



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**FIRINCILIK ÜRÜNLERİNİN DEPOLANMASINDA
LİPİD HİDROLİZİ VE OKSİDASYONUNUN
GELENEKSEL VE HIZLI ÖLÇÜM
TEKNİKLERİYLE KARŞILAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Damla NİÇİN

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

İzmir

2022

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**FIRINCILIK ÜRÜNLERİNİN DEPOLANMASINDA
LİPİD HİDROLİZİ VE OKSİDASYONUNUN
GELENEKSEL VE HIZLI ÖLÇÜM TEKNİKLERİYLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

Damla NİÇİN

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Fahri YEMİŞÇİOĞLU

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

İzmir
2022

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Fırıncılık ürünlerinin depolanmasında lipid hidrolizi ve oksidasyonunun geleneksel ve hızlı ölçüm teknikleriyle karşılaştırılması**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

10 / 09 / 2022

Damla NİÇİN

ÖZET

FIRINCILIK ÜRÜNLERİNİN DEPOLANMASINDA LİPİD HİDROLİZİ VE OKSİDASYONUNUN GELENEKSEL VE HIZLI ÖLÇÜM TEKNİKLERİYLE KARŞILAŞTIRILMASI

NİÇİN, Damla

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Fahri YEMİŞÇİOĞLU

Haziran 2022, 47 Sayfa

Yağ ve yağ içeren gıdalarda kaliteyi etkileyen en önemli faktör hidroliz ve oksidasyondur. Yağlarda bir bozulma reaksiyonu olan hidroliz serbest yağ asitleri ile gliserol oluşması sonucu gıda maddesinde sabunumsu tat ve koku oluşumuna neden olmaktadır.

Fırıncılık ürünlerinde hidroliz ve oksidasyon, serbest yağ asitliği, peroksit ve p-anisidin sayılarının tayini gibi analitik yöntemler ile tespit edilmektedir. Bu standart yöntemlerde, öncelikle yağın çözücü ile ekstrakte edilmesi gerekmektedir. İlgili analizler de benzer şekilde kimyasal kullanımını gerektirmektedir. Klasik analiz yöntemlerinde kimyasal kullanımı ve dolayısıyla atık oluşumu söz konusudur. Örnek sayıları, iş gücü gereksinimini ve atık oluşumunu artırmaktadır.

Bu nedenle, günümüzde hızlandırılmış ölçüm tekniklerinin geliştirilmesi ve bu hızlandırılmış ölçüm tekniklerinin kompakt uygulanabilir bir hale getirildiği cihazların piyasaya sürüldüğü görülmektedir. Ancak bu noktada, standart yöntemler ile hızlı ölçüm teknik sonuçlarının doğruluğu, korelasyonu ve sonuçlarının uyumluluğu önem kazanmaktadır.

Bu kapsamda; spektrofotometrik yöntemle hızlı ölçüm yapabilen algoritmalarla kodlanmış, fırıncılık ürünlerinde hidrolitik ve oksidatif bozulma süreçlerinin serbest yağ asitliği ve peroksit sayısı analizleri üzerinden tayin edilebildiği CDR FoodLab model cihaz temin edilmiştir. Fırıncılık ürünü olarak

seçilen ve 50 °C’de 15 gün süreyle bekletilen kek ve bisküvilerde serbest yağ asitliği, peroksit ve p-anisidin sayıları değerlerindeki değişim; hızlı spektrofotometrik yöntem ile ve standart titrimetrik yöntemle ölçülerek sonuç doğruluğu ve korelasyonu istatistiksel olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Anahtar sözcükler: Fırıncılık ürünleri, oksidasyon, hidroliz



ABSTRACT**COMPARISON OF LIPID HYDROLYSIS AND OXIDATION USING
TRADITIONAL AND RAPID MEASUREMENT TECHNIQUES IN THE
STORAGE OF BAKERY PRODUCTS**

NiÇİN, Damla

MSc. in Food Eng.

Supervisor: Fahri YEMİŞÇİOĞLU

June 2022, 47 Pages

Hydrolysis and oxidation are the most important factors affecting the quality of oil and fat-containing foods. Hydrolysis, which is a degradation reaction in fats, results in the formation of free fatty acids and glycerol, resulting in soapy taste and odor in foodstuffs.

It is determined by analytical methods such as the determination of hydrolysis and oxidation, free fatty acidity, peroxide and p-anisidine numbers in bakery products. In these standard methods, the oil must first be extracted with a solvent. Related analyzes also require the use of chemicals. In classical analysis methods, there is the use of chemicals and thus waste generation. The number of samples increases the labor requirement and waste generation.

For this reason, it is seen that the development of accelerated measurement techniques and devices in which these accelerated measurement techniques are made compactly applicable are introduced to the market. However, at this point, the accuracy, correlation and compatibility of standard methods and rapid measurement technical results gain importance.

In this context; A CDR FoodLab model device, which is coded with algorithms that can make rapid measurements with the spectrophotometric method, and in which hydrolytic and oxidative deterioration processes in bakery products can be determined through free fatty acidity and peroxide number

analysis, has been provided. The change in the values of free fatty acidity, peroxide and p-anisidine counts in cakes and biscuits selected as bakery products and kept at 50 °C for 15 days; It is aimed to evaluate the result accuracy and correlation statistically by measuring with fast spectrophotometric method and standard titrimetric method.

Key words: Bakery products, oxidation, hydrolysis



ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda mühendisliği bölümü Yağ İşleme ve Mühendisliği Bilim Dalı'nda yürütülmüştür. Yapılan çalışmada; fırıncılık ürünlerinde oksidasyon ve hidroliz parametreleri 15 gün boyunca belirlenen sıcaklıkta depolanmış geleneksel ve hızlı yöntemler olarak iki farklı teknikle parametrelerin analizleri yapılmıştır.

Bu anlamda fırıncılık ürünü olarak seçilen ve 50 °C'de 15 gün süreyle bekletilen kek ve bisküvilerde serbest yağ asitliği, peroksit ve p-anisidin sayıları değerlerindeki değişim; hızlı spektrofotometrik yöntem ile ve standart titrimetrik yöntemle ölçülerek sonuç doğruluğu ve korelasyonu istatistiksel olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışma konusunun belirlenmesi, çalışmaya hazırlık ve diğer tüm süreçlerde bilgi, tecrübe ve yardımlarını esirgemeyip her zaman destek olan değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Fahri YEMİŞÇİOĞLU ve Arş. Gör. Dr. Onur ÖZDİKİCİLER'e teşekkürlerimi sunarım.

10/09/2022

İZMİR

Damla NİÇİN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
KISLATMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Fırıncılık Ürünleri	2
2.1.1. Ekmek	3
2.1.2. Kekler	3
2.1.3. Bisküvi ve Kurabiyeler	5
2.1.4. Hamur İşleri	5
2.2. Fırıncılık Ürünlerinde Bozulma Türleri	5
2.2.1. Fırıncılık Ürünlerinde Fiziksel Bozulma	6
2.2.2. Fırıncılık Ürünlerinde Kimyasal Bozulma	7
2.2.3. Fırıncılık Ürünlerinde Mikrobiyal Bozulma	7
2.3. Bitkisel Yağlar ve Bozulmaları	8
2.3.1. Bitkisel Yağlarda Oksidasyon	10
2.3.2. Bitkisel Yağlarda Hidroliz	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM	16
3.1. Materyal	16
3.2. Yöntem	16
3.3. Analizler	16
3.3.1. Standart yöntem ile yapılan analizler	16
3.3.1.1. Ekstraksiyon ve yağ eldesi	16
3.3.1.2. Serbest yağ asitliği	17
3.3.1.3. Peroksit sayısı	18
3.3.1.4. P-anisidin değeri	18
3.3.2. Hızlı yöntem ile yapılan analizler	19

3.3.2.1.Ekstraksiyon ve yağ eldesi	19
3.3.2.2.Serbest yağ asitliği	20
3.3.2.3.Peroksit sayısı	20
3.3.2.4.P-anisidin değeri	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
5. SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR DİZİNİ	41
TEŞEKKÜR	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Oksidatif ve hidroliz reaksiyonlarının genel oluşum şeması (Robards ve ark., 1988).	10
Şekil 2. Lipid otooksidasyon şeması (Shahidi ve Zhong, 2010).	11
Şekil 3. Lipitlerin enzimatik yolla hidrolizi (Kayahan, 2003).	14
Şekil 4. Lipitlerin enzimatik yolla hidrolizi (Satyarthi ve ark., 2011).	14
Şekil 5. Öğütülmüş kek örnekleri	17
Şekil 6. Hekzanın uçurulduğu vakumlu evaporatör düzeneği.	17
Şekil 7. Kek örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan serbest yağ asitliği sonuçlarının günlere bağlı değişimi.	22
Şekil 8. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan serbest yağ asitliği grafiği.	23
Şekil 9. Kek örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan peroksit değeri sonuçlarının günlere bağlı değişimi.	25
Şekil 10. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan peroksit değerleri grafiği.	25
Şekil 11. Kek örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değeri sonuçlarının günlere bağlı değişimi.	27
Şekil 12. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değerleri grafiği.	27
Şekil 13. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değerleri parabolik grafiği.	28
Şekil 14. Bisküvi örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan serbest yağ asitliği sonuçlarının günlere bağlı değişimi	29
Şekil 15. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan asitlik değerleri grafiği.	30
Şekil 16. Bisküvi örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan peroksit değeri sonuçlarının günlere bağlı değişimi.	31
Şekil 17. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan peroksit değerleri grafiği.	32
Şekil 18. Kek örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değeri sonuçlarının günlere bağlı değişimi.	33
Şekil 19. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değerleri grafiği.	34

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 1. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle serbest yağ asitliği ölçümleri.....	21
Tablo 2. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle peroksit değeri.....	24
Tablo 3. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle p-anisidin değeri ölçümleri.....	26
Tablo 4. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle yağ asitliği ölçümleri.....	29
Tablo 5. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle peroksit değeri ölçümleri.....	30
Tablo 6. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle p-anisidin değeri ölçümleri.....	32
Tablo 7. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan TOTOX değerleri.....	35
Tablo 8. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan TOTOX değerleri.....	36
Tablo 9. Kek ve bisküvi örnekleri analiz sonuçları pearson korelasyon değerleri....	37

KISLATMALAR DİZİNİ

PV	Peroksit değeri
pAV	Para anisidin
TOTOX	Toplam oksidasyon değeri
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
aw	Su aktivitesi



1. GİRİŞ

Ülkelerin gelişmişlik düzeyleri, sosyo-ekonomik yapıları ve toplumların beslenme alışkanlıkları her geçen gün değişse de ülkemizde ve dünyada tahıl ürünleri insanların en önemli besin kaynağı olma özelliğini korumaktadır (Türksoy ve Özkaya, 2006). Kentleşmenin eskiye göre daha fazla olması, kişi başına düşen gelir miktarının artması, çalışan kadın nüfusunun yükselmesi gibi nedenler ülkemizde fırıncılık ürünlerinin yaygın olarak tüketilmesine ve tercih edilmesine sebep olmuştur (Can ve Yalçın, 2011).

Yağ içeriği yüksek olan unlu mamuller kimyasal bozulmaya veya acılık oluşumuna maruz kalmaktadır. Acılık, ürünlerin tadını kötüleştiren ve raf ömrünü azaltan kötü kokulara ve aromalara neden olur ve lipid bozulması ile ilişkilendirilir (Smith ve ark, 2004). Fırıncılık ürünlerinde hidroliz ve oksidasyon, serbest yağ asitliği, peroksit ve p-anisidin sayılarının tayini gibi analitik yöntemler ile tespit edilmektedir (Gümüşkesen ve Yemişçiöğlü, 2010). Bu standart yöntemler ile yapılan analizlerde çok miktarlarda kimyasal kullanılmakta ve atık oluşmaktadır. Örnek sayıları arttıkça gereken iş gücü ve atık sayısı da artmaktadır.

