KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUT (MERSİN) YÖRESİ ZEYTİNYAĞLARININ SINIFLANDIRILMASI VE SAHTECİLİĞİN/TAĞŞİŞİN TESPİTİ İÇİN KEMOMETRİK VERİ ANALİZ YAKLAŞIMINA DAYALI BASİT VE HIZLI SENKRON FLORESANS SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS

İsmail VARLI

Kimya Anabilim Dalı
Kimya Programı

HAZİRAN 2022

KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUT (MERSİN) YÖRESİ ZEYTİNYAĞLARININ SINIFLANDIRILMASI VE SAHTECİLİĞİN/TAĞŞİŞİN TESPİTİ İÇİN KEMOMETRİK VERİ ANALİZ YAKLAŞIMINA DAYALI BASİT VE HIZLI SENKRON FLORESANS SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İsmail VARLI
(190821103)

Kimya Anabilim Dalı
Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN

HAZİRAN 2022

TEZ ONAYI

İsmail VARLI tarafından hazırlanan hazırlanan **"Mut (Mersin) Yöresi Zeytinyağlarının Sınıflandırılması ve Sahteciliğin/Tağşişin Tespiti için Kemometrik Veri Analiz Yaklaşımına Dayalı Basit ve Hızlı Senkron Floresans Spektroskopi Yöntemlerinin Geliştirilmesi"** adlı tez çalışması tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN

Jüri Üyeleri İmza:

Prof. Dr. Fevzi KILIÇEL

Doç. Dr. Ahmed Nuri KURŞUNLU

Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN

Tez Savunma Tarihi: 30/06/2022

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Ahmet KAYABAŞI
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

İsmail VARLI

ÖNSÖZ

Sunulan bu tez çalışması, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN danışmanlığında tamamlanarak, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans çalışmam boyunca her türlü yapıcı ve öğretici bilgi ve önerilerileriyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN'a,

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fakültesi Kimya Bölümünün sahip olduğu olanaklardan faydalanmamı sağlayan, bilgi ve tecrübelerini eksik etmeyen kimya bölümündeki değerli hocalarıma ve sevgili arkadaşlarıma,

Hayatımın her aşamasında benim yanımda olan, bana yol gösteren, değerli aileme ve çalışmalarım boyunca beni sürekli motive eden sevgili eşim Özlem VARLI' ya sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Sunulan tez çalışması, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğünün 23–YL–20 nolu tez projesi ile desteklenmiştir.

Haziran 2022 **İsmail VARLI**

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **Vİİ**
KISALTMALAR ..... **Xİ**
SEMBOLLER ..... **Xİİİ**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **XV**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **XVİİ**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**
2.1 Zeytinyağı ve Özellikleri **3**
2.1.1 Zeytinyağı tarihçesi ve mevcut biyoaktif bileşenleri 5
2.1.2 Zeytinyağı üretim teknikleri ve potansiyeli 7
2.1.3 Zeytinyağı kullanım alanları ve sağlık üzerine etkileri 9
2.2 Zeyinyağında Tağşiş (Sahtecilik) ve Tağşiş Belirleme Yöntemleri **11**
2.2.1 Zeyinyağında tağşiş 11
2.2.2 Zeyinyağında tağşişin belirlenmesi için uygulanan moleküler spektroskopi yöntemleri 11
2.2.2.1 Floresans (FL) spektroskopi yöntemleri 12
2.2.2.2 Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopi yöntemleri 18
2.2.2.3 Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopi yöntemleri 20
2.2.3 Zeytinyağında tağşiş tespiti için uygulanan kromatografi yöntemleri 21
2.3 Kemometrik Veri Analiz Yöntemleri **23**
2.3.1 Gözetimsiz örüntü tanıma/sınıflandırma yöntemleri 23
2.3.1.1 Temel bileşen analizi (PCA) 23
2.3.1.2 Hiyerarşik kümeleme analizi (HCA) 25
2.3.2 Gözetimli örüntü tanıma/sınıflandırma yöntemleri 26
2.3.2.1 Lineer discriminant analizi (LDA) 26
2.3.2.2 Sınıf analojilerinin yumuşak bağımsız modellenmesi analizi (SIMCA) 27
2.3.3 Kemometrik regrasyon yöntemleri 27
2.3.3.1 Kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi 27
3. MATERYAL VE METOT **29**
3.1 Kimyasal Maddeler ve Cihazlar **29**
3.2 Saf Sızma Zeytinyağı ve Karışım Numunelerinin Hazırlanması **30**
3.3 Saf Sızma Zeytinyağı ve Karışım Numuneleri İçin Gerçekleştirilen Analizler **34**
3.3.1 Senkron floresans (SyF) spektroskopi analizleri 34
3.4 Kemometrik Veri Analizleri **35**

3.4.1 Kemometrik sınıflandırma analizleri: PCA, HCA, LDA ve SIMCA modelleri 35
3.4.2 Kemometrik kalibrasyon analizleri: PLS–R modeli 36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
4.1 Saf Sızma Zeytinyağları ve Yenilebilir Bitkisel Yağ Numunelerinin Senkron Floresans (SyF) Spektroskopi Analizlerine Ait Sonuçlar 37
4.2 Saf Sızma Zeytinyağı Numunelerinin Kemometrik Sınıflandırma Analizlerine Ait Sonuçlar 43
4.2.1 Kemometrik veri ön işlemlerine ait sonuçlar 43
4.2.2 Temel bileşen analizlerine (principle component analysis, PCA) ait sonuçlar 46
4.2.3 Sınıf analojilerinin yumuşak bağımsız modelleme analizlerine (soft independent modeling of class analogies, SIMCA) ait sonuçlar 82
4.2.4 Hiyerarşik küme analizlerine (hierarchical cluster analysis, HCA) ait sonuçlar 124
4.2.5 Doğrusal diskriminant analizlerine (linear discriminant analysis, LDA) ait sonuçlar 132
4.3 Karışım Yağ Numunelerinin Kemometrik Kalibrasyon Analizlerine Ait Sonuçlar 136
4.3.1 Sızma zeytinyağı–pirina yağı karışım numunelerinin kemometrik kalibrasyon (kısmi en küçük kareler–regresyon analizi (partial least squares–regression analysis, PLS–R) analizlerine ait sonuçlar 136
4.3.2 Sızma zeytinyağı–rafine zeytinyağı karışım numunelerinin kemometrik kalibrasyon (kısmi en küçük kareler–regresyon analizi (partial least squares–regression analysis, PLS–R) analizlerine ait sonuçlar 143
5. SONUÇ 149
KAYNAKLAR 151
EKLER 163
ÖZGEÇMİŞ 169

KISALTMALAR

CSO	Pamuk yağı
FL	Fluoresans
FTIR	Fourier transform infrared
GC	Gaz kromatografisi
GC/ FID	Gaz kromatografisi alev iyonlaşma
GC/MS	Gaz kromatografisi kütle spektroskopisi
HNO	Fındık yağı
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IR	İnfrared
LOD	Tespit Limiti
LOQ	Tayin limiti
MS	Kütle spektroskopisi
MUFA	Tekli doymamış yağ asidi
NIR	Yakın infrared spektroskopisi
NMR	Nükleer magnetik rezonans
OO	Zeytinyağı
PO	Pirina yağı
PUFA	Çoklu doymamış yağ asidi
RID	Kırma indisi dedektörü
ROO	Rafine zeytinyağı
RSD	Bağıl standart sapma
SBO	Soya yağı
SFA	Doymuş yağ asidi
SFO	Ayçiçek yağı
SyF	Senkron floresans
UV	Ultraviyole
VOO	Sızma zeytinyağı

SEMBOLLER

% v/v	Hacimce yüzde
%	Yüzde
M	Molarite
N	Normalite
T–	Tokoferol
TT–	Tokotrienol
α–	Alfa
β–	Beta
γ–	Gama
δ–	Sigma

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1: Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler, standart madde ve çözücüler..... **29**
Çizelge 3. 2: Kullanılan analiz sistemleri ve marka/modelleri. **29**
Çizelge 3. 3: Mut (Mersin) bölgesi zeytinlerden soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağı numunelerine dair bilgiler. **30**
Çizelge 3. 4: Sızma zeytinyağı tağşiş analizleri için hazırlanan yağ karışımları ve diğer saf yağları. 33
Çizelge 4. 1: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numuneleri ve pirina yağı / rafine zeytinyağı numuneleri oluşturulan karışımların tüm spektral bölge (200–800 nm) $\Delta\lambda$=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon ve validasyon sonuçları. **138**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: Ekstra sızma zeytinyağı. **3**
Şekil 2. 2: Sızma zeytinyağı üretiminde kullanılan taş değirmen ve antik çağ görseli. **5**
Şekil 2. 2: Sızma zeytinyağı üretimine dair temsili görsel. **8**
Şekil 3. 1: **(a)** Floresans spektrometre cihazı ve **(b)** analizlerde kullanılan mikroplate reader numune küveti. 34
Şekil 4. 1: 200–800 nm spektrum bölgesinde yağ numunelerine ait farklı dalga boyu aralıklarında elde edilen SyF spektrumları, 2D ve 3D floresans görselleri. **38**
Şekil 4. 2: Farklı türdeki saf yağ numunelerine ait 200–800 nm ve Δλ=10 nm dalga boyu aralığında floresans spekrumlarına uygulanan veri ön işlemleri **(a)** transpoze **(b)** 1st türev Savitzky–Golay ve **(c)** standart normal variate (SNV) işlemi. **45**
Şekil 4. 3: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **47**
Şekil 4. 4: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **50**
Şekil 4. 5: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **54**
Şekil 4. 6: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **60**
Şekil 4. 7: Diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve Δλ=10 nm dalga boyu aralığı kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **66**
Şekil 4. 8: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 200–365 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **69**
Şekil 4. 9: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 365–420 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **70**

Şekil 4. 10: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 420–460 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **71**
Şekil 4. 11: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 460–490 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **72**
Şekil 4. 12: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 490–600 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **73**
Şekil 4. 13: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 600–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **74**
Şekil 4. 14: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 200–365 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **76**
Şekil 4. 15: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 365–420 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **77**
Şekil 4. 16: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 420–460 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **78**
Şekil 4. 17: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 460–490 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **79**
Şekil 4. 18: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 490–600 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **80**
Şekil 4. 19: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 600–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri. **81**
Şekil 4. 20: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **83**
Şekil 4. 21: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **85**
Şekil 4. 22: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm

spektral bölge ve Δλ=20 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **88**
Şekil 4. 23: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=20 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **90**
Şekil 4. 24: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=30 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **92**
Şekil 4. 25: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=30 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **94**
Şekil 4. 26: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=40 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **96**
Şekil 4. 27: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=40 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **98**
Şekil 4. 28: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=50 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **100**
Şekil 4. 29: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=50 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **102**
Şekil 4. 30: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=60 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **104**
Şekil 4. 31: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=60 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **106**
Şekil 4. 32: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=70 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **108**
Şekil 4. 33: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=70 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **110**
Şekil 4. 34: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=80 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **112**

Şekil 4. 35: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=80 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **114**
Şekil 4. 36: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=90 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **116**
Şekil 4. 37: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=90 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **118**
Şekil 4. 38: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=100 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **120**
Şekil 4. 39: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=100 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri. **122**
Şekil 4. 40: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri. **125**
Şekil 4. 41: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri. **126**
Şekil 4. 42: Ticari sızma zeytinyağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri..... **127**
Şekil 4. 43: Ticari fındık yağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri..... **128**
Şekil 4. 44: Ticari ayçiçek yağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri..... **129**
Şekil 4. 45: Ticari soya yağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri..... **130**
Şekil 4. 46: Ticari pamuk yağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri..... **131**
Şekil 4. 47: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan LDA analizine ait lineer model ayrım grafiği..... **134**
Şekil 4. 48: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800

nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan LDA analizine ait lineer model ayrım grafiği. **135**

Şekil 4. 49: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–1) katıştırılan pirina yağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri..... **139**

Şekil 4. 50: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–2) katıştırılan pirina yağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri..... **140**

Şekil 4. 51: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–3) katıştırılan pirina yağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri..... **141**

Şekil 4. 52: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–4) katıştırılan pirina yağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri..... **142**

Şekil 4. 53: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–1) katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri. **144**

Şekil 4. 54: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–2) katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri. **145**

Şekil 4. 55: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–3) katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri. **146**

Şekil 4. 56: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–4) katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri. **147**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MUT (MERSİN) YÖRESİ ZEYTİNYAĞLARININ SINIFLANDIRILMASI VE SAHTECİLİĞİN/TAĞŞİŞİN TESPİTİ İÇİN KEMOMETRİK VERİ ANALİZ YAKLAŞIMINA DAYALI BASİT VE HIZLI SENKRON FLORESANS SPEKTROSKOPİ YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

İsmail VARLI

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatma Nur ARSLAN

Haziran 2022, 169 sayfa

Sunulan tez çalışması ile; Mut (Mersin) ilçe sınırları içinde yaygın olarak "ayvalık" ve "gemlik" türü zeytin ağaçlarından iki farklı dönemde (2019 ve 2020 Ekim) hasat edilen zeytinlerden, soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağlarının (VOO) sınıflandırılması ve bu yağlarda muhtemel sahteciliğin/tağşişin tür ve miktarını belirlemeye yönelik kemometrik veri analiz yaklaşımına dayalı senkron floresans (SyF) spektroskopi yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmaların ilk aşamasında; yerel üreticilerden temin edilen saf sızma zeytinyağları, ticari temin edilen yağ numuneleri ve laboratuarda hazırlanan yağ karışımları [*soğuk sıkım zeytinyağı–prina yağı ve soğuk sıkım zeytinyağı–rafine zeytinyağı*] için SyF spektroskopi analizleri gerçekleştirilmiştir. Sızma zeytinyağına katıştırılan farklı türdeki yağın cinsini belirlemek üzere; PCA, HCA, LDA ve SIMCA sınıflandırma modellemeleri, katıştırılan yağın miktarını belirlemek üzere ise; PLS–R kalibrasyon modelleri geliştirilmiştir. 95% güven aralığında geliştirilen kalitatif/sınıflandırma modellemelerinin tümünde, yöreye ait farklı türdeki yağların sınıflandırılabilme kabiliyetlerinin oldukça yüksek olduğu, SIMCA modellemelerinde ise sızma zeytinyağının diğer yağ türlerinden 100% farklı bir grupta sınıflandırılabildiği tespit edilmiştir. PLS–R modellemelerinde ise; tağşiş için kullanılan pirina ve rafine zeytinyağlarının, soğuk sıkım zeytinyağı içinde belirlenebildikleri minumum kantitatif değer aralıkları sırasıyla %0.64–%4.21 ve %1.36–%2.30 olarak tespit edilmiş ve oldukça yüksek korelasyon değerleri kaydedilmiştir. Sonuç olarak; soğuk sıkım zeytinyağı tağşişinin niteliği ve niceliğini tespit için kullanılan yöntemlere alternatif, hız, maliyet açısından oldukça avantajlı ve zahmetli numune ön-işlemlerini bertaraf ederek büyük kolaylık sağlayan, kemometrik veri analizleri ile birleştirilmiş SyF spektroskopi yöntemleri geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tağşiş, sızma zeytinyağı, senkron floresans spektroskopi, kemometri

ABSTRACT

Ms Thesis

DEVELOPMENT OF SIMPLE AND RAPID SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROSCOPY METHODS BASED ON CHEMOMETRIC DATA ANALYSIS APPROACH FOR THE CLASSIFICATION AND ADULTERATION OF OLIVE OILS IN MUT (MERSIN) REGION

İsmail VARLI

Karamanoglu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatma Nur ARSLAN

June 2022, 169 pages

With the presented thesis; it was aimed to develop synchronous fluorescence (SyF) spectroscopy methods based on multivariate chemometric data analysis approach for the classification of olive oils (VOO) obtained by cold pressing method from olives harvested in two different periods (2019 and 2020 October) from "Ayvalık" and "Gemlik" type olive trees within the borders of Mut (Mersin) district, and to determine the possible qualitative and quantitative adulteration in these oils. In the first stage of the studies; SyF spectroscopy analyzes were performed for pure extra virgin olive oils from local producers, commercially supplied oil samples, and oil blends prepared in the laboratory [*cold-pressed olive oil–pomace oil and cold pressed olive oil–refined olive oil*]. PCA, HCA, LDA and SIMCA classification models were developed to determine the type of different types of oil blended into the extra VOO, and PLS–R calibration models were developed to determine the amount of blended oil. In all of the qualitative/classification models developed within the 95% confidence interval, it has been determined that the classification ability of different types of oils belonging to the region is quite high, and in SIMCA models, extra virgin olive oil could be classified in a 100% different group from other oil types. In PLS–R models, the minimum quantitative value ranges in which pomace and refined olive oils used for adulteration could be determined in cold pressed olive oil were determined as 0.64%–4.21% and 1.36%–2.3%, respectively, and very high correlation values were recorded. Consequently, SyF spectroscopy methods combined with chemometric data analysis have been developed, which are an alternative to the methods used to determine the quality and quantity of cold pressed olive oil adulteration, which is very advantageous in terms of speed and cost, and provides great convenience by eliminating the laborious sample pre-treatments.

Keywords: Adulteration, extra virgin olive oil, synchronous fluorescence spectroscopy, chemometrics

1. GİRİŞ

Yağlar, kimya biliminde lipit olarak isimlendirilmiş; akışkanlığı yüksek ve su ile bağlanmayan, temel yapı maddesi yağ asitleri olan maddelerdir. Yağlar farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Lipitin geldiği kaynağa göre, hayvansal, bitkisel, madeni, eteri yağlar ve mumlar olarak ayırmak mümkündür. Bitkisel yağları incelediğimizde; zeytinyağı, ayçiçek yağı, susam yağı, çiğit yağı, mısır yağı, kolza yağı, fındık yağı, badem yağı, palm yağı görülürken; hayvansal kaynaklı yağlar olarak; tereyağı, hayvan iç yağları ve balık yağı görülmektedir (Başoğlu, 2006). Bu yağlar arasında önemli bir yere sahip zeytinyağı, zeytin meyvelerinden mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen, rengi koyu yeşilden sarıya değişebilen, kendine özgü tat ve aromada olan bir bitkisel kökenli yağdır (Bayrak, 2010). Uygulanan fiziksel ve mekanik işlemler, zeytinyağının yapısında bir değişikliğe neden olmaz. Zeytinyağı, zeytin meyvelerinden elde edildikten sonra doğal haliyle tüketilebilmesiyle, ticari bir öneme sahip diğer bir meyve yağı olan palm yağından ayrılmaktadır (Bailey, 1951; Boskou, 2006).

Zeytinyağının yaklaşık %98'i majör bileşenler olan trigliseritler, yağ asitleri ve fosfatitlerden meydana gelirken, kalan kısmı ise minör bileşenlerden steroller, fenolik maddeler, serbest yağ asitleri, hidrokarbonlar, alifatik ve triterpenik alkoller ile uçucu bileşenlerden oluşmaktadır. Majör bileşenler sabunlaşan kısmı, minör bileşenler ise sabunlaşmayan kısmı ifade ederler. Zeytinyağının sabunlaşmayan kısmının büyük bölümünü oluşturan steroller, sağlık üzerine olumlu etkilerinin yanında zeytinyağına karakteristik özellik kazandırması bakımından oldukça önemli bileşenlerdir (Wahrburga ve diğerleri, 2002; Kayahan 2006; Bayrak, 2010).

Zeytinyağında belirtilen kalite değeri; tarımsal uygulamalar, meyvenin yetiştiği coğrafi bölgenin toprak ve iklim özellikleri, zeytin çeşidi, zeytin meyvesinin hasat esnasındaki olgunluk derecesi, ve üretim sistemi gibi pek çok parametreden etkilenmektedir (Lazzez ve diğerleri, 2008). Dünyada zeytinyağına özgü kalite kriterlerini belirleyen kuruluşlar, belli coğrafi bölgede ve kalitede olduğu iddia edilen zeytinyağlarının elde edildikleri coğrafi yörenin adıyla belgelendirilmesine onay

vermektedir. PDI (protected designation indication, koruma altına alınmış coğrafi işaret) ve PDO (Protected designation origin, koruma altına alınmış orijin işareti) gibi sertifikaları zeytinyağının sektördeki albenisini ve değerini önemli hale getirmektedir. Belirlenen sertifikalı zeytinyağları tadım uzmanları tarafından yapılan "duyusal analizler" ile test etmektedirler. Duyusal özelliklerin karakterizasyonu, zeytinyağlarının kalitesinin belirlenmesinde yeterli görülmemektedir (Garcia ve diğerleri, 2002; Forina ve diğerleri, 2007). Sertifikalı zeytinyağlarının haksız rekabete karşı haklarının saklanması adına, sınıflandırmada/ayırt etmede kullanılabilecek yeni analiz yöntemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Yasal mevzuatlara bakıldığında, zeytinyağına dair pekçok fiziksel ve kimyasal değerin kontrol edilmesi gerekmektedir. Belirtilen mevzuatlarda yer alan yöntemler zeytinyağlarının coğrafi bölge belgelendirmesinde çok yoğun kullanılmamaktadır. Coğrafi orijin sertifikasyonunda güvenilir metotlara ihtiyaç duyulmaktadır (Cosio ve diğerleri, 2006). Bu bağlamda, zeytinyağlarının çeşit ve bölgesel karakterizasyonuna dair (fenolik ve aroma bileşenleri, yağ asitleri, sterol kompozisyonu, ve diğerleri) literatüre rapor edilmiş çok sayıda spektroskopik analizlerle birleştirilmiş kemometrik yöntem mevcuttur (Giansante ve diğerleri, 2003; Lanteri ve diğerleri, 2002; Ollivier ve diğerleri, 2003; Boggia ve diğerleri, 2002; Kayahan 2006; Bayrak, 2010).

Sunulan tez çalışması ile; Mut (Mersin) ilçe sınırları içinde yaygın olarak "ayvalık" ve "gemlik" türü zeytin ağaçlarından iki farklı dönemde (2019 ve 2020 Ekim) hasat edilen zeytinlerden, soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağlarının (VOO) sınıflandırılması ve bu yağlarda muhtemel sahteciliğin/tağşişin türünü ve miktarını belirlemeye yönelik kemometrik veri analiz yaklaşımına dayalı senkron floresans (SyF) spektroskopi yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla şimdiye kadar literatüre hiç rapor edilmemiş Mut (Mersin) sızma zeytinyağlarına dair yapılan çalışma ile, sızma zeytinyağlarına katıştırılan muhtemel ucuz yağların tür ve miktarını belirlemeye yönelik kemometrik veri analiz yaklaşımına dayalı yeni analiz yöntemleri geliştirilerek ulusal ve uluslararası düzeyde bir kaynak oluşturabilecek sonuçlar ortaya koyulmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Zeytinyağı ve Özellikleri

Zeytinyağı, zeytin ağacının (*Olea europaea L.*) meyvesinden, natürel yapısını koruyacak uygun bir sıcaklıkta mekanik/sıkım olarak elde edilebilen, koyu yeşilden sarıya değişebilen, berrak, kendine has tat ve kokuda ve daoğal haliyle yani rafine edilmeden tüketilebilen değerli bir yağ olarak tanımlanmaktadır (Üçüncüoğlu, 2018). Kendine has özellikleri nedeniyle önemli beslenme ürünlerinden olan bu yağ, Türkiye de dahil olmak üzere Akdeniz havzasında yayın tüketilen bir yemeklik yağdır (Kayahan ve Tekin 2006).

Şekil 2. 1: Ekstra sızma zeytinyağı.

Zeytinyağı yaklaşık %95-98 oranında bulunan trigliseritlerle birlikte %2-5 oranında da fenolik maddeler, serbest yağ asitleri, steroller, hidrokarbonlar, alifatik ve triterpenikalkoller, uçucu bileşenler ve antioksidanlar gibi bilinen yaklaşık 200'ün üzerinde ayrı minör bileşenden oluşan özel bir yağdır. Zeytinyağının kompozisyonunu, trigliserit olarak tanımlanan "temel bileşenler" ve "minör bileşenler" olmak üzere iki ayrı kısımda tanımlamak gerekir. Minor bileşenler kapsamında steroller, fosfatitler, pigmentler ve fenolik maddeler ile koku ve tat maddeleri yer almaktadır. Uygulanan fiziksel işlemlerden sonra, zeytinyağı rafine edilmeden yani doğal haliyle tüketilen özel bir meyve yağıdır ve belirtilen bileşiklerin çok büyük kısmı doğal haliyle yağda kalmaktadır. Aynı zamanda, belirtilen minör yapılardan pekçoğunun zeytinyağındaki değeri, saflık kalitelerini direk göstermektedirler. Ulusal ve uluslararası diğer yasal düzenlemelerde ve

kodekslerde, yağlarının belirli kalitede ve saf olması için özellikle minör yapıların belirli limitler arasında olması gerekmektedir (Erinç vd, 2008; Kayahan ve Tekin 2006).

Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği'nde (Tebliğ No: 2017/26) serbest yağ asidi içeriğine göre zeytinyağı dört grup altında toplanmıştır.

1. **Natürel zeytinyağı:** Zeytin meyvesinden doğal özellikleri değişmeyecek şekilde bir ısıl ortamda, sadece yıkama, dekantasyon, santrifüj, filtrasyon işlemleri gibi mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen yağlardır. Kendi sınıfındaki ürünlerin fiziksel, kimyasal ve duyusal özelliklerini taşıyan yağları ifade eder. Natürel zeytinyağları da kendi içerisinde 3'e ayrılır. Bunlar;

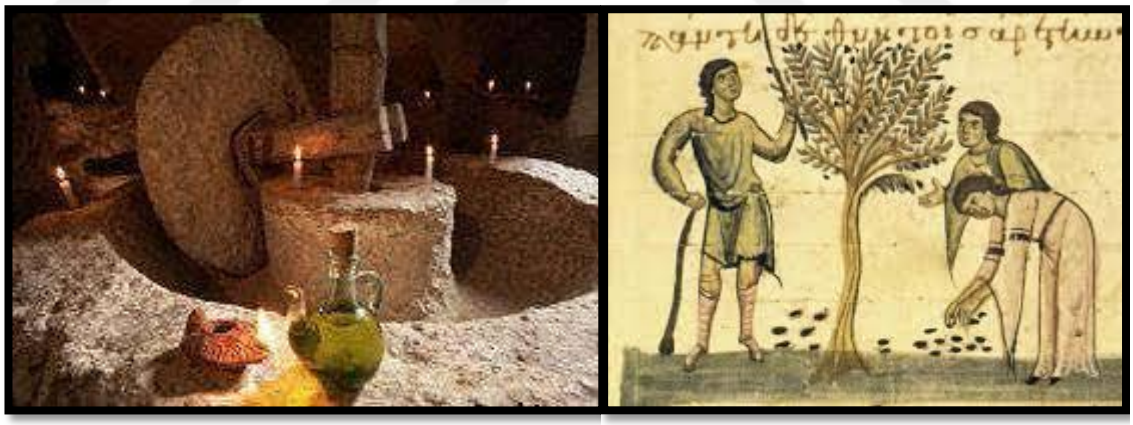
- ***Natürel sızma zeytinyağı:*** Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.8 gramdan fazla olmayan yağlardır.
- ***Natürel birinci zeytinyağı:*** Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan fazla olmayan yağlardır.
- ***Ham zeytinyağı/Rafinajlık:*** Serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2.0 gramdan fazla olan veya duyusal ve karakteristik özellikleri bakımından doğrudan tüketime uygun olmayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağlar olarak sınışandırılır.

2. **Rafine zeytinyağı:** Ham zeytinyağının doğal trigliserit yapısında değişikliğe yol açmayan metotlarla rafine edilmesi sonucu elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0.3 gramdan fazla olmayan yağlardır.
3. **Riviera zeytinyağı:** Rafine zeytinyağı ile doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağları karışımından oluşan ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 1.0 gramdan fazla olmayan yağlardır.
4. **Çeşnili zeytinyağı:** Zeytinyağlarına değişik baharat, bitki, meyve ve sebzelerin ilave edilmesi ile elde edilen ve diğer özellikleri açısından Tebliğ kapsamında kendi sınıfındaki ürünlerin özelliklerini taşıyan yağlardır (Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği, 2017).

2.1.1 Zeytinyağı tarihçesi ve mevcut biyoaktif bileşenleri

Ege Denizi/Santorini Adası bölgesinde yapılan arkeolojik çalışmalarda ortaya çıkarılan zeytin yaprağı fosilleri ve Afrika/Sahra yöresindeki zeytin ağacı bulguları, zeytin meyvesi ile ilgili ilk önemli tarihi kanıtlardır. Zeytin ağacından zeytin meyvesine dair ilk hasadının ne zaman yapıldığı ise tam olarak bilinmemektedir. Dini kitaplarda ve eski uygarlıkların anlatılarında benzer şekilde kanıtlar mevcuttur. Ağzında zeytin dalı taşıyan güvercin barışın simgesi olarak tüm dünyada kabul gören bir simge olmuştur (Göldeli, 2015; Dıraman ve diğerleri, 2009; Üçüncüoğlu, 2018).

Literatürde rapor edilen ve zeytin/zeytinyağının insan sağlığını olumlu yönde etkileyen zeytinin türüne, olgunluğuna, çevre faktörlerine, yörenin iklim ve coğrafi durumuna, yağın elde edilme prosesine ve depolama şartlarına bağlı olarak birçok yararlı biyoaktif bileşik (*tokoferoller, karotenoidler, polifenoller, fosfolipidler, klorofiller, steroller, skualen, vb.*) bulunmaktadır. Zeytinyağı tamamen mekanik yöntemlerle elde edildiği için, zeytinin yapısında bulunan minör bileşiklerin büyük bir kısmı yağda da tespit edilmektedir (Üçüncüoğlu, 2018; Konuşkan ve diğerleri, 2008).



Şekil 2. 2: Sızma zeytinyağı üretiminde kullanılan taş değirmen ve antik çağ görseli.

Zeytinyağının temel yapısını oluşturan trigliserit moleküllerinde mevcut yağ asitleri büyük oranda doymamış yapıda ve -*cis* formdadır. Eser miktarda oluşabilen -*trans* formlu yağ asitleri ise yanlış üretim uygulamaları, depolama şartları yada uygulanan rafinasyon işlemleri kaynaklıdır (Bıyıklı, 2009). Zeytinyağını temel yağ asidi yapısı % 55.0-83.0 oran ile tekli doymamış yağ asidi olan oleik asittir (OO; C18:1). Kodekste yer alan diğer yağ asidi yapıları ise; oleik asitten sonra en fazla olan

linoleik asit (LO; C18:2) (% 3.5- 21.0) ve palmitik asit (PO; C16:0) (% 7.5-20.0) yapılarıdır. Ancak mevcut oleik asit miktarı, bir sonraki üretim aşamasında bahsedileceği üzere enzim aktivitesinden dolayı büyük oranda değişmektedir. Belirtilen oleik asit miktarı dolayısıyla tekli doymamış yağ asidi (MUFA)/çoklu doymamış yağ asidi (PUFA) oranı, yağın oksidatif stabilitesini ve aromasını etkileyen en temel faktördür (Dağdelen, 2008).

Zeytinyağlarının birbirinden ayırt edilmesinde en temel faktörlerden birisi trigliserit profilinden yola çıkarak yorum yapmaktır. Zeytinyağının temel trigliserit yapısını, benzer şekilde oleik asitler belirlemektedir [OOO (triolein ~%40-59), POO (palmitodiolein ~%12-20), OOL (dioleinlinolein ~%12.5-20), POL (palmitooleolinolein ~%5.5-7), SOO (stereodiolein ~%3-7)]. Belirtilen trigliserit yapılarından hesaplanan teorik ve gerçek ECN42 trigliserit içeriği ile zeytinyağlarına diğer ucuz bitkisel yağlarla yapılan tağşişin tespiti yapılabilmektedir. Bu değer, zeytinyağında eser miktarda iken mısır, ayçiçeği, soya yağı gibi yağlarda daha yüksek değerlerdedir.

Zeytinyağında mevcut minör bileşenlerden ilki fosfolipidlerdir ve 20-156 mg/kg arasında tespit edilmektedir (Konuşkan ve diğerleri, 2012). Diğer bir önemli minör bileşen ise skualen (sabunlaşmayan kısımın >%90 ve β-karoten hidrokarbonlarıdır (Erinç ve diğerleri, 2008). Aromatik ve alifatik ve alkoller serbest ve ester formunda bulunmaktadır (35 mg/100 g). Zeytinyağında mevcut minör bileşenlerden bir diğeri mumlardır (36-38-40- 42-44 ve 46 karbonlu yağ alkolleri) (Boskou ve diğerleri, 2006). Biyolojik işlevleri ve yağların stabilitesini arttırıcı etkileriyle α-tokoferol (yani E vitamini 5-300 ppm), β- ve γ-tokoferoller ve tokotrienoller antioksidan özellikleri ile yağı oksidasyona karşı dirençli hale getirmekte ve raf ömürlerini arttırmaktadır (Dağdelen, 2008; Kayahan ve Tekin, 2006). Bileşiminde mevcut bir diğer minör bileşenler yani fitosteroller β-sitosterol (%89,5), kampesterol (%2,0), stigmasterol (%0,5) ve Δ5-avenasterol (%8,0) şeklindedir ve β-sitosterol içeriği yüksek olan tek yağ olarak rapor edilmektedir (Konuşkan, 2017; Bıyıklı, 2009). Natürel zeytinyağının en önemli renk pigmenti (1-20 ppm) grubudan karotenoidler sarıdan kahverengiye kadar olan renginden sorumlu ve yeşilden parlak sarıya kadar olan renginden ise klorofiller (feofitinler) sorumludur (Uğurlu ve Özkan, 2011). Diğer bir minör bileşen olan fenolik yapılar (kafeik, vanilik, sirinjik, p-kumarik, o-kumarik, prokateşik, sinapik ve phidroksibenzoik gibi) lipofilik ve hidrofilik karakterli fenolik

madeler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Güçlü antioksidan özelliklerinin yanında, besinsel kalitesinden, yağın organoleptik karakterini oluşturan acımsı tat ve keskin kokulu lezzetinin oluşmasından da sorumlu yapılardır (Kıralan ve Yorulmaz, 2006; Yorulmaz ve Tekin, 2008; Sözen ve diğerleri, 2008; Boskou ve diğerleri, 2016).

2.1.2 Zeytinyağı üretim teknikleri ve potansiyeli

Uygun hasat yönteminin seçilmesi, uygun hasat zamanı ve süresi kaliteli bir zeytinyağına sahip olmak için önemlidir. Hasat yaparken zeytin danelerinin ezilip bozulması yağın kalite özeliklerini azaltırken, zeytin ağacına yapılan zarar ise daha sonraki yıllarda zeytin miktarını azaltmaktadır. Uygun olgunlaşma kriterlerine sahip olan zeytinler hasat edilirken dikkatli ve özenli olmak gerekmektedir. Zeytinlik alanların tarla yapısı, ağaçların büyük ve şeklinin uygunluğu, arazinin yapısı gibi birçok kriter kaliteli bir hasat işlemini etkilemektedir (Göldeli, 2015).

Zeytin hasat işleminde kullanılan değişik yöntemler mevcut olup bunlar değişik şekillerde tanımlanabilir.

- ✓ *Geleneksel Yöntemler*
  - Zeytinin kendiğinden yere düşmesi ile yapılan hasat (yağ elde etmek için kullanılabilir, fakat kabul gören bir yöntem değildir)
  - Zeytin ağacından kişilerin kendisinin toplaması ile yapılan hasat (sofralarda tüketilen zeytinlerde kullanılır ancak özel emek isteyen ve pahalı bir yöntemdir)
  - Zeytin ağacının sallanarak yapıldığı hasat (ağaca zarar vereceği için tavsiye edilmez)
  - Zeytin ağacında sırık kullarak yapılan hasat (sıklıkla tercih edilen ama çok kabul görmüş bir yöntem değildir)
- ✓ *Mekanik Yöntemler*;
  - Basit el aletleri ile yapılan hasat
  - Kişilerin elinde taşıdıkları hasat makineleri ile yapılan hasat
  - İş makineleri ile kullanılan zeytin hasat makineleri ile yapılan hasat (hasat süresini ve işçilik masraflarını azalttığı için uygun bir yöntem olarak görülmektedir.)

Değişik yöntemlerle elde edilen zeytin daneleri farklı ön aşamalardan geçirilerek kaliteli bir zeytinyağı eldesi için hazır hale gelir. Bu aşamalardan geçirilen zeytinlerde yaprak, toprak, taş ve benzeri uygun olmayan maddelerden arındırılmış ve zeytinyağı elde etme kısmına geçilebilir. (Göldeli, 2015; Dıraman ve diğerleri, 2009; Üçüncüoğlu, 2018). Temizleme-yıkama, zeytinerin kırılması ve zeytinin hamur haline getirilmesi bu aşamalardır.(Bejaou ve diğerleri, 2017).

Şekil 2. 3: Sızma zeytinyağı üretimine dair temsili görsel.

Temizleme; dal, yaprak, taş ve toprak gibi, zeytin danelerinin içerisinde olması istenmeyen maddelerin makinelere zarar vermeme ve kaliteli bir ürün elde edilmesi için yapılan işlem basamağıdır. Sap, çöp ve yaprak gibi hafif maddeler bant ve heloznalr ile taşınırken vakumlama veya tazyikli hava sistemleri ile uzaklaştırılmış olur. Zeytin taneleri toz, ilaçç, çamur gibi kısımlardan ayrılarak istenmeyen kısımlar ayıklanmıştır. Hareketli su ve basınçlı yıkama sistemleri yıkama aşamasında kullanılmaktadır. Böylelikle çamur ve toprak kısımlar zeytinden ayrılırken taş gibi ağır olan maddeler dibe çökerek uzaklaştırılır (Göldeli, 2015; Dıraman ve diğerleri, 2009; Üçüncüoğlu, 2018).

Bir sonraki aşama olan kırma/ezme aşamasında ise kırma/ezme işlemi ile zeytinin hücresel yapısı bozularak yağ hücrelerinin kolayca ayrılma işlemi sağlanmış olur. Açığa çıkan yağ hücreleri ise birleşerek ileriki aşamalarda zeytinyağının alınmasını kolaylaştırır. Kırma/ezme aşamasında klasik ve kesikli sistemlerde mermer olan taş değirmenler, sürekli sistemlerde ise metalden üretilen değirmen sistemleri kullanılmaktadır (Göldeli, 2015; Dıraman ve diğerleri, 2009; Üçüncüoğlu, 2018).

Kırma/ezme aşamasından sonra zeytin hamuru elde edilmesi işlemine malaksasyon denilir ve yağın verimi açısından önemli bir aşamadır. Zeytinin kırma ve ezme işlemleri tamamlandıktan sonra yoğurma işlemi ile yağ globülleri birleşerek kat/sıvı faz ayrılması aşamasına hazır hale getirilir. Hamur sıcaklığı ve yoğurma süresi bu aşamada dikkat edilmesi gereken iki önemli parametredir. Sıcaklığının yüksek ve sürenin uzun olması yağda acılık, keskin yağ tadının daha az olmasına sebep olmaktadır. Presleme sistemine sahip fabrikalarda, önerilen uygun yoğurma süresi yaklaşık 10–20 dakika, sıcaklık ise ortalama 20–25 °C şeklindedir. Santrifüj sistemlerine sahip fabrikalarda ise yoğurma süresinin 30-45 dakika arasında sıcaklığın ise 35 °C'yi geçmemesi önerilmektedir (Göldeli, 2015; Dıraman ve diğerleri, 2009; Üçüncüoğlu, 2018). Yağ dokularındaki bozulma nedeniyle ortaya çıkan enzim aktivitesi, zeytinyağının kimyasal bileşimini önemli derecede etkilemektedir. Yoğurma işleminin ardından, ekstraksiyon prosesi uygulanmakta, yağ-karasu denilen karışım santrifüj ile ayrılmaktadır (Dıraman ve diğerleri, 2009). Ekstraksiyon işlemi ardından zeytinyağının depolanması sırasında yağ asitliği bakımından kaliteyi olumsuz etkileyen ve zeytinyağında kalan tortu ve su miktarı zeytinyağından pamuklu filtreler kullanılarak filtre edilmektedir (Göldeli, 2015).

2.1.3 Zeytinyağı kullanım alanları ve sağlık üzerine etkileri

Zeytinyağı tarihten bugüne insanoğlu tarafından "Sıvı Altın" olarak isimlendirilmiş, ilk keşfinde yakıt olarak kullanılırken, sonraki zamanlarda gıda ve tedavi aracı olarak önemli bir statü kazanmıştır (Üçüncüoğlu, 2018; http://zeytinagaci.blogcu.com; Göldeli, 2015). Zeytin, nesiller boyunca birçok medeniyetin geçim kaynağı olan, meyvesi sofralarda yenen; yağı ise güzelleşmek için vücuda sürülen kozmetik malzemesi ve bebeklerde nemlendirici, traştan sonra losyon, mobilyaları partlatmak için iyi bir parlatıcı ve hatta hastaları iyileştiren şifa deposu olmuştur (http://olive.info.tr). Kandaki "iyi huylu kolestrolü (HDL) yükseltmesi ve kötü

kolesterol (LDL)" miktarını düşürmesi, pıhtılaşma (tromboz) riskini azaltmasına yardımcı olmaktadır. Kalp hastalıklarının, şeker hastalığı, insan vücudunda sentezlenemeyen temel/esansiyel yağ asitleri açısından kaynak oluşturması, bağırsaklardan yiyecek posasının geçişini kolaylaştırması, safra ifrazatını minimum düzeye indirerek hazmı kolaylaştırması, kemik gelişimi üzerinde etkili olması gibi pek çok faydası rapor edilmiştir. Ayrıca içeriğinde mevcut fosfor, potasyum, bakır, kalsiyum, magnezyum, manganez, demir, gibi mineraller ve vitaminler (A, D, E ve K) ile sağlık açısından olumlu yönde katkı sağlamaktadır (Göldeli, 2015; http://www.sadecezeytin.com; Göldeli, 2008; http://zeytinweb.com; Üçüncüoğlu, 2018; http://olivecenter.net; https://saglikveyasam.wordpress.com).

2.2 Zeyinyağında Tağşiş (Sahtecilik) ve Tağşiş Belirleme Yöntemleri

2.2.1 Zeyinyağında tağşiş

Fiziksel yöntemler ile elde edilen natürel zeytinyağları içeriğindeki yüksek düzeydeki tekli doymamış yağ asidi ve antioksidan maddeler (tokoferol, fenolik bileşikler, aromatik maddeler, …vb) ile yüksek oksidatif kararlılığa yani af ömrüne sahip olan bir meyve yağıdır. Behsedilen özellikleri nedeniyle; hile/sahteciliğe en çok maruz kalan gıda maddelerinden birisi olarak ifade edilmektedir. Beslenme fizyolojisi açısından sağlıklı bir yağ kaynağı olması ve fonksiyonel gıda olarak tanımlanması nedeniyle önemi daha da artmaktadır. Ayrıca sahip olduğu üstün duyusal nitelikleri natürel zeytinyağına uluslararası ticarette de son derece artan bir pazar oluşturmakta, dolayısıyla ekonomik bakımdan büyük bir değer kazandırmaktadır (Artık, 2015; Bendini ve ark 2006; Boskou, 2006; Litridou ve diğerleri, 1997, Lechner ve diğerleri, 1999, Mateos ve diğerleri, 2001, Tasioula–Margari ve Okogeri 2001, Cavalli ve diğerleri, 2003, Vichi ve diğerleri, 2003, Cañabate–Díaz ve diğerleri, 2007, Baccouri ve diğerleri, 2008, Beltrán ve diğerleri, 2010, Chen ve diğerleri, 2011, Lukić ve diğerleri, 2013, Ballus ve diğerleri, 2014, Tena ve diğerleri, 2015; Nunes, 2014; Gemperline, 2006, Otto, 2007; Bewig ve diğerleri, 1994, Gurdeniz ve Ozen 2009, LermaGarcía ve diğerleri, 2010, Rohman ve Man 2010, Sinelli ve diğerleri, 2010, Rohman ve diğerleri, 2014, Azizian ve diğerleri, 2015, Borràs ve diğerleri, 2015, de Souza ve diğerleri, 2015, Gouvinhas ve diğerleri, 2015, Machado ve diğerleri, 2015, Mendes ve diğerleri, 2015, Uncu ve Ozen 2015, Vasconcelos ve diğerleri, 2015, Hirri ve diğerleri, 2016).

2.2.2 Zeyinyağında tağşişin belirlenmesi için uygulanan moleküler spektroskopi yöntemleri

Yenilebilir yağlarda tağşiş tespiti için analiz süresi, maliyet, çevreye karşı duyarlılık açısından avantaj sağlayan hızlı ve tahrip edici olmayan yeni moleküler spektroskopi yöntemlerinin kemometrik veri analiz yaklaşımları ile birlikte kullanımı, son yıllarad en etkili çözüm yollarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu bağlamda en sık kullanılan yöntemler arasında yer alan floresans, infrared, nükleer manyetik rezonans ve kütle spektroskopi yöntemleri ve zeytinyağı tağşişinin tespitinde kullanımları kısaca özetlenmeye çalışılmıştır.

2.2.2.1 Floresans (FL) spektroskopi yöntemleri

Floresans spektroskopi tekniği; belirlenmiş eksitasyon (λ_{ex})–emisyon (λ_{em}) dalga boyu değişimleri ile bir çok dalga boyunda spektrum verileri elde edilebilen ve moleküler düzeyde ölçüm alınabilen yüksek hassasiyete sahip önemli bir analitik tekniktir. Elektromanyetik ışıma sayesinde uyarılan ve temel halde bulunan elektronların uyarılmış enerji seviyesine geldiği, daha sonra uyarılmış halden temel haldeki durumuna geldiğinde floresans maddenin ortama ilettiği ışımanın ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Floresans spektroskopi yöntemleri herhangi bir kimyasal kullanımına gerek duymadan, maliyetsiz, hızlı ve kalsik analitik yöntem sonuçları ile büyük ölçüde uyum içinde sonuç verebilmekte ve tekniğin kemometrik veri analiz yaklaşımları ile birlikte kullanımı, yenilebilir yağların tağşişinin tespitinde hızlı ve tahrip edici olmayan bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Guimet ve diğerleri (2004) tarafından sunulan bir çalışmada; farklı ticari İspanyol zeytinyağlarının sınıflandırılmasının, floresans uyarma–emisyon matrislerine (EEM) bağlı olduğu gösterilmiştir. Çalışmada; elli altı ticari zeytinyağı örneği (29 sızma zeytinyağı, 20 saf zeytinyağı ve 7 zeytin–pirina yağı) kullanılmıştır. Yöntemde; iki spektral aralık (klorofillerin floresan tepe noktasını içeren veya içermeyen) dikkate alınmış ve floresan spektrumlarını ön işleme tabi tutmak için çeşitli yöntemler karşılaştırılmıştır. λ_{ex}= 300–400 nm ve λ_{em}= 400–600 nm arasında elde edilen EEM'ler kullanılarak, numunelerin ayırımı sağlanabilmiştir. Ayrıca her örnek için tek bir floresan spektrumu yerine ikinci dereceden verilerin (EEM'ler) kullanılmasının avantajları gösterilmiştir.

Guimet ve diğerleri (2005) tarafından sunulan bir diğer çalışmada; zeytinyağı karakterizasyonu için tamamlayıcı bir teknik olarak uyarma emisyonu floresan spektroskopisi (EEFS) ve üç yollu analiz yöntemlerini [paralel faktör analizi (PARAFAC) ve çok yollu kısmi en küçük kareler (N–PLS) regresyonunun potansiyeli araştırılmıştır. Çalışmada İspanyada üretilen sızma, sızma, saf ve zeytin pirina yağının floresan uyarma–emisyon matrisleri ölçüldü ve bunlar ile zeytinyağlarının bazı kalite parametreleri (peroksit değeri, K_{232} ve K_{270}) arasındaki ilişki incelenmiştir. N–PLS'nin floresan ve kalite parametrelerini ilişkilendirmek, daha iyi uyum ve daha düşük tahmin hataları sağlamak için çoklu doğrusal regresyon ile birleştirilen PARAFAC'dan daha uygun olduğu bulunmuştur. En iyi sonuçlar

K270'in tahmini için elde edilmiştir. EEFS erken safhalarda (yüksek peroksit değeri ile) yüksek oranda parçalanmış sızma zeytinyağlarının ve az oksitlenmiş saf zeytinyağlarının (düşük K_{270} ile) saptanmasına olanak sağlamıştır.

Sayago ve diğerleri (2007) tarafından sunulan bir çalışmada; floresan spektroskopi tekniği, rafine fındık ve zeytinyağları arasında ayrım yapabilme yeteneği açısından test edilmiştir. Bu yağların sınıflandırılmasında uyarma emisyonu floresan spektrum verilerine λ_{em}'deki 655 nm uyarım spektrumunda (300–500 nm spektral aralığı) ve λ_{ex}'teki 350 nm emisyon spektrumunda (650–900 spektral aralığı) esas alınarak temel bileşen analizi ve yapay sinir ağları uygulanmıştır. Her iki yöntem de rafine fındık ve zeytinyağı arasında iyi bir sınıflandırma sağlamıştır. Sonuçlar ayrıca, çok değişkenli analize, rafine yağları ayırt etmek ve hatta% 9'dan daha yüksek oranlarda rafine zeytinyağlarında rafine fındık yağlarının varlığını tespit etmek için bir spektroflorimetrik yöntemin olanaklarına dikkat çekmiştir.

Kunz ve diğerleri (2011) tarafından sunulan bir çalışmada; sızma zeytin karışımında yağşişin tespit edilmesi ve miktarının belirlenmesi için çok değişkenli analiz ile birlikte birçok spektroskopik yöntem kullanılmıştır. Çalışmada, orijinal birincil kalibrasyon alanının parçası olmayan coğrafi bölgelerdeki numunelerde tağşiş edilen (ayçiçek yağı) konsantrasyon tahminlerine izin vermek için üç Tikhonov düzenleyici (TR) varyantı kullanılmıştır. Çalışmada, karıştırıcı yağ konsantrasyonunu tahmin etmek için model güncellemesi için TR'nin kullanılmasını rapor etmesine rağmen, yöntemler, karıştırılmış numuneleri saf sızma zeytinyağından ayıran modellerin güncellenmesi için de uygulanmıştır.

Guzman ve diğerleri (2015) tarafından sunulan bir çalışmada; bazı zeytinyağlarının floresans spektrumları doğal ve oksitlenmiş durumlarında incelenmiş, eksitasyon radyasyonu olarak 300–800 nm ve 300–400 nm dalga boyu aralığı emisyonları kullanılmıştır. Floresans emisyonları ölçülmüş ve bunlar arasındaki ilişki ve peroksit değeri, K_{232}, K_{270} ve asitlik gibi zeytinyağlarının ana kalite parametreleri hakkında bir değerlendirme yapılmıştır. İncelenen oksitlenmiş yağların 430–450 nm'de güçlü bir floresan bandına sahip olduğu görülmüştür. Sızma zeytinyağı, üç banttan oluşan farklı ama ilginç bir floresan spektrumu vermiştir: 440 ve 455 nm'de bir düşük yoğunluklu çift; 525 nm'de bir güçlü bant; ve 681 nm'de orta yoğunlukta bir bant, 681 nm'deki bant klorofil bandı, 525 nm'deki bant, kısmen E vitaminden kaynaklı olarak tanımlanmıştır. Sunulan sonuçlar, çok değişkenli analizle birlikte floresan

tekniğinin, incelenen tüm kalite parametrelerine dayanarak zeytinyağını karakterize etme yeteneğini göstermektedir. Yağ kalitesinin genel bir değerlendirmesini elde etmek için kısmi en küçük kareler (PLS), N–yollu PLS (N–PLS) ve harici validasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılarak tahmin modelleri elde edilmiştir. En iyi sonuçlar, K_{270}'in bir kök ortalama kare (RMS) tahmin hatası 0.08 ve dışsal doğrulama 0.924 ile elde edilen bir korelasyon katsayısı ile tahmin etmek için elde edilmiştir. Floresan spektroskopisi, bozulmuş veya bakımı olmayan meyvelerden elde edilen sızma zeytinyağlarının (yüksek asitlik), erken safhalarda yüksek oranda bozunmuş meyvelerin (yüksek peroksit değeri ile) ve ileri oksidasyon safhalarındaki yağların ise ikincil oksidasyon bileşikleriyle (yüksek K_{232} ve K_{270}) ilgili çalışmalarda uygulanmıştır. Sonuçlar, yağ kalitesi seviyelerini farklılaştırmak ve hatta ölçmek için çok değişkenli analizle birleştirilmiş bir spektroflorimetrik yöntemin potansiyelini göstermektedir. Önerilen metodoloji zeytinyağı kalitesinin kapsamlı bir değerlendirmesine olanak tanımaktadır.

Milanez ve diğerleri (2017) tarafından yayınlanan bir çalışmada; ekstra saf sızma zeytinyağının (EVOO) soya yağıyla floresans ve UV–Vis spektroskopileri kullanılarak karıştırılmasını ölçmek için kullanılan kemometrik yöntemlerin karşılaştırmalı bir çalışmasını sunulmuştur. Karıştırma işleminde, farklı konsantrasyonlarda (10, 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 g/kg) soya yağ kullanılmıştır. Farklı çok değişkenli regresyon stratejileri değerlendirilmiş: tam spektrum kullanılarak kısmi en küçük kareler (PLS); Jack–Knife algoritması (PLS–JK) tarafından seçilen önemli regresyon katsayılarına sahip PLS ve kademeli algoritmalar (SW–MLR) ile önceki değişken seçimi ile çoklu doğrusal regresyon (MLR); ardışık projeksiyon algoritması (SPA–MLR); ve genetik algoritma (GA–MLR) kullanılmıştır. Her spektroskopi tekniği için modellerin tahmin yeteneği değerlendirilmiştir. Floresan spektroskopisi için, Kök Ortalama Kare Hatası olan tüm regresyon modelleri için 14.0 ila 17.5 g/kg arasında değişen tahmin (RMSEP) değerleri ile tatmin edici tahmin sonuçları elde edilmiştir. Regresyon yöntemleri UV–Vis spektrumları için değerlendirildiğinde, 13.3 ila 30.4 g / kg arasında değişen daha yüksek RMSEP değerleri bulunmuştur. Sonuçlar, iki spektroskopik tekniğin, regresyon modellerinin öngörme kabiliyeti açısından benzer performanslara sahip olduğunu göstermiştir.

Huyan ve diğerleri (2018) tarafından yayınlanan bir çalışmada; çeşitli lezzet tiplerindeki ticari yerfıstığı yağlarını ayırt etmek için senkron floresan spektroskopisi (SyFS) yöntemi önerilmektedir. Temel bileşen analizi (PCA) ve küme analizi ile ilişkili SyFS yöntemi, üç fıstık yağını üç lezzet tipinden ayırmak için kullanılmış ve diğer bitkisel yağların SyFS spektrumları PCA kullanılarak görselleştirilmiştir. Yer fıstığı yağlarındaki tokoferol içeriği, yağ asidi bileşimi ve uçucu bileşikler belirlenmiştir. Sonuçlar, çeşitli uçucu bileşikleri içeren polar floresan bileşiklerin 400–500 nm spektral bölgeye atfedilebildiğini göstermiştir. Bu bölge, yer fıstığı yağlarını, uçucu bileşiklere dayalı kümeler için aynı olan üç kategoriye ayırmıştır. 400–500 nm bölgesini kullanan bir karışım modeli oluşturulmuş ve LDA'nın tanıma oranı% 95.0 idi. Sonuçlar, SyFS'nin çeşitli lezzet tiplerindeki yerfıstığı yağlarını sınıflandırmak ve doğrulamak için uygulanabilir bir teknik olduğunu göstermiştir.

Meras ve diğerleri (2018) tarafından yayınlanan bir çalışmada; sızma zeytinyağının diğer zeytinyağları ile tağşişinin erken tespiti için toplam floresan spektroskopisinin potansiyeli araştırılmıştır. Sızma zeytinyağları ve zeytinyağları veya zeytinyağı yağları ile karıştırılmış sızma zeytinyağları uyarma emisyon matrisleri (EEM'ler) ön yüz floresan spektroskopisi kullanılarak kaydedilmiştir. Bu floresan görüntülerdeki içerik, denetimsiz paralel faktör analizi (PARAFAC), lineer diskriminant analizi (LDA–PARAFAC) tarafından denetlenen PARAFAC ve diskriminant katlanmamış kısmi en küçük kareler (DA–UPLS) yardımıyla analiz edilmiştir. LDA–PARAFAC'ın ayırt edici kabiliyeti, yerleşik kategorileri ayıran bir yüzey tanımlayarak, kanonik vektörlerin üç boyutlu grafikleri aracılığıyla incelenmiştir. DA–UPLS için, her bir numuneyi belirli bir sınıfa atamak amacıyla, kalibrasyon ve validasyon örneklerinin tahmini değerlerinin iki boyutlu grafikleri aracılığıyla ayrım yeteneği belirlenmiştir. Modeller, sızma zeytinyağlarının sırasıyla% 15 ve% 3'lük zeytin ve zeytinyağı yağlarının yüzdeleri ile karışımlarının saptanma olasılığını göstermiştir. Ayrıca, sızma zeytinyağlarının zeytinyağları veya zeytinyağı yağları ile karışım seviyelerini ölçmek için UPLS regresyonu kullanılmıştır.

Jimenez–Carvelo ve diğerleri (2019) tarafından sunulan bir çalışmada; Arjantin sızma zeytinyağı (EVOO) örneklerinin coğrafi kökenini doğrulamak için kemometrik yöntemlerle birleştirilen yakın kızılötesi (NIR) ve floresans uyarma–emisyon matris spektroskopilerinin uygulanmasının sonuçları gösterilmektedir. Her spektral veri kümesi için, hem birinci dereceden NIR hem de ikinci dereceden

floresan verilerine temel bileşen analizi (PCA) uygulanmış, NIR verilerine diskriminant analizine (PLS1–DA) ve floresan verisine ikincisinin çok boyutlu versiyonuna (NPLS–DA) uygulanmıştır. Bilinen ve bilinmeyen kayıtlı menşe tescilli (RDO) altmış EVOO örneğinin ve diğer yenilebilir yağlarla karıştırılmış numunelere dair tamamlanan çalışmanın sonucu; floresans verilerinin, EVOO tağşişinin tespitinde NIR spektroskopisinden daha iyi sonuçlar sağladığını göstermiştir.

Uncu ve Ozen (2019) tarafından yayınlanan bir çalışmada; kemometri ile birlikte farklı spektroskopik yaklaşımlar kullanarak taze zeytinyağlarının bir önceki hasat yılındaki eski zeytinyağlarla tağşişinin tespitini sağlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda (%10–50, v/v) hazırlanan karışım numuneler floresan, fourier transform infrared (FT–IR) ve ultraviyole–görünür (UV–vis) spektroskopik yöntemler ile analiz edilmiştir. Katkılı yağların saf yağlardan ayrıştırılması ve tağşiş seviyelerinin tahmini için ortogonal kısmi en küçük kare diskriminant analizi (OPLS–DA) ve kısmi en küçük kareler (PLS) regresyon teknikleri kullanılmıştır. Çeşitli ön işlem yöntemlerinin uygulanmasından sonra, her spektroskopik teknik için oluşturulan OPLS–DA sınıflandırma modelleri, %90'ın üzerinde doğru sınıflandırma oranı ile katkılı ve katkısız yağları başarılı bir şekilde farklılaştırmıştır. FT–IR + UV–vis ve floresan spektral verileri, hem kalibrasyon (0.94 ve 0.98) hem de tahmin (0.91 ve 0.97) modelleri için yüksek katsayı ve kalibrasyon için düşük hata değerleri elde edilmiştir. Sonuç olarak, hızlı ve çevre dostu FT–IR, UV–vis ve floresans spektroskopi tekniklerinin, eski zeytinyağı içeren tağşiş uygulamalarında hem sınıflandırılma hem de nicelendirilmede büyük bir potansiyele sahip oldukları kanıtlanmıştır.

Ntakatsane ve diğerleri (2014) tarafından yapılan çalışmanın amacı, ön yüz floresan spektroskopisinin potansiyel olarak hızlı ve tahribatsız ayrımcılık tekniği yağ asit profillerine dayanarak hayvan ve bitki kaynaklı yağlar arasında ve floresan spektrumlarından yağ asitlerinin konsantrasyonunu tahmin etmektir. Tereyağı ve bitkisel yağ numunelerinin E vitamini emisyon spektrumları (300–500 nm), 295 nm'ye ayarlanan eksitasyon dalga boyu ile kaydedilip numunelerin yağ asidi bileşimi gaz kromatografisi ile belirlenmiştir. Gaz kromatografisi ve flüoresans spektroskopisi verilerine ana bileşen analizi ve kısmi en küçük kareler regresyon analizi uygulanmıştır. Tereyağı ve bitkisel yağlar, sırasıyla toplam doymuş ve doymamış yağ asitlerine göre ayırt edilip tokoferoller ve tokotrienoller, çeşitli yağlar arasındaki

değişkenliği açıklanmıştır. Doymuş yağ asitleri için R^2=0.745–0.992 ile iyi bir tahmin modeli oluşturulmuştur. Doymamış yağ asitleri düşük belirleme katsayıları (R^2=0.339) ile karakterize edilmiştir. Floresan spektrumlarından tahmin edilen yağ asidi profilleri referans olarak kullanılan gaz kromatografisi ile belirlenenler arasında anlamlı bir fark göstermemiştir. Sonuç olarak iki veri tablosu arasında iyi bir ilişki kurulduğu çalışmanın ön yüz floresan spektroskopisinin, hayvansal yağlar ve bitki kaynaklı yağlar arasında hızla ayrıcı özellikte olma ve tahmin etme potansiyelinin olduğu ve bunun da bitkisel yağ ile süt yağı karışımının saptanması için kullanılabilirliği bildirilmektedir.

Ge ve diğerleri (2014) tarafından sunulan araştırmada ceviz yağının ayçiçek yağı ile karıştırılması bir ceviz yağı endüstrisi için büyük bir problem oluşturduğu ve bu çalışmada, ceviz yağını ayçiçek yağından ayırmak için toplam senkron floresan (TSyF) spektrumlarının potansiyel kullanımı ve ceviz yağının karıştırılmasını değerlendirmek için çok değişkenli analiz ile birleştirilmiş senkron floresan spektrumları gösterilmiştir. TSyF spektrumları bölgedeki uyarma dalga boyu 250–700 nm ve bölgedeki dalga boyu aralığı ($\Delta\lambda$) 10 ila 100 nm arasında değiştirilerek elde edilmiştir. Ceviz yağı için TSyF kontur grafikleri, ayçiçek yağının aksine, 280 nm'den daha düşük uyarma dalga boyunda ekstra bir floresan bölgesi göstermiştir. Ceviz yağı ayçiçek yağı ile değişik seviyelerde (%0–100) karıştırılarak elli bir yağ karışımı hazırlanmış olup kısmi en küçük kareler regresyon modeli, 20, 40, 60 ve 80 nm dalga boyu aralıkları kullanılarak karıştırmanın nicelendirilmesi için kullanılmıştır. Sonuç olarak bu tekniğin, bir 80 nm dalga boyu aralığı kullanarak, sadece 2.5 dakikada %0.3 (v / v) seviyelerine kadar ceviz yağında ayçiçek yağının saptanması için yararlı olduğu bildirilmiştir.

Tan ve diğerleri (2017) tarafından sunulan çalışmada kullanılmış kızartma yağının (UFO) yenilebilir bitkisel yağdan (EVO) ayırt edilmesi, UFO kullanım süresinin tahmini ve EVO'nun UFO ile karıştırılmasının belirlenmesi için senkron ön yüz floresan spektroskopisi geliştirilmiştir. Hem UFO tarafından hazırlanan laboratuvarın ısıtma süresi hem de EVO'nun UFO ile karıştırılması, kısmi en küçük kareler regresyonu (PLS–R) ile belirlenebilir olduğu açıklanmıştır. UFO ile EVO karıştırmayı simüle etmek için, her bir yağ türü için, %1–50 oranında karıştırıcı miktarlar hazırlanıp, daha sonra modeli oluşturmak için PLS–R benimsendi ve öngörme yeteneğini değerlendirmek için hem tam çapraz doğrulama hem de harici

doğrulama gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak optimum koşul altında, gözlenen ve öngörülen değerlerin grafikleri yüksek doğrusallık göstermiştir (R^2>0.9600). Kök ortalama kare çapraz doğrulama hatası (RMSECV) ve kök ortalama kare tahmini hatası (RMSEP) değerlerinin %3'ten düşük olduğu rapor edilmiştir.

2.2.2.2 Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopi yöntemleri

Fourier dönüşüm infrared (FTIR) spektroskopi tekniği, gıdalarda mevcut lipit, protein, karbonhidrat, vb. bileşiklerin karakterize edilmesinde yaygın olarak kullanılan önemli analitik tekniklerdendir (Ono ve diğerleri, 2011). IR spektrumu, gıda bileşenlerini oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin parmak izini göstermektedir (Lin ve diğerleri, 2011). Her gıda bileşeninin farklı gruplarından kaynaklanan kendine has bir spektrum bölgesi mevcuttur ve bu bölge parmak izi bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Moleküler düzeyde analizlerin gerçekleştirildiği FTIR spektroskopi tekniğinin, kemometrik veri analiz yaklaşımları ile birlikte kullanımı, yenilebilir yağların ucuz yağlarla tağşişinin tespitine yönelik ihtiyacı karşılamada en etkili çözüm yollarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tapp ve diğerleri (2003) tarafından sunulan çalışmada FTIR tekniğinin çok değişkenli analizle birlikte kullanımı ile farklı üretici ülkelerden toplanan sızma zeytinyağlarının sınıflandırılması araştırılmışır. Dört Avrupa ülkesinden toplanan 60 farklı zeytinyağı numunesinin infrared spektrumları elde edilmiştir. Çok değişkenli veri analizine yönelik iki yaklaşım kullanılmıştır: ilk olarak, kısmi en küçük kareler (PLS) için "tüm spektrum" yöntemi ve doğrusal diskriminant analizi (LDA) uygulanmış, ikinci olarak ham verilerden değişken seçimi için bir genetik algoritma (GA), ardından seçilen alt kümeye uygulanan LDA uygulanmıştır. PLS–LDA yaklaşımı ile %96 çapraz doğrulama başarı oranı sağlanırken, GA–LDA yaklaşımı ile sekiz değişken içeren alt kümelerden %100 çapraz doğrulama başarı oranı elde edilmiştir. Sonuç olarak çalışma ile, FTIR analizinin hızlı bir şekilde zeytinyağlarının menşe ülkelerini doğrulamak için potansiyel bir tarama yöntemi sunduğunu ve oluşturulan kemometrik modellemelerin gerekli ayrım gücüne sahip olduğu gösterilmiştir.

Baeten ve diğerleri (2005) tarafından sunulan başka bir çalışmada; zeytinyağındaki fındık yağı varlığının tespit düzeyini belirlemek için FT–Raman ve FT–MIR

spektroskopileri kullanılmıştır. Bu amaçla tek değişkenli ve çok değişkenli istatistiksel modeller tasarlanmıştır. Bu çalışma, zeytin ve fındık yağları arasında tam bir ayrımın mümkün olduğunu ve zeytinyağında fındık yağı varlığının >%8 olması durumunda tağşişin tespit edilebileceğini göstermiştir. Karışımlar farklı coğrafi kökenlerden gelen yemeklik yağlardan oluştuğunda tespit limiti daha yüksek elde edilmiştir.

Sun ve diğerleri (2015) tarafından sunulan başka bir çalışmada; kemometriyle birleştirilmiş FT–IR spektroskopisi kullanarak ekstra sızma zeytinyağında (EVOO) mevcut katkı maddelerinin türünü ve karıştırma miktarını tespit etmeye yönelik metot geliştirilmiştir. FT–IR verileri kullanılarak EVOO da mevcut katkı maddeleri için sınıflandırma ve niceleme modellerini oluşturmak için ise PLS regresyon yöntemleri uygulanmıştır. Sonuçlar, yemeklik yağlarda tağşişin açıkça tanımlanabileceğini ve EVOO'daki katkı yüzdesinin doğru bir şekilde ölçülebileceğini göstermiştir.

Uncu ve diğerleri (2016) tarafından rapor edilen diğer bir çalışmada; Türkiye'nin batısındaki bir yarımadanın dokuz farklı noktasındaki yerel bir zeytin çeşidinden zeytinyağının coğrafik farklılaşması, orta kızılötesi (FT–MIR) spektroskopi verileri ve çeşitli kimyasal parametre verileri (toplam fenol içeriği, yağ asidi profili, toplam karoten ve klorofil içeriği) kullanılarak araştırılmıştır. Coğrafi kökene göre en iyi farklılaşma, çeşitli kimyasal parametrelerin bir kombinasyonunun kısmi en küçük kareler diskriminant analizi ile elde edilmiştir. Yağ asidi profili kızılötesi analizine kıyasla coğrafi konumların iyi bir şekilde ayrılmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, çevre dostu, uygun maliyetli ve hızlı bir yöntem olan sahip FT–MIR yönteminin, monovarietal zeytinyağlarının coğrafi yerleşim yerlerine göre ayırt edilmesinde kullanılabileceği gösterilmiştir.

Jimenez–Carvelo ve diğerleri (2017) tarafından yapılan çalışmada; kemometri yöntemleri ile birleştirilmiş FTIR ve Raman spektroskopi teknikleri kullanılarak farklı kalitelerdeki saf zeytinyağı örnekleri (n=67) ve diğer bitkisel yemeklik yağlarının (soya, ayçiçeği, kolza tohumu, mısır yağı vb.; n=79) sınıflandırılması araştırılmıştır. FTIR ve Raman parmak izi spektrumları toplamak için spektral ölçümler yapılmıştır. Zeytinyağı/zeytinyağı olmayan sınıflandırma modeli için üç sınıflandırma stratejisi uygulanmıştır. Kullanılan çok değişkenli sınıflandırma yöntemleri, kNN, PLS–DA, OCPLS, SVM–C ve SIMCA şeklindedir. Kullanılan çok

değişkenli niceleme yöntemi ise PLS–R idi. FTIR parmak izi spektrumları, saf zeytinyağını zeytinyağı olmayan yağdan ayırt etmek için mükemmel sınıflandırma yeteneği göstermiştir. PLS–DA veya SVM–C teknikleri uygulandığında zeytinyağı numunelerinin %100'ü ve diğer bitkisel yemeklik yağların %92'si doğru sınıflandırılmıştır. Genel olarak FTIR parmak izi spektrumlarının, hem sınıflandırma hem de regresyon modellemelerinde Raman'ın parmak izi spektrumlarına göre daha ayırt edici olduğu tespit edilmiştir.

2.2.2.3 Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopi yöntemleri

NMR spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içerisine yerleştirilen maddede bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları absorblaması üzerine kurulmuş, moleküllerin yapı tayininde kullanılan önemli bir tekniktir. Teknik atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak molekülün iskeleti hakkında bilgi vermekte, dolayısıyla aydınlatılması istenen yapıya daha kolay ulaşılabilmektedir.

Vigli ve diğerleri (2003) tarafından rapor edilen çalışmada; Yunanistan'ın çeşitli bölgelerinden hindistancevizi ve sızma zeytinyağı, fındık, ayçiçeği, mısır, soya, susam, ceviz, kolza tohumu, badem, hurma, yer fıstığı, aspir gibi 13 çeşit bitkisel yağdan 192 numuneyi sınıflandırmak için NMR spektroskopisi ve çok değişkenli veri analizin bir kombinasyonu kullanılmıştır. 1,2–digliseritler, 1,3–digliseritler, 1,2–digliseritlerin toplama oranı ilgili spektrumlara diskriminant analizi uygulanarak sınıflandırma/tahmin modeli oluşturulmuştur. 128 numunelik setten elde edilen bu model, farklı yağ sınıfları arasında önemli bir ayrım sağlarken, 64 numune için %100 doğru sonuç vermiştir. Zeytinyağı–fındık yağı, zeytinyağı–mısır yağı, zeytinyağı–ayçiçek yağı ve zeytinyağı–soya yağlarının farklı yapay karışımları hazırlanmış ve NMR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Verilere uygulanan diskriminant analizi, zeytinyağında %5'e kadar düşük seviyelerde tağşişin belirlenebilmesini sağlamıştır.

Fragaki ve diğerleri (2005) tarafından rapor edilen bir diğer çalışmada, Akdeniz bölgesine ait sızma zeytinyağlarının (VOO) coğrafi kökenlerini belirlemek için ^{1}H-NMR spektroskopi ile birlikte temel bileşen analizi (PCA), doğrusal diskriminant analizi (LDA) ve kısmi en küçük kareler diskriminant analizi (PLS–DA) uygulamıştır. Elde edilen verilerde LDA ve PLS–DA, VOO'larının karakterizasyonu için tutarlı sonuçlar elde edlmesini sağlamıştır. PLS–DA yöntemi yağları doğru bir

şekilde sınıflandırılmasını sağlayan en iyi modelleme türü olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak farklı kemometrik analiz modellemeleri ile birleştirilmiş ^{1}H-NMR tekniği, VOO'ların coğrafi konumlarına göre diğer yağlardan sınıflandırılmasını sağlamıştır.

Fang ve diğerleri (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada; sıvı ve katı yağların kalite kontrolü için gaz kromatografisi–kütle spektrometrisi (GC/MS) ve proton nükleer manyetik rezonans (^{1}H–NMR) spektroskopisi başarıyla uygulanmıştır. 14 tip katı ve sıvı yağın grup kümelemesi her iki tekniğin PCA modellemesi ile sağlanmış, PLS–DA ve OPLS–DA modellere kıyasla mükemmel sınıflandırma duyarlılığına ve özgüllüğüne sahip olduğu gösterilmiştir. Bilinmeyen numuneleri tanımlamak için her iki tekniğin de etkili bir şekilde uygulanabildiği kanıtlanmıştır. Kanola yağına eklenen katı yağ oranının Kısmen en küçük kareler (PLS) modelleri, %5'inin tespit edilmesi için başarılı bir şekilde oluşturulup rapor edilmiştir.

Mannina ve diğerleri (2009) tarafından yapılan çalışmada; rafine zeytinyağına karıştırılan rafine fındık yağlarının tespiti için ^{1}H–NMR yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada farklı kökenlere sahip 92 yağ numunesi üzerinde geliştirilen yöntem, kemometrik veri analizleri ile birleştirilmiş ^{1}H NMR analizleri şeklinde rapor edilmiştir. İki bağımsız laboratuvar tarafından 600 MHz spektrometre üzerinde test edilen yöntemde zeytinyağına katıştırılan rafine fındık yağı oranının %10'a kadar tespiti sağlamıştır. Aynı çalışmada 400 ve 500 MHz ^{1}H-NMR spektrometreler ile uygulanan benzer yöntemin potansiyeli ve sınırlamaları karşılaştırılarak, sunulmuştur.

2.2.3 Zeytinyağında tağşiş tespiti için uygulanan kromatografi yöntemleri

Zeytinyağlarında tağşiş tespiti için uygulanan en klasik yöntem triaçilgliserol veya trigliserit (TAG) analizlerinin yüksek basınç sıvı kromatografi (HPLC) tekniği ile gerçekleştirilmesidir. Bu analiz zeytinyağlarının taşıdığı karakteristik trigliserit bileşenlerinin tespiti esasına dayanır. Zeytinyağındaki minortrigliseritler içinde en karakteristik olanı trilinolein (LLL) olup, bu değer hakkında resmi bir norm olmamasına karşın zeytinyağları için en fazla %1,5 olabilir. Özellikle trilinolein (LLL) düzeyi ve TAG bileşenlerine dayılı hesaplanacak bazı parametreler, natürel zeytinyağına diğer bitkisel tohum yağları ile yapılacak tağşişler ve hileler için GC

sonuçlarından daha dikkat çeken karakteristik bilgi kaynağı olduğu görülmüştür (Dıraman, 2007).

Son yıllarda HPLC ile yapılan bazı analitik çalışmalarda, natürel zeytinyağındaki tokoferol fraksiyonlarının (α ve γ tokoferol) fındık yağınınkiyle miktar bakımından farklılık göstermesi, zeytinyağına fındık yağı tağşişinin daha sağlıklı ve güvenilir bir şekilde tespiti konusunda ümit verici bir parametreyi de gündeme getirmiştir (Dıraman, 2007).

2.3 Kemometrik Veri Analiz Yöntemleri

Kemometri, matematiksel ve istatistiksel modellerden faydalanarak kompleks veri grupları içindeki örüntüleri ve ilişkileri ortaya çıkarmakta ve bunları matematiksel olarak kullanılabilen analitik parametrelere dönüştürmektedir. Spektroskopik analizler sonucunda elde edilen ham spektrumlar direk yorumlamada oldukça kompleks olduğundan, kemometrik veri analiz yöntemleri kullanılarak değerlendirilmeye ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle kemometri; moleküler spektroskopik yöntemler gibi veri bakımından oldukça zengin enstrümental metotlar ile birlikte kullanılan çok değişkenli veri analiz yöntemi olarak da tanımlanmaktadır. Kemometrik modeller farklı grupları birbirinden ayıran bilgiyi ekstrakte etmekte ve gereksiz veriyi kapsam dışında bırakarak değerlendirme sürecini kolaylaştırmaktadır. Sonuçlar içindeki örüntüler tespit edilmekte ve veriler arasındaki ilişkiye göre sınıflandırılmaktadır. Bu sayede coğrafi orijin, tür tespiti veya tağşiş tespiti yapılabilmektedir (Riedl ve diğerleri, 2015). Gıda hileciliğinin tespiti amacıyla kullanılan çalışmalarda veri boyutunun azaltılması, örneklerin kalitatif olarak gruplandırılması veya bilinmeyen örneklerin sınıflandırılması ile örnekteki tağşişin kantitatif olarak tespit edilmesi gibi amaçlarla kemometrik veri analizi yöntemleri kullanılmaktadır (Miller and Miller, 2005).

2.3.1 Gözetimsiz örüntü tanıma/sınıflandırma yöntemleri

2.3.1.1 Temel bileşen analizi (PCA)

Kalitatif veri analizinde sıklıkla kullanılan çok değişkenli veri analizi yöntemi Temel Bileşen Analizi (PCA) olarak bilinmektedir. PCA daha çok veri boyutunun azaltılması ve veri içerisindeki benzerlik oranlarının belirlenmesi amaçlarıyla kullanılmakta olup gözetimsiz (unsupervised) bir tekniktir. PCA modeli geliştirilmeden önce nesne grupları hakkında bilgiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Bilinmeyen örnekler önceden tanımlanmış nesne grubu bilgilerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu amaçla PCA, spektral veri içerisindeki lineer kombinasyonları araştırmakta ve nesne sınırlarını maksimum kovaryans gösterdikleri gruplara göre birbirinden ayırmaktadır (Miller and Miller, 2005). Bu teknikte veri setindeki toplam varyasyon, orijinal değişkenlerin birkaç lineer kombinasyonla yeniden ifade edilmesini sağlayan ve aralarında herhangi bir korelasyon bulunmayan yeni ‘temel bileşenler’ (PC) aracılığıyla açıklanmaktadır. Veri setini oluşturan

değişkenlerin birbiriyle olan negatif veya pozitif korelasyonunun en yüksek olduğu durumunda PCA ile en iyi sonuç elde edilmektedir. Her bir örnek için k tane rasgele değişkenin ölçüldüğü (Y) ve toplamda n tane örnek olduğu durumda PCA ile k tane rasgele değişkeni kullanarak; Y1, Y2…..Yk veri setindeki varyasyonu mümkün olan en yüksek oranda açıklayan en az sayıda bileşenin; Z1, Z2,…..Zk üretilmesi hedeflenmektedir (Miller and Miller, 2005; Geladi ve Kowalski, 1986).

Varyans–kovaryans ve korelasyon matrisi yapısının analizi için ilk defa Pearson (1901), bir eliopsidin ana eksenlerini kullanma fikrini ileri sürmüştür (Karl, 1901). Hottelling (1933), tarafından geliştirilen bu yöntem, çok değişkenli analiz yöntemlerinden biri olan Temel Bileşenler Analizi (PCA) adını almıştır (Hotelling, 1933). Temel bileşen analizinin en modern referansı Jolliffe (2002)' dir (Jolliffe, 2002). 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 (Vupa ve Gürünlü, 2008). 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 PCA; 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 ortagonal dönüşüm kullanan istatistiksel bir yöntemdir. Ortogonal dönüşümler vektörler arasındaki açıyı korurlar. Temel bileşen adı verilen yeni değişkenler kümesi, orijinallerin doğrusal kombinasyonlarıdır (Richardson, 2009).

