15	0,1	0,1155
5	0,13	0,09216	16	0,12	0,1075
6	0,09	0,08331	17	0,02	0,05531
7	0,07	0,07778	18	0,13	0,08497
8	0,03	0,1038	19	0,04	0,07714
9	0,17	0,102	20	0,12	0,09168
10	0,11	0,09934	21	0,14	0,09377
11	0,12	0,09438	22	0,15	0,09454

Araşidik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.034 ve % 0.035' dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.753 ve 0.716' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 2.01 iken, validasyonun RPD değeri ise 2.02' dir. Referans araşidik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.21'de gösterilmektedir.



Şekil 7.21 Referans araşidik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Şekil 7.21 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının %90'dan az olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.32 ve Çizelge 7.33 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için araşidik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir. Çizelge 7.32'deki 2, 24 ve 50 numaralı örnekler sırasıyla Edremit yağlık (Ege), Eincik su (kdeniz) ve Halhalı (Güneydoğu Ana.) türünü temsil etmektedir. Bahsedilen örnekler kalibrasyon grafiğine dahil edilmediğinde  $R_c^2$  değerinin 0,7531'den 0,8196 değerine çıktığı gözlemlenmiştir

Çizelge 7.32 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde araşidik asit içeriği

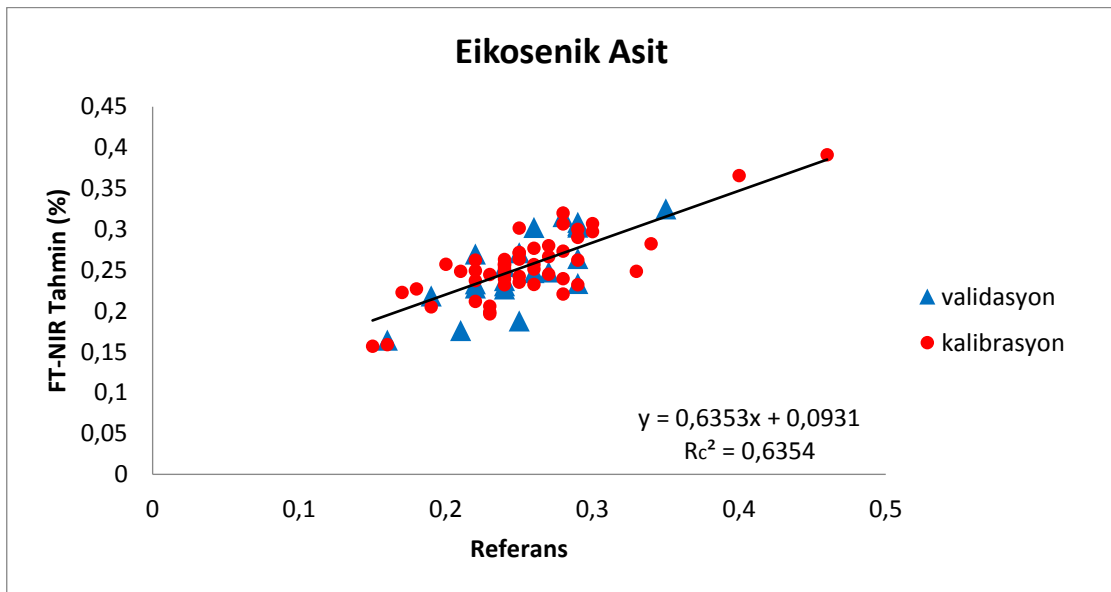
Örnek Numarası	Araşidik Asit (%)		Örnek Numarası	Araşidik Asit (%)		Örnek Numarası	Araşidik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	0,53	0,5124	18	0,42	0,3985	35	0,42	0,3958
2	0,38	0,4383	19	0,36	0,4112	36	0,41	0,4058
3	0,43	0,4238	20	0,4	0,3956	37	0,42	0,4492
4	0,31	0,3601	21	0,45	0,4461	38	0,49	0,4814
5	0,35	0,3914	22	0,51	0,5204	39	0,44	0,413
6	0,34	0,3925	23	0,41	0,3909	40	0,44	0,4235
7	0,34	0,3686	24	0,47	0,5166	41	0,41	0,3806
8	0,39	0,3886	25	0,4	0,4162	42	0,42	0,4265
9	0,34	0,356	26	0,5	0,5279	43	0,47	0,4293
10	0,42	0,4104	27	0,41	0,3827	44	0,28	0,3247
11	0,37	0,4048	28	0,54	0,4999	45	0,42	0,4061
12	0,38	0,3794	29	0,51	0,479	46	0,4	0,415
13	0,42	0,375	30	0,44	0,4577	47	0,41	0,3952
14	0,28	0,2641	31	0,56	0,5636	48	0,42	0,4112
15	0,37	0,4108	32	0,51	0,4563	49	0,41	0,4034
16	0,49	0,4797	33	0,37	0,3815	50	0,47	0,3789
17	0,33	0,3661	34	0,38	0,3533	51	0,45	0,4313

Çizelge 7.33 Validasyon setinin yağ örneklerinde araşidik asit içeriği

Örnek Numarası	Araşidik Asit (%)		Örnek Numarası	Araşidik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	0,37	0,4128	12	0,49	0,5209
2	0,44	0,5068	13	0,36	0,3537
3	0,39	0,4272	14	0,29	0,3519
4	0,35	0,4069	15	0,54	0,5253
5	0,46	0,4006	16	0,56	0,5332
6	0,36	0,3869	17	0,42	0,4348
7	0,47	0,4858	18	0,37	0,3563
8	0,33	0,3113	19	0,45	0,46
9	0,41	0,4775	20	0,41	0,3872
10	0,39	0,388	21	0,41	0,4261
11	0,51	0,5076	22	0,41	0,4205

Eikosenik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.035 ve % 0.029' dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.635 ve 0.487' dir. Kalibrasyonun RPD değeri 1.66 iken, validasyonun RPD değeri ise 1.40'dır. Referans Eikosenik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.22'de gösterilmektedir.

Şekil 7.22 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının çok düşük olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.34 ve Çizelge 7.35 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için Eikosenik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.



Şekil 7.22 Referans Eikosenik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri



Çizelge 7.34 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde eikosenik asit içeriği

Örnek Numarası	Eikosenik Asit (%)		Örnek Numarası	Eikosenik Asit (%)		Örnek Numarası	Eikosenik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	0,28	0,2733	18	0,27	0,245	35	0,28	0,3199
2	0,29	0,2321	19	0,26	0,2513	36	0,16	0,1588
3	0,33	0,2488	20	0,22	0,2118	37	0,3	0,2971
4	0,22	0,2493	21	0,28	0,2207	38	0,23	0,206
5	0,24	0,2582	22	0,17	0,2227	39	0,27	0,2666
6	0,22	0,2373	23	0,18	0,2271	40	0,3	0,307
7	0,24	0,2322	24	0,15	0,1571	41	0,28	0,3065
8	0,25	0,2634	25	0,24	0,2392	42	0,29	0,2999
9	0,4	0,3657	26	0,34	0,2823	43	0,27	0,2801
10	0,22	0,2625	27	0,28	0,2395	44	0,29	0,29
11	0,25	0,2352	28	0,24	0,2523	45	0,23	0,1989
12	0,23	0,2448	29	0,26	0,2326	46	0,24	0,2471
13	0,26	0,2769	30	0,25	0,3017	47	0,25	0,2708
14	0,23	0,1966	31	0,21	0,2488	48	0,25	0,2718
15	0,19	0,2051	32	0,24	0,2558	49	0,25	0,2425
16	0,46	0,3911	33	0,2	0,2573	50	0,29	0,2624
17	0,24	0,257	34	0,26	0,2569	51	0,24	0,2631

Çizelge 7.35 Validasyon setinin yağ örneklerinde eikosenik asit içeriği

Örnek Numarası	Eikosenik Asit(%)		Örnek Numarası	Eikosenik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	0,22	0,2334	12	0,24	0,2545
2	0,26	0,2469	13	0,28	0,3156
3	0,27	0,248	14	0,29	0,3026
4	0,22	0,2283	15	0,21	0,1762
5	0,29	0,3086	16	0,25	0,1877
6	0,22	0,2696	17	0,29	0,3048
7	0,16	0,1643	18	0,35	0,3252
8	0,29	0,2339	19	0,19	0,2185
9	0,29	0,2642	20	0,24	0,2373
10	0,24	0,231	21	0,26	0,3021
11	0,24	0,2269	22	0,25	0,2715

Çizelge 7.34'teki 3, 30 ve 35 numaralı örnekler sırasıyla; Erkence (Akdeniz), Gemlik (Güneydoğu Ana.) ve Memecik (Ege) türünü temsil etmektedir. Bahsedilen örnekler kalibrasyon grafiğine dahil edilmediğinde  $R_c^2$  değerinin 0,6354'den 0,7018 değerine çıktığı gözlemlenmiştir.

