

Zeytinyağının aroma bileşenlerine göre kemometrik yöntemlerle tanımlanması

Huri İLYASOĞLU*, Beraat ÖZÇELİK

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, ülkemizin kalite ve ekonomik açıdan en önemli yağlık zeytin çeşitleri olan Ayvalık ve Memecik tipi zeytinlerinden elde edilen naturel sızma zeytinyağlarının aroma bileşenlerine göre karakterizasyonu ve sınıflandırılması kemometrik tekniklerden PCA (temel bileşen analizi) ve LDA (doğrusal ayırma analizi) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Zeytinyağlarında, lipoksigenaz metabolik yolu ile meydana gelen heksanal, E-2-hekzenal, heksanol, Z-3-hekzenol ve E-2-hekzenol bileşenlerinin aroma profilini oluşturan başlıca uçucu bileşenler olduğu saptanmıştır. Ayvalık tipi zeytinyağlarında terpenlerden limonen ve undekan tespit edilirken Memecik tipi zeytinyağlarında α -kopaen tespit edilmiştir. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının, heksanal, E-2-hekzenal, E-2-hekzenol, 3-etil-1,5-oktadien ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikleri toplamı pik alanı yüzdeleri arasındaki fark istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. İki hasat sezonundan alınan örnekler ile yapılan çalışmada, hasat sezonları arasında E-2-hekzenal, Z-3-hekzenol, Z-3-hekzenil asetat, heksil asetat ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikleri toplamı pik alanı yüzdeleri arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu saptanmıştır. Memecik tipi zeytinyağlarının C6 bileşiklerinden E-2-hekzenal, heksanol ve E-2-hekzenol pik alanı yüzdelerinin Ayvalık tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Temel bileşen skor grafiğinde, Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının iki ayrı grup oluşturduğu gözlenmiştir. Doğrusal ayırma analizi sonuçlarına göre zeytinyağlarının doğru gruplara atanma oranı % 100 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Zeytinyağı, aroma, Ayvalık zeytinyağı, Memecik zeytinyağı, kemometrik analiz.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Huri İLYASOĞLU. huriilyasoglu@yahoo.com; Tel: (212) 285 60 42.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının coğrafi işaretleme amacıyla karakterizasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 03.12.2009 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 24.12.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "İlyasoğlu, H., Özçelik, B., (2011) 'Zeytinyağının aroma bileşenlerine göre kemometrik yöntemlerle tanımlanması', İTÜ Dergisi/D Mühendislik, 10: 2, 91-98" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Discrimination of extra virgin olive oil with chemometric methods according to their aroma profiles

Extended abstract

Olive oil is obtained from the fruits of olive trees (*Olea europaea* L.) by mechanical procedures. In terms of value, it accounts for 30 % of the world trade in edible vegetable oils. Mediterranean members of the EU produce approximately 75 % of the world's olive oil. Turkey, not member of EU, is the world's 5th largest producer of olive oil (% 5).

The consumption of olive oil, the main component of the Mediterranean diet, is increasing because of its nutritional quality and health effects. The beneficial effects of olive oil are attributed to its high content of monounsaturated fatty acids and antioxidants.

Olive oil consists of triacylglycerols (98 %) and minor compounds (2 %). Tocopherols, phenols, sterols, hydrocarbon and flavor compounds are minor compounds found in olive oil.

The quality of monovarietal olive oil varies on environmental (climate and soil), agronomic (irrigation and fertilization), cultivation (harvest and ripeness) and technological (storage and extraction) factors.

The EU allows labelling of food products with growing areas, which could claim a typical quality based on geographical origin of product. Oils are certified with Protected Designation of Origin (PDO) label improving the commercial value of products. Since PDO olive oils have a much higher market price, they are subjected to frauds. To prevent frauds, the reference database are needed. Therefore, characterization of olive oils with respect to cultivar and geographical origin becomes more important in olive oil industry.

The chemometric methods such as principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) are the methods utilized for the characterization and discrimination of olive oils according to the cultivar and geographic origin. In recent years, the numerous studies have conducted on the chemometric characterization of olive oils using physical and chemical parameters such as fatty acids, sterols, phenols and volatiles.

Aegean Region, Marmara Region, Mediterranean Region and Southeast Region are the olive growing region in Turkey. Aegean region provides around 75-80 % of total olive oil production. Memecik and Ayvalık are the major cultivars grown in Aegean Region.