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 PCA 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 (Yıldız ve diğerleri, 2010). 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 ayrımın sağlandığı tespit edilebilmektedir. Bu noktadan sonra ayrımı en net ortaya çıkaran temel bileşen üzerine etkili olan tüm değişkenlerin örnekler arasındaki farklılığı da en çok açıklayabilen değişkenler olduğu sonucuna varılmaktadır (Yemişçioğlu ve Özdikiciler, 2016). PCA modelinin kalitesi, çapraz doğrulama (cross–validation) teknikleri kullanılarak değerlendirilebilir (Williams ve Abdi, 2010).

2.3.1.2 Hiyerarşik kümeleme analizi (HCA)

Hiyerarşik küme analizi (HCA); gruplandırılmamış ve grup sayısı belli olmayan verilerin, benzerliklerine göre sınıflandırılmasını ifade etmektedir. Değişkenlere göre analiz edilen numunelerin birimlere ayrık kümelerde toplanmasını veya benzerlik göstermelerini esas almakta ve yöntemin veri indirgeme özelliği vardır. HCA yönteminde verilerin uzaklık göstergelerinin normalliği esas alınarak modellemeler oluşturulmaktadır. Yani HCA yönteminde, iki gözlemin veya iki değişkenin benzerlik (yakınlık) ya da farklılık (uzaklık) değerleri incelenerek sonuçlar verilmektedir (Dincer, 2020; Çağlar, 2019). Numuneler arasında farklılık ölçütü için farklı teknikler önerilmekle birlikte, Öklit uzaklığı ve Mahalanobis uzaklığı metotları genelde tercih edilen yöntemlerdir. HCA yöntemindeki bu metotların bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır, örneğin Mahalanonbis yönteminin uygulanması işlenen verilerdeki değişken miktarının analiz edilen bütün numune sayısını geçmemesini hedeflemektedir. Analiz edilen veri setine ve verinin çeşidine bağımlı

olarak yönteme karar verilmektedir. Uzaklık hesaplarının yapılmasının ardından kümeleme algoritması seçilmekte ve genelde tercih edilen yöntem "Ward kümeleme metodu"dur. Modellemelerin belirlenmesi, analiz edilen gruplara bakılarak tahminlerin yapılması, olması gereken grupların tespiti, veri incelemelerinin yapılması, kontrolü zor olan büyük çaptaki verilerin indirgenmesi, hipotez testi, hipotez basamağı gibi farklı hedeflere yönelik HCA modellemesi kullanılmaktadır (Dincer, 2020; Çağlar, 2019).

2.3.2 Gözetimli örüntü tanıma/sınıflandırma yöntemleri

2.3.2.1 Lineer discriminant analizi (LDA)

Lineer diskriminant analizi, önceden bilinen p sayıda özelliğe sahip birimleri, doğadaki gerçek sınıflarına en doğru şekilde atamayı amaçlayan çok değişkenli istatistiksel bir yöntemdir. Burada hedef, birimleri gerçek sınıfına minimum hatayla atamaktır. Sınıflar arasındaki ayrımı tanımlayan kurallar, Lineer Diskriminant Analizi (LDA) kullanılarak elde edilir. LDA'da kitlelerin eşit varyans–kovaryans matrisine sahip olma varsayımları vardır (Massart ve diğerleri, 1997). Bu nedenle LDA, veri kümesinde diğer gözlemlerden farklı hareket eden ve aykırı gözlem olarak adlandırılan gözlemlerin varlığında dayanıklı bir yöntem değildir ve bu durumda klasik LDA'nın güvenilir sonuçlar vermesi beklenemez. Böyle durumlarda, klasik LDA'nın dayanıklı versiyonlarının kullanımının önemi üzerine literatürde birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Yapılan çalışmalarda aykırı gözlemlerin etkisini azaltmak için yüksek bozulma kriteri geliştirmişlerdir. Klasik LDA ile dayanıklı yaklaşımların sınıflandırma etkinliklerini araştırmışlardır. Minimum kovaryans determinant (MKD) yöntemi ve aykırı gözlemlerin gözlemlenmesinde oldukça iyi ve dayanıklı özelliklere sahip hızlı minimum kovaryans determinant isminde yeni bir tahmin edici geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, aykırı gözlem problemini önlemek için kontamine olmuş verilerden etkilenmeyen minimum kovaryans determinantını temel alan dayanıklı Wilks lambda istatistiğinin kullanımını önermiştir. Zaman içerisinde farklı yöntemler ve yaklaşımların parametre tahmininin dayanıklılığını artırmak için MKD'ın özelliklerini kullanmaktadır. Ayrıca bu yöntem çok değişkenli ortalama vektörü ve varyans–kovaryans matrisinin dayanıklı tahminlerini bulmak için kullanılmıştır (Lavine, 2000).

2.3.2.2 Sınıf analojilerinin yumuşak bağımsız modellenmesi analizi (SIMCA)

Sınıf analojilerinin yumuşak bağımsız modellenmesi (SIMCA) tekniği, F–oranı ile orijini belirsiz bir örneğin belirli bir kalite grubuna alınıp alınmayacağına karar verilmesinde uygulanan gözetimli örüntü tanıma/sınıflandırma yöntemidir. Svante Wold tarafından 1970 yılının başlarında ilk kez uygulanan yöntemde, değişkenlerin dağılımı ile ilgili bir hipotez yapılmadığı görülmüş olup PCA sınıflarının birer birer modellendiği için bağımsız olduğu, yani her sınıf modelinin bağımsız olarak geliştirildiği fikri oluşmuştur (Dincer, 2020; Çağlar, 2019). SIMCA analizlerinde belirli bir sınıf oluşturularak, bir PCA grubunun aynı gözlemler sonucu oluşturulup oluşturulmadığı veya bir gözlemin belirli bir PCA grubuna ait olup olmadığının araştırılmasında uygulanmaktadır. SIMCA'da bileşen modelleri olan PCA, her bir sınıf için ayrı olarak geliştirilir ve ana bileşen, F–oranı ile modellerinden her bir nesnenin geometrik mesafesi olarak hesaplanabilen kritik mesafeler içinde bulunacak şekilde sonuç sorgulanır. SIMCA'da oluşturulan sınıflara özel belirli bir tölerans alanı yani F-oranı esas alınmaktadır. İncelenen gözlem belirli istatistiksel testlerden geçirilerek, esas alınan tölerans noktasına olan uzaklığı bulunabilmektedir. İncelenen tölerans bölgesi için, analiz edilen numunelerin çalışılan gruba mensup olup olmadığı bilgisi elde edilebilmketedir. SIMCA sonuçları "*Coomans grafikleri*" ile görselleştirilebilmektedir (Dincer, 2020; Çağlar, 2019).

2.3.3 Kemometrik regrasyon yöntemleri

2.3.3.1 Kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi

Kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi ilk kez 1983'te Martens ve Jensen (Martens ve Jensen, 1983) 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 (Norgaard ve diğerleri, 2000). PLS-R, temel bileşenler analizi ve çoklu regresyon özelliklerini genelleştiren ve birleştiren yeni bir tekniktir. PLS-R yönteminin amacı, doğrusal bir model oluşturarak ölçülen spektrumdaki bir takım bağımsız değişkenlerden (öngörücülerden) bağımlı değişkenler kümesini tahmin etmek veya analiz etmektir. Bu işlemde, tahmin edicilerden, en iyi tahmin gücü olan gizli değişkenler olarak adlandırılan ortogonal faktörlerden oluşan bir dizi çıkararak elde edilir. PLS-R genel anlamıyla tahmini latent değişkenlere dayalı çok sayıda

bağımlı ve açıklayıcı değişkenle çalışma olanağı sağlayan bir veri sıkıştırma analizidir (Kemsley, 1998). Veri tablosuna en uygun olan fonksiyonun aranma sürecine regresyon analizi denilmektedir. Regresyon analizi uygulanırken en yaygın kullanılan yöntemlerden biri PLS-R yöntemidir. PLS-R algoritmalarında gizli değişken hesaplama ve regresyon adımı bütünleşmiş şekildedir. Tekil değer veya özdeğer ayrıştırması kullanılarak boyut indirgeme ile elde edilen gizli değişkenler, bu indirgemeden sonra yeni açıklayıcı değişkenler olarak regresyon analizinde kullanılmaktadır. X:bağımsız değişken ve Y: bağımlı değişken olmak üzere; PLS-R 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 (Bulut, 2011). Dönüştürülmüş değişkenlere skor denilmektedir. Skorlar, gruplar arasındaki varyansı maksimize etmeye çalışarak ayrımın güçlenmesini sağlamaktadırlar (Özkan, 2011). 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 gibi bazı kriterler kullanılmaktadır (Bulut, 2011).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Analizlerde kullanılan yağ numunelerinin tümü satış ofislerinden, marketlerden ve yerel üreticilerinden ücret karşılığında temin edilmiştir. Mut (Mersin) ilçe sınırları içinde farklı bölgedeki "ayvalık" ve "gemlik" türü zeytin ağaçlarından hasat edilen (2019 ve 2020 Ekim ayı hasat dönemleri) zeytinlerden soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağı numuneleri, bölgede yer alan yerel üreticilerden ücret karşılığında temin edilmiştir. Yağ numuneleri, 0.45 µm membran filtrelerden geçirilerek içerisindeki muhtemel safsızlık maddelerinden arındırılmış ve analiz edilene kadar +4°C'de ışık ile temas etmeden muhafaza edilmiştir. Proje kapsamında kullanılan analitik saflıktaki çözücülerin tümü ticari tedarikçilerden satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan direk kullanılmıştır (**Çizelge 3.1**). Kullanılan analiz sistemleri ve marka/modelleri ise **Çizelge 3.2** de yer almaktadır.

Çizelge 3. 1: Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler, standart madde ve çözücüler.

Analizler	Kimyasal maddeler, standart madde ve çözücüler
▪ ***FL spektroskopi analizleri***	✓ Etil alkol ✓ Hekzan

Çizelge 3. 2: Kullanılan analiz sistemleri ve marka/modelleri.

Cihaz	Marka/model
▪ ***Floresans spektroskopi cihazı***	*Agilent Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre*
▪ ***Ultra saf su cihazı***	*Merck Milli–Q®7003/05/10/15 saf su sistemi*

Sunulan tez çalışması ile; Mut (Mersin) ilçe sınırları içinde yaygın "ayvalık" ve "gemlik" türü zeytin ağaçlarından hasat edilen zeytinlerden, soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağlarının sınıflandırılması ve bu yağlarda muhtemel tağşişin tür ve miktarını belirlemeye yönelik kemometrik veri analiz yaklaşımına dayalı floresans spektroskopi yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar başlıca 3 aşamada yürütülmüştür;

I. aşama; Zeytinyağı ve karışım numunelerinin temini/hazırlanması,

II. aşama; Saf sızma zeytinyağı ve tağşiş edilmiş yağ karışım numuneleri kullanılarak floresans spektroskopi analizlerinin gerçekleştirilmesi,

III. aşama; Elde edilen spektral veriler kullanılarak Unscrambler®X10.4, Octave 4.2.1 ve Microsoft Excel programları yardımıyla çok değişkenli kemometrik modellerin geliştirilmesi şeklindedir.

3.2 Saf Sızma Zeytinyağı ve Karışım Numunelerinin Hazırlanması

Deneysel çalışmaların ilk bölümünde floresans spektroskopi ile gerçekleştirilen kalitatif (tağşişde kullanılan yağ türünü belirleme) ve kantitatif (zeytinyağı tağşişinde kullanılan yağ miktarını belirleme) analizler için yağ örnekleri hazırlanmıştır (**Çizelge 3.3** ve **3.4**).

Çizelge 3. 3: Mut (Mersin) bölgesi zeytinlerden soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağı numunelerine dair bilgiler.

Numune Kodu	Üretici	Zeytin Ağacı Türü	Hasat Dönemi/Hasat Bölgesi
2020–1	A*** T***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–2	N*** S***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–3	Y*** E***	Gemlik	2020/ Mut
2020–4	Y*** E***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–5	M*** A*** E***	Gemlik	2020/ Mut
2020–6	M*** U***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–7	İ*** D***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–8	A*** S***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–9	A*** T***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–10	A*** Y***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–11	M*** A***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–12	A*** K***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–13	A*** D***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–14	M*** M***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–15	M*** D***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–16	N*** E***	Erdek	2020/ Mut
2020–17	M*** Ş***	Domat	2020/ Mut
2020–18	İ*** Ö***	Erdek	2020/ Mut
2020–19	K*** O***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–20	M*** S***	Domat	2020/ Mut
2020–21	O*** U***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–22	N*** E***	Domat	2020/ Mut
2020–23	A*** D***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–24	İ*** S***	Delice (Harap)	2020/ Mut
2020–25	A*** U***	Delice (Harap)	2020/ Mut
2020–26	M*** Y*** Ç***	Ayvalık	2020/ Mut

2020–27	F*** K***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–28	V*** G***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–29	İ*** Ş***	Ayvalık	2020/ Mut
2020–30	N*** D***	Ayvalık	2020/ Mut
2019–1	N*** S***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–2	Y*** G***	Gemlik	2019/ Mut
2019–3	A*** E***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–4	H*** Y***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–5	D*** A*** K***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–6	D*** A*** K***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–7	M*** A***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–8	M*** K***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–9	M*** A*** A***	Gemlik	2019/ Mut
2019–10	N*** Ö***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–11	K*** K***	Gemlik	2019/ Mut
2019–12	H*** Y***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–13	A*** B***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–14	H*** İ*** K***	Gemlik	2019/ Mut
2019–15	M*** A*** Ç***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–16	Y*** Ş***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–17	H*** D***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–18	M*** Ö***	Gemlik	2019/ Mut
2019–19	C*** K***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–20	M*** G***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–21	İ*** U***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–22	Y*** Y***	Gemlik	2019/ Mut
2019–23	A*** Ç***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–24	M*** Ç***	Gemlik	2019/ Mut
2019–25	M*** K***	Ayvalık	2019/ Mut
2019–26	H*** K***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–27	İ*** D***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–28	M*** S***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–29	M*** Ü***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut
2019–30	E*** Ş***	Ayvalık/Gemlik	2019/ Mut

60 farklı üreticiden temin edilen 2019 ve 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı ve 26 farklı firmaya ait ticari yağ numuneleri (*soya yağı, pamuk yağı, ayçiçeği yağı, fındık yağı ve zeytinyağı*) ile 86 adet saf yağ örneği kullanılmıştır. Floresans spektroskopi analizlerinden elde edilen verilere ön işlemlerin uygulanmasının ardından; elde edilen datalar ile çok değişkenli kemometrik analiz modelleri oluşturulmuştur. Elde edilen farklı modellerde, floresans spektroskopi tekniğinin çok değişkenli veri analiz yöntemleri ile birlikte belirtilen saf yağ türlerinin sınıflandırılmasındaki etkinliği değerlendirmiştir.

2019 ve 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinden seçilen 4 farklı üreticiye ait numune ve model olarak seçilen 3 farklı firmaya ait rafine zeytinyağı ve

3 farklı firmaya ait pirina yağı numunesi kullanılarak yağ karışımları hazırlanmıştır. Sızma zeytinyağına ilave edilen rafine yağ oranının; %1, %2, %5, %10, %20, %30, %40 ve %50 (v/v) şeklinde olduğu toplam 216 adet yağ karışımı hazırlanmıştır. Saf yağ örnekleri ve karışımların hazılanmasında özel kapaklı 25 mL hacimde kahverengi numune şişeleri kullanılmıştır. Bu karışımlardan rastgele seçilen 162 adet yağ karışım numunesi ve karışım hazırlamada kullanılan 4 farklı firmaya ait saf sızma zeytinyağı numunesi "kalibrasyon seti numunesi" (*toplam karışımın dörtte üçü*); kalan 54 adet yağ karışım numunesi ise (*toplam karışımın dörtte biri*) kalibrasyon modelini doğrulama seti yani "validasyon seti numunesi" olarak tanımlanmıştır. Hazırlanan karışımlara floresans spektroskopi analizlerinin uygulanmasının ardından, elde edilen verilere çok değişkenli PLSR veri analizleri uygulanarak kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur.

Çizelge 3. 4: Sızma zeytinyağı tağşiş analizleri için hazırlanan yağ karışımları ve diğer saf yağları.

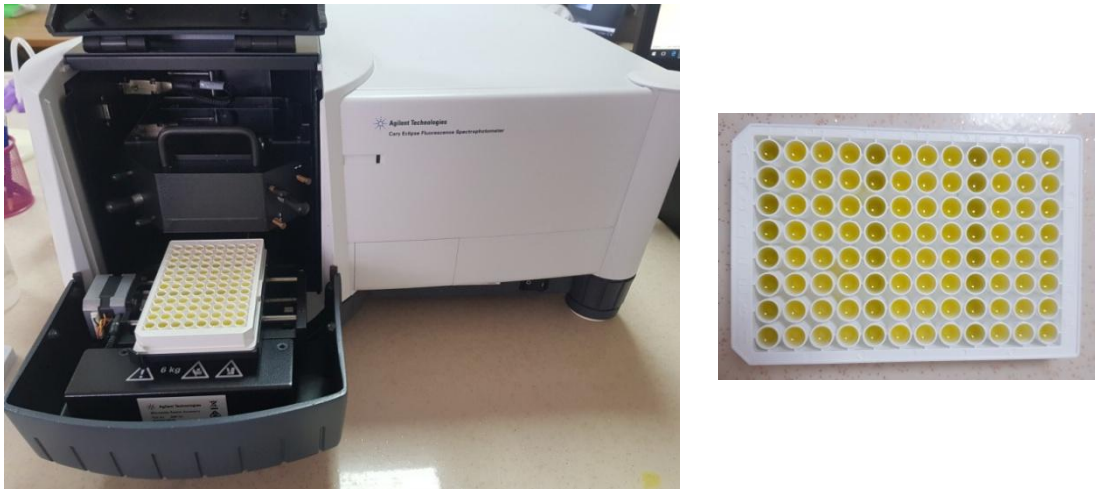
Sızma zeytinyağı (VOO) numunelerinin rafine zeytinyağı (ROO) ve pirina yağı (PO) ile tağşişi için hazırlanan karışımlar		
Set	**VOO**	**ROO ve PO ile tağşiş işlemi**
1	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **0%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
2	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **1%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
3	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **2%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
4	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **5%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
5	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **10%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
6	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **20%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
7	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **30%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
8	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **40%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
9	*VOO–1, VOO–2, VOO–3, VOO–4*	Belirtilen VOO yağ örneklerinin *ROO–1, ROO–2 ve ROO–3* veya *PO–1, PO–2 ve PO–3* ile **50%** oranında tağşiş edildiği karışım yağ örnekleri hazırlanmıştır.
Sızma zeytinyağı ve saf yağ numuneleri		
10	86 adet saf yağ örneği	30 farklı üreticiden 2020 Ekim ayı hasat dönemine ait sızma zeytinyağı, VOO, (*2020–VOO–1'den 2020–VOO–30'a kadar*); 30 farklı üreticiden 2019 Ekim ayı hasat dönemine ait sızma zeytinyağı, VOO, (*2019–VOO–1'den 2019–VOO–30'a kadar*); 5 farklı firmaya ait rafine ayçiçek yağı, SFO, (*SFO– 1'den SFO–5'e kadar*); 5 farklı firmaya ait rafine soya yağı, SBO, (*SBO– 1'den SBO–5'e kadar*) ; 6 farklı firmaya ait rafine fındık yağı, HNO, (*HNO– 1'den HNO–6'ya kadar*); 5 farklı firmaya ait rafine pamuk yağı, CSO, (*CSO–1'den CSO–5'e kadar*) ; 5 farklı firmaya ait rafine zeytinyağı, OO, (*OO– 1'den OO–5'e kadar*)
Toplam 86 farklı saf yağ örneği ve 216 farklı yağ karışımı kullanılmıştır.		

† VOO; sızma zeytinyağı, ROO; Rafine zeytinyağı, PO; Pirina yağı, OO; Zeytinyağı, SFO; Ayçiçek yağı, CSO; Pamuk yağı, SBO; Soya yağı, HNO; Fındık yağı

3.3 Saf Sızma Zeytinyağı ve Karışım Numuneleri İçin Gerçekleştirilen Analizler

3.3.1 Senkron floresans (SyF) spektroskopi analizleri

Soğuk sıkım yöntemi ile elde edilen saf zeytinyağı numunelerinin sınıflandırılması amacıyla gerçekleştirilen senkron floresans (SyF) spektroskopi analizlerinde, literatürde önerilen yöntem esas alınarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Li ve ark., 2015; Temiz ve ark., 2017; Ge ve ark., 2014; Poulli ve ark., 2009). Floresans spektrometre cihazında (**Şekil 3.1a**) ekstasyon ve emisyon slit genişlikleri 5 nm, edinim aralığı ve entegrasyon süresi sırasıyla 1 nm ve 0.3 s olarak ayarlanmıştır. Senkron floresan (SyF) spektrumları ve üç boyutlu toplam senkron floresan spektrumları (TSy) ise; ekstasyon ve emisyon monokromatörlerinin eş zamanlı olarak taranması ile elde edilmiştir. Ekstasyon ve emisyon monokromatörleri arasındaki dalga boyu aralığı $\Delta\lambda$=10–20–30–40–50–60–70–80–90 ve 100 nm aralıklara ayarlanmış ve 200–800 nm aralığında elde edilen emisyon spektrumları elde edilmiştir. Bunun için cihaz programında; 10 farklı $\Delta\lambda$ (10–100 nm) değeri için, 200–800 nm aralığında eş zamanlı ekstasyon ve emisyon tarama programlaması yapılmıştır.



(a) **(b)**

Şekil 3. 1: (a) Floresans spektrometre cihazı ve **(b)** analizlerde kullanılan mikroplate reader numune küveti.

Yağ numunelerine ait floresan emisyon spektrumları (200–800 nm) ise, 360 nm eksitasyon ışınımı parametre değeri kullanılarak elde edilmiştir. Mikroplate okuyucu (**Şekil 3.1b**) kullanılarak tamamlanan her bir ölçüm serisinden sonra numune

hücreleri hekzan ile temizlenmiş ve her numune en az 3 kez analiz edilerek ortalama spektrum değerleri alınmıştır.

3.4 Kemometrik Veri Analizleri

Analizlerin tamamlanmasının ardından, çok değişkenli kemometrik modellerin geliştirilmesi amacıyla elde edilen floresans spektroskopi verileri kemometri programında analiz edilmiş ve modellemeler oluşturulmuştur. Excel formatında elde edilen ham cihaz verileri kemometrik modellerin geliştirilmesi için Unscrambler®X10.4.1 programına (CAMO software, Oslo, Norway) aktarılmıştır. Kemometrik veri analizleri öncesinde, elde edilen floresans spektrumlarına uygun bazı ön işlemler uygulanmıştır. Spektrumlardaki bantlar arası farklılığı artırabilmek ve spektrumlarda iyileştirmeler yapabilmek amacıyla Unscrambler®X10.4.1 programında yansıma spektrumları üzerine türev alma, detrend, baseline düzeltmesi ve ortalama merkez düzeltmesi gibi ön işlemler uygulanmıştır.

3.4.1 Kemometrik sınıflandırma analizleri: PCA, HCA, LDA ve SIMCA modelleri

Veri ön işleme işlemlerinin ardından, hazırlanan yağ örneklerine ait grupların sınıflandırılması amacıyla en fazla tercih edilen kemometrik analiz metotlarından gözetimsiz/unsupervised örüntü tanıma (PCA ve HCA) ve gözetimli/supervised örüntü tanıma (SIMCA ve LDA) yöntemleri uygulanmıştır.

- ✓ PCA (Principle Component Analysis),
- ✓ HCA (hierarchical cluster analysis),
- ✓ SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogies),
- ✓ LDA (Lineer Discriminant Analysis) yöntemleri kullanılarak "kalitatif" yani "sınıflandırma" değerlendirmeleri yapılmıştır.

Yağ numunelerinde floresan özellik gösteren tokokromanol türü bileşiklerin (tokoferol ve tokotrienol), pigmentlerin, oksidasyon ürünlerinin, konjuge yapıların ve fenolik maddelerin tespit edildiği bölgeler elde edilen spektrumlarda belirlenmiştir.

- **340–365 nm**; tokoferoller ve fenolik bileşenler
- **365–420 nm**; rafine ve rafine olmayan yağların ayrımı

- **420–460 nm**; konjuge dien ve trien yapılar, hidroliz ürünleri
- **460–490 nm**; konjuge dien ve trien yapılar, hidroliz ürünleri
- **490–600 nm**; E vitamini yani α–tokoferol ve yağ asidi oksidasyon ürünleri
- **650–700 nm**; Pigment (klorofil ve karoten gibi) bileşiklerini temsil etmektedir (Li ve ark., 2015; Temiz ve ark., 2017; Ge ve ark., 2014; Poulli ve ark., 2009).

Tüm spektral bölge ve spesifik belirlenen bu bölgelerden elde edilen datalar değerlendirmeye alınarak farklı sınıflandırma modelleri oluşturulmuştur.

3.4.2 Kemometrik kalibrasyon analizleri: PLS–R modeli

Kantitatif olarak tağşiş durumunu değerlendirmek üzere hazırlanan 216 adet karışıma (**Çizelge 3.4**) ait elde edilen floresans spektral verileri, PLS–R kalibrasyon yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm spektral bölgeden elde edilen datalar değerlendirmeye alınarak PLS–R kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur. Yöntemin kendi tahmin değerlerini ve güvenilirliğini hesaplamak yani doğrulamak için "cross validasyon" yöntemi uygulanmıştır. Bu karışımlardan rastgele seçilen 162 adet yağ karışım numunesi ve karışım hazırlamada kullanılan 4 farklı firmaya ait saf sızma zeytinyağı numunesi "kalibrasyon seti numunesi" (*toplam karışımın dörtte üçü*); kalan 54 adet yağ karışım numunesi ise (*toplam karışımın dörtte biri*) kalibrasyon modelini doğrulama seti yani "validasyon seti numunesi" olarak tanımlanmıştır. Hazırlanan karışımlara floresans spektroskopi analizlerinin uygulanmasının ardından, elde edilen verilere çok değişkenli kemometrik veri analizleri uygulanarak kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sunulan tez çalışmasında elde edilen deneysel bulgular, 3 ana alt başlık altında sunulmuş ve sonuçlar detaylı olarak değerlendirilmiştir.

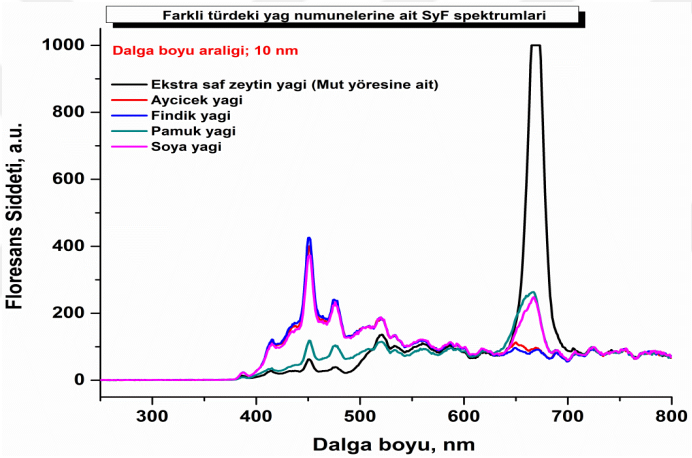
(i) Saf sızma zeytinyağları ve diğer yağ numunelerinin senkron floresans (SyF) spektroskopi analizlerine ait sonuçlar

(ii) Saf sızma zeytinyağları ve diğer yağ numunelerinin çok değişkenli kalitatif/ kemometrik sınıflandırma analizleri [gözetimsiz/unsupervised örüntü tanıma (PCA ve HCA) ve gözetimli/supervised örüntü tanıma (SIMCA ve LDA) modellemeleri]

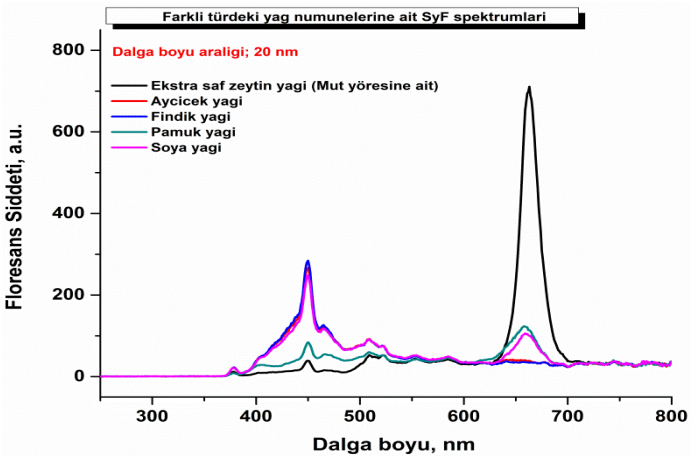
(iii) Sızma zeytinyağı–rafine zeytinyağı ve sızma zeytinyağı–pirina yağı karışım numunelerinin çok değişkenli kantitatif/ kemometrik kalibrasyon analizleri [PLS–R kalibrasyon modellemeleri]

4.1 Saf Sızma Zeytinyağları ve Yenilebilir Bitkisel Yağ Numunelerinin Senkron Floresans (SyF) Spektroskopi Analizlerine Ait Sonuçlar

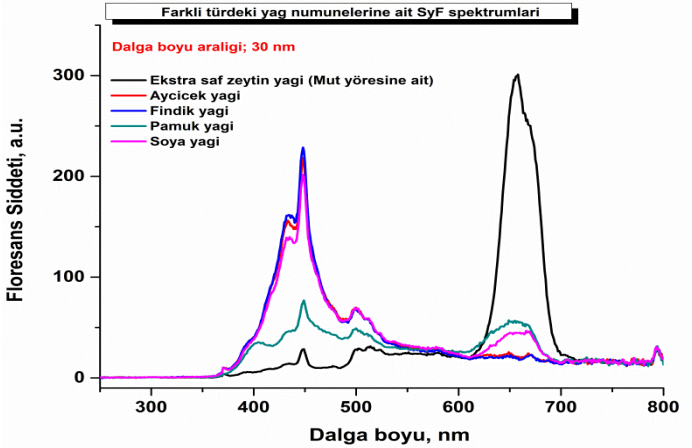
Sunulan tez çalışmasının ilk aşamasında; Mut (Mersin) ilçe sınırları içinde yaygın "ayvalık" ve "gemlik" türü zeytin ağaçlarından hasat edilen zeytinlerden, soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağlarının ve diğer bitkisel yağ numunelerinin sınıflandırılması amacıyla SyF spektroskopi analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı üreticiden temin edilen 2019 ve 2020 Ekim hasatına ait 60 adet soğuk sıkım sızma zeytinyağı ve 26 farklı firmaya ait ticari yenilebilir bitkisel yağ numuneleri (*soya yağı, pamuk yağı, ayçiçeği yağı, fındık yağı ve zeytinyağı*) ile 86 adet saf yağ örneği analiz edilmiştir. SyF spektroskopi analizlerinde, literatürde önerilen yöntemler (Li ve ark., 2015; Temiz ve ark., 2017; Ge ve ark., 2014; Poulli ve ark., 2009) esas alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Saf yağ numunelerine ait SyF ve 3D TSy spektrumları; 200–800 nm spektrum bölgesinde ekstasyon ve emisyon monokromatörleri arasındaki dalga boyu aralığı $\Delta\lambda$=10–20–30–40–50–60–70 ve 80 nm şeklinde ayarlanarak eş zamanlı olarak taranması ile elde edilmştir. Farklı dalga boyu aralıkları kullanılarak, sızma zeytinyağı numunelerine dair elde edilmiş temsili floresans spektrumları **Şekil 4.1**'de yer almaktadır.



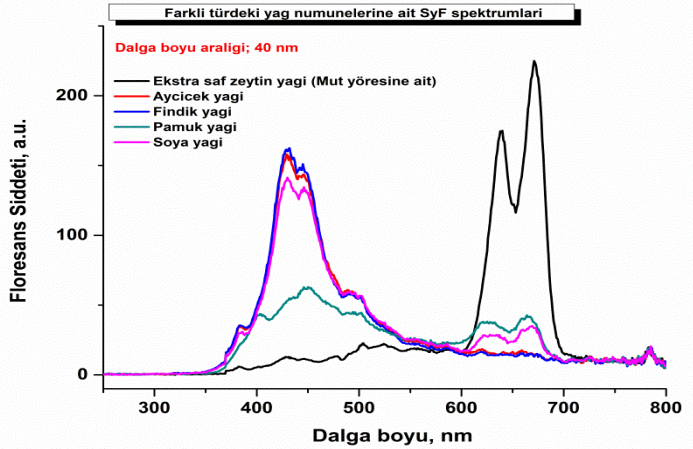
Farklı türdeki bitkisel yağ numuneleri_SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=10 nm



Farklı türdeki bitkisel yağ numuneleri_SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=20 nm

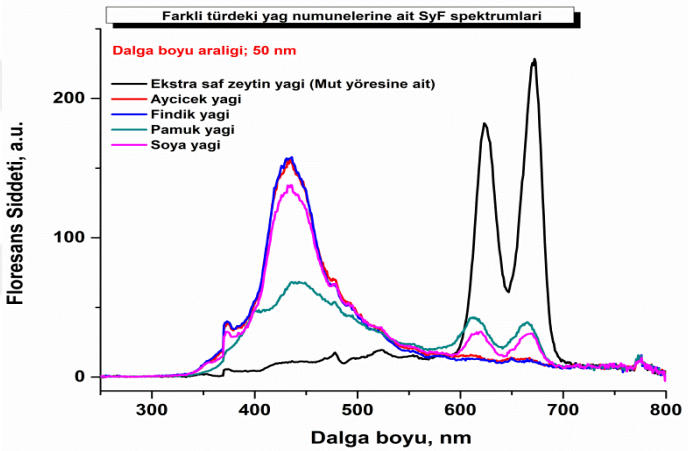


Farklı türdeki bitkisel yağ numuneleri_SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=30 nm

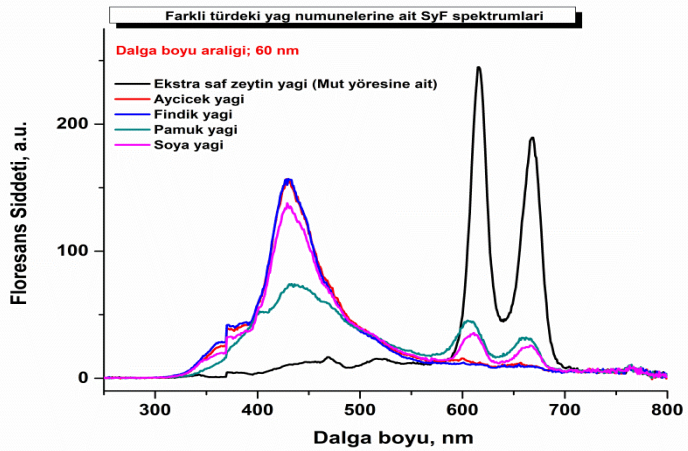


Farklı türdeki bitkisel yağ numuneleri_SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=40 nm

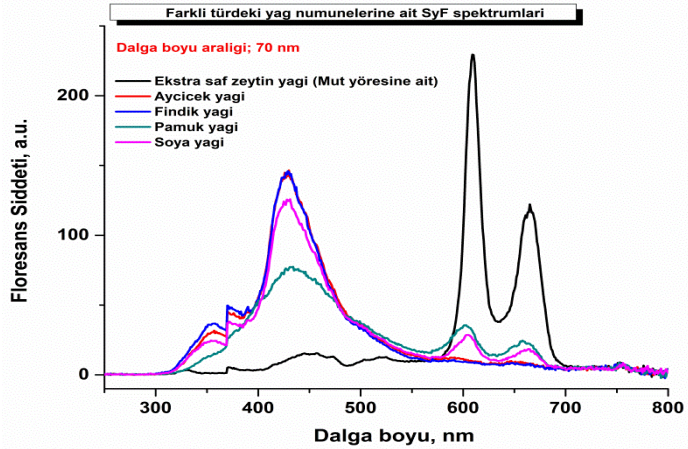
Şekil 4. 1: 200–800 nm spektrum bölgesinde yağ numunelerine ait farklı dalga boyu aralıklarında elde edilen SyF spektrumları, 2D ve 3D floresans görselleri.



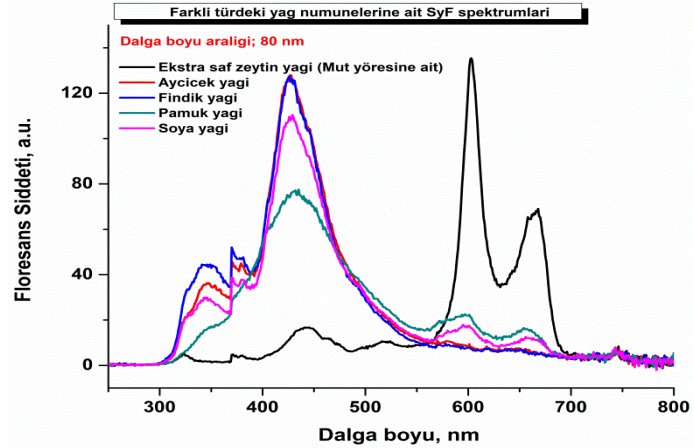
Farklı türdeki bitkisel yağ numuneleri_SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=50 nm



Farklı türdeki bitkisel yağ numuneleri_SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=60 nm

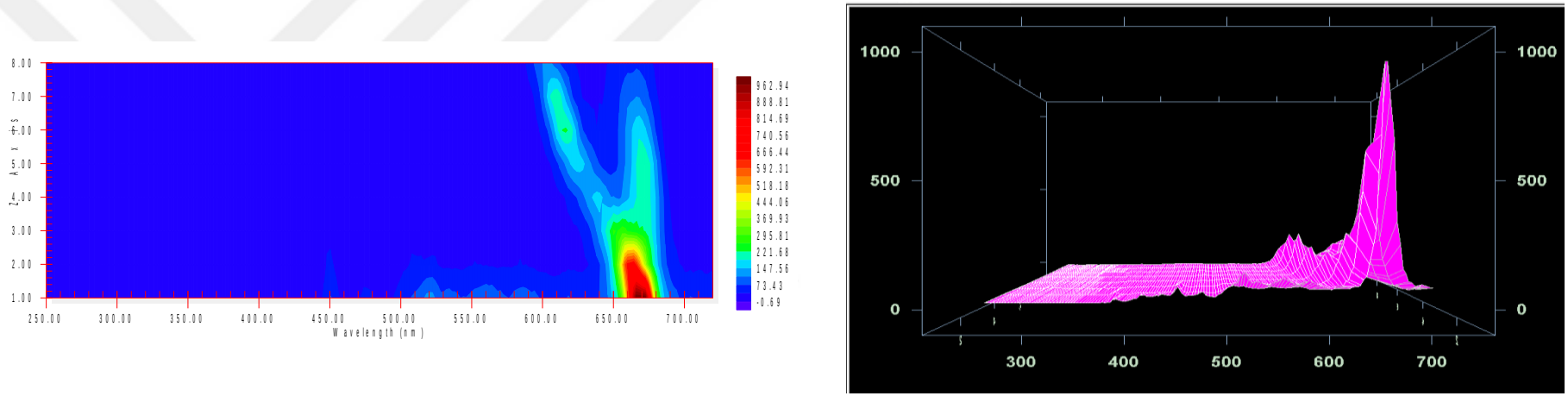


Farklı türdeki bitkisel yağ numuneleri_SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=70 nm

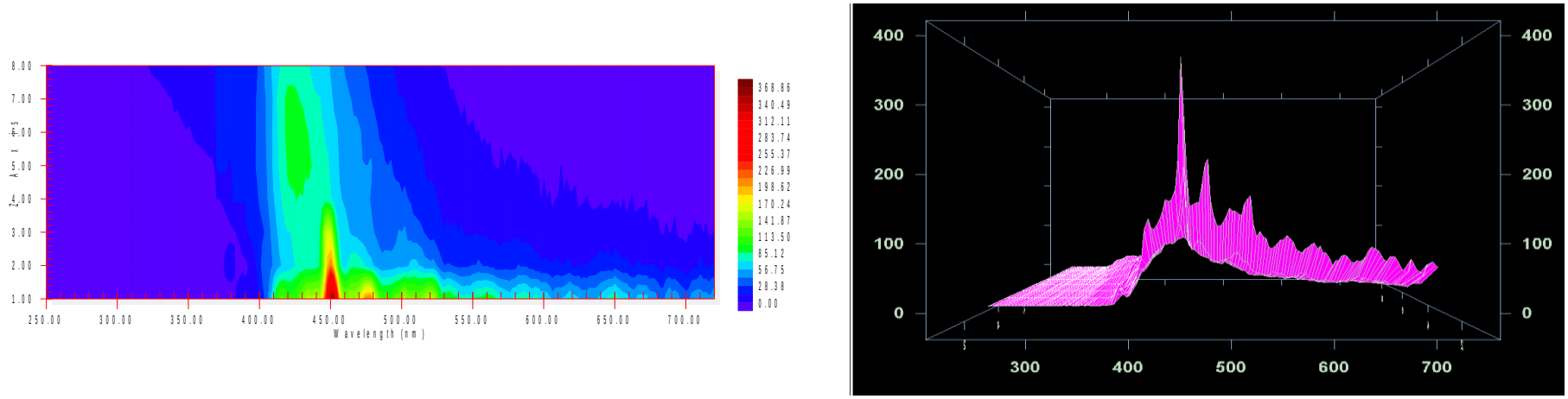


Farklı türdeki bitkisel yağ numuneleri_SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=80 nm

Şekil 4. 1 (devamı): 200–800 nm spektrum bölgesinde yağ numunelerine ait farklı dalga boyu aralıklarında elde edilen SyF spektrumları, 2D ve 3D floresans görselleri.

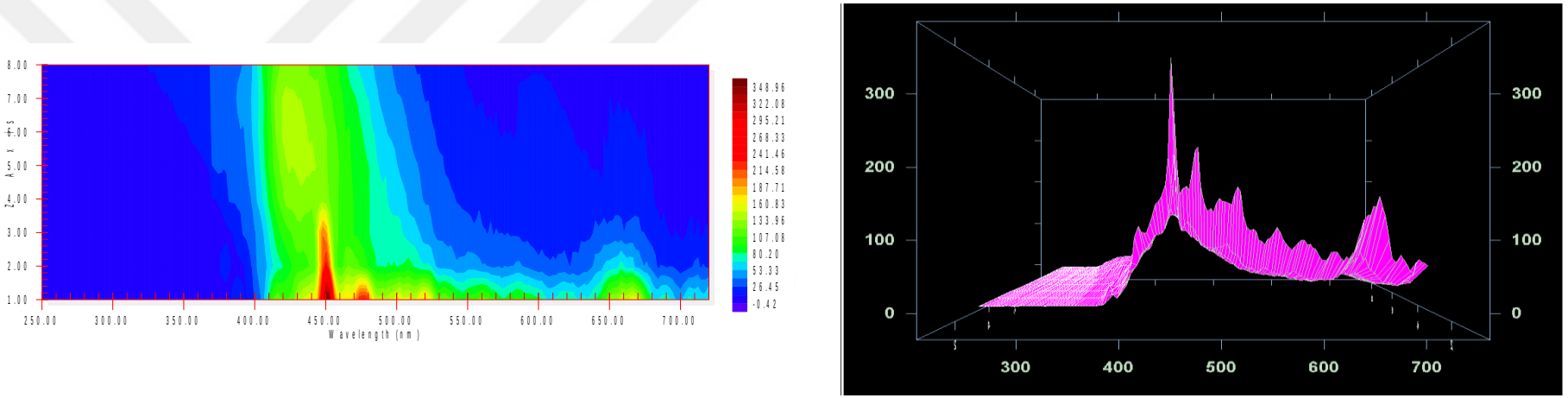


Ekstra saf zeytinyağı_2 D ve 3D SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=10-80 nm

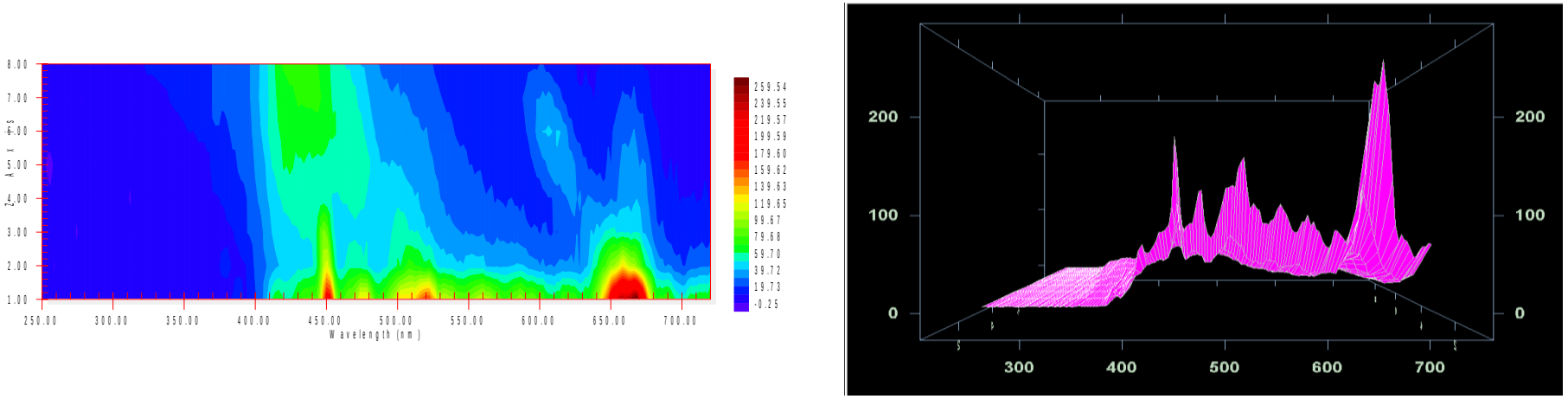


Rafine ayçiçek yağı_2 D ve 3D SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=10-80 nm

Şekil 4. 1(devamı): 200–800 nm spektrum bölgesinde yağ numunelerine ait farklı dalga boyu aralıklarında elde edilen SyF spektrumları, 2D ve 3D floresans görselleri.

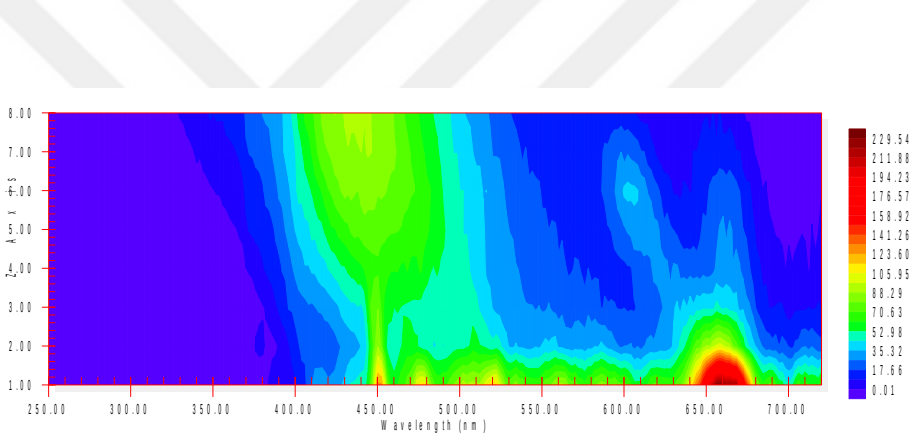


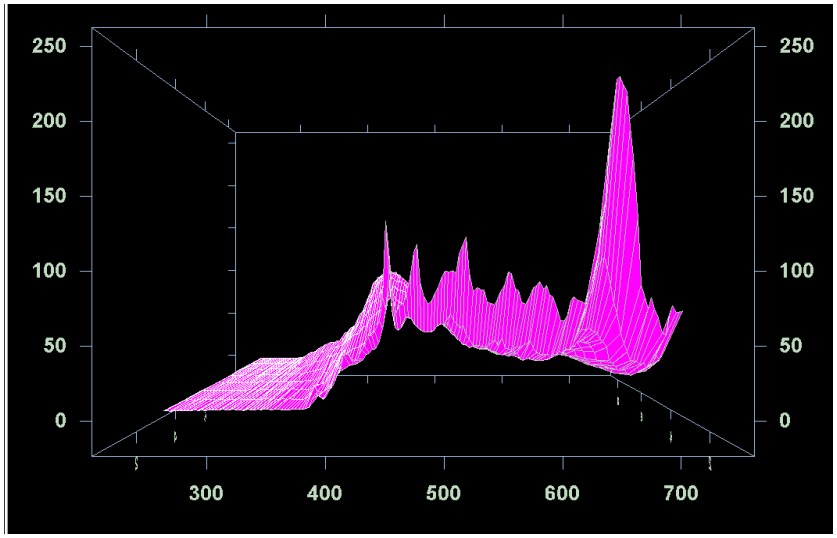
Rafine fındık yağı_2 D ve 3D SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=10-80 nm



Rafine soya yağı_2 D ve 3D SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=10-80 nm

Şekil 4. 1 (devamı): 200–800 nm spektrum bölgesinde yağ numunelerine ait farklı dalga boyu aralıklarında elde edilen SyF spektrumları, 2D ve 3D floresans görselleri.





Rafine pamuk yağı_2 D ve 3D SyF spektrum_ Tüm bölge 200–800 nm_Δλ=10-80 nm

Şekil 4. 1 (devamı): 200–800 nm spektrum bölgesinde yağ numunelerine ait farklı dalga boyu aralıklarında elde edilen SyF spektrumları, 2D ve 3D floresans görselleri.

Şekil 4.1'den görüldüğü üzere 200–800 nm spektrum bölgesinde farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–80 nm) uygulanarak elde edilen sızma zeytinyağı numunelerine ait SyF spektrumlarında, monokromatorler arasında uygulanan Δλ değerinin türlerin tayininde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir. Daha düşük Δλ değerlerinde, floresans özellik gösteren bileşenlerin emisyon şiddetlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlardan; eksitasyon ve emisyon dalga bpyları arasında Δλ=10 nm değeri uygulandığında, en uygun verilerin elde edilebildiği kanaatine varılmıştır.

Yağ numunelerinde mevcut floresans özellik gösteren bileşenler ve fonksiyonel gruplar, SyF spektrumunda karakteristik emisyon bantları oluşturmaktadır (Li ve ark., 2015; Temiz ve ark., 2017; Ge ve ark., 2014; Poulli ve ark., 2009). Elde edilen spektrumlarda emisyon bant şiddetinin kuvvetli olduğu pikler esas alınarak 6 temel bölge oluşturulmuş ve bu bölgeler yağ türlerinin tanımlanmasında belirleyici bölgeler olarak kabul edilerek değerlendirmeler yapılmıştır. Kuvvetli spektrum bantları; 340–365 nm (*tokoferoller ve fenolik bileşenler*), 365–420 nm (*rafine/rafine olmayan yağ ayrımı*), 420–460 nm ve 460–490 nm (*konjuge dien/trienler, hidroliz ürünleri*), 490–600 nm (*E vitamini/ α–tokoferol ve yağ asidi oksidayon ürünleri*) ve 650–700 nm (*klorofil ve karoten gibi pigment bileşikleri*) dalga boyu bölgelerinde tespit edilmiştir.

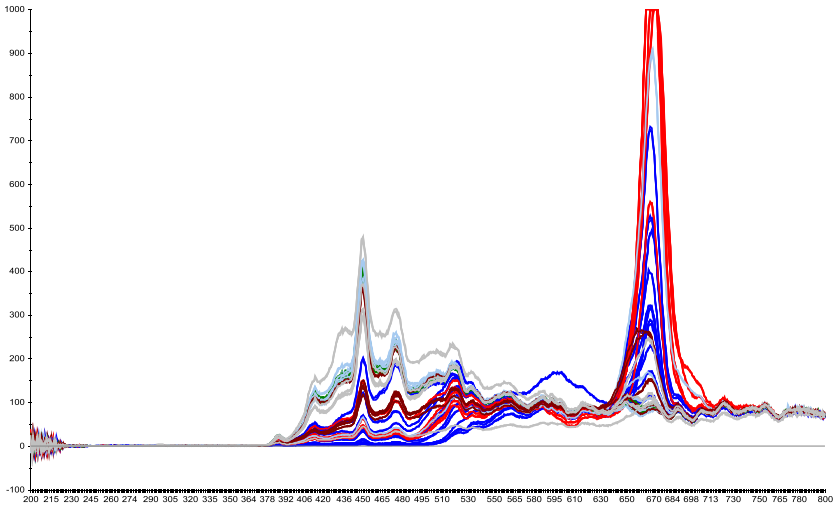
4.2 Saf Sızma Zeytinyağı Numunelerinin Kemometrik Sınıflandırma Analizlerine Ait Sonuçlar

4.2.1 Kemometrik veri ön işlemlerine ait sonuçlar

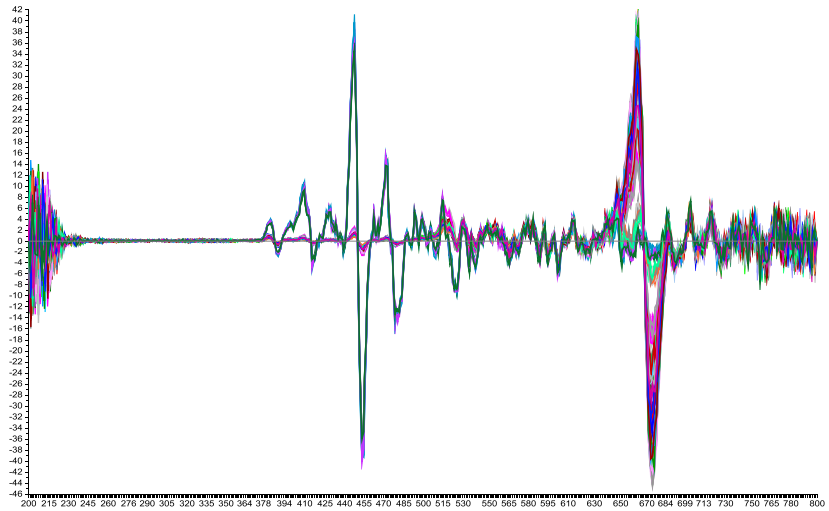
Floresans spektrum enerjisine karşı yağ numunelerinin yapısında meydana gelen moleküler düzeydeki farklılıkların yani floresan şiddetindeki değişimlerin tespiti ve bu değişimlerden yola çıkarak kemometrik yöntemlere göre tahmin modellerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Tüm numunelere dair SyF analizlerinin tamamlanmasının ardından, spektral verilerin uygun programlarda işlenmesi ile kemometrik analizler gerçekleştirilmiştir. Tağşişin niteliği ve niceliğini belirlemeye yönelik geliştirilen bu analizlerde; kalitatif sınıflandırma/farklandırma ve kantitatif tahmin modellemeleri oluşturulmuştur. 2019 ve 2020 Ekim hasatına ait 60 adet soğuk sıkım sızma zeytinyağı ve 26 farklı firmaya ait ticari yenilebilir bitkisel yağ numunelerine ait analiz sonuçları incelendiğinde, spektrumların birbirine oldukça

benzer oldukları ve yağ türlerini direkt spektrumlar üzerinden ayırt etmenin mümkün olamayacağı görülmektedir (**Şekil 4.2a**).

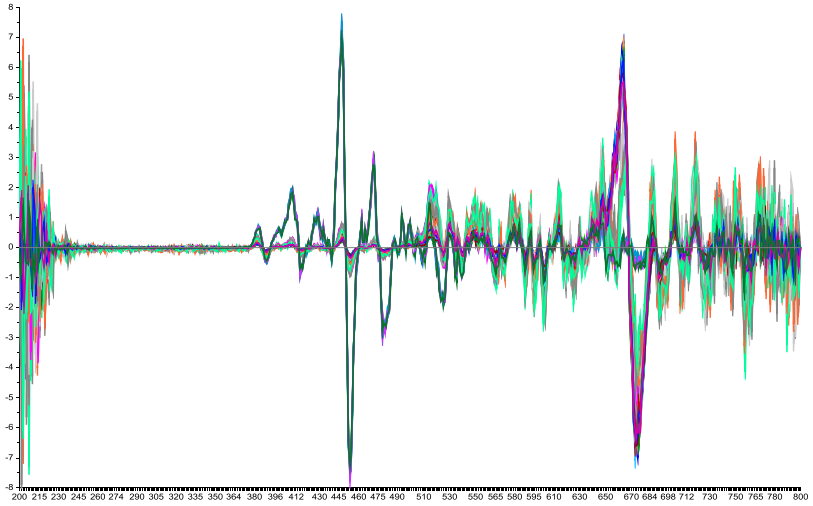
Benzer şekilde 216 adet karışım numunesine ait SyF spektrumları elde edilmiş ve katıştırılan yağ numunesinin tespitinin mümkün olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle; ilk aşamada Excel dosyası şeklinde elde edilen ham cihaz verileri Unscrambler®X10.4 programına kemometrik modellerin geliştirilmesi için aktarılmıştır. Daha sonra, spektrumlardaki bantlar arası farklılığı arttırabilmek amacıyla yansıma spektrumları üzerine Unscrambler®X10.4 programında Savitzky–Golay türev alma (**Şekil 4.2b**) ve standart normal variate (SNV) baseline düzeltmesi (**Şekil 4.2c**) ön işlemleri uygulanmıştır.



(a) transpoze veri ön işlemi



(b) 1st türev Savitzky–Golay veri ön işlemi



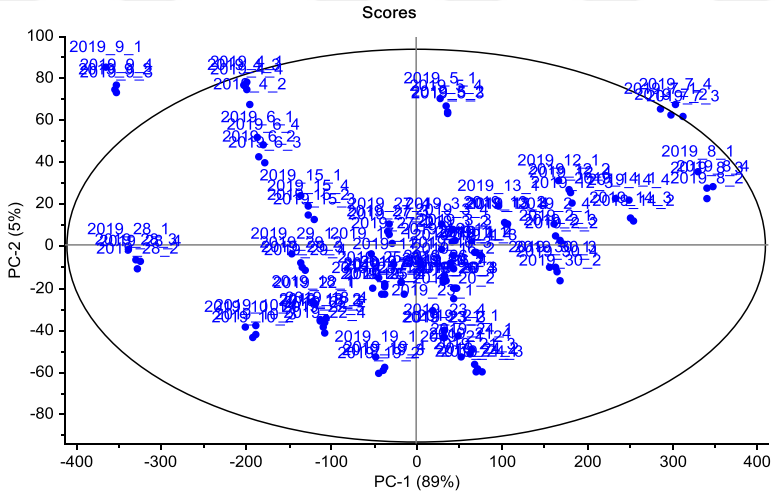
(c) standard normal variate (SNV) veri ön işlemi

Şekil 4. 2: Farklı türdeki saf yağ numunelerine ait 200–800 nm ve Δλ=10 nm dalga boyu aralığında floresans spekrumlarına uygulanan veri ön işlemleri **(a)** transpoze **(b)** 1st türev Savitzky–Golay ve **(c)** standart normal variate (SNV) işlemi.

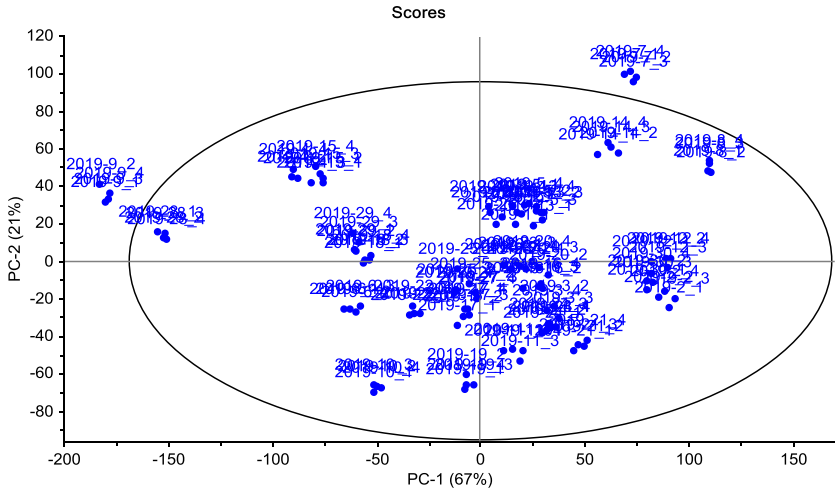
4.2.2 Temel bileşen analizlerine (principle component analysis, PCA) ait sonuçlar

Çalışmanın ilk aşamasında saf yağ numuneleri için farklı dalga boyu aralığı (Δλ=10-100 nm) ile elde edilen 200-800 nm floresans spektrum verileri ya da belirlenen spesifik spektrum bölge verileri kullanılarak, detaylı olarak PCA analizleri gerçekleştirilmiştir (**Şekil 4.3-4.19**). Elde edilen skor grafiklerinde, 2 (PC1&PC2) ya da 3 koordinat (PC1&PC2&PC3) üzerinde %95 tolerans değeri ile 2019 ve 2020 hasat dönemlerine ait sızma zeytinyağı numunelerinin ve diğer bitkisel yağ türlerinin önerilen SyF yöntemi ile sınıflandırılabilme kabiliyetleri detaylı olarak incelenmiştir.

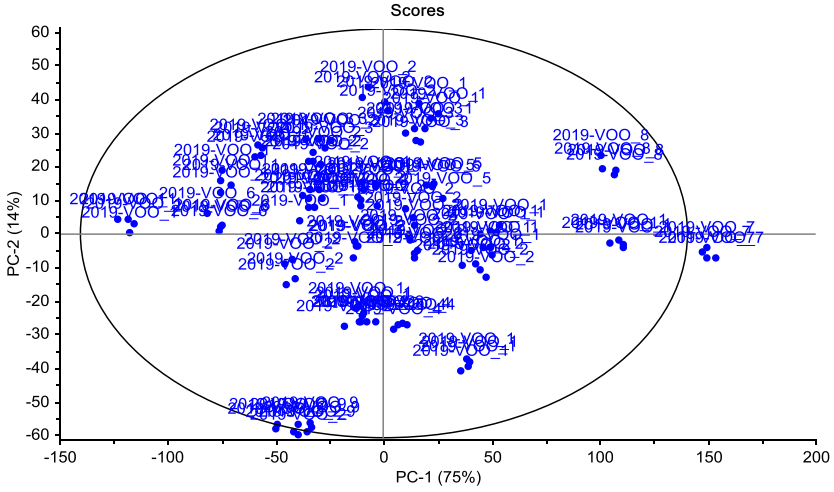
Belirtilen analizlerin ilk aşamasında, farklı dalga boyu aralığı (Δλ=10-100 nm) ile elde edilen 200-800 nm floresans spektrum verileri kullanılarak her bir yağ türü ve hasat dönemine ait numuneler 2 koordinat düzlemi (PC1&PC2) üzerinde %95 tolerans değeri ile analiz edilmiştir. Farklı yerel üretici, zeytin türü ya da markaya ait yağ numunelerinin skor grafiklerindeki yerleşim bölgeleri incelenmiştir. 2019 yılı hasat döneminden elde edilen sızma zeytinyağlarına dair verilen skor grafiklerinde; VOO-4, VOO-5, VOO-6, VOO-7, VOO-8, VOO-9 ve VOO-28 nolu numunelerin, diğer sızma zeytinyağı numunelerinden farklı bölgede yerleşim göstermiştir (**Şekil 4.3**). 2020 hasatlarına ait zeytinyağı numunelerinde ise VOO-16 (Erdek), VOO-18 (Erdek), VOO-24 (Delice, Harap) ve VOO-25 (Delice, Harap) nolu numunelerin, diğer sızma zeytinyağı numunelerinden farklı küme oluşturdukları belirlenmiştir (**Şekil 4.4**).



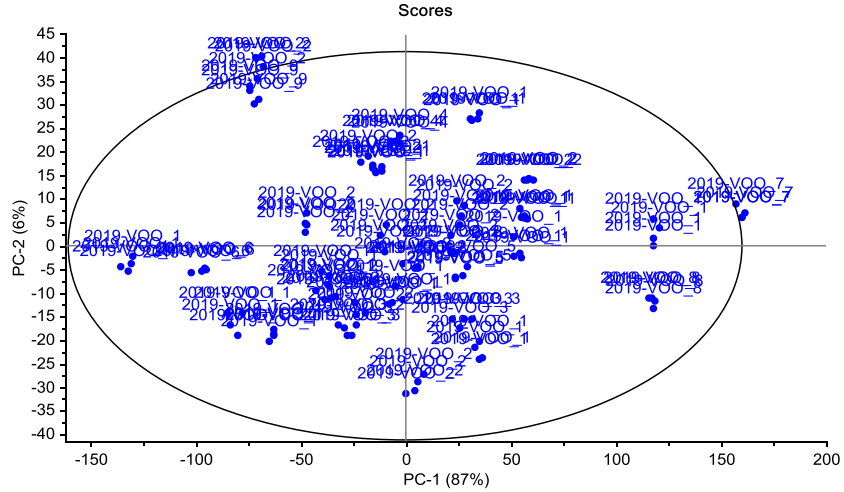
(a) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm



(b) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=20 nm

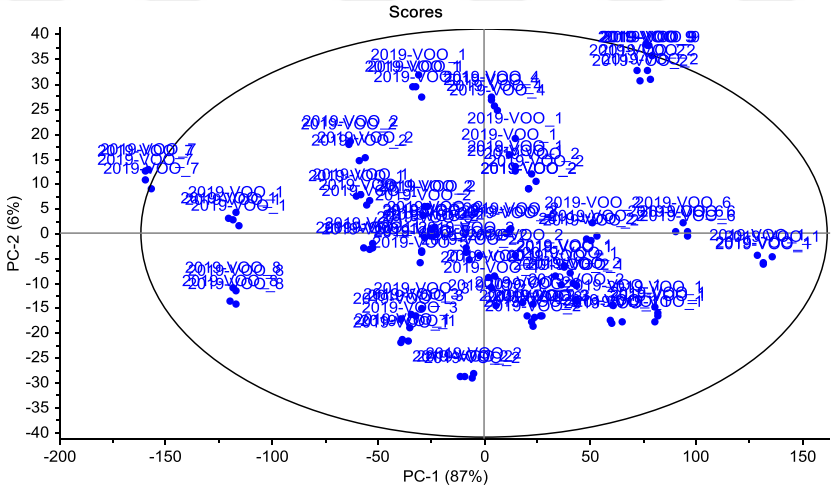


(c) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=30 nm

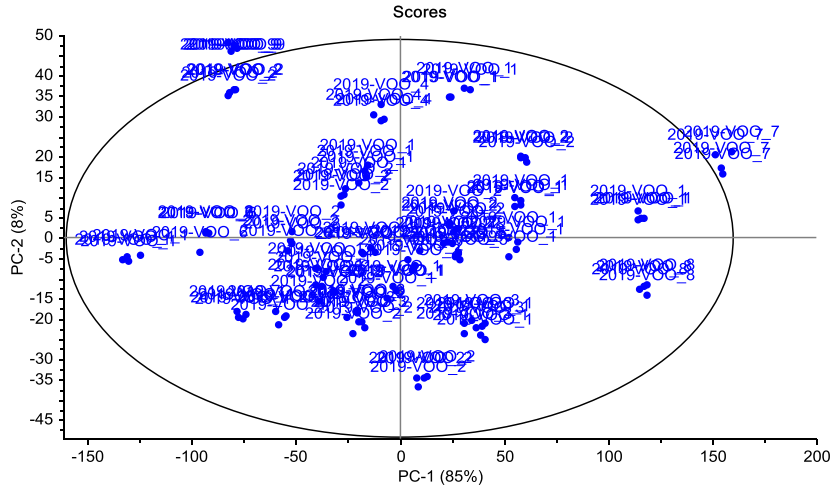


(d) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=40 nm

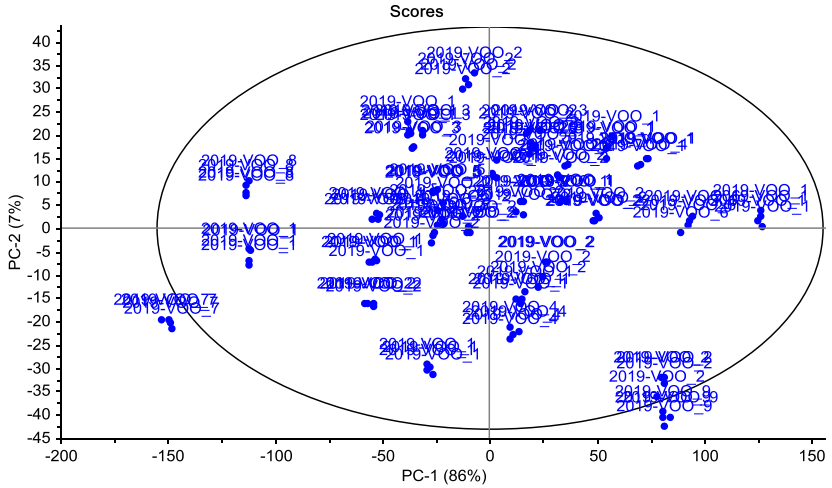
Şekil 4. 3: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



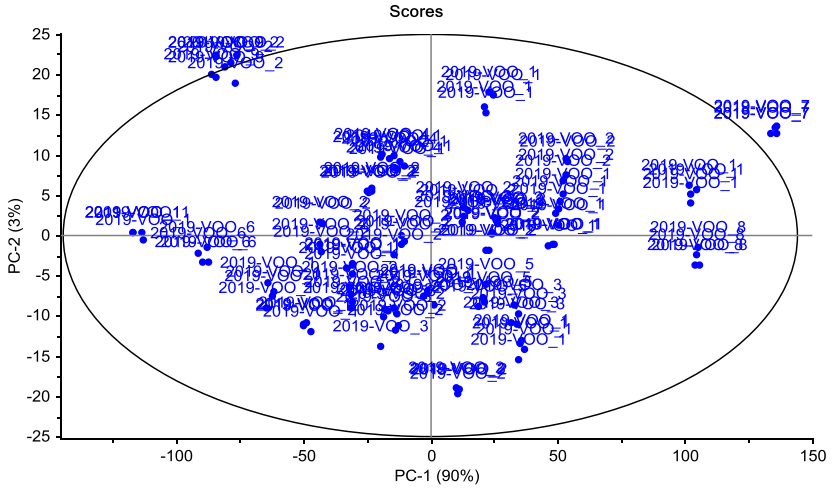
(e) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=50 nm



(f) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=60 nm

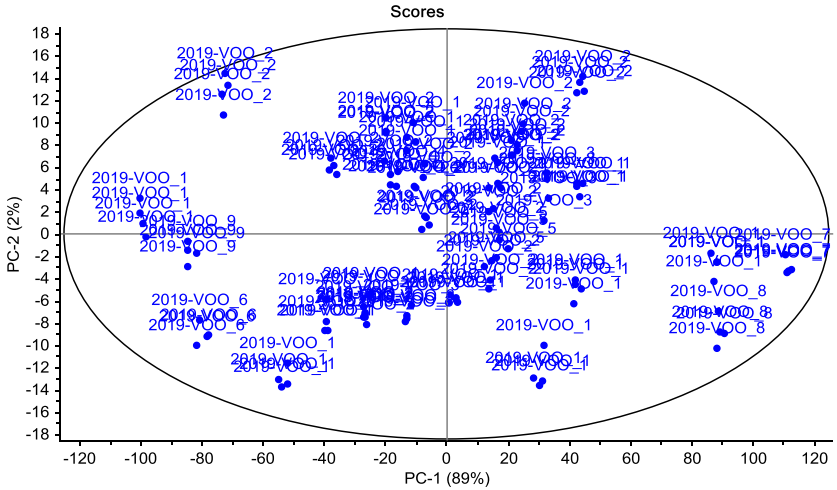


(g) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=70 nm

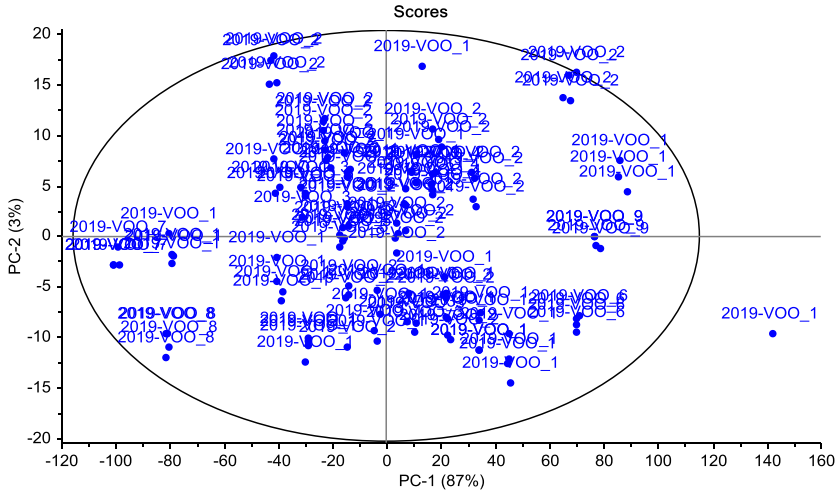


(h) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=80 nm

Şekil 4.3 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

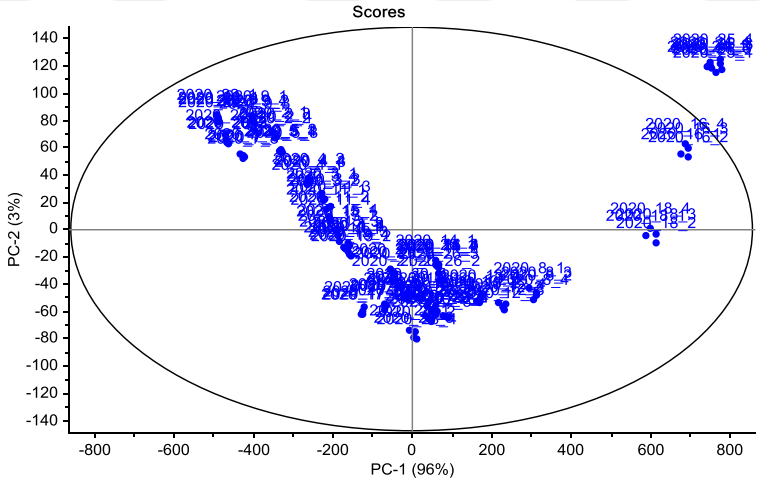


(i) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=90 nm

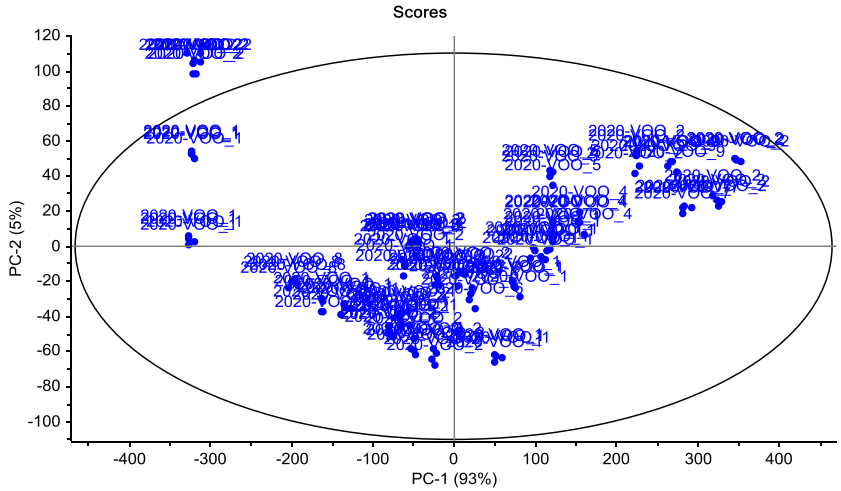


(j) PCA skor grafiği_2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=100 nm

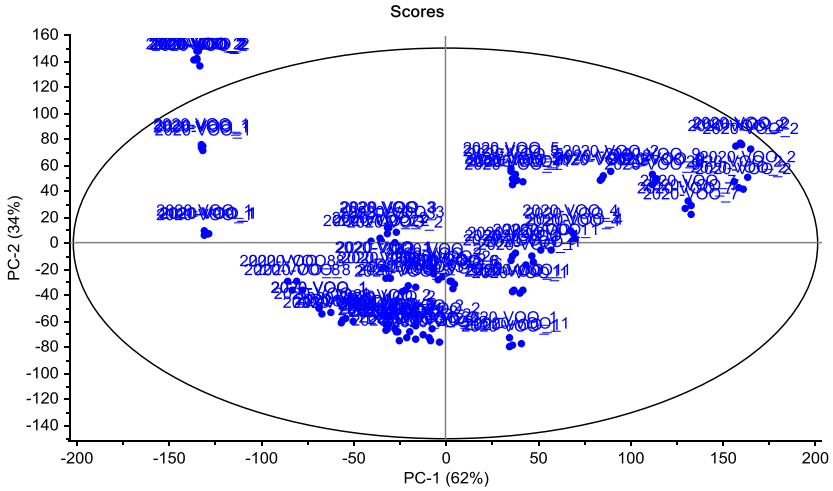
Şekil 4.3 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



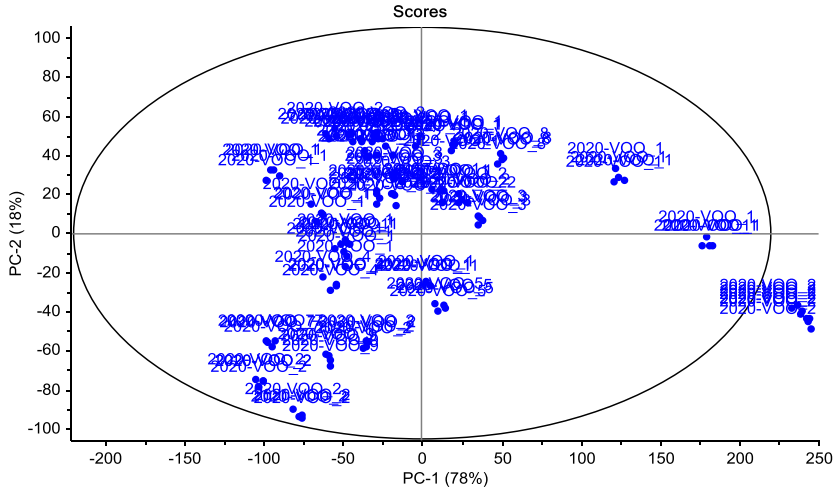
(a) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm