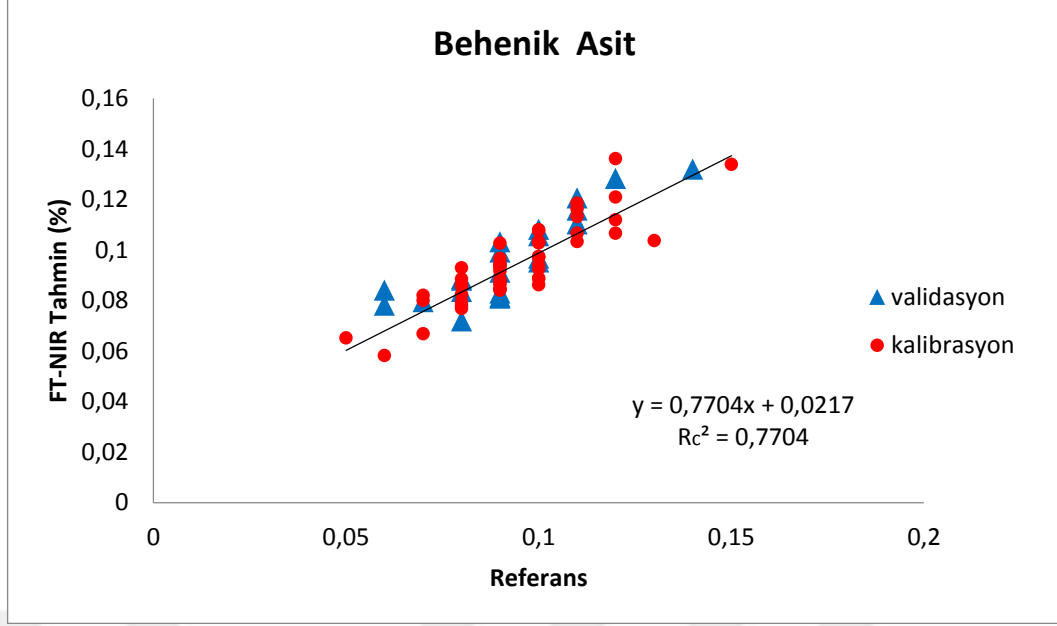
Çizelge 7.36 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde behenik asit içeriği

Örnek Numarası	Behenik Asit (%)		Örnek Numarası	Behenik Asit (%)		Örnek Numarası	Behenik Asit (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	0,15	0,1339	18	0,09	0,09174	35	0,1	0,08877
2	0,08	0,09299	19	0,09	0,09298	36	0,08	0,0769
3	0,1	0,1077	20	0,09	0,0845	37	0,11	0,1162
4	0,07	0,08004	21	0,13	0,1037	38	0,12	0,121
5	0,08	0,08608	22	0,11	0,1034	39	0,11	0,1066
6	0,07	0,082	23	0,1	0,108	40	0,1	0,09395
7	0,08	0,08239	24	0,08	0,0857	41	0,09	0,09384
8	0,1	0,0862	25	0,09	0,08413	42	0,1	0,09256
9	0,07	0,06682	26	0,1	0,1034	43	0,1	0,1028
10	0,1	0,0888	27	0,09	0,09394	44	0,05	0,06516
11	0,09	0,08473	28	0,11	0,1186	45	0,1	0,09702
12	0,09	0,08816	29	0,12	0,1119	46	0,1	0,09733
13	0,09	0,08677	30	0,1	0,0974	47	0,09	0,08818
14	0,06	0,0583	31	0,12	0,1361	48	0,1	0,103
15	0,08	0,08856	32	0,12	0,1066	49	0,09	0,09468
16	0,09	0,09664	33	0,08	0,07788	50	0,11	0,1132
17	0,08	0,07941	34	0,09	0,08665	51	0,09	0,1027

Behenik asit bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.001 ve % 0.001' dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.770 ve 0.719' dur. Kalibrasyonun RPD değeri 2.09 iken, validasyonun RPD değeri ise 2.06' dır. Referans Behenik asit içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.23'te gösterilmektedir.

Çizelge 7.37 Validasyon setinin yağ örneklerinde behenik asit içeriği

Örnek Numarası	Behenik Asit(%)		Örnek Numarası	Behenik Asit (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	0,08	0,0887	12	0,11	0,1158
2	0,11	0,1103	13	0,08	0,08359
3	0,1	0,1082	14	0,06	0,07811
4	0,08	0,08798	15	0,12	0,1283
5	0,09	0,1032	16	0,14	0,132
6	0,07	0,07946	17	0,1	0,09681
7	0,06	0,08408	18	0,09	0,08141
8	0,08	0,07194	19	0,09	0,08292
9	0,1	0,1056	20	0,09	0,09116
10	0,09	0,08095	21	0,09	0,09919
11	0,11	0,1206	22	0,1	0,09529

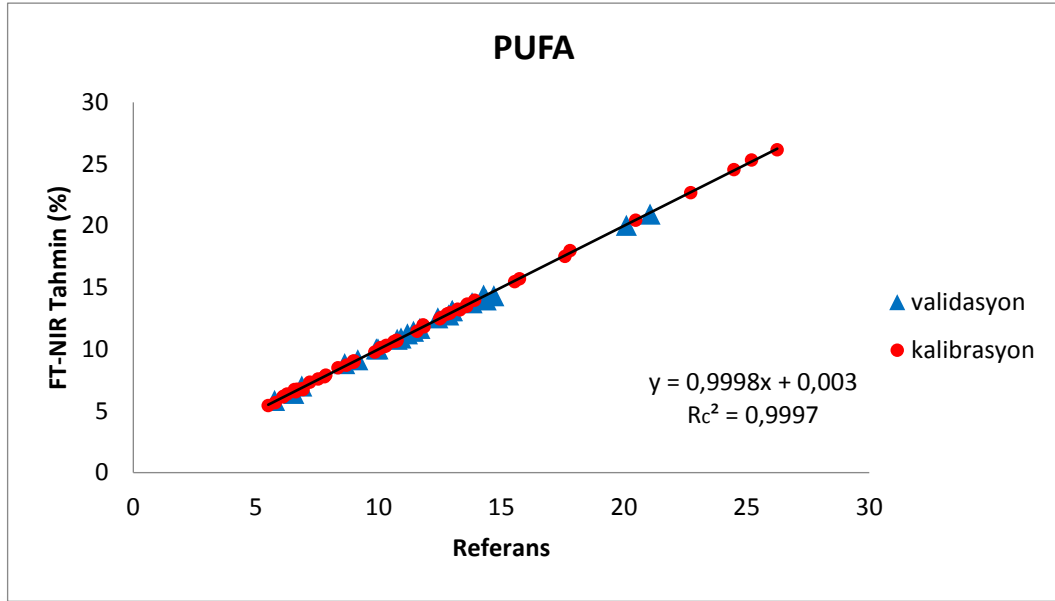


Şekil 7.23 Referans Beherik asit içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Şekil 7.23 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının %90' dan az olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.36 ve Çizelge 7.37 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için Behenik asit değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.

Çizelge 7.36'deki 8, 21 ve 31 numaralı örnekler sırasıyla Nizip yağlık (Güneydoğu Ana.), Memecik (Akdeniz) ve Memecik (Ege) türünü temsil etmektedir. Bahsedilen örnekler kalibrasyon grafiğine dahil edilmediğinde  $R_c^2$  değerinin 0,7704' ten 0,8239 değerine çıktığı gözlemlenmiştir.

PUFA bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.091 ve % 0.147'dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.999 ve 0.998'dir. Kalibrasyonun RPD değeri 62.4 iken, validasyonun RPD değeri ise 25.1'dir. Referans PUFA içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları Şekil 7.24'te gösterilmektedir.



Şekil 7.24 Referans PUFA içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Şekil 7.24 incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusalığının %90' dan fazla olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.38 ve Çizelge 7.39 sırasıyla; kalibrasyon ve validasyon setleri için PUFA değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.

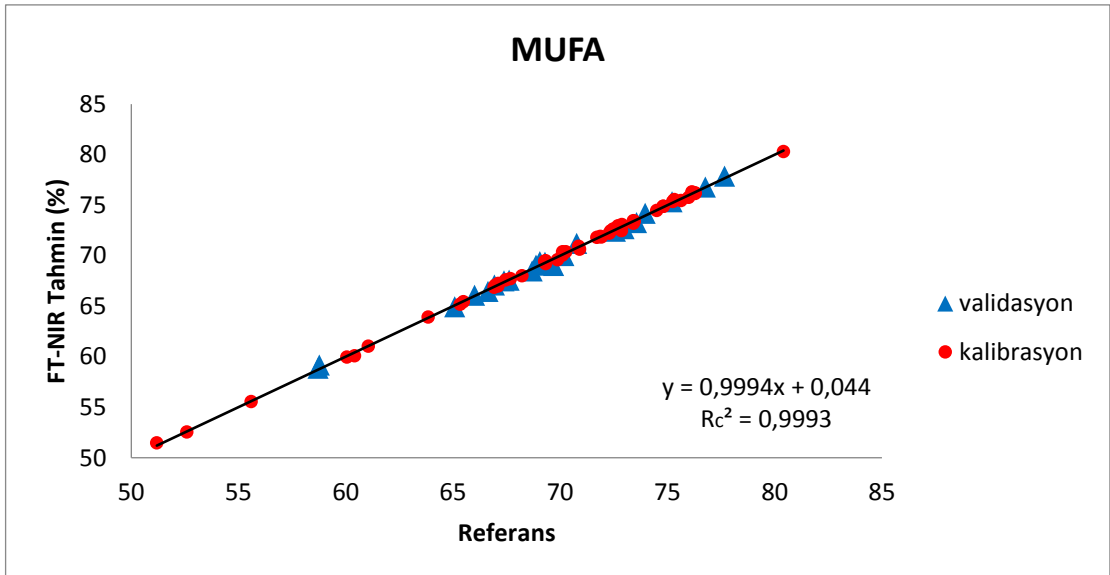
Çizelge 7.38 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde PUFA içeriği