Bu sebeplerden dolayı piyasaya sürülen hızlı ölçüm tekniklerine sahip cihazlara olan talepler artmakta ve bu cihazların sonuçlarının uyumluluğunun değerlendirilmesi önem kazanmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fırıncılık Ürünleri

Gıda ürünlerinin çeşitlendirilmesi ve özelliklerinin hem damak zevki hem de sağlığa uygunluk açısından, geliştirilip iyileştirilmesi çalışmaları, ekonomik ve teknolojik gelişmelere paralel olarak, yoğunluk kazanmaktadır. Bu ürünler içerisinde, fırıncılık ürünleri grubu özel ve önemli bir yere sahiptir (Özer, 1998). Fırıncılık ürünleri terimi, tariflerinin önemli bir oranda buğday unu içerdiği ortak bir bağla birbirine bağlanan çok çeşitli gıdaları kapsamaktadır (Cauvain ve Young, 2006). Pişirme işlemi çok uzun yıllardır olan bir prosestir ve fırıncılık ürünleri açısından sade bir hamur işinin basit bileşenlerinden bir pastanın sayısız bileşenine kadar çeşitlilik gösterir. Pişirme terimi sadece ekmek üretimi için değil, aynı zamanda unun temel malzeme olduğu ve bir fırının veya ısıtma cihazının üstünden ve altından gelen ısının uygulandığı tüm gıda ürünleri için geçerlidir. Daha ayrıntılı olarak pişirme, unun temel bileşen olduğu ekmek, kek, hamur işi, bisküvi, kraker, kurabiye ve turtalar gibi öğelerin üretimini içerir (Hui ve ark., 2008).

Fırıncılık ürünleri, binlerce yıldır dengeli beslenmenin önemli bir parçası olmuştur. Hatta su ile karıştırılan ve ateşte pişirilen tahıl taneleri atalarımızın ilk “ekmek türü” ürünü olabilir. Bugün, ekmek ve diğer unlu mamullerin üretimi, ilkel bir küçük ev endüstrisinden oldukça iyi gelir elde eden ve binlerce personel istihdam eden büyük ölçekli, modern bir imalat endüstrisine dönüşmüştür. Bu dönüşüm, tüketici talebinin taze, besleyici, uygun şekilde paketlenmiş ve rafta stabil olan, uygun, birinci sınıf unlu mamullere olan talebi tarafından yönlendirilmiştir. Ayrıca, bu artan talep, unlu mamullerin kullanılabilirliğini artıran ve hem raf ömrünü hem de pazar alanını genişleten bir teknoloji olan modifiye atmosfer paketlenme dahil olmak üzere çeşitli yeni işleme ve paketlenme teknolojileri tarafından karşılanmaktadır (Smith ve ark., 2004). Günümüzde market raflarında ekmek, çörek, turta, kek, kraker, kurabiye ve diğer ürünler gibi çok çeşitli unlu mamuller bulunmaktadır (Seiler, 1988).

2.1.1. Ekmek

Ekmek ve diğ er fermente ürünlerin üretimi, üretilen tüm fırınlanmış ürünlerin en büyük hacmini oluşturmaktadır. Ekmekler çok çeşitli biçimlerde ve görünüşte olup farklı süreçlerden geçerler, ancak üretimlerinde yer alan temel ilkeler büyük ölçüde benzerdir. İşlemlerin tümü, hamurda bir glüten yapısının geliştirilmesinde buğday unu, su, maya, tuz ve diğ er fonksiyonel bileşenlerin karıştırılmasını, bireysel hamur parçalarının hazırlanmasını ve şekillendirilmesini, fermantasyonunu ve son olarak ısıyla sertleştirme yani pişirme adımını içerir. Farklı ekmek yapım süreçleri, en çok hamur bileşenlerinin karıştırılma ve glüten ağının gelişme biçiminde farklılık göstermektedir (Cauvain, 2001).

2.1.2. Kekler

Fırıncılık endüstrisinin en önemli alanlarından birini birçok farklı yöntemlerle üretilen kek ürünleri oluşturmaktadır. Kek; orta kuvvette, %8-9 proteinli, ince partikül büyüklüğüne sahip yumuşak buğday unundan şeker, yağ ve yumurta ilavesiyle hazırlanmış yumuşak hamurdan, usulüne göre fırınlanarak elde edilen hazır gıda maddesidir (Elgün ve Ertugay, 1995). Bunlar arasında dilim, top, baton, kalıp, pasta altı ve bar kekler sayılabilir (Mercan ve Boyacıoğlu, 1999). Kek karışımları, karmaşık bir emülsiyon ve köpük sistemidir. Hava kabarcıkları, yumurta, yağ, uygun bir emülgatör veya üçünün bir kombinasyonundaki yüzey aktif proteinler tarafından hamur içinde tutulur. Kek tariflerinde çok miktarda su ve sıvı yumurta kullanıldığı için elde edilen hamur düşük viskoziteye sahiptir ve glüten oluşumu sınırlıdır. Kek hamurlarının düşük viskozitesi, bunların kolayca biriktirilmesine izin verir ve nadiren herhangi bir yatırma sonrası işlem yoktur. Hamur, fırında hızlı bir şekilde ısıtılmak üzere tavalarda tutulur veya doğrudan fırın bandına yerleştirilir (Cauvain, 2003).

Kekler bileşenlerine, üretim metotlarına veya şekillerine göre sınıflandırılmaktadır. Endüstriyel olarak en fazla üretilen kek çeşitlerinden biri pandispanya tipi keklerdir. Köpük tipi kekler olan pandispanya keklerin diğ er keklerden farkı şeker ve yumurtanın öncelikle karıştırılmasıdır. Kekin kabarmasında etkili olan hava kabarcıkları proteinler tarafından tutularak hamura

kazandırılması sağlanır böylece stabil ve yüksek hacimli kekler elde edilmektedir (Bennion ve Bamford, 1997)

Raf ömrü ve bayatlamaya karşı tolerans endüstriyel keklerin kalitelerini belirleyen kriterlerdir. Keklerin ambalajlanmasına, formülasyonuna, depolama sıcaklığına ve su aktivitesine bağlı olmakla birlikte genellikle 1-4 hafta taze kalmaları beklenmektedir (Gelinaz ve ark., 1999). Keklerin endüstriyel alandaki en önemli problemi raf ömrünün kısa olmasıdır. Raf ömrü; gıda maddelerinin üretim tarihinden itibaren uygun koşullarda spesifik özelliklerini muhafaza edebildiği süreyi ifade etmektedir (Anonim, 2014).

Gıdalar depolama süresince fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimlere uğramaktadır. Keklerde fiziksel olarak bayatlama, kimyasal olarak oksidasyon ve mikrobiyolojik olarak küflenme raf ömrünü olumsuz etkileyen temel faktörlerdir. Lezzet kaybı, tekstür değişimleri ve kuruma tipik bayatlama göstergeleridir. Bayatlama, fiziksel bozulma olarak görülen ve keklerde en sık görülen problemlerdendir (Gomez ve ark., 2010). Mikrobiyal bozulmalara genellikle maya, küf ve bakteriler sebep olmaktadır. Fırın ürünlerindeki biyolojik bozulmalarda en yaygın ve en önemli küf türleri Eurotium, Aspergillus ve Penicillium'dur (Guynot ve ark., 2002).

Ürünlerin bozulmasını engelleyen en etkili yöntemlerden biri ambalajlamadır. Ambalaj; gıdanın hava, ışık, ısı, kimyasal etki, mikroorganizma ve darbe gibi çevresel etkilerden korunmasını sağlayan paket ya da kaplardır. Gıdalarda bozulmalar genellikle mikrobiyal bulaşma ile proses sonrası temas etmeye bağlı olarak öncelikle gıda yüzeyinde meydana gelmekte ve gıdanın raf ömrünü kısaltırken, gıda kaynaklı hastalık riskini de arttırmaktadır (Ayana ve Turhan, 2010). Modifiye atmosferde ambalajlama sisteminde, paket içindeki hava genellikle CO₂ ve N₂ gazları ile yer değiştirilerek kullanılmaktadır. CO₂ bakteriyostatik ve fungistatik olmasından dolayı gaz bileşimi içinde en önemli gazdır. Ayrıca küfler aerobik olduğundan CO₂ konsantrasyonuna daha hassastırlar (Zardetto, 2005).

2.1.3. Bisküvi ve Kurabiyeler

TSE'nin hazırladığı TS 2383 Bisküvi Standardına göre bisküvi şöyle tanımlanmıştır: Bisküvi; tahıl unu veya unları içine kabartmayı sağlayıcı maddeler, şeker, tuz, yağ ve Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği'nde kullanılmasına izin verilen maddelerden biri veya birkaçı katıldıktan sonra su ile yoğrularak tekniğine uygun bir biçimde işlenmesi, şekil verilmesi ve pişirilmesi sonucunda elde edilen bir mamüldür. Bisküvi hamurunun karıştırılmasında kullanılan su seviyeleri ekmeğe kıyasla daha düşüktür. Bunun sebebi kısmen glüten oluşumunu sınırlamak ve bu ürünlerin önemli bir özelliği olan son ürün sertliğini sağlamaktır. Bisküvi ve kurabiye hamurlarının kıvamı, belirli bir üretim sürecinin seçiminde ve işleyişinde çok önemli bir rol oynar. Dökme hamurdan, karıştırdıktan sonra tabaka haline getirme ve ardından kesme, hamuru bir kalıba presleme ve ardından pişirme için çıkarma veya birim parçaların kesildiği bir silindirin ekstrüzyonu yoluyla dökme hamurdan ayrı parçalar oluşturma yolları izlenebilmektedir (Calligaris ve ark., 2007).

2.1.4. Hamur İşleri

Ana hamur işleri, bisküvi hamuruna benzer şekilde hazırlanan kısa hamur veya lamine hamur işlerine dayanmaktadır. İlki genellikle bir tür blokaj kalıbı ile şekillendirilirken, ikincisinin üretimi yağ katmanlarını kaplamak için hamur tabakalarının hazırlanmasına dayanır. Birbirini izleyen hamur ve yağ katmanlarının üst üste bindirilmesi ve katlanması ile karakteristik yapısı oluşmaktadır (Cauvain ve Young, 2006a).

2.2. Fırıncılık Ürünlerinde Bozulma Türleri

Bozulma, bir gıdayı tüketim için daha az lezzetli yapan herhangi bir değişikliği ifade eder. Unlu mamullerin bozulma sorunları fiziksel bozulma, kimyasal bozulma ve mikrobiyolojik bozulma olarak alt gruplara ayrılabilir. Baskın bozulma sorunu, birbiriyle ilişkili faktörlerden, özellikle depolama sıcaklığı, bağıl nem, koruyucu seviyesi, pH, ambalaj malzemesi ve en önemlisi nem içeriği ve su aktivitesinden etkilenir (Smith ve ark., 2004)

2.2.1. Fırıncılık Ürünlerinde Fiziksel Bozulma

Unlu mamullerde bayatlama önemli bir fiziksel bozulma sorunudur. Bayatlama, "ekmek veya diğer ürünlerde pişirme sonrası dönemde meydana gelen ve tüketici için daha az kabul edilebilir hale gelen, mikrobiyolojik bozulmanın olmadığı hemen hemen her değişiklik" olarak tanımlanmıştır (Hebeda ve Zobel, 1996). Pişirmeden sonra meydana gelen başlıca değişiklikler nemin yeniden dağılımı, nişastanın retrogradasyonu, artan sertlik ve aroma ve tat kaybıdır (Quail, 1996).