In literature, the number of studies regarding the characterization of Turkish olive oils are limited. Only few chemical parameters (fatty acids and sterols etc.) were evaluated. Moreover, the chemometric classification of Turkish olive oils were performed only with respect to fatty acid composition.

The characteristic aroma of olive oil depends on the volatile compounds. The C6 compounds (aldehydes, alcohols and esters) are enzymatically produced from linoleic and linolenic acids through the so-called lipoxygenase (LOX) pathway. Hexanal, hexanol and hexyl acetate derive from linoleic acid, whereas Z-3-hexenal, E-2-hexenal, Z-3-hexenol and Z-3-hexenyl acetate derive from linolenic acid. The C6 compounds are responsible for the "green" note. The profile of volatiles varies according to the enzymatic activity, which depends on the external factors such as environmental, cultivation and technological ones.

To evaluate olive oil aroma, several methods are developed. Solid phase microextraction (SPME) is simple, fast and solvent-free technique integrating sampling, extraction and sample introduction into a single run. A short, thin, solid rod of fused silica, coated with adsorbent polymer is called SPME fiber, which is the same type of chemically inert fused silica used to make capillary GC columns.

Various studies have been carried out on the characterization of volatile profile of virgin olive oils. Previous studies were mainly done on Spanish, Italian and French cultivars. However, there is a lack of data defining the volatile profile of Turkish olive oils. The aim of this study was to characterize the profile of volatiles of Turkish olive oils obtained from Ayvalık and Memecik cultivars. The objective of this study was also to classify olive oils with respect to cultivar using chemometric methods.

Keywords : Olive oil, aroma, Ayvalık olive oil, Memecik olive oil, chemometric analysis.

Giriş

Zeytinyağı, zeytin (*Olea europaea L.*) meyvelerinden elde edilen ve oda sıcaklığında sıvı olan bir yağdır. Zeytinyağı ticari olarak en değerli bitkisel yağdır ve yıllık bitkisel yağ ticaretinin % 30'unu oluşturmaktadır. Zeytinyağı üretiminin %75'i Avrupa Birliği ülkeleri tarafından sağlanmaktadır. Türkiye, Avrupa Birliği ülkesi olmayan en önemli zeytinyağı üreticisi ülkelerden biridir ve zeytinyağı üretimindeki % 5'lik pay ile 5. sırada yer almaktadır (Luchetti, 2002).

Zeytinyağının kimyasal bileşimi, triaçilgliseroller (% 98) ve minor bileşenlerden (% 2) oluşmaktadır. Tokoferoller, fenoller, aroma bileşenleri, steroller ve hidrokarbonlar zeytinyağında düşük miktarda bulunan bileşenlerdir (Wahrburg vd., 2002).

Aynı çeşit zeytinden üretilen (monovarietal) zeytinyağı kalitesi; çevresel (iklim ve toprak), agronomik (gübreleme ve sulama), işleme (hasat ve olgunluk derecesi) ve teknolojik (depolama ve ekstraksiyon) faktörlerden etkilenmektedir (Aparicio ve Luna, 2002).

Avrupa Birliği, belli bir coğrafi bölgede üretilen ve tipik kalitesi olduğu iddia edilen ürünlerin, üretildikleri bölgenin adıyla sertifikalandırılmasına izin vermiştir. PDO (Protected Designation of Origin, koruma altına alınmış orijin işareti) sertifikası ile ürünlerin ticari değeri artmaktadır (Forina vd., 2007). Ancak coğrafi işaretlemenin yarattığı rekabet avantajı taklit ürünlerin piyasaya sürülmesine neden olmuştur. Belli bir bölge ve yöreye özgü ve tipik kaliteye sahip ürünlerin benzerleri ve taklitlerine karşı korunabilmesi için zeytinyağı sektörünün kullanabileceği referans veri tabanlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Zeytinyağlarının çeşit ve bölgesel karakterizasyonu, zeytinyağı sektörünün ihtiyaç duyduğu veri tabanlarının oluşturulması açısından önem arz eden bir konudur (Dıraman vd., 2008).

Zeytinyağlarının çeşit ve bölgesel bazda kısa sürede ve sağlıklı bir şekilde sınıflandırılabilmesi için kemometri olarak isimlendirilen çok değişkenli istatistiksel tekniklerden yararlanılmaktadır. Zeytinyağı karakterizasyonunda en yaygın

kullanılan kemometrik teknikler temel bileşenler analizi, kümeleme ve doğrusal ayırma analizleridir (Diaz vd., 2005; Dıraman vd., 2008).