Örnek Numarası	PUFA (%)		Örnek Numarası	PUFA (%)		Örnek Numarası	PUFA (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	7,19	7,326	18	8,98	8,938	35	11,85	11,82
2	5,5	5,44	19	10,08	10,12	36	22,73	22,67
3	6,92	6,739	20	20,48	20,45	37	10,28	10,22
4	6,27	6,375	21	12,5	12,47	38	8,68	8,71
5	6,12	6,18	22	25,2	25,33	39	9,01	9,038
6	6,57	6,739	23	15,74	15,71	40	10,63	10,62
7	7,54	7,575	24	26,25	26,16	41	12,9	12,93
8	7,8	7,771	25	13,59	13,46	42	10,75	10,72
9	5,79	5,664	26	15,55	15,48	43	10,73	10,71
10	6,69	6,748	27	10,31	10,31	44	13,22	13,25
11	8,97	9,028	28	6,9	6,814	45	12,79	12,84
12	11,57	11,46	29	6,62	6,538	46	13,62	13,65
13	10,05	10,04	30	13,31	13,2	47	13,92	13,96
14	17,81	17,98	31	7,85	7,896	48	13,58	13,53
15	8,35	8,498	32	6,1	6,143	49	12,54	12,56
16	24,48	24,54	33	9,84	9,755	50	10,75	10,68
17	11,81	11,97	34	12,91	12,94	51	17,59	17,53

Çizelge 7.39 Validasyon setinin yağ örneklerinde PUFA içeriği

Örnek Numarası	PUFA (%)		Örnek Numarası	PUFA (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	5,76	5,838	12	11,43	11,45
2	13	13,14	13	14,7	14,34
3	10,76	10,81	14	11,68	11,69
4	14,28	14,39	15	9,98	10,03
5	9,91	10,02	16	9,15	9,154
6	8,62	8,831	17	11,17	11,24
7	20,1	20,03	18	14,39	14
8	6,87	7,027	19	21,07	20,94
9	10,91	10,9	20	13,81	13,77
10	6,54	6,423	21	12,42	12,54
11	12,86	12,77	22	13	13,11

MUFA bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.176 ve % 0.225' tir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.999 ve 0.997'dir. Kalibrasyonun RPD değeri 37.9 iken, validasyonun RPD değeri ise 18.7'dir. Referans MUFA içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.25) incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının %90' dan fazla olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.40 ve Çizelge 7.41, kalibrasyon ve validasyon setleri için MUFA değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.



Şekil 7.25 Referans MUFA içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Çizelge 7.40 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde MUFA içeriği

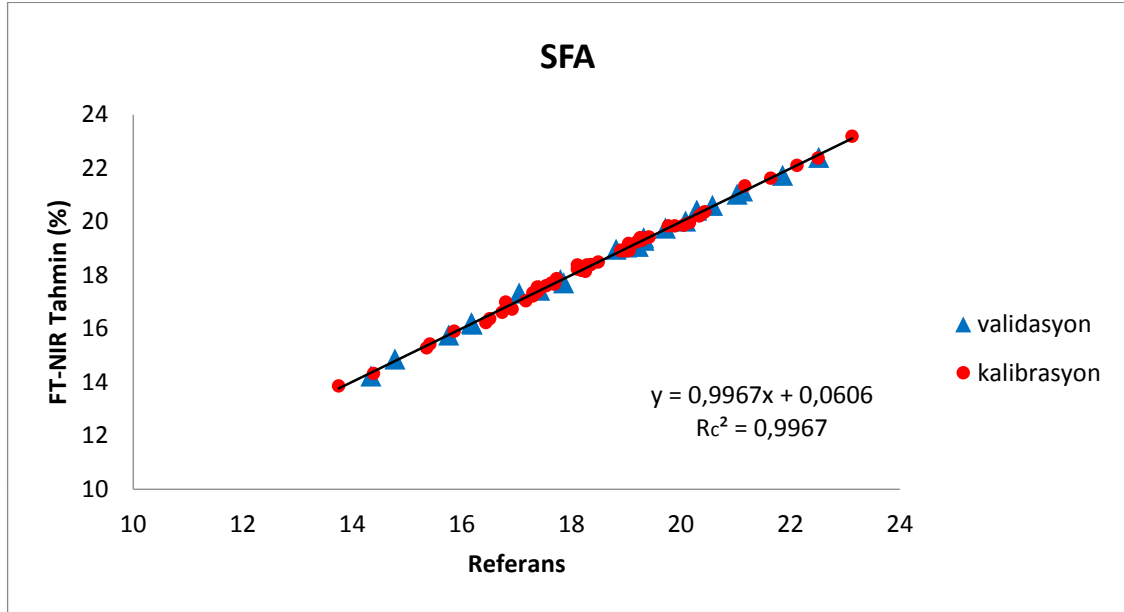
Örnek Numarası	MUFA (%)		Örnek Numarası	MUFA (%)		Örnek Numarası	MUFA (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	73,42	73,22	18	72,87	72,85	35	72,73	72,81
2	76,14	76,31	19	70,1	70,05	36	55,59	55,55
3	75,32	75,55	20	60,42	60,1	37	70,26	70,38
4	76,3	76,15	21	66,97	67,08	38	70,86	70,92
5	76,3	76,23	22	52,6	52,55	39	74,5	74,48
6	76	75,78	23	61,06	61,05	40	73,46	73,39
7	75,25	75,36	24	51,19	51,46	41	70,12	70,16
8	74,8	74,89	25	67,1	67	42	72,47	72,65
9	80,41	80,31	26	65,49	65,45	43	71,92	71,86
10	75,64	75,45	27	69,28	69,44	44	72,35	72,45
11	72,86	72,47	28	72,88	73,07	45	67,11	67,26
12	69,33	69,52	29	73,42	73,47	46	66,92	66,87
13	71,72	71,82	30	70,11	70,39	47	67,69	67,73
14	65,34	65,2	31	70,9	70,63	48	67,46	67,6
15	72,3	72,23	32	74,82	74,88	49	68,22	68,01
16	60,05	59,97	33	72,7	72,95	50	71,88	71,92
17	69,87	69,61	34	69,32	69,22	51	63,85	63,92

Çizelge 7.41 Validasyon setinin yağ örneklerinde MUFA içeriği

Örnek Numarası	MUFA (%)		Örnek Numarası	MUFA (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	76,77	76,8	12	69,7	69,04
2	66,64	66,46	13	69,06	69,41
3	70,17	70,02	14	73,96	74,19
4	65,09	64,93	15	67,39	67,5
5	72,98	72,67	16	68,87	69,06
6	73,56	73,26	17	72,58	72,43
7	58,72	58,85	18	70,78	71,21
8	75,22	75,32	19	58,78	59,17
9	69,3	69,34	20	66,93	67,1
10	77,67	77,86	21	68,7	68,49
11	66,01	66,07	22	67,63	67,57

SFA bileşimi tayini için FT-NIR spektrumuna dayanan KEKK modellerinin kalibrasyon (RMSEC) ve validasyon (RMSEP) ortalama hata kareleri kökü sırasıyla; % 0.123 ve % 0.102'dir. Kalibrasyon ( $R_c^2$ ) ve validasyon ( $R_p^2$ ) setlerinin  $R^2$  değerleri sırasıyla; 0.997 ve 0.998'dir. Kalibrasyonun RPD değeri 17.4 iken, validasyonun RPD değeri ise 21.8'dir. Referans SFA içeriğine karşı KEKK yöntemini kullanarak tahmin edilen değerlere dayalı FT-NIR spektrumları (Şekil 7.26) incelendiğinde, elde edilen modelin doğrusallığının %90'

dan fazla olduğu gözlenmektedir. Çizelge 7.42 ve Çizelge 7.43, kalibrasyon ve validasyon setleri için SFA değerlerinin kütlece yüzdesel içeriğini göstermektedir.



Şekil 7.26 Referans SFA içeriği ile KEKK metodu kullanılarak FT-NIR spektrumuna dayanan tahmin değerleri

Çizelge 7.42 Kalibrasyon setinin yağ örneklerinde SFA içeriği

Örnek Numarası	SFA (%)		Örnek Numarası	SFA (%)		Örnek Numarası	SFA (%)	
	Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin		Ref.	Tahmin
1	19,31	19,29	18	18,23	18,11	35	15,29	15,36
2	18,14	18,26	19	19,84	19,77	36	21,63	21,64
3	17,67	17,69	20	19,19	19,05	37	19,41	19,4
4	17,39	17,39	21	20,37	20,44	38	20,31	20,4
5	17,61	17,54	22	22,11	22,12	39	16,23	16,44
6	17,56	17,38	23	23,19	23,13	40	15,91	15,86
7	17,05	17,17	24	22,38	22,51	41	16,73	16,92
8	17,37	17,35	25	19,4	19,26	42	16,61	16,74
9	13,86	13,75	26	18,91	18,91	43	17,22	17,3
10	17,7	17,63	27	20,21	20,34	44	14,33	14,39
11	18,39	18,11	28	19,96	20,16	45	19,87	20,05
12	18,93	19,06	29	19,85	19,89	46	19,42	19,42
13	18,18	18,19	30	16,38	16,51	47	18,4	18,36
14	17	16,8	31	21,34	21,17	48	18,93	18,91
15	19,38	19,31	32	18,91	19,02	49	19,25	19,2
16	15,43	15,42	33	17,52	17,44	50	17,34	17,3
17	18,39	18,29	34	17,87	17,73	51	18,49	18,49

Çizelge 7.43 Validasyon setinin yağ örneklerinde SFA içeriği

Örnek Numarası	SFA (%)		Örnek Numarası	SFA (%)	
	Referans	Tahmin		Referans	Tahmin
1	17,42	17,44	12	19,32	19,4
2	20,29	20,43	13	16,18	16,22
3	19,01	19,06	14	14,34	14,23
4	20,58	20,61	15	22,52	22,41
5	17,05	17,33	16	21,86	21,74
6	17,8	17,84	17	16,19	16,17
7	21,13	21,15	18	14,78	14,87
8	17,86	17,72	19	20,09	20,02
9	19,72	19,76	20	19,22	19,08
10	15,76	15,76	21	18,82	18,97
11	21,03	21,03	22	19,33	19,31

Çizelge 7.17'de verilen oleik, linoleik, palmitik, palmitoleik ve linolenik asitler için sırasıyla 0.812-0.999 ve 2.30-29.6 aralığında  $R_c^2$  ve RPD değerlerine sahip, mükemmel tahmini yeteneği olan KEKKR kalibrasyon modelleri oluşturulabileceği görülmüştür. Özellikle linoleik (29.6) ve oleik asit (20.4) modellerinde elde edilen yüksek RPD değerleri; modelin tahmin hatasının, referans veri setinin standart sapmasına kıyasla çok küçük olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, validasyon seti doğrulama modelinin  $R_p^2$  ve RMSEP büyüklükleri; kalibrasyon modelinkine çok yakındır. Bu durum; bilinmeyen örnekleri tahmin etmek için modelin yüksek güvenilirliğini göstermektedir.



### SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Türkiye’deki dört farklı bölgeden 21 ayrı çeşit ve 73 tür zeytinmeyvesinden elde edilen zeytinyağlarının yapılan analiz sonuçları kemometrik yöntemlerden biri olan KEKKR ve TBA ile değerlendirildiğinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Natürel sızma zeytinyağı numunelerinin sterol ve yağ asidi bileşimi üzerinde zeytin çeşidine ve coğrafi bölgeye göre gerçekleştirilen temel bileşen analizi; ilk iki temel bileşen ile toplam varyansın %42’sini açıklayabilmıştır. Bu sonuca göre elde edilen kümelenme eğilimi düşüktür.
2. Natürel sızma zeytinyağı numunelerinin spektral verileri üzerinde zeytin çeşidine ve coğrafi bölgeye göre gerçekleştirilen temel bileşen analizi; ilk iki temel bileşen ile toplam varyansın %88’ini açıklayabilmıştır. Bu sonuca göre nispeten yüksek bir kümelenme eğilimi gözlenmiştir.
3. Toplam sterol içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.956, RMSEC: 134 ve RPD: 4.74 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.839, RMSEP: 192 ve RPD: 2.64 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin toplam sterol içeriğinin 192 mg/kg hata (RMSEP) ve 2.64 RPD değeri ile ölçülmesinin mümkün olduğunu göstermiştir.
4. Bireysel sterol yapılarının kantitatif tahmini için oluşturulmuş KEKKR modellerinin,  $R_c^2$ ,  $R_p^2$  ve RPD değerleri sırasıyla 0.096-0.392; 0.167-0.420 ve 1.05-1.28 değer aralıklarında olup, tahmin gücünün çok düşük olduğu belirlenmiştir.

5. Palmitik asit içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.977, RMSEC: 0.314 ve RPD: 6.62 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.974, RMSEP: 0.340 ve RPD: 6.18 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin palmitik asit içeriğinin %0.340 hata (RMSEP) ve 6.18 RPD değeri ile tahmin gücünün yüksek olduğu belirlenmiştir.
6. Palmitoleik asit içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.812, RMSEC: 0.222 ve RPD: 2.30 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.885, RMSEP: 0.13 ve RPD: 3.00 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin palmitoleik asit içeriğinin %0.13 hata (RMSEP) ve 3.00 RPD değeri ile tahmin gücünün iyi olduğu belirlenmiştir.
7. Heptadekanoik ve eikosenik asit yapılarının kantitatif tahmini için oluşturulmuş KEKKR modelinin,  $R_c^2$ ,  $R_p^2$  ve RPD değerleri sırasıyla 0.162-0.635; 0.058-0.487 ve 1.08-1.40 değer aralıklarında olup, tahmin gücünün çok zayıf olduğu belirlenmiştir.
8. Stearik asit içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.787, RMSEC: 0.227 ve RPD: 2.17 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.772, RMSEP: 0.243 ve RPD: 2.10 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin stearik asit içeriğinin %0.243 hata (RMSEP) ve 2.10 RPD değeri ile tahmin gücünün nispeten zayıf olduğu belirlenmiştir.
9. Oleik asit içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.998, RMSEC: 0.340 ve RPD: 20.4 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.997, RMSEP: 0.282 ve RPD: 17.6 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin oleik asit içeriğinin %0.282 hata (RMSEP) ve 17.6 RPD değeri ile tahmin gücünün yüksek olduğu belirlenmiştir.
10. Linoleik asit içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.999, RMSEC: 0.184 ve RPD: 29.6 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.996, RMSEP: 0.229 ve RPD: 16.0 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO

numunelerinin linoleik asit içeriğinin %0.229 hata (RMSEP) ve 16.0 RPD değeri ile tahmin gücünün yüksek olduğu belirlenmiştir.

11. Araşidik asit içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.753, RMSEC: 0.034 ve RPD: 2.01 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.716, RMSEP: 0.035 ve RPD: 2.02 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin araşidik asit içeriğinin %0.035 hata (RMSEP) ve 2.02 RPD değeri ile tahmin gücünün diğer yağ asitlerine göre zayıf olduğu belirlenmiştir.
12. Linolenik asit içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.977, RMSEC: 0.046 ve RPD: 6.54 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.853, RMSEP: 0.082 ve RPD: 2.80 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin linolenik asit içeriğinin %0.082 hata (RMSEP) ve 2.80 RPD değeri ile tahmin gücünün iyi olduğu belirlenmiştir.
13. Behenik asit içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.770, RMSEC: 0.001 ve RPD: 2.09 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.719, RMSEP: 0.001 ve RPD: 2.06 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin behenik asit içeriğinin %0.001 hata (RMSEP) ve 2.06 RPD değeri ile tahmin gücünün diğer yağ asitlerine göre zayıf olduğu belirlenmiştir.
14. PUFA içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.999, RMSEC: 0.091 ve RPD: 62.4 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.998, RMSEP: 0.147 ve RPD: 25.1 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin PUFA içeriğinin %0.147 hata (RMSEP) ve 25.1 RPD değeri ile tahmin gücünün çok yüksek olduğu belirlenmiştir.
15. MUFA içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.999, RMSEC: 0.176 ve RPD: 37.9 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.997, RMSEP: 0.255 ve RPD: 18.7 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin MUFA içeriğinin %0.225 hata (RMSEP) ve 18.7 RPD değeri ile tahmin gücünün çok yüksek olduğu belirlenmiştir.

16. SFA içeriğinin belirlenmesi için kurulan KEKKR modelinin istatistiksel sonuçları;  $R_c^2$ : 0.997, RMSEC: 0.123 ve RPD: 17.4 değerindedir. Validasyon modelinin istatistiksel sonuçları ise;  $R_p^2$ : 0.998, RMSEP: 0.102 ve RPD: 21.8 değerindedir. Kalibrasyon modelinin validasyon seti ile doğrulanması; EVOO numunelerinin SFA içeriğinin %0.102 hata (RMSEP) ve 21.8 RPD değeri ile tahmin gücünün çok yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları, EVOO'nun toplam sterol içeriğinin FT-NIR spektroskopisi ile kabul edilebilir tahmini yeteneği ile nicelleştirilebileceğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, bireysel sterol formlarının tahmini için yapılan modellerin performansları tatmin edici değildir. Buna ek olarak, EVOO'da bulunan ana yağ asitlerinin tayini için heptadekanoik ve eikosenik asitler haricinde yüksek kalitede modellerin kurulabilir olduğunu göstermektedir. Yağ asitleri SFA, MUFA ve PUFA olarak doymamışlık derecelerine göre gruplandırıldığında daha iyi model performansları elde edilmiştir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin dört farklı coğrafi bölgesinde yetişen 21 çeşit ve 73 tür zeytinden elde edilen zeytinyağı örneklerinin FT-NIR spektrometrik yönteminden elde edilen verileri, kemometrik yöntemler ile birlikte değerlendirilmiştir. İncelenen örnekler tek bir hasat döneminden elde edilmiştir ve geniş bir coğrafi bölgeyi kapsamaktadır. Aynı zamanda farklı çeşit içermektedir. Daha belirleyici sonuçların alınabilmesi için aynı bölgede yetişen zeytin türleri öncelikle kendi içlerinde sınıflandırılabilir. Daha sağlıklı sonuçların elde edilebilmesi için de yapılan çalışmanın birkaç hasat dönemi içinde tekrarlanması uygun olabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] IOC, COI/T.15/NC No 3/Rev. 11, (2016). Trade Standard Applying To Olive Oils And Olive Pomace Oils, IOC, Madrid.
- [2] Bruni, U., Cortesi, N. ve Fiorino, P., (1994). "Influence of agricultural techniques, cultivar and area of origin on characteristics of virgin olive oil and on levels of some of its minor components", *Olivae*, 53: 28-41.
- [3] Failla, O., Tura, D., Bassi, D., (2002). "Genotype-environmental-year interaction on oil antioxidants in an olive district of northern Italy", *Acta Hort.*, 586: 171-174.
- [4] Ranalli, A., De Mattia, G., Patumi, M., Proietti, P., (1999). "Quality of virgin olive oil as influenced by origin area", *Grasas Aceites*, 50: 249-259.
- [5] Tura, D., Gigliotti, C., Pedò, S., Failla, O., Bassi, D. ve Serraiocco, A., (2007). "Influence of cultivar and site of cultivation on levels of lipophilic and hydrophilic antioxidants in virgin olive oils (*Olea Europea L.*) and correlations with oxidative stability", *Scientia Horticulturae*, 112: 108-119.
- [6] Tous, J. Ve Romero, A., (1994). "Cultivar And Location Effects On Olive Oil Quality In Catalonia, Spain", *Acta Horticulturae*, 356: 323-326.
- [7] Gómez-Rico, A., Fregapane, G. ve Salvador, M.D., (2008). "Effect of cultivar and ripening on minor components in Spanish olive fruits and their corresponding virgin olive oils", *Food Research International*, 41(4): 433-440.
- [8] Škevin, D., Rade, D., Štrucelj, D., Mokrovšak, Ž., Neđeral, S. ve Benčić, Đ., (2003). "The influence of variety and harvest time on the bitterness and phenolic compounds of olive oil", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 105: 536-541.
- [9] Rotondi, A., Bendini, A., Cerretani, L., Mari, M., Lercker, G. ve Toschi, T.G., (2004). "Effect of Olive Ripening Degree on the Oxidative Stability and Organoleptic Properties of Cv. Nostrana di Brisighella Extra Virgin Olive Oil", *J. Agric. Food Chem.*, 52(11): 3649-3654.
- [10] Temime, S.B., Wael, T., Bechir, B., Leila, A., Douja, D. ve Mokhtar, Z., (2006). "Changes In Olive Oil Quality Of Chétoui Variety According To Origin Of Plantation", *Journal of Food Lipids* 13: 88-99.
- [11] Pannelli, G., Servili, M., Selvaggini, R., Baldioli, M. ve Montedoro, G.F., (1994). "Effect Of Agronomic And Seasonal Factors On Olive (*Olea Europaea L.*) Production And On The Qualitative Characteristics Of The Oil", *Acta Hort.*, 356: 239-243.