Bayatlama mekanizması birçok araştırmaya konu olmuştur ve birkaç çalışma, bayatlamının kırıntıdan kabuğa ve daha ayrıntılı olarak; şişmiş nişastadan glütene nem geçişinin sebep olduğunu ileri sürmektedir. Daha yüksek nem içeriğine sahip ürünler, örneğin ekmek ve kekler, kurabiye veya kraker gibi orta veya düşük nemli ürünlerden daha hızlı bayatlamaktadır. Ancak bayatlama, sadece nem kaybı veya şişmiş nişastadan glütene nem geçişinden kaynaklanmamaktadır. Nişasta bileşenlerinin, özellikle doğrusal olmayan amilopektin fraksiyonunun kristalleşme derecesi ve oranının bayatlamadan esas olarak sorumlu olduğu bilinmektedir. Nişasta polimerleri, lipidler ve un proteinleri arasındaki kompleks oluşumun, amiloz ve amilopektin agregasyonunu engellediği düşünülmektedir. Bu nedenle, bu bileşenlerin içeriği bayatlama oranını etkilemektedir. Örneğin kurabiyeler ve bisküviler, ekmekten daha yüksek bir lipid içeriğine sahiptir ve daha yavaş bayatlama eğilimindedir. Bunun yanında bu ürünler lipid oksidasyonuna ve ekşimiş tat oluşumuna karşı daha hassastır (Kulp, 1979). Bayatlama sorunu fırıncılık endüstrisi için ekonomik açıdan da önemlidir (Hebeda ve Zobel, 1996).

Unlu mamullerin bayatlamasını geciktirmek için lipidler ve yağlar, yüzey aktif maddeler, emülgatörler, sakızlar ve mono- ve digliseridler ile yeniden formülasyon dahil olmak üzere çeşitli ticari yöntemler kullanılmaktadır (Boyle ve Hebeda, 1990). Bayatlama genellikle kimyasal katkıların eklenmesiyle geciktirilirken, birçok unlu mamulün küfsüz raf ömrünü uzatmak için ticari olarak kullanılan CO₂ ile zenginleştirilmiş atmosferlerin kullanımı da bayatlamayı geciktirmenin bir yolu olarak araştırılmaktadır (Knorr ve Tomlins, 1985).

2.2.2. Fırıncılık Ürünlerinde Kimyasal Bozulma

Özellikle yağ içeriği yüksek olan Unlu mamuller kimyasal bozulmaya veya acılık oluşumuna maruz kalmaktadır. Acılık, ürünlerin tadını kötüleştiren ve raf ömrünü azaltan kötü kokulara ve aromalara neden olan lipid bozulması ile karakterizedir. İki tür acılık problemi ortaya çıkmaktadır bunlar oksidatifbozulma ve hidrolitik bozulmadır.

Oksidatif bozulma, doymamış yağ asitlerinin otolitik bir serbest radikal mekanizma yoluyla oksijenle parçalanması sonucu meydana gelmektedir. Sonuç olarak, kötü kokulu aldehitler, ketonlar ve kısa zincirli yağ asitleri oluşmaktadır. Lipid oksidasyonu sırasında oluşan bu serbest radikaller ve peroksitler, pigmentleri ağartarak, A ve E vitamini gibi belirli vitaminleri ve protein parçalanmasını yok ederek gıda kalitesi üzerinde daha da zararlı etkilere yol açabilmektedir.

Hidrolitik bozulma, oksidatif bozulmanın aksine, O₂'nin yokluğunda meydana gelir ve trigliseridlerin hidrolizine ve ardından gliserol ve kötü kokulu yağ asitlerinin salınmasına sebep olmaktadır. Lipazlar ve lipoksijenazlar gibi nem ve endojen enzimlerin ortamda bulunması, bu bozulmayı arttırmaktadır. Genellikle sebzelerde, buğday ununda, baharatlarda ve peynirde bulunan bu enzimler, doymamış yağların oksidasyonunu katalize ederek pişirme işleminde hayatta kalan peroksitler ve ısıya dayanıklı bileşikler üretmektedir.

Kimyasal bozulma genellikle bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve bütillenmiş hidroksi toluen (BHT), a-tokoferol, askorbik asit ve bunun tuzları ve belirli zamklar gibi antioksidanların eklenmesiyle önlenir (Smith ve ark, 2004).

2.2.3. Fırıncılık Ürünlerinde Mikrobiyal Bozulma

Birçok fırıncılık ürününde fiziksel ve kimyasal bozulma sorunları ortaya çıkarken, genellikle yüksek ve orta nemli unlu mamullerin raf ömrünü sınırlayan en önemli faktör mikrobiyolojik bozulmadır. Aynı zamanda fırıncılık endüstrisinde ekonomik kayıpların önemli bir nedenidir. Yalnızca ABD'de

mikrobiyolojik bozulmadan kaynaklanan kayıpların yaklaşık%1 ila 3 veya her yıl 90 milyon kg'ın üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu kayıp yalnızca fabrika içi ve mağaza içi bozulmaya dayanmaktadır. Kayıplar tüketici düzeyinde de dikkate alındığında, toplam kayıp şaşırtıcı bir orana ulaşacaktır (Oorakiul, 1991). Unlu mamullerin mikrobiyolojik bozulmalarını etkileyen en önemli faktör su aktivitesidir (aw) (Smith, 1992).

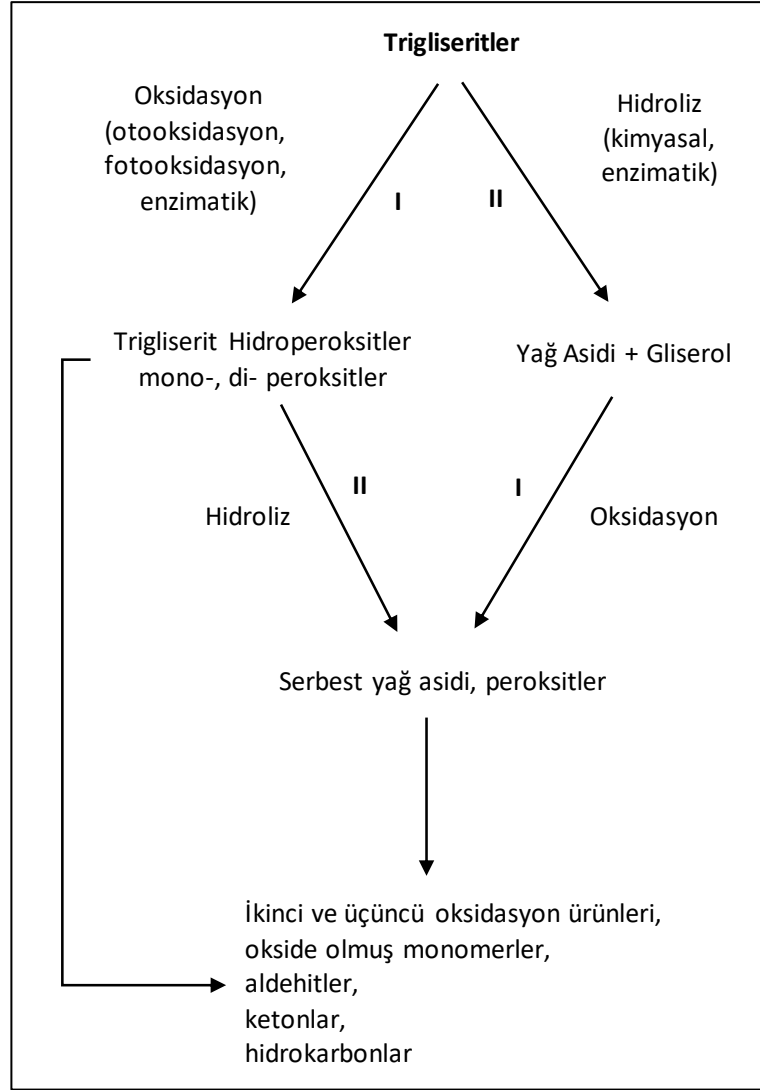
2.3. Bitkisel Yağlar ve Bozulmaları

Bitkisel yağlar, yağlı tohumlardan, meyveler ya da kabuklu yemişlerden presleme, çözgen ekstraksiyonu veya her iki yöntemin beraber kullanılmasıyla elde edilmektedir. Farklı kaynaklardan elde edilen birçok bitkisel yağ çeşidibulunmaktadır. En çok bilinen bitkisel yağ çeşitlerine zeytinyağı, ayçiçek yağı, mısırözü yağı ve soya yağı örnek gösterilebilir. Bitkisel yağlar doğal antioksidan olarak fonksiyon gösteren bileşikler içermektedir. Bu bileşikler arasında askorbik asit, α - tokoferol, β -karoten, flavonoidler vardır (Aluyor ve Ori-Jesu, 2008).

Bitkisel yağların kimyasal yapıları%95-98 triaçilgliserolden ve %2-5'lik kısmı da kompleks minör bileşiklerden oluşmaktadır. Bu minör bileşenler buldukları bitkiye bağlı olarak çeşitli kalitatif ve kantitatif farklılık göstermektedir. Aynı türlerde bile meyve ya da tohumun yetiştiği iklim şartlarına, ekstraksiyon yöntemine, kalitesine, rafinasyon koşulları gibi nedenlere bağlı olarak farklılık görülebilmektedir. Bitkisel yağlarda bulunan minör bileşenlerden başlıcaları: yağ alkoller, mumlar, esterler, hidrokarbonlar, tokoferol ve tokotrienoller, fenolik bileşikler, uçucu bileşenler, pigmentler ve fosfolipidler ve triterpenik asittir (Cert ve ark., 2000).

Bitkisel yağlar, üç yağ asidi molekülü tarafından esterlenmiş gliserol molekülünden oluşur. Her tür bitkisel yağ, kendine özgü yağ asitleri oranı içeriği ile karakterize edilir. Baskın yağ asitleri, düz alifatik zincirlerde 16 veya 18 karbon atomuna sahiptir. Oksidatif koşullara oldukça duyarlıdır ve aldehitler, ketonlar, epoksitler, hidroksi bileşikleri vb. dahil olmak üzere birçok bozunma

ürünü üretirler. Bunların çoğu artık toksik ve potansiyel olarak kanserojen olarak kabul edilmektedir (Chang ve Trans, 2005). Oksidatif stres konjuge çift bağ sistemi oluşumuna neden olabilir. Bu oksidasyon ürünlerinin içeriği yağın teknolojik işlemine, depolama yöntemine ve süresine karşılık gelebilir ve besin kalitesi, güvenlik ve duyu özellikleri üzerinde istenmeyen bir etkiye sahiptir (Machado ve ark., 2012). Doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu, lipitlerin parçalanmasından sorumlu ana reaksiyondur (Muik ve ark., 2005). Bu nedenle, yağ asitlerinin özelliklerini belirlemek ve işleme ve depolama sırasında stabiliteyi daha kesin olarak belirlemek, uygulamalar için uygunluklarını ve taşıma koşullarını doğrulama olasılığını belirlemek için yağ asitlerinin bileşimini bilmek önemlidir (Ambrozova ve ark., 2014). Yağların oksidatif bozunması 100°C'nin üzerinde ısıtılarak arttırılabilir (Fathi-Achachlouei ve Azadmard-Damirchi, 2009). Bozulmaya sebep olan en önemli kimyasal reaksiyonlar olarak bilinen oksidasyonu ve hidroliz reaksiyonları Şekil 1'de özetlenmektedir (Robards ve ark., 1988).