(b) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=20 nm

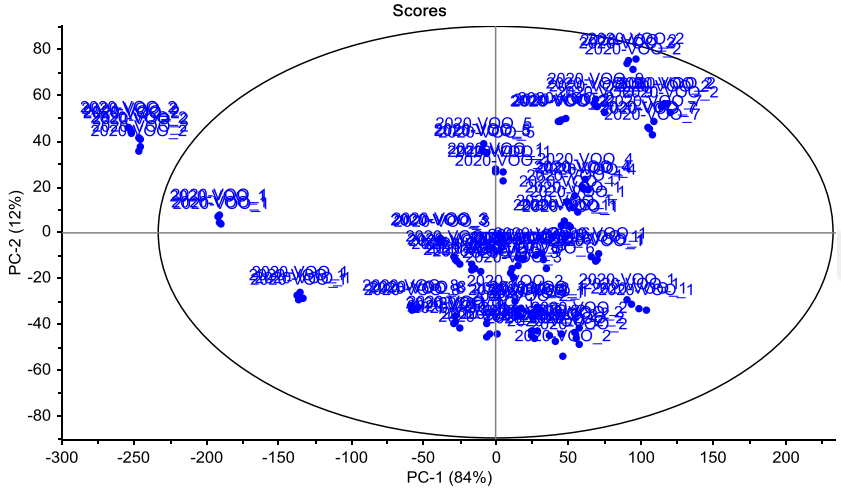


(c) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=30 nm

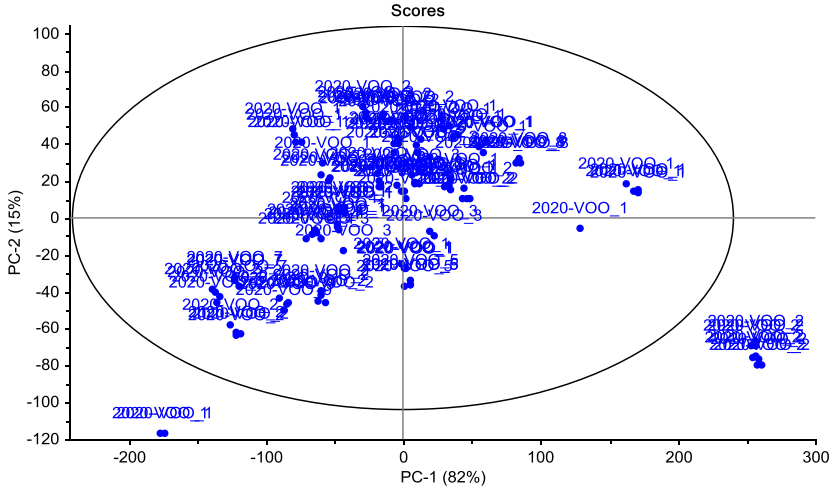


(d) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=40 nm

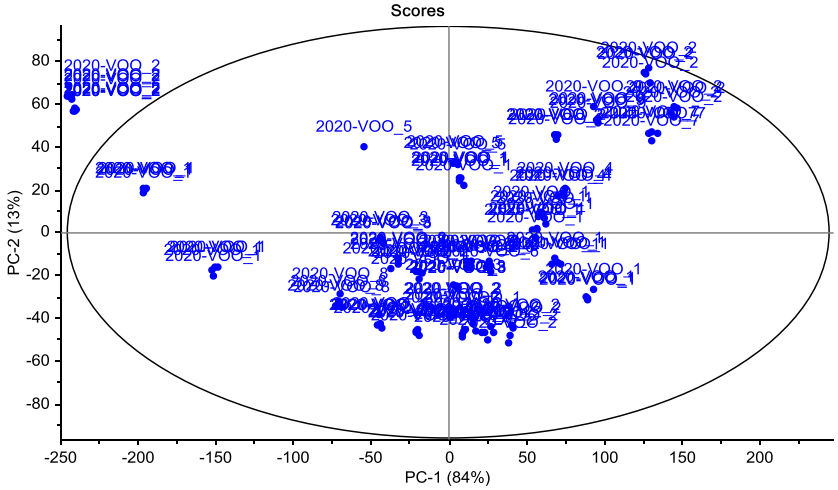
Şekil 4. 4: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



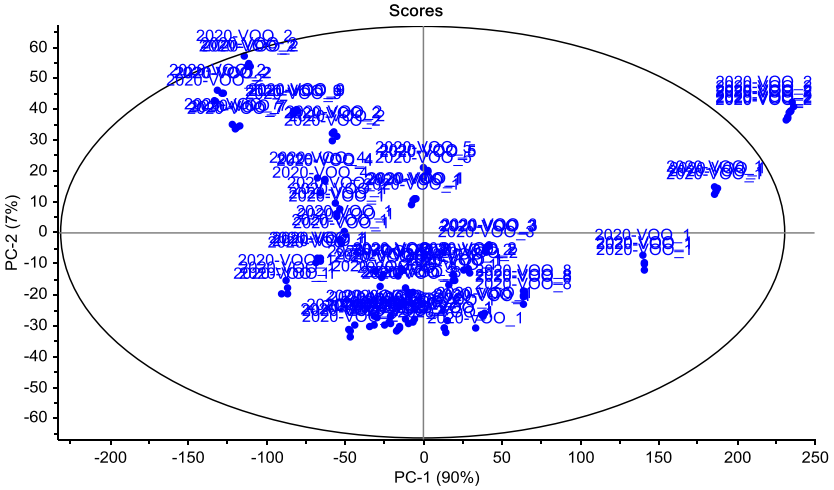
(e) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=50 nm



(f) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=60 nm

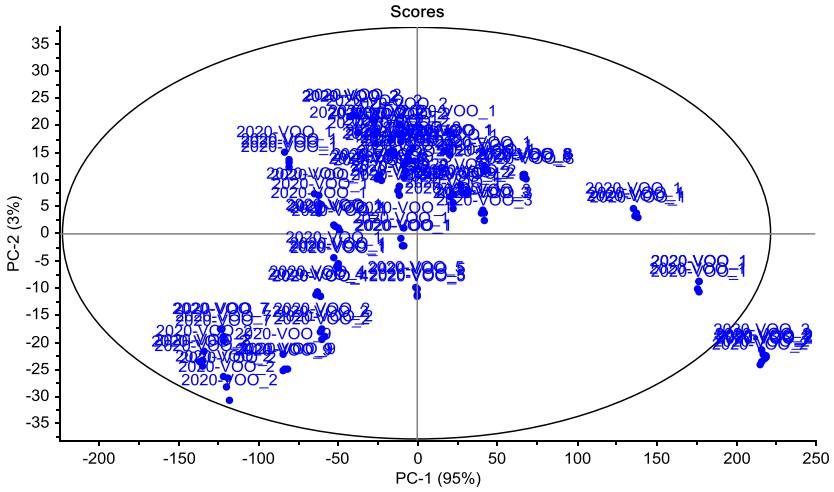


(g) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=70 nm

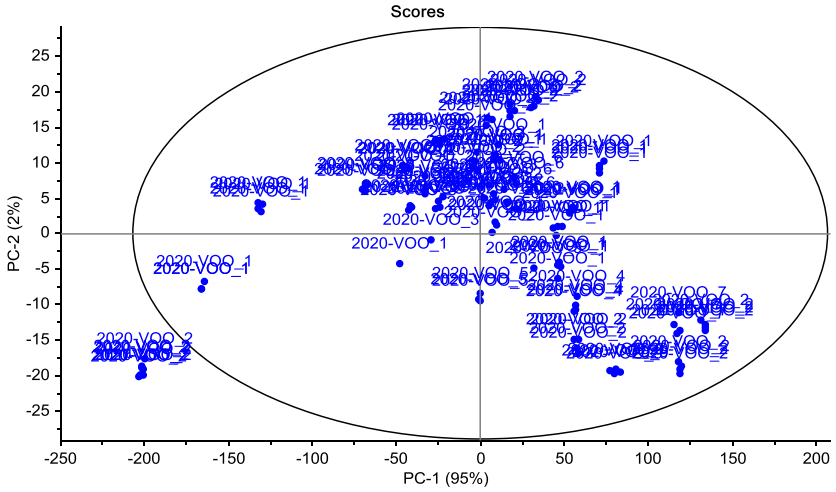


(h) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=80 nm

Şekil 4.4 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



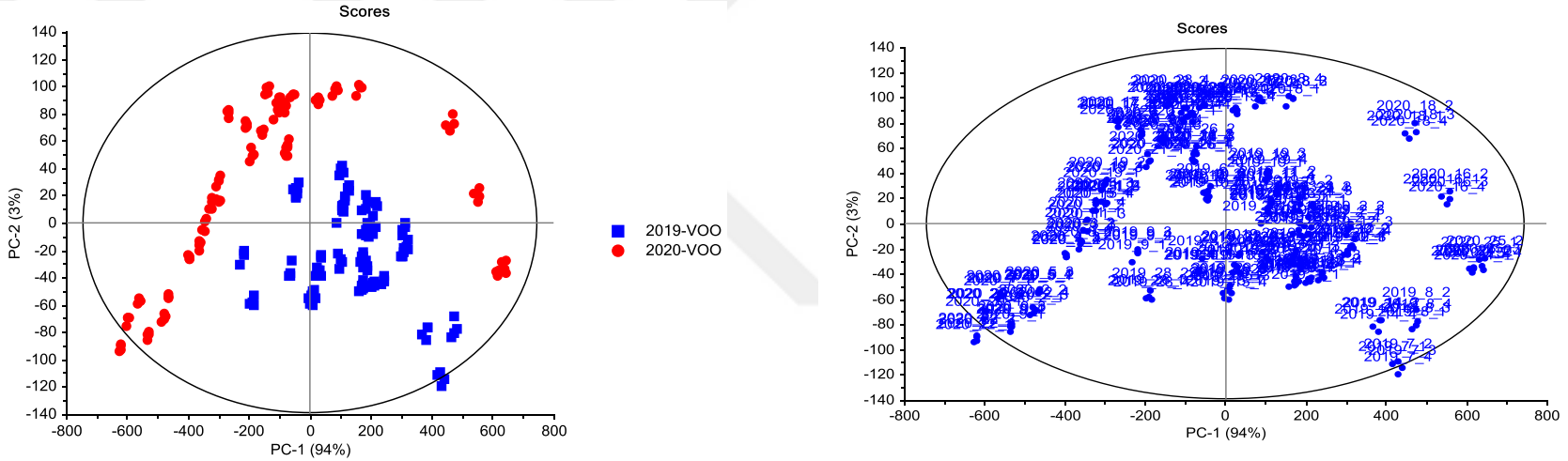
(i) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=90 nm



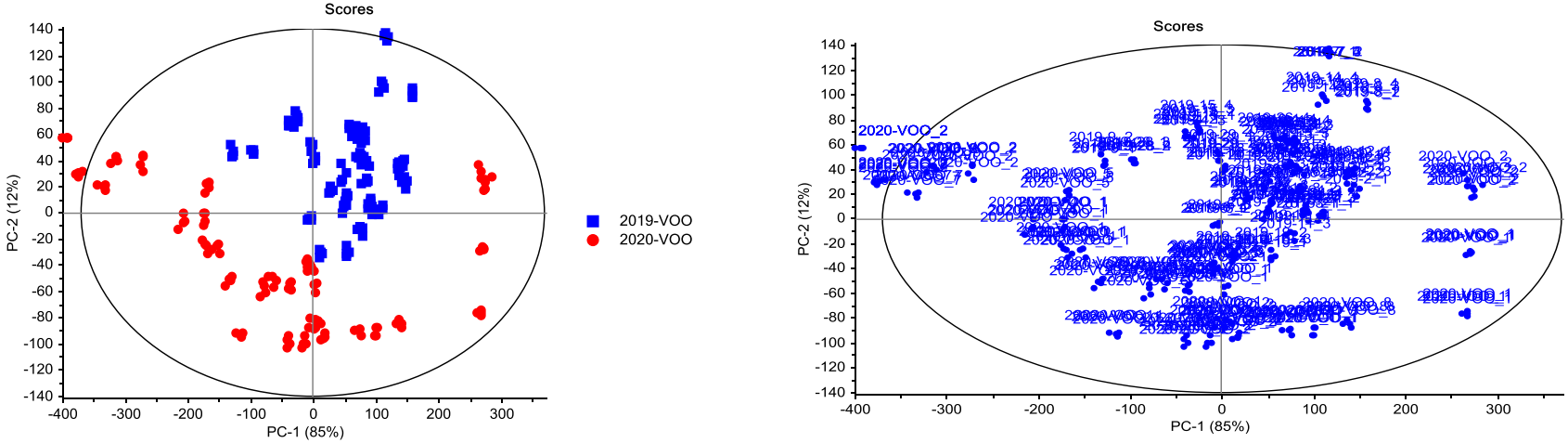
(j) PCA skor grafiği_2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=100 nm

Şekil 4.4 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

İki farklı hasat dönemine ait 60 farklı üreticiden temin edilen zeytinyağı numunelerinin, hasat dönemleri esas alınarak sınıflandırılma kabiliyetlerinin incelenmesi amacıyla, benzer yöntemle 2 koordinat düzlemi (PC1&PC2) üzerinde %95 tolerans değeri ile detaylı PCA skor grafikleri oluşturulmuştur (**Şekil 4.5**). Elde edilen skor grafiklerinden görüleceği üzere, ağırlıklı olarak ayvalık ve gemlik türü zeytin türlerinden elde edilmiş sızma zeytinyağı numuneleri; hasat yılı esas alınarak belirgin olarak farklı gruplarda sınıflandırılabilmiştir. Daha önce belirtilen 2020 hasatlarına ait zeytinyağı numunelerinden VOO-16 (Erdek), VOO-18 (Erdek), VOO-24 (Delice, Harap) ve VOO-25 (Delice, Harap) nolu numunelerin, oldukça farklı yerleşim göstermelerinden kaynaklı farklanmanın olduğu açıkça görülmektedir. Bu numuneler haricinde olan ayvalık ve gemlik zeytinlerinden elde edilen zeytinyağı türleri ise, hasat yılına bağlı olarak oldukça başarılı şekilde sınıflandırılabilmiştir. Oluşturulan skor grafiklerinde; farklı dalga boyu aralık değerlerinin ($\Delta\lambda$=10-100 nm) sınıflandırılmaya olan etkisi incelenmeye çalışılmıştır (**Şekil 4.5a-j**). Dalga boyu aralık değeri arttıkça, yağ türleri arasındaki sınıflandırma kabiliyeti azalmış, hasat dönemlerine göre olan farklanma dalga boyu aralığı artışı ile orantılı olarak azalma göstermiştir. Minumum aralık değeri olarak belirlediğimiz $\Delta\lambda$=10 nm dalga boyu değeri uygulandığında, farklı hasat dönemlerine ait numunelerde ayrım oldukça başarılı elde edilmiştir. PC1 ve PC2 korrdinat düzleminde elde edilen sınıflandırma skor grafiğinde özvektör değeri %97 (PC1=%94 ve PC2=%3) şeklinde elde edilmiştir. Diğer uygulamalara kıyasla sınıflandırmanın uygun elde edilemediği PCA skor grafiğinde ise ($\Delta\lambda$=100 nm) özvektör değeri %97 (PC1=%96 ve PC2=%1) şeklinde elde edilmiştir.

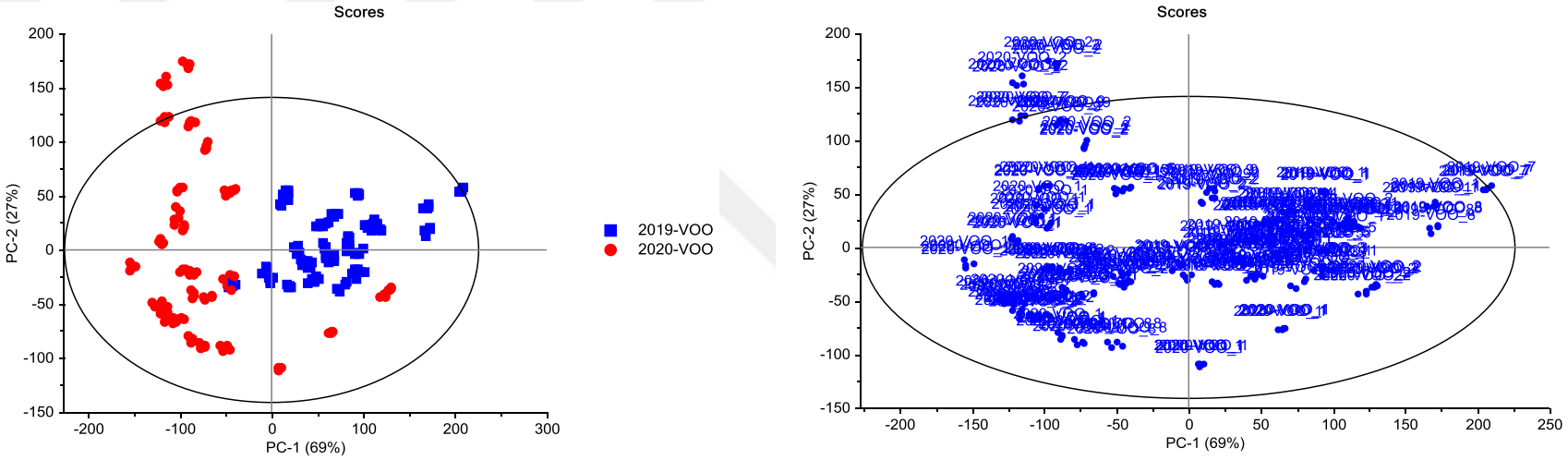


(a) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm

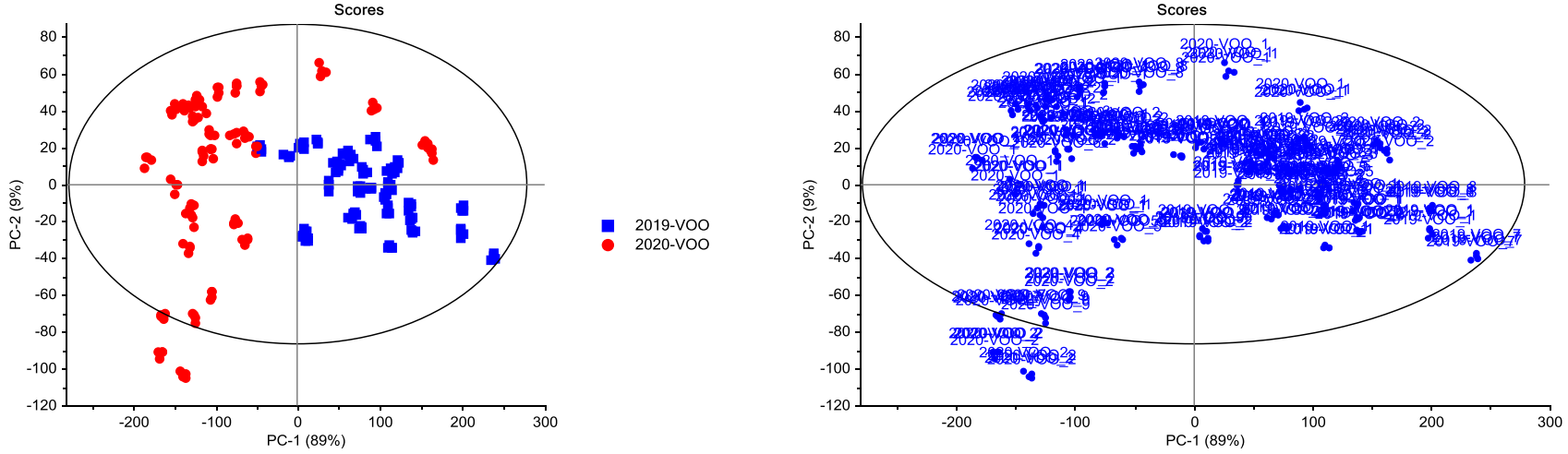


(b) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=20 nm

Şekil 4. 5: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

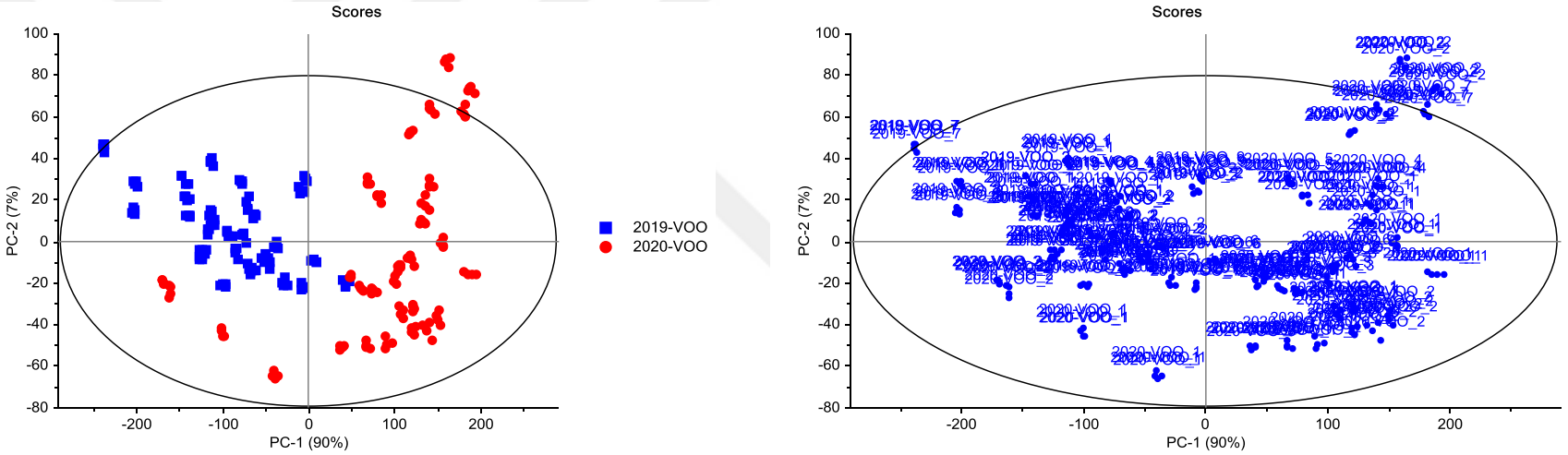


(c) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=30 nm

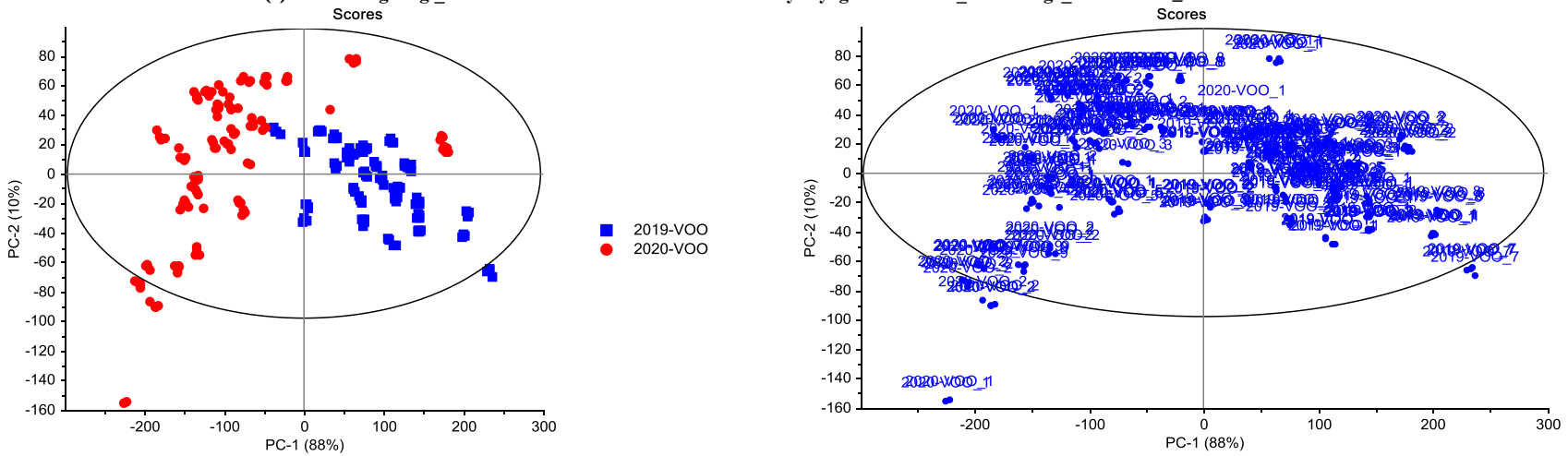


(d) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=40 nm

Şekil 4.5 (devamı): 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

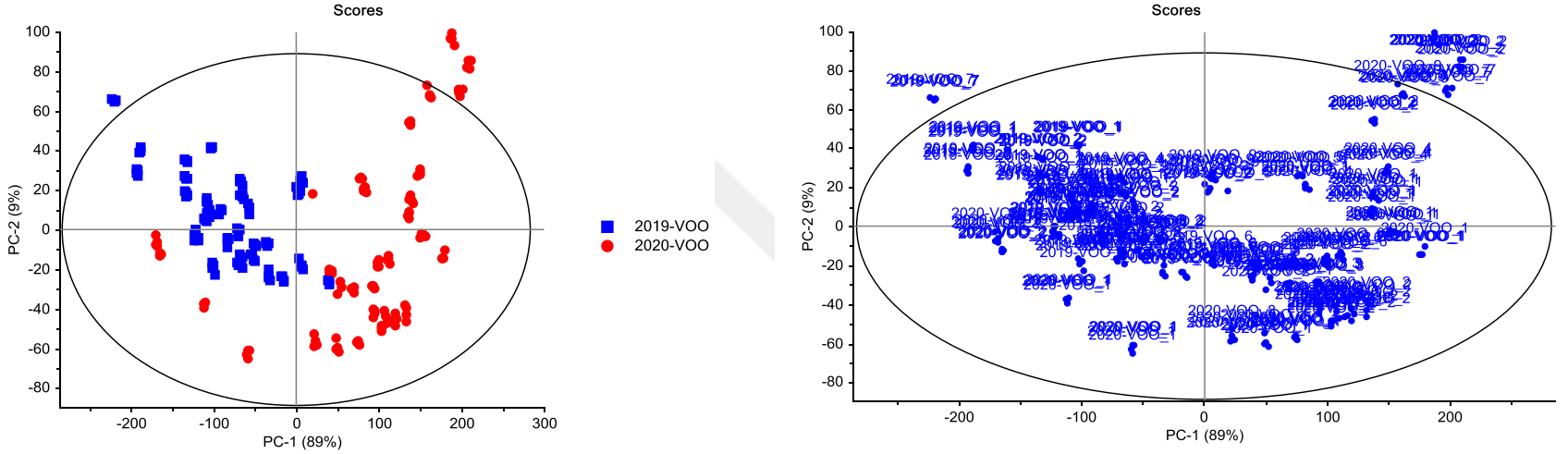


(e) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=50 nm

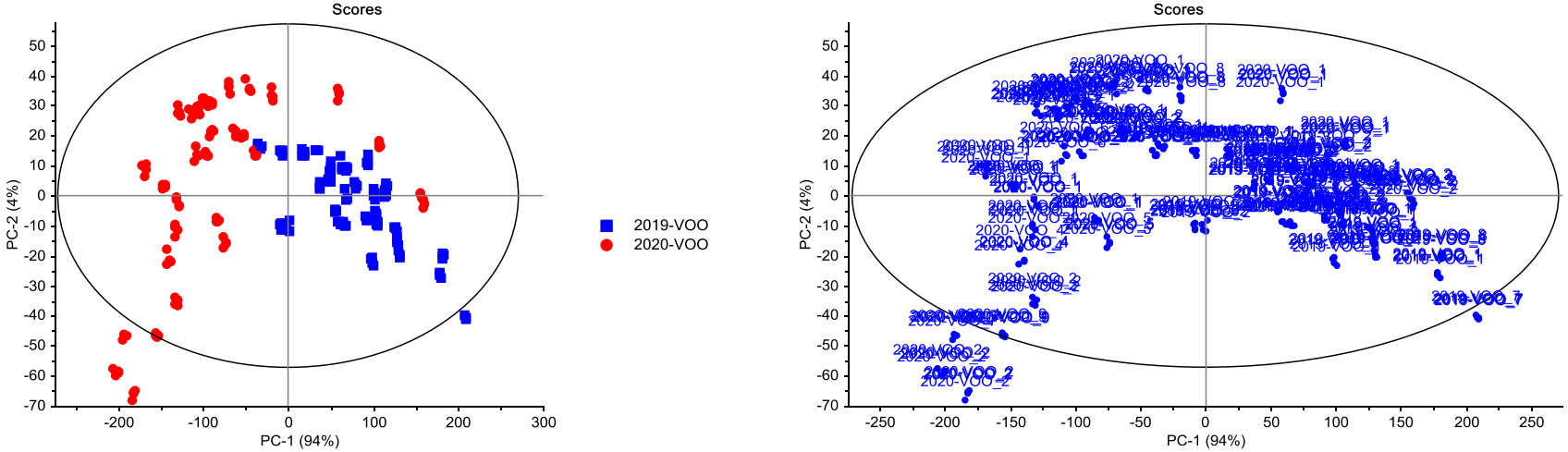


(f) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=60 nm

Şekil 4.5 (devamı): 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

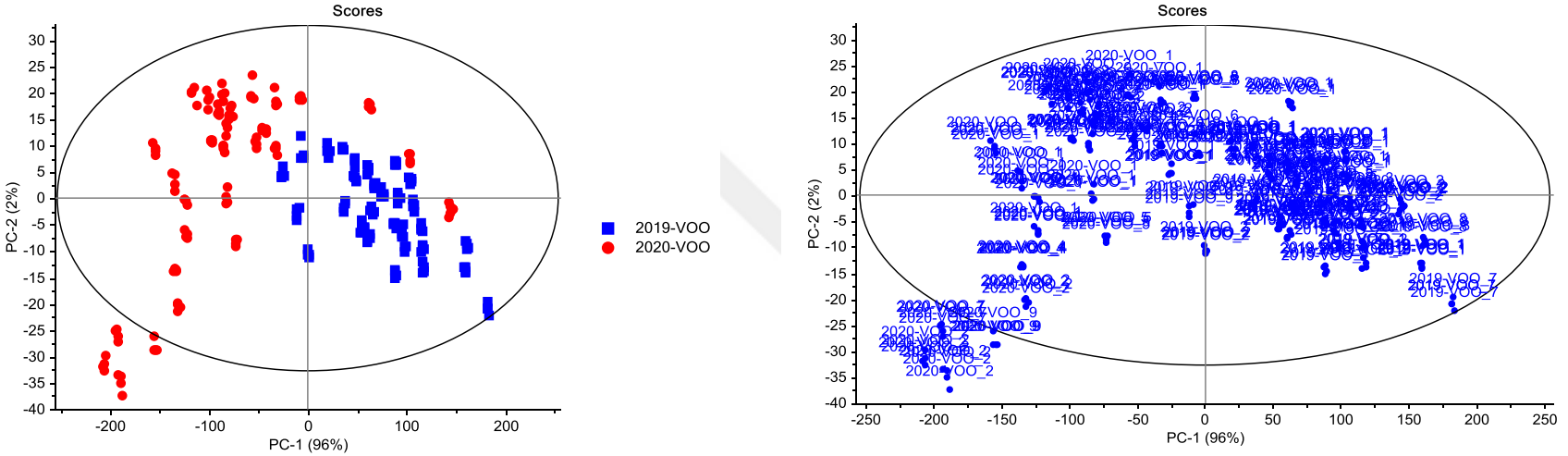


(g) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=70 nm

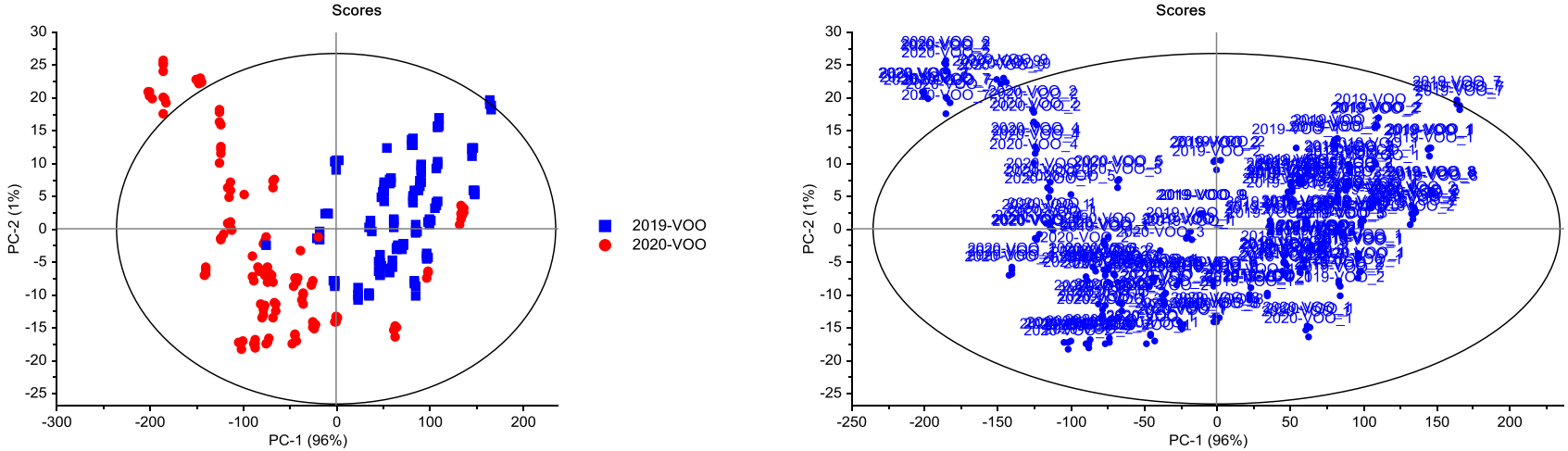


(h) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=80 nm

Şekil 4.5 (devamı): 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



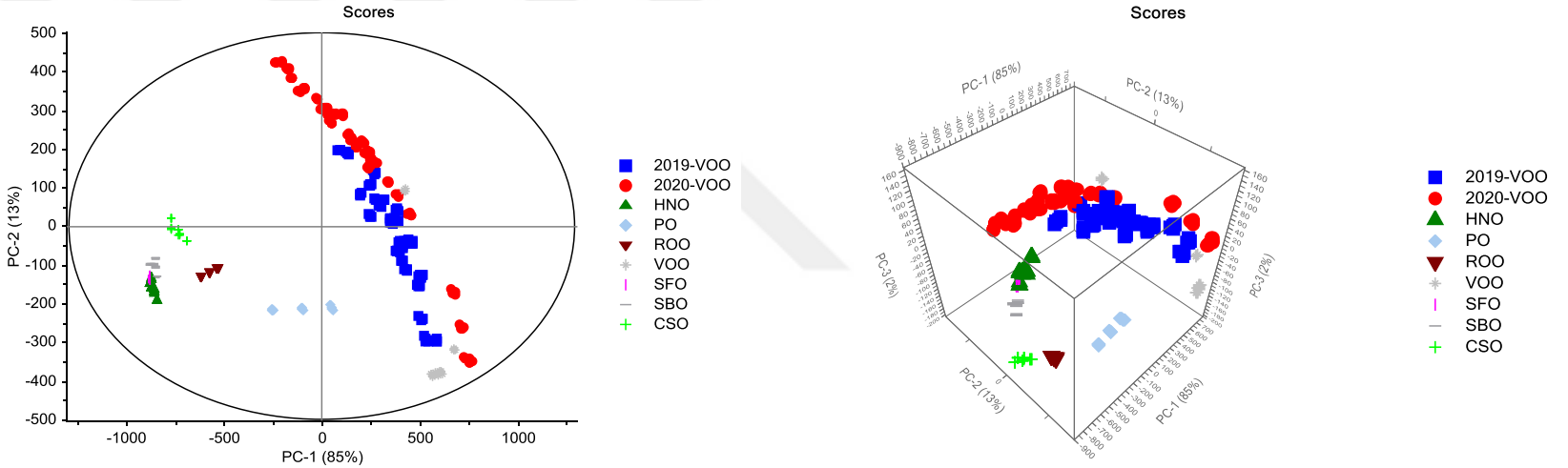
(i) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=90 nm



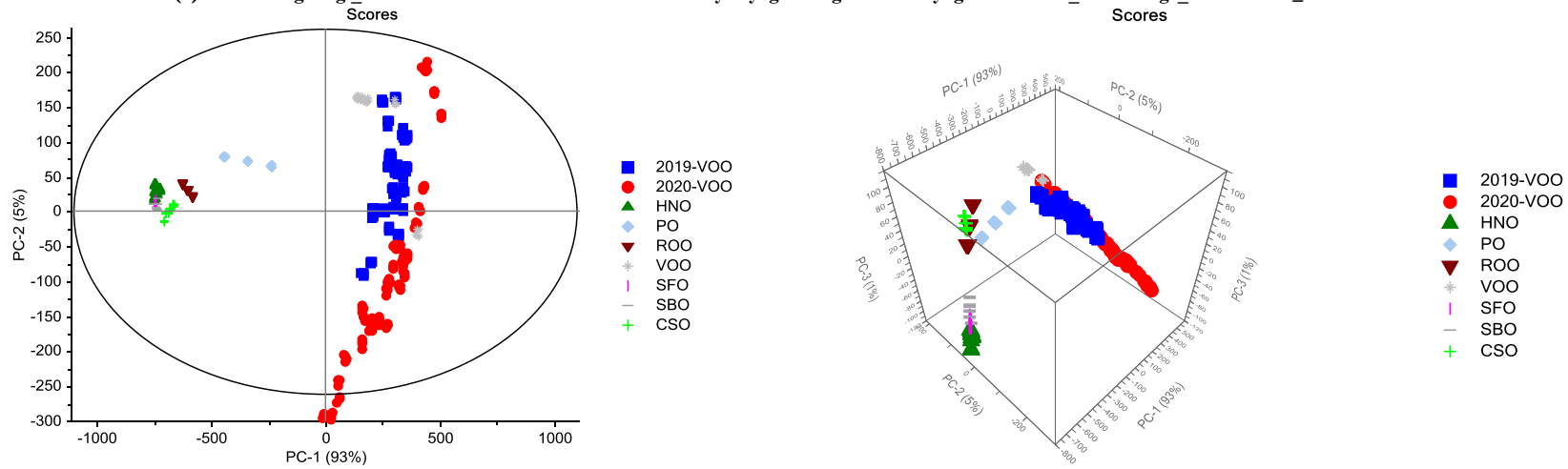
(j) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=100 nm

Şekil 4.5 (devamı): 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

Çalışmanın ikinci aşamasında 2019 ve 2020 hasat dönemlerine ait sızma zeytinyağı numunelerinin ve diğer bitkisel yağ türlerinin önerilen SyF yöntemi ile sınıflandırılabilme kabiliyetleri PCA analizleri ile araştırılmıştır. Farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10-100 nm) ile elde edilen 200-800 nm floresans spektrum verileri kullanılarak 2 (PC1&PC2) ya da 3 koordinat (PC1&PC2&PC3) üzerinde %95 tolerans değeri ile skor grafikleri elde edilmiştir (**Şekil 4.6**). Farklı yerel üretici, zeytin türü ya da markaya ait bitkisel yağ numunelerinin (*ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ve fındık*) skor grafiklerindeki yerleşim bölgeleri incelenmiştir. Elde edilen skor grafikleri incelendiğinde, en iyi sınıflandırmanın dalga boyu aralığının Δλ=10 nm şeklinde uygulandığı PCA analizlerinde olduğu açıkça görülmektedir. 2 (PC1&PC2) ya da 3 koordinat (PC1&PC2&PC3) üzerinde görselleştirilen skor grafiklerinde özvektör değerleri sırasıyla; %98 (PC1=%85 ve PC2=%13) ve %100 (PC1=%85, PC2=%13 ve PC3=%2) şeklindedir (**Şekil 4.6a**). Dalga boyu aralık değeri arttıkça, yağ türleri arasındaki sınıflandırma kabiliyeti azalmıştır. 2019 ve 2020 hasat dönemlerine ait sızma zeytinyağı numunelerinin ve diğer bitkisel yağ türlerinin sınıflandırılma kabiliyetleri, dalga boyu aralığı artışı ile orantılı olarak azalma göstermiştir. Maksimum aralık değeri olan Δλ=100 nm dalga boyu değeri uygulandığında, farklı yağ numunelerinde ayrım oldukça başarısızdır (**Şekil 4.6j**). Floresan özellik gösteren bileşikler bakımından benzerlik gösteren pirina, rafine zeytinyağı ve ticari temin edilen sızma zeytinyağı numuneleri, yerel üreticilerden temin edilen numunelere daha yakın yerleşim göstermiştir (Li ve ark., 2015; Temiz ve ark., 2017; Ge ve ark., 2014; Poulli ve ark., 2009). Floresan özellikte bileşenler bakımından benzer özelliklere sahip ticari ayçiçeği, soya, pamuk ve fındık yağları ise, birbirlerine yakın ancak sızma zeytinyağı örneklerinden oldukça farklı bir bölgede yerleşim göstermiş ve başarılı bir şekilde sınıflandırılabilmiştir.

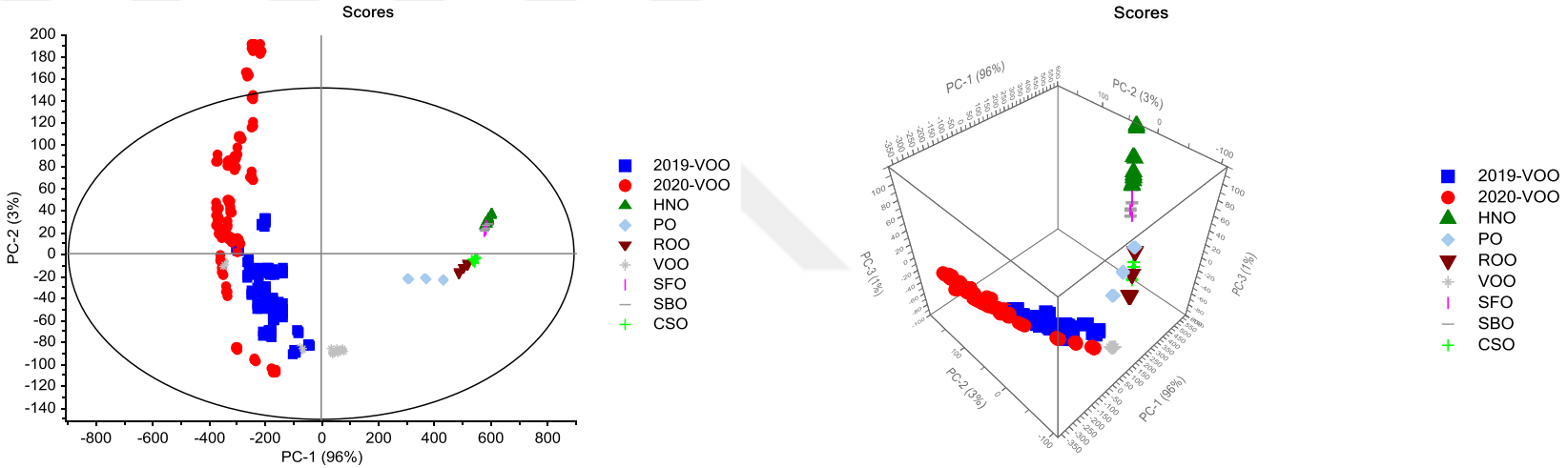


(a) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm

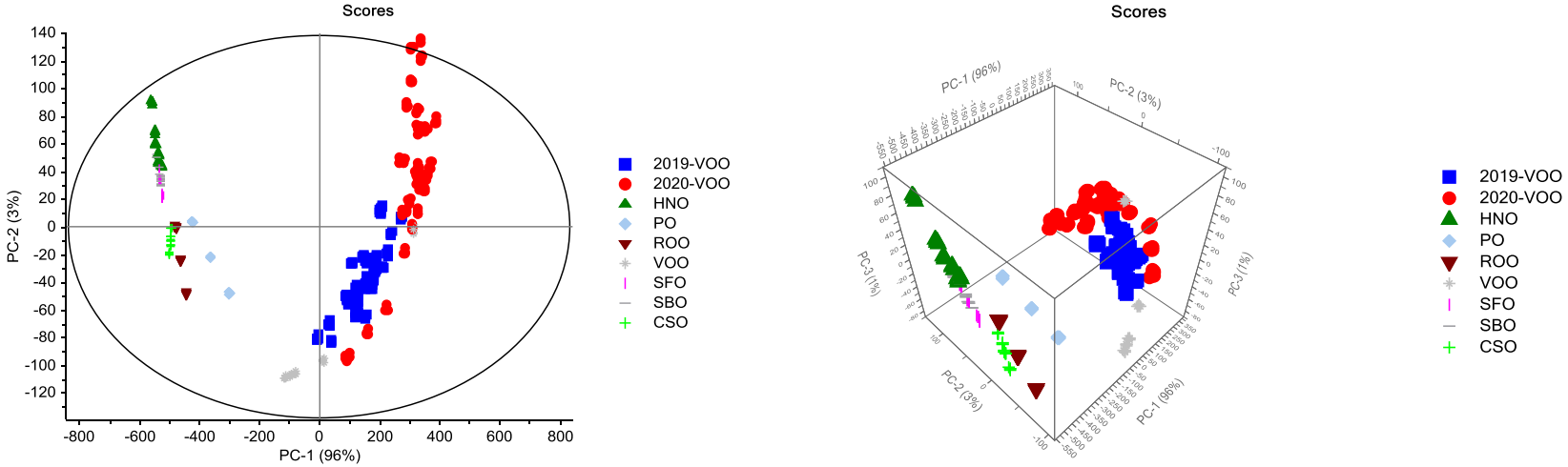


(b) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=20 nm

Şekil 4. 6: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

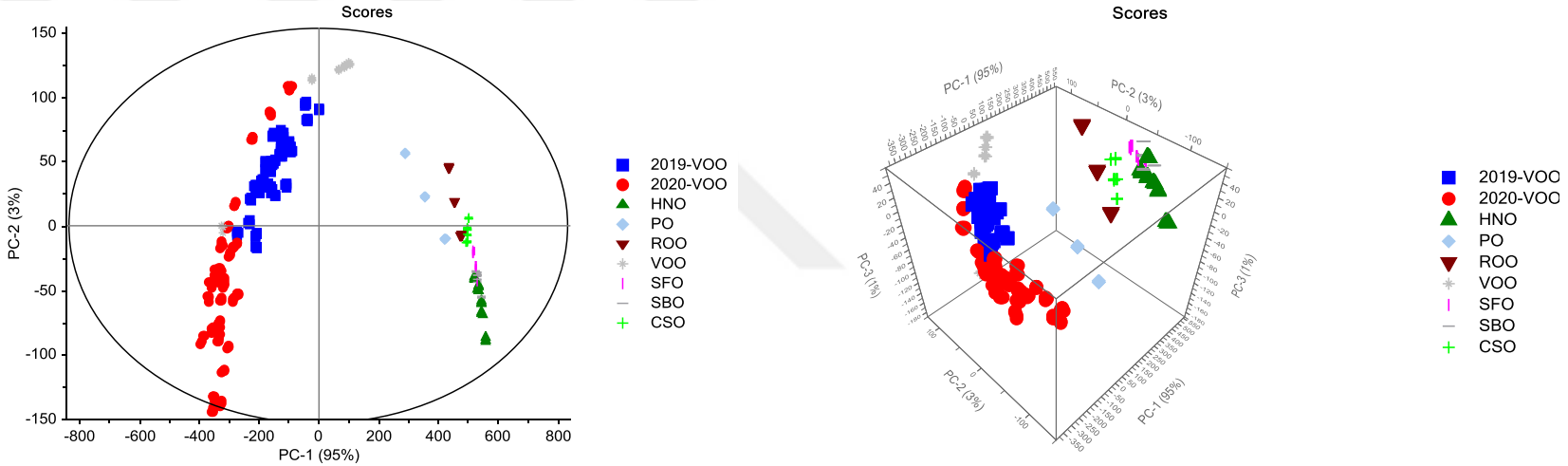


(c) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=30 nm

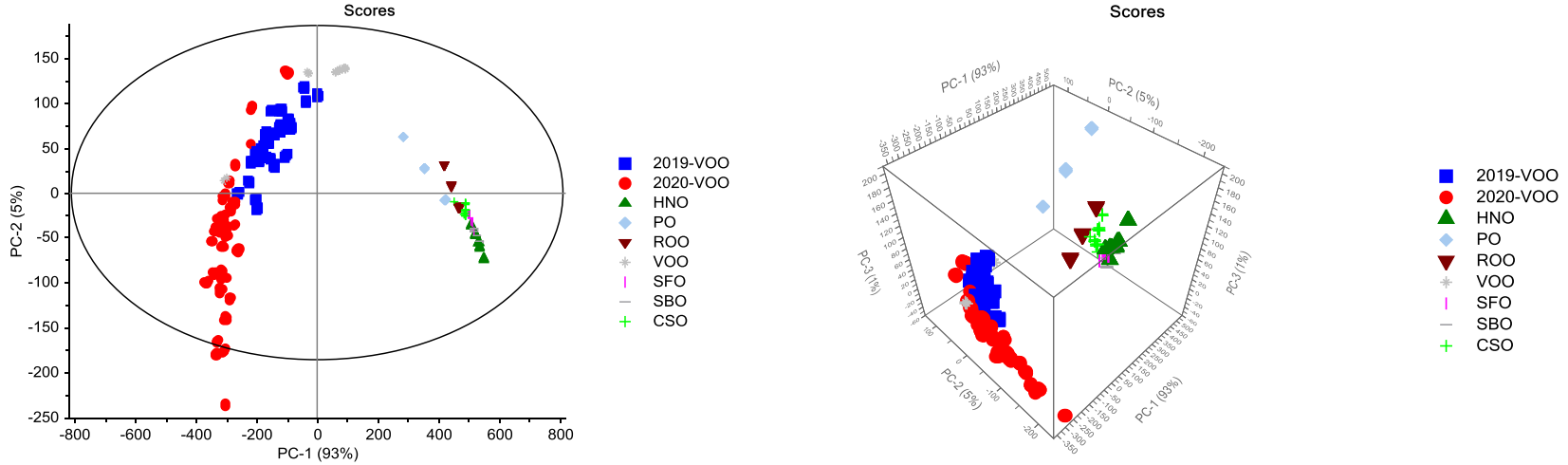


(d) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=40 nm

Şekil 4.6 (devamı): 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

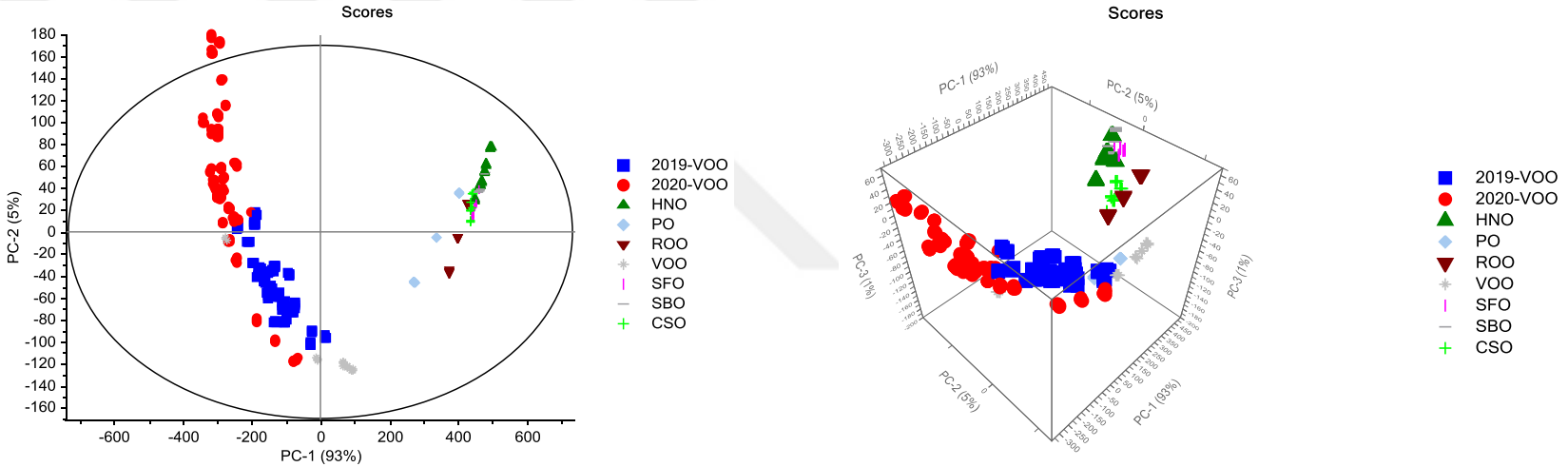


(e) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=50 nm

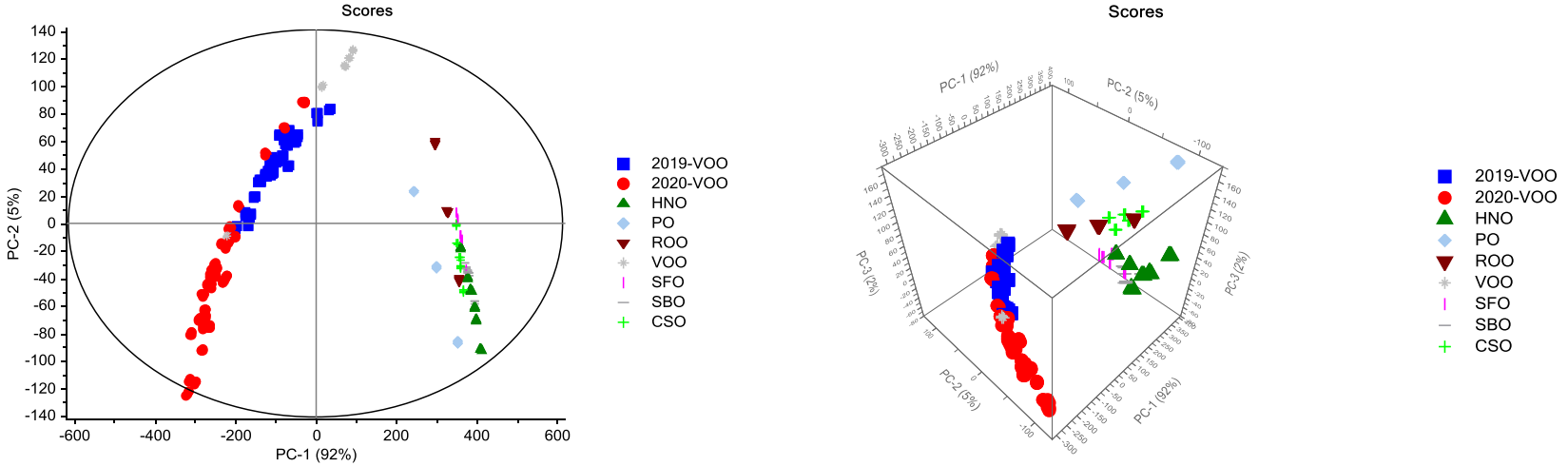


(f) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=60 nm

Şekil 4.6 (devamı): 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

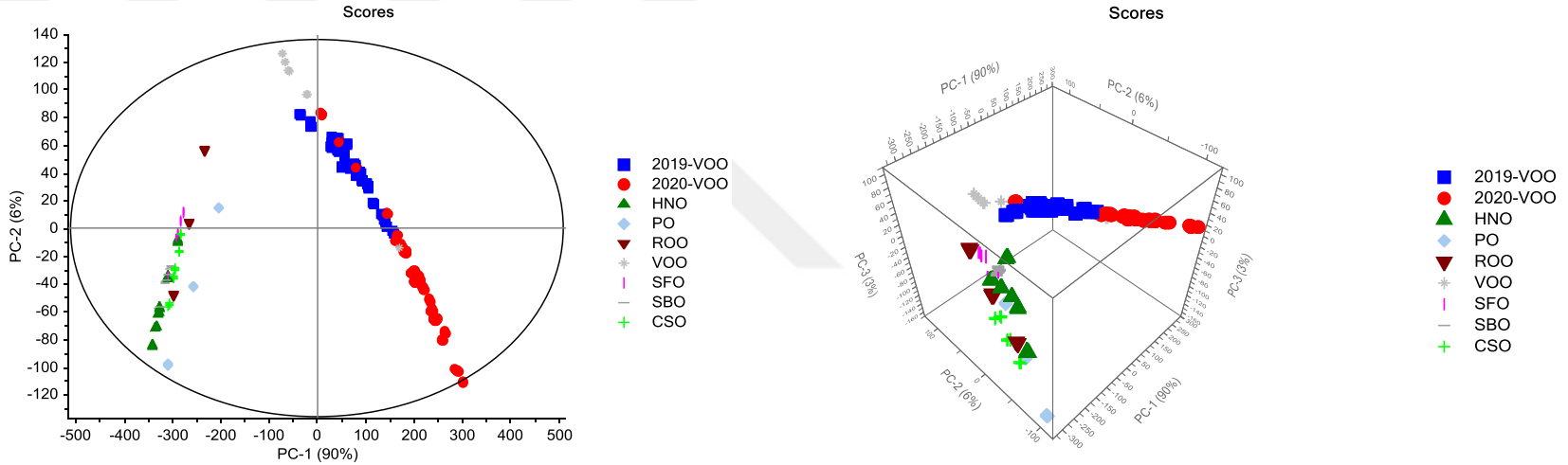


(g) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=70 nm

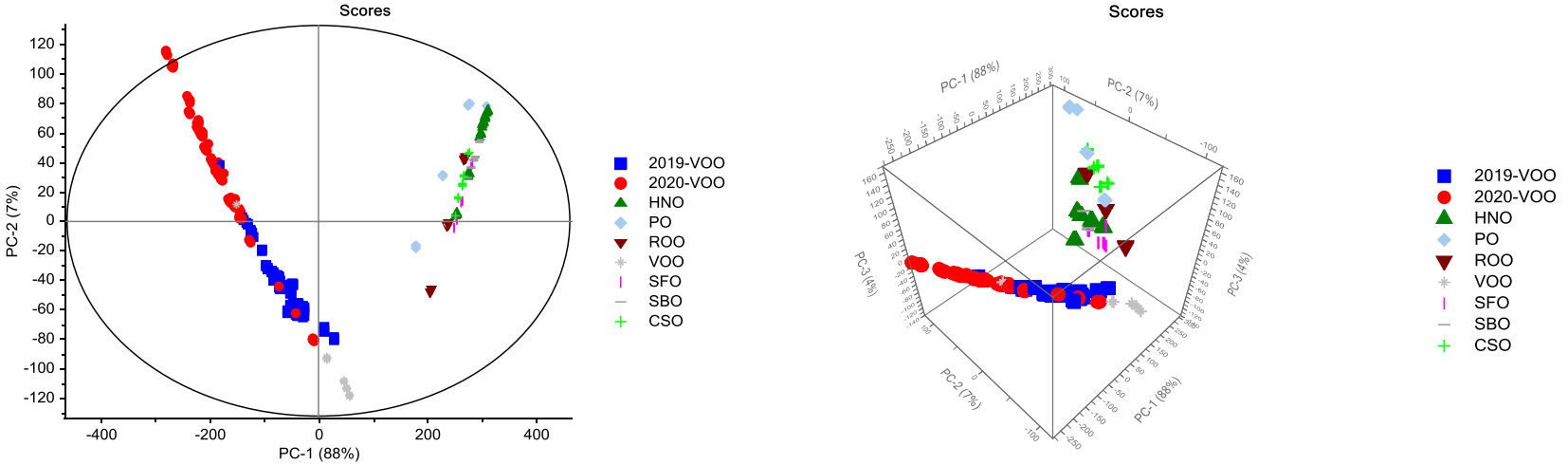


(h) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=80 nm

Şekil 4.6 (devamı): 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



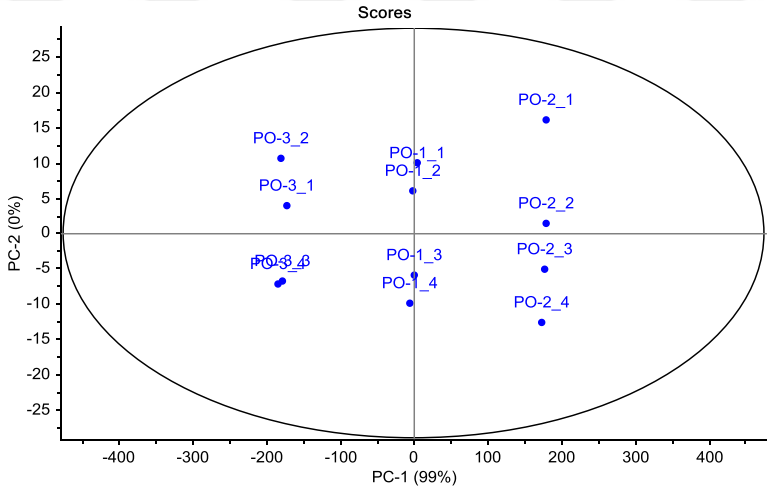
(i) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=90 nm



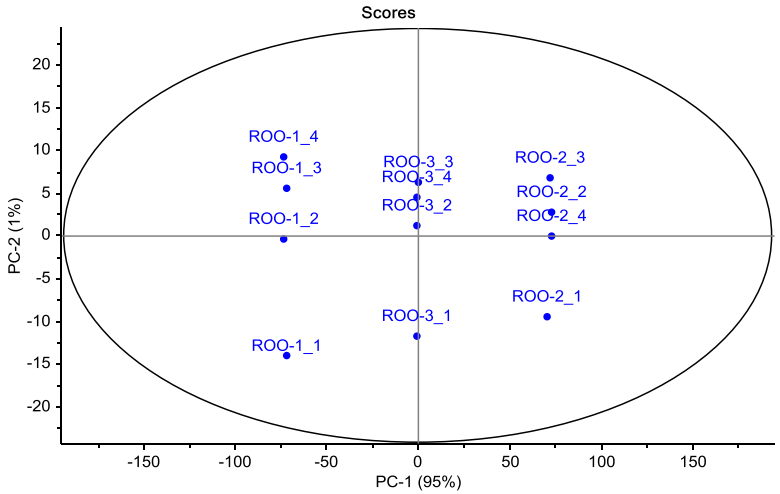
(j) PCA skor grafiği_2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=100 nm

Şekil 4.6 (devamı): 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve farklı dalga boyu aralıkları (Δλ=10–100 nm) kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

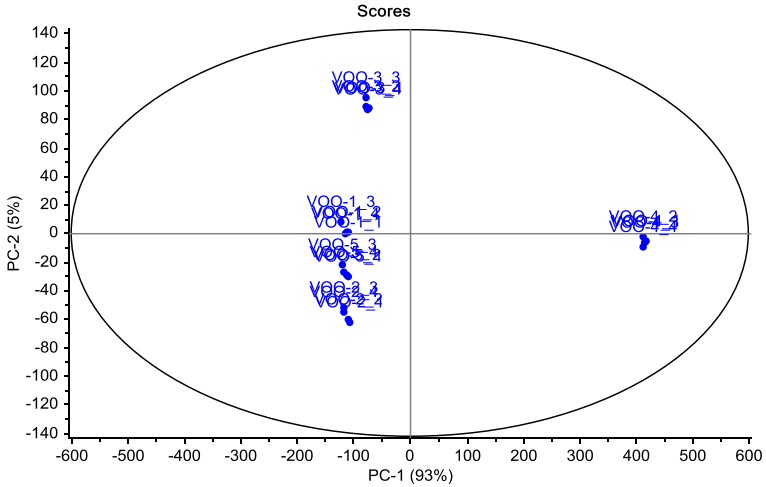
200-800 nm floresans spektrum bölgesi analizlerinde uygun olduğu kanaatine varılan Δλ=10 dalga boyu aralığı ile elde edilen verileri kullanılarak, ticari temin edilen bitkisel yağ numuneleri (*ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ve fındık*) 2 koordinat düzlemi (PC1&PC2) üzerinde %95 tolerans değeri ile analiz edilmiştir (**Şekil 4.7**). Farklı tür ya da markaya ait yağ numunelerinin skor grafiklerindeki yerleşim bölgeleri incelenmiştir. Elde edilen skor grafiklerinde özvektör değerleri sırasıyla; pirina yağı için %99 (PC1=%99 ve PC2=%0), rafine zeytinyağı için %96 (PC1=%95 ve PC2=%1)/%98 (PC1=%95 ve PC2=%3), fındık yağı için %80 (PC1=%73 ve PC2=%7), ayçiçeği yağı için %45 (PC1=%36 ve PC2=%11), soya yağı için %83 (PC1=%65 ve PC2=%18), pamuk yağı için ise %91 (PC1=%76 ve PC2=%15) şeklinde elde edilmiştir (**Şekil 4.7a-7g**). Analiz edilen ticari ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ve fındık yağı numunelerinden; VOO-4 kodlu, HNO-5 kodlu, SFO-2 ve SFO-4 kodlu, SBO-2 kodlu ve CSO-1 kodlu yağ örnekleri kendi türlerindeki diğer numunelerden farklı bir bölgede yerleşim göstermiştir. Sınıflandırmalarda temel olarak floresans özellik gösteren bileşenler bakımından benzerlik gösteren yağ türlerinin, yakın yerleşim gösterdikleri kanaatine varılmıştır.



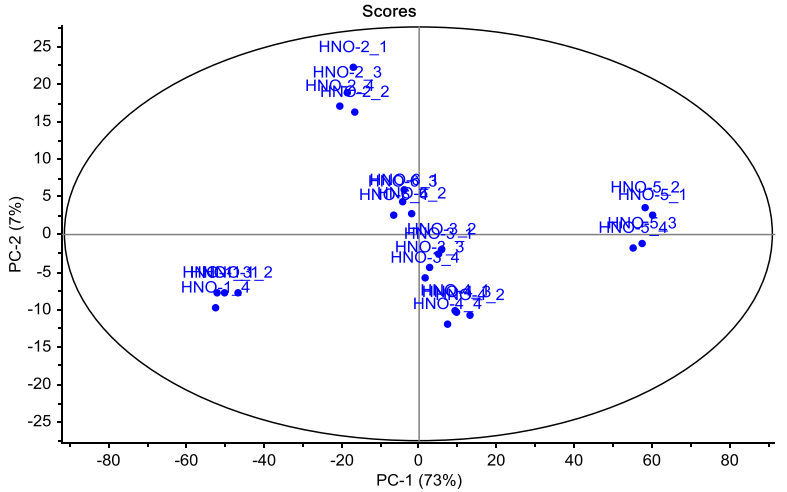
(a) PCA skor grafiği_Pirina yağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm



(b) PCA skor grafiği_Rafine zeytinyağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm

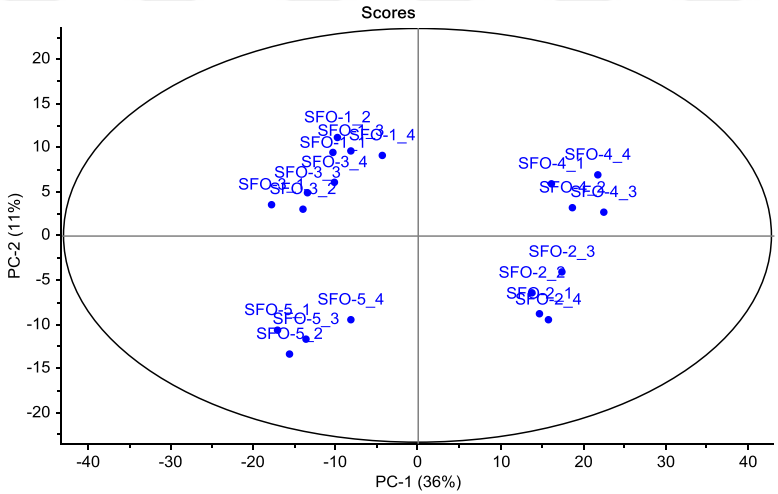


(c) PCA skor grafiği_Ssızma zeytinyağı numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm

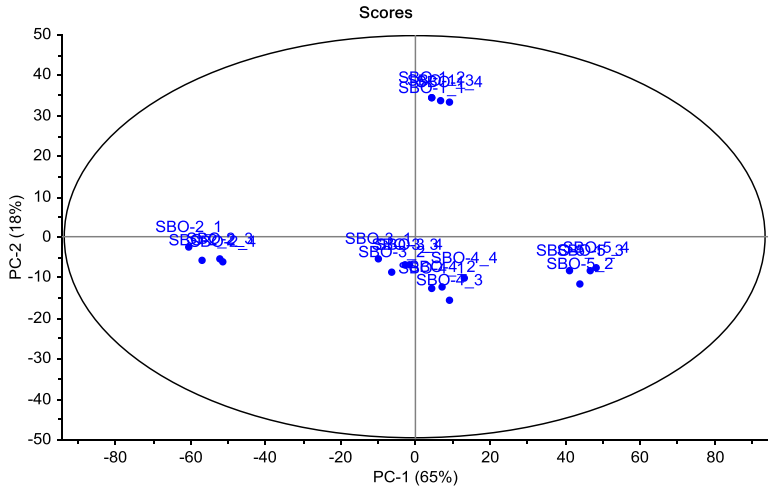


(d) PCA skor grafiği_Rafine fındık yağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm

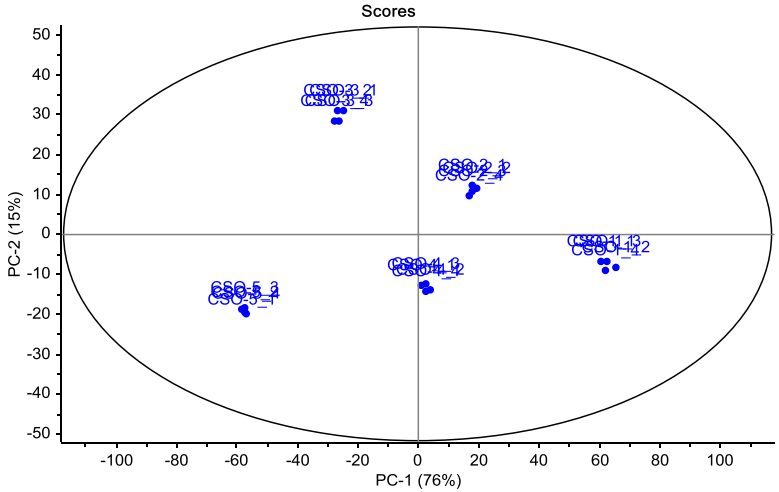
Şekil 4. 7: Diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve Δλ=10 nm dalga boyu aralığı kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



(e) PCA skor grafiği_Rafine ayçiçek yağı numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm



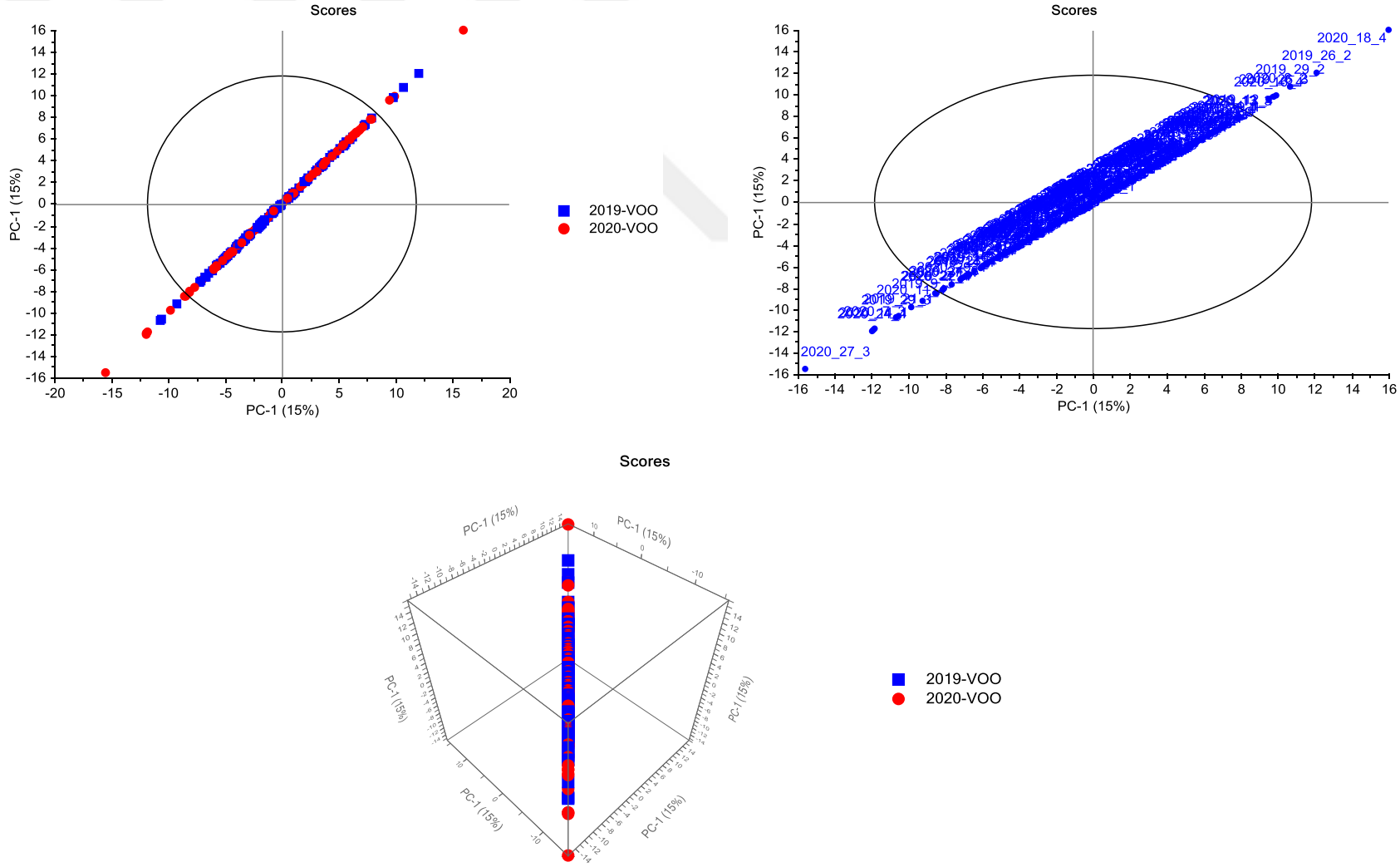
(f) PCA skor grafiği_Rafine soya yağı numuneleri_ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm



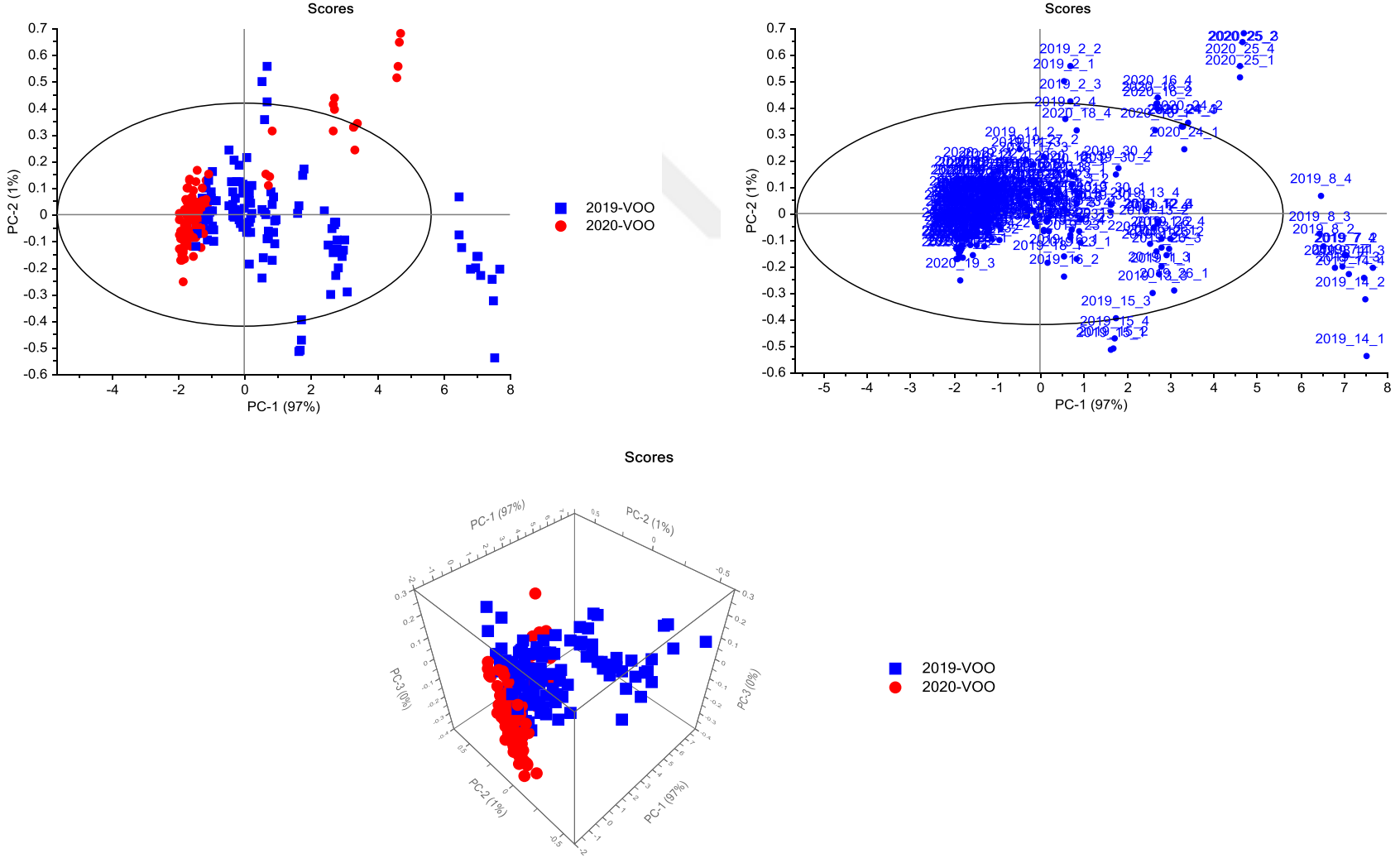
(g) PCA skor grafiği_Rafine pamuk yağı numuneleri _ Tüm bölge_200–800 nm_Δλ=10 nm

Şekil 4.7 (devamı): Diğer bitkisel yağ numunelerinde tüm spektral bölge (200–800 nm) verileri ve Δλ=10 nm dalga boyu aralığı kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

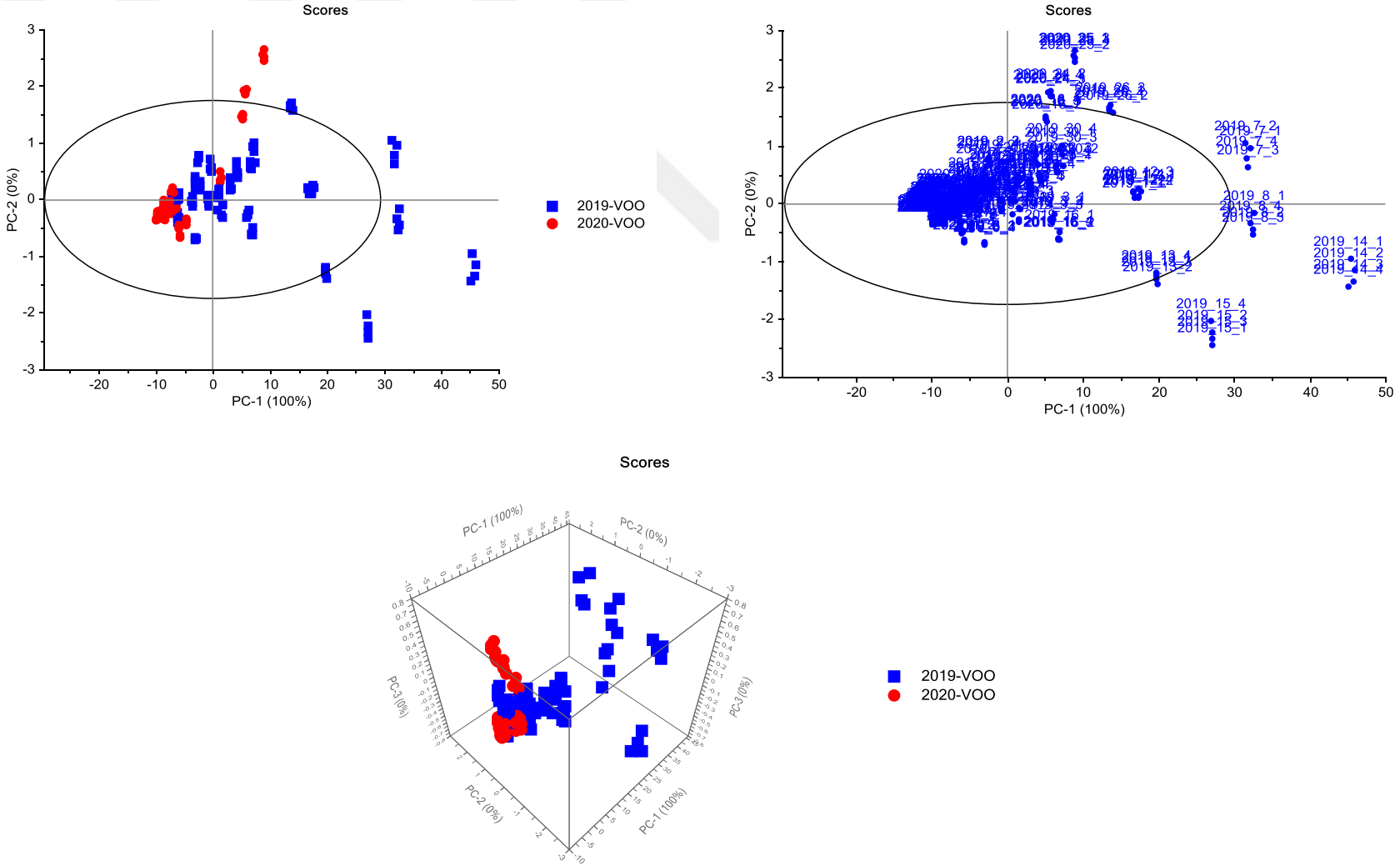
Farklı dalga boyu aralıklarının sınıflandırmaya olan etkisinin belirlenmesi ve optimum değerin Δλ=10 nm olduğuna karar verilmesinin ardından, SyF spektrumunda belirlenen spesifik bölgelere ait veriler kullanılarak PCA analizleri gerçekleştirilmiştir. İki farklı hasat dönemlerine ait sızma zeytinyağı numunelerinin önerilen SyF yöntemi ile sınıflandırılabilme kabiliyetleri, 6 farklı bölgeden (*200–365 nm, 365–420 nm, 420–460 nm, 460–490 nm, 490–600 nm ve 600–800 nm*) elde edilen veriler ile incelenmiştir (**Şekil 4.8-4.13**). 2 (PC1&PC2) ya da 3 koordinat (PC1&PC2&PC3) üzerinde %95 tolerans değeri ile skor grafikleri elde edilmiştir. Rapor edilen çalışmalarda; 340–365 nm spektrum bölgesinin tokoller ve fenolik bileşenleri, 365–420 nm spektrum bölgesinin rafine/rafine olmayan yağ ayrımını, 420–460 nm ve 460–490 nm spektrum bölgelerinin konjuge dien/trienler ve hidroliz ürünlerini, 490–600 nm spektrum bölgesinin E vitamini yani α–tokoferol ve yağ asidi oksidssyon ürünlerini, 650–800 nm spektrum bölgesinin ise klorofil ve karoten gibi pigment bileşiklerini temsil ettiği bilinmektedir (Li ve ark., 2015; Temiz ve ark., 2017; Ge ve ark., 2014; Poulli ve ark., 2009). Δλ=10 nm dalga boyu aralığı uygulanarak elde edilen skor grafiklerinde; belirtilen bu bölgelerden 650–800 nm spektrum bölgesinin hasat dönemlerine göre sızma zeytinyağlarının sınıflandırılmasında en uygun spektrum verilerini içerdiği görülmektedir (**Şekil 4.13**). 650–800 nm spektrum bölgesine ait verilerle elde edilen skor grafiklerinde özvektör değerleri sırasıyla; %98 (PC1=%95 ve PC2=%3) ve %99 (PC1=%95, PC2=%3 ve PC3=%1) şeklindedir. Benzer şekilde 490–600 nm spektrum bölgesi verilerinin, hasat dönemlerine göre sızma zeytinyağlarının sınıflandırılmasında uygulanabilir sonuçlar içerdiği görülmektedir. Elde edilen skor grafiklerinde özvektör değerleri sırasıyla; %99 (PC1=%96 ve PC2=%3) ve %99 (PC1=%96, PC2=%3 ve PC3=%0) şeklindedir (**Şekil 4.12**).



