

PIRINÇ KEPEĞİ YAĞI DEPOLAMA STABİLİTESİNİN KEMOMETRİK YÖNTEM İLE TESPİT EDİLMESİ

Necati Barış TUNCEL , Zehra GEYİK, Hüseyin AYVAZ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Çanakkale

ÖZET

Bu çalışmada, pirinç kepeğinden elde edilen soğuk pres yağ, 6 ay süresince oda sıcaklığında depolanmıştır. Depolama boyunca 15 günlük periyotlarda hem %serbest yağ asitliği ve peroksit değerleri titrimetrik yöntemlerle ölçülmüş hem de yağların FT-IR spektralleri toplanmıştır. Referans analiz sonuçlarında göre, pirinç kepeği yağının %serbest yağ asitliği miktarında depolama sürecinde kayda değer bir artış tespit edilememiştir. Bunun yanında peroksit değerinde depolama sürecinde artış olmakla beraber depolama sonunda ulaşılan değer (13 Eqv/kg yağ) Türk Gıda Kodeksinin ilgili tebliğinde belirtilen değer (15 Eqv/kg yağ) altında bulunmuştur. Çalışma kapsamında ayrıca referans analiz sonuçları ve spektralleri kullanarak, hem %serbest yağ asitliği hem de peroksit değerleri için kısmi en küçük kareler regresyonu (PLSR) modelleri geliştirilmiştir. FT-IR tabanlı bu modellerin soğuk pres pirinç kepeği yağ örneklerinde %serbest yağ asitliği ve peroksit değerlerinin yüksek doğrulukla ölçülebileceği tespit edilmiştir. Fakat, geliştirilen modellerin daha güvenilir olması için daha fazla örnek kalibrasyona dahil edilmesi ve harici bir validasyon setinin de çalışmaya eklenerek geliştirilen modellerin doğrulanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Pirinç kepeği Çanakkale'de faaliyet gösteren Özer Gıda ve Zirai Ürünleri San ve Tic. Ltd. Şti. 'den taze olarak temin edilmiştir.

Yöntem

Yağ çıkarma işlemi ve analiz yöntemleri

Soğuk pres makinası vasıtasıyla elde edilen yağ, öncelikle santrifüj edilerek içindeki tortu ve kaba maddelerden arındırılmış, daha sonra 20 mikron kalınlığındaki tel süzgeç vasıtasıyla vakum altında süzülerek berrak bir yağ elde edilmiştir. Yağlar kahverengi şişelerde, karanlıkta ve oda şartlarında depolanmak üzere bölünmüştür. Depolama 6 ay boyunca oda sıcaklığında yapılmış ve her 15 günde bir hidrolitik bozunma ölçütü olan % serbest yağ asitliği (SYA) AOCS Metot No: Ca 5a-40'a göre (AOCS, 1997), oksidatif bozunma ölçütü olan peroksit sayısı (PS) ise AOCS Metot No: Cd 8-53'e göre yapılmıştır (AOCS, 1997).

Kızılötesi spektra toplama ve kemometrik analizler

Oda sıcaklığındaki yağ örneklerinin depolama boyunca FT-IR spektralleri 4 cm⁻¹ çözünürlük ve 4000-650 cm⁻¹ spektral aralıkta Nicolet iS50 Flex Gold kızılötesi spektrometresi (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, ABD) kullanılarak toplanmıştır. Spektrallerin toplanmasında ATR (Seyreltilmiş Toplam Reflektans) aksesuarı ve Omnic 9 spektroskopik analiz yazılımı (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA) kullanılmış ve her bir örnek için 3 tekrür spektra toplanıp ortalamaları kullanılmıştır.