Literatürde zeytinyağlarının kemometrik teknikler yardımıyla çeşit ve bölgesel karakterizasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda yağ asitleri ve sterol kompozisyonu, fenolik ve aroma bileşenleri analiz edilip, analiz verilerine kemometrik analizler uygulanarak zeytinyağları varyete veya orijine göre sınıflandırılmıştır (Giansante vd., 2003; Lanteri vd., 2002; Ollivier vd., 2003; Boggia vd., 2002).

Ülkemizin zeytinyağlarının çeşit ve bölgesel açıdan karakterizasyonu ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatürdeki mevcut çalışmalarda, yağ asitleri kompozisyonuna göre zeytinyağları kemometrik teknikler yardımıyla sınıflandırılmaya çalışılmıştır (Dıraman vd., 2008; Gürdeniz vd., 2008).

Zeytinyağında enzimatik (lipoksigenaz) reaksiyonlar sonucu linoleik ve linolenik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 aldehit, alkol ve esterler, zeytinyağında istenen aromanın oluşmasını sağlayan bileşenlerdir. (Angerosa vd, 2004). Zeytinyağının aroma profili, enzimatik aktiviteyi etkileyen dış faktörlere (toprak, iklim, işleme ve ekstraksiyon) ve zeytin çeşidine göre farklılık gösterebilmektedir (Luna vd., 2006).

Bu çalışmada, ülkemiz zeytinyağı sektöründe hem üretim miktarı hem de kalite bakımından önemli bir yere sahip olan Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının aroma bileşenlerinin karakterize edilmesi ve zeytinyağlarının kemometrik teknikler yardımıyla (PCA : principal component analysis, temel bileşenler analizi ve LDA : linear discriminant analysis, ayırma analizi) zeytin çeşidine göre sınıflandırılmasında aroma bileşenleri verilerinin kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve yöntem

Kuzey Ege Bölgesi Ayvalık tipi (n : 13) ve Güney Ege Memecik tipi (n : 9) naturel sızma zeytinyağı örnekleri TARİŞ tarafından temin edil-

miştir. Zeytinlerden yağ eldesinde, 19 örnek için 3-fazlı santrifüj ve 3 örnek için 2-fazlı santrifüj sistemi kullanılmıştır.

Aroma analizinde, GC-MS-SPME tekniğinden yararlanılmıştır (Koufogianni, 2006). 5 gram örnek SPME örnek şişesine tartılmış ve örnek şişesi silikon septa ile kapatılmıştır. Şişeler ısıtıcıya yerleştirilmiş, 40 °C'da 30 dakika inkübe edildikten sonra 60 dakika ekstraksiyon yapılmıştır. DVB/CAR/PDMS(Divinlybenzene/ carboxen/polydimethylsiloxane) (50/30 µm) fiber kullanılmıştır. GC-MS koşulları Tablo 1'de verilmiştir. Tanımlama için kütüphaneden yararlanılmıştır. Aroma bileşenleri pik alanı yüzdesi cinsinden hesaplanmıştır.

Tablo 1. Aroma bileşenleri GC-MS koşulları

GC Sistemi	HP 6890
Kolon	HP5-MS (30mx1.25mmx0.25µm) kapiler kolon
Taşıyıcı gaz	Helyum, 1 mL/dk
Program	40 °C-5 dakika 40-140 °C-3°C/dakika 140-220 °C-10 °C/dakika 220 °C-2 dakika
Enjeksiyon	1 µL
Detektör	HP 5973 MSD Quropole kütle detektörü 70 eV
Yazılım	Gerstel

Zeytinyağları arasındaki farklılıkları test etmek için iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Kemometrik tekniklerden, temel bileşen ve ayırma analizlerinden yararlanılmıştır. İstatistiksel analizler, SPSS (Statistical Package for Social Sciences, SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA) 16 ve Statistica 6 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA) programları yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışma sonuçları

Aroma profili

Aroma analizi sonucunda 11 bileşen tanımlanmıştır. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının

da tespit edilen uçucu bileşenlerin pik alanlarının yüzdeleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının aroma profili