- [12] Moussa, M.Y. ve Gerasopoulos, D., (1996). "Effect Of Altitude On Fruit And Oil Quality Characteristics Of "Mastoides" Olives", *J. Sci. Food Agric.*, 71: 345-350.
- [13] Kocaayan, Y., (2013). Zeytinyağının Depolanması Sırasında Işığın ve Bazı Pigmentlerin (Klorofil ve Karoten) Renk ve Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [14] Kiritsakis, A., Nanos, G.D., Polymenopoulos, Z., Thomai, T. ve Sfakiotakis, E.M., (1998). "Effect of fruit storage conditions on olive oil quality", *JAOCS*, 75(6): 721-724.
- [15] Lavelli, V., Fregapane, G. ve Salvador, M.D., (2006). "Effect of Storage on Secoiridoid and Tocopherol Contents and Antioxidant Activity of Monovarietal Extra Virgin Olive Oils", *J. Agric. Food Chem.*, 54(8): 3002-3007.
- [16] Xiang, C., Xu, Z., Liu, J., Li, T., Yang, Z. ve Ding, C., (2017). "Quality, composition, and antioxidant activity of virgin olive oil from introduced varieties at Liangshan", *LWT - Food Science and Technology*, 78: 226-234.
- [17] Jansen, M. ve John Birch, J., (2009). "Composition and stability of olive oil following partial crystallization", *Food Research International*, 42:826-831.
- [18] Sato, T., (1994). "Application of Principal-Component Analysis on Near-Infrared Spectroscopic Data of Vegetable Oils for Their Classification", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(3): 293-298.
- [19] Bewig, K.M., Clarke, A.D., Roberts, C. ve Unklesbay, N., (1994). "Discriminant Analysis of Vegetable Oils by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(2): 195-200.
- [20] Jiménez, A., Izquierdo, E., Rodríguez, F., Dueñas, J.I. ve Tortosa, C., (2000) "Determinación de grasa y humedad en aceitunas mediante medidas de reflectancia en infrarrojo cercano", *Grasas y Aceites* 51(5): 311-315.
- [21] Mailer, R.J., (2004). "Rapid Evaluation of Olive Oil Quality by NIR Reflectance Spectroscopy", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(9): 823-827.
- [22] Sinelli, N., Cerretani, L., Di Egidio, V., Bendini, A. ve Casiraghi, E., (2010). "Application of near (NIR) infrared and mid (MIR) infrared spectroscopy as a rapid tool to classify extra virgin olive oil on the basis of fruity attribute intensity", *Food Research International*, 43(1): 369-375.
- [23] Inarejos-García, A. M., Gómez-Alonso, S., Fregapane, G. ve Salvador, M.D., (2013). "Evaluation of minor components, sensory characteristics and quality of virgin olive oil by near infrared (NIR) spectroscopy", *Food Research International*, 50(1): 250-258.
- [24] Cayuela, J.A. ve García J.F., (2017). "Sorting olive oil based on alpha-tocopherol and total tocopherol content using near-infra-red spectroscopy (NIRS) analysis", *Journal of Food Engineering*, 202: 79-88.
- [25] Garrido-Varo, A., Sánchez, M.T., José De la Haba, M.J., Torres, I. ve Pérez-Marín, D., (2017). "Fast, Low-Cost and Non-Destructive Physico-Chemical Analysis of Virgin Olive Oils Using Near-Infrared Reflectance Spectroscopy", *Sensors*, 17(11): 2642.

- [26] Wang, P., Sun, J., Zhang, T. ve Liu, W., (2016). "Vibrational spectroscopic approaches for the quality evaluation and authentication of virgin olive oil", *Applied Spectroscopy Reviews*, 51(10): 763-790.
- [27] Nenadis, N. ve Tsimidou, M. Z., (2017). "Perspective of vibrational spectroscopy analytical methods in on-field/official control of olives and virgin olive oil", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(1):600148–(1-18).
- [28] Mailer, R.J., (2004). "Rapid Evaluation of Olive Oil Quality by NIR Reflectance Spectroscopy", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(9): 823-827.
- [29] Azizian, H. ve Kramer, J. K. G., (2005). "A rapid method for the quantification of fatty acids in fats and oils with emphasis on trans fatty acids using fourier transform near infrared spectroscopy (FT-NIR)", *Lipids*, 40(8): 855-867.
- [30] Dupuy, N., Galtier, O., Ollivier, D., Vanloot, P. ve Artaud, J., (2010). "Comparison between NIR, MIR, concatenated NIR and MIR analysis and hierarchical PLS model. Application to virgin olive oil analysis", *Analytica Chimica Acta*, 666: 1-2.
- [31] Erden, D., Bağlan, G. ve Tunalıoğlu, R. (2016). "Türkiye’de Değişen Tarım Politikaları ve Aydın Zeytinciliği’ndeki Farklılıkların İncelenmesi", *Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 6 (2): 33-40.
- [32] Rugini, E., Baldoni, L., Muleo, R. ve Sebastiani, L., (2016). *The Olive Tree Genome*, Springer, Cham.
- [33] Efe, R., Soykan, A., Cürebal, İ. ve Sönmez, S., (2013). *Dünyada, Türkiye’de, Edremit Körfezi Çevresinde Zeytin ve Zeytinyağı*, İkinci Baskı, Edremit Belediyesi Kültür Yayınları, Balıkesir.
- [34] Komili Unilever T.A.Ş., (2000). "Zeytinyağının Tarihsel Gelişimi", *TMMOB Gıda Mühendisleri Dergisi* (9): 18-20.
- [35] Akçiçek, E., (2015). *Zeytinyağı ve Sağlık*, Sidas Yayınları, 1.Baskı, İzmir.
- [36] Kapellakis, I.E., Tsagarakis, K.P. ve Crowther, J.C., (2008). "Olive oil history, production and by-product management", *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 7: 1-26.
- [37] Katerina Stamatelatou, K., Blika, S.P., Ntaikou, I., ve Lyberatos, G., (2011). "Novel Technologies in Food Science", *Integrated Management Methods for the Treatment and/or Valorization of Olive Mill Wastes*, 7: 65-118.
- [38] Boskou, D., (1996). *Olive Oil Chemistry and Technology*, Second Edition, AOCS Press, USA.
- [39] Korachai, M., *Living Monuments of Crete: The Oldest Olive Trees in the World*, <http://www.greece-is.com/living-monuments-of-crete-the-oldest-olive-trees-in-the-world/>, 19 Temmuz 2017.
- [40] *Zeytin Ağacı Dergisi*, Dünya’nın en uzun yaşayan ağaçları, <http://zeytinagacidergisi.com/fotograf-galeri/dunyanin-en-uzun-yasayan-agaclari-4885>, 19 Temmuz 2017.

- [41] T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü – İzmir, <http://arastirma.tarim.gov.tr/izmirae>, 08 Şubat 2017.
- [42] TÜİK, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Zeytin Üretimi, [http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=1001](http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001), 24 Temmuz 2017.
- [43] Nazilli Ticaret Borsası, Tarımsal Veriler, <http://www.nazillitb.org.tr/Portals/128/dokumanlar/TARIMSAL%20OVER%C4%B0/Tar%C4%B1msal%20overiler.pdf>, 16 Nisan 2016.
- [44] IOOC, World Olive Oil Figures, <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures>, 13 Nisan 2016.
- [45] Lavee, S., (1996). Biology and physiology of the olive, In: IOOC (ed.), World Olive Encyclopaedia, Plaza & Janés Editorial, Barcelona.
- [46] Ravetti, L., (2008). Guide to efficient olive harvesting, A.C.T. Rural Industries Research and Development Corporation, 08/157, Canberra.
- [47] Monselise, S.P., (1986). Handbook of Fruit Set and Development, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [48] Olive Oil Source, Harvest Timing, <http://www.oliveoilsource.com/page/harvest-timing>, 15 Mayıs 2016.
- [49] Kırılan, M., (2010). Türk Zeytinyağlarının Zeytin Çeşitlerine Göre Aroma Profillerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [50] Ferguson, L., (2006). Trends in olive fruit handling previous to its industrial transformation. *Grasas Aceites* 57(1):9-15.
- [51] Kalua, C.M., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., ve Robards, K. (2007). "Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: a critical review", *Food Chem.* 100: 273-286.
- [52] Özaltaş, M., 2009. Zeytin Hasat Teknikleri, Zeytin, Varol, N., Erten, L., Turanlı, T., (ed.) Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Yayın Dairesi Başkanlığı, 52, 235-248.
- [53] Kayahan, M. ve Tekin, A., 2006. Zeytinin Yağa İşlenmesi. Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitaplar Serisi: 15, Ankara.
- [54] İlyasoğlu, H. (2009). Ayvalık ve Memecik Zeytinyağlarının Coğrafi İşaretleme Amacıyla Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [55] He, Y. ve Cen, H., (2007). "Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality", *Trends in Food Science & Technology*, 18: 72-83.
- [56] Di Giovacchino, L., Sestili, S. ve Di Vincenzo, D., (2002). "Influence of olive processing on virgin olive quality", *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 587-601.
- [57] Kundakçı, A. ve Kılıç, O., (1995). Gıda Teknolojisi, Anadolu Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi Yayınları, 909, Eskişehir.