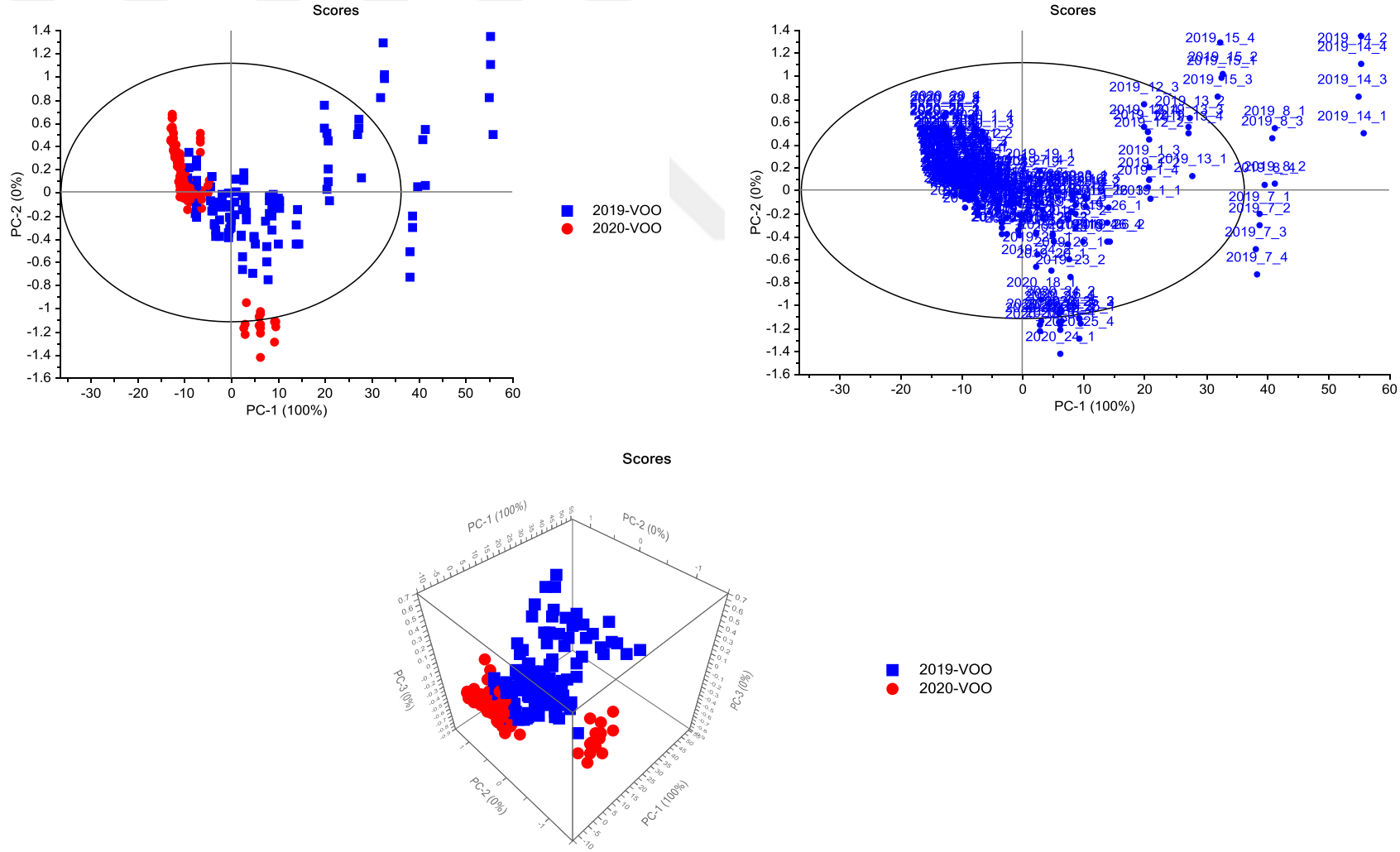
Şekil 4. 8: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 200–365 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



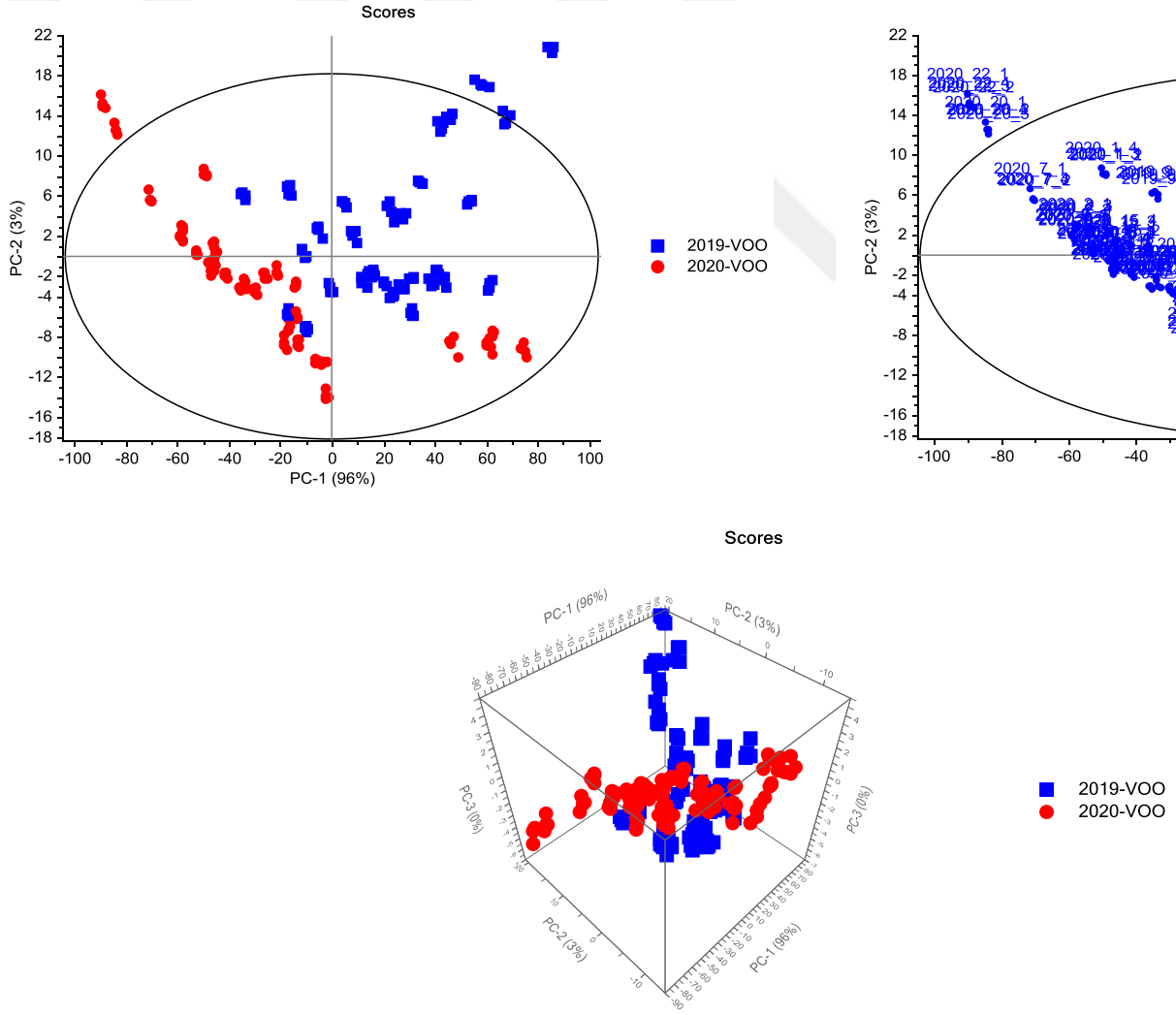
Şekil 4. 9: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 365–420 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



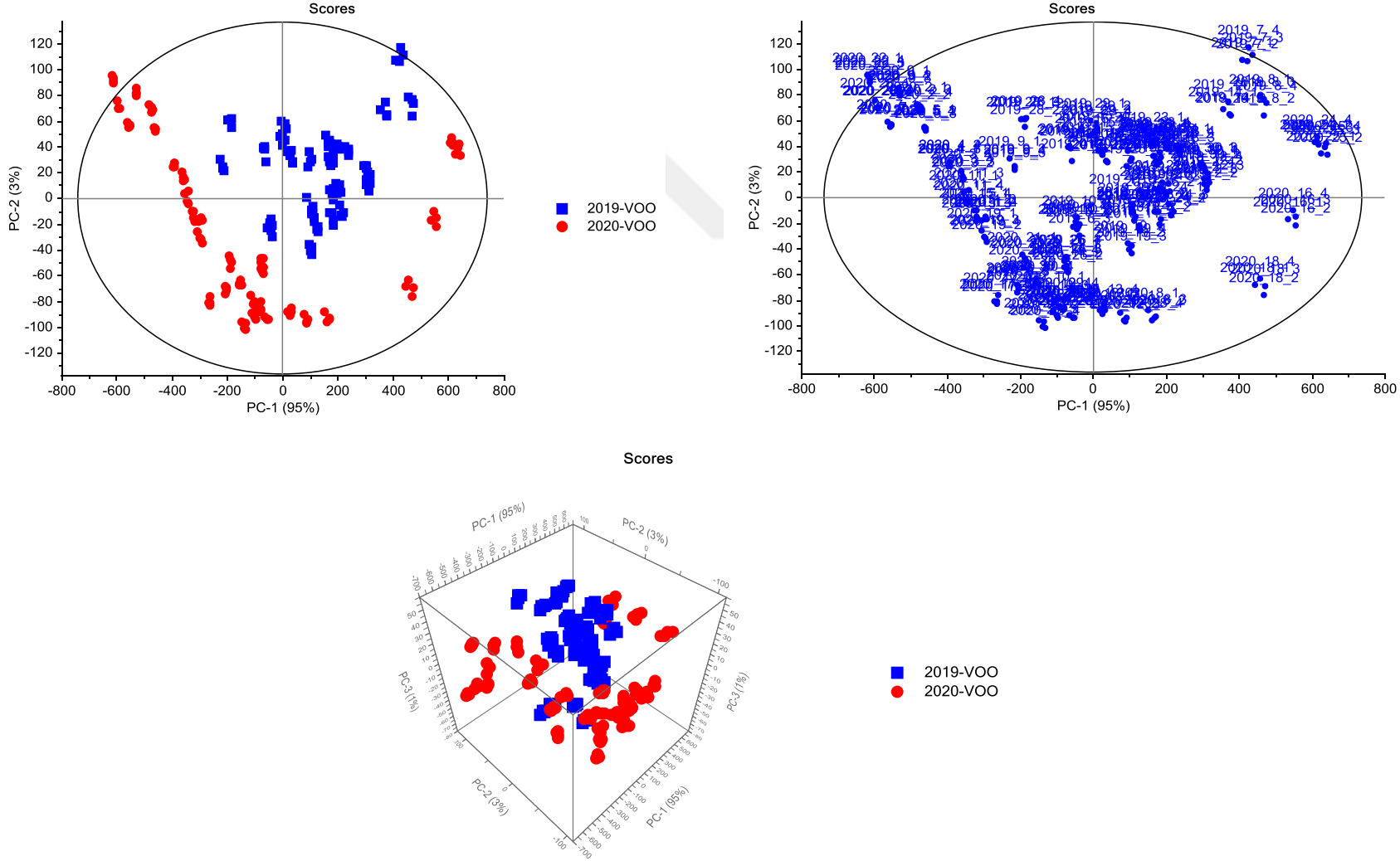
Şekil 4. 10: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 420–460 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



Şekil 4. 11: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 460–490 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

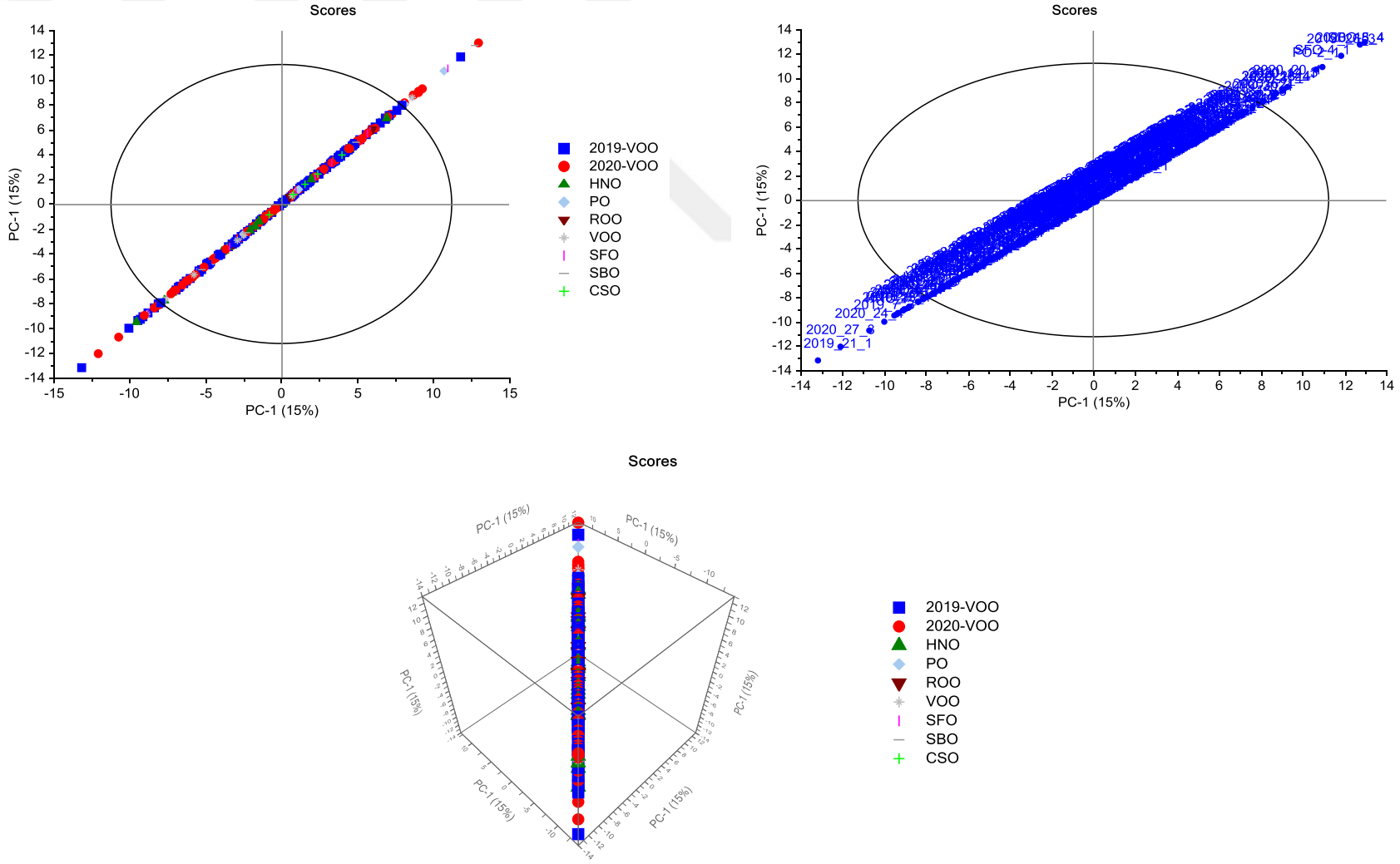


Şekil 4. 12: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 490–600 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

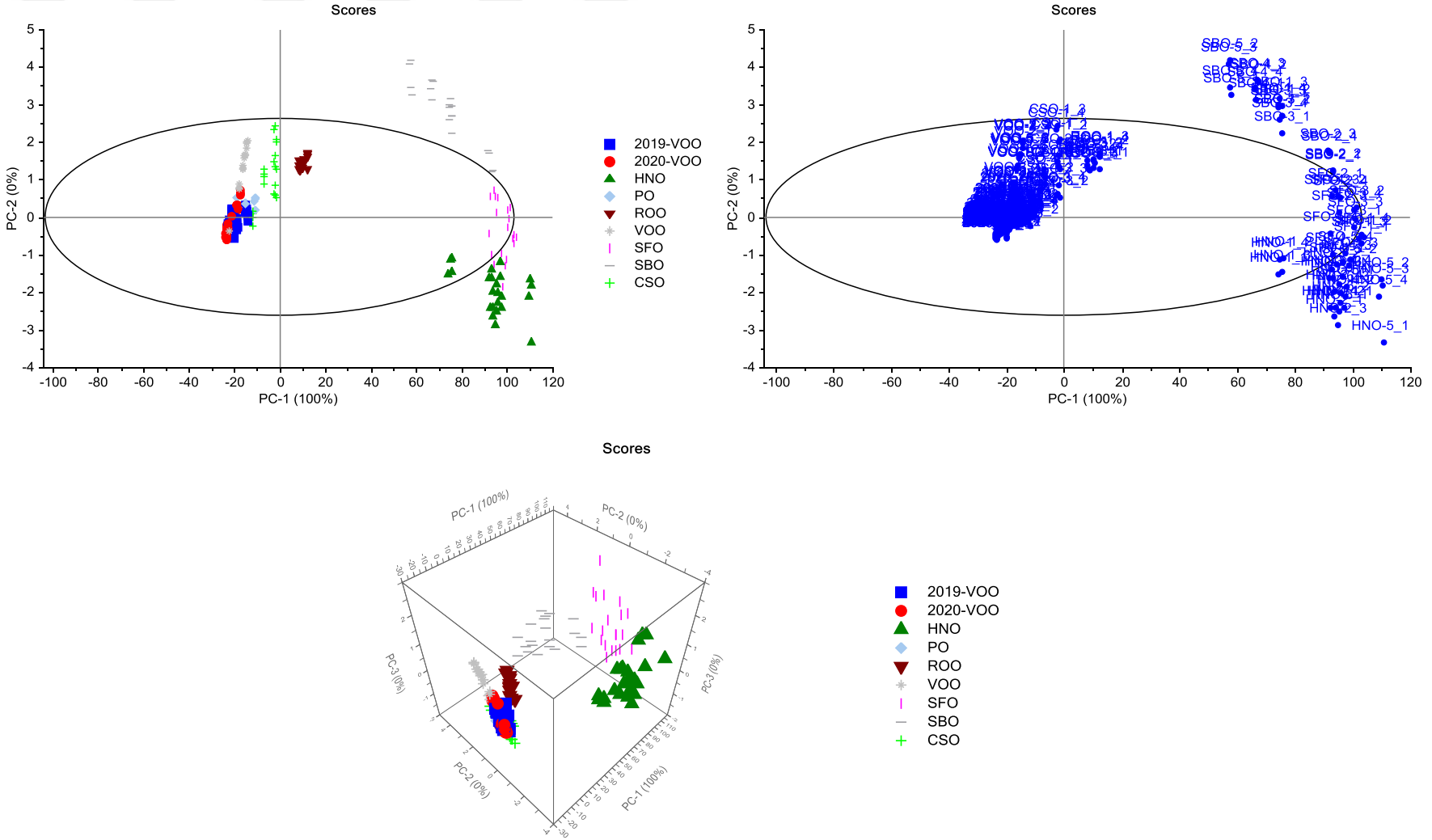


Şekil 4. 13: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinde 600–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

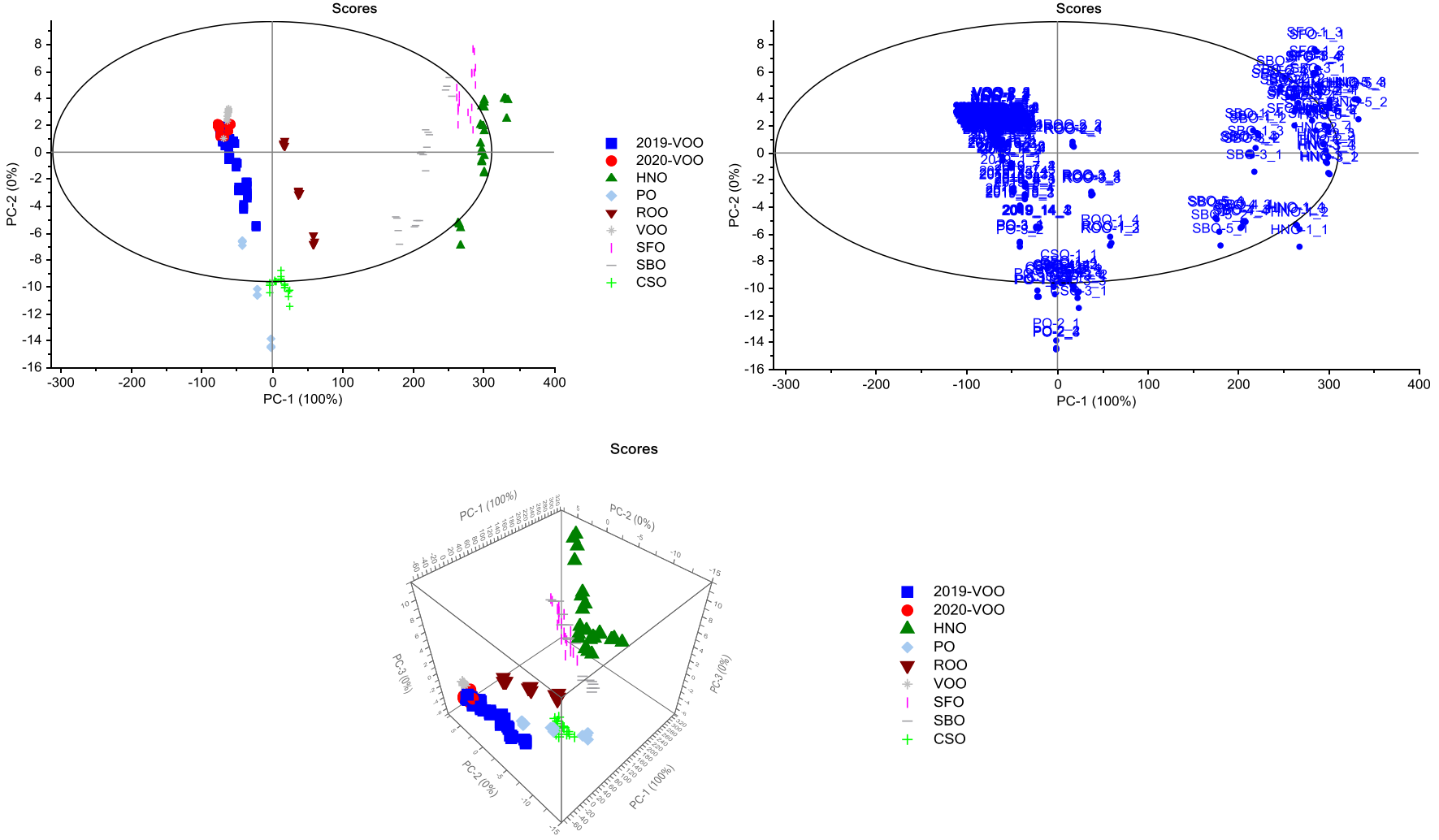
Farklı yerel üretici, zeytin türü ya da markaya ait bitkisel yağ numunelerinin (*ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ve fındık*) önerilen SyF yöntemi ile sınıflandırılabilme kabiliyetleri, belirlenen spesifik bölgelere ait veriler kullanılarak incelenmiştir. Farklı spektrum bölgelerinden (*200–365 nm, 365–420 nm, 420–460 nm, 460–490 nm, 490–600 nm ve 600–800 nm*) elde edilen veriler ile 2 (PC1&PC2) ya da 3 koordinat (PC1&PC2&PC3) üzerinde PCA skor grafikleri oluşturulmuştur (**Şekil 4.14-4.19**). $\Delta\lambda$=10 nm dalga boyu aralığı uygulanarak elde edilen skor grafiklerinde; belirtilen bu bölgelerden 650–800 nm spektrum bölgesinin hasat dönemlerine göre analiz edilen numunelerin sınıflandırılmasında en uygun spektrum verilerini içerdiği görülmektedir (**Şekil 4.19**). 650–800 nm spektrum bölgesine ait verilerle elde edilen skor grafiklerinde özvektör değerleri sırasıyla; %99 (PC1=%88 ve PC2=%11) ve %100 (PC1=%88, PC2=%11 ve PC3=%1) şeklindedir. Floresan özellik gösteren bileşikler bakımından benzerlik gösteren pirina, rafine zeytinyağı ve ticari temin edilen sızma zeytinyağı numuneleri, yerel üreticilerden temin edilen numunelere daha yakın yerleşim göstermiştir. Floresan özellikte bileşenler bakımından benzer özelliklere sahip ticari ayçiçeği, soya, pamuk ve fındık yağları ise, birbirlerine yakın ancak sızma zeytinyağı örneklerinden oldukça farklı bir bölgede yerleşim göstermiş ve başarılı bir şekilde sınıflandırılabilmiştir. Benzer şekilde 490–600 nm spektrum bölgesi verilerinin, hasat dönemlerine göre analiz edilen numunelerin sınıflandırılmasında uygulanabilir sonuçlar içerdiği görülmektedir. Elde edilen skor grafiklerinde özvektör değerleri sırasıyla; %100 (PC1=%97 ve PC2=%3) ve %100 (PC1=%97, PC2=%3 ve PC3=%0) şeklindedir (**Şekil 4.18**).



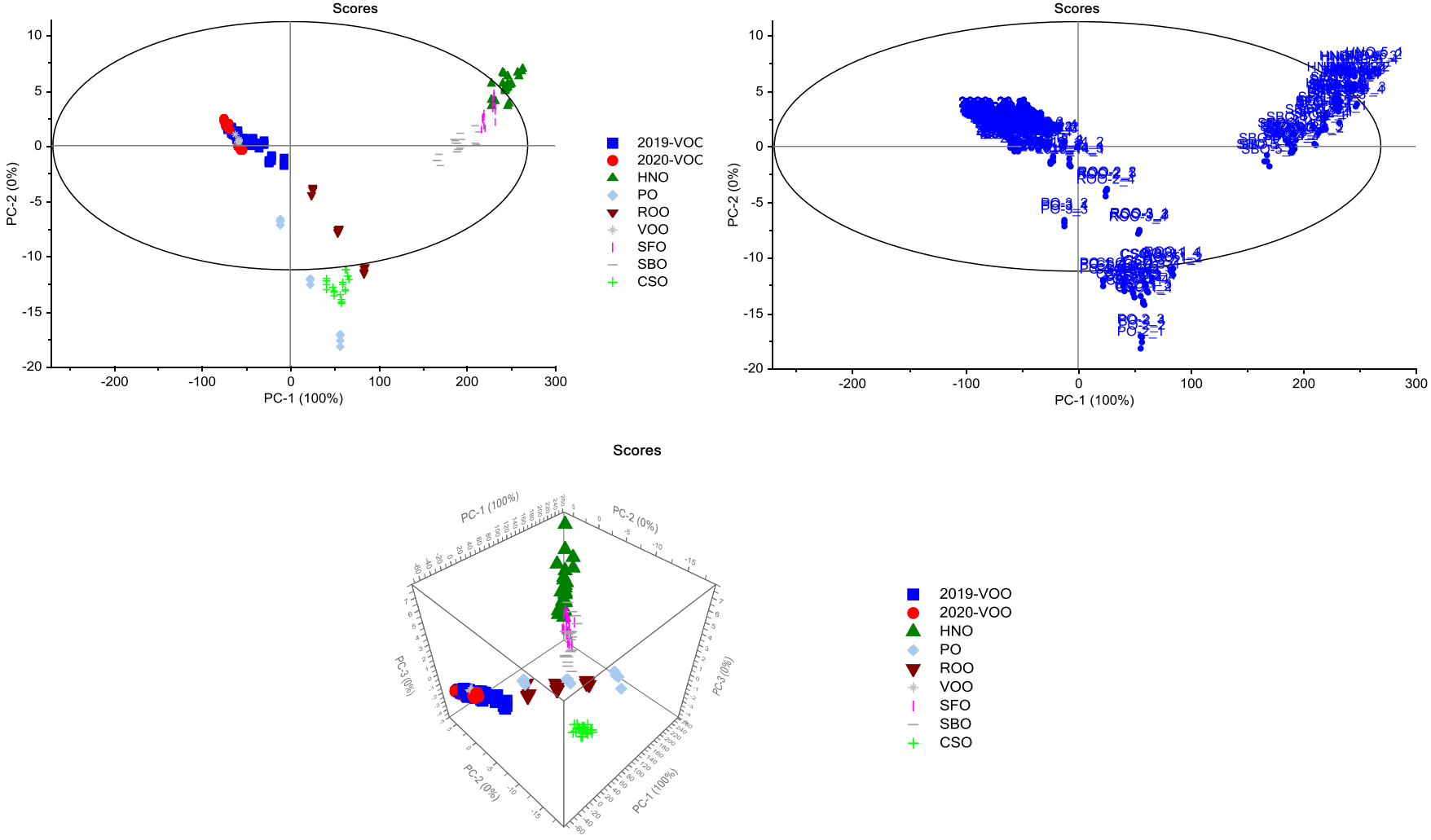
Şekil 4. 14: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 200–365 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



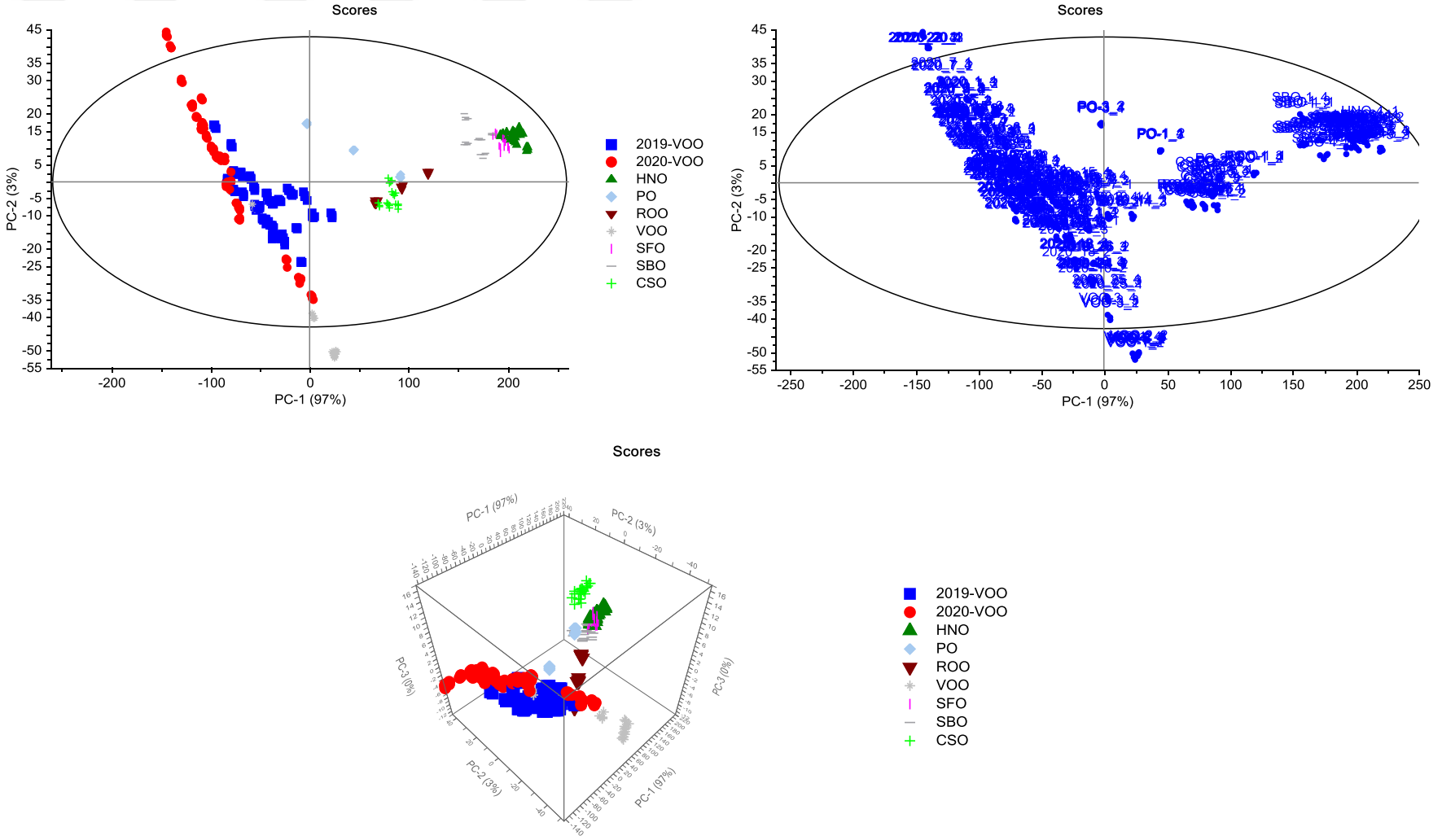
Şekil 4. 15: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 365–420 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



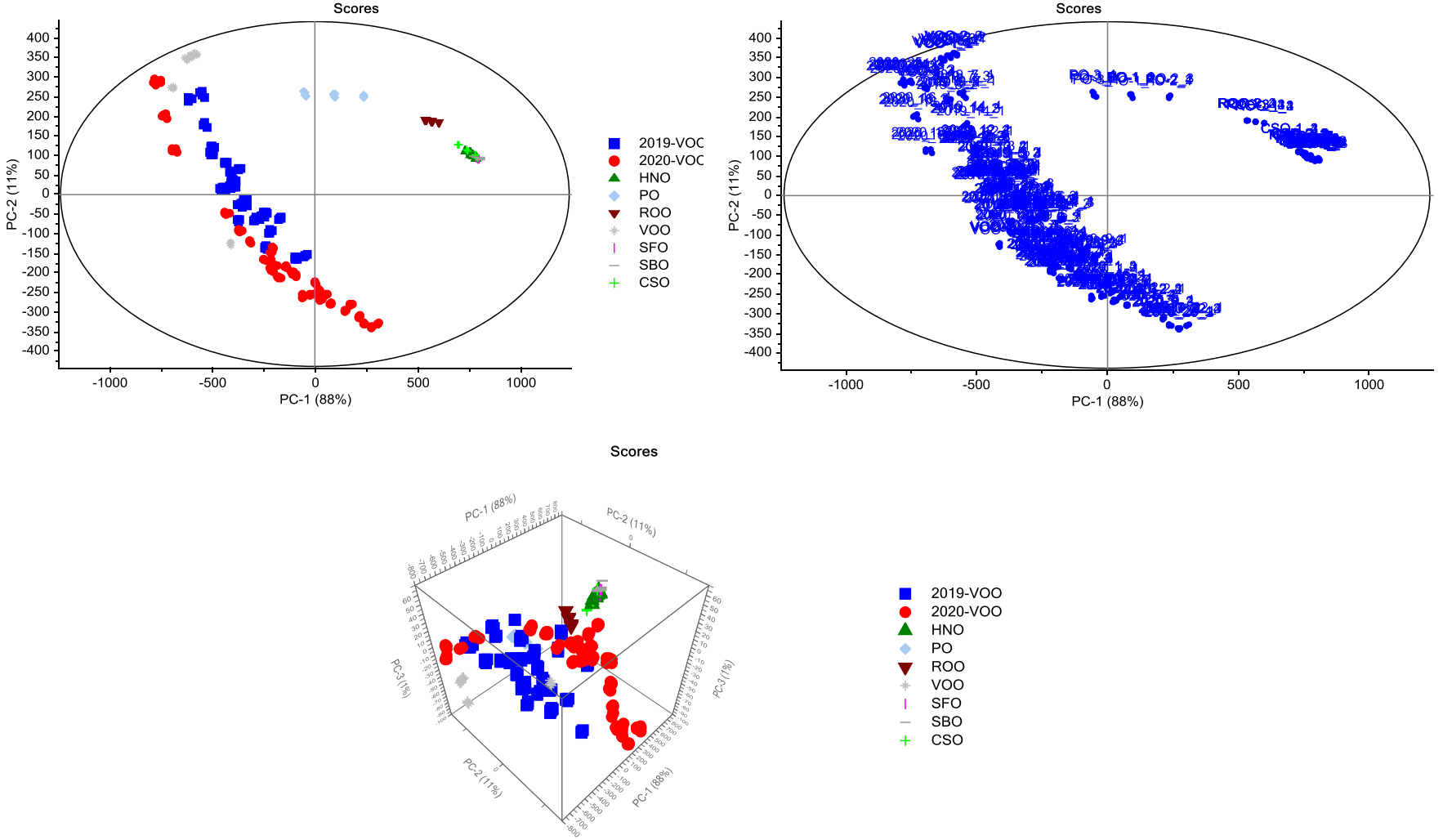
Şekil 4. 16: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 420–460 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



Şekil 4. 17: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 460–490 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.



Şekil 4. 18: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 490–600 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

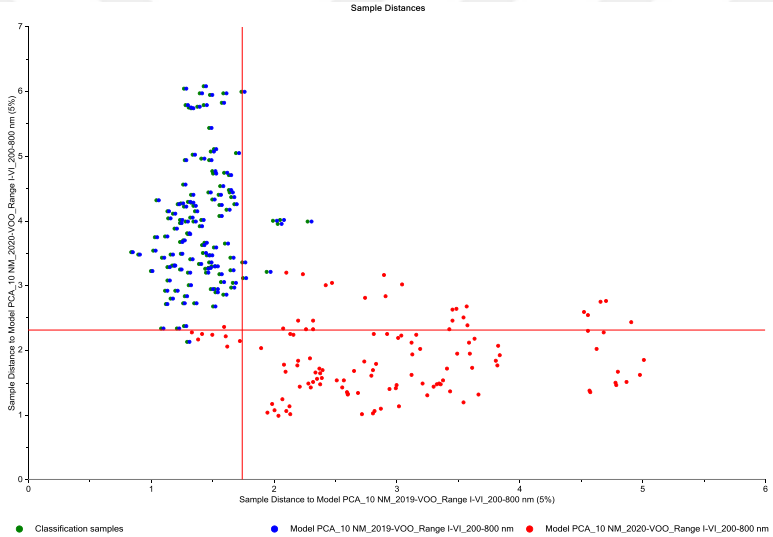


Şekil 4. 19: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinde 600–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan PCA analizine ait skor grafikleri.

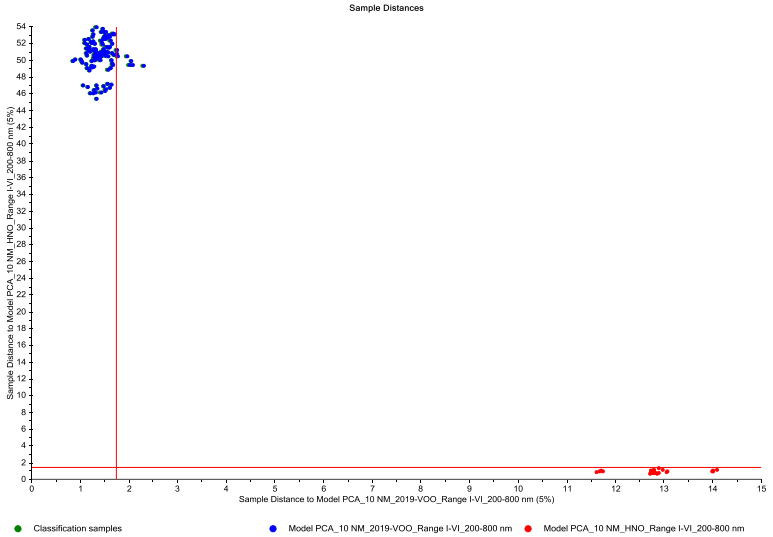
4.2.3 Sınıf analojilerinin yumuşak bağımsız modelleme analizlerine (soft independent modeling of class analogies, SIMCA) ait sonuçlar

2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve bitkisel yağ numunelerinini sınıflandırma çalışmasının ikinci aşamasında; SIMCA analizleri gerçekleştirilmiştir. F–oranı ile orjini bilinmeyen bir numunenin belirli bir kalite sınıfına kabul edilip edilemeyeceğine karar verilmesinde kullanılan önemli bir kalitatif veri analiz yöntemi olan yöntemde belirlenen %95 tölerans/güven seviyesinde ayrımlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Coomans grafikleri ile, incelenen sızma zeytinyağı numunelerinin kalite sınıfına kabul edilip edilmeyeceğine ya da ticari temin edilen bitkisel yağlardan (*ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ve fındık yağları*) ayırt edilip edilemeyeceğine karar verilmeye çalışılmıştır. PCA skor grafiklerine benzer şekilde 200-800 nm spektrum bölgesi ve farklı dalga sayısı aralık değerlerine ait ($\Delta\lambda$=10-100 nm) veriler kullanılarak Coomans grafikleri elde edilmiştir (**Şekil 4.20-4.39**).

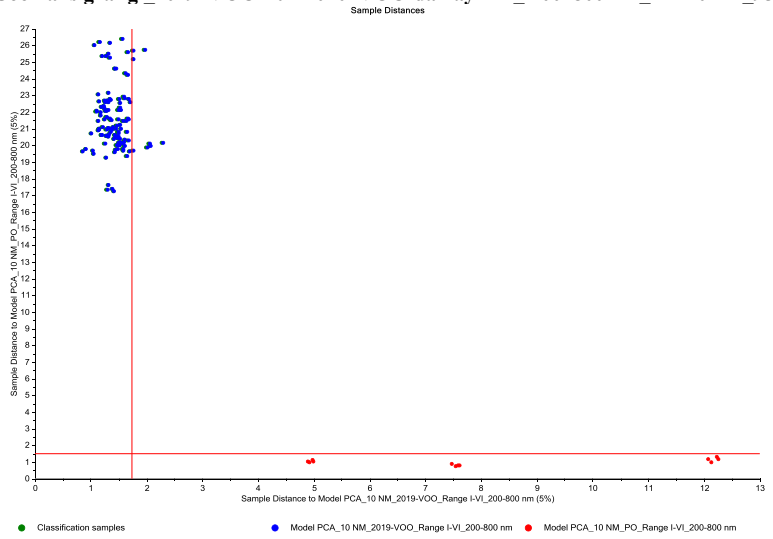
Şekil 4.20 ve **4.21**'de yer alan Coomans grafiklerinden görüleceği üzere; 200-800 nm ve $\Delta\lambda$=10 dalga sayısı aralıktaki spektrum verileri kullanıldığında hem 2019 hem de 2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri; ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ve fındık yağlarından %100 farklı bir grupta sınıflandırılabilmiştir. Daha benzer içeriğe sahip 2019 ve 2020 Ekim hasatlarına ait numunelerde ise bu sınıflandırma gerçekleştirilebilmiş, ancak bazı üreticilerden temin edilen benzer türdeki sızma zeytinyağı numuneleri çok yakın bölgede yerleşim göstermiştir. Daha önceki aşamada gerçekleştirilen PCA skor grafiklerine benzer şekilde, floresan özellik gösteren bileşenler (*tokoferoller, pigmentler, fenolik bileşenler, yağ asidi oksidasyon ürünleri,konjuge dien ve trien yapılar gibi*) bakımından benzerlik gösteren pirina, rafine zeytinyağı ve ticari temin edilen sızma zeytinyağı numuneleri, yerel üreticilerden temin edilen numunelere daha yakın yerleşim göstermiştir. Floresan özelikte bileşenler bakımından benzer özelliklere sahip diğer ticari ayçiçeği, soya, pamuk ve fındık yağları ise, birbirlerine yakın ancak sızma zeytinyağı örneklerinden oldukça farklı bir bölgede sınıflandırılabilmiştir. PCA grafiklerinde elde edilen skor grafiklerinden elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında, gözetimli örüntü tanıma/sınıflandırma yöntemi olan SIMCA sonuçları ile yağ türleri arasında daha başarılı sınıflandırmaların gerçekleştirilebildiği görülmüştür.



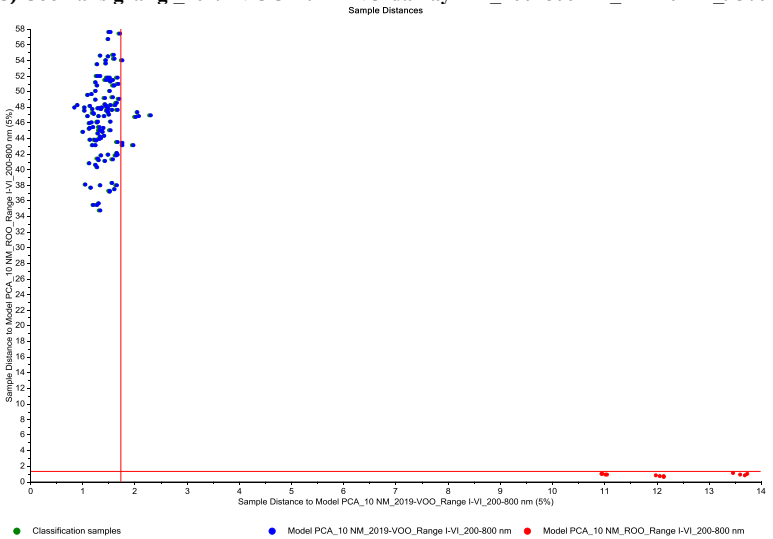
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=10 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

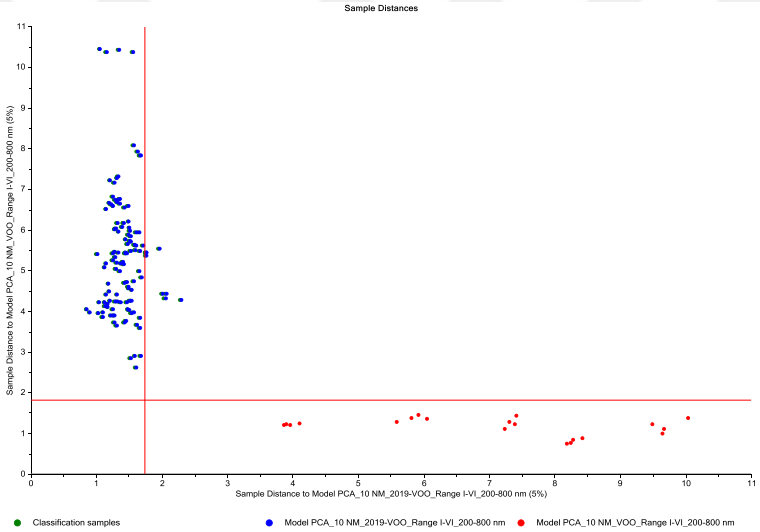


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

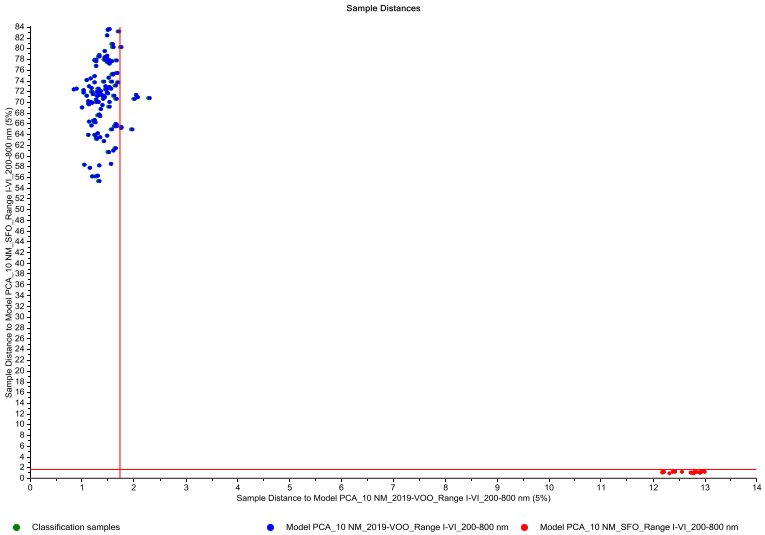


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

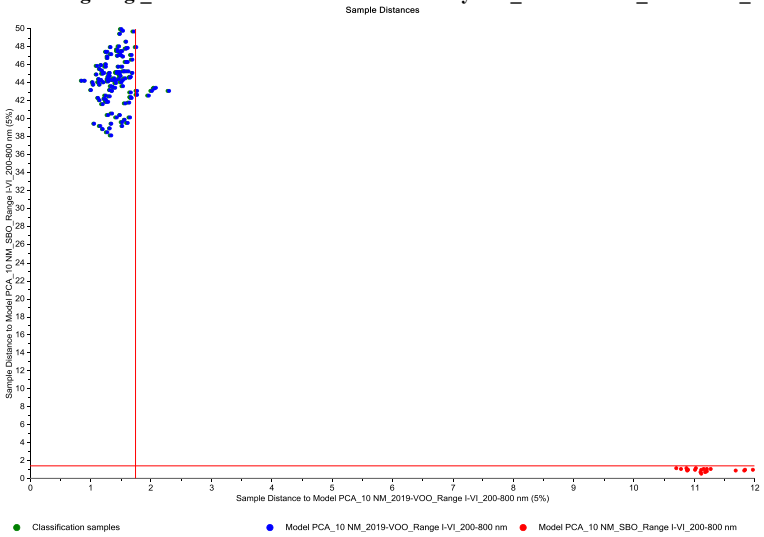
Şekil 4. 20: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



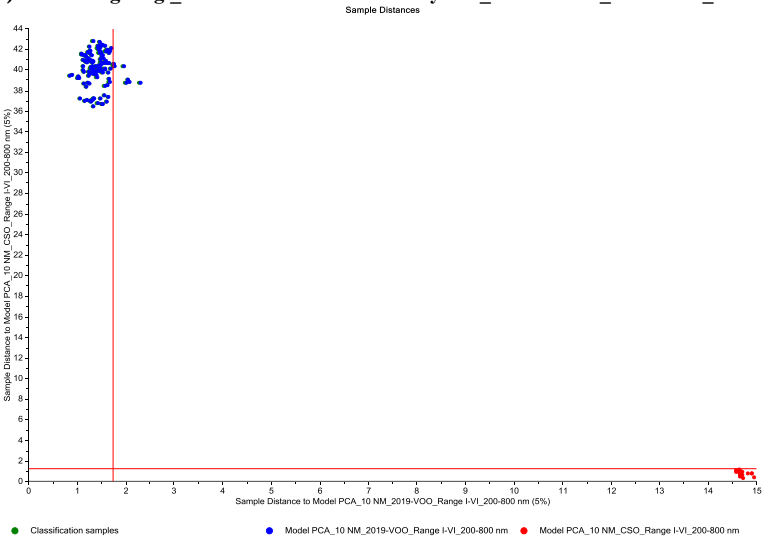
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=10 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

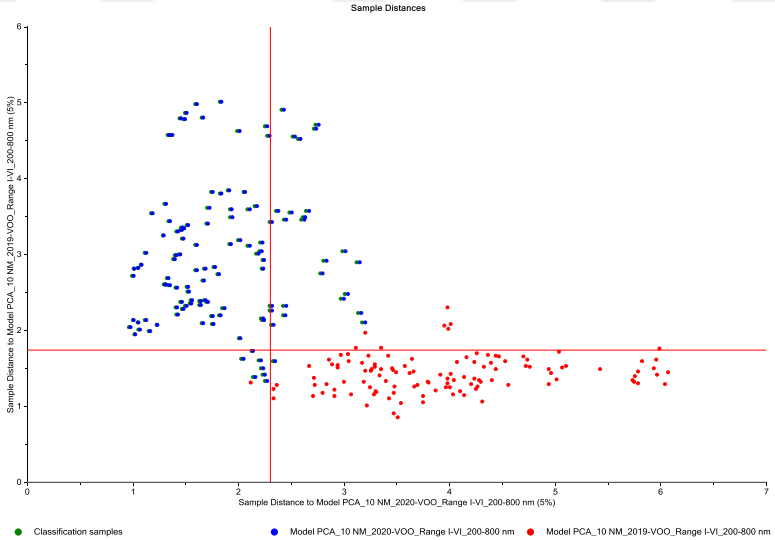


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

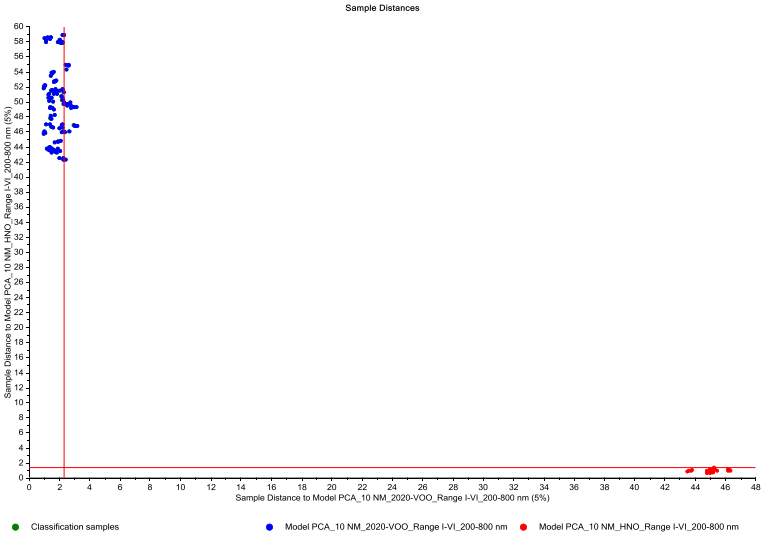


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

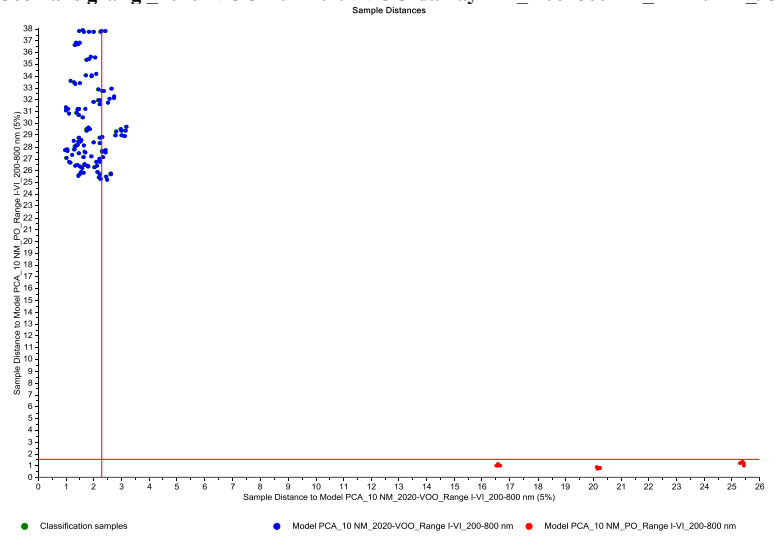
Şekil 4.20 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



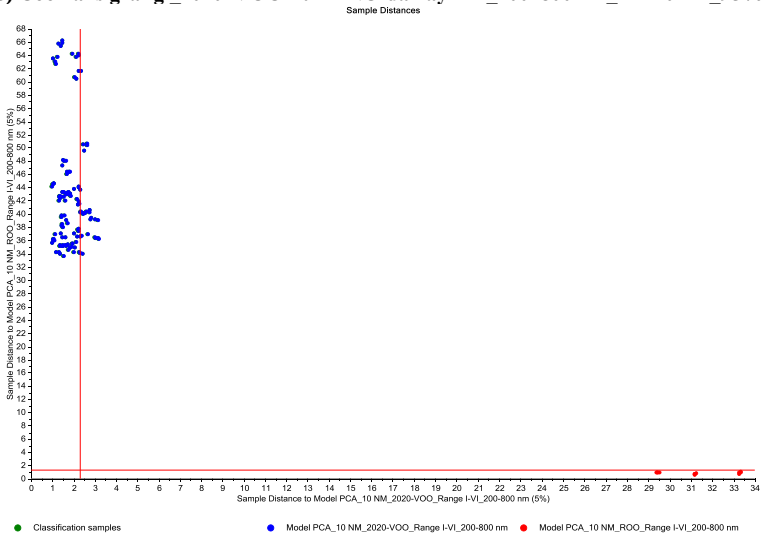
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=10 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

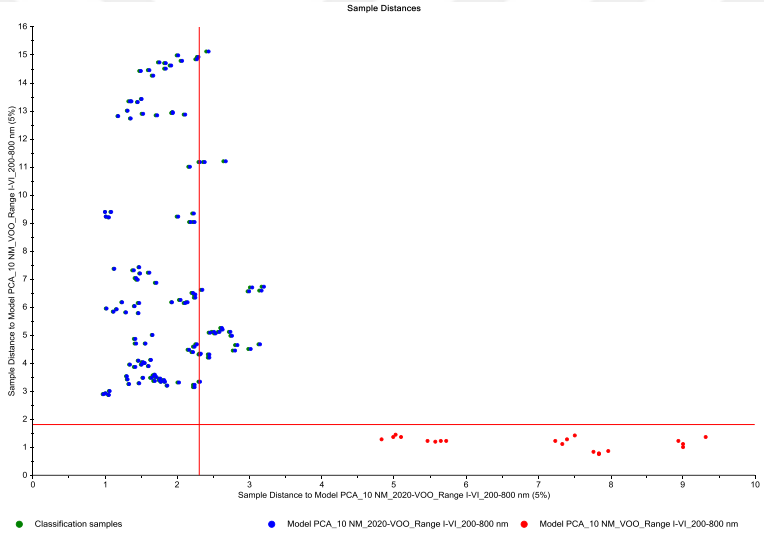


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

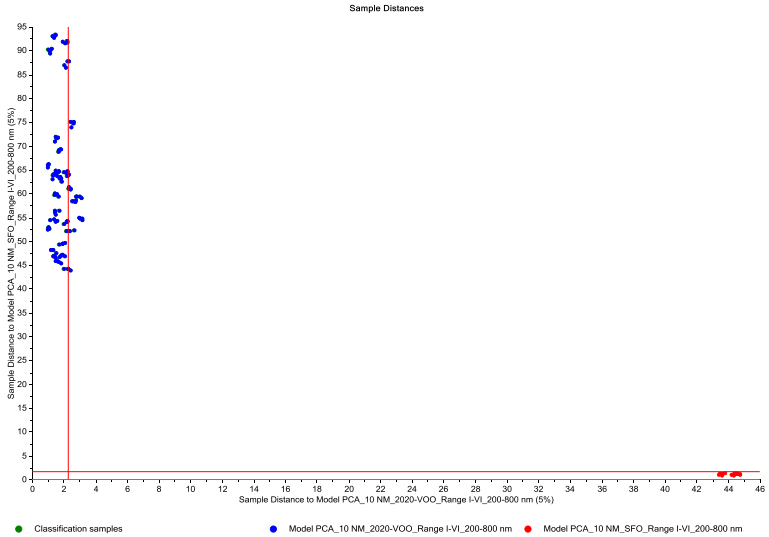


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

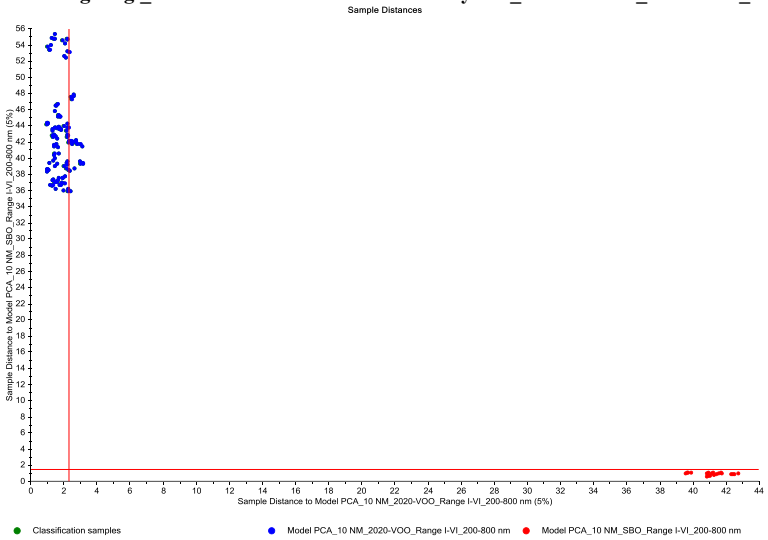
Şekil 4. 21: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



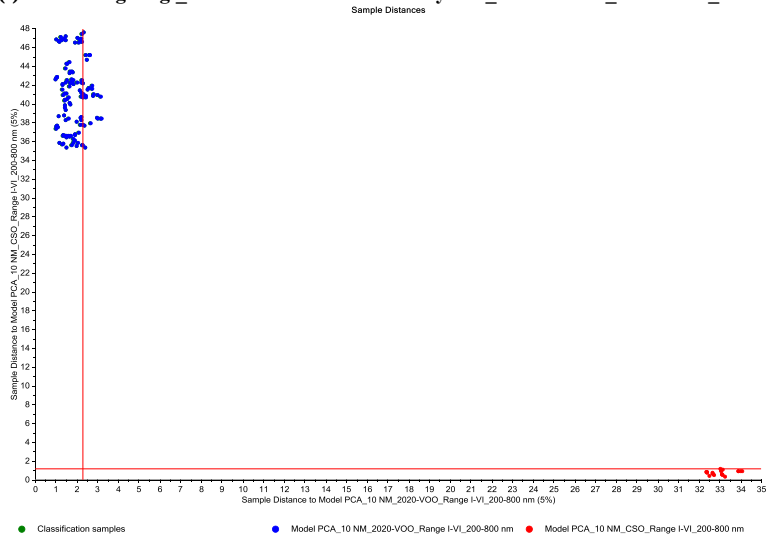
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=10 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%



(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

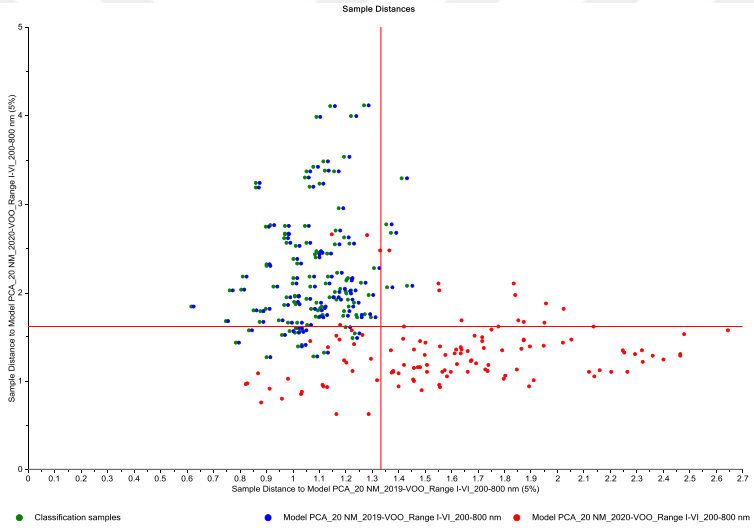


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=10 nm_95%

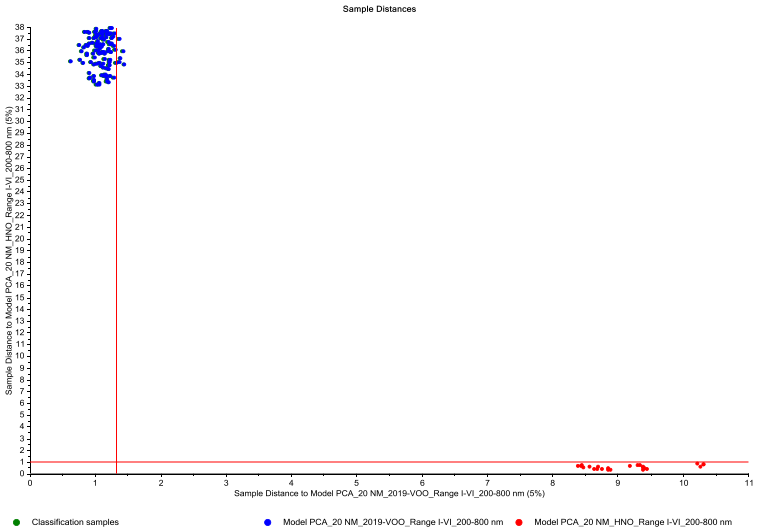
Şekil 4.21(devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.

Bir sonraki aşamada; analiz edilen yağ numuneleri için senkron floresans spektrumda (200-800 nm) λ_{ex} ve λ_{em} dalga boyları arasında belirlenen farklı aralık değerleri ($\Delta\lambda$=20-100 nm) ile veriler kullanılarak SIMCA analizleri gerçekleştirilmiş, elde edilen Coomans grafikleri **Şekil 4.22-4.39**'da yer almaktadır. Oluşturulan grafiklerde; farklı dalga boyu aralık değerlerinin ($\Delta\lambda$=20-100 nm) etkisi incelenmeye çalışılmış, bununla birlikte hem 2019 hem de 2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinin ticari olarak temin edilen ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ya da fındık yağlarından ayırt edilip edilemeyeceğine karar verilmeye çalışılmıştır.

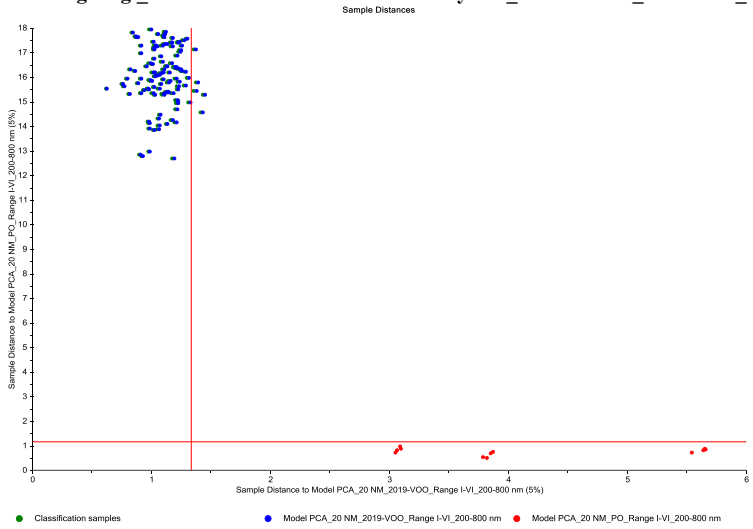
Şekil 4.20-4.39'da yer alan Coomans grafiklerinden görüleceği üzere; dalga boyu aralık değeri arttıkça, yağ türleri arasındaki sınıflandırma kabiliyeti azalmıştır. Özellikle Mut (Mersin) yöresinden temin edilen numunelerde hasat dönemlerine göre olan farklanma, dalga boyu aralığı artışı ile orantılı olarak azalma göstermiştir. Maksimum aralık değeri olan $\Delta\lambda$=100 nm dalga boyu değeri uygulandığında, farklı hasat dönemlerine ait numunelerde ayrım oldukça başarısızdır. Bir önceki aşamada elde edilen Coomans grafiklerine benzer şekilde; floresan özellik gösteren bileşenler (*tokoferoller, pigmentler, konjuge dien ve trien yapılar gibi*) bakımından benzerlik gösteren pirina, rafine zeytinyağı ve ticari temin edilen sızma zeytinyağı numuneleri, yerel üreticilerden temin edilen numunelere daha yakın yerleşim göstermiştir. Floresan özelikte bileşenler bakımından benzer özelliklere sahip diğer ticari ayçiçeği, soya, pamuk ve fındık yağları ise, birbirlerine yakın ancak sızma zeytinyağı örneklerinden oldukça farklı bir bölgede yerleşim göstermiştir. Farklı ticari markalardan temin edilen bu yağ türlerinin tamamı (%100), farklı dalga boyu aralık değerlerinin ($\Delta\lambda$=20-100 nm) tümünde hem 2019 hem de 2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerinden başarılı şekilde sınıflandırılabilmiştir.