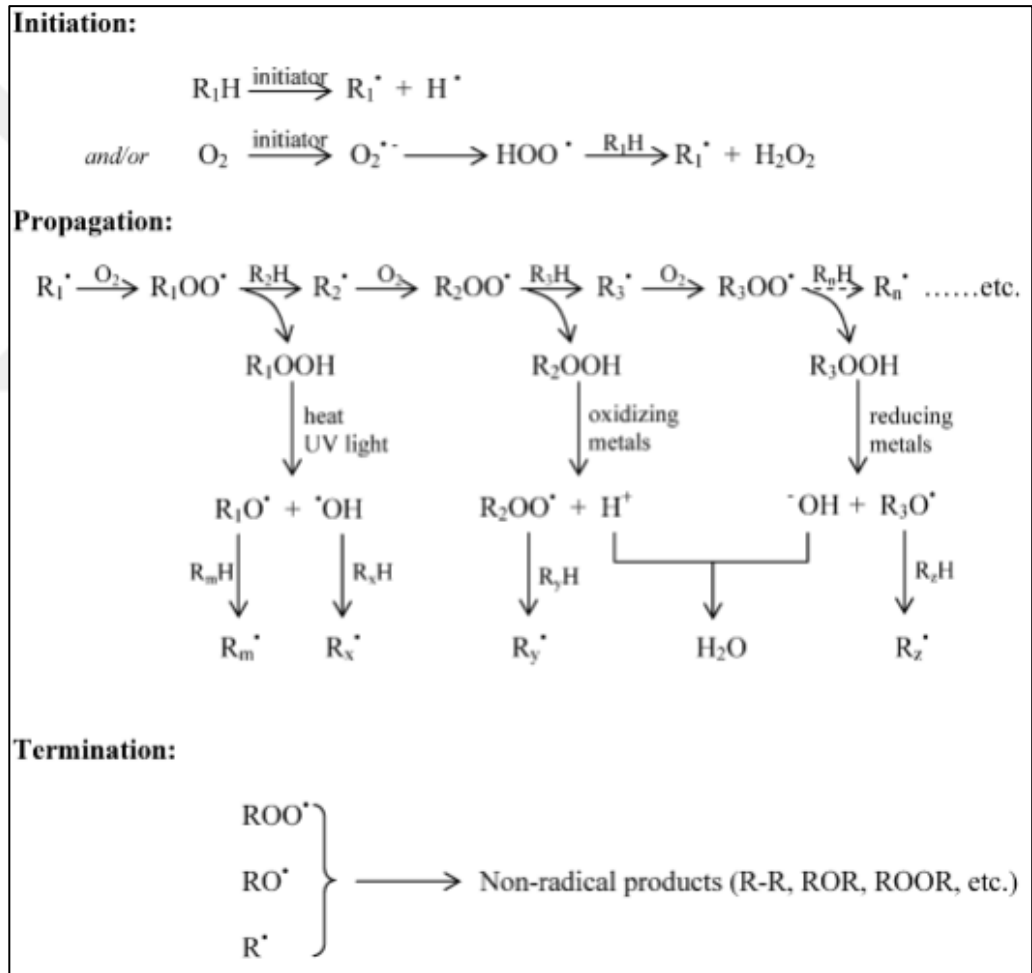
Şekil 1. Oksidatif ve hidroliz reaksiyonlarının genel oluşum şeması (Robards ve ark., 1988).

2.3.1. Bitkisel Yağlarda Oksidasyon

Yağ içeren gıdaların kalitesini bozan başlıca etmenlerden biri lipid oksidasyonudur. Gıdanın koku, renk, tat ve besinsel değerlerine olumsuz yönde etkiler. Lipid oksidasyonu sonucu oluşan birincil ve ikincil oksidasyon ürünleri sağlık için zararlıdır. Lipitleri oksitleyen birçok katalitik sistem bulunmaktadır. Bunlar arasında ışık, sıcaklık, enzimler, metaller, metalloproteinler ve mikroorganizmalar bulunmaktadır (Korycka-Dahl, 1978). Bu reaksiyonların çoğu, tekli oksijen gibi bir tür serbest radikal ve/veya oksijen türlerini içermektedir. Bu reaksiyonlar için substrat genellikle doymamış yağ asitleridir. Oksitlendiklerinde otokatalitik bir süreç oluşturabilirler, yani oluşan oksidatif ürünler reaksiyonu

daha da katalize edebilir, bu da hızın zamanla artmasına neden olmaktadır (Angelo ve ark., 1996).

Otoksidasyon, en yaygın procestir ve serbest radikallerin zincir reaksiyonu yoluyla lipidlerin oksijen ile kendiliğinden reaksiyona girmesi olarak tanımlanmaktadır. Lipid otooksidasyonunun, bir dizi karmaşık kimyasal değişikliğe yol açan üç farklı aşaması vardır. Bunların başlatma, yayılma ve sonlandırma aşamasından geçen bir serbest radikal zincir mekanizması yoluyla gerçekleştiği yaygın olarak kabul edilmektedir. Otoksidasyon mekanizmasını açıklayan şema Şekil 2'de gösterilmektedir (Shahidi ve Zhong, 2010).



Şekil 2. Lipid otooksidasyon şeması (Shahidi ve Zhong, 2010).

Doymamış lipid molekülleri, ısı, ışık/iyonlaştırıcı radyasyon ve metal iyonları/metalloproteinler gibi başlatıcıların varlığında bir hidrojen atomunu kaybederek serbest radikaller üretmektedir. Lipid radikalleri daha sonra oksijenle

reaksiyona girerek yeni bir lipid molekülüne saldırır ve hızlı ilerleyen reaksiyonun zincir taşıyıcıları olarak hareket eden peroksil radikallerini oluşturmaktadır. Bu reaksiyon, yayılma sırasında hiçbir hidrojen kaynağı kalmayınca veya zincir örneğin antioksidanlar tarafından kesintiye uğrayana kadar birkaç bin kez tekrarlanabilmektedir (DeMan, 1999; Shahidi ve Zhong, 2010). Bu nedenle, lipid oksidasyonu kendi kendine yayılan ve kendi kendine hızlanan bir süreçtir. Oksidasyon, normal olarak, bir indüksiyon periyodundan sonra ani bir artışa ulaşana kadar ilk aşamada çok yavaş ilerlemektedir. Lipid oksidasyonunun başlatılması, Schaich tarafından özetlenen başlatıcıların veya katalizörlerin varlığını gerektirir. Başlatma süreci oldukça karmaşıktır ve henüz tam olarak anlaşılmamıştır; bununla birlikte, lipid molekülündeki bir hidrojen atomunun çıkarılmasını içerdiğine inanılmaktadır (Schanich, 2005; Shahidi ve Zhong, 2010). Hidrojen atomunun kaybı, düşük C-H bağ enerjisi nedeniyle, olefinik yağ asitlerindeki çift bağın yanındaki karbonda en kolay şekilde gerçekleşir. Başlatma ve yayılma sırasında üretilen lipit serbest radikalleri, radikal rezonans ile stabilize edilir, bu da çift bağların kaymasına ve cis-trans izomerizasyonuna yol açmaktadır.

Yağların oksidasyonu sonucu oluşan birincil oksidasyon ürünleri lipid radikalleri hidroperoksitler, konjuge dienler, trienlerdir. Hidroperoksitler kararsızdırlar ve aldehitler, ketonlar, alkoller, hidrokarbonlar, uçucu organik asitler ve epoksi bileşikleri de dahil olmak üzere, bazıları çok düşük eşik değerlerine sahip istenmeyen kokulara sahip çok çeşitli ikincil oksidasyon ürünlerine parçalanmaktadırlar. Bu nedenle oksidasyona bağlı acılaşıma genellikle ikincil oksidasyon ürünleriyle ilgilidir. Birincil oksidasyonu ürünlerinden olan alkoksil (RO), peroksil (ROO), hidroksil (OH) ve yeni lipid radikalleri (R), hidroperoksitlerin ayrışmasından üretilir ve ayrıca serbest radikallerin zincir reaksiyonuna katılmaktadırlar. Hidroperoksitlerin ayrışması daha olasıdır (Shahidi ve Zhong, 2010).

Hidroperoksit ayrışmasından oluşan aldehitler sistem iletkenlik değişikliklerinin izlenmesiyle ölçülebilen organik asitlere ve diğer üçüncül oksidasyon ürünlerine daha da oksitlenebilmektedir. Hidroperoksitler ve ikincil oksidasyon ürünlerinin çoğu oldukça reaktiftir ve daha ileri oksidasyon

reaksiyonlarını başlatabilmektedir. Oksidasyonun sonlandırma aşamasında, radikaller, çeşitli polimer ürünleri de dahil olmak üzere kararlı radikal olmayan ürünler oluşturmak için radikal-radikal eşleşme veya radikal-radikal orantısızlık yoluyla birbirlerini nötralize eder (Erickson, 2002). Oluşan iki radikal birbirleri ile reaksiyona girerek radikal olmayan ürünler oluştururlar. Böylece serbest radikal zinciri sonlanır. Bir antioksidan serbest radikal ile etkileşerek stabil bileşik üretebilir ve serbest radikal zincir reaksiyonunu sonlandırabilir (Shahidi ve Wanasundara, 2002).

2.3.2. Bitkisel Yağlarda Hidroliz

Lipitlerin hidrolizi enzimatik ve kimyasal yolla olmak üzere iki farklı yoldan oluşabilmektedir. Hidroliz sonucu serbest yağ asitleri, mono- ve di-gliseritler ve gliserol oluşmaktadır. Kimyasal hidrolizde; suyun, ortamın sıcaklığına, serbest asitlik miktarına ve suyun lipitlerde çözünme oranına bağlı olarak doğrudan kimyasal bir etkisi söz konusudur. Enzimatik hidrolizde ise ortamda su bulunmasına gerek duyulmakla birlikte asıl etken bitki ya da hayvansal kaynaklı esteraz grubu enzimlerdir.

Su hidroliz üzerine direkt ya da indirekt olarak etki edebilmektedir. İndirekt olarak; yağda kimyasal ve biyokimyasal tepkimelerin oluşumunda etkilidir. Direkt yoldan kimyasal bir madde olarak ester yapısındaki lipitlerin hidrolizine etki eder. Bu şekilde bir etki söz konusu olduğunda, su ve gliseritler arasında monomoleküler bir tepkime meydana gelmekte ve ortamdaki esterler yine ortamdaki serbest asitlerin katalizörlüğünde, spontan otokatalitik olarak parçalanmaktadır.

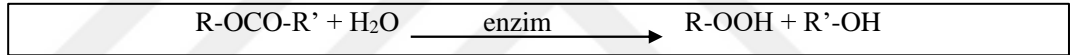
Suyun kimyasal bir madde olarak verdiği bu tepkimede, ortam sıcaklığının etkisi çok yüksektir ve bu sıcaklığın her 10°C artışı, tepkime konstantı için saptanan değerin ikiye katlanmasına neden olmaktadır. Ayrıca suyun kimyasal etkisi sonucu yağdaki serbest asitliğin artışı, süreye karşı analog bir yükselme göstermekte ve tepkimenin indüksiyon periyodu olarak adlandırılan bu evreyi tamamlayıp yağdaki serbest asitliğin %10 oranına ulaşmasından sonra, spontan ya da otokatalitik bir karakter kazanmaktadır (Kayahan, 2003).