Spektrallerin analizinde çoklu değişken analiz programı olan Pirouette 4.5 (Infometrix, Inc., Bothell, WA, ABD) yazılımı kullanılmıştır. Öncelikle Temel Bileşen Analizi (PCA) kullanılarak bilinmeyen sebeplerden oluşan veya benzeri hatalardan dolayı zarar görmüş spektraller var ise bunlar tespit edilmiştir. Ardından, yağlarda SYA ve PS değerlerinin hızlı bir şekilde tespit edilmesi amacıyla PLSR (Kısmi En Küçük Kareler regresyonu) yöntemi kullanılmıştır (Dejong, 1993).

Bu çalışmada kalibrasyon modelleri 39 adet MIR spectra kullanılarak geliştirilmiştir. Geliştirilen kalibrasyon modellerinin doğrulanmasında cross-validasyon yöntemi kullanılmıştır. Modellerin performanslarının ölçülmesinde loading vektörleri, SECV (Çapraz validasyondaki standart hata), korelasyon katsayısı (r) ve sıra dışı nokta testleri kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

AOCS (1997). Mehlenbacher V.V., Hopper T.H., Sallee E.M., Link W. E., Walker R.O., Walker R.C. ve Firestone D. (Eds.), Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign, Illinois.
Dejong, S. (1993). PLS Fits Closer than PCR. Journal of Chemometrics, 7(6):551-557.

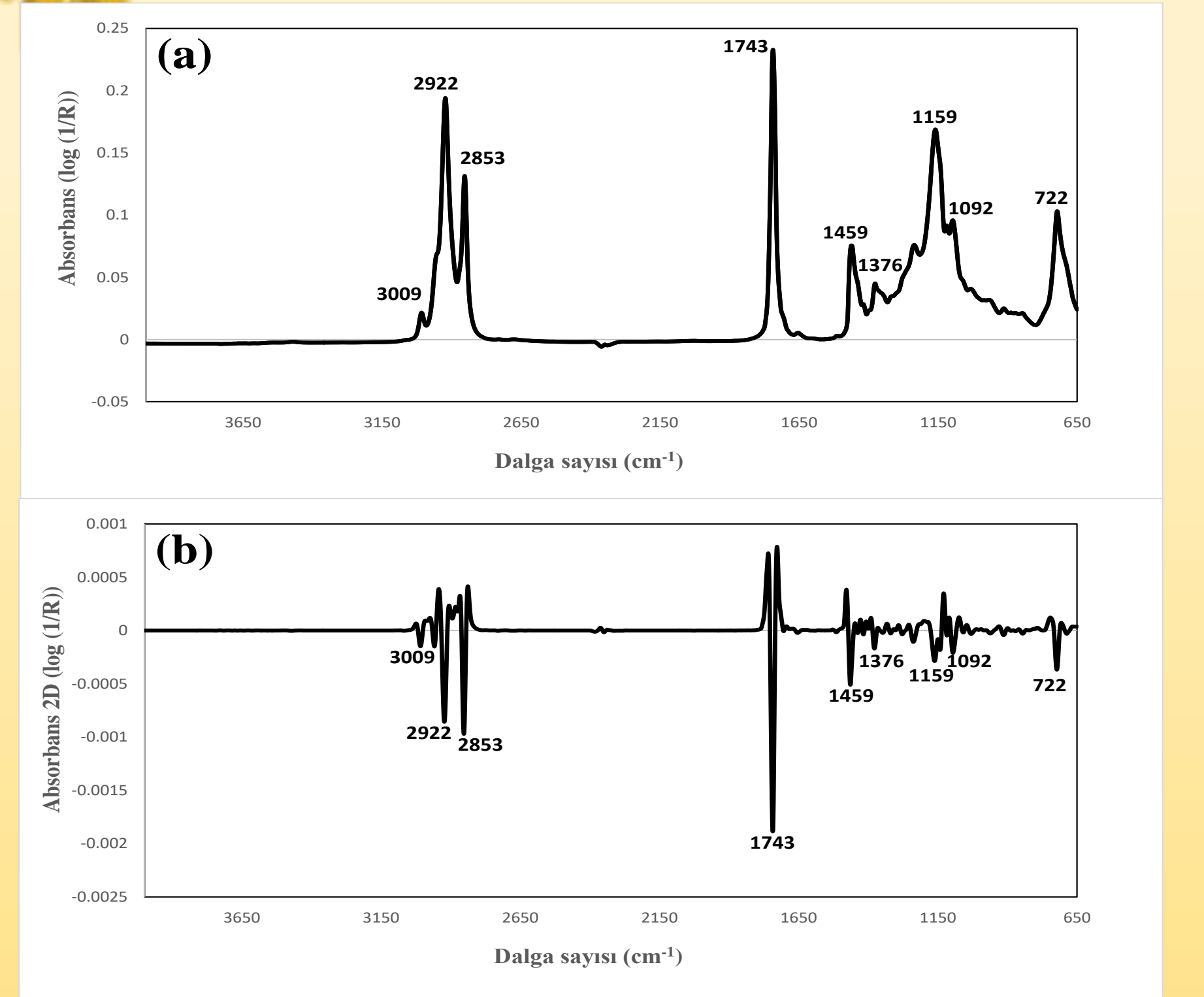
TEŞEKKÜR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne "Soğuk Pres Pirinç Kepeği Yağı Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu ve Depolama Stabilitelerinin Araştırılması" başlıklı ve FHD-2018-1441 numaralı bu hızlı destek projesinin yürütülmesi için vermiş olduğu desteğe proje ekibi olarak teşekkürlerimizi sunarız.