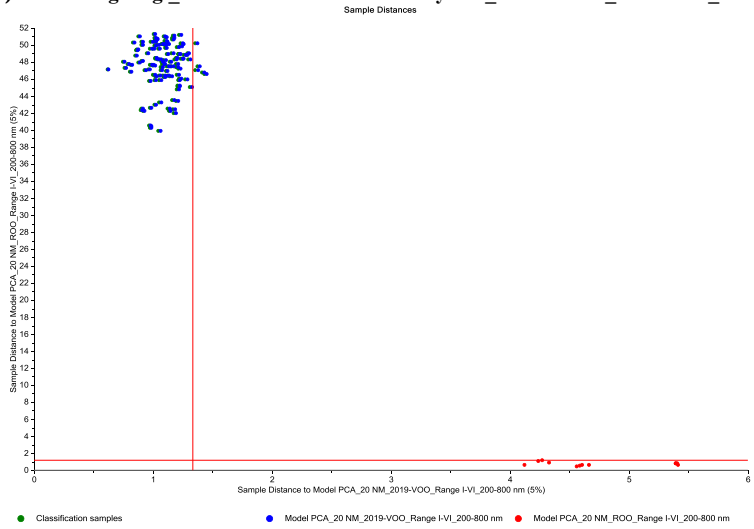
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=20 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

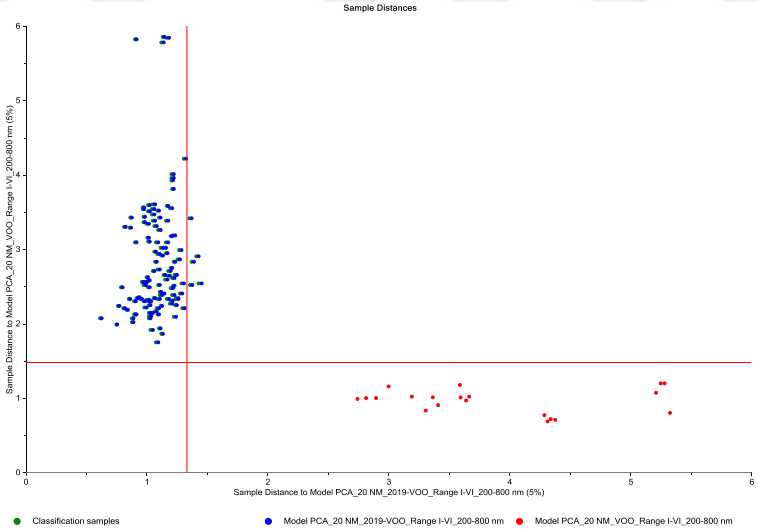


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

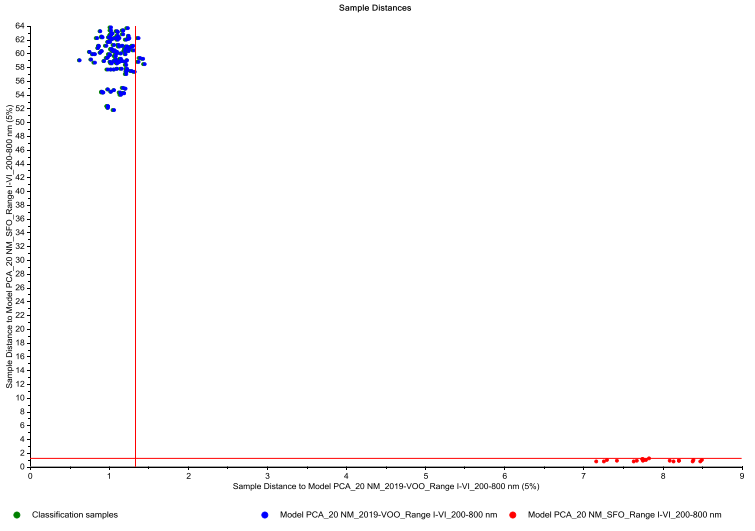


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

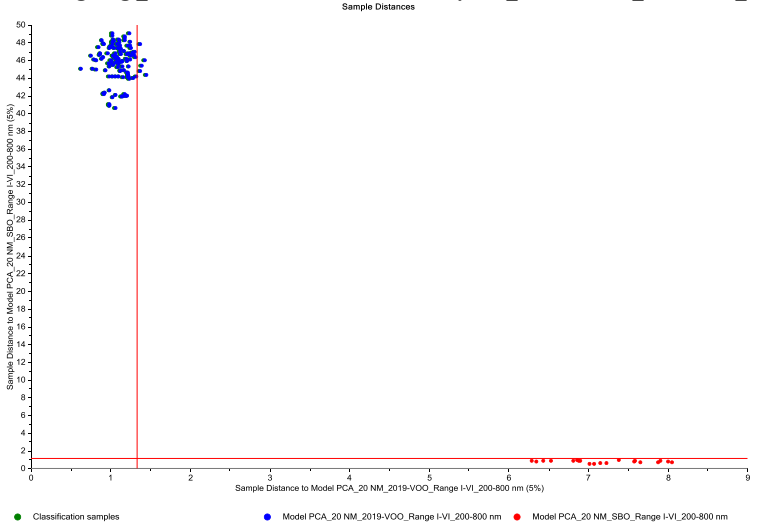
Şekil 4. 22: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=20 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



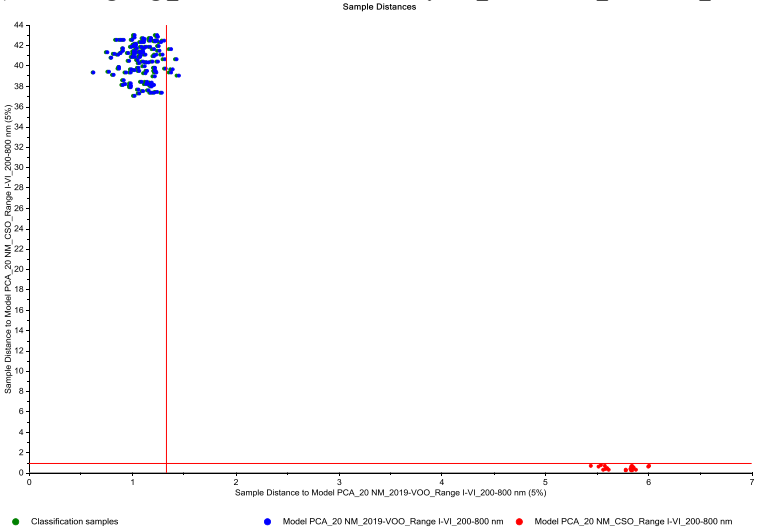
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=20 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

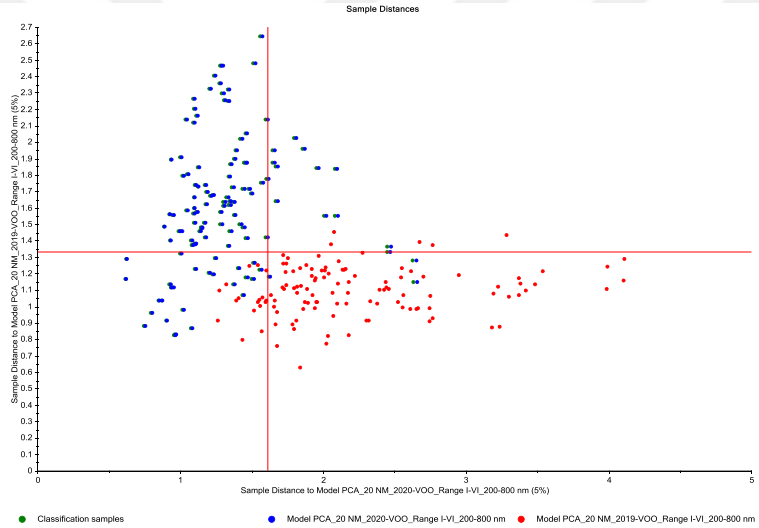


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

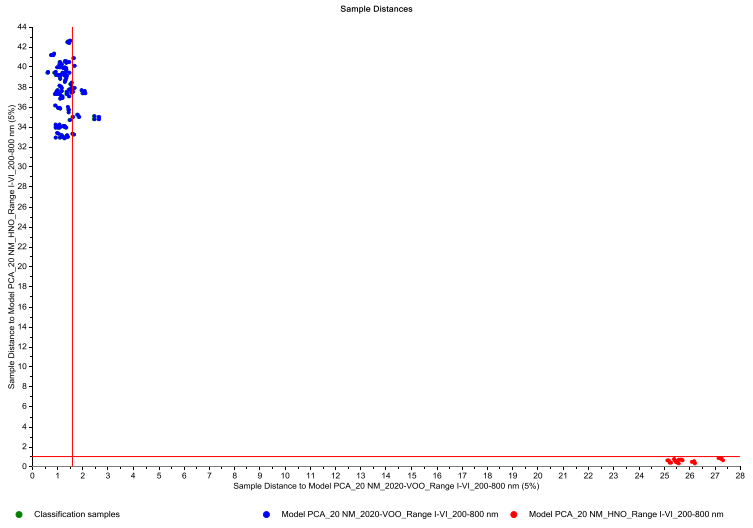


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

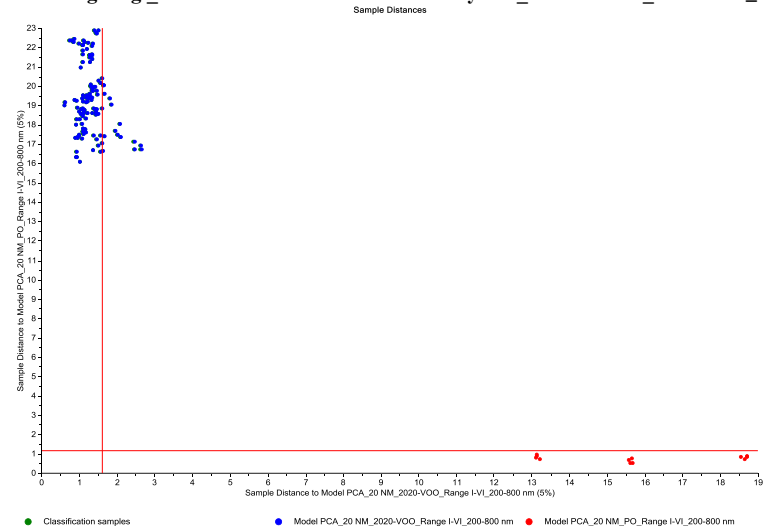
Şekil 4.22 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=20 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



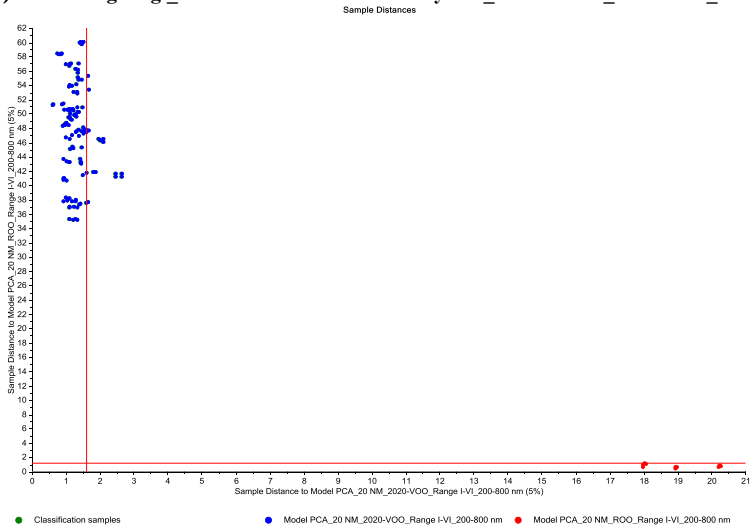
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=20 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

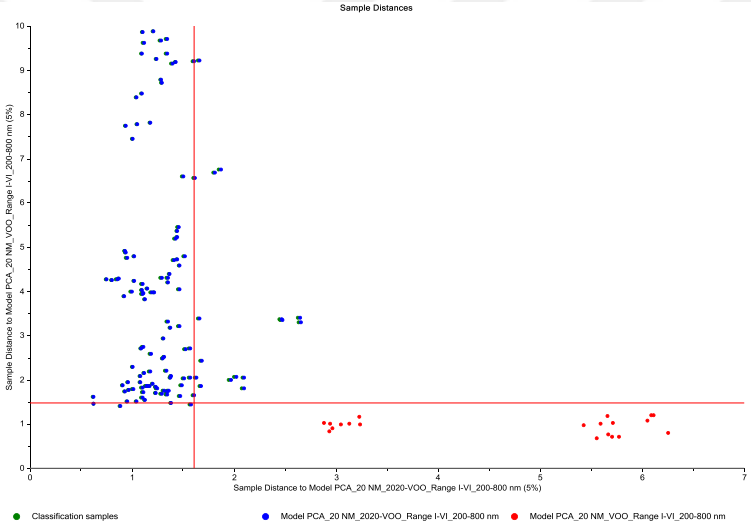


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

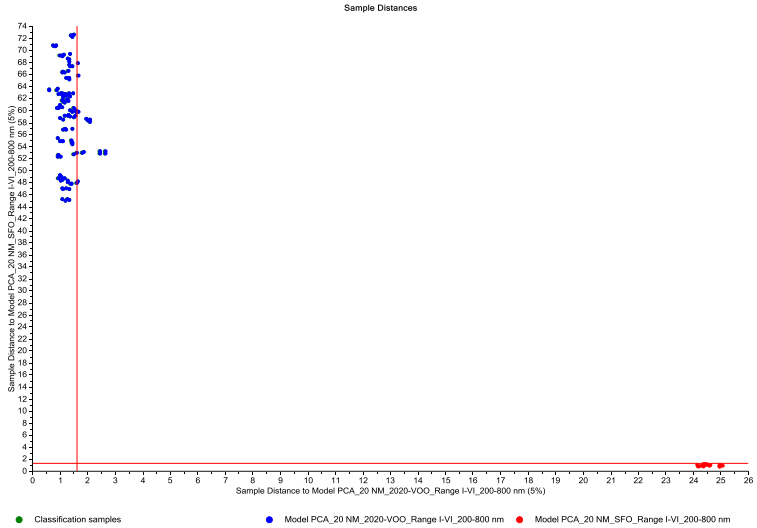


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

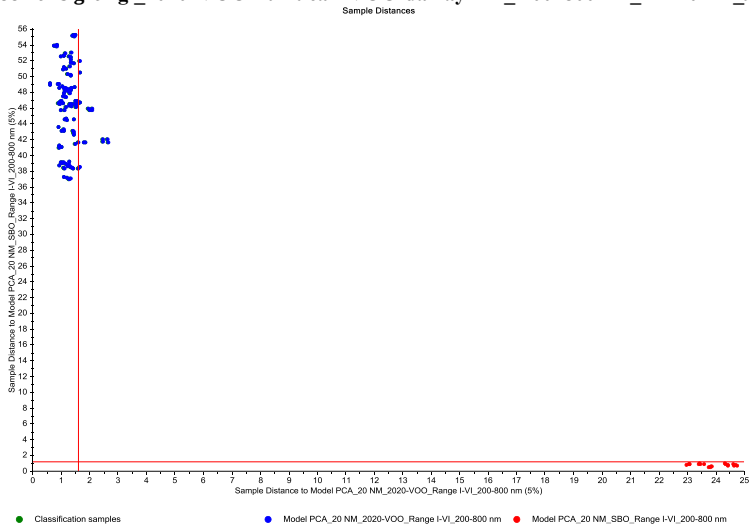
Şekil 4. 23: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=20 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



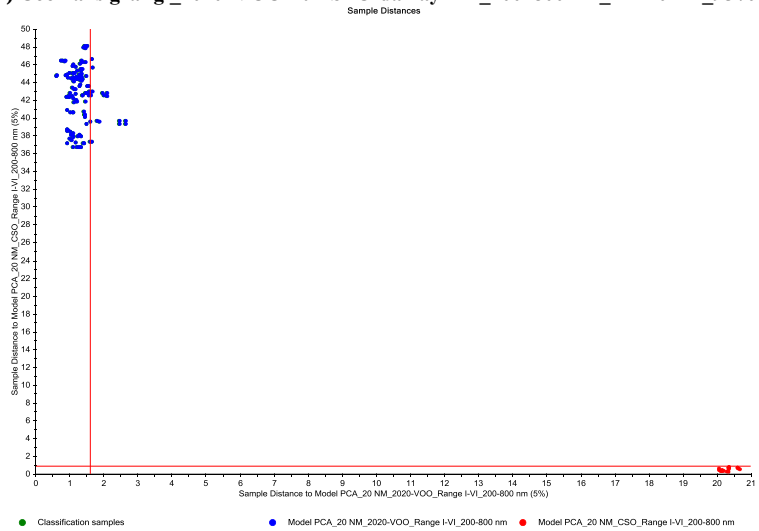
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=20 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

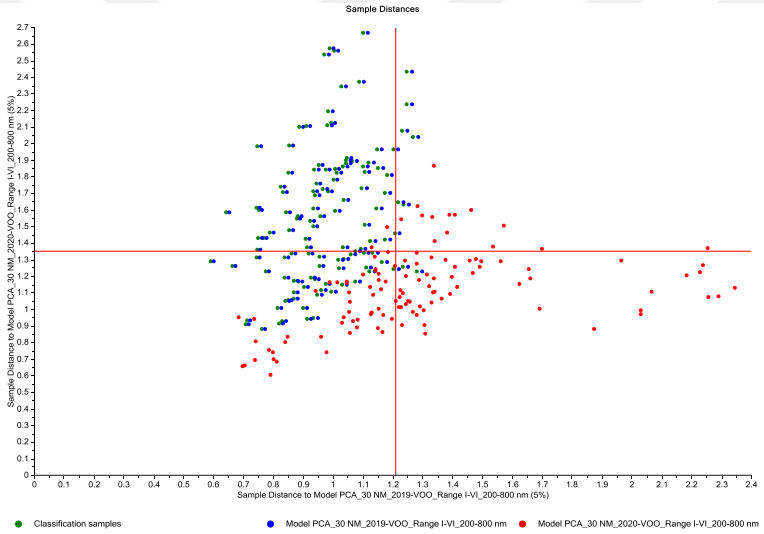


(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

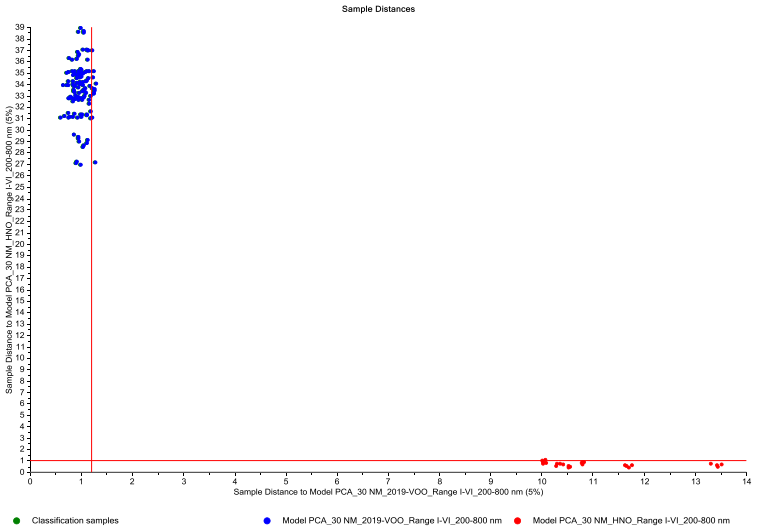


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=20 nm_95%

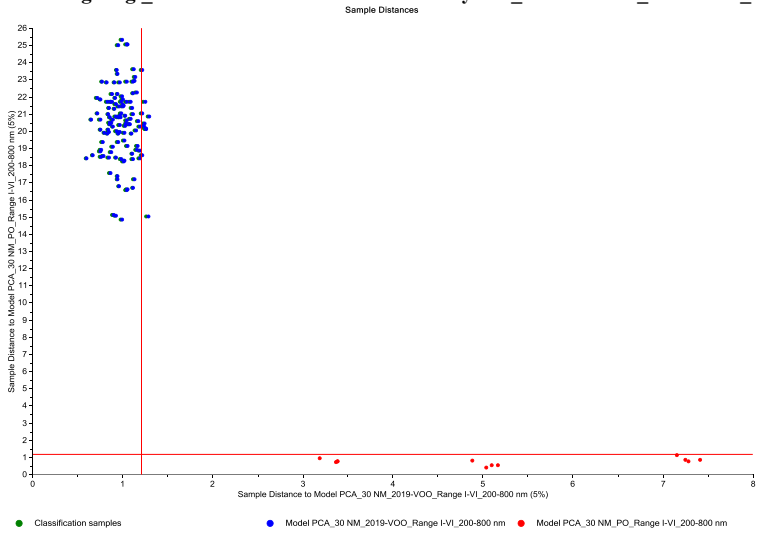
Şekil 4.23 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=20 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



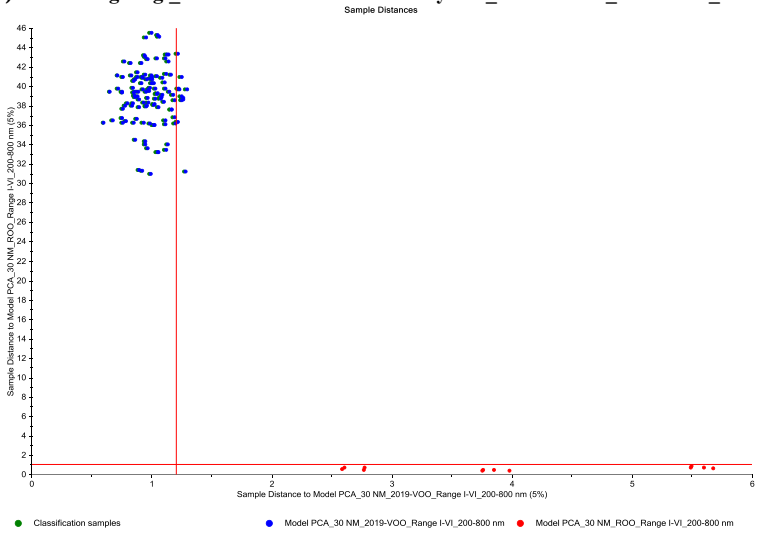
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=30 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

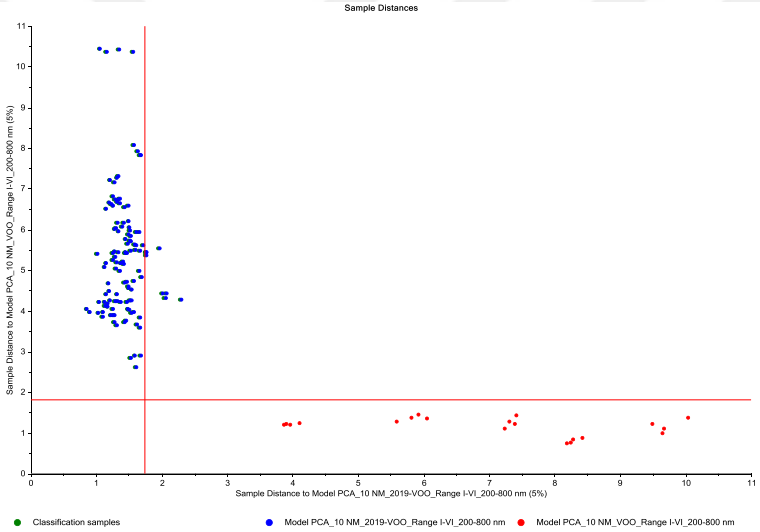


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

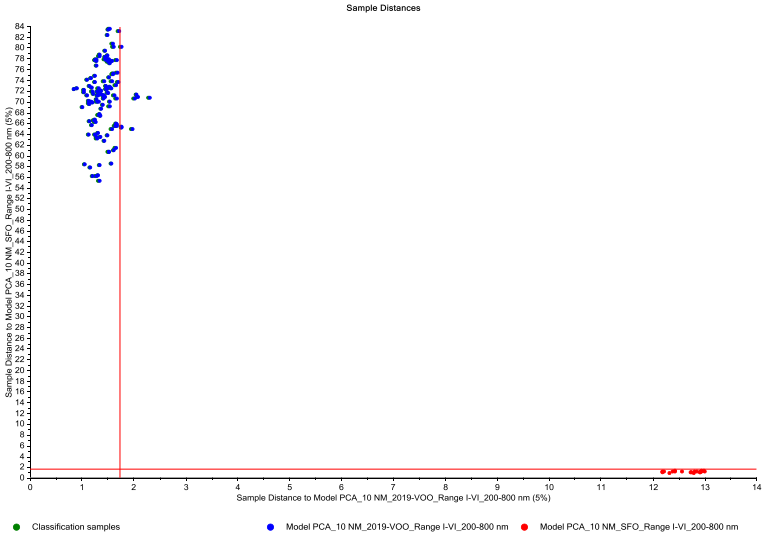


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

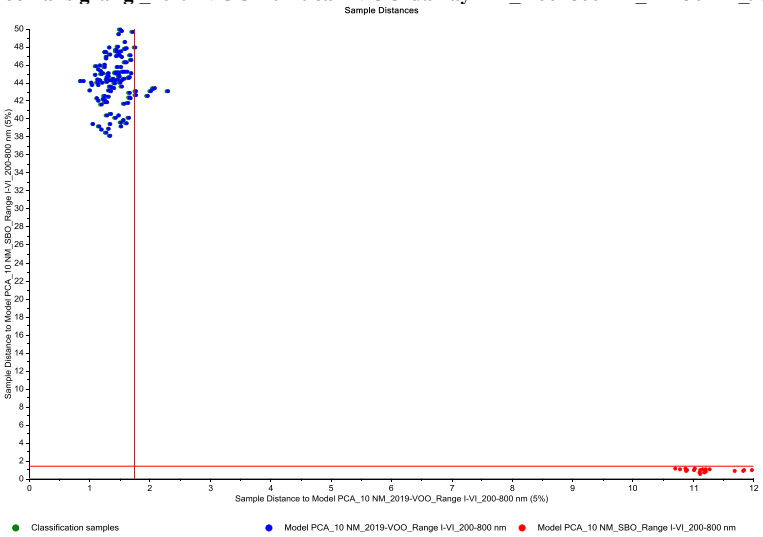
Şekil 4. 24: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=30 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



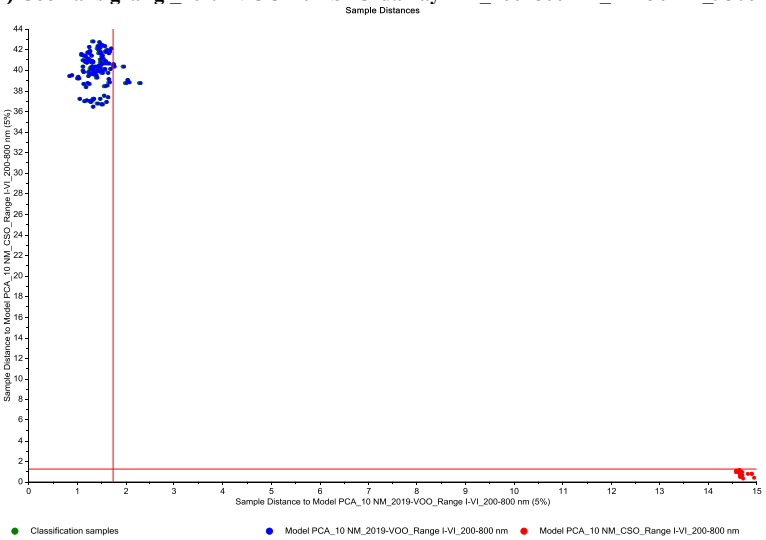
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=30 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

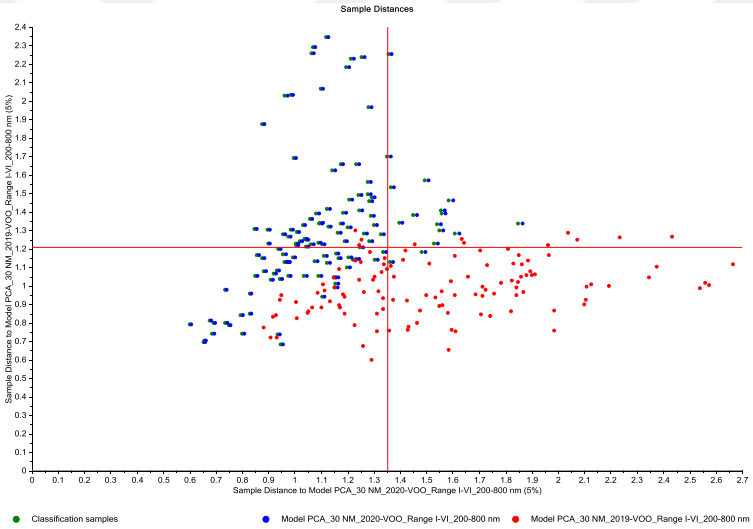


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

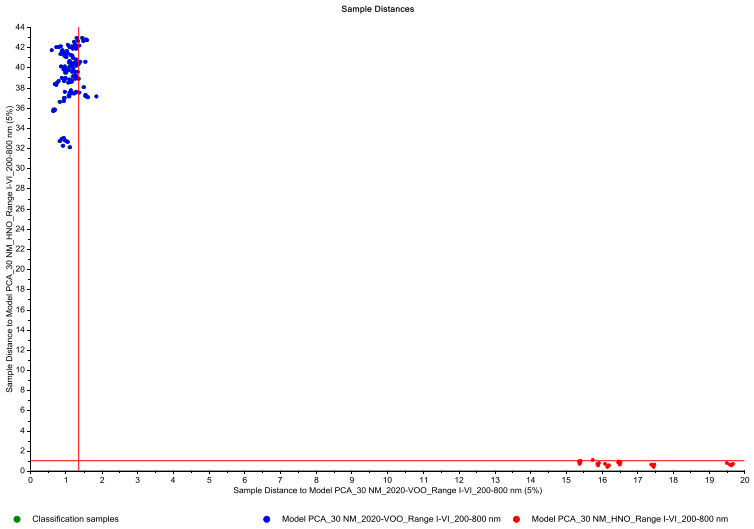


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

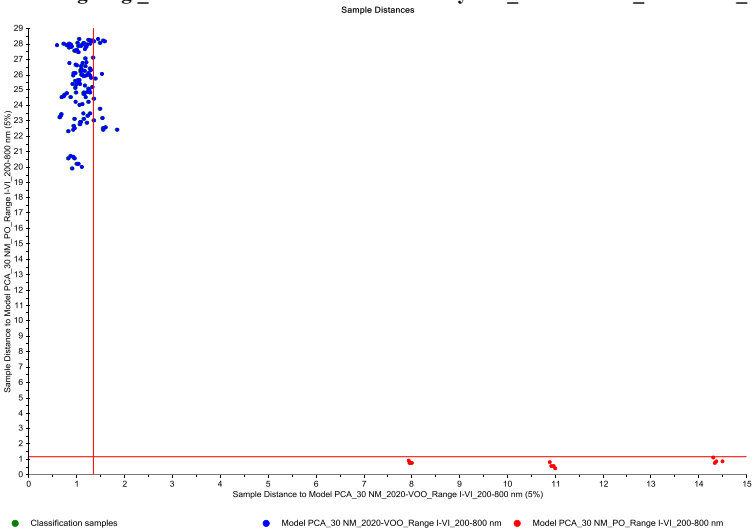
Şekil 4.24 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=30 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



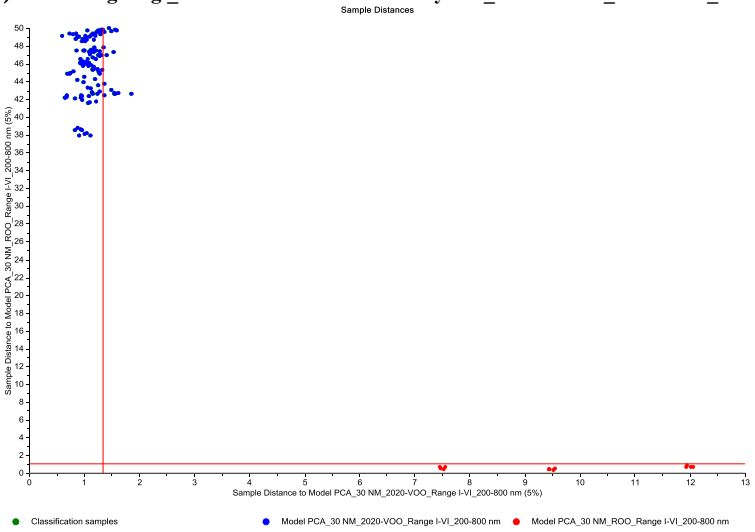
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=30 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

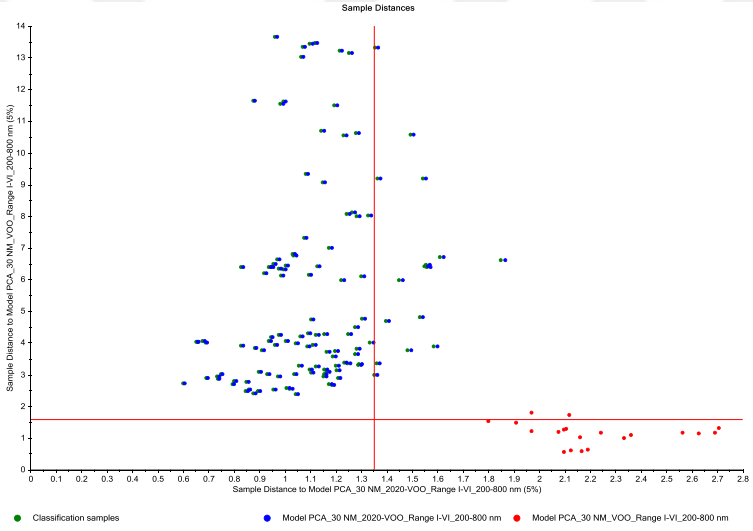


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

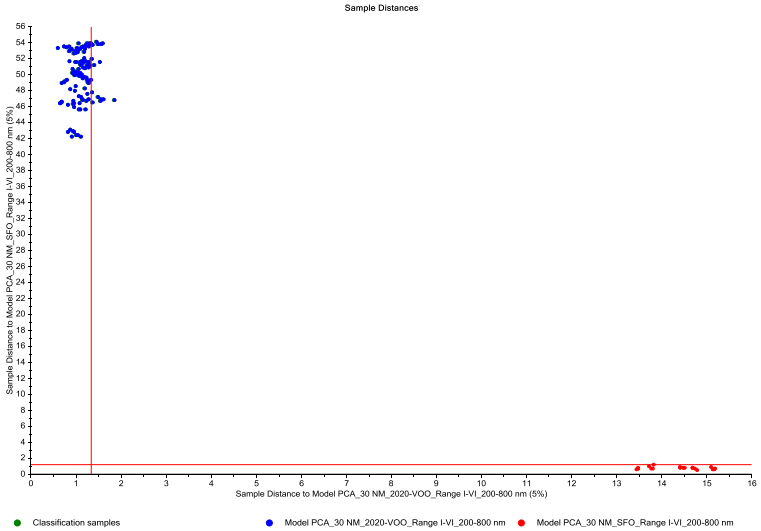


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

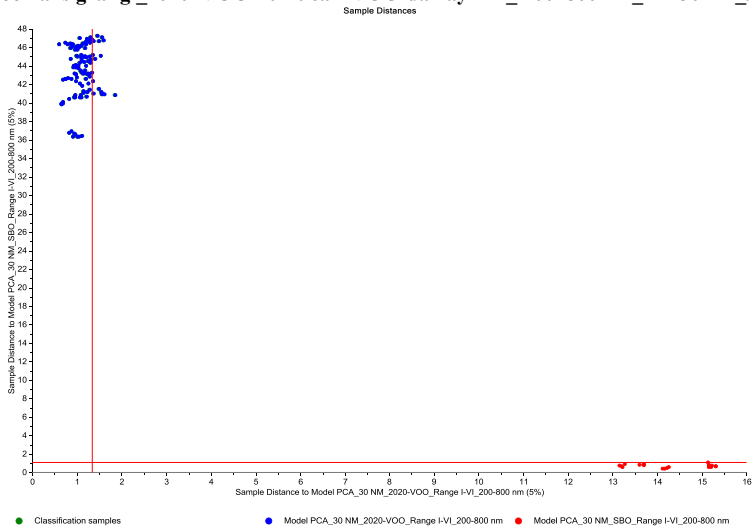
Şekil 4. 25: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=30 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



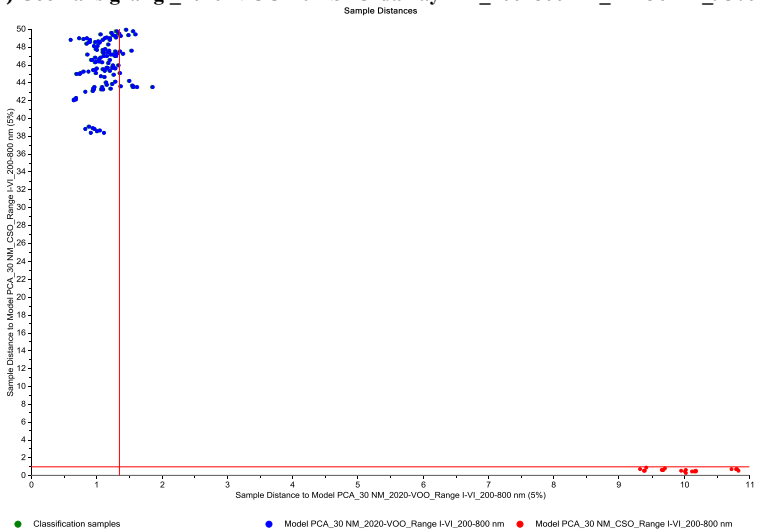
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=30 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

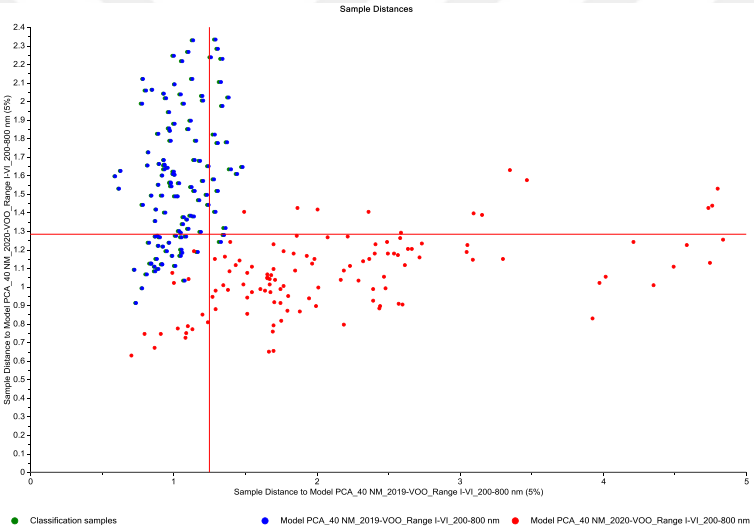


(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%



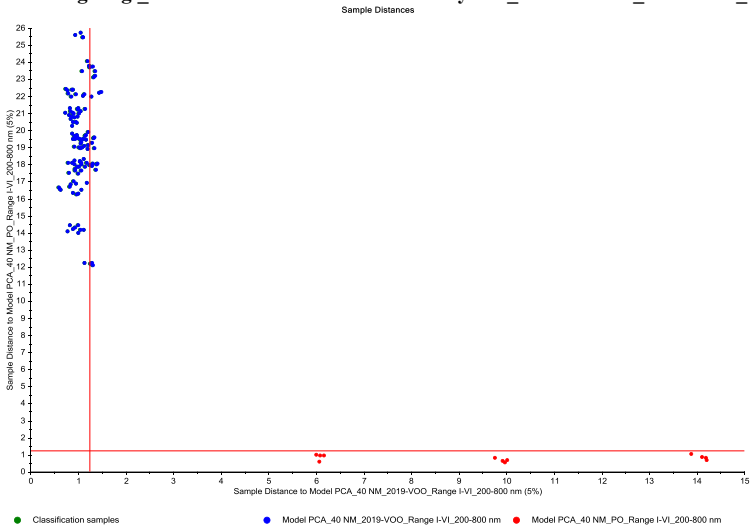
(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=30 nm_95%

Şekil 4.25 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=30 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.

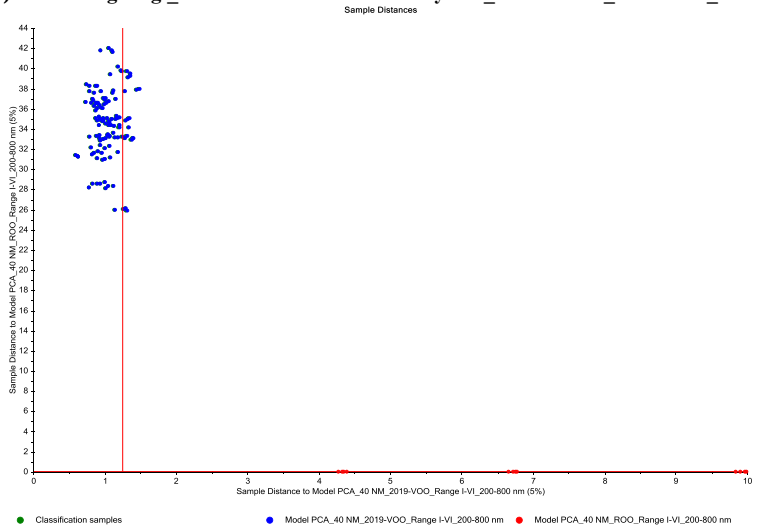


(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

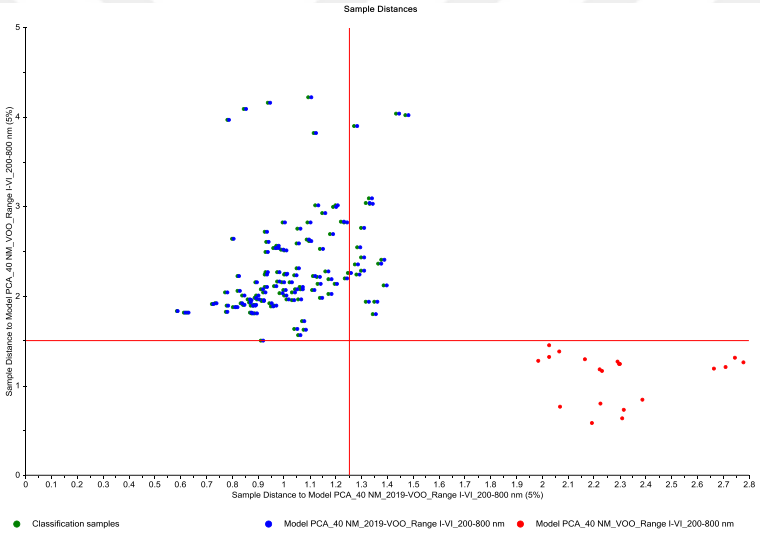


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

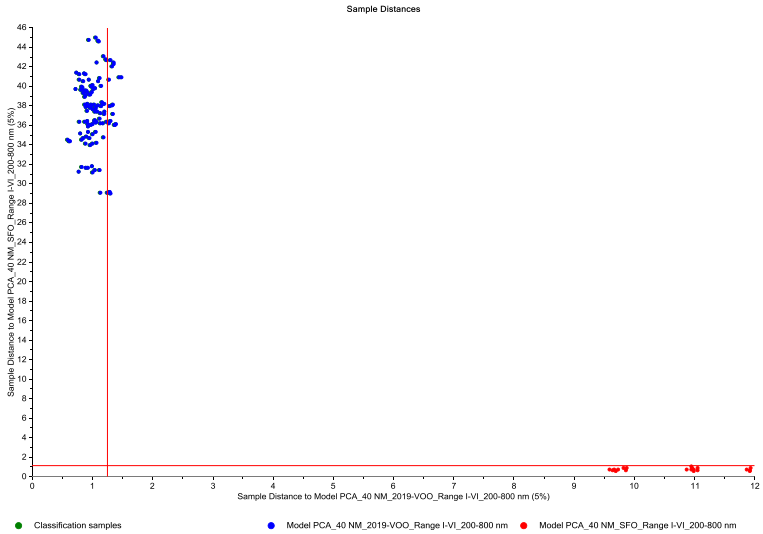


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

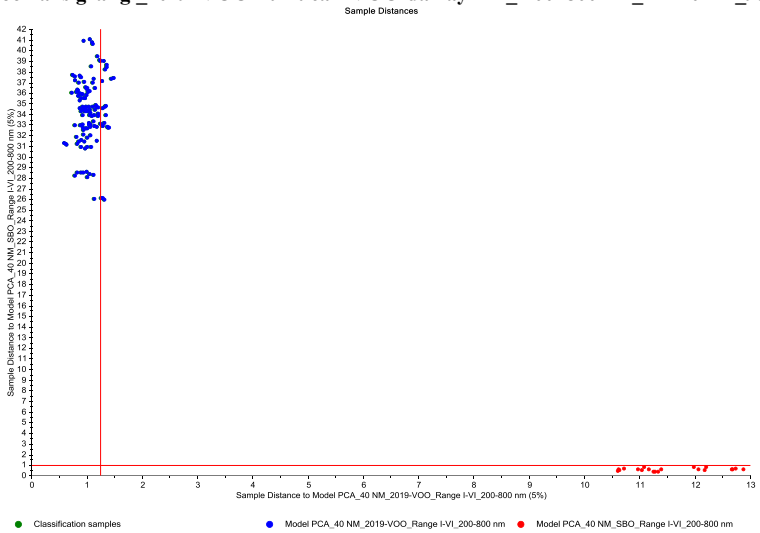
Şekil 4. 26: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=40 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



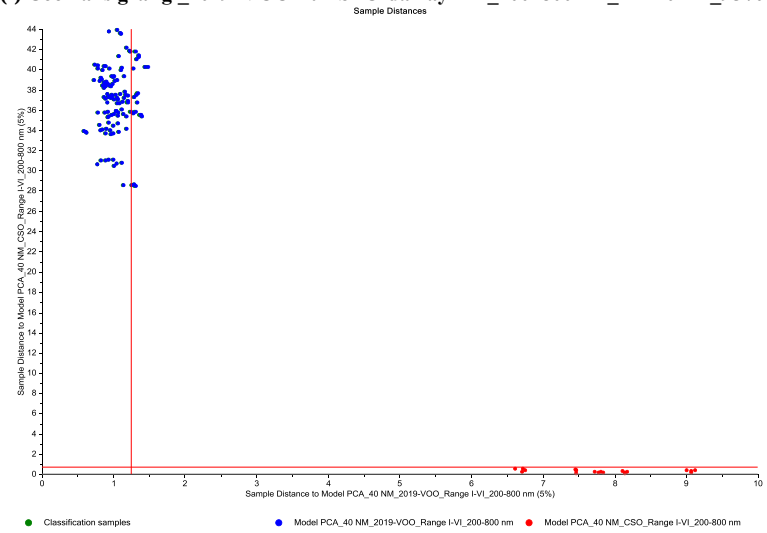
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=40 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

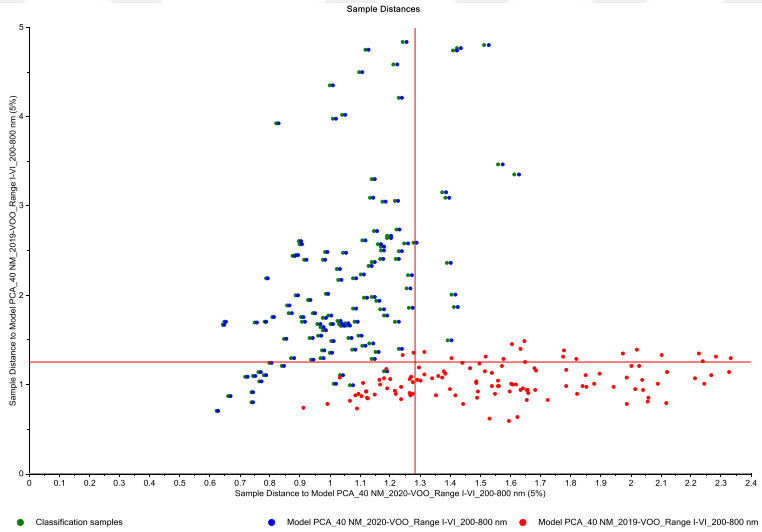


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

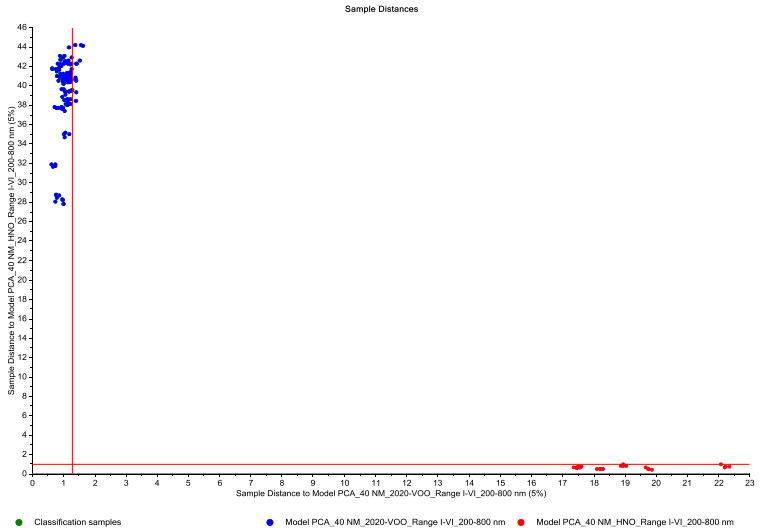


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

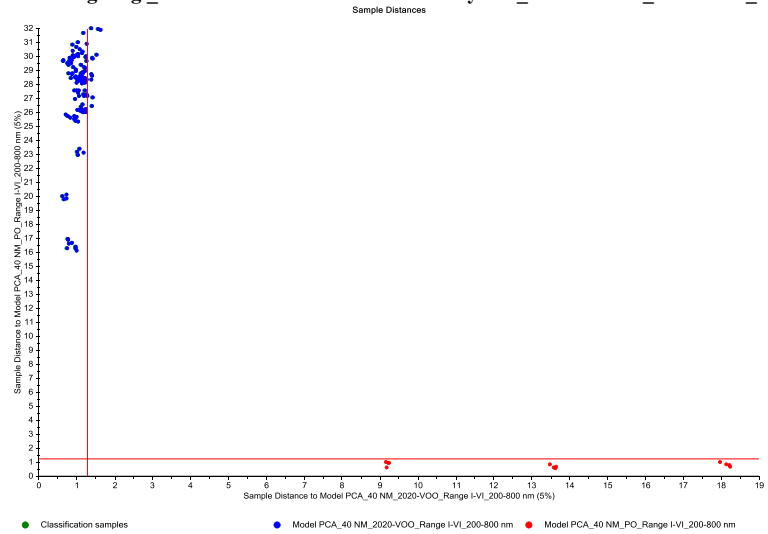
Şekil 4.26 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=40 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



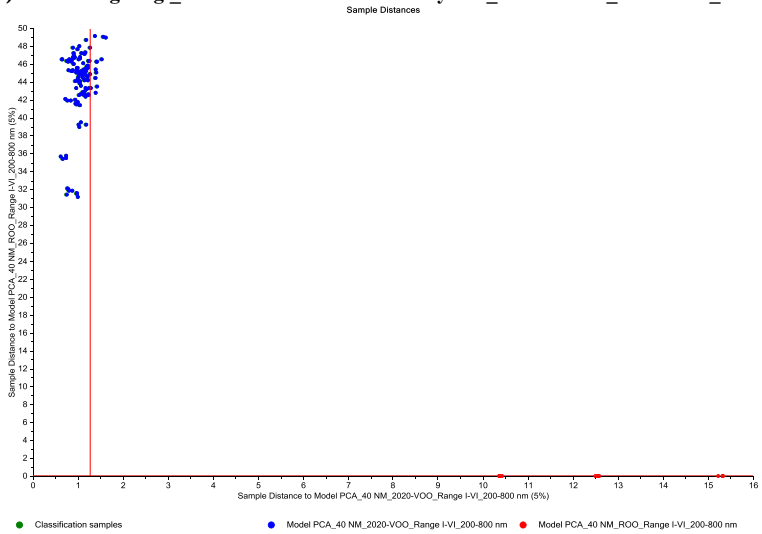
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=40 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

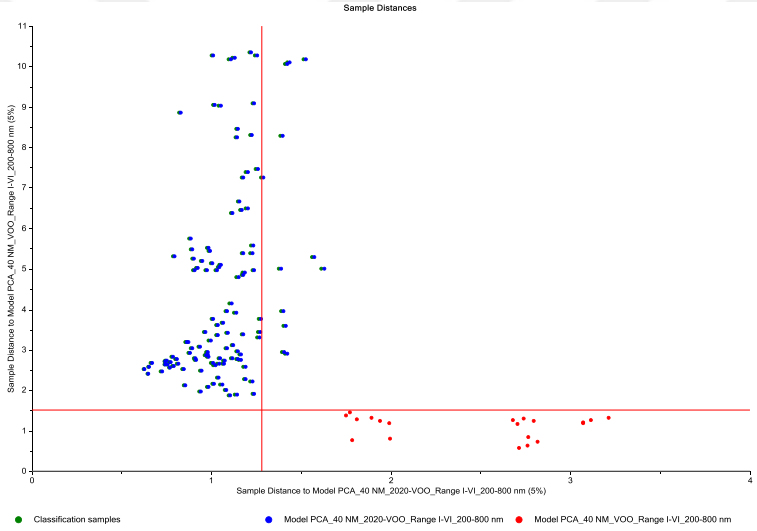


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%



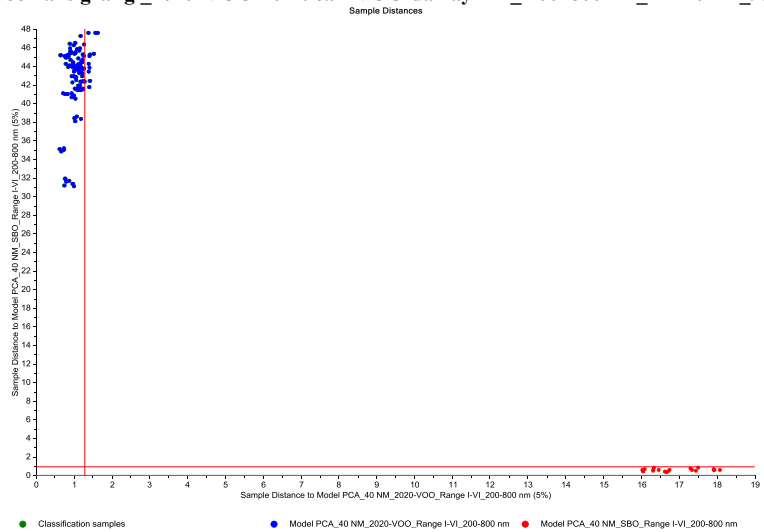
(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

Şekil 4. 27: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=40 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.

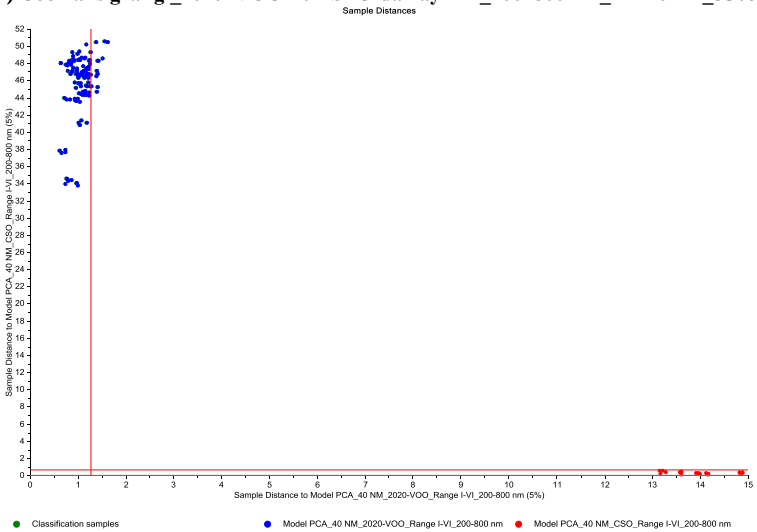


(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

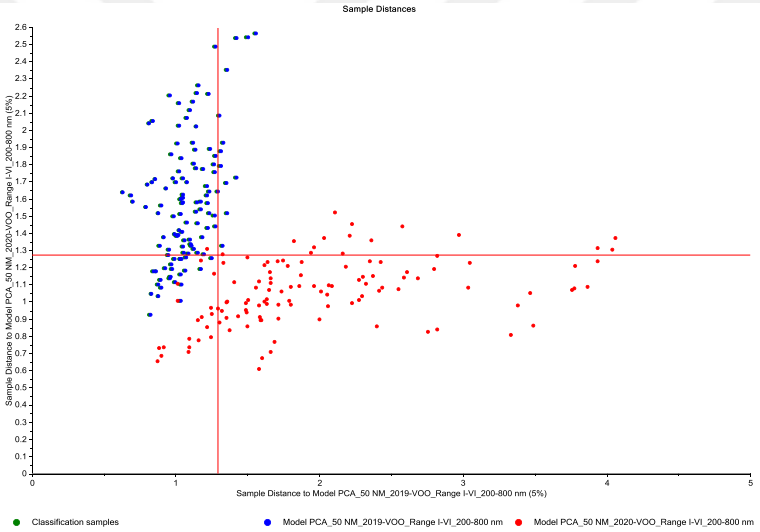


(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

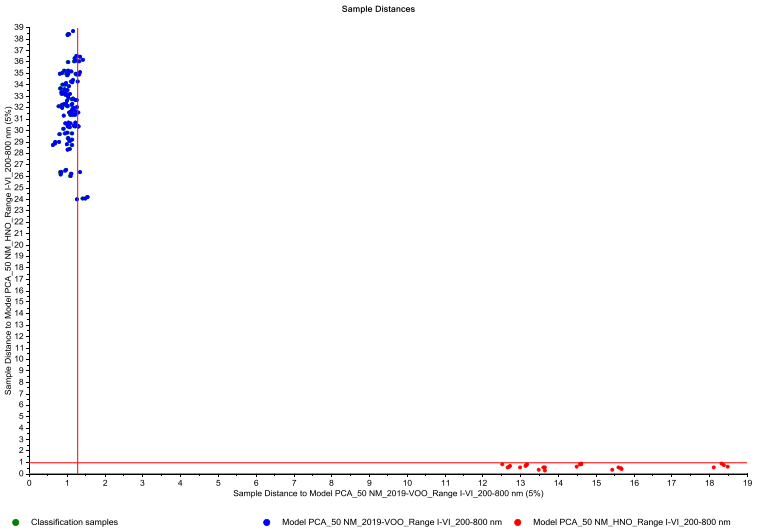


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=40 nm_95%

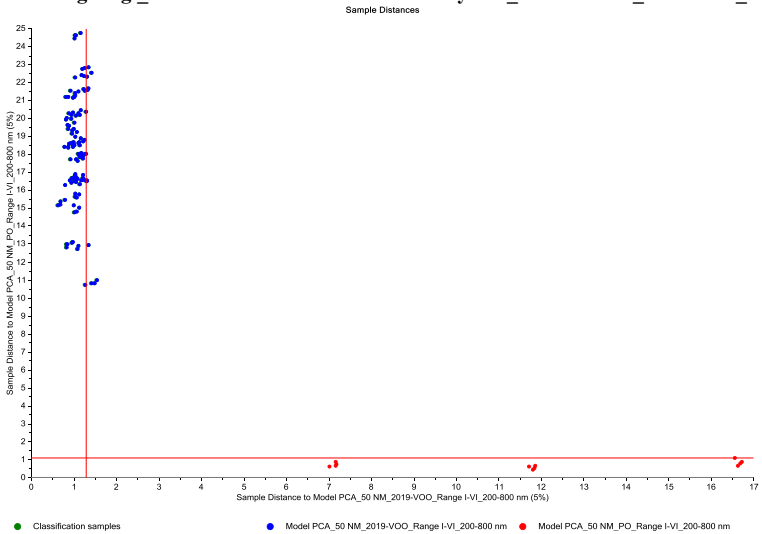
Şekil 4.27 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=40 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



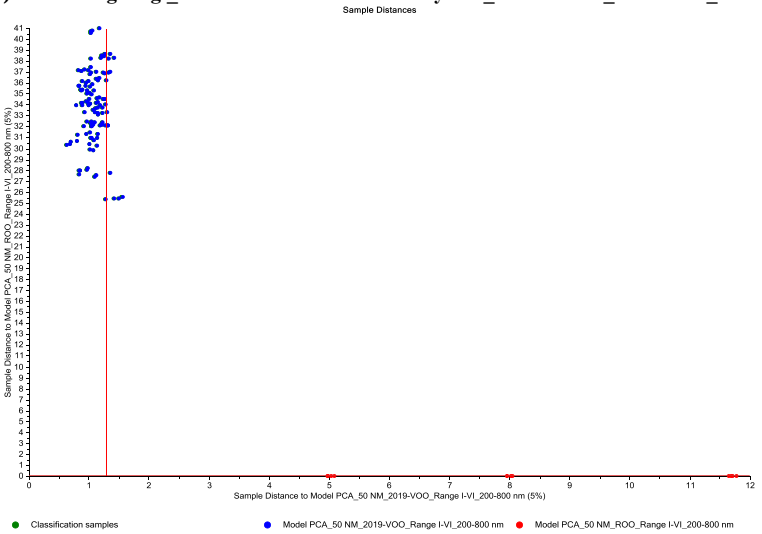
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=50 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

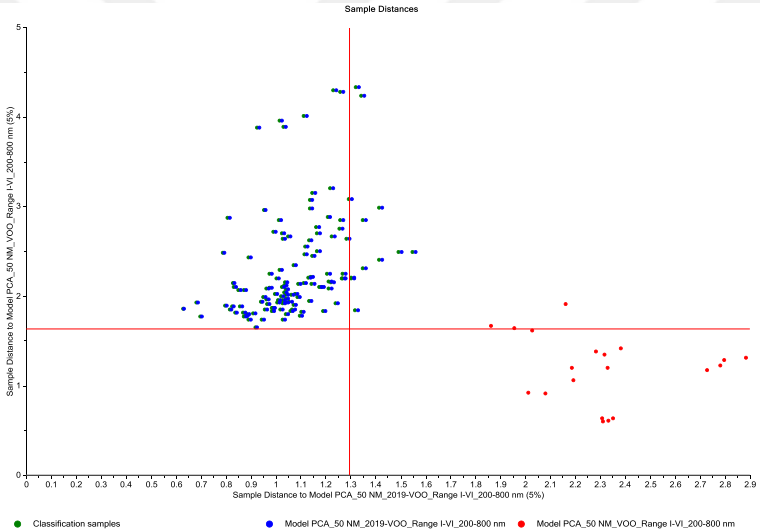


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

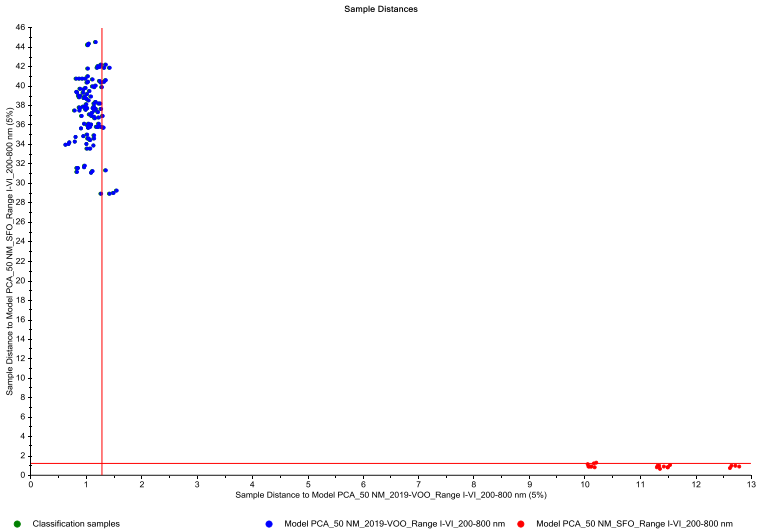


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

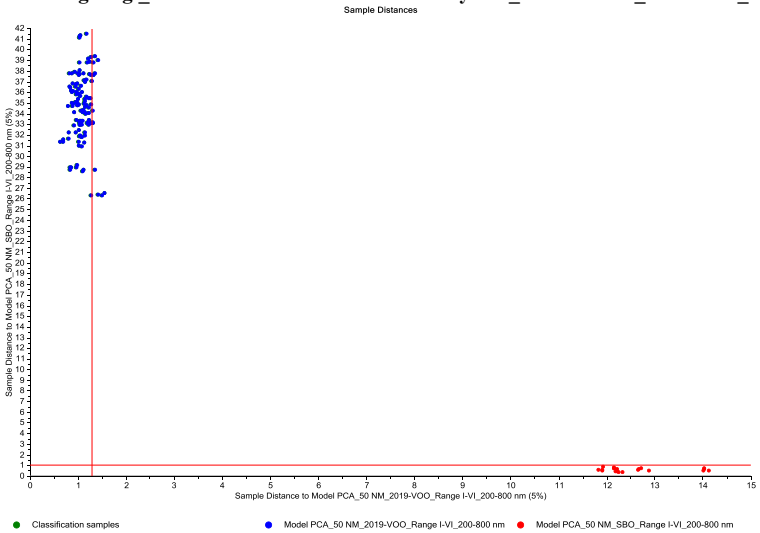
Şekil 4. 28: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=50 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



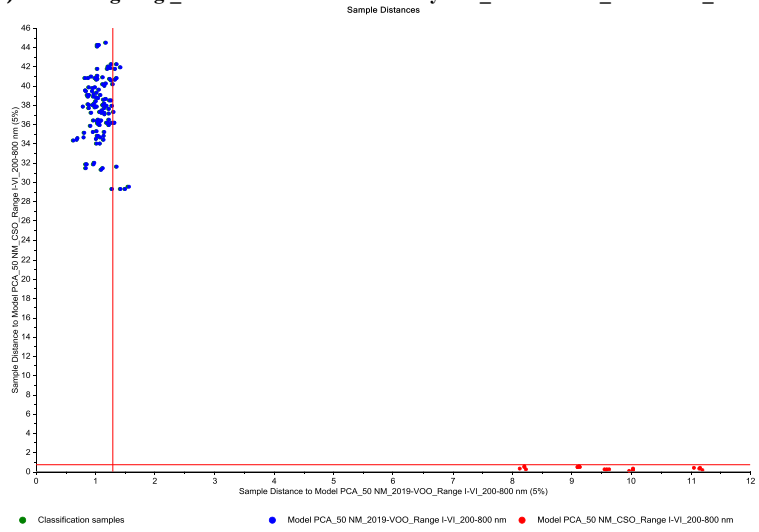
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=50 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

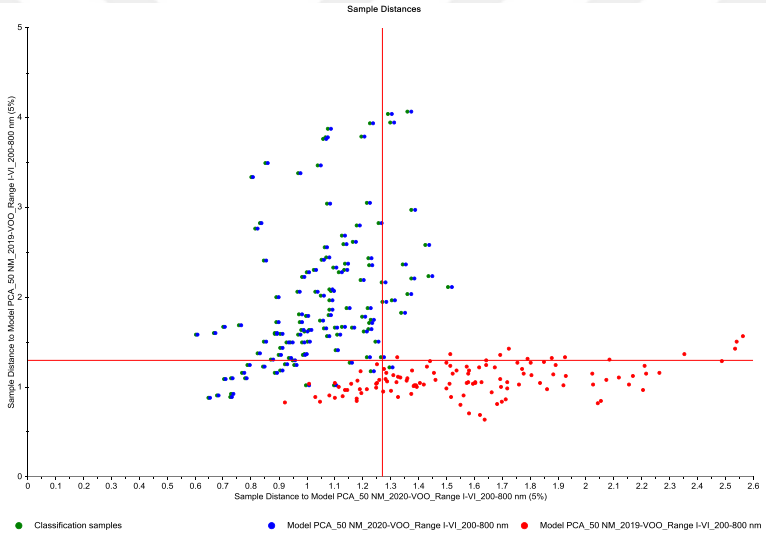


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

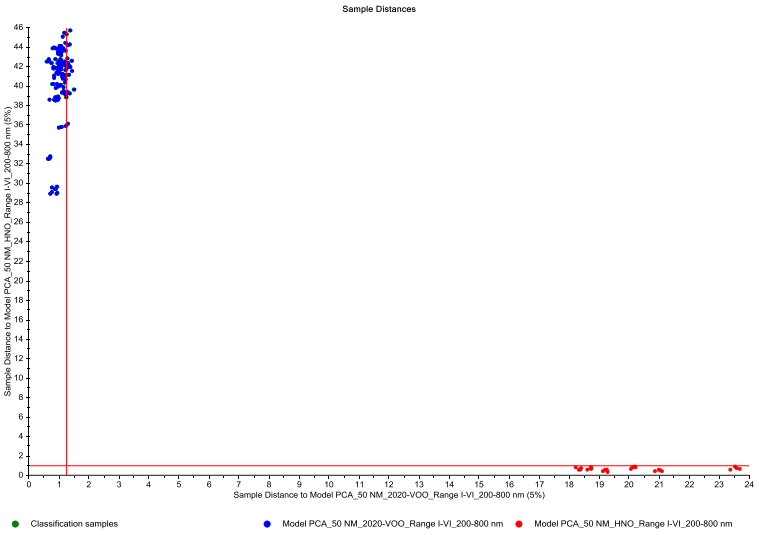


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

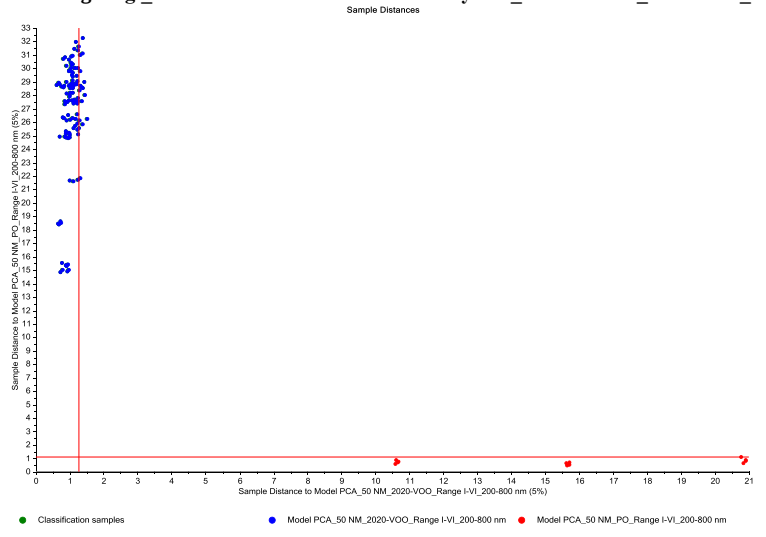
Şekil 4.28 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=50 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



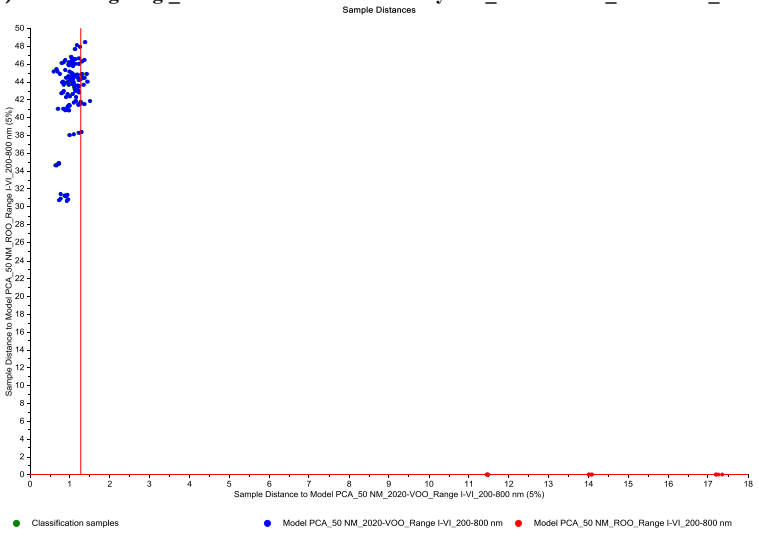
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=50 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

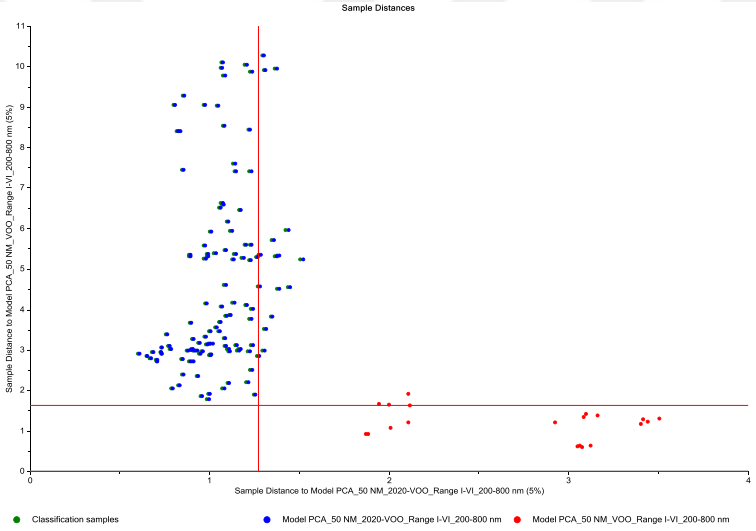


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

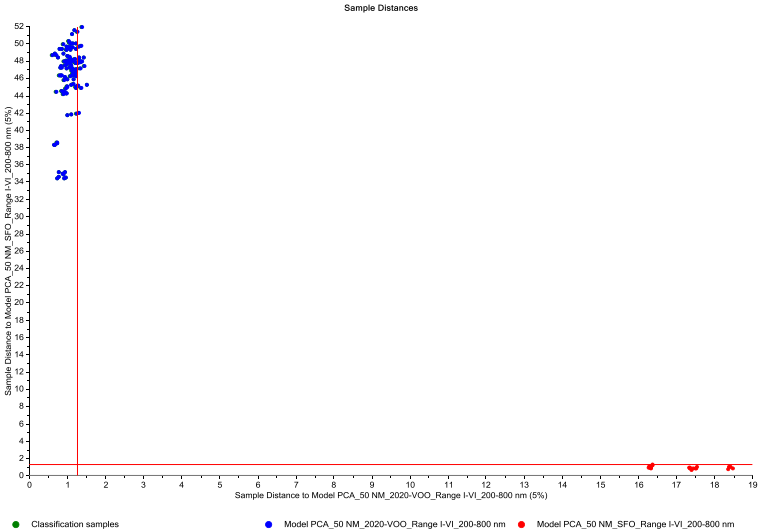


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

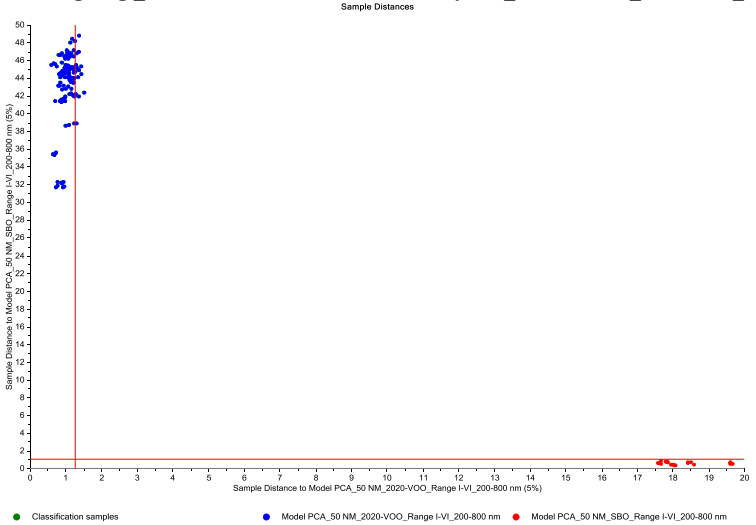
Şekil 4. 29: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=50 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



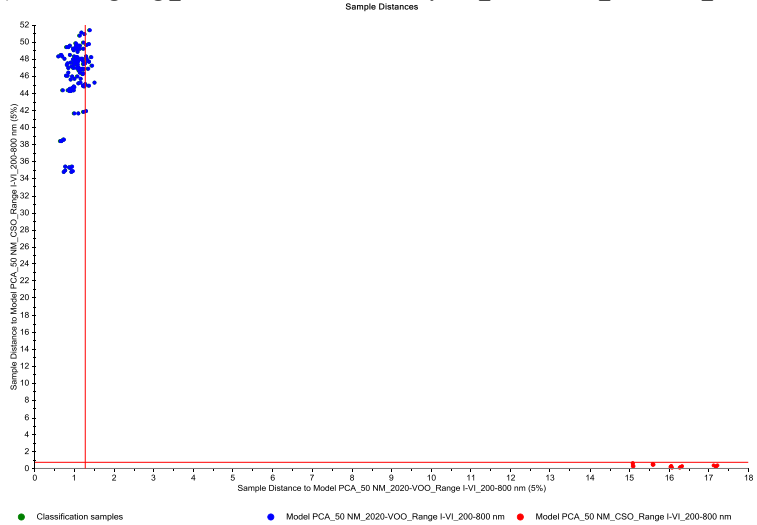
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=50 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

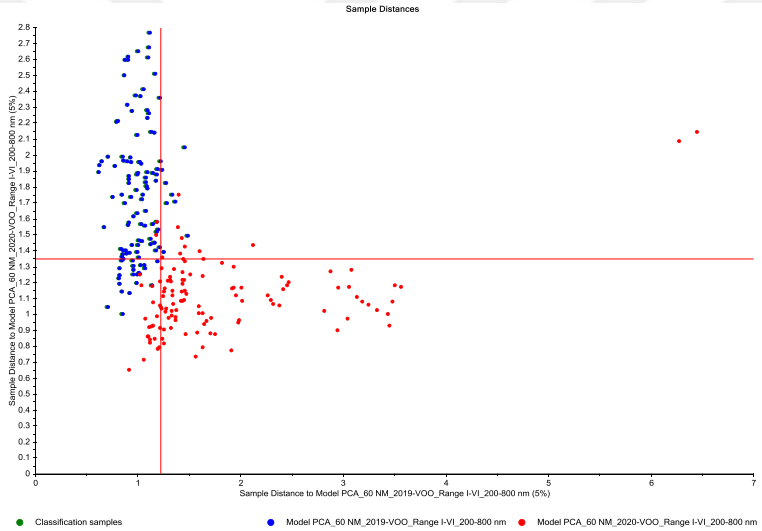


(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

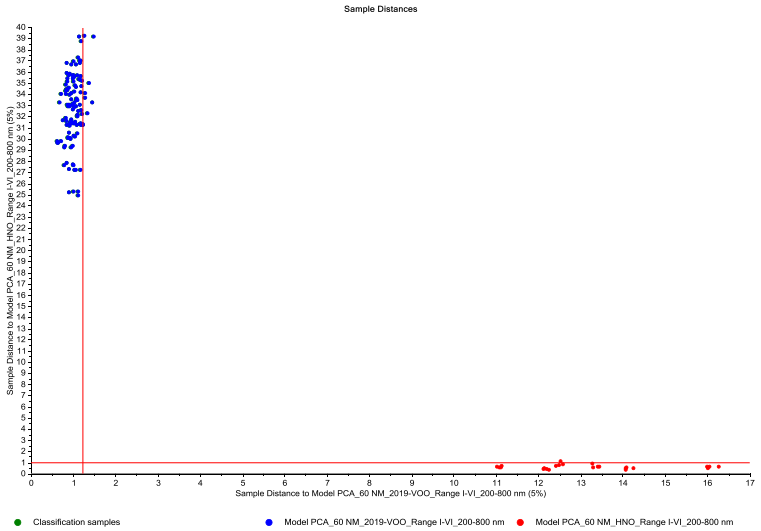


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=50 nm_95%

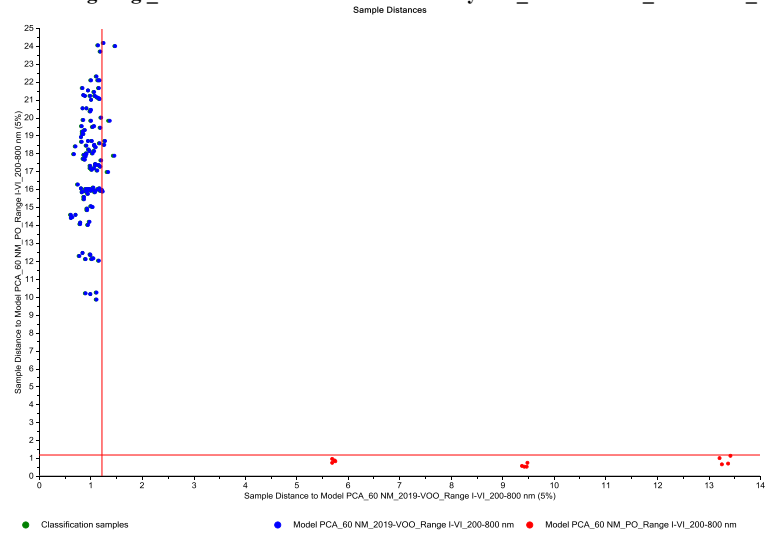
Şekil 4.29 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=50 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



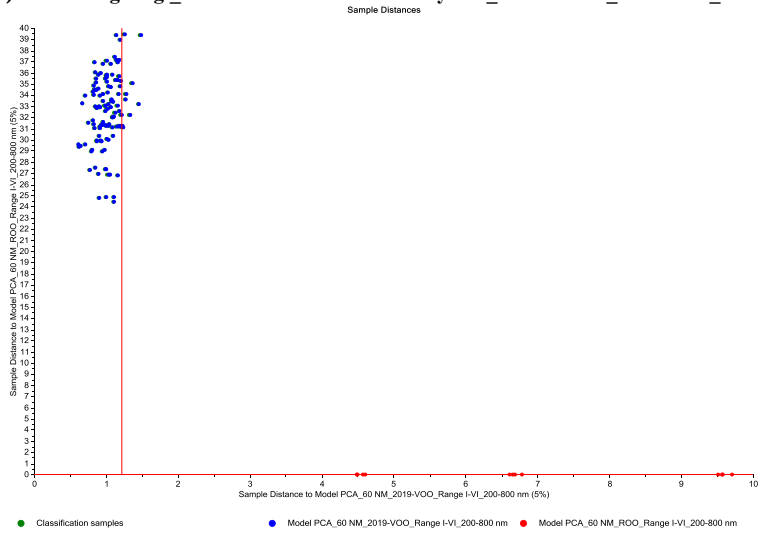
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=60 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

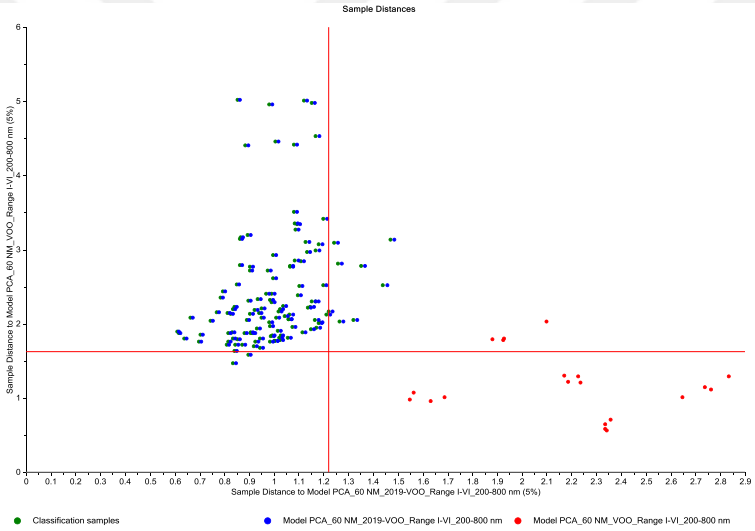


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

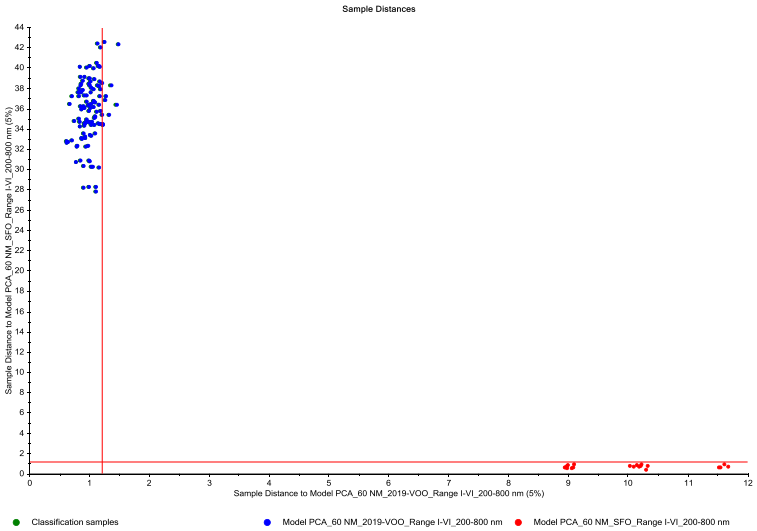


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

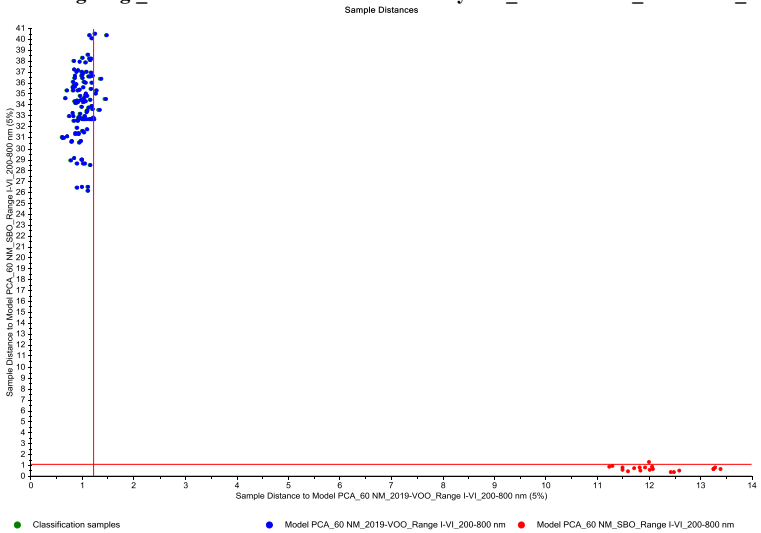
Şekil 4. 30: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=60 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



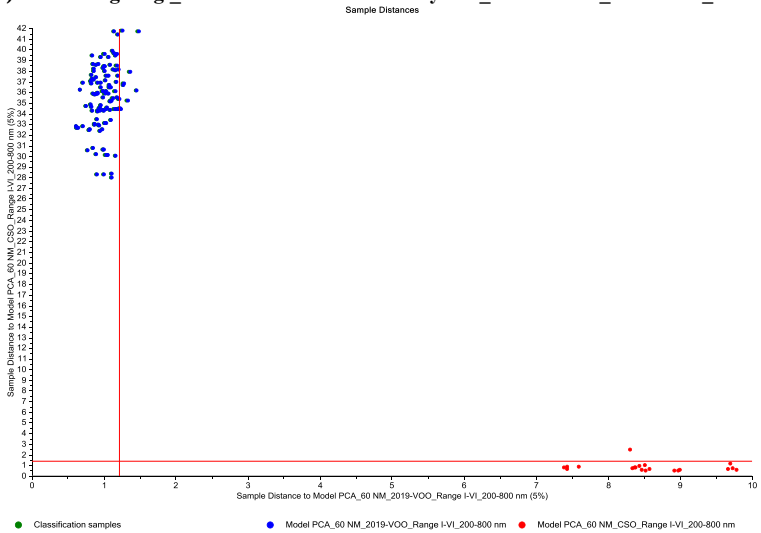
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=60 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

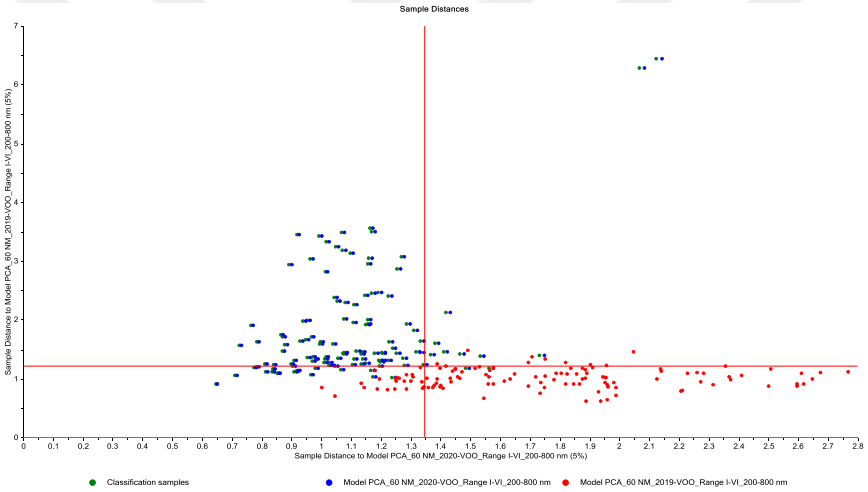


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

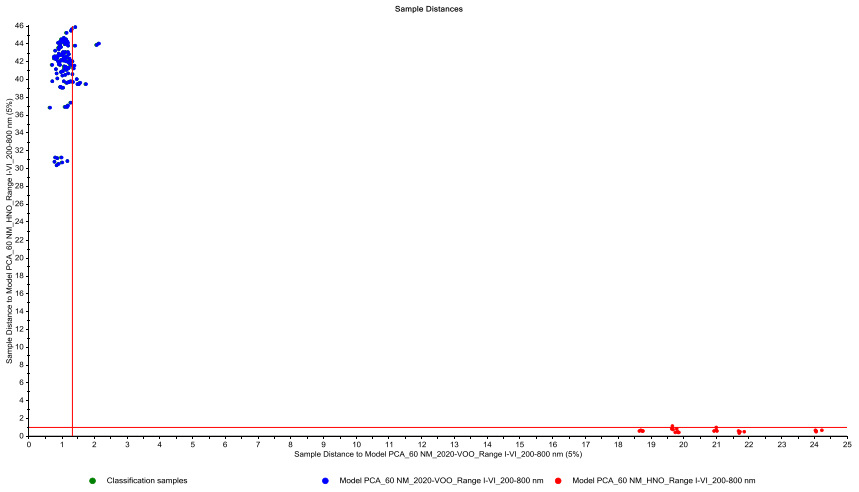


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

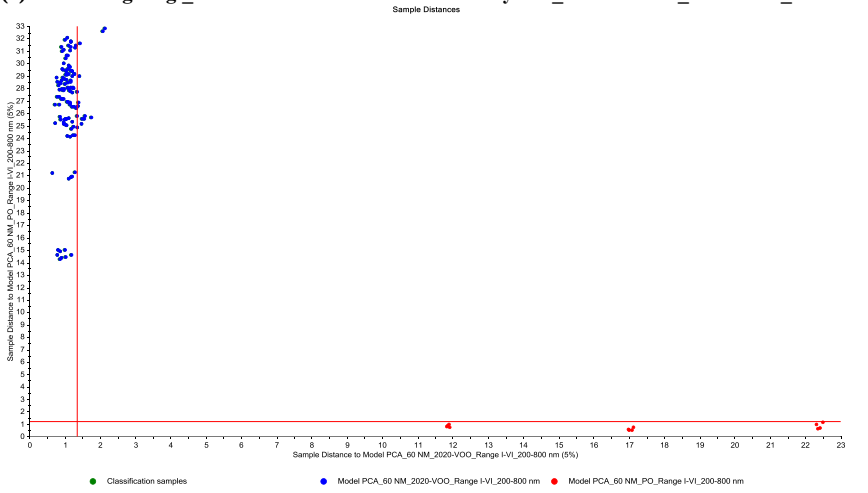
Şekil 4.30 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=60 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