Uçucu bileşen (%)	Ayvalık	Memecik
	Ortalama Std. Sapma	Ortalama Std. Sapma
Hekzanal	14.25±2.51	11.16±4.67
Hekzanol	5.81±2.34	6.95±1.55
Hekzil asetat	1.90±1.07	1.58±0.95
Toplam LA	21.52±3.03	19.34±4.91
E-2-hekzenal	9.24±2.84	25.80±10.11
Z-3-hekzenol	12.69±2.79	14.05±4.29
E-2-hekzenol	1.74±0.33	2.21±0.39
Z-3-hekzenil asetat	3.23±2.24	3.60±2.32
Toplam LnA	25.69±5.46	45.66±14.63
3-etil-1,5-oktadien	6.49±2.32	3.46±1.35
Limonen	12.4±0,57	-
Undekan	9.13±3.44	-
α-kopaen	-	2.55±0.89

LA : linoleik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler, LnA : linolenik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler, değerler iki analizin ortalamaları ve standart sapmalarıdır.

Naturel sızma zeytinyağlarında C6 aldehitlerden hekzanal ve E-2-hekzenal, C6 alkollerden Z-3-hekzenol, E-2-hekzenol ve hekzanol, C6 esterlerden hekzil asetat ve Z-3-hekzenil asetat, terpenlerden limonen, undekan ve α-kopaen ve hidrokarbonlardan 3-etil-1,5-oktadien tespit edilmiştir. C6 bileşikler, linoleik ve linolenik asitten enzimatik oksidasyon (lipoksigenaz metabolik yolu) sonucu oluşmaktadır.

Ayvalık tipi naturel sızma zeytinyağlarında tespit edilen başlıca uçucu bileşenlerin hekzanal (% 14.25), Z-3-hekzenol (% 12.69), E-2-hekzenal (% 9.24), undekan (% 9.13), 3-etil-1,5-oktadien (% 6.49) ve hekzanol (% 5.81) olduğu belirlenmiştir. Memecik tipi zeytinyağlarında ise E-2-hekzenal (% 25.80), Z-3-hekzenol (% 14.05), hekzanal (% 11.16) ve hekzanol (% 6.95) tespit edilen başlıca uçucu bileşenlerdir.

“Yeşil, elma ve kesilmiş çimen” olarak tanımlanan hekzenal bileşeni; “acı, badem, yeşil ve elma” gibi tanımlanan E-2-hekzenal bileşeni; “meyvemsi ve kesilmiş çimen” olarak tanımlanan hekzenol bileşeni ve “yeşil meyvemsi ve acı” olarak tanımlanan Z-3- hekzenol bileşeni (Fadıloğlu ve Göğüş, 2009), Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının aroma profilinde yer alan önemli bileşenlerdir. Ayvalık tipi zeytinyağlarda terpenlerden limon ve portakal olarak tanımlanan limonen ve alkan olarak tanımlanan undekan ve Memecik tipi zeytinyağlarda ise terpenlerden odun ve baharat olarak tanımlanan α -kopaen saptanmıştır.

Linoleik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler toplamı ortalama değeri, Ayvalık tipi zeytinyağlarında % 21.52 ve Memecik tipi zeytinyağlarda ise % 19.34 olarak bulunmuştur. Linolenik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler toplamı ortalama değeri, Ayvalık tipi zeytinyağlarda % 25.69 ve Memecik tipi zeytinyağlarında ise % 45.66 olarak bulunmuştur.

Zeytin çeşidi ve hasat sezonlarına göre Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının aroma profilleri arasındaki farklılıkları test etmek için iki yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Hekzenal ($P<0.05$), E-2-hekzenal ($P<0.01$), E-2-hekzenol ($P<0.01$), 3-etil 1,5-oktadien ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikler toplamı ($P<0.01$) değerlerindeki değişimler üzerine zeytin çeşidinin etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Ayvalık tipi zeytinyağlarının hekzenal ve 3-etil-1,5-oktadien pik alanı yüzdeleri ortalama değerlerinin, Memecik tipi zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Memecik tipi naturel sızma zeytinyağlarında ise E-2-hekzenal, E-2-hekzenol ve linolenik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler toplamı pik alan yüzdeleri değerlerinin, Ayvalık zeytinyağlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ($P<0.01$).

Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının aroma bileşenlerinin 2006/2007 ve 2007/2008 hasat sezonlarına ait ortalama değerleri Tablo 3’de verilmiştir. Hasat sezonuna göre Ayvalık ve

Memecik tipi zeytinyağlarının E-2-hekzenal, Z-3-hekzenol, Z-3-hekzenil asetat, hekzil asetat yüzdeleri ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikler toplamı arasındaki farklılıklar % 95 güven aralığında istatistiksel olarak önemlidir. 2007/2008 hasat sezonunun ortalama değerleri, 2006/2007 hasat sezonlarının ortalama değerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Aroma bileşenlerinin yüzdelerindeki değişimler üzerine zeytin çeşidi ve hasat sezonları arasındaki etkileşimin etkisi önemsiz bulunmuştur.

Tablo 3. Hasat sezonlarına göre aroma profili

Uçucu bileşen	Ayvalık		Memecik	
	2006/07	2007/08	2006/07	2007/08
Hekzenal	14.5±2.2	14.2±2.6	12.7±5.8	9.2±1.3
Hekzenol	5.5±2.8	5.9±2.2	7.1±0.9	6.8±2.2
Hekzil asetat	0.6±0.4	2.1±1.0	1.2±0.4	2.1±1.2
Toplam LA	20.2±1.5	21.9±3.3	20.7±5.8	17.6±3.1
E-2-hekzenal	7.2±1.8	9.8±2.9	21.7±11	30.9±6.4
Z-3-hekzenol	10.4±2.5	13.4±2.5	12.5±4.7	16.1±2.8
E-2-hekzenol	1.5±0.1	2.0±0.2	2.2±0.5	2.2±0.3
Z-3-hekzenil asetat	1.4±0.4	3.8 ±2.3	2.7±1.2	4.7±2.9
Toplam LnA	20.0±3.5	27.4±4.8	39.1 ±16	53.9±5.9
3-etil-1,5-oktadien	4.7±2.7	7.0 ±2.3	3.8±1.3	3.2±1.4

LA : linoleik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler, LnA : linolenik asitin parçalanmasıyla meydana gelen C6 bileşikler, değerler iki analizin ortalamaları ve standart sapmalarıdır.

Fransız ve İspanyol sızma zeytinyağlarının aroma profilinin incelendiği çalışmada, C6 aldehit

(hekzenal ve E-2-hekzenal) ve C6 alkollerin (E-2-hekzenol, hekzenol ve Z-3-hekzenol) aroma profilinde yer alan en önemli uçucu bileşenler olduğu belirlenmiştir. Fransız zeytinyağlarında aldehit yüzdesinin % 41.1-69.5 ve alkol yüzdesinin % 8.9-22.1 aralığında değiştiği saptanmıştır. Örneklerdeki pik yüzdesi % 28.3 ile 64 arasında değişen E-2-hekzenalin karakteristik bileşen olduğu ifade edilmiştir (Cavalli vd., 2004).

Türk zeytinyağlarının aroma profilinde yer alan bileşenler, İspanyol ve Fransız zeytinyağlarının aroma profilinde yer alan bileşenler ile benzerlik göstermektedir. Ancak pik yüzdeleri arasında farklılıklar görülmektedir. Zeytinyağının aroma profili, zeytin çeşiti ve coğrafik orijine bağlı olarak değişim gösterebilmektedir (Servili vd., 2004).

Kemometrik sınıflandırma

Zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre sınıflandırılabilmesi için aroma bileşenleri analizi sonucu elde verilere temel bileşenler ve ayırma analizi uygulanmıştır.

Temel bileşen analizi sonuçlarına göre özdeğeri 1'den büyük ilk 3 temel bileşenin toplam varyansın % 76.6'sını açıkladığı belirlenmiştir.