BULGULAR

Tablo 1. Soğuk pres pirinç kepeği yağı 6 aylık depolama süresi içerisindeki SYA ve PS değişim sonuçları.

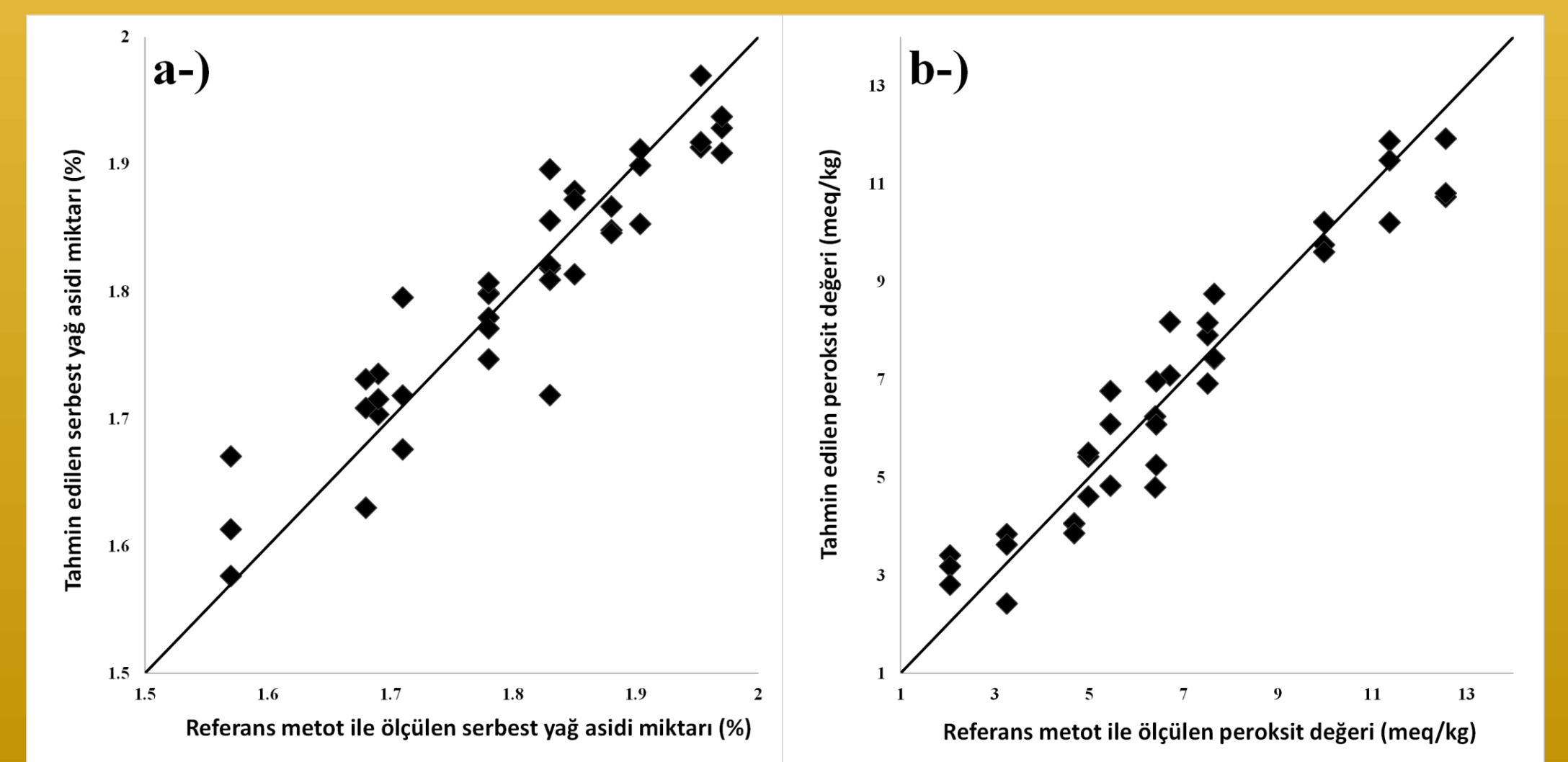
(Gün)	SYA (%)	PS (meqv/kg yağ)
0	1.41±0.28 ^B	2.05±0.05 ^G
15	1.96±0.00 ^A	4.68±0.20 ^{EFG}
30	1.78±0.09 ^{AB}	3.25±0.05 ^{FG}
45	1.83±0.01 ^{AB}	4.98±0.14 ^{DEF}
60	1.57±0.02 ^{AB}	5.45±0.45 ^{DEF}
75	1.71±0.02 ^{AB}	7.45±1.05 ^{CDE}
90	1.68±0.00 ^{AB}	6.71±0.11 ^{DE}
105	1.84±0.01 ^{AB}	7.51±0.45 ^{CD}
120	1.87±0.01 ^{AB}	6.42±0.02 ^{DE}
135	1.78±0.02 ^{AB}	7.65±0.15 ^{CD}
150	1.82±0.02 ^{AB}	11.37±0.59 ^{AB}
165	1.90±0.01 ^A	9.98±0.34 ^{BC}
180	1.95±0.02 ^A	13.65±1.09 ^A
P	0.017	0.000



Şekil 1. Soğuk pres pirinç kepeği yağı örneklerinden toplanan tüm spektrallerin ortalamalarının (a) ham ve (b) ikincil türevleri.

Tablo 2. Yağ örneklerinde SYA ve PS miktarının tahmini için geliştirilen PLSR modellerin istatistiksel performansı (spektrallerin ön işlenmesinde mean center, normalizasyon ve ikincil türev kullanılmıştır).

Parametre	Konsantrasyon Aralığı	Kullanılan Spektral Bölge (cm ⁻¹)	Spektra Sayısı	Faktör sayısı	SEC	SECV	rCal	rCV
Serbest yağ asitliği (% oleik asit cinsinden)	1.57-1.97	4000 - 650	39	9	0.02	0.04	0.99	0.93
Peroksit değeri (meqv/kg)	2.05-12.6	4000 - 650	39	8	0.50	0.85	0.99	0.96



Şekil 2. Yağ örneklerinin (a) SYA ve (b) PS değeri miktarını tahmin etmek için geliştirilen PLSR korelasyon grafikleri (spektrallerin ön işlenmesinde mean center, normalizasyon ve ikincil türev kullanılmıştır).