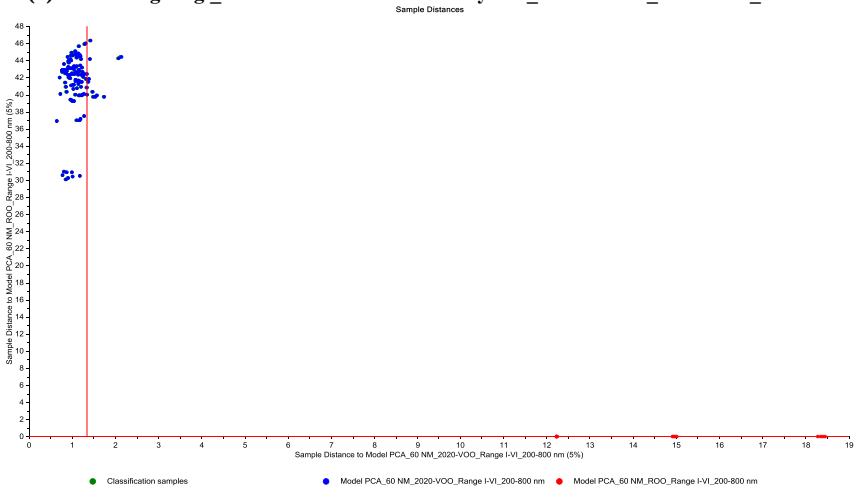
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=60 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

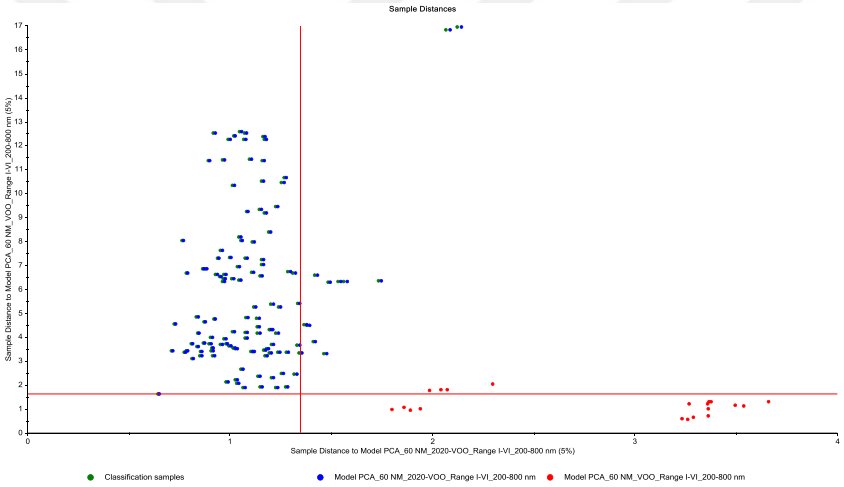


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

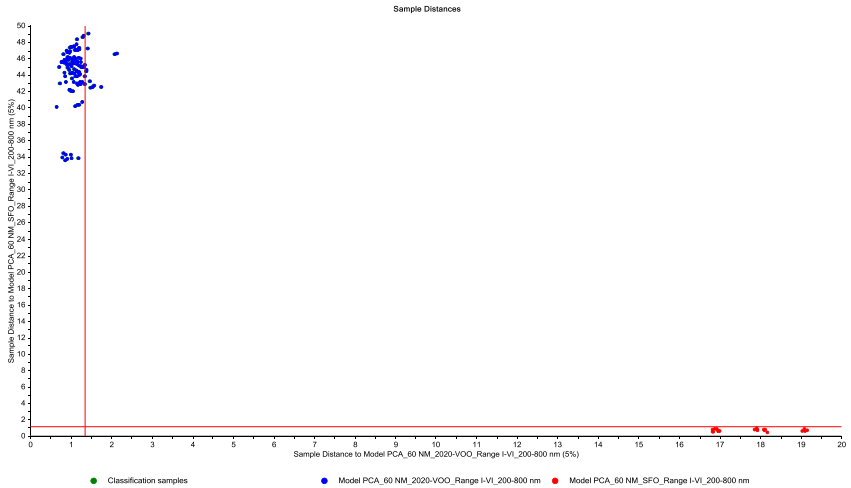


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

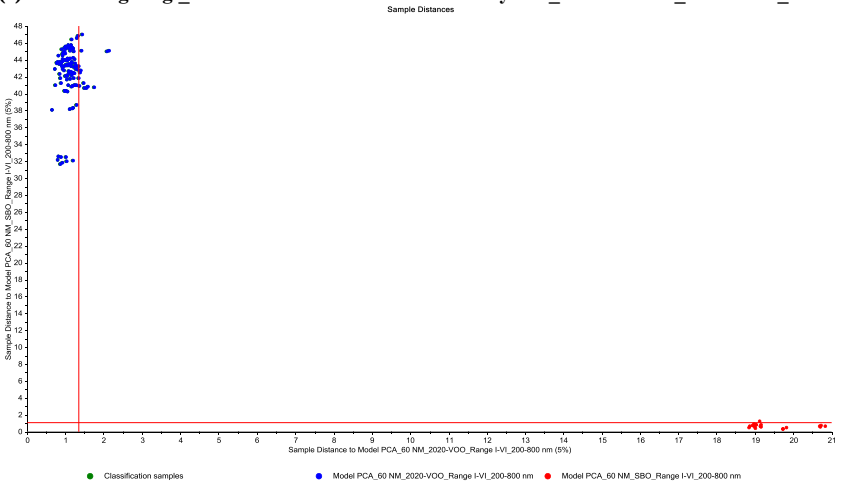
Şekil 4. 31: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=60 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



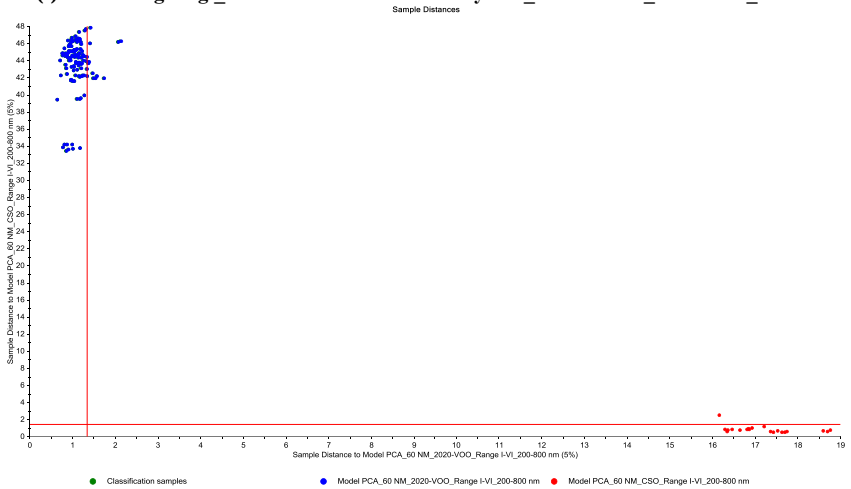
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=60 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

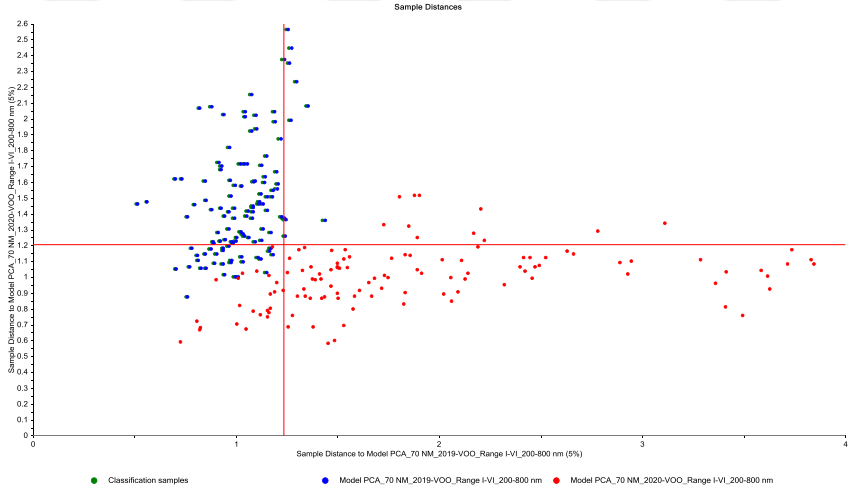


(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

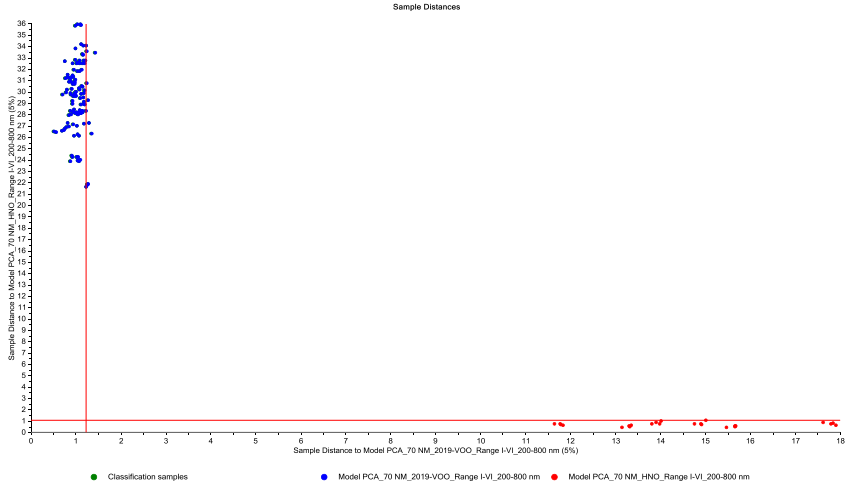


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=60 nm_95%

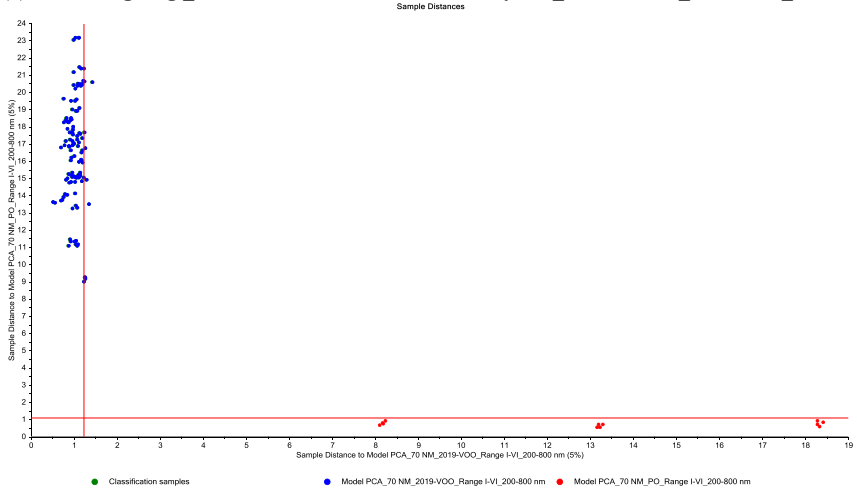
Şekil 4.31 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=60 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



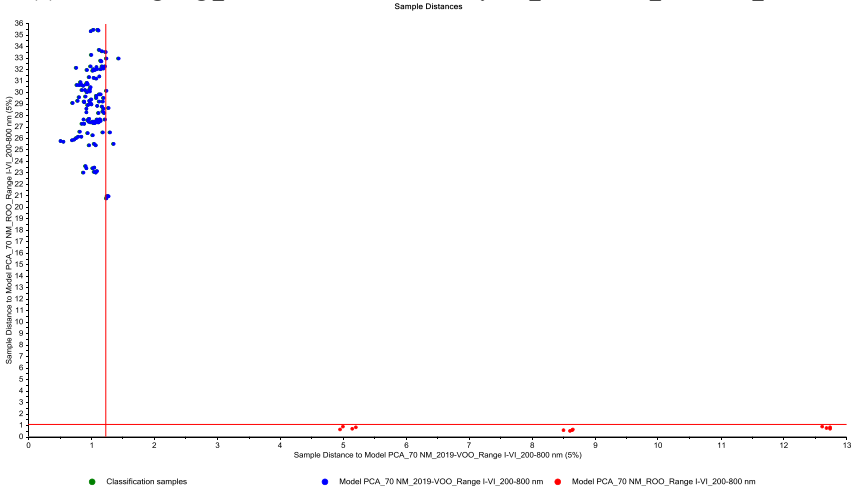
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=70 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

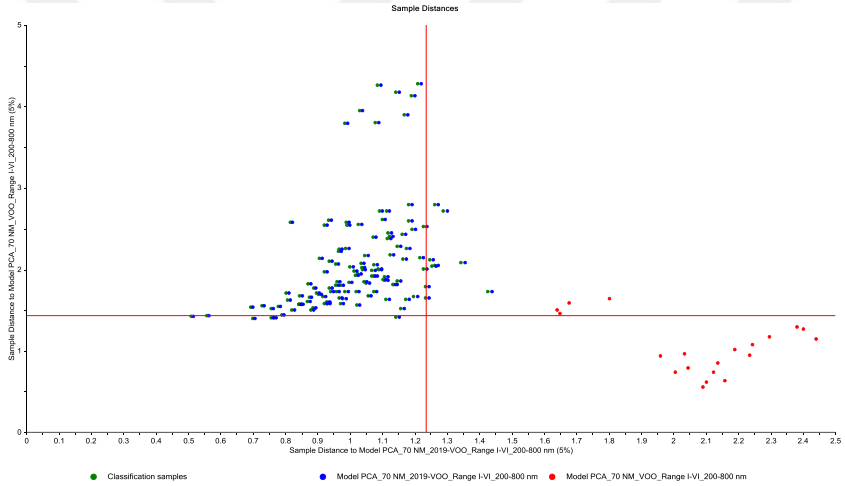


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

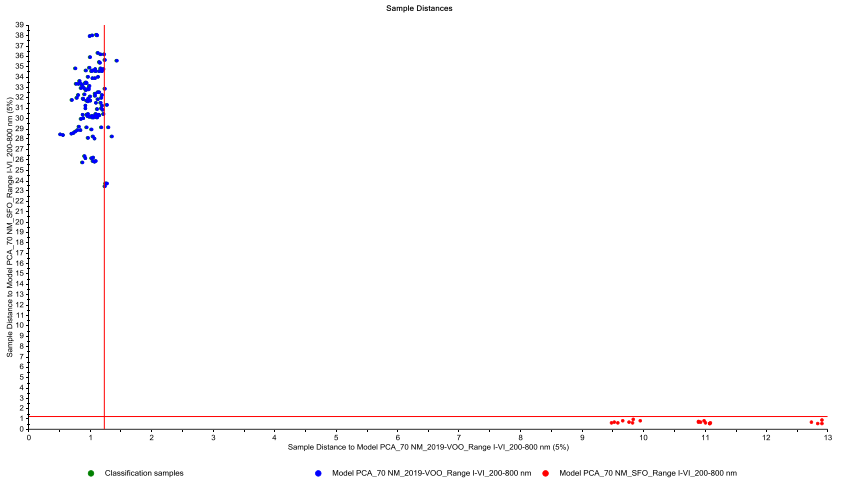


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

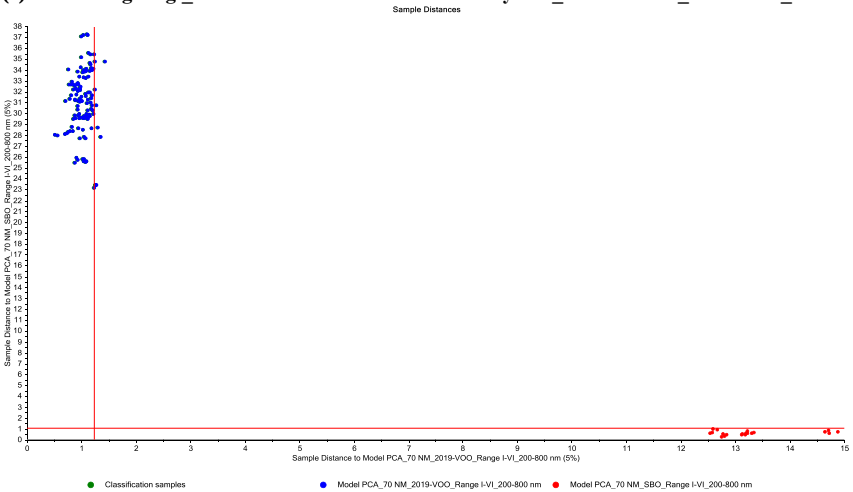
Şekil 4. 32: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=70 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



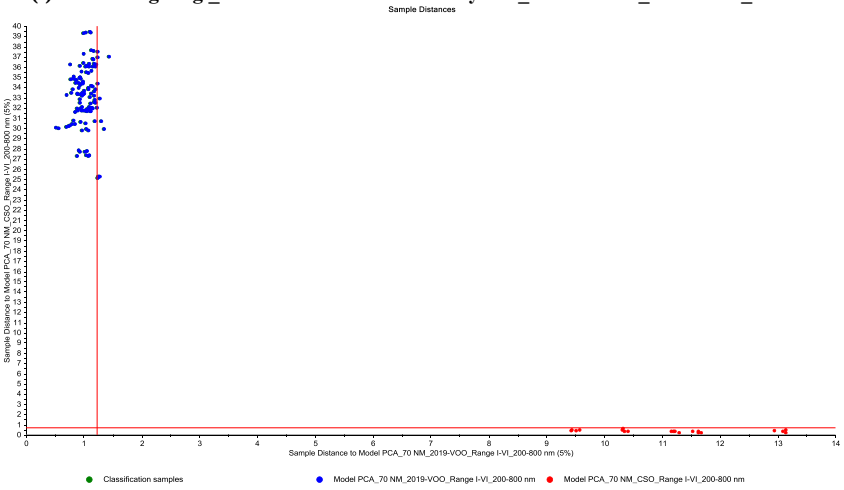
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=70 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

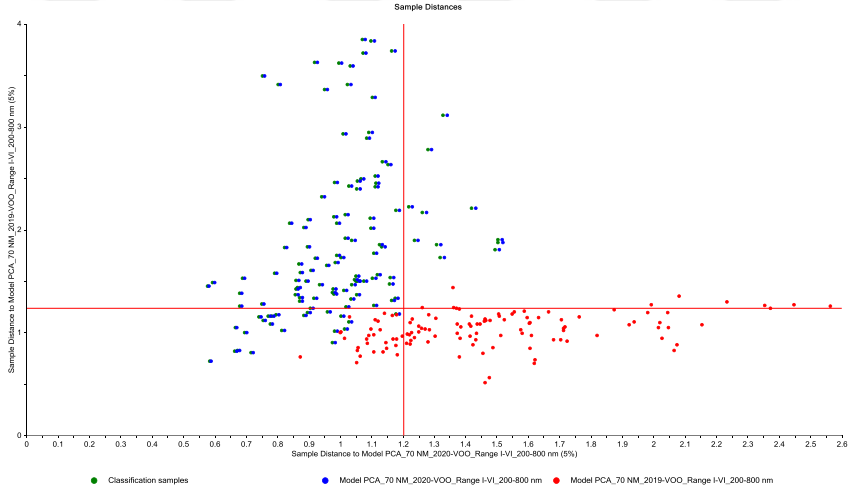


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

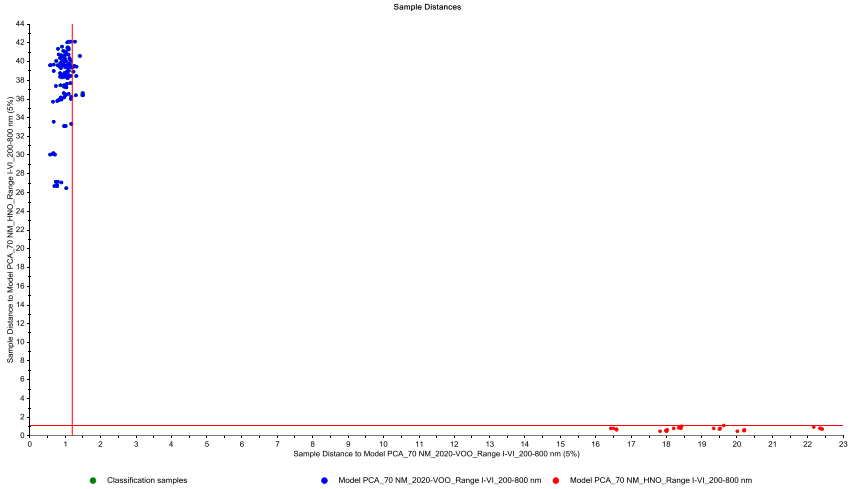


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

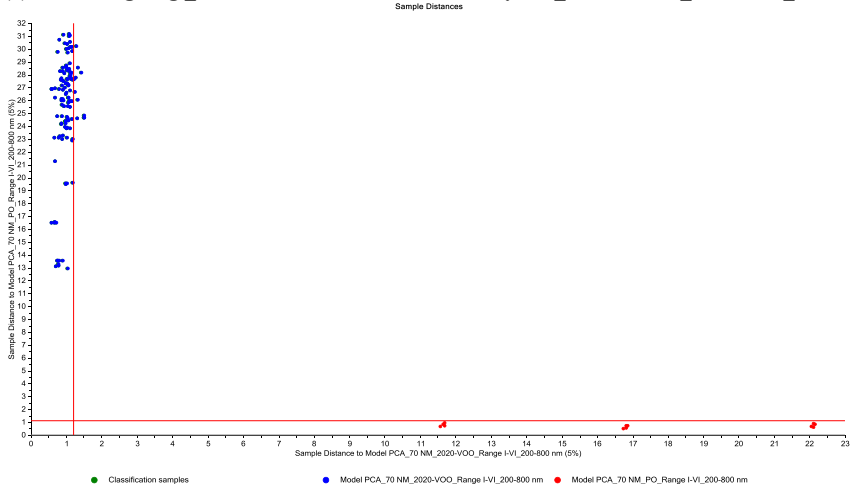
Şekil 4.32 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=70 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



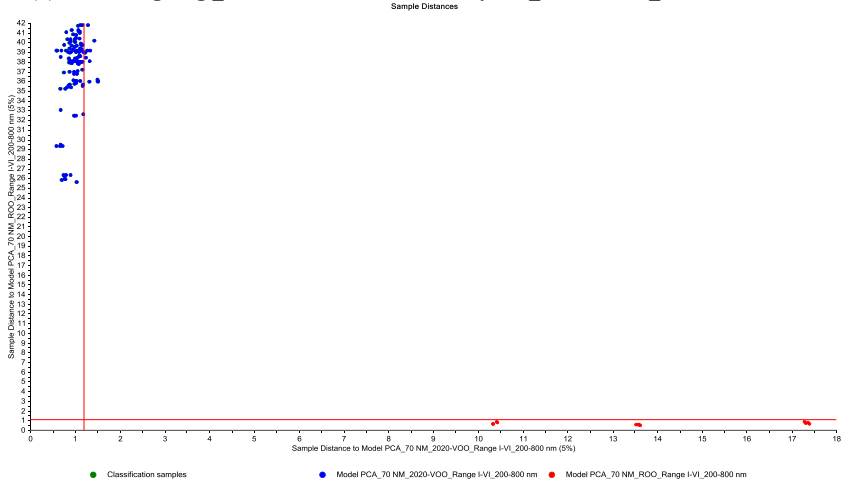
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=70 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

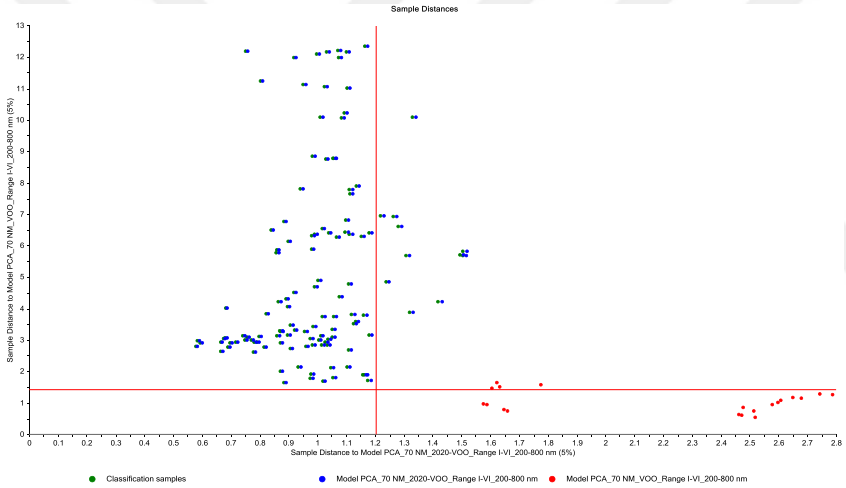


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

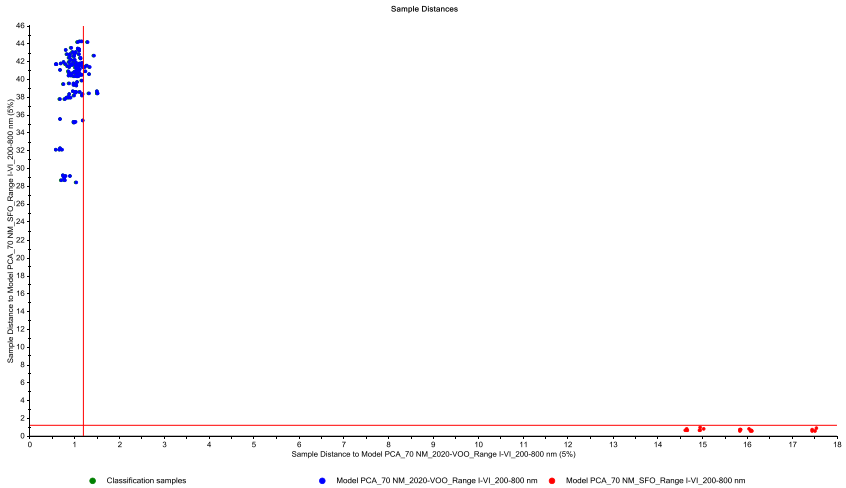


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

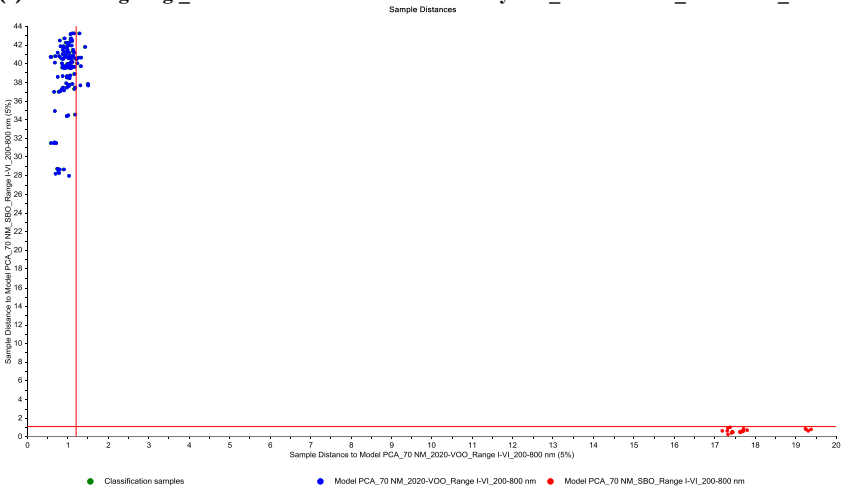
Şekil 4. 33: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=70 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



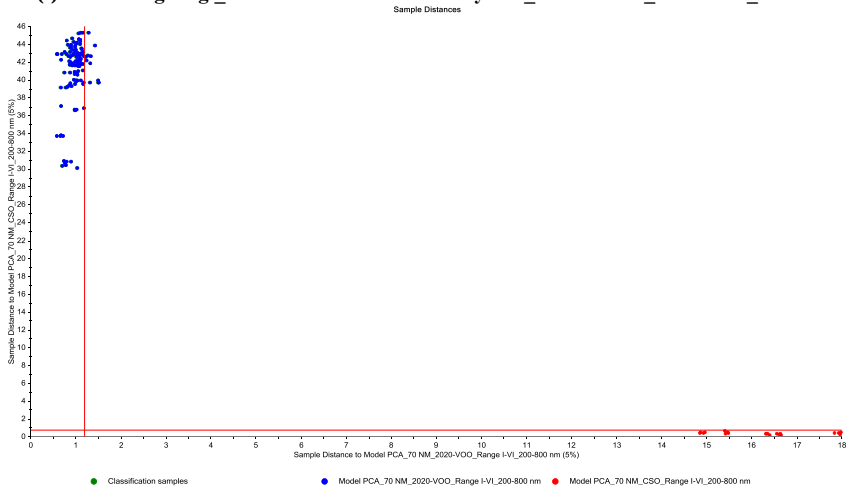
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=70 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

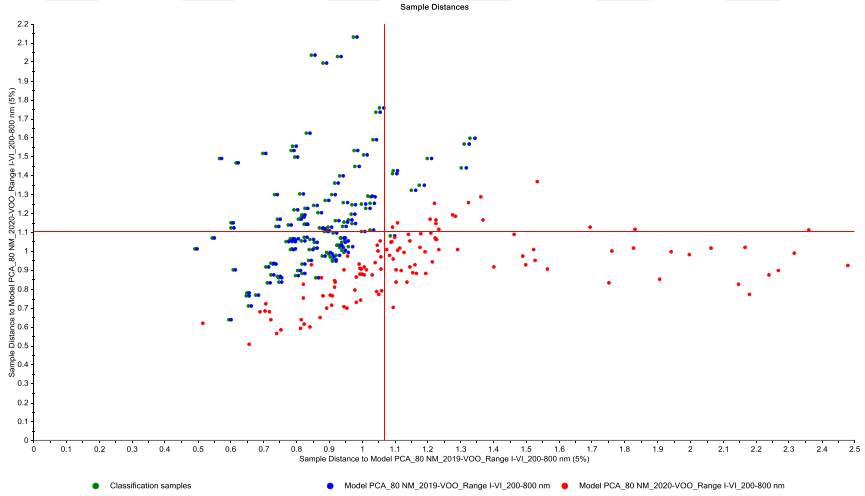


(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

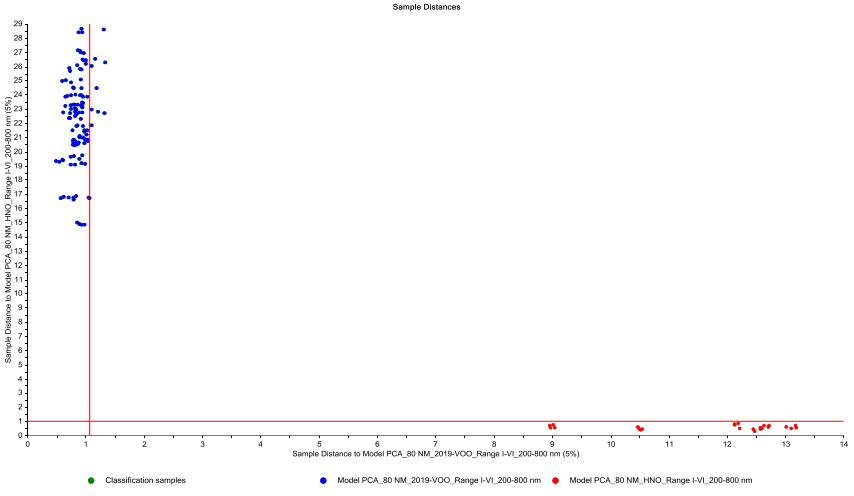


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=70 nm_95%

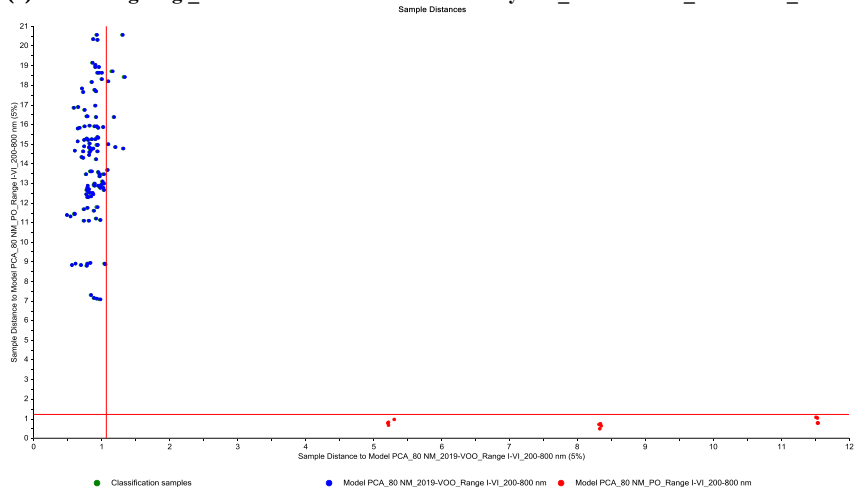
Şekil 4.33 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=70 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



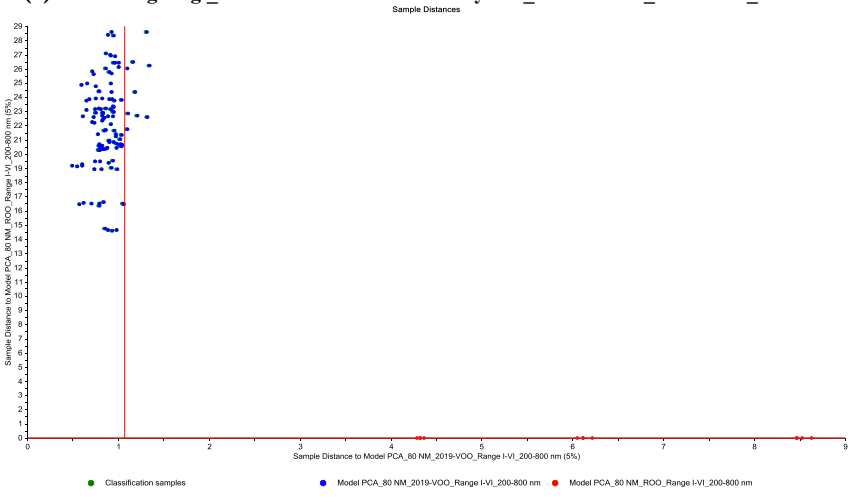
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=80 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

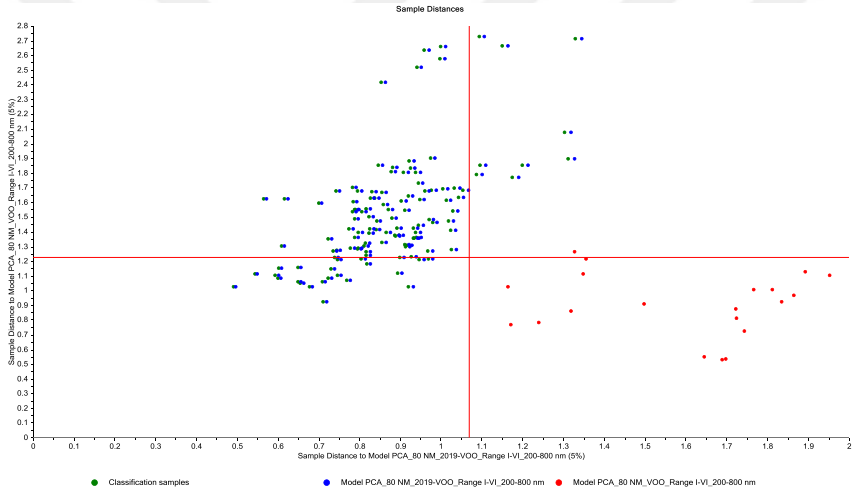


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

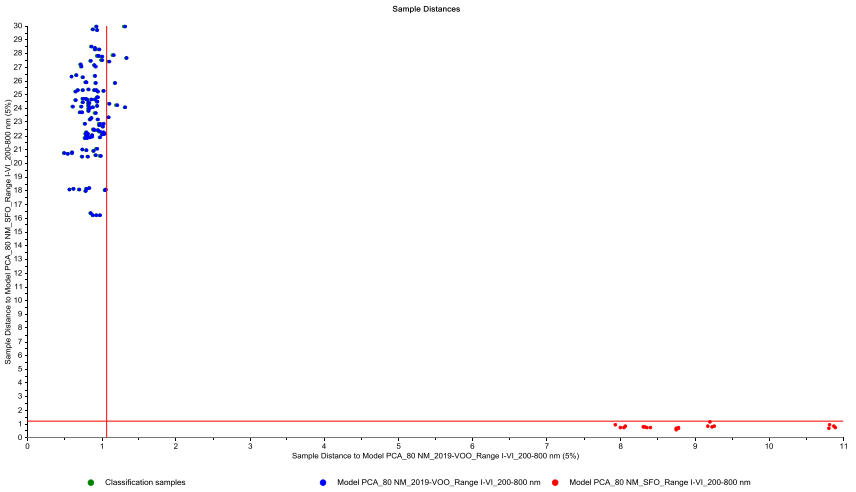


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

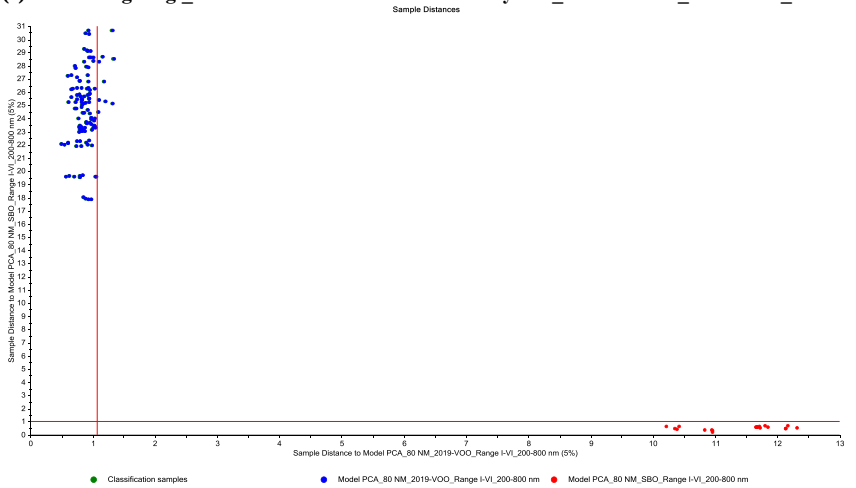
Şekil 4. 34: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=80 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



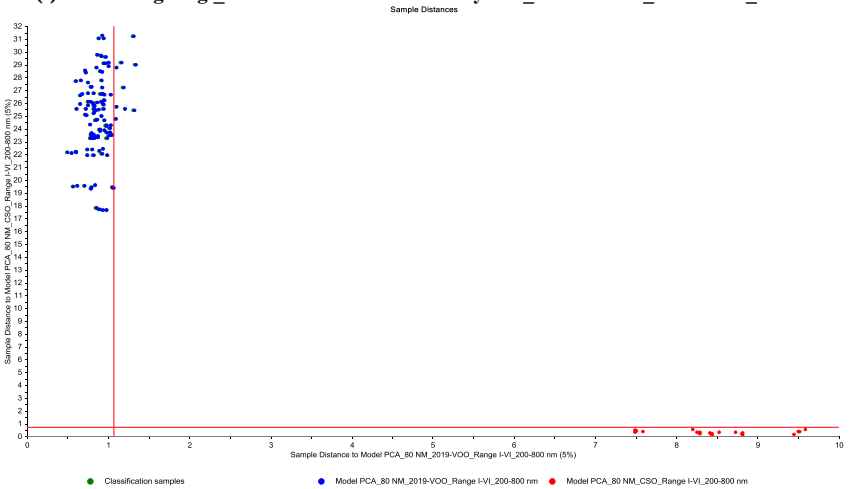
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=80 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

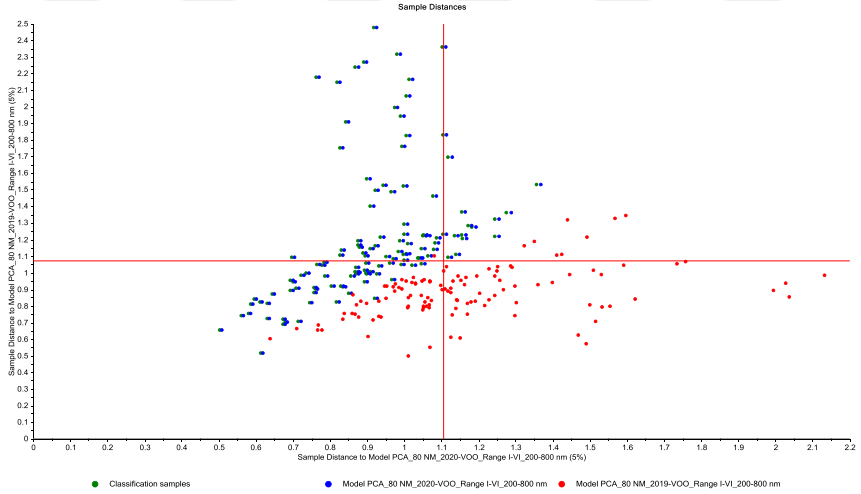


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

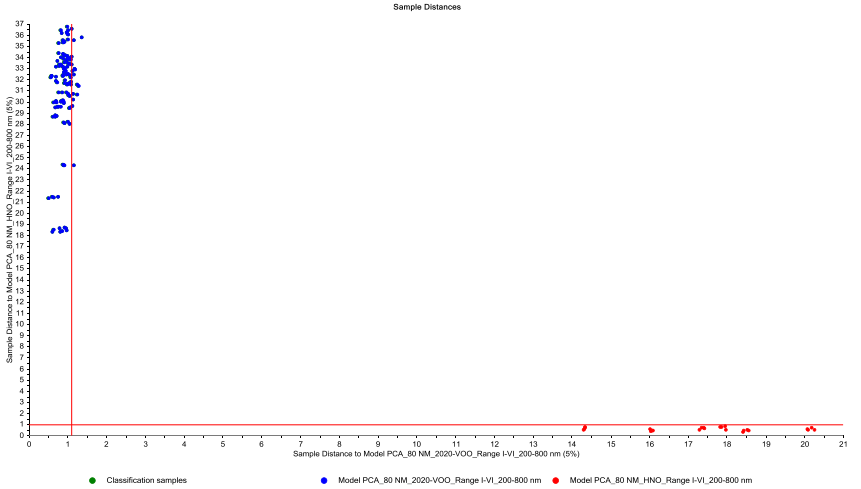


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

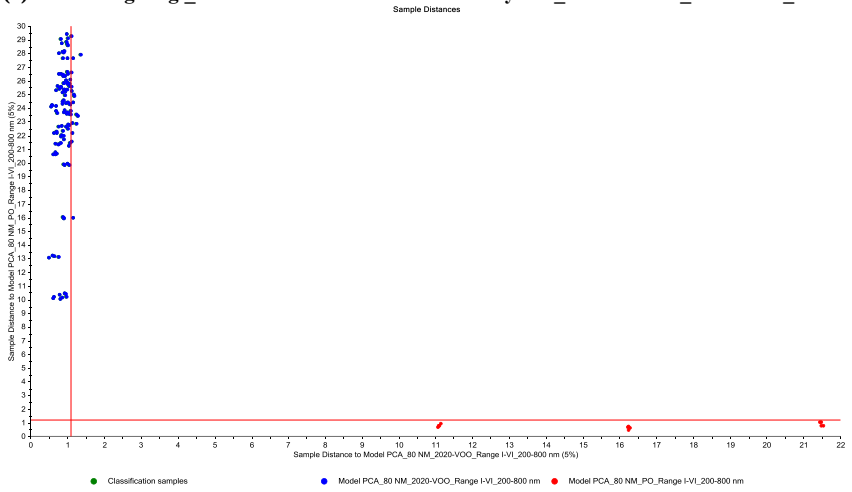
Şekil 4.34 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=80 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



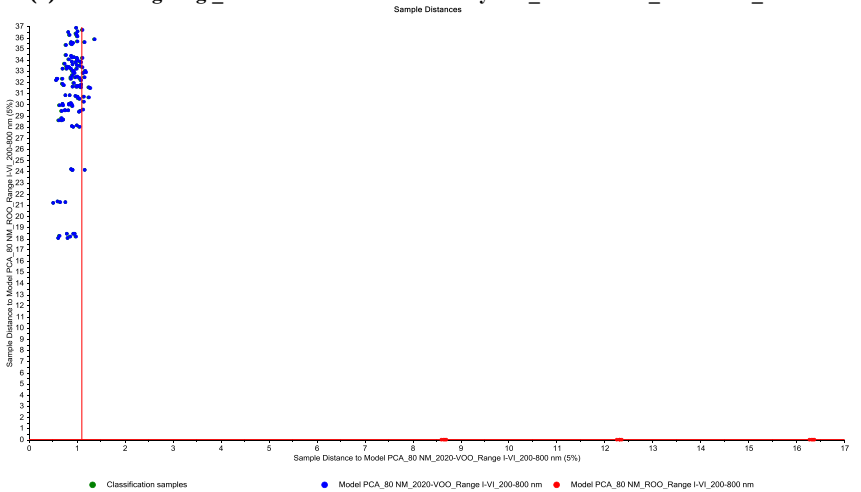
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=80 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

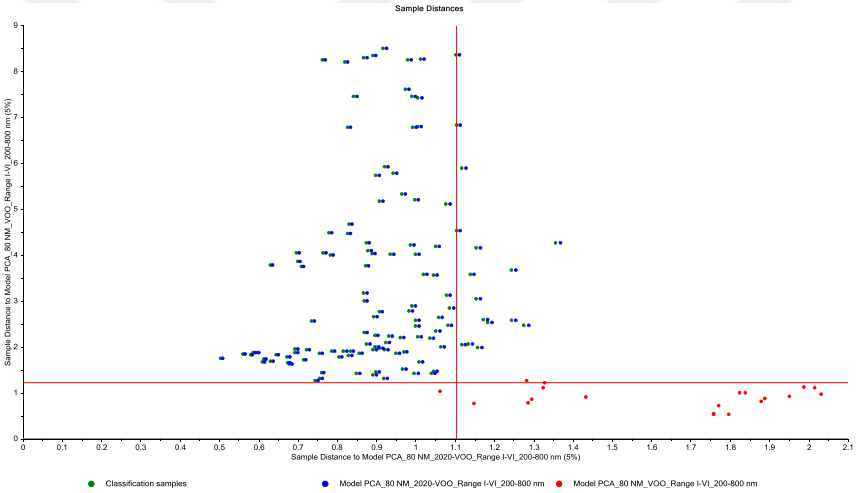


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

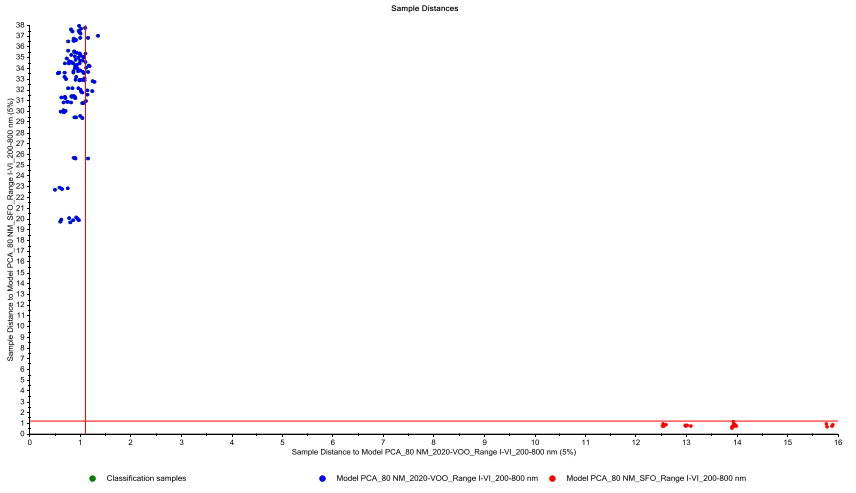


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

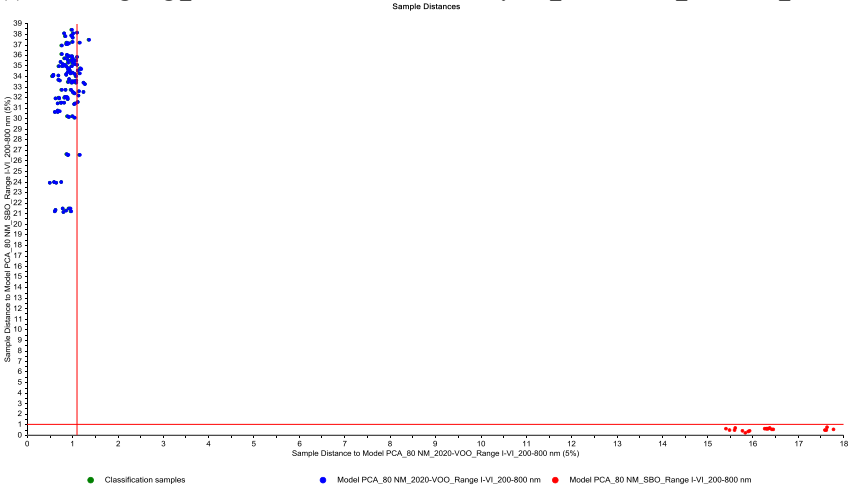
Şekil 4. 35: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=80 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



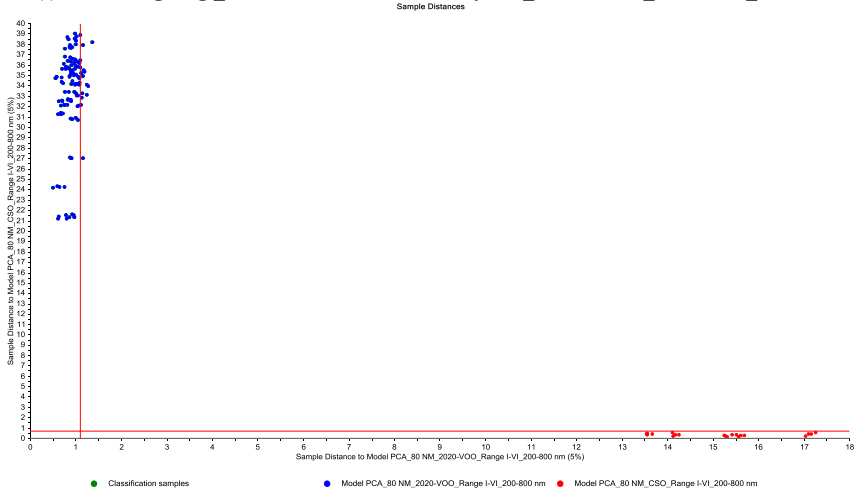
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=80 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

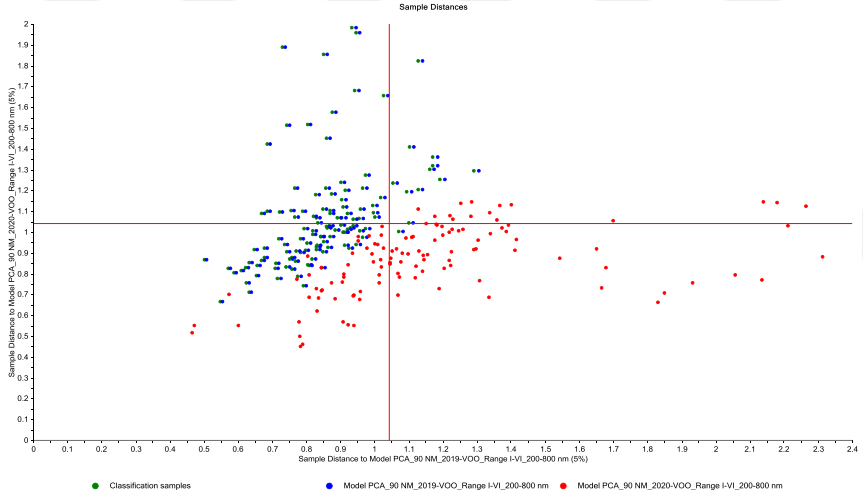


(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

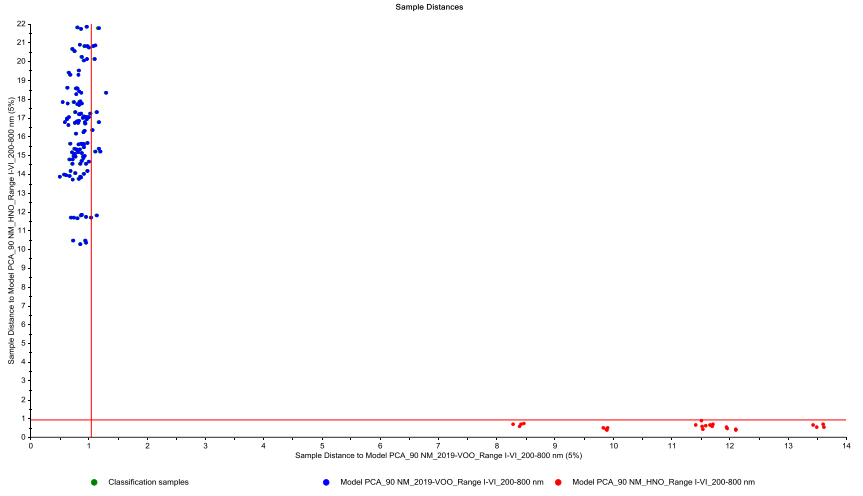


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=80 nm_95%

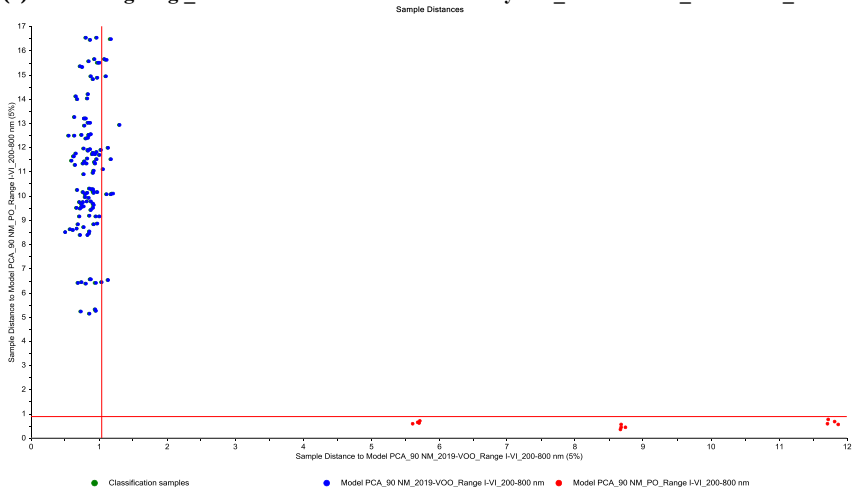
Şekil 4.35 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=80 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



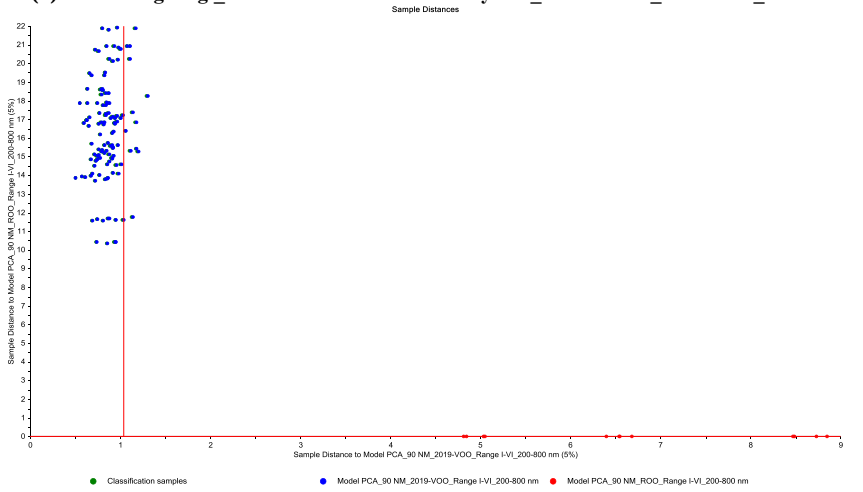
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=90 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

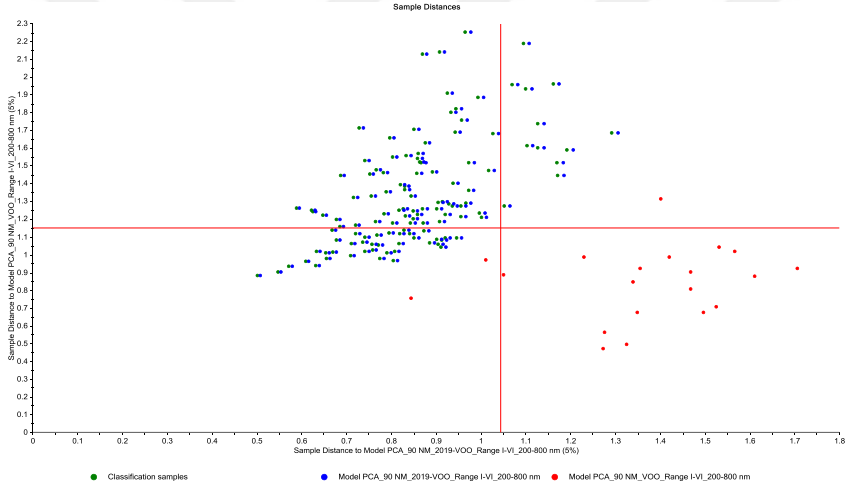


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

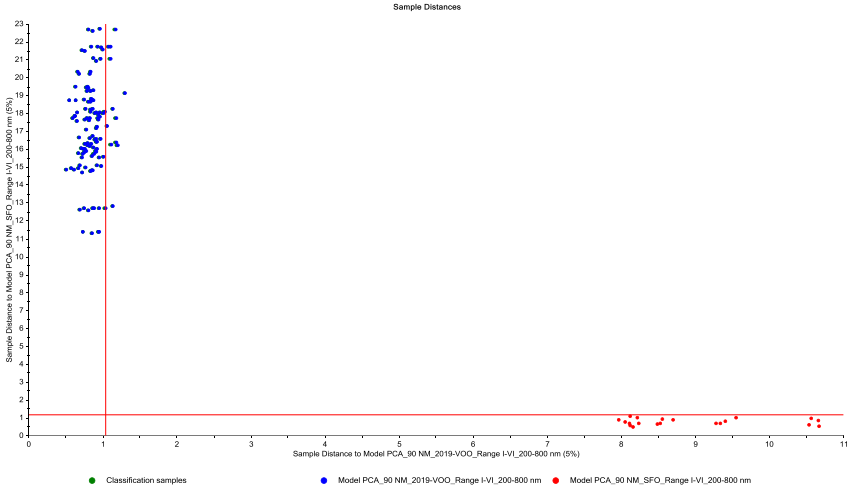


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

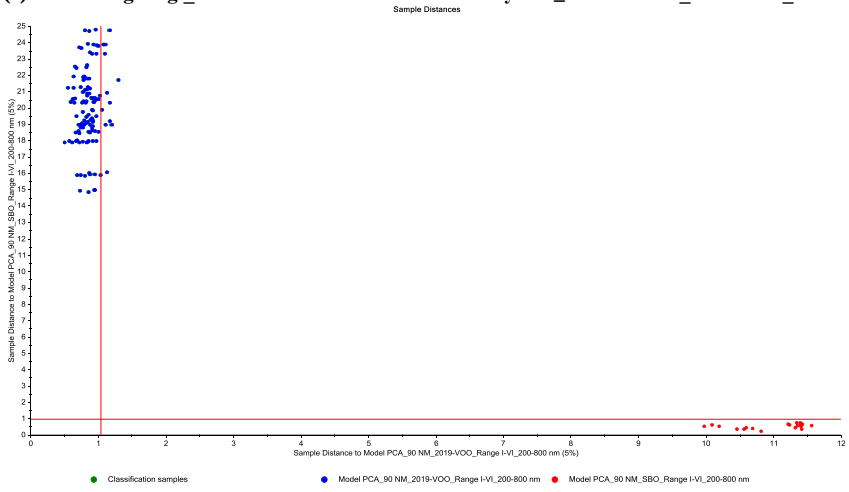
Şekil 4. 36: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=90 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



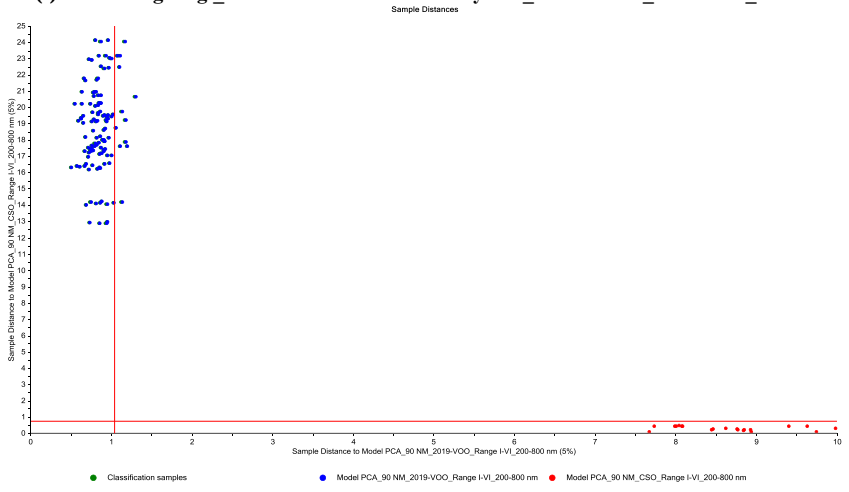
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=90 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

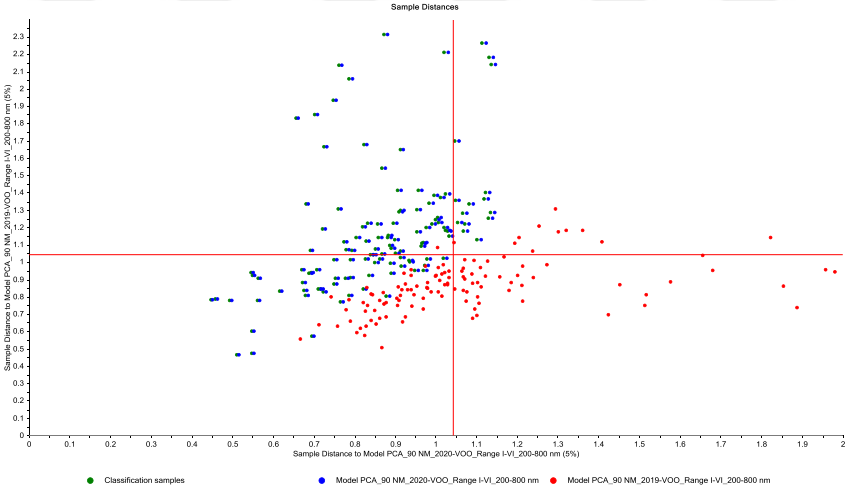


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

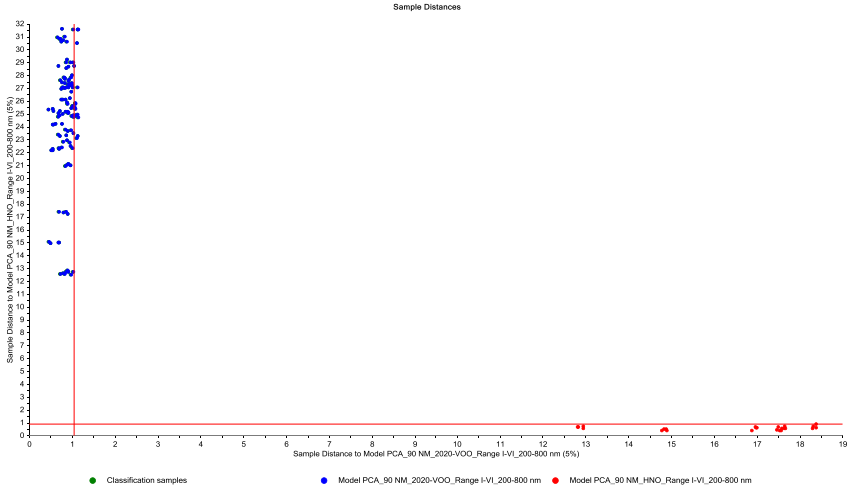


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

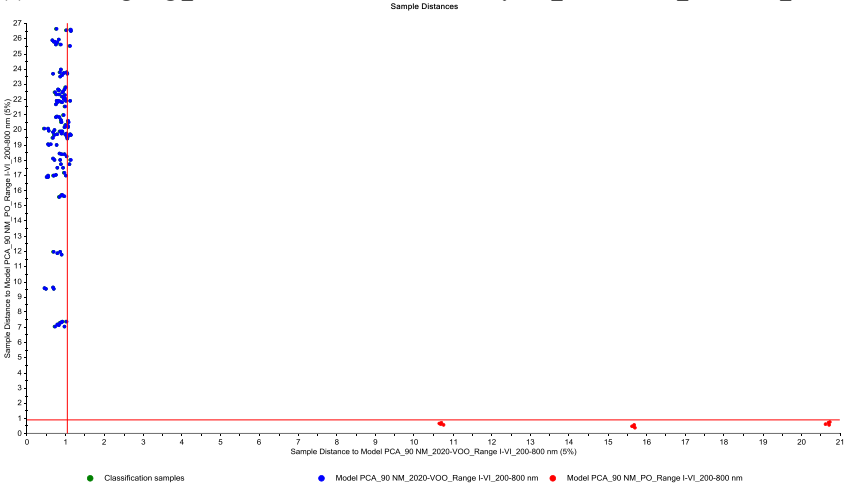
Şekil 4.36 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=90 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



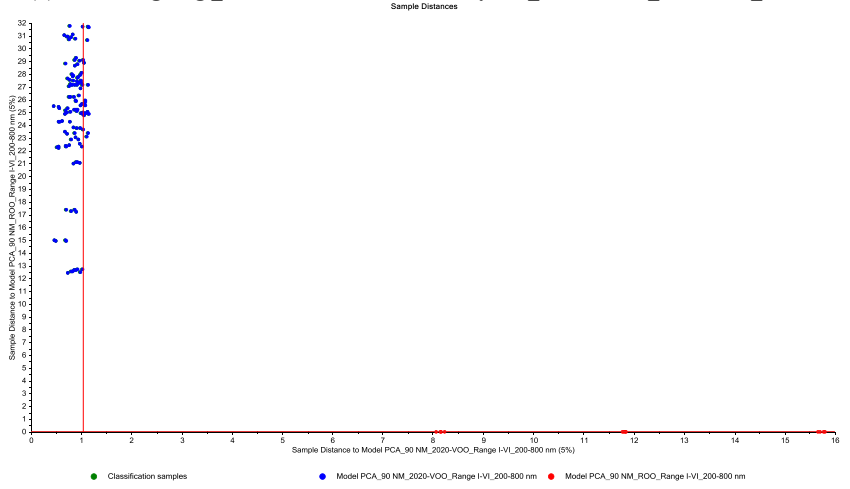
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=90 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

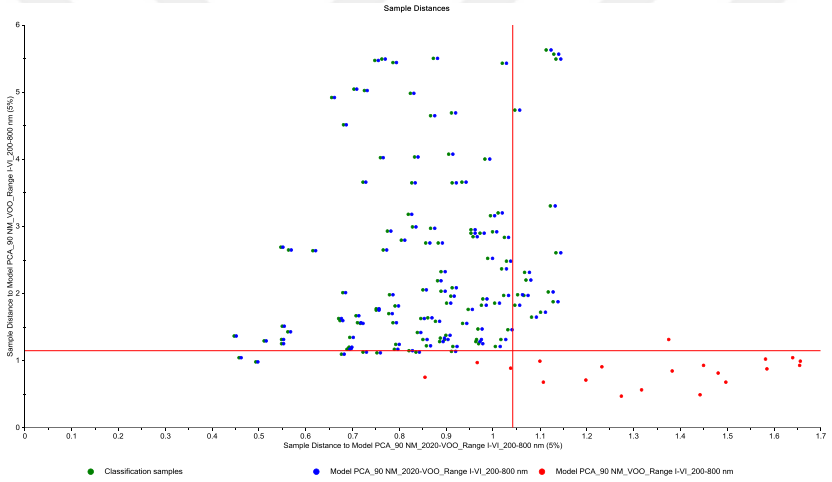


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

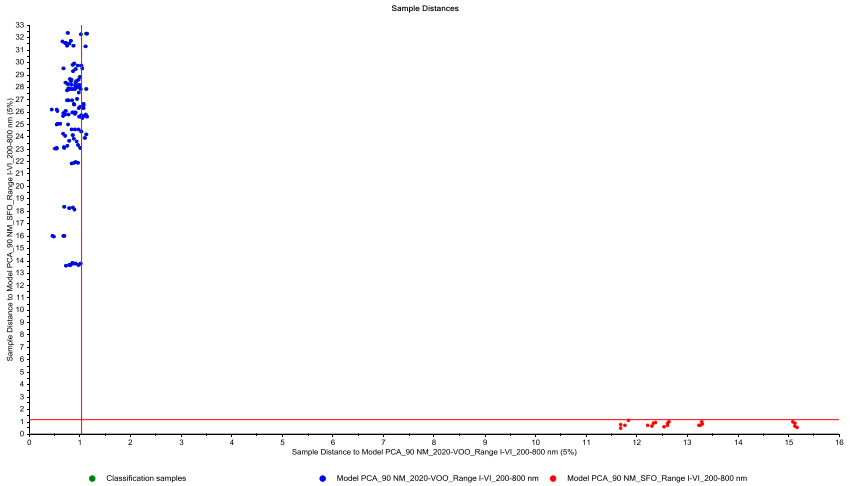


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

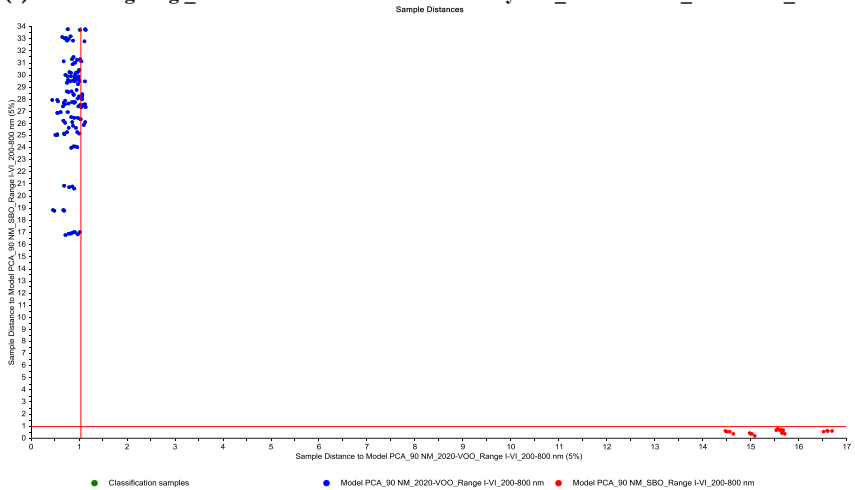
Şekil 4. 37: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=90 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



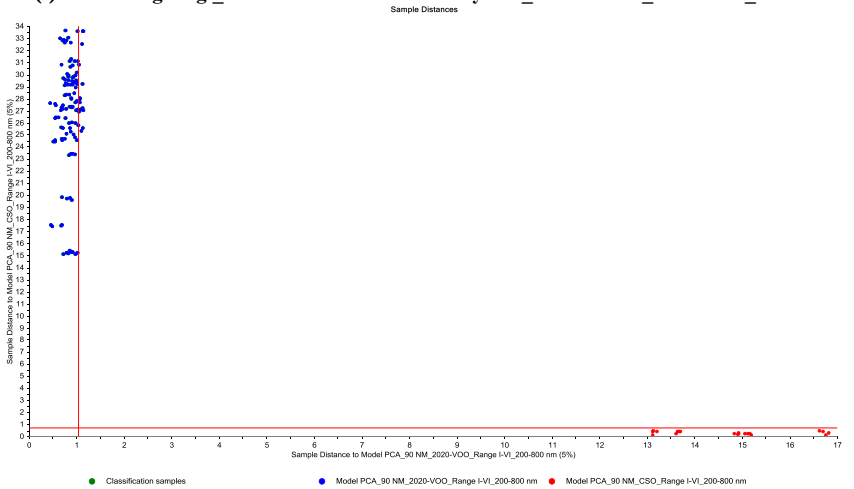
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=90 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

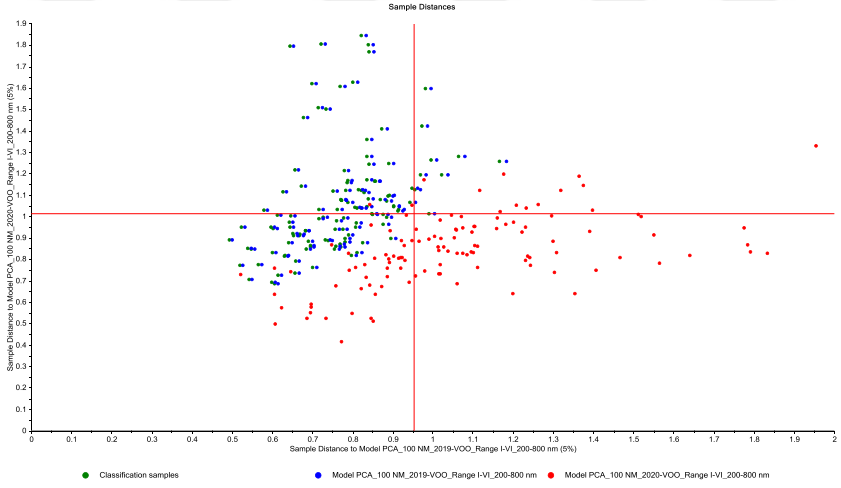


(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

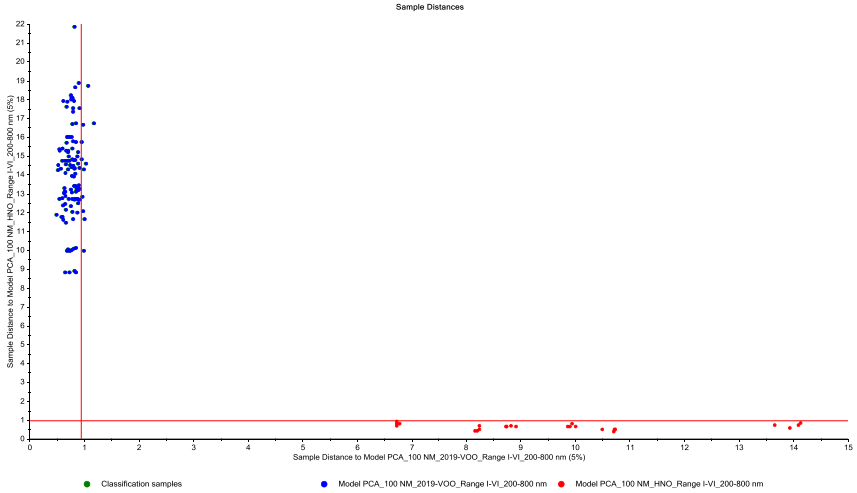


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=90 nm_95%

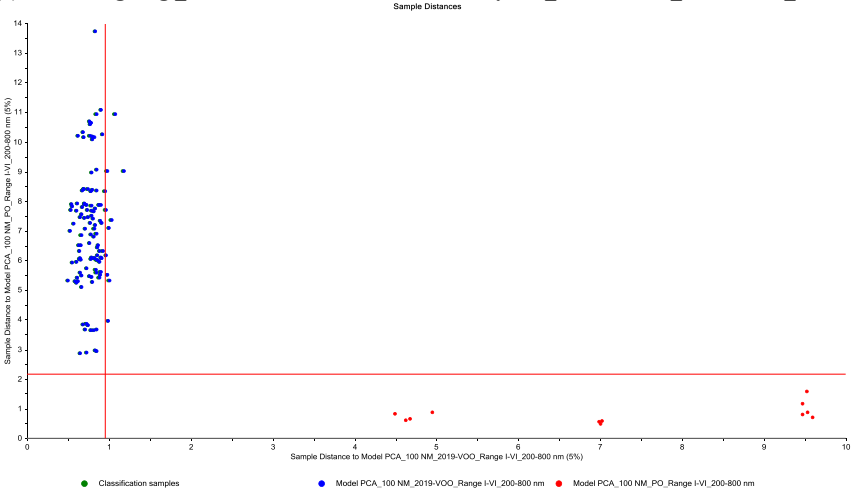
Şekil 4.37 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=90 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



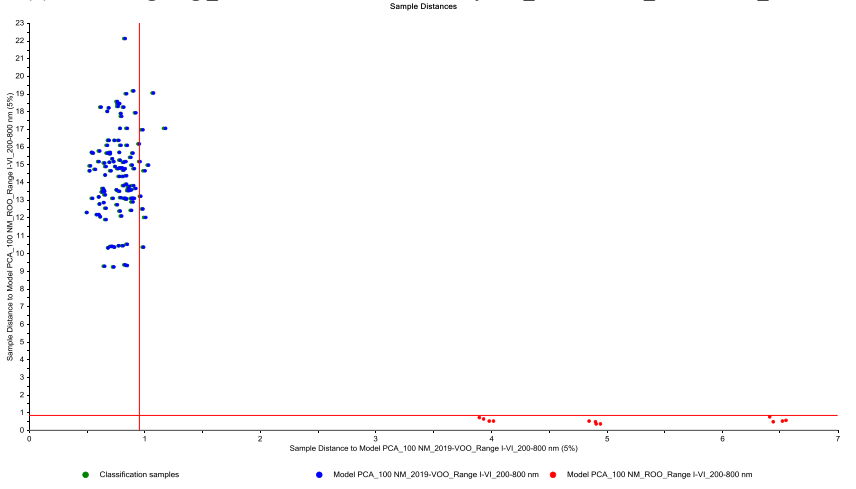
(a) Coomans grafiği_2019–VOO'nun 2020–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=100 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2019–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