Suyun yağdaki çözünürlüğüne etki eden faktörler şu şekilde özetlenebilir;

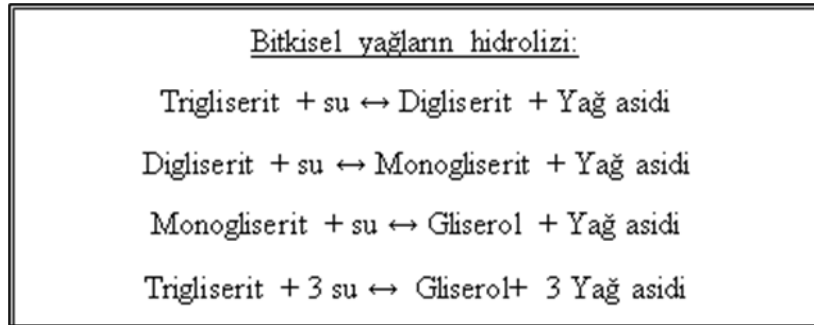
- Sıcaklık arttıkça çözünürlük artar.
- Serbest asitlik arttıkça çözünürlük artar.
- Yağ asitlerinin zincir uzunluğu arttıkça çözünürlük azalır.
- Yağ asitinin doymuş-doymamış olması suyun yağdaki çözünürlüğüne etki etmez.

Suyun serbest asitliği giderilmiş yağlarda çözünen miktarı çok düşüktür. Ancak yağlarda suyun eser düzeyde çözünmüş olması bile, kimyasal hidroliz için yeterli olabildiğinden, tepkimenin başlayabilmesi için önemli bir engel oluşturmamaktadır.

Lipitlerin enzimatik yoldan yani lipaz grubu enzimlerin etkisi ile hidrolizine ait tepkime eşitliği en basitleştirilmiş şekli ile aşağıda görüldüğü gibi şematize etmek mümkündür.



Şekil 3. Lipitlerin enzimatik yolla hidrolizi (Kayahan, 2003).



Şekil 4. Lipitlerin enzimatik yolla hidrolizi (Satyarthi ve ark., 2011).

Lipoliz enzimle katalize edilen ve serbest yağ asitlerinin oluşumu ile sonuçlanan trigliseritlerin hidrolitik ayrılmasıdır. Bu hidroliz olayından lipaz enzimi sorumludur.

Bitkisel sıvı ve katı yağların hidrolizi endotermik bir reaksiyondur. Sıcaklık artışı ile hidroliz reaksiyonu da hızlanır(Satyarthi ve ark., 2011).

Bu tez çalışmasında; spektrofotometrik yöntemle hızlı ölçüm yapabilen algoritmalarla kodlanmış, fırıncılık ürünlerinde hidrolitik ve oksidatif bozulma süreçlerinin serbest yağ asitliği ve peroksit sayısı analizleri üzerinden tayin edilebildiği CDR FoodLab model cihaz temin edilmiştir. Fırıncılık ürünü olarak seçilen ve 50 °C’de 15 gün süreyle bekletilen kek ve bisküvilerde serbest yağ asitliği, peroksit ve p-anisidin sayıları değerlerindeki değişim; hızlı spektrofotometrik yöntem ile ve standart titrimetrik yöntemle ölçülerek sonuç doğruluğu ve korelasyonu istatistiksel olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmamızda materyal olarak üreticisinden temin edilen sünger kekler ve bisküviler kullanılmıştır. Temin edilen kek ve bisküvilerin aynı parti numaralı olmalarına dikkat edilmiştir.

3.2. Yöntem

Kullanılan örnekler hidroliz ve oksidasyon parametrelerinin hızlandırılmış koşullarda tespiti için 15 gün boyunca 50 °C'de depolanmıştır. Her gün örneklerin yağları hem hızlı hem geleneksel yöntemlerle ekstrakte edilmiş ve belirlenen analizler yapılmıştır. Hızlı yöntemde kullanılan CDR FoodLab cihazı spektrofotometre prensibiyle çalışmaktadır. Elde edilen geleneksel ve hızlı yöntem sonuçlarına Pearson Korelasyonu uygulanmış ve sonuçların uygunlukları incelenmiştir. Ayrıca ürünlerin geleneksel ve hızlı yöntem analiz sonuçları regresyon grafiği üzerinden karşılaştırılmış ve R² değerleri hesaplanmıştır.

3.3. Analizler

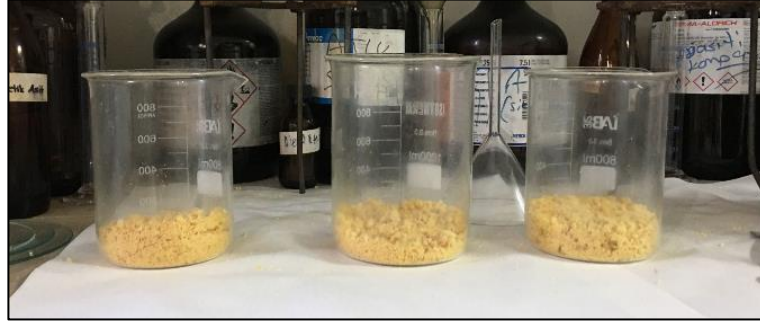
Ekstrakte edilen yağlar için serbest yağ asitliği, peroksit değeri ve p-anisidin analizleri hızlı yöntem için CDR FoodLab cihazında; geleneksel yöntem için titrimetik ve spektrofotometrik olarak yapılmıştır. Analizler 2 paralel olarak yapılmıştır.

3.3.1. Standart yöntem ile yapılan analizler

3.3.1.1. Ekstraksiyon ve yağ eldesi

Soğuk ekstraksiyon uygulaması Ordu ve ark. (2019) tarafından tarif edilen yöntemde bazı küçük değişiklikler ile gerçekleştirilmiştir. Ürünler, en küçük parçalar haline gelene kadar el ve bıçak yardımıyla parçalanmıştır. Çözgen olarak, hegzan kullanılmıştır. Buna göre, yaklaşık 225 gr öğütülmüş numune 1200 mL

hekzan içerisinde 4 saat bekletilmiş ve ardından yağ + çözücü karışımı vakumlu döner evaporatörde 50 °C'de ayrılmıştır.



Şekil 5. Öğütülmüş kek örnekleri



Şekil 6. Hekzanın uçurulduğu vakumlu evaporatör düzeneği.

3.3.1.2.Serbest yağ asitliği

Serbest yağ asitliği, yağlar açısından özellikle yağın raf ömrünün takip edilmesi konusunda önemli bir kalite kriteridir. Yağ örneğinden erlene yaklaşık 3 gram örnek tartılıp, tartılan örneklerin üzerine yaklaşık 10 ml etanol ve 10 ml dietil eter eklenmiştir. Karıştırma işlemi ile yağ ve yağ asitlerinin çözünmesi için 1 dakika çalkalandıktan sonra 3-4 damla fenolftalein damlatılmıştır. Bürete konulan 0.1 N etanollü potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile kalıcı açık pembe renk elde edilene kadar titrasyon işlemi yapıp, işlem sonunda sarfiyat

kaydedilmiştir. Hesaplamalar ve analiz IUPAC Metot no:2.201 yöntemine göre yapılmış ve sonuçlar % oleik asit cinsinden verilmiştir (Denklem 1).

$$\% \text{ serbest yağ asitliği (\%oleik asit cinsinden)} = V * T * \frac{282}{10 * m} \quad (\text{Denklem 3})$$

V: Sarfiyat miktarı (ml)

T: Kullanılan etanollü KOH çözeltisinin normalitesi (N)

m: örnek miktarı (g)

3.3.1.3.Peroksit sayısı

Peroksit sayısı, oksidasyonun derecesini gösteren bir parametredir. 1 kg yağdaki peroksit oksijeninin miliekivalent olarak değeridir (Dedetaş, 2016). Yağ örneğinden erlene 3 g tartıldıktan sonra üzerine 10 ml kloroform ilave edilip, erlenin çalklanmasıyla yağın çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra sırası ile 15 ml asetik asit ve 1 ml potasyum iyodür çözeltisi ilave edilerek, erlenin ağzı kapatılıp, 1 dk çalkalanmıştır. Bu işlemden sonra örnek 5 dakika karanlıkta bekletilmiş ve süre sonunda 75 ml saf su ve %1'lik nişasta çözeltisinden 1 ml ilave edilmiştir. Ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile kalıcı renk dönüşümü gözlemlenene kadar titrasyon işlemine devam edilip, sarfiyat kaydedilmiştir. Hesaplamalar ve analiz IUPAC Metot no:2.501 yöntemine göre yapılmıştır. Peroksit değeri (PV) kilogram başına aktif oksijenin milieşdeğer ağırlık cinsinden (meqO₂/kg) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır (Denklem 3.9);

$$PV = \frac{1000 * (V - V_0) * c}{m} \quad (\text{Denklem 2})$$

V = Analiz için harcanan ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (ml)

V₀ = Kör deneme için harcanan ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi (ml)

c = Harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin kesin molaritesi

m = Numunenin ağırlığı (g)

3.3.1.4.P-anisidin değeri

P-anisidin değerinin (PaV) ölçülmesi yağlarda ikincil oksidasyon ürünlerinin saptanması yoluyla yapılmaktadır. Metot ikincil oksidasyon

ürünlerinin ya da uçucu olmayan karbonil bileşiklerinin tahmini olarak saptanmasına dayanmaktadır. P-anisidin değeri AOCS, (2017b) metoduna göre tespit edilmiştir. Anisidin değeri; 100 ml p-anisidin veya çözücü ile 1 gram yağın reaksiyonu sonucu 350 nm dalga boyunda oluşan absorbandsın 100 katı olarak tanımlanmaktadır. Bu analiz yağda bulunan ikincil parçalanma ürünlerinden aldehitlerin miktarını belirlemektedir (Yıldırım ve Çantaş, 2020).

Aşama için 0,5 gram örnek 10 mL'lik balona tartılıp izooktan ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. 350 nm'de izooktan ile kör okuma yapılmış daha sonra 350 nm'de örnek-izooktan okuması yapılmıştır. 2. Aşama için deney tüpüne balondan 5 mL eklenmiş ve üstüne 1 mL p-anisidin çözeltisi ilave edilmiştir. 10 dakika beklendikten sonra 350 nm'de okuma yapılmış ve aşağıdaki denklem üzerinden hesaplama yapılmıştır.

$$P - \text{anisidin değeri } PaV = [25 * (1,2 * As - Ab)]/m \quad (\text{Denklem 3})$$

As = yağ çözeltisinin p-anisidin ile reaksiyonu sonrası absorbands değeri

Ab = yağ çözeltisinin absorbandsı

m = örnek miktarı, g

3.3.2.Hızlı yöntem ile yapılan analizler

3.3.2.1.Ekstraksiyon ve yağ eldesi

Yağ miktarları farklı olduğu için kek ve bisküvi örnekleri için ekstraksiyon işleminde farklı prosedürler uygulanmıştır. Ekstraksiyon işlemi CDR FoodLab örnek hazırlama prosedürüne göre yapılmıştır. Kekler için olan prosedür şu şekildedir: Kekler öğütülmüş ve 30 gram kek üzerine 15 mL FoodLab Extrafluid eklenmiştir. Karıştırıldıktan sonra sıcaklık yaklaşık 50 °C olacak şekilde ısıtılmıştır. Son olarak elde edilen karışım 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenerek yağ elde edilmiştir. Bisküvi için ise farklı bir yol izlenmiştir. Bisküvi öğütülmüş ve 3 gram öğütülmüş bisküvi üzerine 9 ml 2-propanol ilave edilmiştir. Elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıda 10 dakika karıştırılmıştır. Son olarak 5000 rpm'de 3 dakika santrifüjlenmiş ve elde edilen berrak kısım analizlerde kullanılmıştır.