- [58] Mchugh, T., How olive oil is processed, <https://phys.org/news/2015-05-olive-oil.html>, 9 Mayıs 2017.
- [59] Ranalli, A., Ferrante, M. L., De Mattia, G. ve Costantini, N., (1999). "Analytical evaluation of virgin olive oil of first and second extraction", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 417-424.
- [60] Kaya, Ü. ve Keçeli, T., (2008). "ZEYTİNYAĞI EKSTRAKSİYONUNDA SİNOLEA YÖNTEMİNİN KULLANIMI VE AVANTAJLARI", I.Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 17-18 Mayıs 2008, Balıkesir, 15-17.
- [61] Gargouri, B., Zribi, A. ve Bouaziz, M., (2015). "Effect of containers on the quality of Chemlali olive oil during storage", *J Food Sci Technol*, 52(4): 1948-1959.
- [62] Gergin, G., Seven, Ü. ve Güçer, Ş., (2008). "ZEYTİNYAĞI KOMPOZİSYONUNDA YAĞ ASİTLERİNİN ÖNEMİ VE YAĞIN BOZUNMASINDA METALLERİN ETKİSİ", I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 17-18 Mayıs 2008, Balıkesir, 158-161.
- [63] Sciancalepore, V., De Stefano, G. ve Piacquadio, P., (2000). "Effects of the cold percolation system on the quality of virgin olive oil", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102: 680-683.
- [64] Dabbou, S., Gharbi, I., Dabbou, S., Brahmi, F., Nakbi, A. ve Hammami, M., (2011). "Impact of packaging material and storage time on olive oil quality", *African Journal of Biotechnology*, 10 (74): 16937-16947.
- [65] Kiritsakis, A.K. ve Dugan, L.R., (1984). "Effect of selected storage conditions and packaging materials on olive oil quality", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61: 1868-1870.
- [66] Mendez, A. ve Falque, E., (2007). "Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil", *Food Control*, 18(5): 521-529.
- [67] Amri, Z., Lazreg-Aref, H., Mekni, M., El-Gharbi, S., Dabbaghi, O., Mechri, B. ve Hammami, M., (2017). "Oil Characterization and Lipids Class Composition of Pomegranate Seeds", *Biomed Res. Int.*, 2017: 1-8.
- [68] Frankel, E.N., (1991). "Recent Advances in Lipid Oxidation", *J. Sci. Food Agric.* 54(4): 495-511.
- [69] Kiritsakis, A. ve Markakis, P., (1988). Olive oil: a review, *Advances in Food Research*, 31: 453-482.
- [70] Gunstone, F.D., (1996). *Fatty Acid and Lipid Chemistry*. Blackie Academic & Professional, London.
- [71] Özdoğan, D. ve Tunalıoğlu, D., (2017). "Zeytinyağında Kalite", *Zeytin Bilimi Dergisi*, 7(1): 25-31.
- [72] T.C. Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği EK 1. (30183), 17.09.2017, 12-19.
- [73] Mailer, R., (2006). "Chemistry and quality of olive oil", *Primefact*, 227: 1-4.
- [74] Wiesman, Z., (2009). *Desert Olive Oil Cultivation*, First Edition, Elsevier Inc., U.S.A.

- [75] ChemSpider, Tokoferol yapısı, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.14265.html>, 14 Temmuz 2017.
- [76] Gimeno, E., Castellote, A.I., Lamuela-Raventós, R.M., De la Torre, M.C. ve M.C. López-Sabater, M.C., (2002). "The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics,  $\alpha$ -tocopherol, and  $\beta$ -carotene) in virgin olive oil", *Food Chemistry* 78: 207-211.
- [77] Boskou, D., Psomiadou, E. ve Tsimidou, M., (2000). " $\alpha$ -Tocopherol Content of Greek Virgin Olive Oils", *J. Agric. Food Chem.*, 48: 1770-1775.
- [78] Gordon, M.H., Paiva-Martins F. ve Almeida M., (2001). "Antioxidant Activity of Hydroxytyrosol Acetate Compared with That of Other Olive Oil Polyphenols", *J. Agric. Food Chem.*, 49: 2480-2485.
- [79] Amiot, M.J., Fleuriet, A. ve Macheix, J.J., (1989). "Accumulation of oleuropein derivatives during olive maturation", *Phytochem.*, 28: 67-69.
- [80] Esti, M., Cinquanta L. ve La Notte, E., (1998). "Phenolic compounds in different olive varieties", *J. Agric. Food Chem.*, 46: 32-35.
- [81] Ryan, D., Robards, K. ve Lavee, S., (1999). "Changes in phenolic content of olive during maturation", *Int. J. Food Sci. Technol.*, 34: 265-274.
- [82] Sanchez, J.C., Alsina, M.A., Herrlein, M.K ve Mestres, C., (2007). "Interaction between antibacterial compound, oleuropein, and model membranes", *Colloid Polym.*, 285: 1351-1360.
- [83] Soler-Rivas, C., Espin, J.C. ve Wichers, H.J., (2000). "Oleuropein and related compounds", *J. Sci. Food Agric.* 80: 1013-1023.
- [84] Gikas, E., F.N. Bazoti F.N. ve Tzarbopoulos, A., (2007). "Conformation of Oleuropein, the major bioactive compound of *Olea europea*", *J. Mol. Struct.: Theochem.*, 821: 125-132.
- [85] Omar, S.H., (2010). "Oleuropein in Olive and its Pharmacological Effects", *Sci Pharm.*, 78: 133-154.
- [86] Yıldız, G. ve Uylaşer, V., (2011). "Doğal Bir Antimikrobiyel: Oleuropein", *U.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25(1): 131-142.
- [87] Gordon, M.H., (2003). *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Second Edition, Academic Press.
- [88] Rezaei-Sadabady, R., Zarghami, N., Barzegar, A., Eidi, A., Akbarzadeh, A. ve Rezaei-Tavirani, M., (2013). "Studies of the Relationship between Structure and Antioxidant Activity in Interesting Systems, Including Tyrosol, Hydroxytyrosol Derivatives Indicated by Quantum Chemical Calculations", *Soft*, 2: 13-18.
- [89] Kris-Etherton, P.M., Hecker, K.D., Bonanome, A., Coval S.M., Binkoski, A.E., Hilpert, K.F., Griel, A.E. ve Etherton, T.D., (2002). "Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer", *The American Journal of Medicine*, 113 (9B): 71-88.

- [90] Wikimedia, Trimethyl steroid nomenclature, [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Trimethyl\\_steroid-nomenclature.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Trimethyl_steroid-nomenclature.svg), 26 Ağustos 2017.
- [91] Bucci, R., Magriä, A.D., Magriä, A.L., Marini, D. ve Marini, F., (2002). "Chemical Authentication of Extra Virgin Olive Oil Varieties by Supervised Chemometric Procedures", *J. Agric. Food Chem.*, 50: 413-418.
- [92] Aparicio, R. ve Aparicio-Ruiz, R., (2000). "Review: Authentication of vegetable oils by chromatographic techniques", *Journal of Chromatography A*, 881: 93-104.
- [93] Mariani, C., Bellan, G., Lestini, E. ve Aparicio, R., (2006). "The detection of the presence of hazelnut oil in olive oil by free and esterified sterols", *European Food Research and Technology*, 223(5): 655-661.
- [94] Al-Ismaïl, K.M., Alsaed, A.K., Ahmad, R. ve Al-Dabbas., (2010). "Detection of olive oil adulteration with some plant oils by GLC analysis of sterols using polar column", *Food Chemistry* 121: 1255-1259.
- [95] Ranalli, A., De Mattia, G. ve Ferrante, M.L., (1997). "Evaluating a new olive oil processing method", *International Journal of Food Science and Technology*, 32: 289-297.
- [96] Koutsaftakis, A., Kotsifaki, F. ve Stefanoudaki, E., (1999). "Effect of extraction system, stage of ripeness and kneading temperature on the sterol composition of virgin olive oils", *Journal of American Oil Chemist's Society* 76 (12): 1477-1481.
- [97] Ray, D.L., (2014). An investigation of genetic factors impacting sterol profiles in Australian olive oils, Yüksek Lisans Tezi, Victoria Üniversitesi Mühendislik ve Bilim Koleji, Melbourne.
- [98] Grob, K., Lanfranchi, M. ve Mariani, C., (1990). "Evaluation of Olive Oils Through the Fatty Alcohols, the Sterols and Their Esters by Coupled LC-GC", *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67: 626-634.
- [99] Gutfinger, T. ve Letan, A., (1974). "Studies of unsaponifiables in several vegetable oils", *Lipids*, 9: 658-663.
- [100] Owen RW, Mier W, Giacosa A, Hull WE, Spiegelholder B, Bartsch H. 2000. Phenolic compounds and skualen in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and skualen. *Food Chem. Toxicol*, 38:647-59.
- [101] Lanzon A, Albi T, Cert A, Gracian J. 1994. The hydrocarbon fraction of virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc*, 71: 285–291.
- [102] S. Laroussi-Mezghani, S., Vanloot, P., Molinet, J., Dupuy, N., Hammami, M., Grati-Kamoun, N. ve Artaud, J., (2015). "Authentication of Tunisian virgin olive oils by chemometric analysis of fatty acid compositions and NIR spectra. Comparison with Maghrebian and French virgin olive oils", *Food Chemistry*, 173: 122-132.