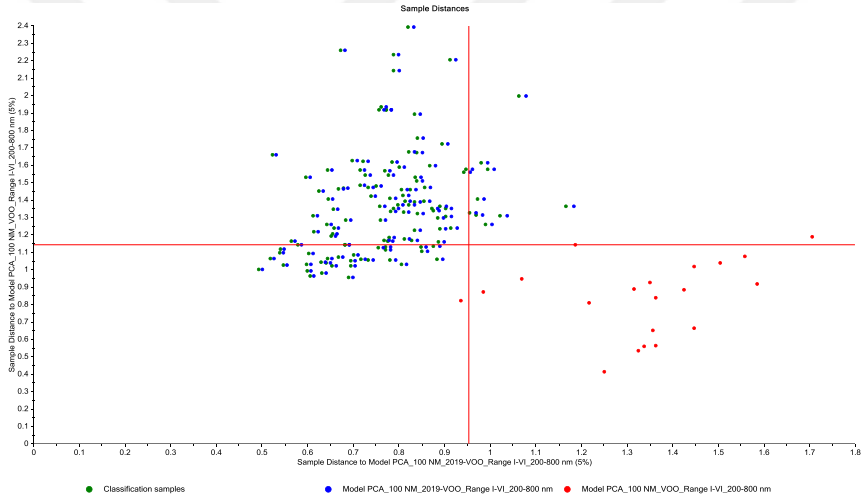


(c) Coomans grafiği_2019–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

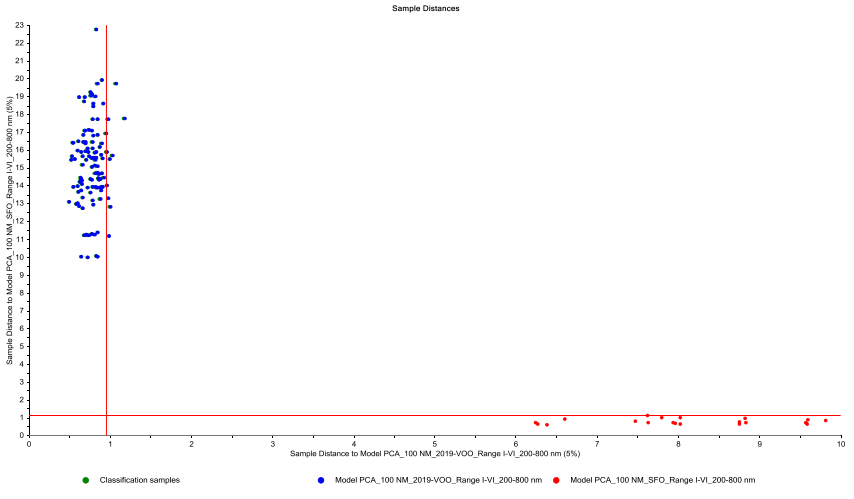


(d) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

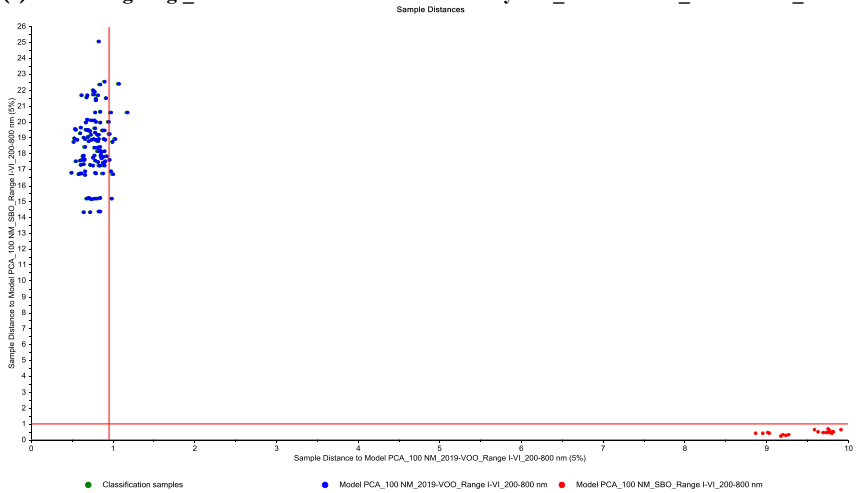
Şekil 4. 38: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=100 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



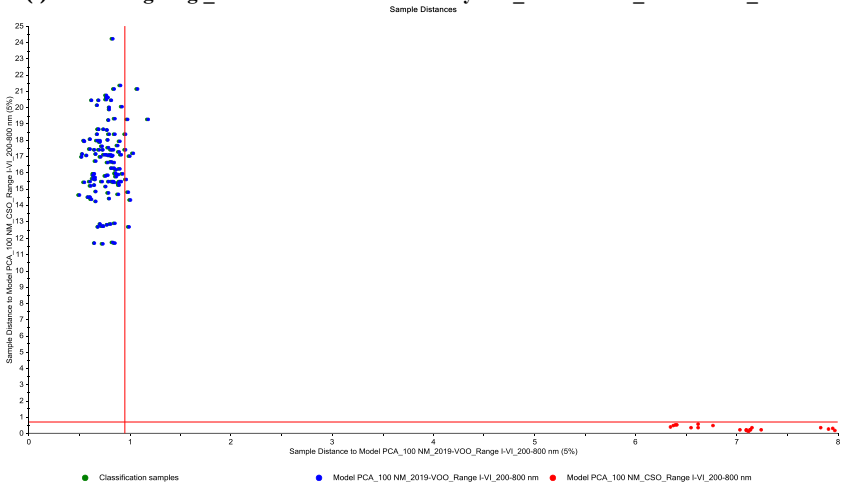
(e) Coomans grafiği_2019–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=100 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

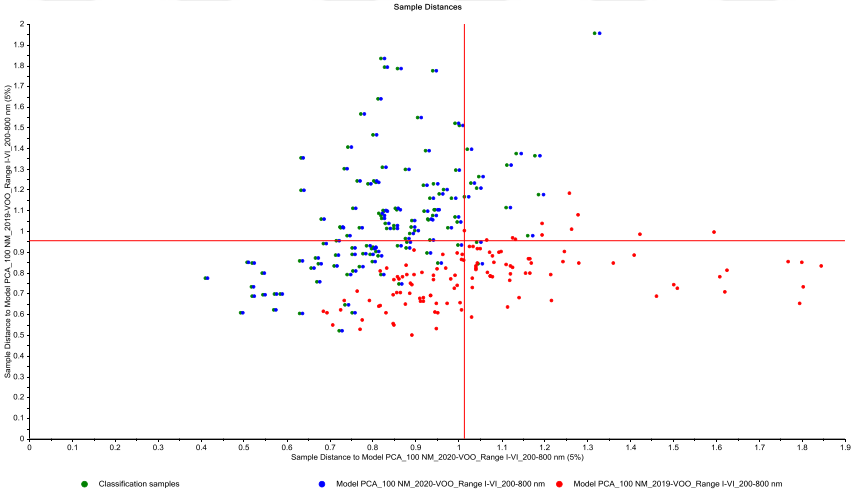


(g) Coomans grafiği_2019–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

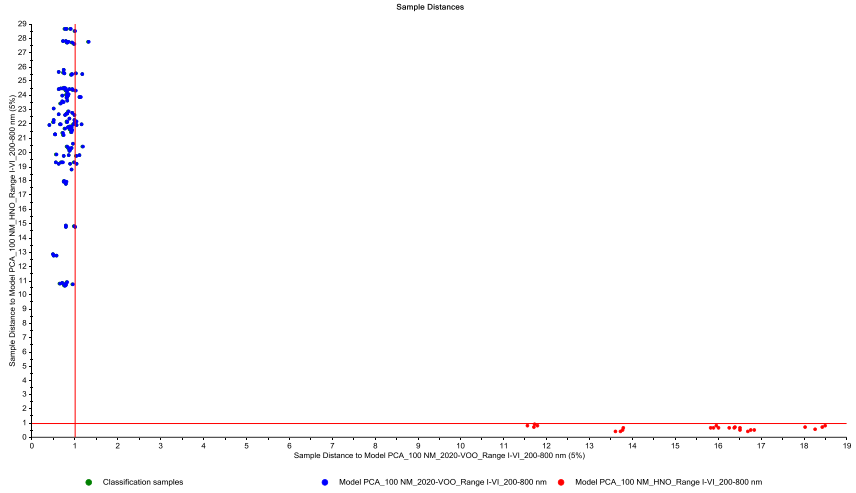


(h) Coomans grafiği_2019–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

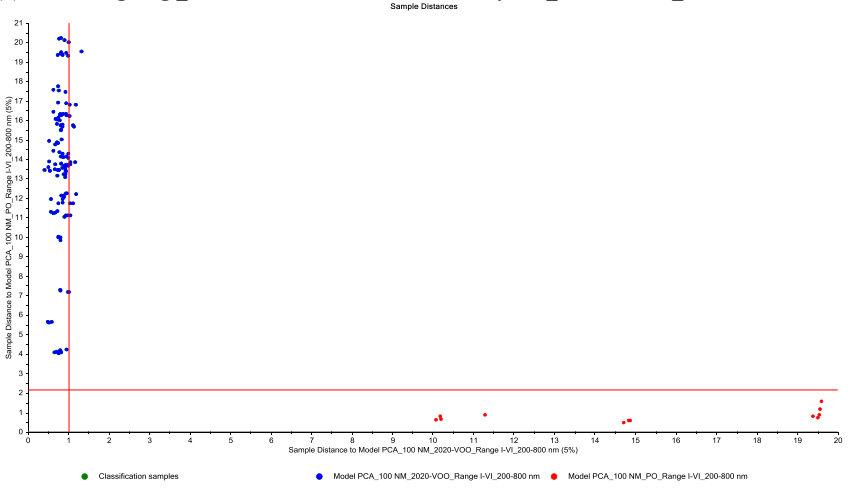
Şekil 4.38 (devamı): 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=100 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



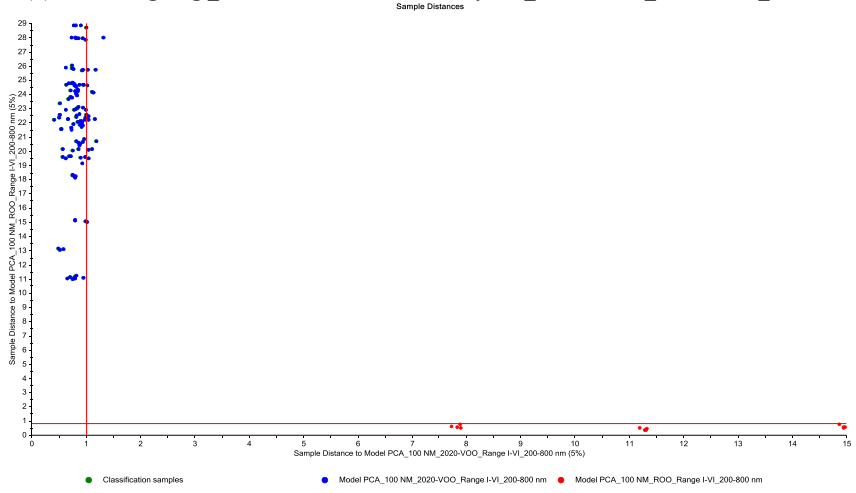
(a) Coomans grafiği_2020–VOO'nun 2019–VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=100 nm_95%



(b) Coomans grafiği_2020–VOO'nun HNO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

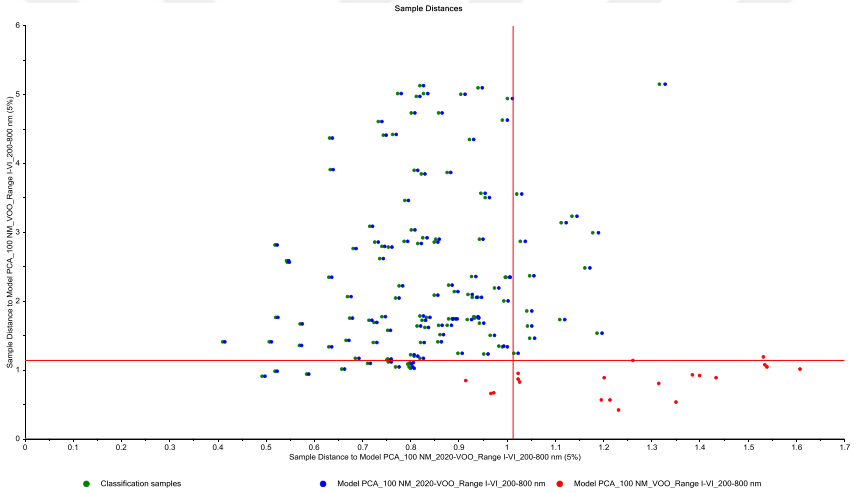


(c) Coomans grafiği_2020–VOO'nun PO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

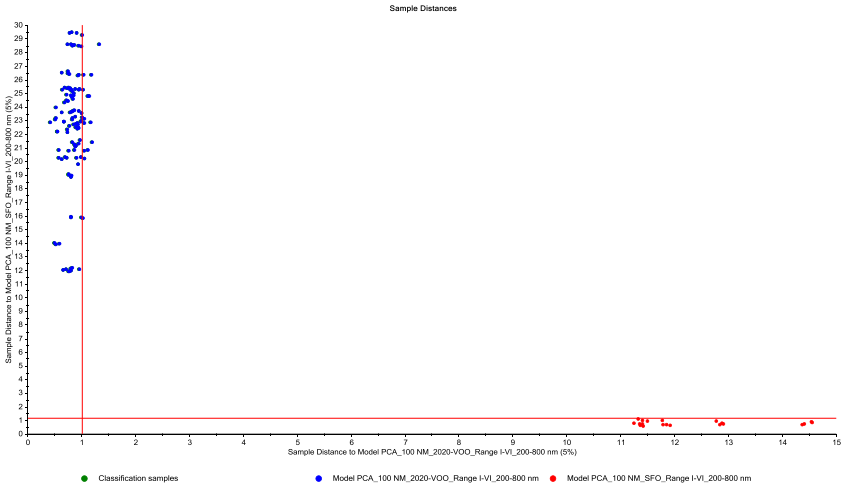


(d) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ROO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

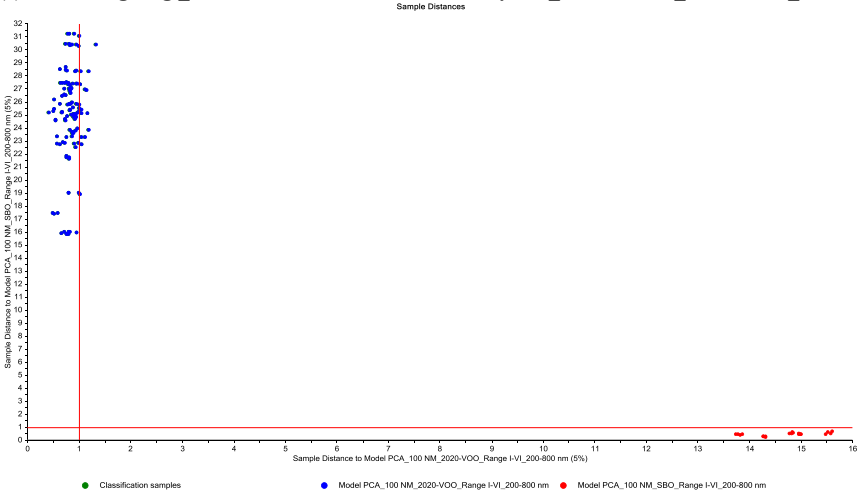
Şekil 4. 39: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=100 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.



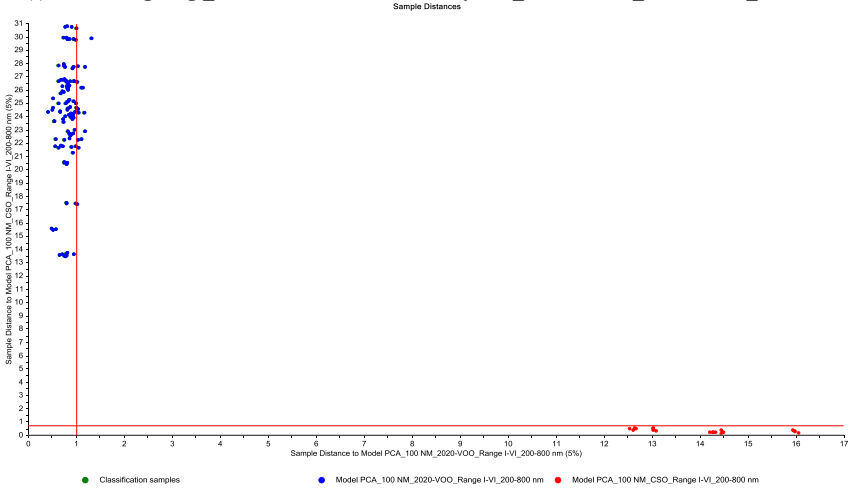
(e) Coomans grafiği_2020–VOO'nun ticari VOO'dan ayrımı_ 200–800 nm_Δλ=100 nm_95%



(f) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SFO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%



(g) Coomans grafiği_2020–VOO'nun SBO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

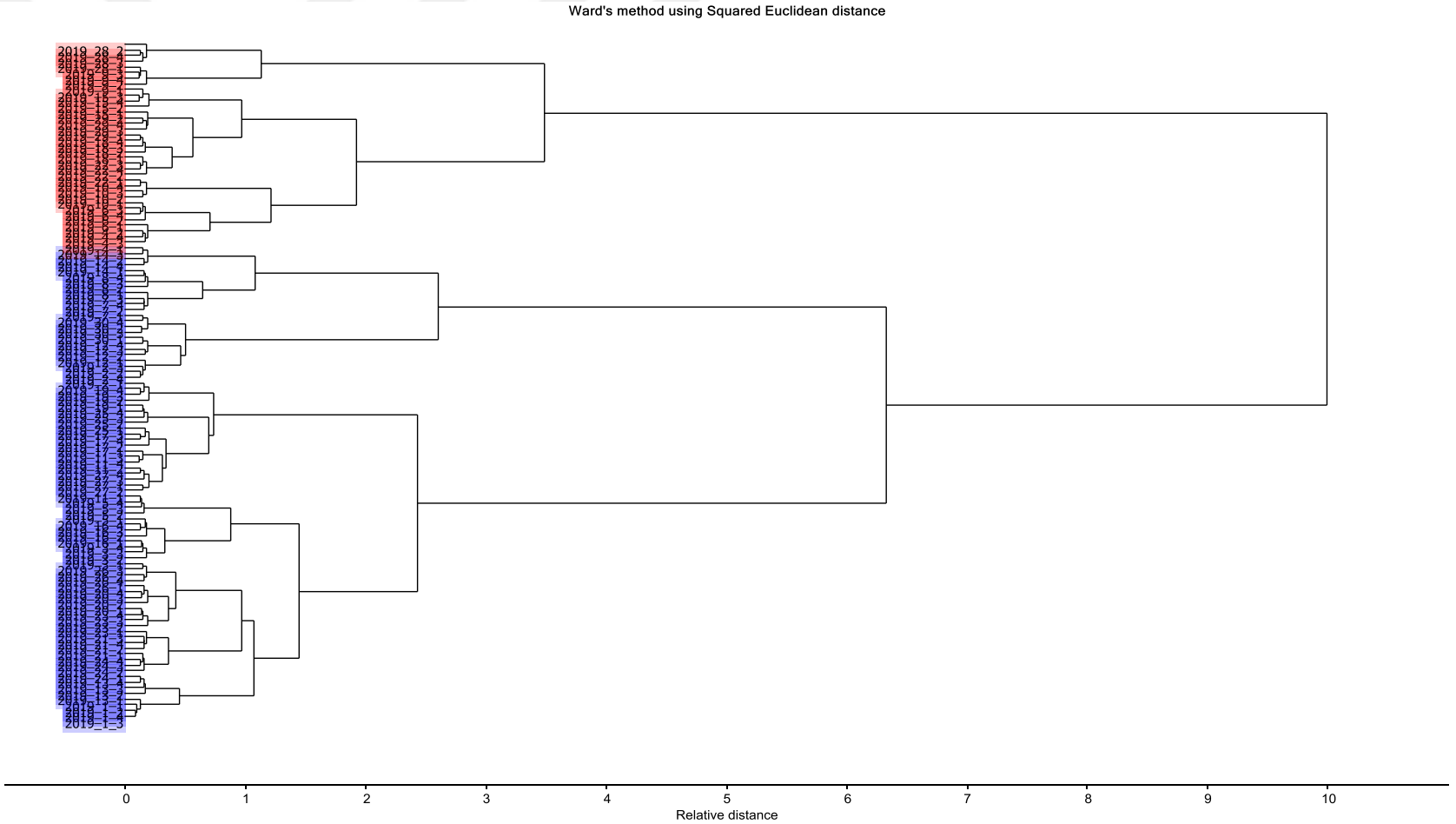


(h) Coomans grafiği_2020–VOO'nun CSO'dan ayrımı_200–800 nm_Δλ=100 nm_95%

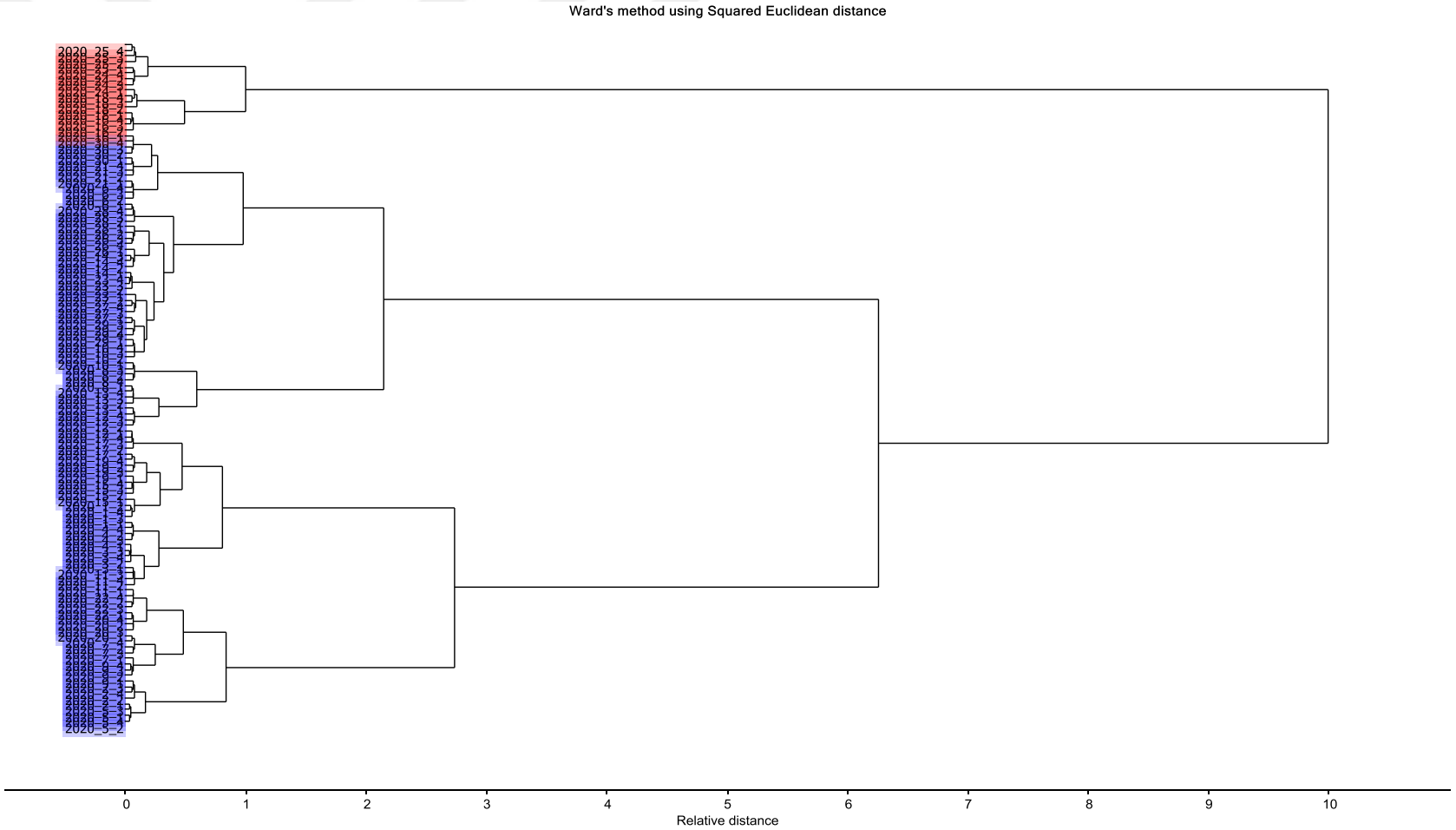
Şekil 4.39 (devamı): 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin diğer bitkisel yağ numunelerinden ayrımına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=100 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan SIMCA analizine ait Coomans grafikleri.

4.2.4 Hiyerarşik küme analizlerine (hierarchical cluster analysis, HCA) ait sonuçlar

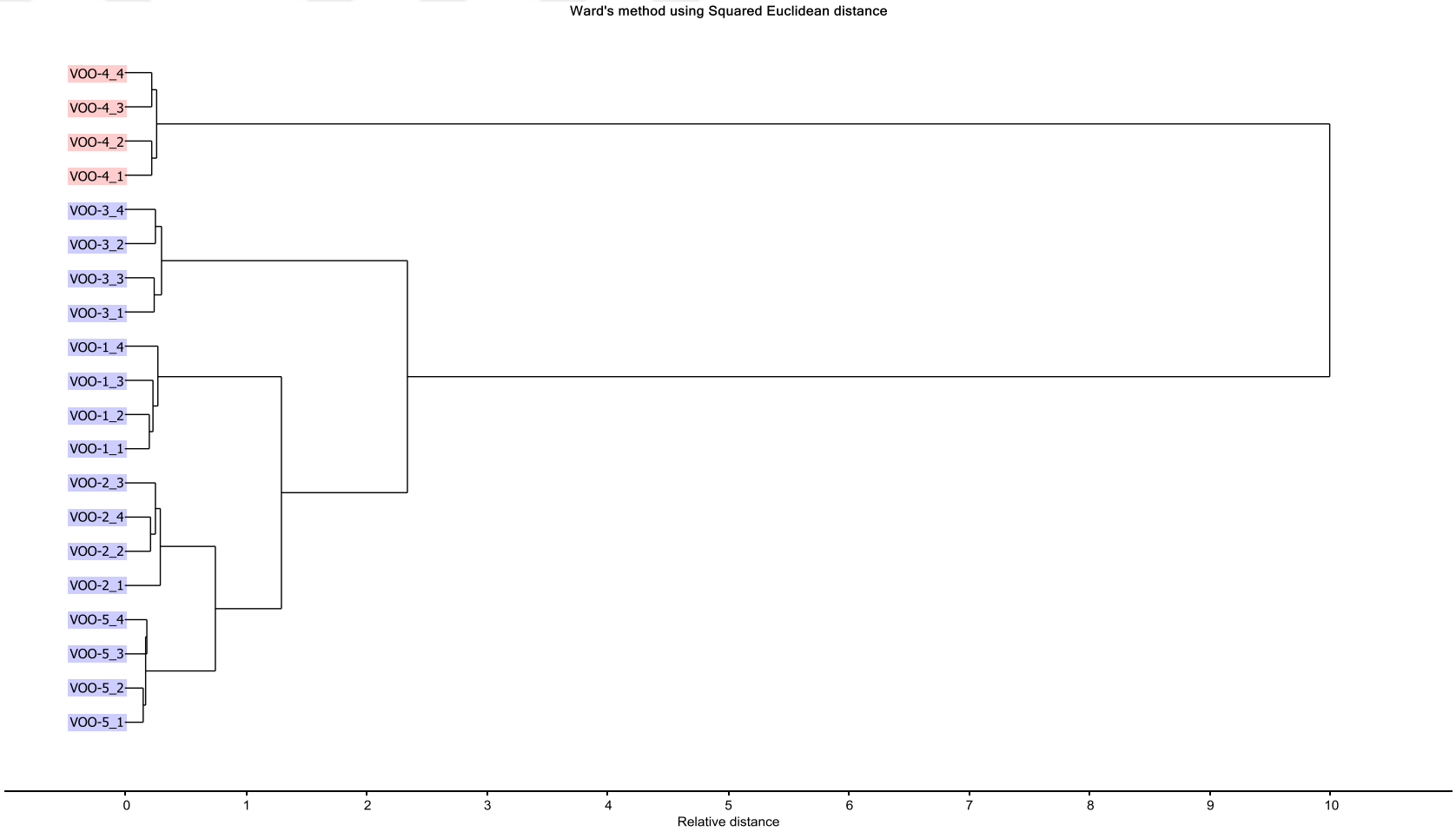
PCA ve SIMCA sınıflandırma analizlerinin tamamlanmasının ardından, Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numuneleri ve diğer bitkisel yağ numunelerinin sınıflandırılması, farklı markalara ya da üreticilere ait aynı tür yağların sınıflandırılması amacıyla hiyerarşik küme analiz (HCA) modellemeleri oluşturulmuştur (**Şekil 4.40-4.46**). Oluşturulan modellemelerde 2019 ve 2020 Ekim hasatlarına ait farklı yerel üreticilerden temin edilen sızma zeytinyağı numuneleri ve ticari olarak temin edilen farklı markalara ait bitkisel yağ numunelerine ait $\Delta\lambda$=10 nm dalga boyu aralığı ve 200–800 nm floresans spektrum bölgesinden elde edilen senkron floresans spektral verileri kullanılmıştır. Gözetimsiz örüntü tanımlama yöntemi olan HCA'den elde edilen dendogram grafikleri (**Şekil 4.40-4.41**) ile; 2019 ve 2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağlarının kalite sınıfına kabul edilip edilmeyeceğine yada diğer tür ticari rafine yağlardan ayırt edilip edilemeyeceğine karar verilmeye çalışılmıştır. Dendogram grafiklerinden görüleceği üzere; 2019 hasatlarına ait VOO-4, VOO-5, VOO-6, VOO-7, VOO-8, VOO-9 ve VOO-28 nolu örnekler, 2020 hasatlarına ait numunelerden ise VOO-16, VOO-18, VOO-24 ve VOO-25 nolu örnekler diğer örneklerden farklı küme oluşturmuştur. Ticari bitkisel rafine yağlarda (*ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ve fındık yağları*); VOO-4 kodlu, HNO-5 kodlu, SFO-2 ve SFO-4 kodlu, SBO-2 kodlu ve CSO-1 kodlu yağ örnekleri kendi türlerindeki diğer numunelerden farklı bir küme oluşturmuştur. Diğer ticari numuneler ise benzer kümeler oluşturarak başarılı bir şekilde sınıflandırılabilmiştir. Belirtilen kodlardaki numunelerin elde edildiği kaynağın farklılığı ya da tağşiş edilme olasılığı ile ilgili bir durumun söz konusu olabileceği kanaatine varılmıştır.



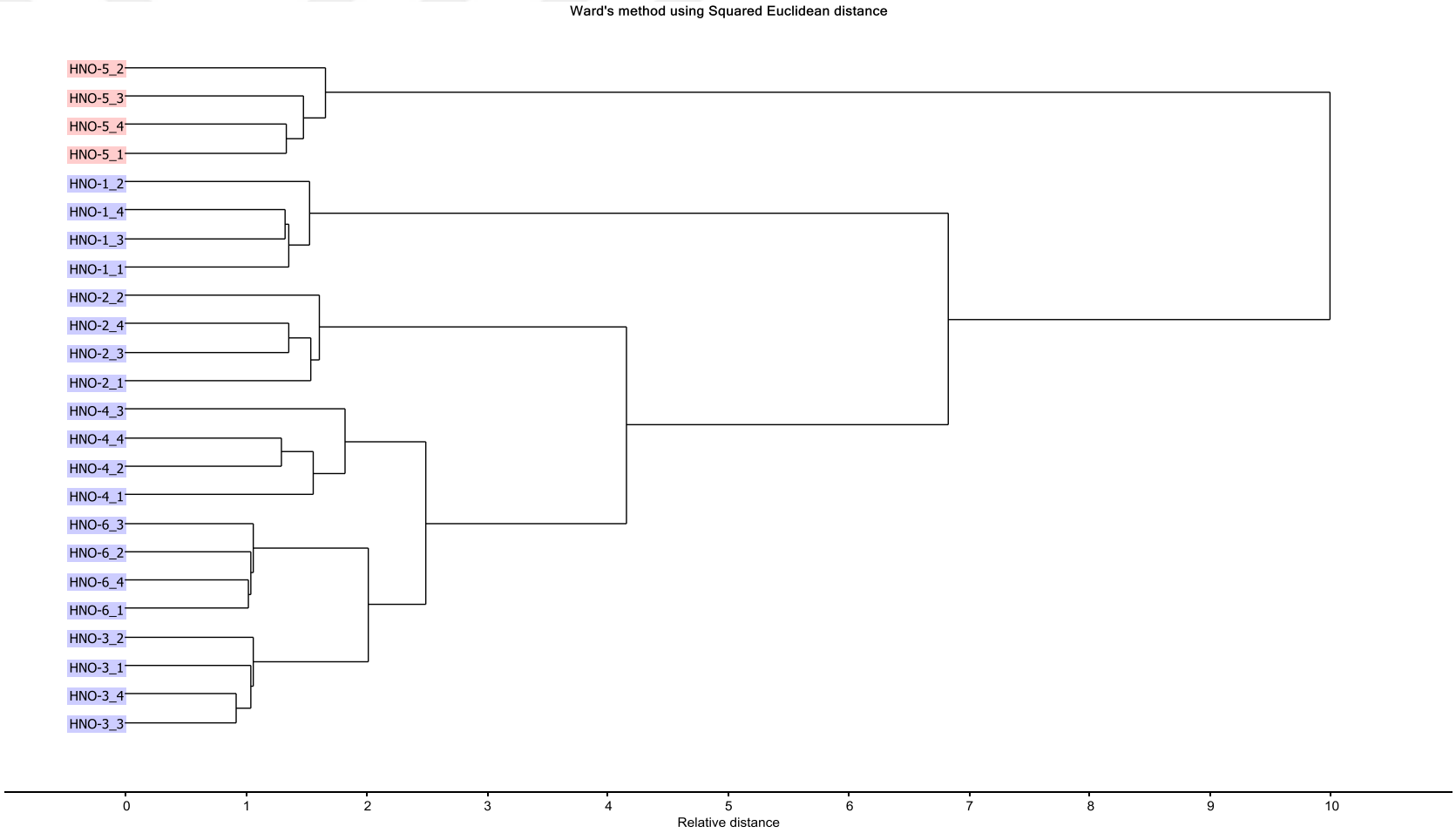
Şekil 4. 40: 2019 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri.



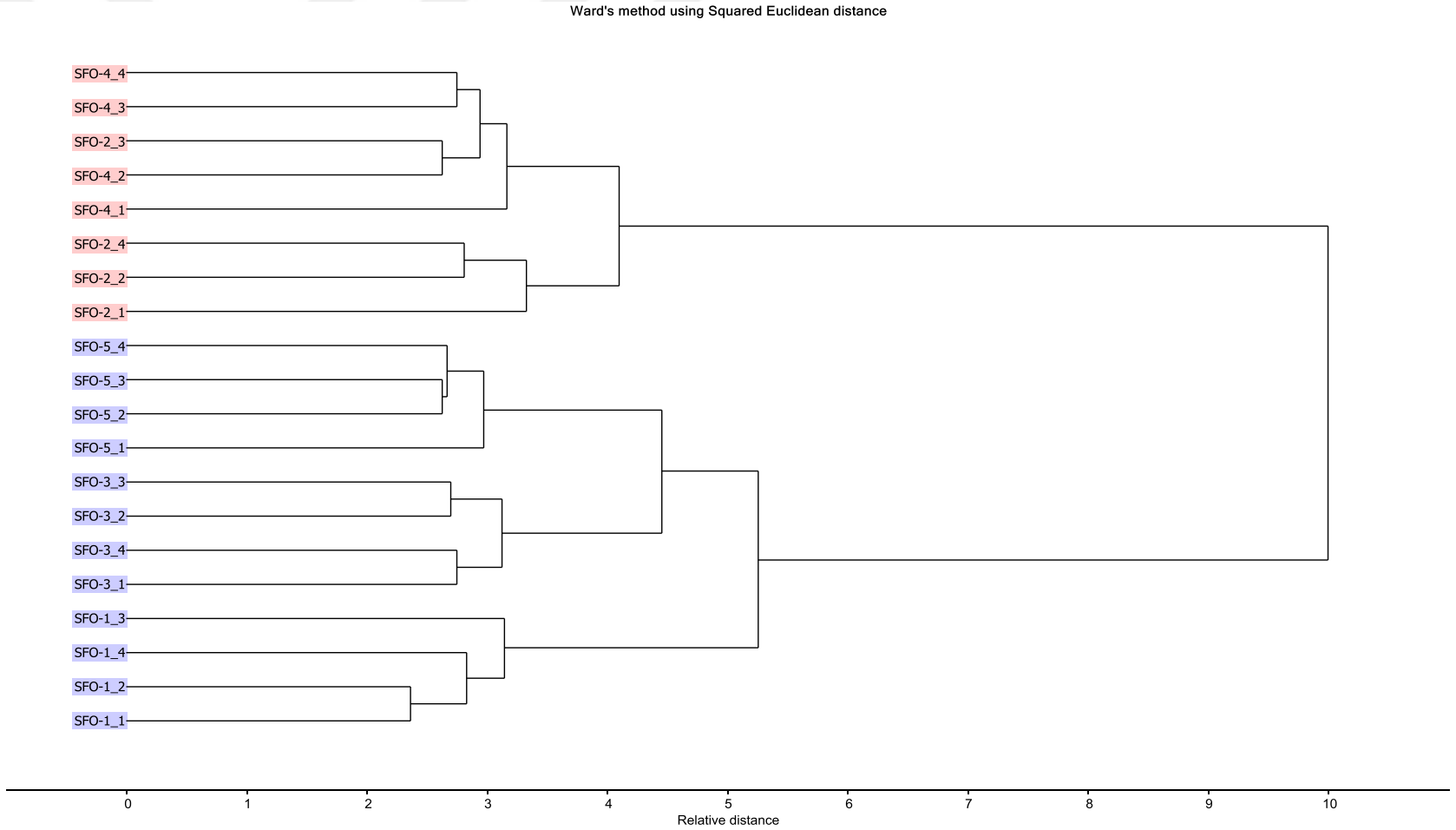
Şekil 4. 41: 2020 Ekim hasatına ait sızma zeytinyağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri.



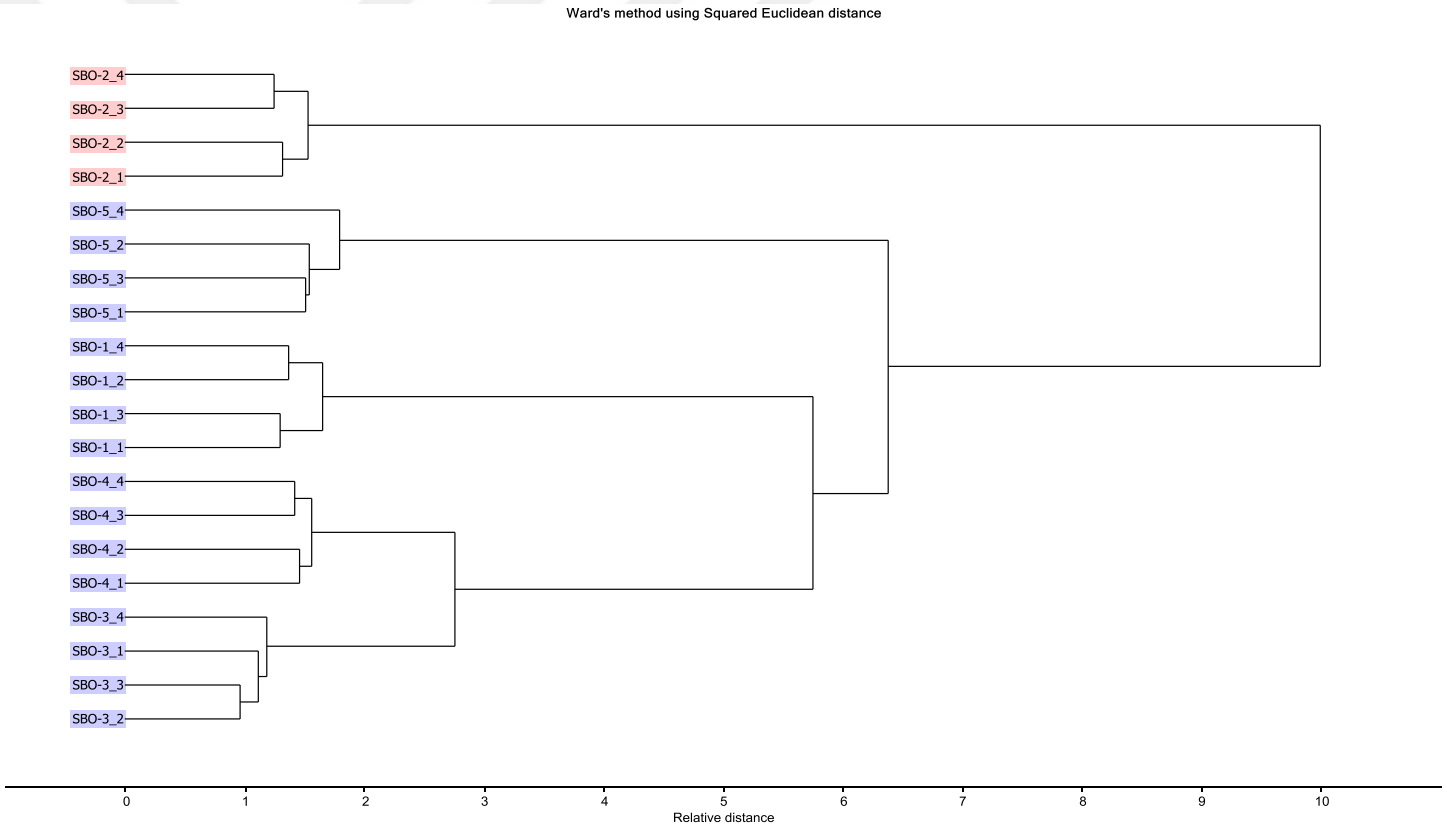
Şekil 4. 42: Ticari sızma zeytinyağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri.



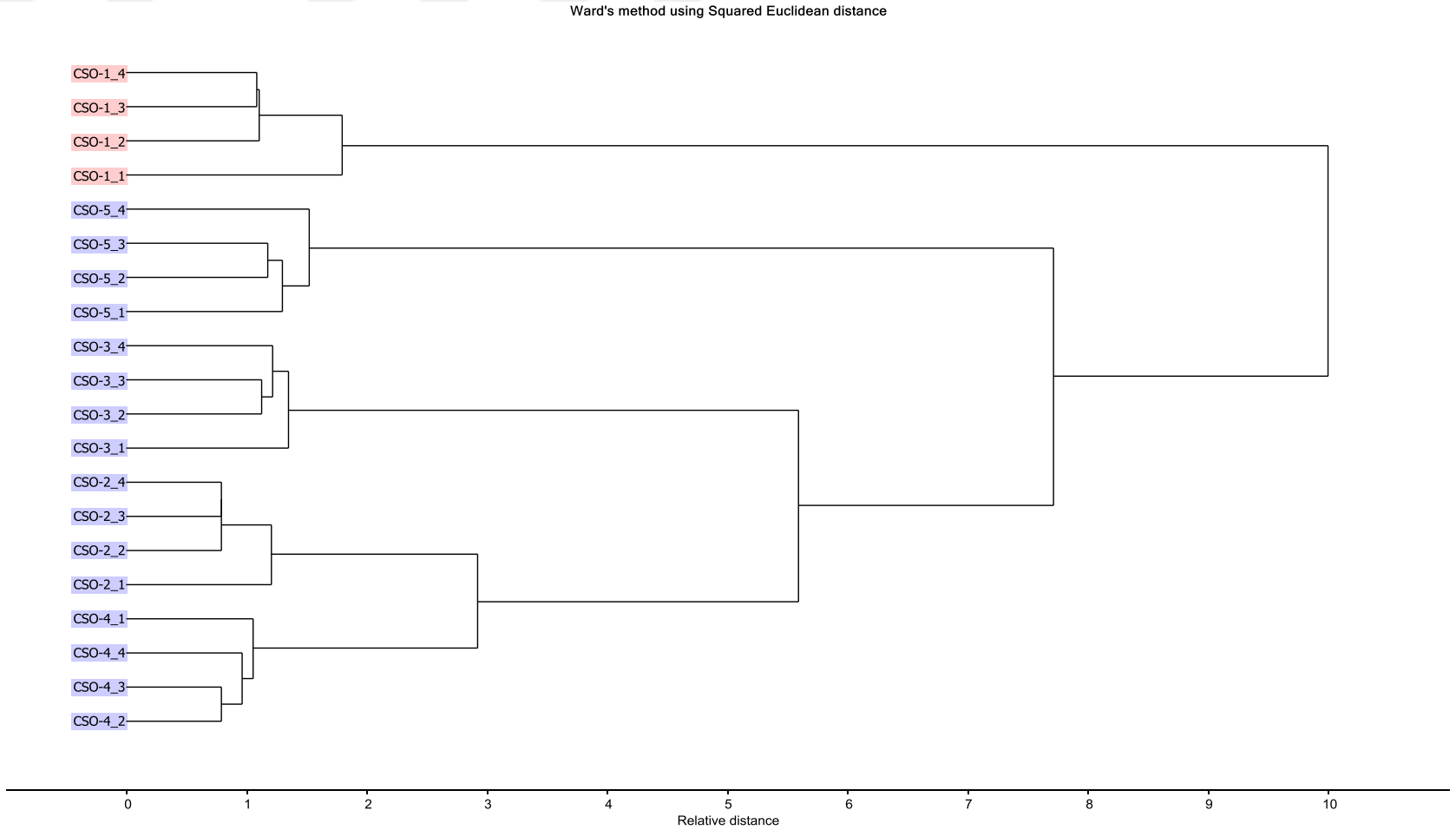
Şekil 4. 43: Ticari fındık yağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri.



Şekil 4. 44: Ticari ayçiçek yağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri.



Şekil 4. 45: Ticari soya yağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve $\Delta\lambda$=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri.



Şekil 4. 46: Ticari pamuk yağı numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan HCA analizine ait dendogram grafikleri.

4.2.5 Doğrusal diskriminant analizlerine (linear discriminant analysis, LDA) ait sonuçlar

Tez çalışmasında Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunelerinde kalitatif olarak tağşiş durumunu değerlendirmek ve SyF yöntemi ile diğer bitkisel yağ numunelerinden farklandırılma kabiliyetlerinin incelenmesi için LDA modellemeleri oluşturulmuştur (**Şekil 4.47–4.48**). Lineer ve quadratik yöntem ile oluşturulan modellemelerde 2019 ve 2020 Ekim hasatlarına ait farklı yerel üreticilerden temin edilen sızma zeytinyağı numuneleri ve ticari olarak temin edilen farklı markalara ait bitkisel yağ numunelerinin yüksek doğrulukla sınıflandırılıp sınıflandırılamayacağı incelenmiştir. Numunelere ait $\Delta\lambda$=10 nm dalga boyu aralığı kullanılarak 200–800 nm floresans spektrum bölgesinden elde edilen senkron floresans spektral verileri, ANOVA metodu ile değerlendirilerek farklandırma sürecinde dikkate alınabilecek en etkili değişkenler yani dalga boyu değerleri belirlenmiştir. Lineer model ile oluşturulan LDA modellemesinde analiz edilen numunelerin %92.24 doğrulukla sınıflandırılabildiği belirlenmiştir. Quadratik model ile oluşturulan LDA grafiklerinde ise; analiz edilen numunelerin %98.28 doğrulukla sınıflandırılabildiği belirlenmiştir. 2019 ve 2020 Ekim hasatlarına ait farklı üreticilerden temin edilen sızma zeytinyağı numuneleri birbirine oldukça yakın bir bölgede ancak yıllara göre farklanarak yerleşim göstermiştir. Aynı numuneler, ticari olarak temin edilen diğer bitkisel yağ türlerinden (*ayçiçeği, soya, pirina, rafine zeytinyağı, pamuk ve fındık yağları*) ise oldukça farklı bir bölgede yerleşim göstermiştir. Ticari temin edilen pirina yağı numuneleri, 2019 ve 2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numunelerine en yakın yerleşim gösteren yağ türüdür. Ayçiçeği, soya ve fındık yağları ise, belirtilen numunelerden en uzak yerleşim gösteren numune türleridir. Lineer model ile oluşturulan LDA konfüzyon matriks veri tablosu ve sınıflandırma tablosu incelendiğinde ise; numunelerin büyük kısmının (%92.24) doğru grupta sınıflandırılabildiği tespit edilmiştir. Konfüzyon veri tablolarından görüleceği üzere; farklı üreticilerden temin edilen sızma zeytinyağı numuneleri oluşturulan modelleme ile büyük oranda sızma zeytinyağı tahmini olarak tespit edilmiştir. Ayçiçeği, soya ve fındık yağlarında ise bazı numunelerin tahmin modeli ile uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Bu yağ türlerinin tağşiş edilme olasılıklarının yüksek olduğu kanaatine varılmıştır. Pirina, rafine zeytinyağı ve pamuk yağı numuneleri tümüyle doğru

tahmin edilebilmiştir. Şüpheli örnekler olarak modelde incelenen ticari sızma zeytinyağlarının tümünün, yerel üreticilerden elde edilen numunelere yakın yerleşim gösterdikleri ve sızma zeytinyağı tahmin sınıfında yer aldıkları tespit edilmiştir. Sonuç olarak, farklı ticari markalarda temin edilen ve tez kapsamında incelenen 5 farklı sızma zeytinyağı numunesinin oldukça güvenilir, sızma zeytinyağı kalite sınıfında ve herhangi bir tağşiş durumu içermedikleri kanaatine varılmıştır.

Lineer LDA konfüzyon matriks tablosu

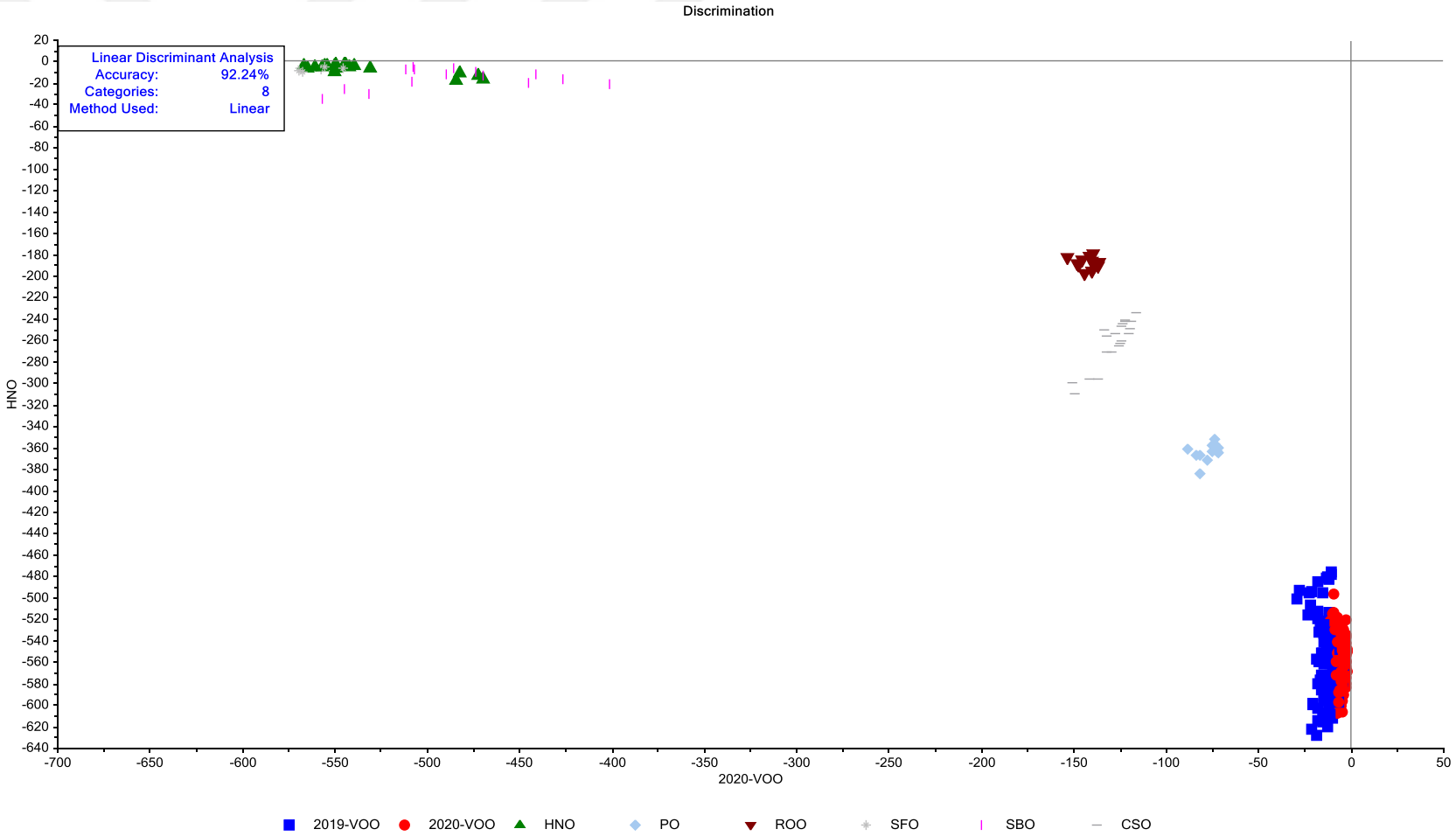
Confusion matrix	Actual	2019-VOO	PO	ROO	2020-VOO	HNO	SFO	SBO	CSO
Predicted		1	2	3	4	5	6	7	8
2019-VOO	1	116	0	0	8	0	0	0	0
PO	2	0	12	0	0	0	0	0	0
ROO	3	0	0	12	0	0	0	0	0
2020-VOO	4	4	0	0	112	0	0	0	0
HNO	5	0	0	0	0	18	4	1	0
SFO	6	0	0	0	0	5	16	4	0
SBO	7	0	0	0	0	1	0	15	0
CSO	8	0	0	0	0	0	0	0	20

Quadratik LDA konfüzyon matriks tablosu

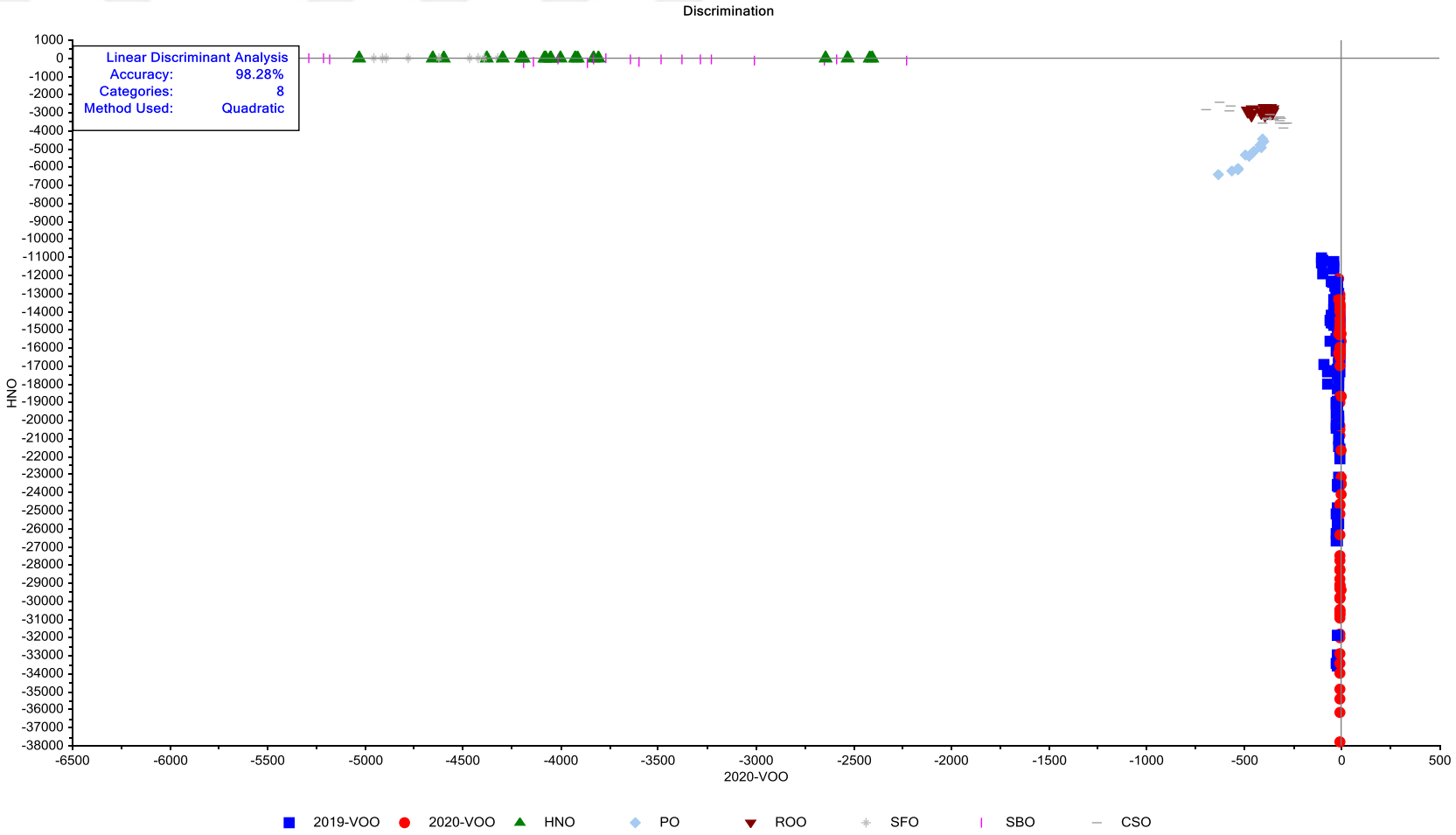
Confusion matrix	Actual	2019-VOO	PO	ROO	2020-VOO	HNO	SFO	SBO	CSO
Predicted		1	2	3	4	5	6	7	8
2019-VOO	1	117	0	0	3	0	0	0	0
PO	2	0	12	0	0	0	0	0	0
ROO	3	0	0	12	0	0	0	0	0
2020-VOO	4	3	0	0	117	0	0	0	0
HNO	5	0	0	0	0	24	0	0	0
SFO	6	0	0	0	0	0	20	0	0
SBO	7	0	0	0	0	0	0	20	0
CSO	8	0	0	0	0	0	0	0	20

Şüpheli örneklere ait lineer LDA sınıflandırma tablosu

Classified_10		2019-VOO	PO	ROO	2020-VOO	HNO	SFO	SBO	CSO	Class
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
VOO-1_1	1	-15.8888	-99.2860	-155.7194	-16.0289	-556.8710	-593.7990	-508.1974	-136.1547	2019-VOO
VOO-2_1	2	-27.0201	-73.7884	-100.9103	-27.3458	-453.1124	-484.8618	-407.2424	-86.0074	2019-VOO
VOO-3_1	3	-13.7847	-98.5897	-152.0289	-17.6166	-553.6832	-589.5584	-506.2117	-136.4883	2019-VOO
VOO-4_1	4	-13.6395	-110.9092	-197.8197	-10.7827	-639.9856	-683.9057	-594.0891	-182.7426	2020-VOO
VOO-5_1	5	-17.4550	-82.5378	-124.3154	-17.6879	-500.9923	-535.3310	-453.7205	-107.0816	2019-VOO
VOO-1_2	6	-24.9342	-106.3166	-162.7291	-20.9720	-559.1636	-593.6741	-510.4100	-136.2575	2020-VOO
VOO-2_2	7	-34.5623	-80.5952	-108.4411	-33.9556	-463.5874	-496.2990	-414.0982	-87.7842	2020-VOO
VOO-3_2	8	-10.3962	-94.6839	-152.7195	-16.7950	-565.6174	-604.7118	-518.5331	-138.2840	2019-VOO
VOO-4_2	9	-12.3858	-110.2329	-196.4586	-11.1124	-641.2426	-684.6413	-594.0394	-181.5555	2020-VOO
VOO-5_2	10	-25.4611	-89.1687	-131.2979	-23.1766	-507.0883	-540.6993	-457.9669	-107.7337	2020-VOO
VOO-1_3	11	-22.2503	-114.4078	-168.2454	-25.2702	-572.3585	-608.4081	-524.4050	-151.2408	2019-VOO
VOO-2_3	12	-24.0188	-72.4917	-99.8882	-23.7314	-450.7796	-482.6427	-402.6150	-85.9139	2020-VOO
VOO-3_3	13	-11.1156	-92.0522	-154.3176	-17.6031	-571.0632	-610.4416	-522.2432	-139.5484	2019-VOO
VOO-4_3	14	-15.4923	-110.8553	-197.2793	-11.2657	-637.8456	-680.9884	-589.5623	-178.9628	2020-VOO
VOO-5_3	15	-19.2010	-89.5161	-130.1332	-20.5672	-507.6354	-541.5918	-459.5764	-114.6438	2019-VOO
VOO-1_4	16	-21.1129	-106.6358	-161.5536	-18.8446	-561.3453	-597.8521	-513.1335	-138.4731	2020-VOO
VOO-2_4	17	-26.7281	-73.4155	-102.1466	-24.9776	-455.1188	-488.8776	-405.8879	-85.3815	2020-VOO
VOO-3_4	18	-11.4297	-99.9146	-155.4653	-16.5220	-567.2271	-605.1464	-518.7245	-140.6809	2019-VOO
VOO-4_4	19	-21.1524	-115.4346	-202.0804	-16.4397	-638.1722	-679.3530	-591.4450	-184.9135	2020-VOO
VOO-5_4	20	-20.8267	-86.9319	-128.7564	-18.8174	-505.1383	-540.2711	-456.4170	-108.8336	2020-VOO



Şekil 4. 47: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan LDA analizine ait lineer model ayrım grafiği.



Şekil 4. 48: 2019–2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı ve diğer bitkisel yağ numunelerinin sınıflndırılmasına dair 200–800 nm spektral bölge ve Δλ=10 nm dalga boyu verileri kullanılarak yapılan LDA analizine ait lineer model ayrım grafiği.

4.3 Karışım Yağ Numunelerinin Kemometrik Kalibrasyon Analizlerine Ait Sonuçlar

Sunulan tez çalışmasında kantitatif olarak tağşiş durumunu değerlendirmek üzere hazırlanan Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı–pirina yağı ve sızma zeytinyağı–rafine zeytinyağı karışımlarına ait numunelerin floresans spektrum verileri, PLSR kemometrik veri analiz yöntemi ile değerlendirilmiştir (**Çizelge 4.1**). PLSR yönteminin tahminini ve güvenilirliğini hesaplamak yani valide etmek için "cross validasyon" yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada analiz verisi ile konsantrasyon değerleri arasında iyi bir korelasyon sağlamak için veri ön işleme yapılmıştır. Numunelerden seçilen 4 farklı üreticiye ait sızma zeytinyağı ve model olarak seçilen 3 farklı firmaya ait pirina yağı ve 3 farklı firmaya ait rafine zeytinyağı numuneleri kullanılarak yağ karışımları hazırlanmıştır. Sızma zeytinyağına ilave edilen pirina yada rafine zeytinyağı oranının, 0%–1%–2%–5%–10%–15%–20%–30%–40% ve 50% (v/v) şeklinde olacağı toplam 216 adet yağ karışım numunesi hazırlanmıştır. Bu karışımlardan rastgele seçilen 162 adet yağ karışım numunesi ve karışım hazırlamada kullanılan 4 farklı üreticiye ait sızma zeytinyağı numunesi "kalibrasyon seti numunesi" (*toplam karışımın dörtte üçü*); kalan 54 adet yağ karışım numunesi ise (*toplam karışımın dörtte biri*) "kalibrasyon modelini doğrulama seti/ validasyon seti numunesi" olarak tanımlanmıştır.

4.3.1 Sızma zeytinyağı–pirina yağı karışım numunelerinin kemometrik kalibrasyon (kısmi en küçük kareler–regresyon analizi (partial least squares–regression analysis, PLS–R) analizlerine ait sonuçlar

Karışımların hazırlanmasında kullanılan 4 farklı üreticiye ait sızma zeytinyağı numuneleri ve 3 farklı firmaya ait pirina yağları için 200–800 nm dalga boyunda ve $\Delta\lambda$= 10 nm dalga boyu aralığı değerindeki FL verileri ile elde edilen PLSR kalibrasyon grafikleri **Şekil 4.49–4.52**'de yer almaktadır. Her bir kalibrasyon modeli için optimum rank değerleri tespit edilmiştir. Bu optimum rankı belirlemenin kriteri; test set veya cross validasyon analizinin sonucundan elde edilen RMSEC, RMSECV, r ve R^2 değerlerinin tespit edilmesidir (**Çizelge 4.1**). Verilerin işlenmesi ile oluşturulan PLSR modellerinde, elde edilen RMSEC, RMSECV, r ve R^2 gibi tahmin değerleri ile; sızma zeytinyağı tağşişinde kullanılan prina yağ oranı için uygulanan yöntemlerin tahmin gücü bakımından benzerlik gösterip göstermediği, modellerin

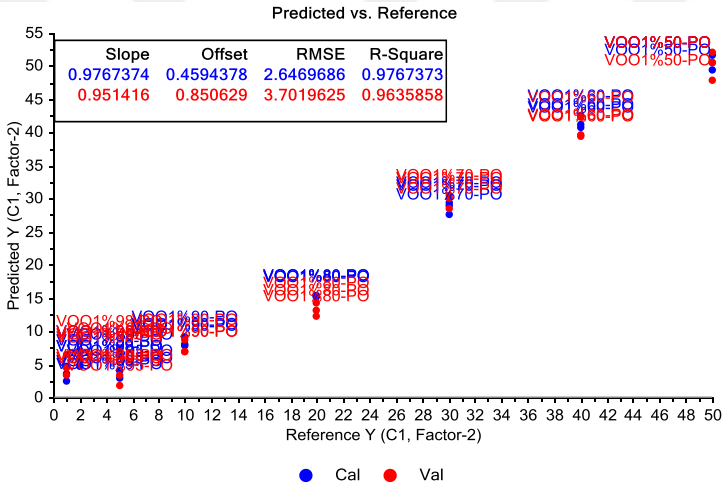
güvenilirliği, modeller arasındaki farkın ne olduğu ya da daha doğru sonuç verip vermediği, spektrumlara dayalı bu modellerin tahmin gücünün model doğrulama sonucunda kullanıma uygun olup olmadığı, kullanılacak istatistik yöntemin veya ölçüm alınan numune yapısının tahmin gücüne önemli bir etkisinin olup olmadığı gibi değerlendirmeler yapılabilmiştir. **Çizelge 4.1**'de elde edilen PLSR verilerinden görüleceği üzere; sızma zeytinyağına katıştırılan pirina yağı miktarının, floresans spektrum spektroskopi tekniği ile tayin edilebilme değeri % 0.64 değerine kadar mümkün olabildiği tespit edilmiştir (VOO–1 ve PO–3 ile hazırlanan karışım seti). Hazırlanan yağ karışımlarının tümü için, kalibrasyon R^2 değerleri oldukça yüksek tespit edilmiştir (0.9380–0.9986).

Çizelge 4. 1: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numuneleri ve pirina yağı / rafine zeytinyağı numuneleri oluşturulan karışımların tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon ve validasyon sonuçları.

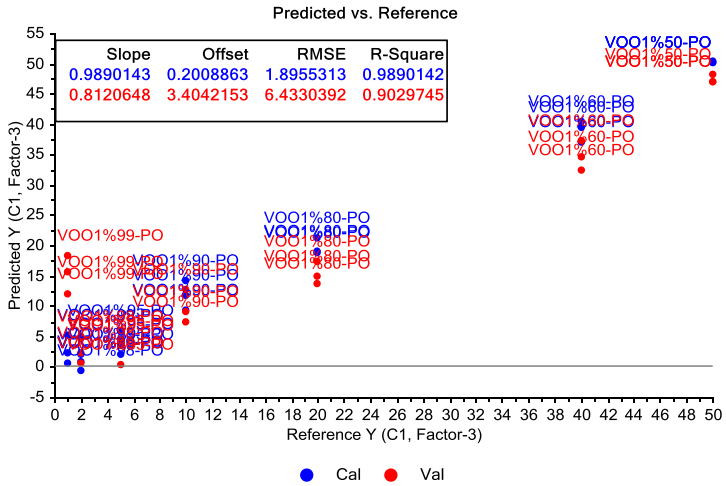
PLS–R analizlerine ait kalibrasyon ve validasyon sonuçları_ tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri

Yağ karışımları		Numune sayısı	Kalibrasyon seti				Validasyon seti			
			Eğim	*Kayma değeri*	*RMSEC*	R^2	*Eğim*	*Kayma değeri*	*RMSECV*	R^2
	VOO–1	9	0.9767	0.4594	2.6469	0.9767	0.9514	0.8506	3.7019	0.9635
PO–1	***VOO–2***	9	0.9621	0.7478	3.3770	0.9621	0.9575	0.9023	3.6726	0.9550
(%0–%50)	***VOO–3***	9	0.9867	0.2970	1.9491	0.9867	0.9554	0.9718	3.5277	0.9677
	VOO–4	9	0.9922	0.1495	1.2706	0.9922	0.9429	1.2448	3.2302	0.9566
	VOO–1	9	0.9890	0.2008	1.8955	0.9890	0.8120	3.4042	6.4330	0.9029
PO–2	***VOO–2***	9	0.9867	0.3422	1.8324	0.9867	0.9340	1.4523	4.6075	0.9252
(%0–%50)	***VOO–3***	9	0.9960	0.0961	1.1108	0.9960	0.9106	2.3799	3.5625	0.9637
	VOO–4	9	0.9968	0.0704	0.9619	0.9968	0.8217	3.9902	4.5837	0.9375
	VOO–1	9	0.9986	0.0344	0.6429	0.9986	0.9809	0.6237	2.6476	0.9796
PO–3	***VOO–2***	9	0.9741	0.7764	2.2751	0.9741	0.9628	1.2085	2.5888	0.9708
(%0–%50)	***VOO–3***	9	0.9380	1.3904	4.2166	0.9380	0.8706	3.2633	5.5040	0.9110
	VOO–4	9	0.9751	0.4911	2.7368	0.9751	0.8973	1.9556	5.0976	0.9252
	VOO–1	9	0.9946	0.1053	1.2675	0.9946	0.9855	0.3207	2.2628	0.9856
ROO–1	***VOO–2***	9	0.9973	0.0527	0.8966	0.9973	0.9933	0.1435	1.2181	0.9954
(%0–%50)	***VOO–3***	9	0.9971	0.0567	0.9299	0.9971	0.9931	0.1412	1.2802	0.9947
	VOO–4	9	0.9866	0.2645	2.0087	0.9866	0.9827	0.3396	2.1775	0.9829
	VOO–1	9	0.9918	0.1619	1.5715	0.9917	0.9795	0.3940	2.2881	0.9849
ROO–2	***VOO–2***	9	0.9823	0.3477	2.3028	0.9823	0.9811	0.4264	2.5125	0.9838
(%0–%50)	***VOO–3***	9	0.9965	0.0685	1.0225	0.9965	0.9918	0.2549	1.7467	0.9906
	VOO–4	9	0.9865	0.2648	2.0096	0.9865	0.9815	0.4253	2.3030	0.9822
	VOO–1	9	0.9933	0.1242	1.3626	0.9999	0.9832	0.4432	2.3746	0.9837
ROO–3	***VOO–2***	9	0.9898	0.1911	1.6897	0.9823	0.9818	0.3443	1.8820	0.9882
(%0–%50)	***VOO–3***	9	0.9908	0.1710	1.5982	0.9908	0.9800	0.4066	2.2229	0.9831
	VOO–4	9	0.9892	0.2120	1.7983	0.9892	0.9873	0.3037	1.9939	0.9852

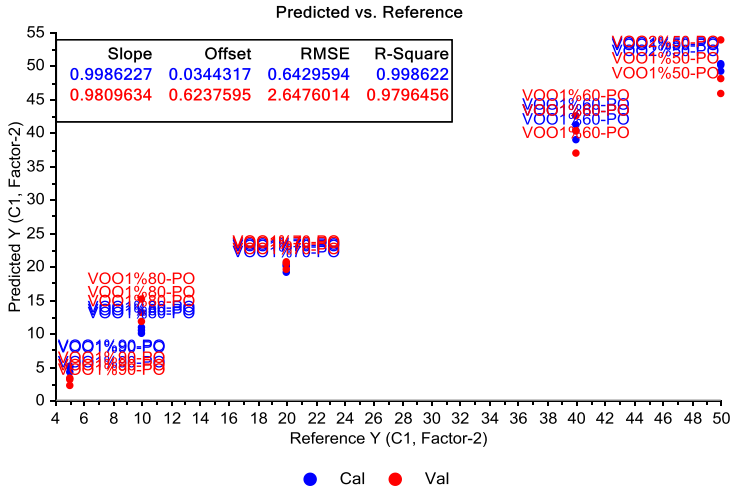
† VOO; Sızma zeytinyağı, PO; pirina yağı, ROO; rafine zeytinyağı; †† RMSECV; root mean square error of cross validation, RMSEC; root mean square error of calibration



(a) PLS–R grafiği_VOO–1 ve PO–1 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

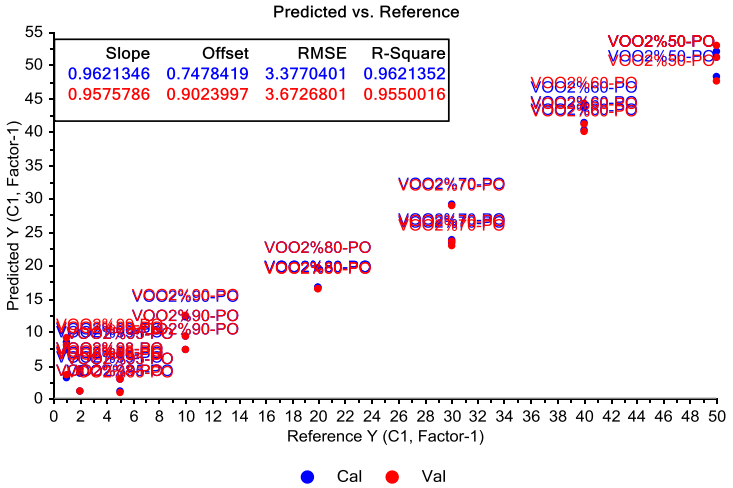


(b) PLS–R grafiği_VOO–1 ve PO–2 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

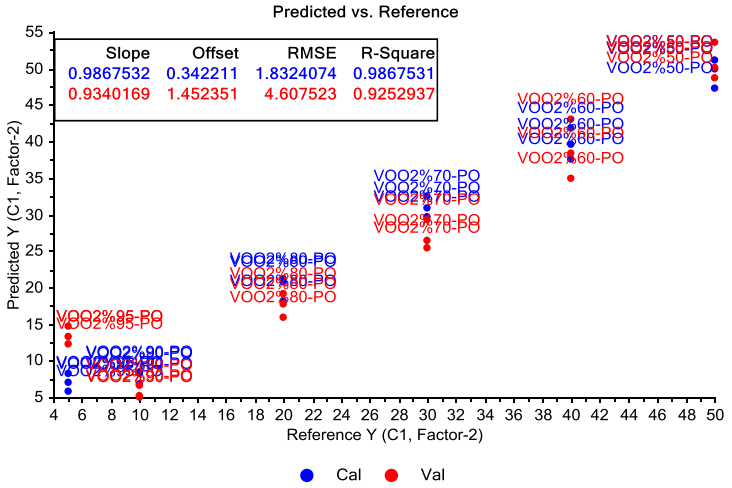


(c) PLS–R grafiği_VOO–1 ve PO–3 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

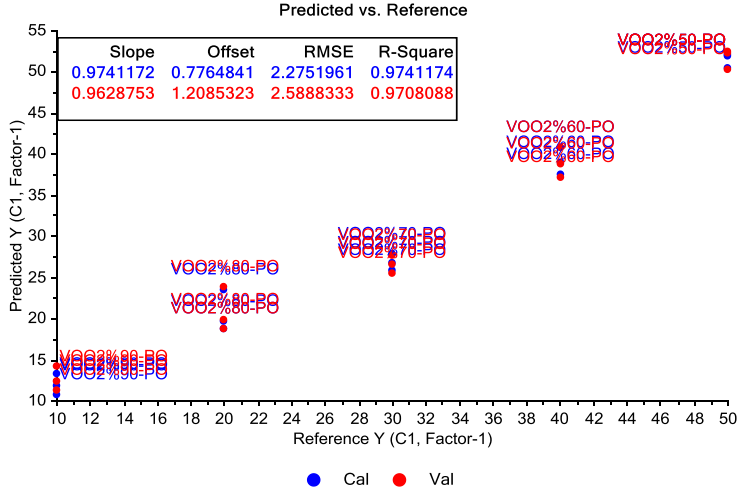
Şekil 4. 49: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–1) katıştırılan pirina yağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri.



(a) PLS–R grafiği_VOO–2 ve PO–1 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

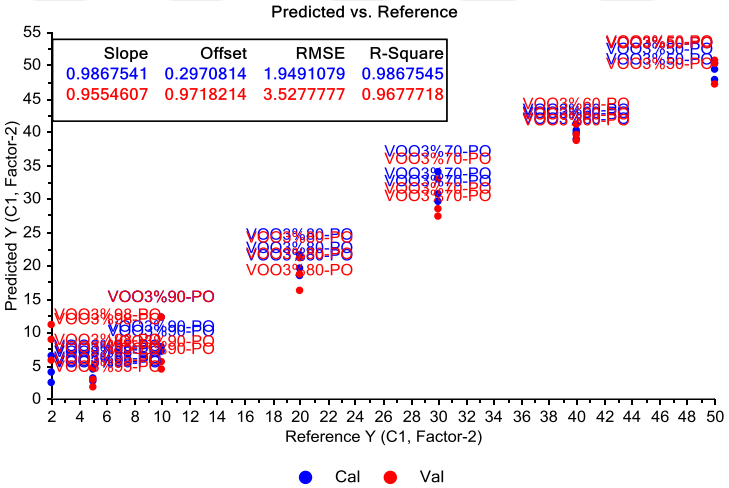


(b) PLS–R grafiği_VOO–2 ve PO–2 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

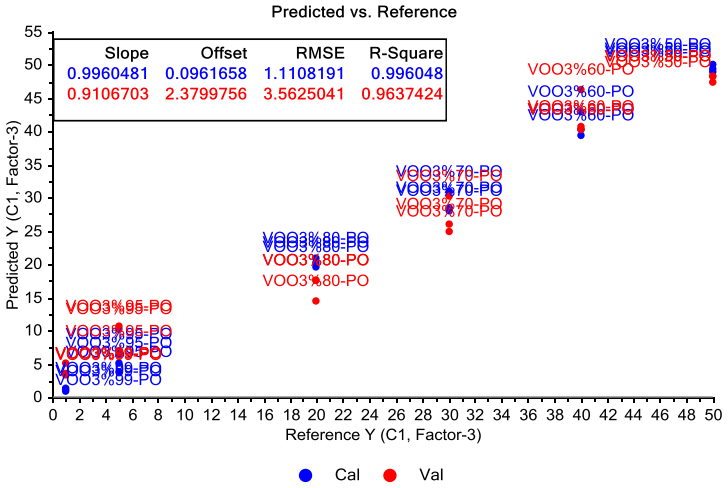


(c) PLS–R grafiği_VOO–2 ve PO–3 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

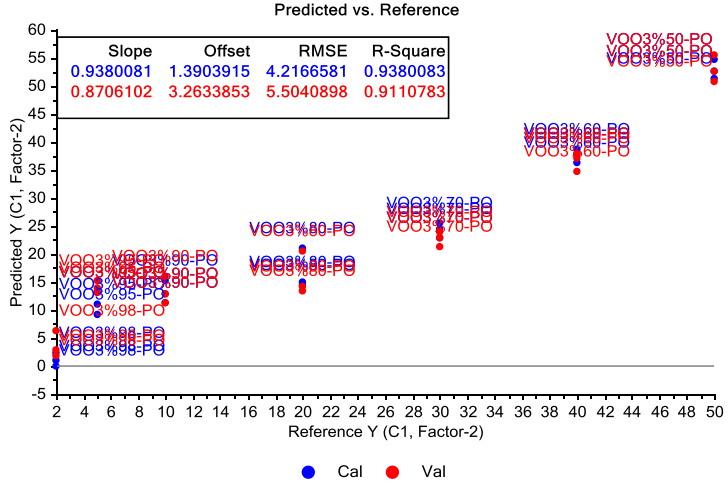
Şekil 4. 50: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–2) katıştırılan pirina yağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri.