3.3.2.2.Serbest yağ asitliği

FoodLab Acidity kimyasalından küvete 1 ml eklenerek kör okuma yapılmıştır. Ardından 2,5 µl örnek ilave edilerek çalkalanıp ve tekrar okuma yapılmıştır.

3.3.2.3.Peroksit sayısı

Öncelikle FoodLab Peroxides kimyasalından küvete 1 mL eklenmiştir. Ardından 5 µl örnek ilave edilerek çalkalanıp okuma yapılmıştır. Daha sonra FoodLab R2 reaktifinden 10 µl ilave edilerek çalkalanıp 3 dakika beklenmiştir. Süre dolunca tekrar okuma yapılmıştır.

3.3.2.4.P-anisidin değeri

FoodLab p-anisidine kimyasalından küvete 1 mL eklenmiş ardından üzerine 20 µl örnek ilave edilmiştir. Daha sonra küvet çalkalanıp ve okuma yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

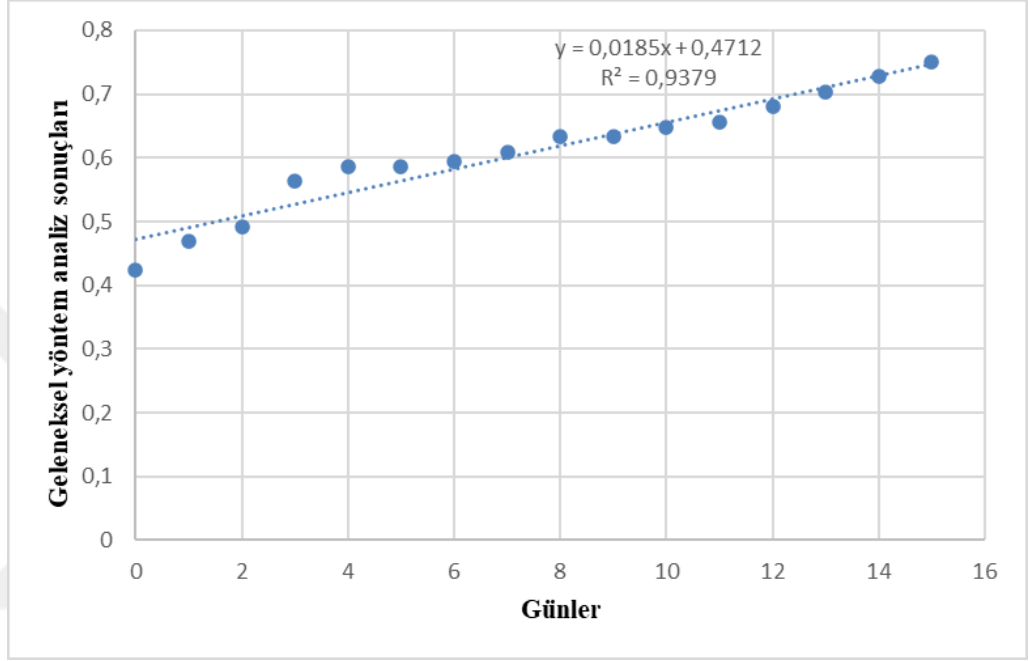
Bu çalışma kapsamında 2 farklı paketli fırıncılık ürününün oksidasyon ve hidroliz parametreleri standart ve hızlı ölçüm teknikleriyle ölçülmüştür. Fırıncılık ürünlerinde hidroliz ve oksidasyon, serbest yağ asitliği, peroksit ve p-anisidin sayılarının tayini gibi analitik yöntemler ile tespit edilmektedir. Bu standart yöntemlerde, ilk olarak yağın çözücü ile ekstrakte edilmesi gerekmektedir. İlgili analizler de benzer şekilde kimyasal kullanımını gerektirmektedir. Klasik analiz yöntemlerinde kimyasal kullanımı ve dolayısıyla atık oluşumu söz konusudur. Örnek sayıları, iş gücü gereksinimini ve atık oluşumunu artırmaktadır. Bu nedenle, günümüzde hızlandırılmış ölçüm tekniklerinin geliştirilmesi ve bu hızlandırılmış ölçüm tekniklerinin kompakt uygulanabilir bir hale getirildiği cihazların piyasaya sürüldüğü görülmektedir. Bu çalışmada standart yöntemler ile hızlı ölçüm teknik sonuçlarının doğruluğu, korelasyonu ve sonuçlarının uyumluluğunu incelemek hedeflenmiştir.

Ürünlerin her 2 yöntemle yapılan analiz sonuçları aşağıdaki tablolarda ve iki yöntemin kıyaslamaları grafiklerle sunulmuştur.

Tablo 1. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle serbest yağ asitliği ölçümleri.

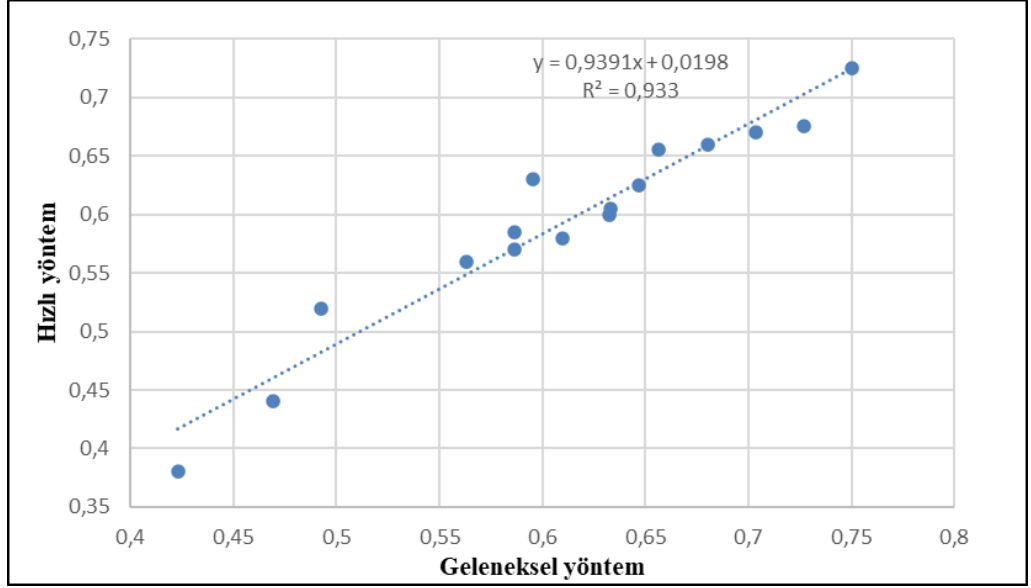
Günler	Geleneksel Yöntem ile Ölçülen Serbest Yağ Asitliği (%)	Hızlı Yöntem ile Ölçülen Serbest Yağ Asitliği (%)
0	0,4229	0,38
1	0,4694	0,44
2	0,4922	0,52
3	0,5633	0,56
4	0,5864	0,57
5	0,5866	0,585
6	0,5952	0,63
7	0,6095	0,58
8	0,6326	0,6
9	0,6331	0,605
10	0,6469	0,625

11	0,6563	0,655
12	0,6805	0,66
13	0,7036	0,67
14	0,7269	0,675
15	0,7502	0,725



Şekil 7. Kek örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan serbest yağ asitliği sonuçlarının günlere bağlı değişimi.

Kek örnekleri geleneksel yöntem analiz sonuçlarının günlere bağlı değişim grafiği şekil 7’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde serbest yağ asitliği değerlerinin günlere bağlı olarak doğrusal bir şekilde arttığı görülmektedir.



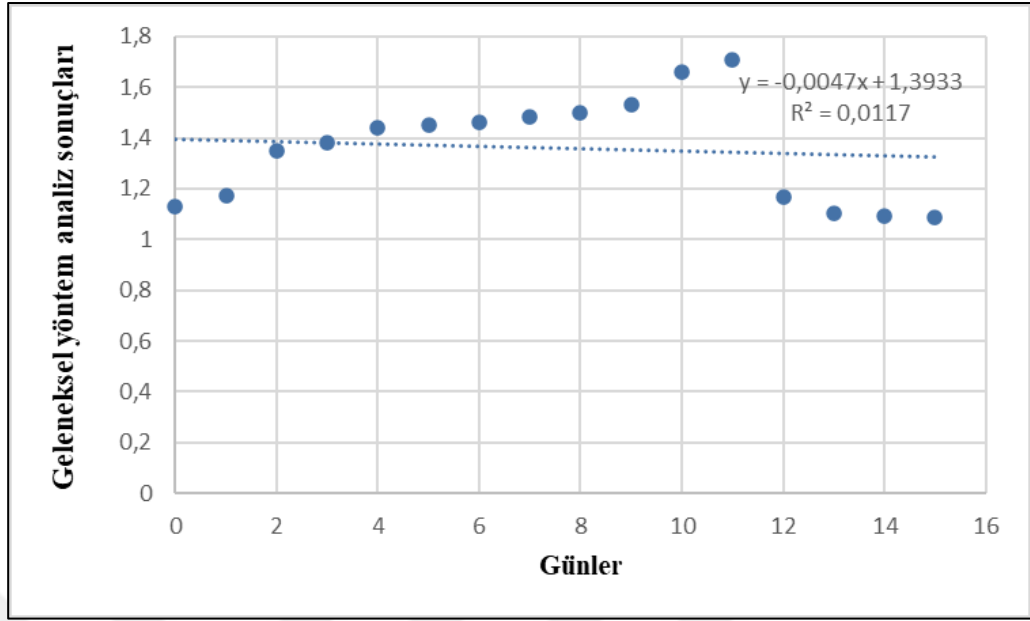
Şekil 8. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan serbest yağ asitliği grafiği.

Kek örneklerinin serbest yağ asitliği analiz sonuçları incelendiğinde 0. Gün % oleik asit cinsinden serbest yağ asitliği geleneksel yöntem ile 0,4229, hızlı yöntem ile 0,38 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de 15 gün içinde asitlik artış göstermektedir. Son gün yapılan ölçümlerde % oleik asit cinsinden serbest yağ asitliği geleneksel yöntem ile 0,7502, hızlı yöntem ile 0,725 olarak hesaplanmıştır. 15 gün boyunca elde edilen sonuçlar incelendiğinde iki yöntemin sonuçlarının birbirine yakın olduğu ve ciddi farklar olmadığı görülmüştür.

Regresyon analizinde hesaplanan korelasyon katsayısı ile, 2 değişken arasındaki ilişkinin var olup olmadığı test edilir. Bu ilişkinin yönü ve gücü ölçülmüş olur. R^2 değeri, 0 ile 1 arasında değişmektedir ve 1'e ne kadar yakınsa değişkenler arasında o kadar güçlü bir ilişki olduğunu ifade etmektedir (Günel, 2004). İki yöntemin sonuçlarının kıyaslandığı regresyon grafiğinde R^2 değeri 0,933 olarak hesaplanmıştır. Buna göre değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça güçlü olduğu görülmektedir.