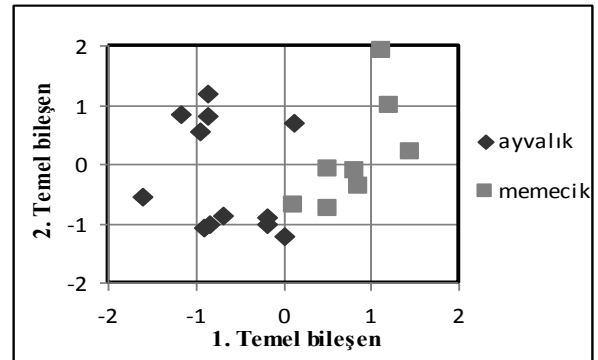
Temel bileşen yükleri Tablo 4'de verilmiştir. Birinci temel bileşeni tanımlayan değişkenler; 3-etil-1,5-oktadien, undekan ve α -kopaen, ikinci temel bileşeni tanımlayan değişkenler; Z-3-hekzenil asetat ve heksil asetat, üçüncü temel bileşeni tanımlayan değişkenler; hekzenal, E-2-hekzenal, linoleik ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikler toplamıdır. α -Kopaen 1. temel bileşene pozitif yönde katkı sağlarken 3-etil 1,5-oktadien ve undekan negatif yönde katkı sağlamaktadır. Z-3-hekzenil asetat ve heksil asetatın 2. temel bileşene katkısı pozitif yöndedir. E-2-hekzenal ve linolenik asitten meydana gelen C6 bileşikler toplamı 3. temel bileşene pozitif yönde katkı sağlarken diğer değişkenler negatif yönde katkı sağlamaktadır.

Temel bileşen skor grafikleri çizildiğinde, Memecik tipi zeytinyağlarının 1. temel bileşen üzerinde skor değerlerinin pozitif, Ayvalık tipi zeytinyağlarının skor değerlerinin 2 örnek hariç ne-

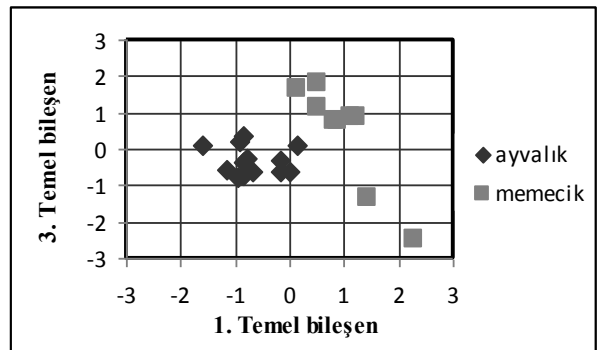
gatif olduğu gözlenmiştir (Şekil 1 ve 2). Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağları 1. ile 3. temel bileşen skor grafiğinde birbirinden ayrılmakta ve iki ayrı grup oluşturmaktadır (Şekil 2).

Tablo 4. Aroma bileşenleri temel bileşen yükleri

Parametre	1. temel bileşen	2. temel bileşen	3. temel bileşen
Hekzenal	-0.17	-0.04	-0.88
E-2-hekzenal	0.45	0.15	0.77
Z3-hekzenol	-0.18	0.15	0.65
E-2-hekzenol	0.67	-0.27	0.46
Hekzenol	0.19	-0,06	-0,01
3-Etil-1,5-oktadien	-0.88	-0.07	0.08
Z-3-hekzenil asetat	0.05	0.97	0.14
Hekzil asetat	-0.16	0.96	0.03
Limonen	-0.71	0.44	-0.30
Undekan	-0.85	0.12	-0.39
α -kopaen	0.87	0.05	0.24
ToplamLA	-0.11	0.22	-0.83
ToplamLnA	0.35	0.28	0.79



Şekil 1. Aroma bileşenleri 1. ve 2. temel bileşen skor grafiği



Şekil 2. Aroma bileşenleri 1. ve 3. temel bileşen skor grafiği

Aroma bileşenleri verilerine, aşamalı ayırma analizi uygulandığında, E-2-hekzenal, Z-3-hekzenol, E-2-hekzenol, 3-etil 1,5-oktadien ve linoleik asitten meydana gelen bileşiklerin toplamının Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını gruplara ayırmada önemli değişkenler olduğu tespit edilmiştir. Diğer değişkenlerin gruplara ayırmada etkisi önemsiz bulunmuştur. Grup kovaryansları homojen olmadığından karesel ayırma analizi uygulanmıştır. Karesel ayırma analizi ile elde edilen ayırma fonksiyonunun katsayıları Tablo 5’de verilmiştir. Wilks Lambda testi, ayırma fonksiyonunun Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarını ayırma gücünün istatistiksel olarak önemli olduğunu göstermiştir ($P < 0.001$). Karesel ayırma analizinde 9 birim Memecik ve 13 birim Ayvalık grubuna atanarak tüm birimler doğru sınıflandırılmıştır (% 100).