- [103] ChemSpider, Squalene, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.553635.html?rid=6f0488c7-da1f-4ec0-9086-224aeda4b751>, 13 Eylül 2017.
- [104] Reddy, L.H. ve Couvreur, P., (2009). "Squalene: A natural triterpene for use in disease management and therapy", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 61:1412–1426.
- [105] T.C. Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği. (28157 mükerrer), 29.12.2011.
- [106] Roca M., Gandul-Rojas B., Guerrero L.G. ve Minguez-Mosquera M.I., (2003). "Pigments parameters determining Spanish virgin olive oil authenticity: stability during storage", *Journal American Oil Chemists's Society*, 80:1237-1240.
- [107] Psomiadou E. ve Tsimidou M., (1998). "Simultaneous HPLC determination of tocopherols, carotenoids and chlorophylls for monitoring their effect on virgin olive oil oxidation", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46:5132-5138.
- [108] ChemSpider,  $\beta$ -karoten yapısı, <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4444129.html?rid=5b33d986-3770-4a58-8bcf-4d5fd54236b1>, 23 Mart 2017.
- [109] Oliveri P., Casale M., Casolino M.C., Baldo M.A., Nizzi F. ve Forina G.F., (2011). "Comparison between classical and innovative class-modelling techniques for the characterisation of a PDO olive oil", *Anal Bioanal Chem.*, 399:2105–2113.
- [110] Giuffrida D., Salvo F., Salvo A., Cossignani L. ve Dugo G., (2011). "Pigments profile in monovarietal virgin olive oils from various Italian olive varieties", *Food Chemistry*, 124:1119-1123.
- [111] Zandomenighi M., Carbonaro L. ve Caffarata C., (2005). "Fluorescence of vegetable oils: olive oils", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53:759-766.
- [112] Ayuso J., Haro M.R. ve Escolar D., (2004). "Simulation of the visible spectra for edible virgin olive oils: potential uses", *Applied Spectroscopy*, 58:474-480.
- [113] ChemSpider, Lutein yapısı, [http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4444655.html?rid=810424ae-ed3f-43ac-855d-777946acdecf&page\\_num=0](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4444655.html?rid=810424ae-ed3f-43ac-855d-777946acdecf&page_num=0), 21 Mart 2017.
- [114] Roca M. ve Minguez-Mosquera M.I., (2001). "Change in the natural ratio between chlorophylls and carotenoids in olive fruit during processing for virgin olive oil", *Journal of the American Oil Chemists Society*, 78(2): 133-138.
- [115] Toker, C., (2009). "Zeytinyağında Uçucu Aroma Bileşenlerinin Oluşumu", *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 12(2): 16-21.
- [116] Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S. ve Montedoro, G.F., (2004). "Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality", *Journal of Chromatography A*, 1054: 17-31.

- [117] Shaker, M.A. ve Azza, A.A., (2013). "Relationship between volatile compounds of olive oil and sensory attributes", International Food Research Journal, 20(1): 197-204.
- [118] Aparicio, R. ve Morales, M.T., (1998). "Characterization of Olive Ripeness by Green Aroma Compounds of Virgin Olive Oil", J. Agric. Food Chem., 46, 1116-1122.
- [119] Woodward, L.A., (1972). Introduction to the Theory and Molecular Vibration Spectroscopy, Oxford University Pres, New York.
- [120] Climate Science Investigations, Electromagnetic Radiation, <http://www.ces.fau.edu/nasa/module-2/radiation-sun.php>, 11 Haziran 2017.
- [121] Michigan State University, Infrared Spectroscopy, <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/infrared/infrared.htm>, 15 Ekim 2017.
- [122] Iwamoto, T., (1981). "Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates", J. Mol. Struc., 75: 51-65.
- [123] Beşergil, B., (2015). FTIR Absorpsiyon Spektroskopisi, [http://www.bayar.edu.tr/besergil/e\\_makaleleri](http://www.bayar.edu.tr/besergil/e_makaleleri), 18 Kasım 2017.
- [124] Infrared Spektroskopisi, IR çalışma şeması, <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/ir/instrumentation.php>, 25 Kasım 2017.
- [125] Thermo Electron Corporation, Theory and Utility of FT-NIR Spectroscopy, <http://www.cpatc.embrapa.br/eventos/seminariodequimica/8%BA%20Mini%20curso%20Infravermelho%20por%20Transformada%20de%20Fourier/nirclaris.pdf>, 25 Kasım 2017.
- [126] Dinç, E., (2007). "Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri", Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 27(1): 61-92.
- [127] Ünlükaptan, Y., (2008). Çok Değişkenli İstatistiksel Yöntemlerin Peyzaj Ekolojisi Araştırmalarında Kullanımı, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [128] Karl, P., (1901). "On lines and planes of closest fit to systems of points in space", Philosophical Magazine, 2(11): 559-572.
- [129] Hotelling, H., (1933). "Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components", Journal of Educational Psychology, 24: 417-441/498-520.
- [130] Jolliffe, I.T., (2002). Principle Component Analysis, Second Edition, Springer-Verlag New York, New York.
- [131] Vupa, A. ve Gürünlü Alma, Ö., (2008). "Doğrusal Regresyon Çözümlemesinde Çoklu Bağlantı Probleminin Sapan Değer İçeren Küçük Örneklemlerde İncelenmesi", Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi, 31: 97-107.

- [132] Richardson, M., (2009), Principal Component Analysis, <http://people.maths.ox.ac.uk/richardsonm/SignalProcPCA.pdf>, 7 Temmuz 2016.
- [133] Yıldız, K., Çamurcu, Y. ve Doğan, B., (2010). “Veri Madenciliğinde Temel Bileşenler Analizi ve Negatif Matris Çarpınlarına Ayırma Tekniklerinin Karşılaştırmalı Analizi”, XII. Akademik Bilişim Konferansı Bildirileri, 10-12 Şubat 2010, Muğla, 207-213.
- [134] Çelik, D., (2013). Development Of Chromatographic And Molecular Spectroscopic Multivariate Chemometric Models For The Geographical Classification Of Olive Oils, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [135] Yemişçiöğlü, F. ve Özdikicierler, O., (2016), Gıda Sektöründe Coğrafi İşaretleme Süreci ve Temel Bileşen Analizi (PCA) Yaklaşımı, <http://docplayer.biz.tr/57085661-Gida-sektorunde-cografi-isaretleme-sureci-ve-temel-bilesen-analizi-pca-yaklasimi.html>, 16 Kasım 2017.
- [136] Williams, J. ve Abdi, H., (2010). “Principal component analysis”, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2: 433-459.
- [137] Penn State Science-Eberly College of Science, Principle Component Analysis (PCA) Procedure, <https://onlinecourses.science.psu.edu/stat505/node/51>, 18 Kasım 2017.
- [138] Martens, H. ve Jensen, S.A. (1983). “Partial least squares regression: A new two-stage NIR calibration method”, In: Progress in Cereal Chemistry and Technology, Elsevier, Amsterdam.
- [139] Norgaard, L., Saudland, A., Wagner, J., Nielsen, J.P., Munck, L. ve Engelsen S.B., (2000). “Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from Near-Infrared Spectroscopy”, Society for Applied Spectroscopy, 54(3): 413-419.
- [140] Kemsley, E.K., (1998). Discriminant Analysis and Class Modeling of Spectroscopic Data, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- [141] Bulut, E. ve Gürünlü-Alma, Ö., (2011). “Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu Yardımıyla Optimum Bileşen Sayısını Seçmede Model Seçme Kriterlerini Performans Karşılaştırması”, İstanbul Üniversitesi İktisat Fakültesi Ekonometri ve İstatistik Dergisi, 15: 38-52.
- [142] Özkan, E., (2011). FT-IR Spektroskopisi Kullanarak Tahribatsız Tereyağı Kalitesi Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [143] Casale, M., Casolino, C., Oliveri, P. ve Forina, M., (2010). “The potential of coupling information using three analytical techniques for identifying the geographical origin of Liguria extra virgin olive oil”, Food Chemistry, 118: 163-170.
- [144] Woodcock, T., Downey, G. ve O’donnell, C.P., (2008). “Confirmation of Declared Provenance of European Extra Virgin Olive Oil Samples by NIR Spectroscopy”, J. Agric. Food Chem., 56: 11520-11525.