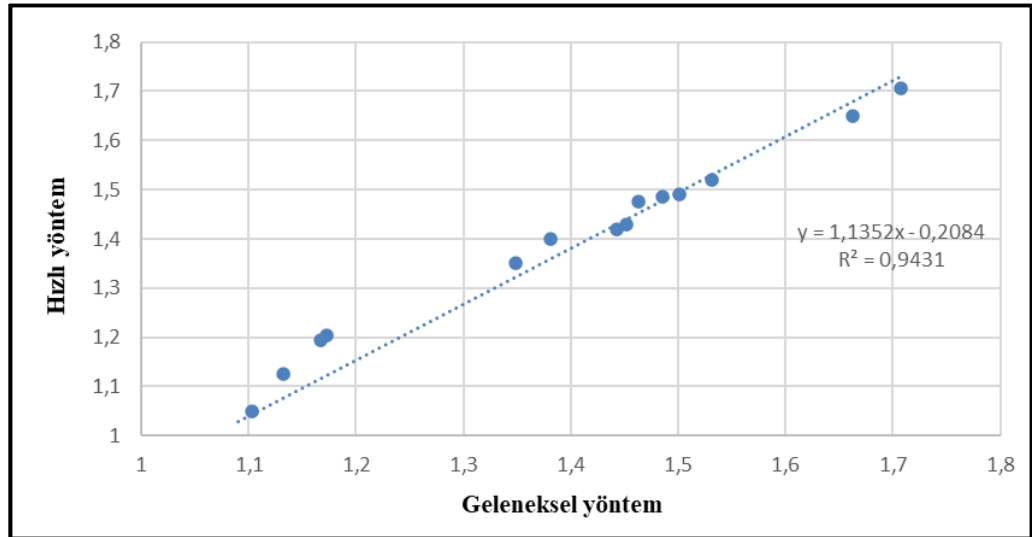
Tablo 2. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle peroksit değeri ölçümleri.

Günler	Geleneksel Yöntem ile Ölçülen Peroksit Değeri (meqO ² /kg)	Hızlı Yöntem ile Ölçülen Peroksit Değeri (meqO ² /kg)
0	1,1321	1,125
1	1,1727	1,205
2	1,3488	1,35
3	1,3814	1,4
4	1,4426	1,42
5	1,4513	1,43
6	1,4624	1,475
7	1,4851	1,485
8	1,5007	1,49
9	1,5308	1,52
10	1,6628	1,65
11	1,7074	1,705
12	1,1671	1,195
13	1,1026	1,05
14	1,0926	0,965
15	1,0896	0,87



Şekil 9. Kek örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan peroksit değeri sonuçlarının günlere bağlı değişimi.

Kek örnekleri peroksit değeri geleneksel yöntem analiz sonuçlarının günlere bağlı değişim grafiği şekil 9'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde peroksit değerlerinde 11. Güne kadar artış olduğu ancak 11. Günden sonra değerlerin düşmeye başladığı görülmektedir.



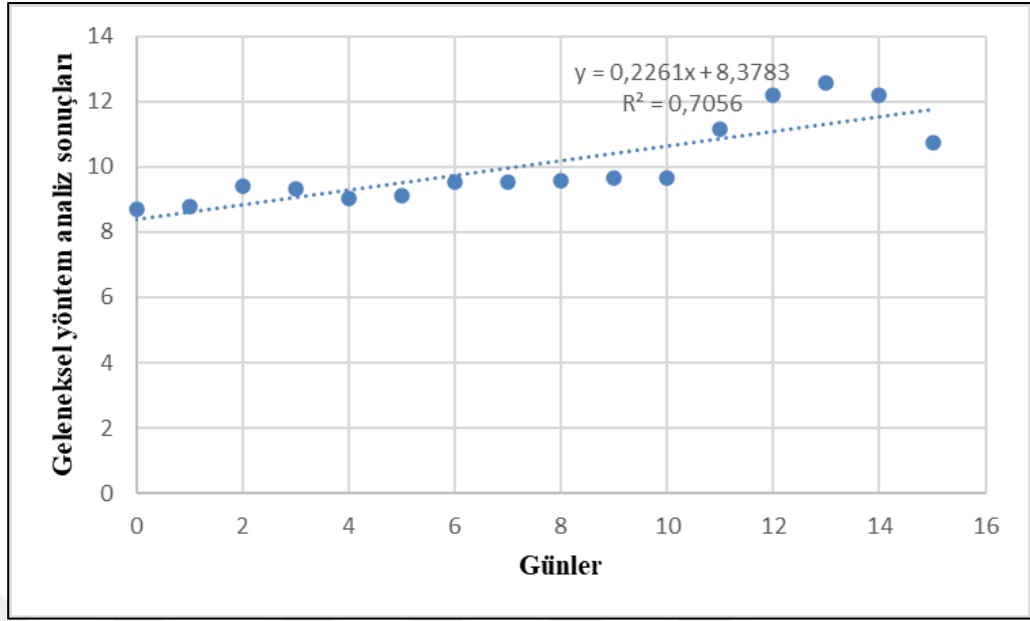
Şekil 10. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan peroksit değerleri grafiği.

Kek örneklerinin peroksit değeri sonuçları incelendiğinde 0. Gün meqO₂/kg cinsinden peroksit değeri geleneksel yöntem ile 1,1321, hızlı yöntem ile 1,125 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de peroksit değeri öncelikle artış göstermekte ve 12. günden sonrada azalmaktadır. Son gün yapılan ölçümlerde meqO₂/kgcinsinden serbest peroksit değeri geleneksel yöntem ile 1,0896, hızlı yöntem ile 0,87 olarak hesaplanmıştır. 15 gün boyunca elde edilen sonuçlar incelendiğinde iki yöntemin sonuçlarının birbirine yakın seyrettiği ve ciddi farklar olmadığı görülmüştür.

Peroksit değerlerinin regresyon grafiği incelendiğinde R² değeri 0,9431 olarak hesaplandığı görülmektedir. Buna göre R² değerinin 1'e oldukça yakın olduğu ve değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça güçlü olduğu görülmektedir.

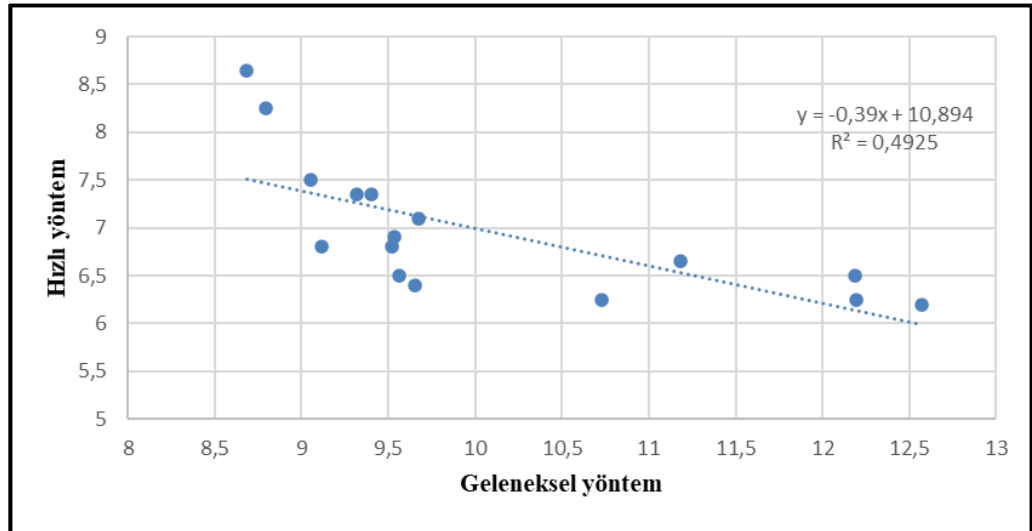
Tablo 3. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle p-anisidin değeri ölçümleri.

Günler	Geleneksel Yöntem	Hızlı Yöntem
0	8,68522	8,65
1	8,79155	8,25
2	9,4042	7,35
3	9,3185	7,35
4	9,05305	7,5
5	9,1164	6,8
6	9,52255	6,8
7	9,53305	6,9
8	9,5617	6,5
9	9,65248	6,4
10	9,67585	7,1
11	11,1844	6,65
12	12,18915	6,5
13	12,5737	6,2
14	12,197	6,25
15	10,7295	6,25



Şekil 11. Kek örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değeri sonuçlarının günlere bağlı değişimi.

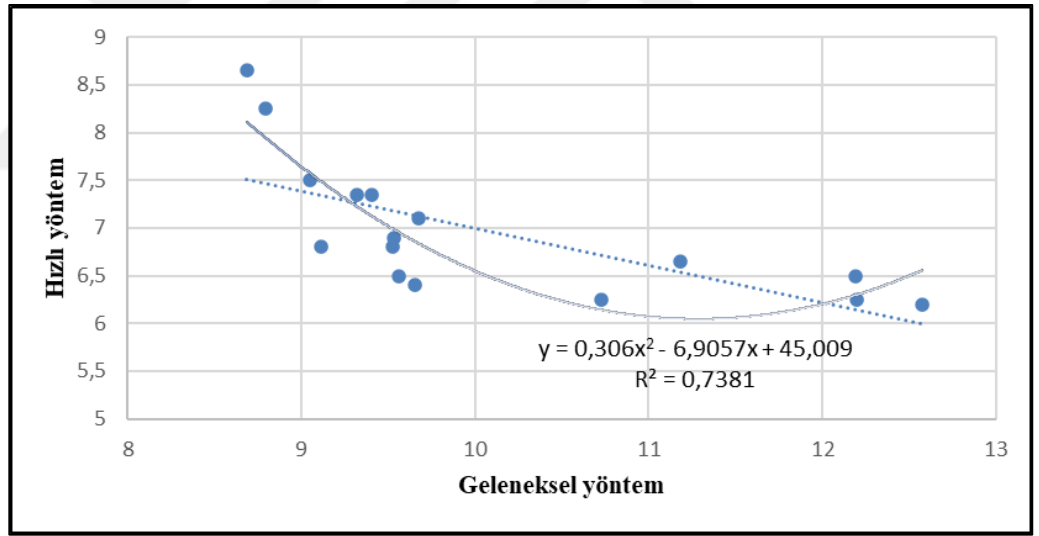
Kek örnekleri p-anisidin değeri geleneksel yöntem analiz sonuçlarının günlere bağlı değişim grafiği şekil 11’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde p-anisidin değerlerinde günlere bağlı düzenli bir artış ya da azalma olmadığı gözlenmiştir. Sonuçlar günlere göre düzensiz seyretmiştir.



Şekil 12. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değerleri grafiği.

Kek örneklerinin p-anisidin değeri analiz sonuçları incelendiğinde 0. Gün p-anisidin değeri geleneksel yöntem ile 8,68522, hızlı yöntem ile 8,65 olarak hesaplanmıştır. 0. Gün yapılan ölçümler birbirine yakın olmasına rağmen ilerleyen günlerde geleneksel yöntem sonuçlarında artış devam ederken hızlı yöntem sonuçlarında azalma meydana gelmiştir. Son gün yapılan ölçümlerde p-anisidin değeri geleneksel yöntem ile 10,7295, hızlı yöntem ile 6,25 olarak hesaplanmıştır. 15 gün boyunca elde edilen sonuçlar incelendiğinde iki yöntemin sonuçlarının birbirinden uzak seyrettiği geleneksel yöntem sonuçları artarken hızlı yöntem sonuçlarının azaldığı gözlemlenmiştir.

P-anisidin değerleri regresyon grafiği incelendiğinde R^2 değeri 0,4925 olarak hesaplandığı görülmektedir. Buna göre R^2 değerinin 1'den uzaklaştığı ve değişkenler arasındaki ilişkinin peroksit ve serbest yağ asitliği değişkenlerine kıyasla daha güçsüz olduğu görülmektedir.