(a) PLS–R grafiği_VOO–3 ve PO–1 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

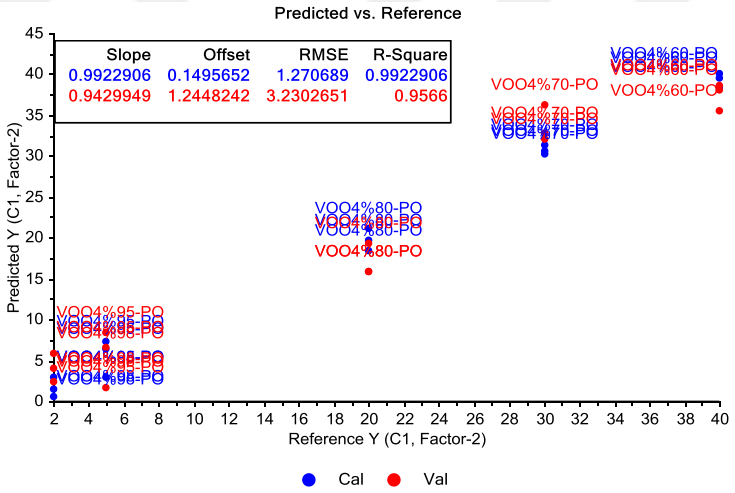


(b) PLS–R grafiği_VOO–3 ve PO–2 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

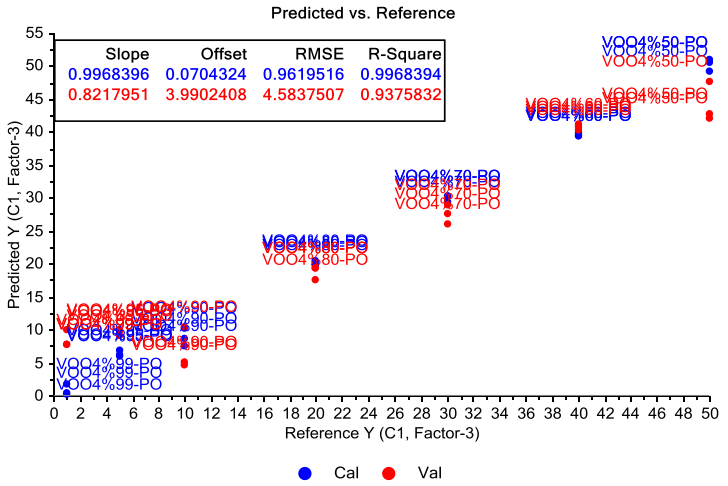


(c) PLS–R grafiği_VOO–3 ve PO–3 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

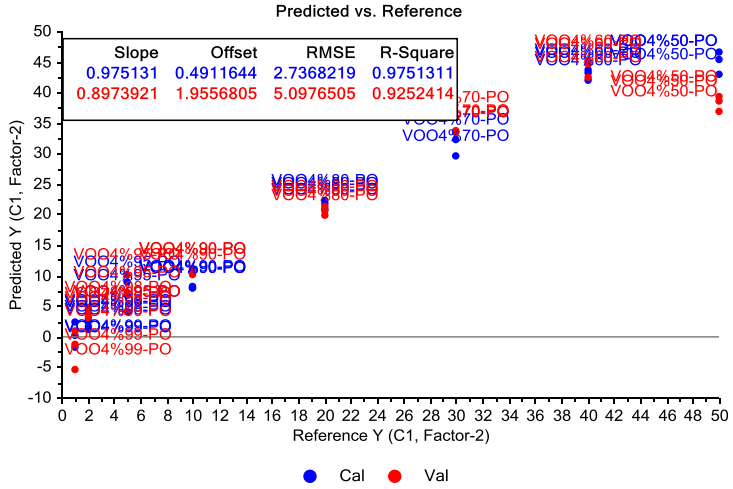
Şekil 4. 51: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–3) katıştırılan pirina yağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri.



(a) PLS–R grafiği_VOO–4 ve PO–1 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm



(b) PLS–R grafiği_VOO–4 ve PO–2 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

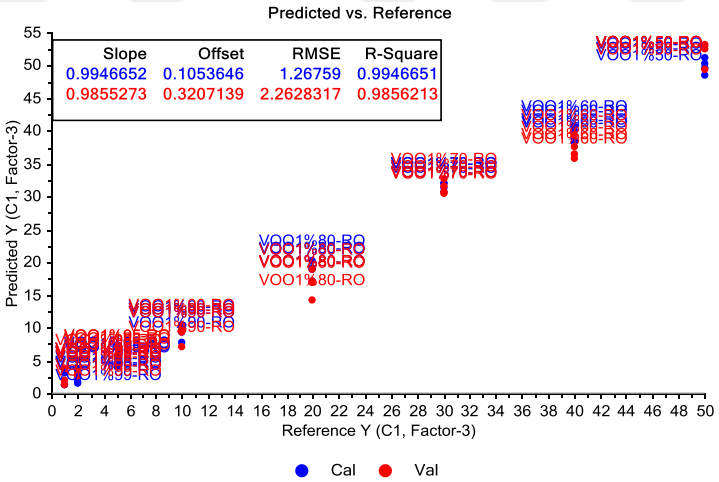


(c) PLS–R grafiği_VOO–4 ve PO–3 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

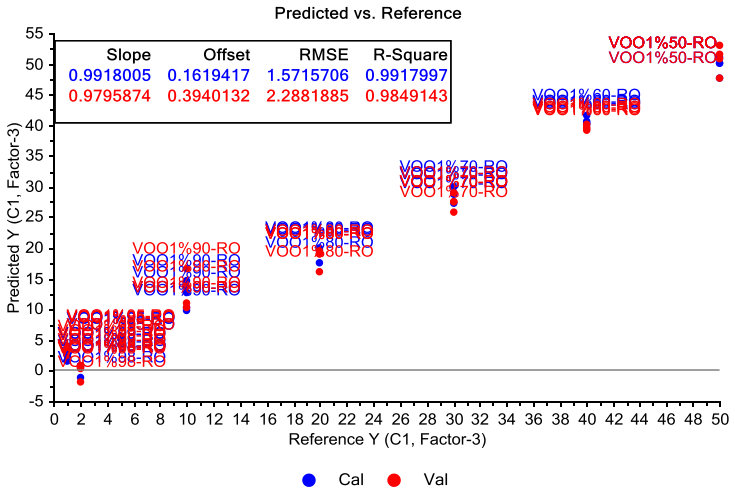
Şekil 4. 52: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–4) katıştırılan pirina yağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri.

4.3.2 Sızma zeytinyağı–rafine zeytinyağı karışım numunelerinin kemometrik kalibrasyon (kısmi en küçük kareler–regresyon analizi (partial least squares–regression analysis, PLS–R) analizlerine ait sonuçlar

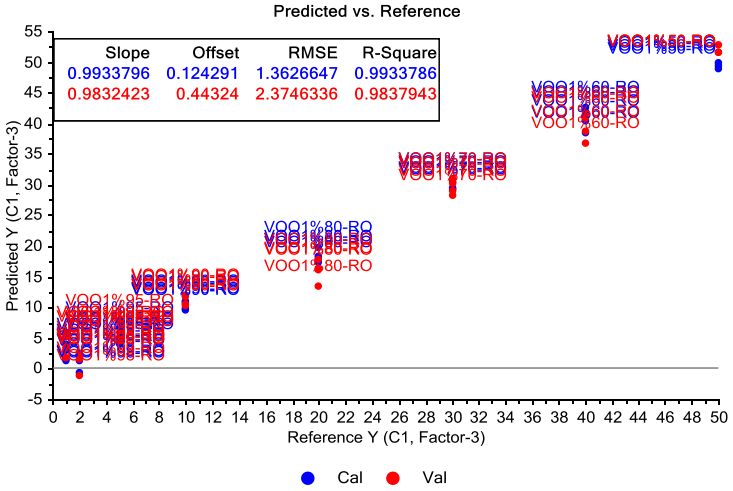
Karışımların hazırlanmasında kullanılan 4 farklı üreticiye ait sızma zeytinyağı numuneleri ve 3 farklı firmaya ait rafine zeytinyağları için 200–800 nm dalga boyunda ve $\Delta\lambda$=10 nm dalga boyu aralığı değerindeki FL verileri ile elde edilen PLSR kalibrasyon grafikleri **Şekil 4.53–4.56**'da yer almaktadır. Her bir kalibrasyon modeli için optimum rank değerleri tespit edilmiştir. Bu optimum rankı belirlemenin kriteri; test set veya cross validasyon analizinin sonucundan elde edilen RMSEC, RMSECV, r ve R^2 değerlerinin tespit edilmesidir (**Çizelge 4.1**). Verilerin işlenmesi ile oluşturulan PLSR modellerinde, elde edilen RMSEC, RMSECV, r ve R^2 gibi tahmin değerleri ile; sızm zeytinyağı tağşişinde kullanılan rafine zeytinyağı oranı için uygulanan yöntemlerin tahmin gücü bakımından benzerlik gösterip göstermediği, modellerin güvenilirliği, modeller arasındaki farkın ne olduğu ya da daha doğru sonuç verip vermediği, spektrumlara dayalı bu modellerin tahmin gücünün model doğrulama sonucunda kullanıma uygun olup olmadığı, kullanılacak istatistik yöntemin veya ölçüm alınan numune yapısının tahmin gücüne önemli bir etkisinin olup olmadığı gibi değerlendirmeler yapılabilmiştir. **Çizelge 4.1**'de elde edilen PLSR verilerinden görüleceği üzere; sızma zeytinyağına katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının, floresans spektrum spektroskopi tekniği ile tayin edilebilme değeri % 0.89 değerine kadar mümkün olabildiği tespit edilmiştir (VOO–2 ve ROO–1 ile hazırlanan karışım seti). Hazırlanan yağ karışımlarının tümü için, kalibrasyon R^2 değerleri oldukça yüksek tespit edilmiştir (0.9823–0.9999).



(a) PLS–R grafiği_VOO–1 ve ROO–1 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

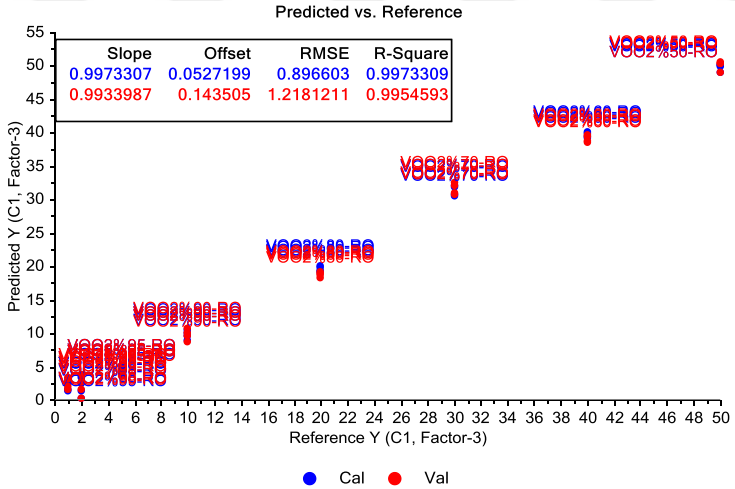


(b) PLS–R grafiği_VOO–1 ve ROO–2 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

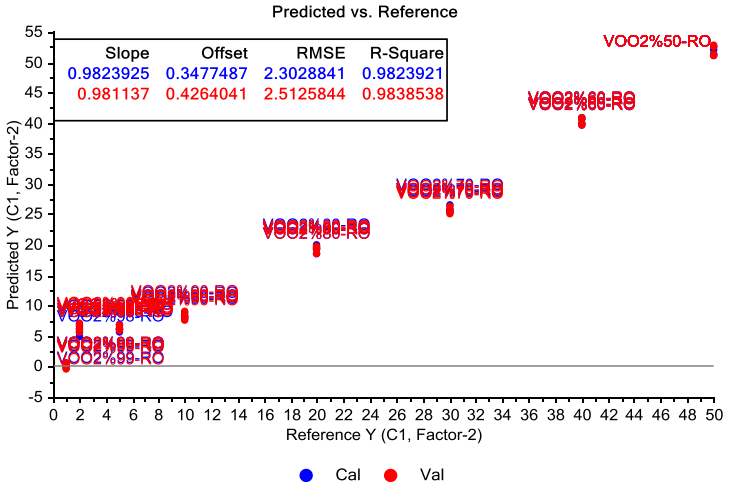


(c) PLS–R grafiği_VOO–1 ve ROO–3 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

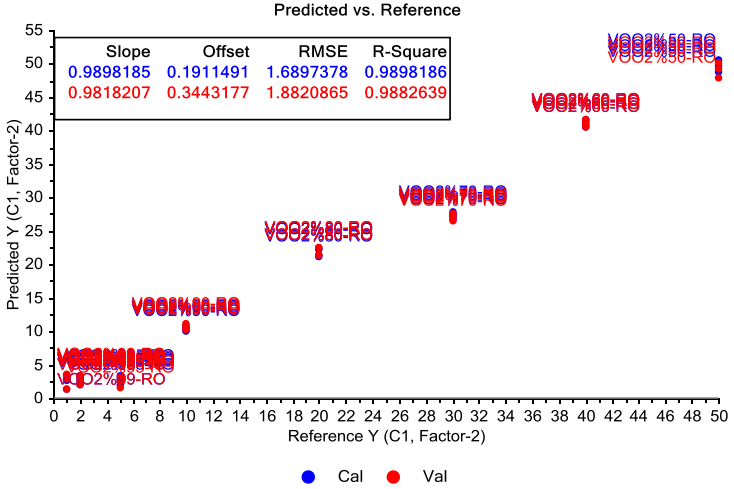
Şekil 4. 53: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–1) katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri.



(a) PLS–R grafiği_VOO–2 ve ROO–1 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

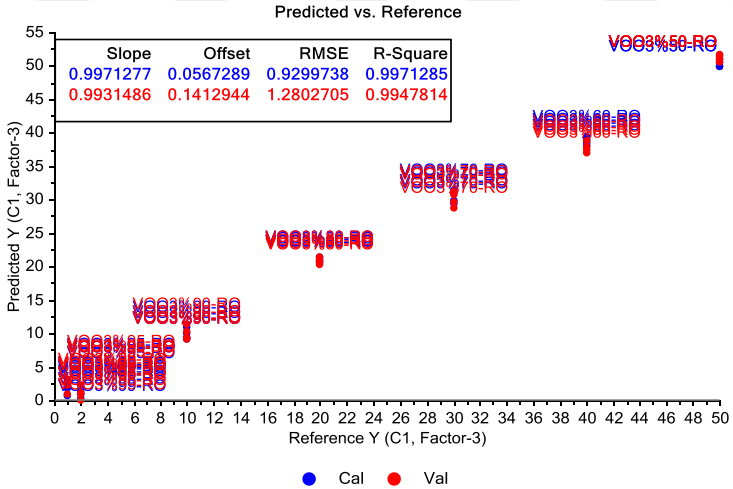


(b) PLS–R grafiği_VOO–2 ve ROO–2 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

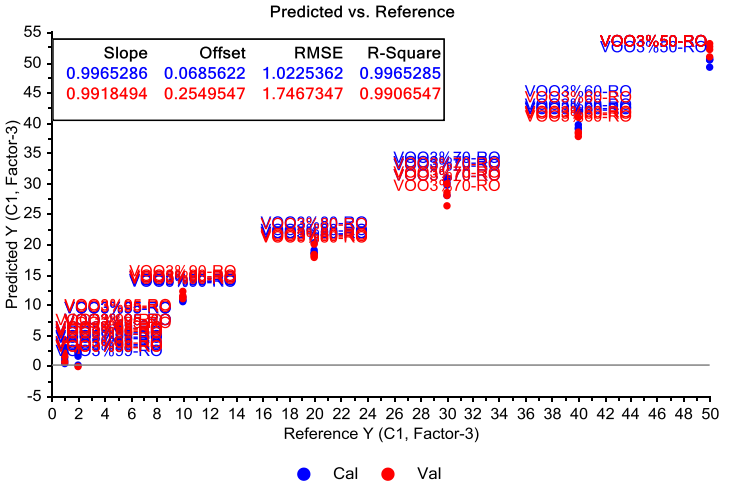


(c) PLS–R grafiği_VOO–2 ve ROO–3 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

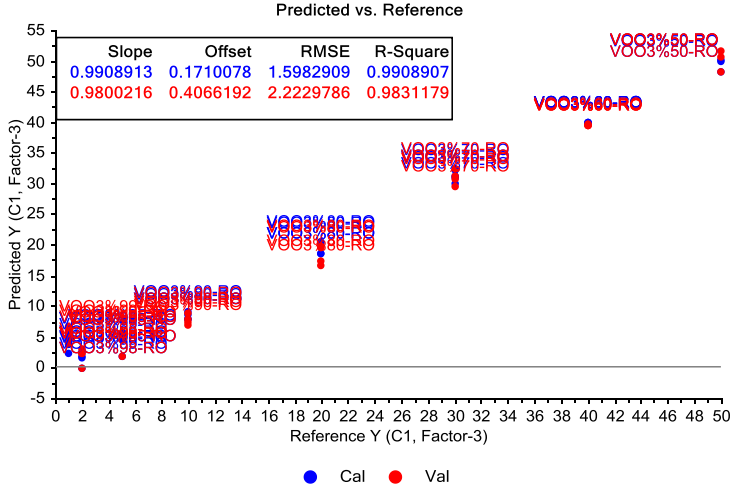
Şekil 4. 54: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–2) katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri.



(a) PLS–R grafiği_VOO–3 ve ROO–1 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

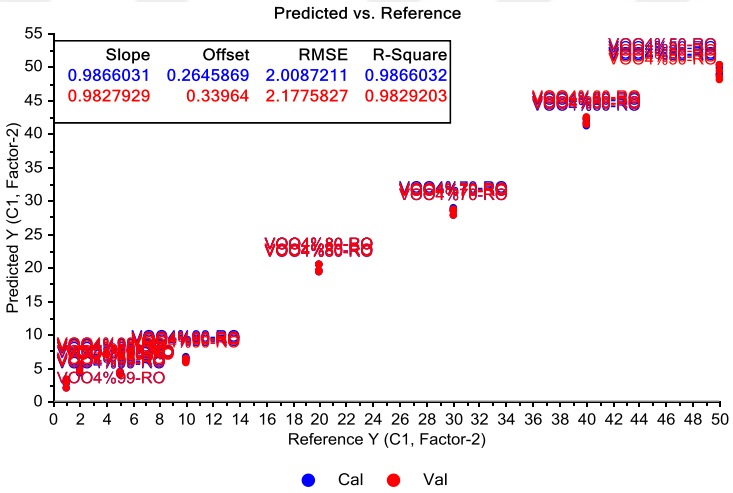


(b) PLS–R grafiği_VOO–3 ve ROO–2 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

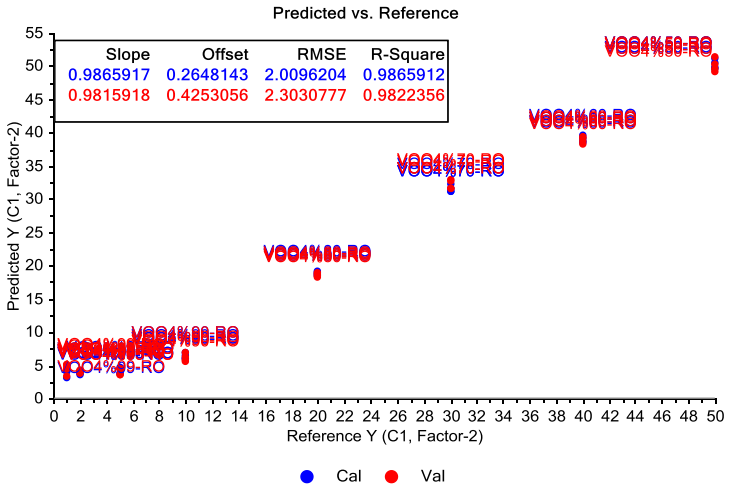


(c) PLS–R grafiği_VOO–3 ve ROO–3 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

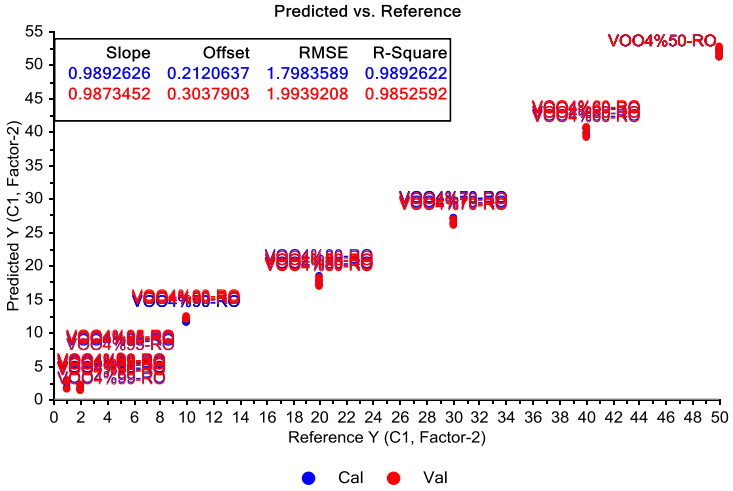
Şekil 4. 55: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–3) katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri.



(a) PLS–R grafiği_VOO–4 ve ROO–1 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm



(b) PLS–R grafiği_VOO–4 ve ROO–2 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm



(c) PLS–R grafiği_VOO–4 ve ROO–3 karışımlarına ait kalibrasyon grafiği_ SyF_200–800 nm_Δλ=10 nm

Şekil 4. 56: Mut (Mersin) yöresine ait sızma zeytinyağı numunesine (VOO–4) katıştırılan rafine zeytinyağı miktarının kantitatif olarak tespiti için tüm spektral bölge (200–800 nm) Δλ=10 nm dalga boyu aralığı verileri kullanılarak yapılan PLS–R analizlerine ait kalibrasyon grafikleri.

5. SONUÇ

Sunulan tez çalışması ile; Mut (Mersin) ilçe sınırları içinde yaygın "ayvalık" ve "gemlik" türü zeytin ağaçlarından hasat edilen zeytinlerden, soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağlarının sınıflandırılması ve bu yağlarda muhtemel tağşişin tür ve miktarını belirlemeye yönelik kemometrik veri analiz yaklaşımına dayalı floresans spektroskopi yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca yöreye ait zeytinyağı numunelerinde muhtemel sahteciliğin/tağşişin tür ve miktarını belirlemeye yönelik hazırlanan "soğuk sıkım zeytinyağı–prina yağı" ve "soğuk sıkım zeytinyağı–rafine yağ" karışımları ile detaylı olarak kantitatif kemometrik analiz modellemeleri geliştirilmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalara dair sonuçları genel hatları ile özetlemek gerekirse;

- ✓ SyF tekniği ile sızma zeytinyağı tağşişinde kullanımı muhtemel yağ türünü belirleme amacıyla 60 farklı üreticiden 2019 ve 2020 Ekim hasatına ait 60 adet saf sızma zeytinyağı numunesi ve 26 farklı firmaya ait ticari yağ numunesi (*soya yağı, pamuk yağı, ayçiçeği yağı, fındık yağı ve zeytinyağı*) temin edilmiştir. Tağşişte kullanımı muhtemel yağın miktarını belirleme amacıyla 2019 ve 2020 Ekim hasatlarına ait sızma zeytinyağı numuneleri ile 216 adet "soğuk sıkım zeytinyağı–prina yağı" ve "soğuk sıkım zeytinyağı–rafine yağ" karışım yağ numunesi hazırlanmıştır. Kemometrik veri analizlerinde kullanılmak üzere her bir yağ numunesi için en az 4 tekrarlı gerçekleştirilen deneylerden, toplamda 1208 adet floresans spektrumu elde edilmiştir.
- ✓ Saf yağ numuneleri için elde edilen SyF spektral verilere; gözetimsiz/unsupervised örüntü tanıma (PCA & HCA) ve gözetimli/supervised örüntü tanıma (SIMCA & LDA) olmak üzere farklı kemometrik sınıflandırma/farklandırma analiz yöntemleri uygulanmıştır. Tüm spektral bölge (200–800 nm) ve spektrumda belirlenen 6 farklı bölgeden elde edilen veriler değerlendirilerek kalitatif ve kantitatif kemometrik analiz modellemeleri oluşturulmuştur.

- ✓ Soğuk sıkım yöntemiyle elde edilen zeytinyağları ve diğer bitkisel yağlar içerdikleri bileşenlere göre gösterdikleri floresans şiddetindeki farklılıkları, oluşturulan bu modellemelerde farklı bölgelerine yerleşimleri ile yansıtmıştır. Elde edilen sınıflandırma/farklandırma modellemeleri ile birlikte uygulanan SyF yöntemlerinin, yağ numunelerinin kalitatif olarak sınıflandırılmasında başarılı şekilde uygulanabileceği kanıtlanmıştır.
- ✓ "soğuk sıkım zeytinyağı–prina yağı" ve "soğuk sıkım zeytinyağı–rafine yağ" karışım yağ numunelerine ait SyF spektral verileri değerlendirilerek PLSR çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri geliştirilmiştir.
- ✓ SyF spektroskopi tekniğinin PLSR birlikte kullanımı ile; soğuk sıkım zeytinyağının prina yağı veya rafine zeytinyağı ile tağşişinin kantitatif olarak da başarılı bir şekilde belirlenebileceği kanıtlanmıştır. %1–50 oranında hazırlanan "soğuk sıkım zeytinyağı–prina yağı" ve "soğuk sıkım zeytinyağı–rafine yağ" karışım yağlarına ait PLSR kalibrasyon modelleri için sırasıyla R^2=0.9986 ve 0.9999, RMSEC değeri 0.6429 ve 1.3626 olan modeller, validasyon modelleri için ise sırasıyla R^2=0.9796 ve 0.9837, RMSECV değeri 2.6476 ve 2.3746 olan modeler en uygun modeller olarak belirlenmiştir. PLS-R modellerinde, tağşiş için kullanılan pirina ve rafine zeytinyağlarının, soğuk sıkım zeytinyağı içinde belirlenebildikleri kantitatif limit değer aralıkları sırasıyla %0.64–4.21 ve %1.36–2.30 olarak tespit edilmiş ve oldukça yüksek korelasyon katsayıdeğerleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak; tez kapsmında gerçekleştirilen çalışmalar ile, soğuk sıkım zeytinyağı tağşişinin niteliği ve niceliğini tespit için kullanılan yöntemlere alternatif, maliyet, analiz süresi açısından oldukça avantajlı ve zahmetli numune ön-işlemlerini bertaraf ederek büyük kolaylık sağlayan, kemometrik veri analizleri ile birleştirilmiş SyF spektroskopi yöntemleri önerilmiştir. Floreans özellikte pek çok biyoaktif bileşen içeriğine sahip olduğu yapılan çalışmalarda rapor edilen soğuk sıkım zeytinyağına, ucuz pirina ve rafine zeytinyağları ile yada diğer rafine bitkisel yağlar (*soya yağı, pamuk yağı, ayçiçeği yağı yada fındık yağı*) ile yapılması muhtemel tağşişin kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi kapsamlı bir şekilde araştırılmış, önerilen SyF yöntemlerinin ve geliştirilen kemometrik modellemelerin uygulamalarında oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

Abdi, H. (2010). Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression), Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2: 1 (2010) 97-106. Regression and projection on latent structure regression (PLS Regression), *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(1), 97-106.

Adiana, M.A., Mazura M.P. (2011). Study on Senna alata and its different extracts by Fourier transform infrared spectroscopy and twodimensional correlation infrared spectroscopy. *J Mol Struct*, 991, 814-91.

Anon (2012). LactoScope FTIR Advanced Infra-red high precision analyser for milk & dairy products. *NOACK Group of Companies*.

Artık, N. (2016). "Gıdalarda Taklit ve Tağşiş", Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, *Ankara Üniversitesi Gıda Güvenliği Enstitüsü*, Ankara.

Azizian H., Mossoba M.M., Fardin-Kia A.R., Delmonte P., Karunathilaka S.R., Kramer J.K.G. (2015). Novel, Rapid Identification, and Quantification of Adulterants in Extra Virgin Olive Oil Using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *Lipids*, 50, (7), 705-718.

Baccouri B., Zarrouk W., Baccouri O., Guerfel M, Nouairi I., Krichene D., Daoud D., Zarrouk M. (2008). Composition, quality and oxidative stability of virgin olive oils from some selected wild olives. *Olea europaea L. subsp. oleaster*. (59), 4-6

Baeten, V., Pıerna, J.A.F., Dardenne, P., Meurens, M., Garcıäa-Gonzaä, L.D., Aparıcıo-Ruız, R. (2005). Detection of the Presence of Hazelnut Oil in Olive Oil by FT-Raman and FT-MIR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem*., 53, 6201-6206

Bailey, A.E. (1951). Industrial Oil and Fat Products. *Second Completely Revised and Augmented Editio*n, 967 p, New York.

Ballus, C.A., Meinhart A.D., de Souza Campos F.A., da Silva LFdO, de Oliveira AF, Godoy HT. (2014). A quantitative study on the phenolic compound, tocopherol and fatty acid contents of monovarietal virgin olive oils produced in the southeast region of Brazil. *Food Research International*, 62, Supplement C, 74-83.

Başoğlu, F. (2006). Yemeklik Yağ Teknolojileri, *Nobel Yayın Dağıtım,* Ankara.

Bayrak, (2010). Ege Bölgesi Zeytinyağlarının Aroma Profilleri ve Bazı Kalite Özelliklerinin Araştırılması. *Ankara Üniversitesi Bilimsel Arastırma Projeleri 08B4343006 No'lu proje*, 95 s.

Bejaou, M.A, Sanchez-Ortiz, A., Sanchez, S., Jimenez, A., Beltran, G. (2017). The High Power Ultrasound Frequency: Effect On The Virgin Olive Oil Yield And Quality. *Journal Of Food Engineering*. 207, 10-17.

Beltrán G, Jiménez A, del Rio C, Sánchez S, Martínez L, Uceda M, Aguilera M.P. (2010). Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, (6), 633-9.

Bendini A, Cerretani L, Vecchi S, Carrasco-Pancorbo A, Lercker G. (2006). Protective Effects of Extra Virgin Olive Oil Phenolics on Oxidative Stability in the Presence or Absence of Copper Ions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, (13), 4880-7.

Bewig, K.M., Clarke, A.D., Roberts, C., Unklesbay N. (1994). Discriminant analysis of vegetable oils by near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71, (2), 195-200

Bıyıklı, K. (2009). Türk Zeytinyağlarının Saflık Derecelerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara.83s.

Borràs, E., Mestres, M., Aceña, L., Busto, O., Ferré, J., Boqué, R., Calvo, A. (2015). Identification of olive oil sensory defects by multivariate analysis of mid infrared spectra. *Food Chemistry*, 187, 197-203

Boskou, D. (2006). Analysis and Authentication. In: Olive Oil Chemistry and Technology. Eds: Angerosa F, Campestre C, Giansante L, *Second Edition. Champaign, Illinois: AOCS Press*, p. 113-72.

Boskou, G., Salta, F.N., Chrysostomou S., Mylona, A., Chiou, A., Andrikopoulos, N. K. (2006). Atioxidant Capacity And Phenolic Profile Of Table Olives From The Greek Market. *Food Chemistry*., 94, 558-564. 65.

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.

Büschel, M., Stadler, C., Lambert, C., Beck, M., Daub, J. (1999). Heterocyclic quinones as core units for redox switches: UV-vis/NIR, FTIR spectroelectrochemistry and DFT calculations on the vibrational and electronic structure of the radical anions. *J Electroanal Chem*, 484, 24-32.

Çağlar, F. (2019). Soğuk Pres Ruşeym Yağına Rafine Bitkisel Yağlarla Yapılan Tağşişin Belirlenmesi için Kromatografik ve Moleküler Spektroskopik Çok Değişkenli Kemometrik Modellerin Geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı,* Karaman.

Cañabate-Díaz, B., Segura Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., Belmonte Vega, A., Garrido-Frenich, A. Martínez, Vidal, J.L., Duran, Martos, J. (2007). Separation and determination of sterols in olive oil by HPLC-MS. *Food Chemistry*, 102(3), 593- 8

Cavalli, J-F., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., Loiseau, A-M. (2003). Comparison of Static Headspace, Headspace Solid Phase Microextraction,

Headspace Sorptive Extraction, and Direct Thermal Desorption Techniques on Chemical Composition of French Olive Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(26), 7709- 16

Çelik, M., Aksoy, M., Özkaya, D. F. (2016). Üniversite Öğrencilerinin Zeytinyağı Bilgi Düzeylerini Belirlemeye Yönelik Bir Araştırma. Zeytin Bilimi. *Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 6 (2), 69-75.

Çevik, Ş., Özkan, G., Kıralan, M. (2015). Çeşit, Olgunluk Ve Yoğurma Şartlarının Zeytinyağı Verimi, Bazı Kalite Parametreleri Ve Aroma Profili Üzerine Etkisi. *Akademik Gıda*. 13(4), 335-347.

Chen, H., Angiuli M., Ferrari, C., Tombari E., Salvetti, G., Bramanti, E. (2011). Tocopherol speciation as first screening for the assessment of extra virgin olive oil quality by reversed-phase high-performance liquid chromatography/fluorescence detector. *Food Chemistry*, 125 (4), 1423-9.

Chen, X., Ru, Y., Chen, F., Wang, X., Zhao, X., Ao, Q. (2013). FTIR spectroscopic characterization of soy proteins obtained through AOT reverse micelles. *Food Hydrocoll*, 31 (2013), 435-437.

Ciafardini, G., Zullo, A. B. (2018). Virgin Olive Oil Yeasts: A Review. *Food Microbiology*. 70, 245-253.

Dağdelen, A. (2008). Edremit (Balıkesir) Körfezi Çevresinde Yaygın Olarak Yetiştirilen Zeytin Çeşitlerinin Olgunlaşma Sürecinde Bazı Fizikokimyasal Özellikleri, Yağ Asidi Kompozisyonu, Tokoferol Ve Fenolik Bileşik Miktarlarının Belirlenmesi. *Doktora Tezi Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı*, Balıkesir.

Dankowska, A., Małecka, M. (2009). Application of synchronous fluorescence spectroscopy for determination of extra virgin olive oil adulteration. *Eur J Lipid Sci Technol*, 111:1233-1239

De Souza, L.M., de Santana, F.B., Gontijo, L.C., Mazivila, S.J., Borges Neto, W. (2015). Quantification of adulterations in extra virgin flaxseed oil using MIR and PLS. *Food Chemistry*, 182, Supplement C, 35-40

Dincer, S., (2020). Çörek Otu (Nigella Sativa L.) Yağı Tağşişinde Kullanılan Yağ Cinsi ve Miktarının Belirlenmesi İçin Kemometrik Veri Analiz Yaklaşımlarına Dayalı Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopi Yöntemlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı,* Karaman.

Dıraman, H. (2007). Yağ Teknolojisi Ders Notları. Celal Bayar Üniversitesi Akhisar Meslek Yüksek Okulu. *Zeytin Yetiştiriciliği ve Değerlendirme Bölümü (Çoğaltma Yayın)*. 89 sayfa. Bornova - İzmir.

Doğan, A, Siyakus, G., Severcan, F. (2007). FTIR spectroscopic characterization of irradiated hazelnut (Corylus avellana L.). *Food Chem*, 100, 1106-1114.

Dziuba, B., Babuchowski, A., Nalecz, D., Niklewicz, M. (2005). Identification of lactic acid bacteria using FTIR spectroscopy and cluster analysis. *Int Dairy J*, 17 (2007) 183-189.

Efe R., (2008). Dünyada, Türkiye'de, Edremit Körfezi çevresinde zeytin ve zeytinyağı. *Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları.*

Ergin, Ç., İlkit, M., Gök, Y., Özel, M.Z., Çon, A.H., Kabay, N., Söyleyici, S., Dönen, A. (2013). Fourier transform infrared spectral evaluation for the differentiation of clinically relevant Trichophyton species. *J Microbiol Methods*, 93 (2013) 218-223

Erinç, H., Kıralan, M. (2008). Zeytinyağı Bileşiminin Oksidatif Stabiliteye Etkisi. *1. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi*, 17-18 Mayıs, Balıkesir (Bildiri Özetleri 168-173).

Erkahveci, A., Karaali, A. (1996). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopinin Gıda Analizlerine Uygulanması. *Gıda* (1996) 21 (5): 337-345.

Essendoubi, M., Toubas, D., Lepouse, C., Leon, A., Bourgeade, F., Pinon, J.M., Manfait, M., Sockalingum, G.D. (2007). Epidemiological investigation and typing of Candida glabrata clinical isolates by FTIR spectroscopy. *J Microbiol Methods*, 71 (2007) 325-331.

Fang, G., Goh J. Y., Tay, M., Lau, H. F., Li, S. F. Y. (2013). Characterization of oils and fats by ^{1}H NMR and GC/MS fingerprinting: Classification, prediction and detection of adulteration. *Food Chemistry*, 138,1461–1469.

Fragakı, G., Spyros, A., Sıragakıs, G., Salıvaras, E., Daıs, P. (2005). Detection of Extra Virgin Olive Oil Adulteration with Lampante Olive Oil and Refined Olive Oil Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Multivariate Statistical Analysis. *J. Agric. Food Chem*.53, 2810–2816.

Garcia, J. M., Gutierrez, F., Perez Camino, M. C. (1996). Infuence of Storage Temparature on Fruit Ripenning and Olive Oil Quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 264-267.

Ge, F., Chen C., Liu D., Zhao, S. (2014). "Rapid Quantitative Determination of Walnut Oil Adulteration with Sunflower Oil Using Fluorescence Spectroscopy". *Food Anal Methods*, 7, 146–150.

Gemperline, P. (2006). Practical Guide To Chemometrics, Second Edition, Boca Raton, *CRC Press*, p.

Göldeli, T. (2015). Akhisar Zeytinlerinin Yağ Çıkarma Öncesi Farklı Şekillerde Bekletmenin Ve Sürenin Zeytinyağı Kalitesine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı*, Manisa, 163s.

Gómez-Ordó! ez E, Rupérez P. (2010). FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. *Food Hydrocoll*, 25 (2011) 1514-1520.

Gouvinhas, I., de Almeida, J.M.M.M., Carvalho, T., Machado, N., Barros, AIRNA., (2015). Discrimination and characterisation of extra virgin olive oils from three cultivars in different maturation stages using Fourier transform infrared spectroscopy in tandem with chemometrics. *Food Chemistry*, 174, 226-32.

Guimet, F., Boquê, R., Ferrê, J., (2005). Cluster Analysis Applied to the Exploratory Analysis of Commercial Spanish Olive Oils by Means of Excitation-Emission Fluorescence Spectroscopy, *J. Agric. Food Chem*. 52, 6673-6679.

Guimet, F., Ferrê, J., Boquê, R., (2005). Rapid Detection of Olive-Pomace Oil Adulteration in Extra Virgin Olive Oils From the Protected Denomination of

Origin “Siurana” Using Excitation-Emission Fluorescence Spectroscopy and Three-Way Methods of Analysis, *Analytica Chimica Acta*, 544: 143-152.

Gündüz, T. (2001). İnstrümental Analiz. *Gazi Kitabevi*, ISBN: 978-975-7313-43-4, 1357 Ankara.

Gurdeniz, G., Ozen, B. (2009). Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data. *Food Chemistry*, 116(2), 519- 25.

Guzmán, E., Baeten, V., Fernández Pierna, J. A., García-Mesa, J. A. (2015).Evaluation of the overall quality of olive oil using fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry* 173, 927–934.

Hirri, A., Bassbasi, M., Platikanov, S., Tauler, R., Oussama, A. (2016). FTIR Spectroscopy and PLS-DA Classification and Prediction of Four Commercial Grade Virgin Olive Oils from Morocco. *Food Analytical Methods*, 9(4), 974-81.

Hotelling, H. (1933). “Analysis of a Complex of Statistical Variables Into Principal Components”, *Journal of Educational Psychology*, 24: 417-441/498- 520

http://olive.info.tr/?p=257%20zeytincilik%20tarihi (erişim tarihi: 20.03.2022)

http://olivecenter.net/index.php?option=com_content&task=view&id=126&Itemid=104 (erişim tarihi: 24.03.2022)

http://www.sadecezeytin.com/sf-articles-aid-29-tp-2_14-lng-tr.htm (erişim tarihi: 20.03.2022)

http://zeytinagaci.blogcu.com/zeytin-agacinin-oykusu-efsaneler-zeytinintarihcesi/ (erişim tarihi: 27.03.2017)

http://zeytinweb.com/content/view/16/32 (erişim tarihi: 24.03.2022)

https://saglikveyasam.wordpress.com/2007/04/22/sifa-kaynagi-bir-bitki-zeytinve-zeytinyagi/ (erişim tarihi: 26.04.2022)

Huyan, Z., Ding, S., Liu, X., Yu, X. (2018). Authentication and adulteration detection of peanut oils of three flavor types using synchronous fluorescence spectroscopy. *Anal. Methods*, 10, 3207-3214

Riedl, J., Esslinger, S., and Fauhl-Hassek,C. (2015). Review of validation and reporting of non-targeted fingerprinting approaches for food authentication, *Analytica Chimica Acta*, 885: 17-32.

Moore, J.C., Spink M., Fau – Lipp, J. and Lipp, M. (2010). Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010: 1750-3841.

Miller, J.N. and Miller, J.C. (2005). Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Pearson/Prentice Hall.

Jimenez-Carvelo, A.M., Osorio, M.T., Koidis, A., Gonzalez-Casado, A., Cuadros-Rodríguez, L. (2017). Chemometric classification and quantification of olive oil in blends with any edible vegetable oils using FTIR-ATR and Raman spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology* 86, 174-184

Jollife, I.T., (2002). Principle Component Analysis, Second Edition, Springer Verlag New York, New York.

Kane, S.R., Ashby, P.D., Pruitt, L.A. (2008). ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings. Wiley InterSci, DOI: 10.1002/jbm.b.31436.

Karl, P. (1901). "On lines and planes of closest fit to systems of points in space", Philosophical Magazine, 2(11): 559-572.

Kayahan, M., Tekin, A., (2006). Zeytinyağı Üretim Teknolojisi. TBMM Gıda Mühendisleri Odası, *Filiz Matbaacılık San. Ve Tic. Ltd. Şti*., 198s, Ankara.

Kemsley, E.K., (1998). Discriminant Analysis and Class Modeling of Spectroscopic Data, *John Wiley & Sons Ltd*, Chichester.

Kıralan, M., Yorulmaz, A. (2006). Zeytin Meyvesinde Ve Sızma Zeytin Yağında Bulunan Başlıca Fenoller Ve Bunları Etkileyen Bazı Faktörler. *Anadolu Unıversıty Journal Of Scıence And Technology*. 7(2), 311-321.

Konuşkan, D. B., Altan, A. (2008). Zeytin Ve Zeytinyağında Doğal Olarak Bulunan Biyoaktif Bileşikler Ve Fizyolojik Etkileri. *Gıda*. 33(6), 297-302.

Koyuncu, İ. (2016). İleri Örüntü Tanıma Teknikleri ve Uygulamaları. http://docplayer.biz.tr/3182643-Ileri-oruntu-tanima-teknikleri-euygulamalariicerik.html.

Kunz, M.R., Ottaway, J., Kalivas, J.H., Georgiou, C. A., Mousdis, G. A. (2011). Updating a Synchronous Fluorescence Spectroscopic Virgin Olive Oil Adulteration Calibration to a New Geographical Region. *J. Agric. Food Chem.* 59, 1051–1057

Lavine, B.K. (2000). Encyclopedia of Analytical Chemistry. *John Wiley & Sons Ltd., Chichester*, New York.

Lazzez, A., Perri, E., Caravita, M.A., Khlif, M., Cossentini, M., (2008). Influence of Olive Maturity Stage and Geographical Origin on Some Minor Components in Virgin Olive Oil of the Chemlali Variety. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 56, 982-988.

Lechner, M., Reiter, B., Lorbeer, E., (1999). Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 857, 1, 231-8.

Lerma-García, M.J., Ramis-Ramos, G., Herrero-Martínez, J.M., Simó-Alfonso, E.F. (2010). Authentication of extra virgin olive oils by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 118, 1, 78-83

Li, Y., Kong, D., Wu, H. (2013). Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC–MS and FTIR spectroscopy. *Ind Crops Prod*, 41 (2013) 269-278

Li, B., Haixia, W., Qiaojiao, Z., Jie, O., Yanwen, W. (2015)., Rapid detection of authenticity and adulteration of walnut oil by FTIR and fluorescence spectroscopy: A comparative study, *Food Chemistry*, 25–30.

Lin, S.Y., Wang, S.L. (2011). Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples. *Adv Drug Delivery Rev*, 64 (2012) 461-478.

Litridou, M., Linssen, J., Schols, H., Bergmans, M., Posthumus, M., Tsimidou, M., Boskou, D. (1997). Phenolic Compounds in Virgin Olive Oils: Fractionation by

Solid Phase Extraction and Antioxidant Activity Assessment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74, 2, 169-74

Lukić, M., Lukić, I., Krapac, M., Sladonja, B., Piližota, V. (2013). Sterols and triterpene diols in olive oil as indicators of variety and degree of ripening. *Food Chemistry*, 136, 1, 251-8

Machado, M., Machado, N., Gouvinhas, I., Cunha, M., de Almeida J.M.M.M., Barros. A. (2015). Quantification of Chemical Characteristics of Olive Fruit and Oil of cv Cobrançosa in Two Ripening Stages Using MIR Spectroscopy and Chemometrics. *Food Analytical Methods*, 8, 6, 1490-8.

Mak, Y.W., Chuah, L.O., Ahmad, R., Bhat, R. (2013). Antioxidant and antibacterial activities of Hibiscus (Hibiscus rosa-sinensis L.) and Cassia (Senna bicapsularis L.) flower extracts. *J King Saud Univ Sci*.

Mannına, L., Dımperıo, M., Capıtanı, D., Rezzı, S., Guıllou, C., Mavromoustakos, T., Vılchez, M., Ferna´ndez, A.H., Thomas, F., Aparıcıo, R. (2009). 1H NMR-Based Protocol for the Detection of Adulterations of Refined Olive Oil with Refined Hazelnut Oil. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 11550–11556

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.

Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1997). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier, Amsterdam, 207p.

Mata, P., Dominguez-Vidal, A., Bosque-Sendra, J.M., Ruiz-Medina, A., Cuadros-Rodruguez L, Ayoracaiada, M.J. (2011). Olive oil assessment in edible oil blends by means of ATR-FTIR and chemometrics. *Food Control*, 23 (2012) 449-455.

Mateos, R., Espartero, J.L., Trujillo, M., Ríos, J.J., León-Camacho, M., Alcudia, F., Cert, A., (2001). Determination of Phenols, Flavones, and Lignans in Virgin Olive Oils by SolidPhase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Ultraviolet Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5, 2185-92

Meenakshi, S., Umayaparvathi, S., Arumugam, M., Balasubramanian, T. (2011). In vitro antioxidant properties and FTIR analysis of two seaweeds of Gulf of Mannar. *Asian Pac J Tropical Biomed*, S66-S70.

Mendes, T.O., da Rocha, R.A., Porto, B.L.S., de Oliveira, M.A.L., dos Anjos ,V.D.C, Bell, M.J.V. (2015). Quantification of Extra-virgin Olive Oil Adulteration with Soybean Oil: a Comparative Study of NIR, MIR, and Raman Spectroscopy Associated with Chemometric Approaches. *Food Analytical Methods*, 8, 9, 2339-46

Merása, I. D., Manzano, J.D., Rodríguez, D.A., Peña, A.M. (2018). Detection and quantification of extra virgin olive oil adulteration by means of autofluorescence excitation-emission profiles combined with multi-way classification. *Talanta* 178, 751–762.

Milanez, K., Melo, D. T., Nobrega, T.C.A., Nascimento, D. S., Insausti, M., Band, B.S.F., Pontes, M. J. C. 2017. Multivariate modeling for detecting adulteration

of extra virgin olive oil with soybean oil using fluorescence and UV-Vis spectroscopies: A preliminary approach. *LWT - Food Science and Technology* 85, 9-15.

Mukherjee, G., Singh, S.K. (2011). Purification and characterization of a new red pigment from Monascus purpureus in submerged fermentation. *Process Biochem*, 46 (2011) 188-192.

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.

Ntakatsane-Moeketsi, P., Liu, X., Zhou, P., Mothibe-Kebitsamang, J., Adegoke-Gabriel, O. Odenya-William, O. (2014). Characterization of fatty acid profile by FFFS. *Food Measure*, 8,1–8.

Nunes, C.A., (2014). Vibrational spectroscopy and chemometrics to assess authenticity, adulteration and intrinsic quality parameters of edible oils and fats. *Food Research International*, 60, 255-61.

Ono, D., Bamba, T., Oku, Y., Yonetani, T., Fukusaki, E. (2011). Application of Fourier transform near-infrared spectroscopy to optimization of gren tea steaming process conditions. *J Biosci Bioeng*, vol:112 No. 3, 247-251.

Otto, M, (2007). Chemometrics, Chichester, *John Wiley & Sons*, p.

Özkan, E., (2011). FT-IR Spektroskopisi Kullanarak Tahribatsız Tereyağı Kalitesi Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Öztürk, B., Dıraman, H., Özdemir, D. (2014). Karanlık ve Aydınlıkta Depolanmış Ayvalık ve Memecik Çeşidi Natürel Zeytinyağlarının Spektroskopik Verilere Göre Kemometrik Sınıflandırılması. *Gıda* 39 (2): 87-94.

Geladi, P. and Kowalski, B.R. (1986). Partial least-squares regression: a tutorial, *Analytica Chimica Acta*, 185: (1986) 1-17.

Pappas ,C.S., Takidelli, C., Tsantili, E., Tarantilis, P.A., Polissiou, M.G. (2011). Quantitative determination of anthocyanins in three sweet cherry varieties using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. *J Food Compos Anal*, 24 (2011) 17-21.

Poullı, K.I., Chantzos, N.V., Mousdıs, G.A., Georgıou, C. A. (2009). Synchronous Fluorescence Spectroscopy: Tool for Monitoring Thermally Stressed Edible Oils, *J. Agric. Food Chem.*, 57, 8194–8201.

Richardson, M., (2009), Principal Component Analysis, http://people.maths.ox.ac.uk/richardsonm/SignalProcPCA.pdf, 7 Temmuz 2016.

Rohman, A., Che-Man, Y.B., Yusof, F.M. (2014). The Use of FTIR Spectroscopy and Chemometrics for Rapid Authentication of Extra Virgin Olive Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91, 2, 207-13.

Rohman, A., Che-Man, Y.B. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Res Int*, 43 (2010) 886-892.

Saguer, E., Alvarez, P.A., Sedman, J., Ramaswamy, H.S., Ismail, A.A. (2009). Heat-induced gel formation of plasma proteins: New insights by FTIR 2D correlation spectroscopy. *Food Hydrocoll*, 23 (2009) 874-879.

Salvador, M. D., Aranda, F., Fregapane, G. (2000). Influence Of Fruit Ripening On Cornicabra Virgin Olive Oil Quality. A Study Of Four Successive Crop Seasons. *Food Chemstry*. 73, 45-53

Şansal, Ü., Somer., G. (1999). Detection of H2O2 in food samples by FTIR. *Food Chem*, 65,259-261.

Sayago, A., Garcıäa-Gonzaä Lez, D. L., Morales, M. T., Aparıcıo, R. (2007). Detection of the Presence of Refined Hazelnut Oil in Refined Olive Oil by Fluorescence Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem*. 55, 2068-2071.

Sinelli, N., Casale, M., Di Egidio, V., Oliveri, P., Bassi, D., Tura, D., Casiraghi, E. (2010). Varietal discrimination of extra virgin olive oils by near and mid infrared spectroscopy. *Food Research International*, 43, 8, 2126-31

Sözen, A., Çöldür, M., Özen, S., Özer, E. T., Güçer, Ş. (2008). Zeytin Yağı Karakterizasyonu İçin Toplam Fenol Düzeylerinin Uv-Görünür Spektrometresi İle Belirlenmesi. *I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi*, 17-18 Mayıs, 2008, Balıkesir. (Bildiri Özetleri 136-140).

Sun, X., Lin, W., Li, X., Shen, Q., Luo, H. (2015). Detection and quantification of extra virgin olive oil adulteration with edible oils by FTIR spectroscopy and chemometrics. *Anal. Methods*, 7, 3939.

Tan, M., Gan, D., Wei, L., Pan ,Y., Tang, S., Wang, H. (2011). Isolation and characterization of pigment from Cinnamomum burmannii peel. *Food Res Int*, 44 (2011) 2289-2294.

Tan,J., Li, R., Jiang, Z., Tang, S., Wang, Y., Shi, M., Xiao, Y., Jia, B., Lu, T., Wang, H. (2017). Synchronous front–face fluorescence spectroscopy for authentication of the adulteration of edible vegetable oil with refined used frying oil. *Food Chemistry*, 217, 274–280.

Tapp, H.S., Defernez, M., Kemsley, E. K. (2003). FTIR Spectroscopy and Multivariate Analysis Can Distinguish the Geographic Origin of Extra Virgin Olive Oils. *J. Agric. Food Chem*., 51, 6110-6115.

Tasioula-Margari, M, Okogeri, O. (2001). Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin olive oil using HPLC and UV detection. *Food Chemistry*, 74, 3, 377-83.

Temiz, H. T., Tamer, U., Berkkan, A., Boyaci, I. H. (2017). Synchronous fluorescence spectroscopy for determination of tahini adulteration, *Talanta* 167, 557–562.

Tena, N., Wang, S.C., Aparicio-Ruiz, R., García-González, D.L., Aparicio, R. (2015). In-Depth Assessment of Analytical Methods for Olive Oil Purity, Safety, and Quality Characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(18), 4509-26.

Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği, 2017, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı. *Resmî Gazete (Tebliğ No: 2017/26)*

Üçüncüoğlu, D. (2018). Ayvalık (Edremit Yağlık) Çeşidi Naturel Sızma Zeytinyağı Uçucu Bileşenlerinin SPME-GC/MS ve Raman Spektroskopisi İle Karakterize Edilmesi. *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara

Uğurlu, H., ve Özkan, G. (2011). Olgunlaşmanın Zeytinyağı Fizikokimyasal Özellikleri Ve Oksidasyon Stabilitesi Üzerine Etkisi. *Hasat Gıda Dergisi*. 27(314), 32-41.

Uncu, O., Ozen, B. (2015). Prediction of various chemical parameters of olive oils with Fourier transform infrared spectroscopy. *LWT - Food Science and Technology*, 63, 2, 978-84.

Uncu, O., Ozen, B. (2016). Geographical differentiation of a monovarietal olive oil using various chemical parameters and mid-infrared spectroscopy. *Anal Methods*, 8, 4872-4880.

Ünlükaptan, Y. (2008). Çok Değişkenli İstatistiksel Yöntemlerin Peyzaj Ekolojisi Araştırmalarında Kullanımı, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Vandeginste, B.G.M., Massart, D.L., Buydens, L.M.C., De-Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J. (1998). *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part B*, Amsterdam, Elsevier, p

Vasconcelos, M., Coelho, L., Barros, A., de Almeida, J.M.M.M. (2015). Study of adulteration of extra virgin olive oil with peanut oil using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Cogent Food & Agriculture*, 1, 1, 1018695.

Versari, A., Parpinello, G.P., Scazzina, F., Del-Rio, D. (2010). Prediction of total antioxidant capacity of red wine by Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Control*, 21,786-789.

Vichi, S., Castellote, A.I., Pizzale, L., Conte, L.S., Buxaderas, S., López-Tamames, E. (2003). Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 983(1), 19-33.

Vıglı, G., Phılıppıdıs, A., Spyros, A., Daıs, P. (2003). Classification of Edible Oils by Employing and NMR Spectroscopy in Combination with Multivariate Statistical Analysis. A Proposal for the Detection of Seed Oil Adulterationin Virgin Olive Oils. *Food Chem, 51*, 5715–5722.

Vupa, A., Gürüntü, Alma., Ö. (2008). "Doğrusal Regresyon Çözümlemesinde Çoklu Bağlantı Probleminin Sapan Değer İçeren Küçük Örneklemlerde İncelenmesi", Selçuk Üniversitesi *Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 31: 97-107.

Wahrburga, U., Kratz, M., Cullen, P., (2002). Mediterranean Diet, Olive Oil And Health. *European Journal of The Lipid Science And Technology*, 104, 698- 705.

Williams, J. ve Abdi, H., (2010). "Principal component analysis", *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2: 433-459.

Wold, S., Sjöström, M. And Eriksson, L. (2001). PLS-regression: a basic tool of chemometrics, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58: 2 109-130.

Yang, H., Irudayaraj, J., Paradkar, M.M. (2004). Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. *Food Chem*, 93 (2005) 25-32.

Yemişçioğlu, F. ve Özdikicierler, O., (2016). Gıda Sektöründe Coğrafi İşaretleme Süreci ve Temel Bileşen Analizi (PCA) Yaklaşımı, http://docplayer.biz.tr/57085661-Gida-sektorunde-cografi-isaretlemesureci-ve-temel-bilesen-analizi-pca-yaklasimi

Yıldız, K., Çamurcu, Y. ve Doğan, B. (2010). "Veri Madenciliğinde Temel Bileşenler Analizi ve Negatifsiz Matris Çarpanlarına Ayırma Tekniklerinin Karşılaştırmalı Analizi", XII. *Akademik Bilişim Konferansı Bildirileri*, 10-12 Şubat 2010, Muğla, 207-213.

Yorulmaz, A., Tekin, A. (2008). Zeytin Ve Zeytinyağı Fenolikleri. *1. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi*, 17-18 Mayıs, 2008, Balıkesir. (Kongre Özetleri 24-31).

EKLER

17 Eylül 2017 PAZAR Resmî Gazete Sayı : 30183

TEBLİĞ

Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığından:

TÜRK GIDA KODEKSİ ZEYTİNYAĞI VE PİRİNA YAĞI TEBLİĞİ
(TEBLİĞ NO: 2017/26)

Amaç

MADDE 1 – (1) Bu Tebliğin amacı, zeytinyağları ve pirina yağlarının tekniğine uygun ve hijyenik şekilde üretilmesi, hazırlanması, işlenmesi, etiketlenmesi, muhafazası, depolanması, taşınması ve piyasaya arzı ile ilgili şartları ve ürün özelliklerini belirlemektir.

Kapsam

MADDE 2 – (1) Bu Tebliğ, zeytinyağları ve pirina yağlarını kapsar.

Dayanak

MADDE 3 – (1) Bu Tebliğ, 29/12/2011 tarihli ve 28157 üçüncü mükerrer sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğine dayanılarak hazırlanmıştır.

Tanımlar

MADDE 4 – (1) Bu Tebliğde geçen;

a) Ham pirina yağı: Pirinanın çözücülerle ekstraksiyonu veya diğer fiziksel işlemler sonucu elde edilen, reesterifikasyon işleminden geçmemiş, diğer yağlar ve karışımları ile karıştırılmamış, doğrudan tüketime uygun olmayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağı,

b) Pirina yağı: Rafine pirina yağı ve doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağları karışımından oluşan, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her l00 gramda 1,0 gramdan fazla olmayan yağı,

c) Rafine pirina yağı: Ham pirina yağının doğal trigliserid yapısında değişikliğe yol açmayan metotlarla rafine edilmesi sonucu elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her l00 gramda 0,3 gramdan fazla olmayan yağı,

ç) Zeytinyağı Komisyonu: Ulusal Gıda Kodeksi Komisyonunun oluşturduğu, Katı ve Sıvı Yağlar Alt Komisyonunun, Zeytinyağı Çalışma Grubunu,

ifade eder.

(2) Zeytinyağı, sadece zeytin ağacı, Olea europaea L. meyvelerinden elde edilen yağlardır. Çözücü kullanılarak ekstrakte edilen veya reesterifikasyon işlemi ile doğal trigliserid yapısı değiştirilmiş yağlar ve diğer yağlarla karışımı bu tanımın dışındadır.

a) Natürel zeytinyağı: Zeytin ağacı meyvesinden doğal niteliklerinde değişikliğe neden olmayacak bir ısıl ortamda, sadece yıkama, dekantasyon, santrifüj ve filtrasyon işlemleri gibi mekanik veya fiziksel işlemler uygulanarak elde edilen; kendi kategorisindeki ürünlerin fiziksel, kimyasal ve duyusal özelliklerini taşıyan yağlardır. Çözücü veya kimyasal ya da biyokimyasal etkisi olan yardımcılar kullanılarak veya reesterifikasyonla elde edilen yağlar bu tanımın dışındadır. Natürel zeytinyağları;

1) Natürel sızma zeytinyağı: Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 0,8 gramdan fazla olmayan yağlar,

2) Natürel birinci zeytinyağı: Doğrudan tüketime uygun, serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her l00 gramda 2,0 gramdan fazla olmayan yağlar,

3) Ham zeytinyağı/Rafinajlık: Serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her 100 gramda 2,0 gramdan fazla olan ve/veya duyusal ve karakteristik özellikleri bakımından doğrudan tüketime uygun olmayan, rafinasyon veya teknik amaçlı kullanıma uygun yağlar,

olarak sınıflandırılır.

b) Rafine zeytinyağı: Ham zeytinyağının doğal trigliserid yapısında değişikliğe yol açmayan metotlarla rafine edilmeleri sonucu elde edilen ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her l00 gramda 0,3 gramdan fazla olmayan yağdır.

c) Riviera zeytinyağı: Rafine zeytinyağı ile doğrudan tüketime uygun natürel zeytinyağları karışımından oluşan ve serbest yağ asitliği oleik asit cinsinden her l00 gramda l,0 gramdan fazla olmayan yağdır.

ç) Çeşnili zeytinyağı: Zeytinyağlarına değişik baharat, bitki, meyve ve sebzelerin ilave edilmesi ile elde edilen ve diğer özellikleri açısından bu Tebliğ kapsamında kendi kategorisindeki ürünlerin özelliklerini taşıyan yağdır.

Ürün özellikleri

MADDE 5 – (1) Bu Tebliğ kapsamındaki ürünlere ait özellikler aşağıda verilmiştir:

a) Zeytinyağları ve pirina yağlarının kalite ve saflık kriterleri Ek- l'e uygun olur.

b) Natürel zeytinyağları ile ilgili duyusal özellikler Ek-2'ye uygun olur.

c) Natürel sızma ve natürel birinci zeytinyağında kampesterol değeri için Ek-3'ün birinci bölümünde yer alan karar ağacı, natürel sızma ve natürel birinci zeytinyağı ile ham ve rafine pirina yağındaki delta-7-stigmastenol değerleri için Ek-3'ün ikinci bölümünde yer alan karar ağaçları dikkate alınır.

ç) Çeşnili ve/veya aromalı zeytinyağlarına sadece Ek-1'de yer alan kalite ve saflık kriterleri ile ilgili hükümler uygulanır. Bu ürünler için Ek-2'de yer alan duyusal özellikler dikkate alınmaz.

d) Zeytinyağı diğer sıvı yağlara ve diğer sıvı yağlar zeytinyağına karıştırılamaz.

Özel hükümler

MADDE 6 – (1) Yurt içinde üretilen zeytinyağının klimatolojik ve agronomik koşullarına göre sterol kompozisyonu ile ultraviyole ışığında özgül soğurma kriterlerinde oluşabilecek değişiklikler Zeytinyağı Komisyonu tarafından belirlenir. Özel hükümler ithalatta uygulanmaz.

Katkı maddeleri

MADDE 7 – (1) Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünlerde kullanılacak katkı maddeleri, 30/6/2013 tarihli ve 28693 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde yer alan hükümlere uygun olur. Bu Yönetmeliğe ilave olarak;

a) Natürel zeytinyağlarına hiçbir gıda katkı maddesi ilave edilemez.

b) Rafine zeytinyağı, riviera zeytinyağı, rafine pirina yağı ve pirina yağına rafinasyon işlemi sırasında kaybolan doğal alfa tokoferollerin yeniden kazandırılması amacıyla alfa tokoferol ilavesi yapılabilir. Ancak son üründe alfa tokoferol konsantrasyonu 200 mg/kg'ı geçmez.

Aroma vericiler ve aroma verme özelliği taşıyan gıda bileşenleri

MADDE 8 – (1) Bu Tebliğ kapsamındaki ürünlerde kullanılacak, aroma vericiler ve aroma verme özelliği taşıyan gıda bileşenleri, 29/12/2011 tarihli ve 28157 üçüncü mükerrer sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Aroma Vericiler ve Aroma Verme Özelliği Taşıyan Gıda Bileşenleri Yönetmeliğinde yer alan hükümlere uygun olur.

Ekstraksiyon çözücüleri

MADDE 9 – (1) Bu Tebliğ kapsamında yer alan pirina yağlarının elde edilmesinde kullanılan ekstraksiyon çözücüleri, 18/8/2013 tarihli ve 28739 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddelerinin ve Gıda Bileşenlerinin Üretiminde Kullanılan Ekstraksiyon Çözücüleri Tebliği (Tebliğ No: 2013/45)'nde yer alan hükümlere uygun olur.

Bulaşanlar

MADDE 10 – (1) Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünlerdeki bulaşanların miktarları, 29/12/2011 tarihli ve 28157 üçüncü mükerrer sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliğinde yer alan hükümlere uygun olur.

Pestisit kalıntıları

MADDE 11 – (1) Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünlerdeki pestisit kalıntı miktarları, 25/11/2016 tarihli ve 29899 mükerrer sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliğinde yer alan hükümlere uygun olur.

Hijyen

MADDE 12 – (1) Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünler; 17/12/2011 tarihli ve 28145 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Gıda Hijyeni Yönetmeliği ve 29/12/2011 tarihli ve 28157 üçüncü mükerrer sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Mikrobiyolojik Kriterler Yönetmeliğinde yer alan hükümlere uygun olur.

Ambalajlama

MADDE 13 – (1) Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünlerin ambalajları, 29/12/2011 tarihli ve 28157 üçüncü mükerrer sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Gıda İle Temas Eden Madde ve Malzemeler Yönetmeliğinde yer alan hükümlere uygun olur.

Etiketleme

MADDE 14 – (1) Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünler; 26/1/2017 tarihli ve 29960 mükerrer sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Gıda Etiketleme ve Tüketicileri Bilgilendirme Yönetmeliğinde yer alan hükümler ile birlikte aşağıdaki hükümlere de uygun olur:

a) Zeytinyağına çeşni ve/veya aroma ilave edilmesi halinde ürün adından önce çeşni ve/veya aroma maddesinin adı ürün adı ile aynı punto büyüklüğünde olacak şekilde belirtilir.

b) Sadece natürel sızma zeytinyağları ve natürel birinci zeytinyağları etiketlerinde ilgili mevzuatına uygun olarak coğrafi işaret taşıyabilir.

c) Pirina yağı hiçbir koşulda zeytinyağı olarak adlandırılamaz.

ç) 4 üncü maddede yer alan tanımlara uygun olarak üretilmiş zeytinyağlarında aşağıdaki bilgiler de etikette yer alabilir:

1) Natürel sızma zeytinyağı için; "zeytinin yalnızca mekanik olarak işlenmesi ile elde edilmiş üstün kalitede zeytinyağı."

2) Natürel birinci zeytinyağı için; "zeytinin yalnızca mekanik olarak işlenmesi ile elde edilmiş zeytinyağı."

3) Riviera zeytinyağı için; "rafinasyona tabi tutulan zeytinyağları ve doğrudan zeytinden elde edilen natürel yağları içerir."

4) Pirina yağı için; "pirinanın ekstraksiyonundan elde edilen ham pirina yağının rafinasyonu ile üretilen rafine pirina yağı ve doğrudan zeytinden elde edilen natürel yağları içerir/yağlardan oluşur" veya "Pirina yağının rafinasyonu

ile elde edilen yağlar ve doğrudan zeytinden elde edilen natürel yağları içerir."

d) "İlk soğuk baskı" ifadesi sadece 27 °C'nin altında hidrolik pres kullanılarak zeytin hamurunun ilk mekanik sıkılmasından elde edilen natürel sızma ve natürel birinci zeytinyağları için kullanılabilir.

e) "Soğuk sıkım" ifadesi zeytin hamurunun 27 °C'nin altında perkolasyonu veya santrifüjü ile elde edilen natürel sızma veya natürel birinci zeytinyağları için kullanılabilir.

f) Tat ve/veya kokuya ilişkin duyusal özellikler sadece natürel sızma ve natürel birinci zeytinyağı için, 20/11/2014 tarihli ve 29181 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Analiz Metotları Tebliği (Tebliğ No:2014/53)'nin duyusal özelliklere ilişkin 11 no'lu ekinin 4 üncü maddesinde yer alan ifadeler, aynı ekte yer alan metoda göre değerlendirilmiş olması koşuluyla kullanılır.

g) Bu Tebliğ kapsamında yer alan ve doğrudan son tüketiciye sunulan ürünler hazır ambalajlı hale getirilmeksizin piyasaya arz edilemez.

ğ) Ürün etiketinde asitlik veya maksimum asitlik belirtilecekse, peroksit değeri, mumsu madde, ultraviyole ışında özgül soğurma değerleri ile birlikte aynı yüzde ve aynı boyutta olur.

Beslenme ve sağlık beyanları

MADDE 15 – (1) Bu Tebliğ kapsamındaki ürünlerin beslenme ve sağlık beyanları 26/1/2017 tarihli ve 29960 mükerrer sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Beslenme ve Sağlık Beyanları Yönetmeliğine uygun olur.

Taşıma ve depolama

MADDE 16 – (1) Bu Tebliğ kapsamındaki ürünlerin taşınması ve depolanması, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliğinin gıdaların taşınması ve depolanması ile ilgili hükümlerine uygun olur.

Numune alma ve analiz yöntemleri

MADDE 17 – (1) Bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünlerden numune alınması 17/12/2011 tarihli ve 28145 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Gıda ve Yemin Resmi Kontrollerine Dair Yönetmelik kapsamında, analizleri ise Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Analiz Metotları Tebliğinde belirtilen hükümlere uygun olarak yapılır.

Avrupa Birliği mevzuatına uyum

MADDE 18 – (1) Bu Tebliğ, Tarım Ürünleri Piyasaları için Ortak Bir Düzen Oluşturulmasına İlişkin ve (AET) 922/72, (AET) 234/79, (AT) 1037/2001 ile (AT) 1234/2007 Sayılı Konsey Tüzüklerini Yürürlükten Kaldıran 17/12/2013 tarihli ve (AB) 1308/2013 Sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğü, Zeytinyağının ve Pirina Yağının Özellikleri ve İlgili Analiz Yöntemlerine İlişkin 11/7/1991 tarihli ve (AET) 2568/91 Sayılı Komisyon Tüzüğü ve Zeytinyağı Pazarlama Standartlarına İlişkin 13/1/2012 tarihli ve (AB) 29/2012 sayılı Komisyon Uygulama Tüzüğü dikkate alınarak Avrupa Birliği mevzuatına uyum çerçevesinde hazırlanmıştır.

İdari yaptırım

MADDE 19 – (1) Bu Tebliğe aykırı davrananlar hakkında 11/6/2010 tarihli ve 5996 sayılı Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanununun ilgili maddelerine göre idari yaptırım uygulanır.

Yürürlükten kaldırılan tebliğ

MADDE 20 – (1) 7/8/2010 tarihli ve 27665 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği (Tebliğ No:2010/35) yürürlükten kaldırılmıştır.

Geçiş hükümleri

GEÇİCİ MADDE 1 – (1) Halen faaliyet gösteren ve bu Tebliğ kapsamında yer alan ürünleri üreten işletmeler bu Tebliğin yayımından sonra 1 yıl içinde bu Tebliğ hükümlerine uymak zorundadır.

(2) 31/12/2019 tarihinden sonra bu Tebliğe aykırı ürünler piyasada bulunamaz.

(3) Birinci ve ikinci fıkrada belirtilen geçiş süreleri boyunca 7/8/2010 tarihli ve 27665 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Tebliği (Tebliğ No:2010/35) hükümleri geçerlidir.

Yürürlük

MADDE 21 – (1) Bu Tebliğ yayımı tarihinde yürürlüğe girer.

Yürütme

MADDE 22 – (1) Bu Tebliğ hükümlerini Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanı yürütür.

Ek-1

Özellikler	Değerler							
	Ham Zeytinyağı	**Natürel Sızma Zeytinyağı**	**Natürel Birinci Zeytinyağı**	**Rafine Zeytinyağı**	**Riviera Zeytinyağı**	**Ham Pirina Yağı**	**Rafine Pirina Yağı**	**Pirina Yağı**
1.Kalite Kriterleri								
1.1. Serbest asitlik (% oleik asit cinsinden)	> 2,0	≤ 0,8	≤ 2,0	≤ 0,3	≤ 1,0	-	≤ 0,3	≤ 1,0
1.2. Peroksit Değeri, (meq aktif oksijen/kg yağ)	-	≤ 20	≤ 20	≤ 5	≤ 15	-	≤ 5	≤15
1.3. Ultraviyole Işığında Özgül Soğurma (E) [4]								
E (232 nm)	-	≤ 2,50	≤ 2,60	-	-	-	-	-
E (270 nm)	-	≤ 0,22	≤ 0,25	≤ 1,25	≤ 1,15	-	≤ 2,00	≤ 1,70
Delta E	-	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,16	≤ 0,15	-	≤ 0,20	≤ 0,18
1.4. Yağ Asidi Etil Esterleri (FAEE) (mg/kg)	-	FAEE ≤ 35	-	-	-	-	-	-
1.5. Halojene Çözücüler	Her bir halojene çözücünün maksimum konsantrasyonu 0,1 mg/kg'ı, Halojene çözücülerin toplamının maksimum konsantrasyonu 0,2 mg/kg'ı geçmemelidir.							
2.Saflık Kriterleri								
2.1. Gaz Kromatografide Belirlenen Yağ Asitleri Kompozisyonu (% m/m Metil Esterleri)								
Miristik asit (C14:0)	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03
Palmitik asit (C16:0)	7,5-20	7,5-20	7,5-20	7,5-20	7,5-20	7,5-20	7,5-20	7,5-20
Palmitoleik asit (C16:1)	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5
Heptadekanoik/margarik asit (C17:0)	≤0,4	≤0,4	≤0,4	≤0,4	≤0,4	≤0,4	≤0,4	≤0,4
Heptadesenoik/margoleik asit (C17:1)	≤0,6	≤0,6	≤0,6	≤0,6	≤0,6	≤0,6	≤0,6	≤0,6
Stearik asit (C18:0)	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-5,0
Oleik asit (C18:1)	55,0-83,0	55,0-83,0	55,0-83,0	55,0-83,0	55,0-83,0	55,0-83,0	55,0-83,0	55,0-83,0
Linoleik asit (C18:2)	2,5-21,0	2,5-21,0	2,5-21,0	2,5-21,0	2,5-21,0	2,5-21,0	2,5-21,0	2,5-21,0
Linolenik asit (C18:3)	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0
Araşidik asit (C20:0)	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,6	≤ 0,6
Gadoleik/eikosenoik asit (C20:1)	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
Behenik asit (C22:0)	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3
Lignoserik asit (C24:0)	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
2.2. 2-gliseril monopalmitat (%)								
2.2.1. Toplam Palmitik asit (%) ≤ 14	≤ 0,9	≤ 0,9	≤ 0,9	≤ 0,9	≤ 0,9	≤1,4	≤1,4	≤1,2
2.2.2. Toplam Palmitik asit (%) > 14	≤ 1,1	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,1	≤ 1,0			
2.3. Sterol Kompozisyonu[4]								
2.3.1. Sterol Toplamındaki %' ler								

Kolesterol	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
Brassikasterol	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
Kampesterol	≤ 4,0	≤ 4,0[5]	≤ 4,0[5]	≤ 4,0	≤ 4,0	≤ 4,0[5]	≤ 4,0[5]	≤ 4,0
Stigmasterol	< Kampasterol (Ham zeytinyağı ve ham pirina yağında aranmaz.)[4]							
Delta-7-stigmastenol	≤ 0,5[5]	≤0,5[5]	≤ 0,5[5]	≤ 0,5[5]	≤ 0,5[5]	≤ 0,5[5]	≤ 0,5[5]	≤ 0,5[5]
Toplam Beta-sitosterol (Beta-sitosterol + delta-5-avenasterol + delta-5,23-stigmastadienol+ klerosterol+ sitostanol + delta-5,24-stigmastadienol)	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93	≥ 93
2.3.2. Toplam Sterol, (mg/kg)	≥ 1000	≥ 1000	≥ 1000	≥ 1000	≥ 1000	≥ 2500	≥ 1800	≥ 1600
2.4. Eritrodiol ve Uvaol (Toplam Steroller İçinde), (%)	≤ 4,5[2]	≤ 4,5	≤ 4,5	≤ 4,5	≤ 4,5	> 4,5[3]	> 4,5	> 4,5
2.5. Trans Yağ Asitleri								
C 18:1T (%)	≤ 0,10	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 0,40	≤ 0,40
C18:2 T (%)+C 18:3 T (%)	≤ 0,10	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,10	≤ 0,35	≤ 0,35
2.6. Tohum Yağlarının Tespiti, Gerçek ve teorik ECN 42 trigliserid içeriği arasındaki maksimum fark	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,6	0,5	0,5
2.7. Rafine Bitkisel Yağların Tespiti, Stigmastadienler (mg/kg)	≤0,50[6]	≤0,05[6]	≤0,05[6]	-	-	-	-	-
2.8. Mumsu Maddeler (mg/kg)	C40+C42+C44+C46 ≤300[2]	C42+C44+C46 ≤ 150	C42+C44+C46 ≤ 150	C40+C42+C44+C46 ≤350	C40+C42+C44+C46 ≤350	C40+C42+C44+C46 >350[3]	C40+C42+C44+C46 >350	C40+C42+C44+C46 >350

(1) Aktif alüminyum oksitten geçirildikten sonra, örneğin 270 nm dalga boyunda ölçülen özgül soğurması 0,11'e eşit veya daha az olmalıdır.

(2) 300 mg/kg ile 350 mg/kg arasında mumsu maddelere sahip olduğunda, bu yağın ham zeytinyağı olarak tanımlanabilmesi için, toplam alifatik alkol içeriği ≤ 350mg/kg veya (eritrodiol+uvaol) içeriği ≤ %3,5 olması gerekmektedir.

(3) 300 mg/kg ile 350 mg/kg arasında mumsu maddelere sahip olduğunda, bu yağın ham pirina yağı olarak tanımlanabilmesi için, toplam alifatik alkol içeriği > 350mg/kg veya (eritrodiol+uvaol) içeriği > %3,5 olması gerekmektedir.

(4) Yurt içinde üretilen zeytinyağının klimatolojik ve agronomik koşullara göre özelliklerinde oluşabilecek değişiklikler, zeytinyağı komisyonu tarafından zeytin üretim bölgelerinden gelen izleme çalışmalarının değerlendirilmesiyle belirlenir.

(5) Kampesterol değeri %4 - %4,5 aralığında olduğunda ve Delta-7-stigmastenol değeri %0,5 - %0,8 aralığında olduğunda Ek-3'teki karar ağaçlarına göre karar verilir.

(6) Kapiler kolonda ayrılabilen veya ayrılamayan toplam izomerler

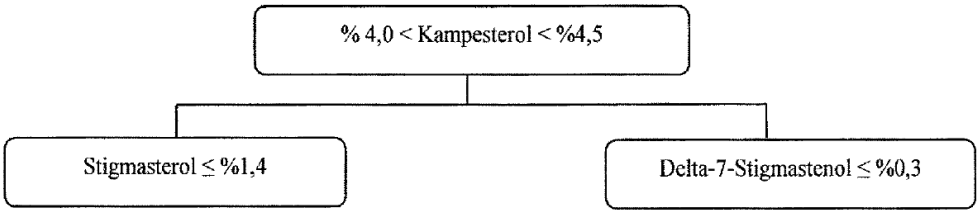
Ek-2

	Kusurların Ortancası/Medyanı (Md)	**Meyvemsi Özellik Ortancası/Medyanı (Mf)**
Natürel Sızma Zeytinyağı	Md=0	Mf >0
Natürel Birinci Zeytinyağı	0< Md ≤ 3,5	Mf >0
Ham zeytinyağı*	Md > 3,5	

*Meyvemsi özellik ortancası 0'a eşit olduğunda kusurların ortancası 3,5' a eşit ya da 3,5' dan küçük olsa bile ham zeytinyağı olarak kabul edilir.

Ek-3

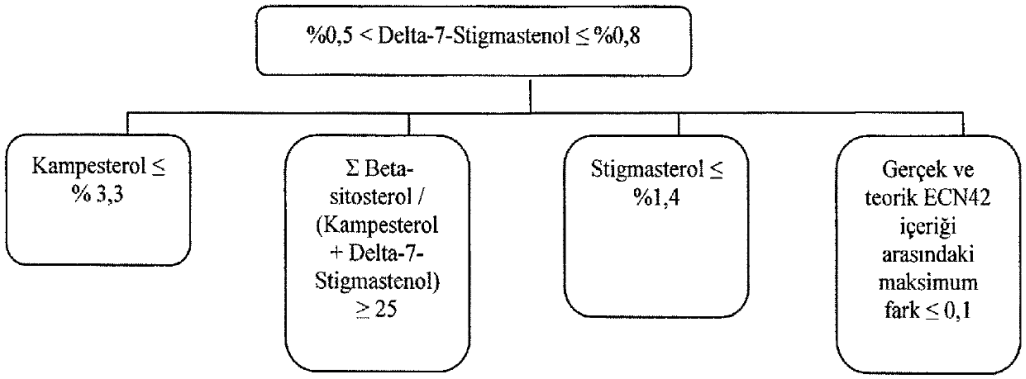
1) Natürel Sızma ve Natürel Birinci Zeytinyağları için Kampesterol Karar Ağacı



Diğer parametreler Ek-1'de verilen değerlere uygun olur.

2) Delta-7-Stigmastenol Karar Ağacı

a) Natürel Sızma ve Natürel Birinci Zeytinyağları



Diğer parametreler Ek-1'de verilen değerlere uygun olur.

b) Ham ve Rafine Pirina Yağı