Tablo 5. Aroma bileşenleri ayırma fonksiyonu katsayıları

	Ayvalık	Memecik
E-2-hekzenal	0.81	2.67
Z-3-hekzenol	-0.15	-2.40
E-2-hekzenol	3.43	12.07
3-etil-1,5-oktadien	0.95	-0.84
ToplamLA	2.39	3.73
Sabit	-33.18	-66.43

Sonuçlar

- Aroma profilini oluşturan başlıca bileşenlerin, enzimatik oksidasyon sonucu meydana gelen C6 aldehitleri ve alkoller olduğu tespit edilmiştir.
- Hekzenal, E-2-hekzenal, hekzenol ve Z-3-hekzenol tespit edilen başlıca karakteristik uçucu bileşenlerdir.
- Aroma bileşeni verilerine temel bileşen uygulandığında, temel bileşen skor grafiğinde Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının birbirinden ayrıldığı ve ayırma analizi ile zeytinyağlarının doğru gruplara atandığı saptanmıştır.
- Ayvalık ve Memecik tipi zeytinyağlarının zeytin çeşidine göre tanımlanması ve sınıflandırılmasında aroma bileşenleri verilerinden yararlanabileceği belirlenmiştir.

Kaynaklar

- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposito, S. ve Montedero, G., (2004). Volatile compounds in virgin olive oil occurrence and their relationship with quality, *Journal of Chromatography A*, **1054**, 17-31.
- Aparicio, R. ve Luna, G. (2002). Characterisation of monovarietal virgin olive oils, *European Journal of the Lipid Science and Technology*, **104**, 614 - 627.
- Boggia, R., Zunin, P., Lanteri, S., Rossi, N. ve Evangelisti, F. (2002). Classification and class-modelling of Riviera Ligure extra virgin olive oil using chemical physical parameters, *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 2444-2449.
- Cavalli, J.F., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L. ve Loiseau, A.M. (2004). Characterization of volatile compounds of French and Spanish virgin olive oils by HS-SPME : Identification of quality freshness marker, *Food Chemistry*, **88**, 151-157.
- Diraman, H., Saygı, H. ve Hıçıl, Y. (2008). Yağ asitleri bileşimine göre İzmir ili naturel zeytinyağlarında kemometrik sınıflandırma, *Gıda*, **33**, 109-115.
- Diaz, T.G., Meras, I.D., Casas, J.S. ve Franco, M.F.A. (2005). Characterization of virgin olive oils according to its triglycerides and sterols composition by chemometric methods, *Food Control*, **16**, 339-347.
- Fadiloğlu, S. Ve Göğüş, F. (2009). *Zeytinyağı Kimyası*, in Göğüş, F., Özkaya, M.T. ve Ötleş, S., eds, *Zeytinyağı*, Eflatun Yayınevi, Ankara.
- Forina, M., Boggia, R. ve Casale, M. (2007). The information content of visible spectra of extra virgin olive oil in the characterization of its origin, *Annali di Chimica*, **97**, 615-633.
- Giansante, L., Di Vincenzo, D. ve Bianchi, G., (2003). Classification of monovarietal of Italian olive oils by unsupervised (PCA) and supervised (LDA) chemometrics, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **83**, 905-911.
- Gürdeniz, G., Ozen, B. ve Tokatlı, F. (2008). Classification of Turkish olive oils with respect to cultivar, geographic origin and harvest year, using fatty acid profile and mid-IR spectroscopy, *European Food Research and Technology*, **227**, 1275-1281.
- Koufogianni, A. (2006). Comparison of the aroma profile of different mediterranean olive oil cultivars, *Master thesis*, Ghent University.
- Lanteri, S., Armanino, C., Perri, E. ve Palopoli, A., (2002). Study of olive oils from Calabrian olive cultivars by chemometric methods, *Food Chemistry*, **76**, 501-507.

- Luchetti, F., (2002). Importance and future of olive oil in the world market-An introduction to olive oil, *European Journal of The Lipid Science and Technology*, **104**, 559-563.
- Luna, G., Morales, M.T., Aparicio, R., (2006). Characterization of 39 varietal virgin olive oils by their volatile composition, *Food Chemistry*, **98**, 243-252.
- Ollivier, D., Artaud, J., Pinatel, C., Durbec, J-P ve Gurre, M., (2003). Triacylglycerol and fatty acid compositions of French virgin olive oils, Characterization by chemometrics, *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 5223-5231.
- Wahrburg, U., Kratz, M. ve Cullen, P., (2002). Mediterranean diet, olive oil and health, *European Journal of The Lipid Science and Technology*, **104**, 698-705.