- [145] Casale, M., Oliveri, P., Casolino, C., Sinelli, N., Zunin, P., Armanino, C., Forina, M. ve Lanterina, S., (2012). "Characterisation of PDO olive oil Chianti Classico by non-selective (UV-visible, NIR and MIR spectroscopy) and selective (fatty acid composition) analytical techniques", *Analytica Chimica Acta*, 712: 56-63.
- [146] Jovic, O., Smolic, T., Jurišić, Z., Meic, Z. ve Hrenar, T., (2013). "Chemometric Analysis of Croatian Extra Virgin Olive Oils from Central Dalmatia Region", *Croat. Chem. Acta*, 86 (3): 335-344.
- [147] Taş, T., (2008). *Katışıklı Zeytinyağlarında Katıştırılan Yağ Cinsi Ve Oranının Ftir Spektroskopisi Ve Kemometrik Yöntemlerle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.*
- [148] Cichelli, A. ve Pertesana, G.P., (2004). "High-performance liquid chromatographic analysis of chlorophylls, pheophytins and carotenoids in virgin olive oils: chemometric approach to variety classification", *Journal of Chromatography A*, 1046: 141-146.
- [149] Gürdeniz, G., Özen, B ve 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.
- [150] Rohman, A., Che Man, Y.B. ve Yusof, F.M., (2014). "The Use of FTIR Spectroscopy and Chemometrics for Rapid Authentication of Extra Virgin Olive Oil", *J Am Oil Chem Soc*, 91: 207-213.
- [151] Fernández-Espinosa, A.J., (2016). "Combining PLS regression with portable NIR spectroscopy to on-line monitor quality parameters in intact olives for determining optimal harvesting time", *Talanta*, 148: 216-228.
- [152] Cayuela, J.A. ve García J.F., (2017). "Nondestructive measurement of squalene in olive oil by near infrared spectroscopy", *LWT - Food Science and Technology*, 88: 103-108.
- [153] ISO 12966-2:2011, (2011). *Animal and vegetable fats and oils - Gas chromatography of fatty acid methyl esters - Part 2: Preparation of methyl esters of fatty acids*, ISO, Geneva.
- [154] ISO 12228:1999, (1999). *Animal and vegetable fats and oils - Determination of individual and total sterols contents - Gas chromatographic method*, ISO, Geneva.
- [155] Ozen, B. ve Uncu, O., (2015). "Prediction of various chemical parameters of olive oils with Fourier transform infrared spectroscopy", *LWT - Food Science and Technology*, 63: 978-984.
- [156] Camacho-Tamayo, J.H., Rubiano, Y. ve Hurtado, M., (2014). "Near-infrared (NIR) diffuse reflectance spectroscopy for the prediction of carbon and nitrogen in an Oxisol", *Agronomía Colombiana* 32(1): 86-94.
- [157] Beebe, K.R., Pell. R.J. ve Seasholtz M.B., (1998). *Chemometrics: a practical guide*. Wiley-Interscience: John Wiley & Sons, Inc., New York.

- [158] Christy, A.A., Kasemsumran, S., Du, Y., Ozaki, Y., (2004). "The Detection and Quantification of Adulteration in Olive Oil by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics", *Anal. Sci.*, 20: 935-940.
- [159] Casale, M., Zunin, P., Cosulich, M.E., Pistarino, E., Perego, P. ve Lanteri, S., (2010). "Characterisation of table olive cultivar by NIR spectroscopy", *Food Chemistry* 122: 1261-1265.
- [160] Romera-Fernández, M., Berrueta, L.A., Garmón-Lobato, S., Gallo, B., Vicente, F. ve Moreda, J.M., (2012). "Feasibility study of FT-MIR spectroscopy and PLS-R for the fast determination of anthocyanins in wine", *Talanta*, 88: 303-310.
- [161] Dağ, Ç., Demirtaş, İ., Özdemir, Bekiroğlu, S. ve Ertaş, E., (2015). "Biochemical Characterization of Turkish Extra Virgin Olive Oils from Six Different Olive Varieties of Identical Growing Conditions", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92: 1349-1356.
- [162] Gutiérrez, F., Jiménez, B., Ruíz, A. ve Albi, M.A., (1999). "Effect of Olive Ripeness on the Oxidative Stability of Virgin Olive Oil Extracted from the Varieties Picual and Hojiblanca and on the Different Components Involved", *J. Agric. Food Chem.*, 47: 121-127.
- [163] Yorulmaz, H.O. ve Konuşkan D.B., (2017). "Antioxidant activity, sterol and fatty acid compositions of Turkish olive oils as an indicator of variety and ripening degree", *J. Food Sci. Technol.*, 54(12): 4067-4077.
- [164] Stefanoudaki, E., Chartzoulakis, K., Koutsaftakis, A. ve Kotsifaki, F., (2011). "Effect of drought stress on qualitative characteristics of olive oil of cv Koroneiki", *Grasas y Aceites* 79: 202-206.
- [165] Aparicio, R., Ferreira, L. ve Alonso, V., (1994). "Effect of climate on the chemical composition of virgin olive oil", *Anal. Chim. Acta.*, 292: 235-241.
- [166] Cercaci, L., Passalacqua, G., Poerio, A., Rodriguez-Estrada, M.T. ve Lercker, G., (2007). "Composition of total sterols (4-desmethyl-sterols) in extra virgin olive oils obtained with different extraction technologies and their influence on the oil oxidative stability", *Food Chemistry*, 102: 66-76.
- [167] Lerma-García, M.J., Simó-Alfonso, E.F., Méndez, A., Lliberia, J.L. ve Herrero-Martínez, J.M., (2011). "Classification of extra virgin olive oils according to their genetic variety using linear discriminant analysis of sterol profiles established by ultra-performance liquid chromatography with mass spectrometry detection", *Food Research International*, 44: 103-108.
- [168] Oueslati, I., Manai, H., Haddada, F.M., Daoud, D., Sánchez, J., Osorio, E. ve M. Zarrouk, M., (2009). "Sterol, Triterpenic Dialcohol, and Triacylglycerol Compounds of Extra Virgin Olive Oils from Some Tunisian Varieties Grown in the Region of Tataouine", *Food Sci. Tech. Int.*, 15(1): 5-13.
- [169] Kyçyk, O., Aguilera, M.P., Gaforio, J.J., Jiménez, A. ve Beltrán, G., (2016). "Sterol composition of virgin olive oil of forty-three olive cultivars from the World Collection Olive Germplasm Bank of Cordoba", *J. Sci. Food Agric.*, 96(12): 4143-4150.



- [170] Rivera del Álamo, R.M., Fregapane, G., Aranda, F., Gómez-Alonso, S. ve Salvador, M.D., (2004). "Sterol and alcohol composition of Cornicabra virgin olive oil: the campesterol content exceeds the upper limit of 4% established by EU regulations", *Food Chemistry*, 84: 533-537.
- [171] Cozzolino, D., Murray, I., Chree, A. ve Scaife, J.R., (2005). "Multivariate determination of free fatty acids and moisture in fish oils by partial least squares regression and near-infrared spectroscopy", *LWT - Food Sci. Technol.*, 38: 821-828.
- [172] Nicolaï, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K.I. ve Lammertyn, J., (2007). "Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review", *Postharvest Biol. Technol.*, 46: 99-118.
- [173] Alberghina, G., Caruso, L., Fisichella S. ve Musumarra, G., (1991). "Geographical Classification of Sicilian Olive Oils in Terms of Sterols and Fatty Acids Content", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 56: 445-455.
- [174] Maggio, R.M., Kaufman, T.S., Del Carlo, M., Cerretani, L., Bendini, A., Cichelli, A. ve Compagnone, D., (2009). "Monitoring of fatty acid composition in virgin olive oil by Fourier transformed infrared spectroscopy coupled with partial least squares", *Food Chemistry* 114: 1549-1554.

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Gizem ÖZİNANÇ  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 10.03.1993 - Gölcük  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : gizemj@hotmail.it

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Erasmus	Kimya	Lizbon Üniversitesi	2015 (6 ay)
Lise		Gölcük İhsaniye Anadolu Lisesi	2011

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016-	Houghton Kimya Sanayi A.Ş.	Kimyager
12.2015/06.2015	Tübitak MAM/Gıda Enstitüsü	Bursiyer
10.2015/12.2015	Türk Henkel Kimya Sanayi A.Ş.	Ar-Ge Lab. Analisti

## YAYINLARI

### Makale

1. Özdemir, İ.S., Dağ, Ç., Özinaç, G., Suçsoran, Ö., Ertaş, E. ve Bekiroğlu, S., (2018). "Quantification of sterols and fatty acids of extra virgin olive oils by FT-NIR spectroscopy and multivariate statistical analyses", LWT-Food Science and Technology 91: 125-132.

### Bildiri

1. Özinaç, G., Dağ, Ç., Bekiroğlu, S., Özdemir, İ.S. ve San, N., (2017). "Türkiye'nin Farklı Coğrafi Bölgelerine Ait Sızma Zeytinyağı Örneklerinin Yağ Asidi Bileşenleri İle Yakın Kızılötesi Spektrumları Arasındaki İlişkiler", 10. Gıda Mühendisliği Kongresi, 9-11 Kasım 2017, Antalya, 37-38.
2. Büyükpınar, Ç., Kaya, D., Özinaç, G. ve San, N., (2015). "Adsorption and Desorption Characteristics, Isotherm and Kinetics Parameters of XAD-16 Resin for Removing Malachite Green Oxalate", All in One Conferences, 24-28 Mart 2015, Dubai.

### Proje

1. 213O043, Türkiye Menşeli Sızma Zeytinyağları İçin Referans Nmr Yöntemleriyle Otantisite Ve Orijin Belirleme Metotlarının Geliştirilmesi, Uluslararası, Burslu, Sonuçlandı, Tübitak MAM- Gıda Enstitüsü T2508.
2. Sudaki Organik Boyar Maddelerin Polimerik Reçineler Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi", 2014-01-02-DOP05, Araştırmacı, Sonuçlandı, YTÜ-BAPK Proje No:2014-01-02DOP05, 2016.