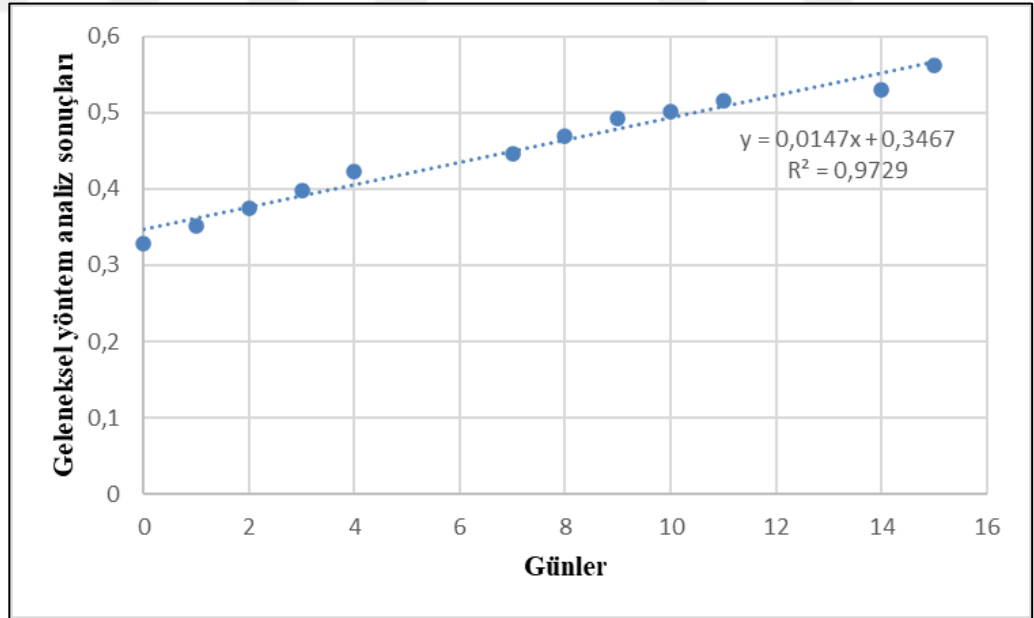


Şekil 13. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değerleri parabolik grafiği.

P-anisidin değeri geleneksel ve hızlı yöntemlerin sonuçları parabolik olarak incelendiğinde R^2 değerinin 0,738 olarak hesaplandığı görülmektedir. Doğrusal olarak oluşturulan regresyon grafiğine göre R^2 değeri daha yüksek hesaplanmıştır. Yöntemler arasındaki ilişkinin parabolik olarak daha yakın olduğu görülmektedir.

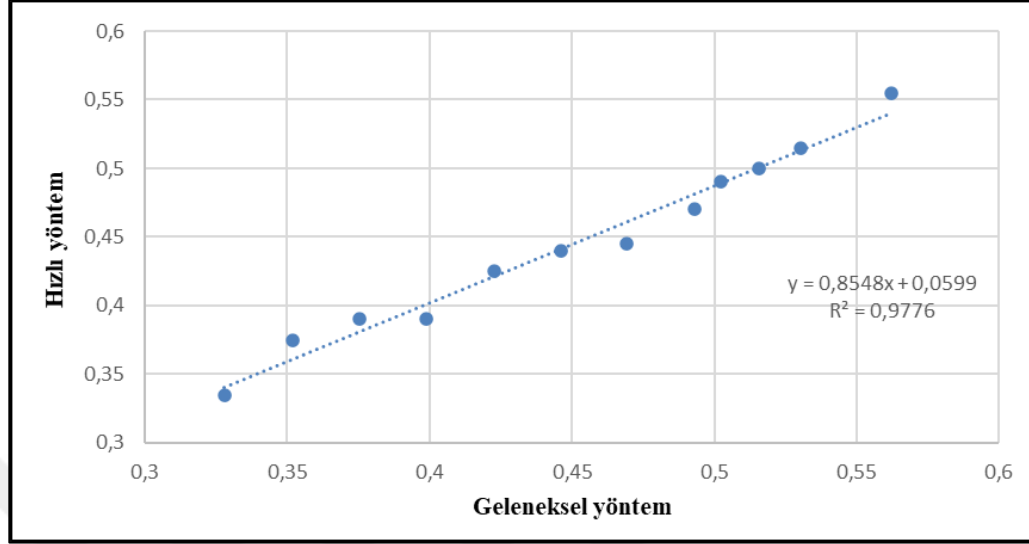
Tablo 4. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle yağ asitliği ölçümleri.

Günler	Geleneksel Yöntem ile Ölçülen Serbest Yağ Asitliği (%Oleik Asit)	Hızlı Yöntem ile Ölçülen Serbest Yağ Asitliği (%Oleik Asit)
0	0,327983	0,335
1	0,352037	0,375
2	0,375368	0,39
3	0,398717	0,39
4	0,422640	0,425
7	0,445983	0,44
8	0,469108	0,445
9	0,492900	0,47
10	0,502156	0,49
11	0,515659	0,5
14	0,530156	0,515
15	0,562378	0,555



Şekil 14. Bisküvi örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan serbest yağ asitliği sonuçlarının günlere bağlı değişimi

Bisküvi örnekleri geleneksel yöntem analiz sonuçlarının günlere bağlı değişim grafiği şekil 14’te gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde serbest yağ asitliği değerlerinin günlere bağlı olarak doğrusal bir şekilde arttığı görülmektedir.



Şekil 15. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan asitlik değerleri grafiği.

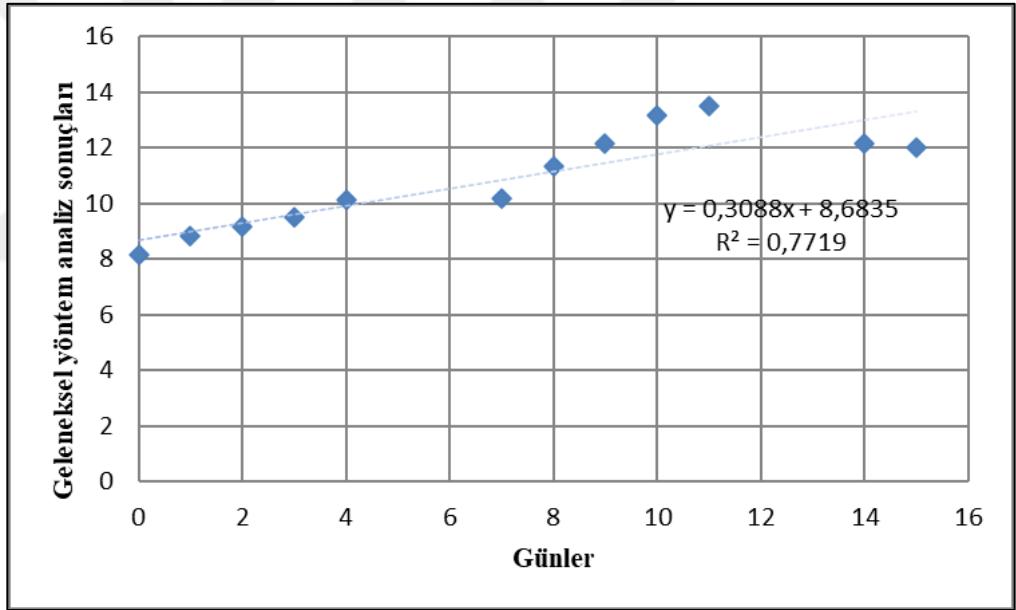
Analizlerin sonuçları incelendiğinde bisküvi örneklerinin 0. Gün % oleik asit cinsinden serbest yağ asitliği geleneksel yöntem ile 0.327983, hızlı yöntem ile 0,335 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de 15 gün içinde asitlik artış göstermektedir. Son gün yapılan ölçümlerde % oleik asit cinsinden serbest yağ asitliği geleneksel yöntem ile 0.562378, hızlı yöntem ile 0,555 olarak hesaplanmıştır. 12 gün boyunca yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde iki yöntemin sonuçlarının birbirine yakın olduğu ve ciddi farklar olmadığı görülmüştür.

Serbest yağ asitliği değerleri regresyon grafiği incelendiğinde R^2 değeri 0,9776 olarak hesaplandığı görülmektedir. Buna göre R^2 değerinin 1’e oldukça yakın olduğu ve değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça güçlü olduğu görülmektedir.

Tablo 5. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle peroksit değeri ölçümleri.

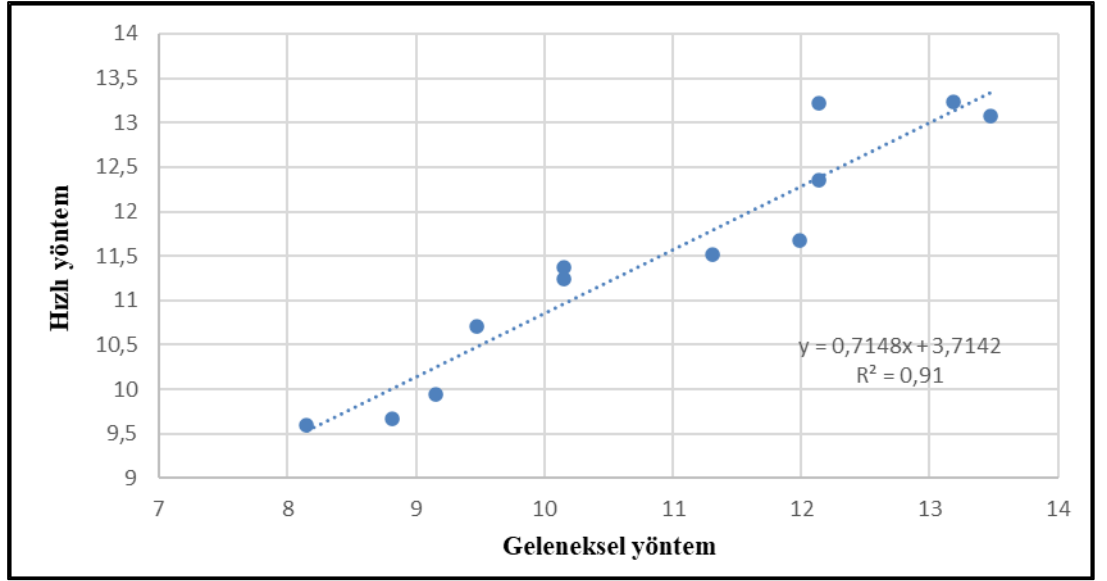
Günler	Geleneksel Yöntem ile Ölçülen Peroksit Değeri (meqO2/kg)	Hızlı Yöntem ile Ölçülen Peroksit Değeri (meqO2/kg)
0. Gün	0.327983	0,335
15. Gün	0.562378	0,555

0	8,147698	9,600
1	8,819375	9,665
2	9,157146	9,940
3	9,476467	10,705
4	10,148912	11,245
7	10,153277	11,375
8	11,307407	11,520
9	12,141577	13,215
10	13,182031	13,235
11	13,478828	13,070
14	12,138747	12,350
15	11,988247	11,670



Şekil 16. Bisküvi örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan peroksit değeri sonuçlarının günlere bağlı değişimi.

Bisküvi örnekleri peroksit değeri geleneksel yöntem analiz sonuçlarının günlere bağlı değişim grafiği şekil 16'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde p-anisidin değerlerinde 11. Güne kadar bir artış olduğu ancak 11. Günden sonra azalma gerçekleştiği gözlenmiştir.



Şekil 17. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan peroksit değerleri grafiği.

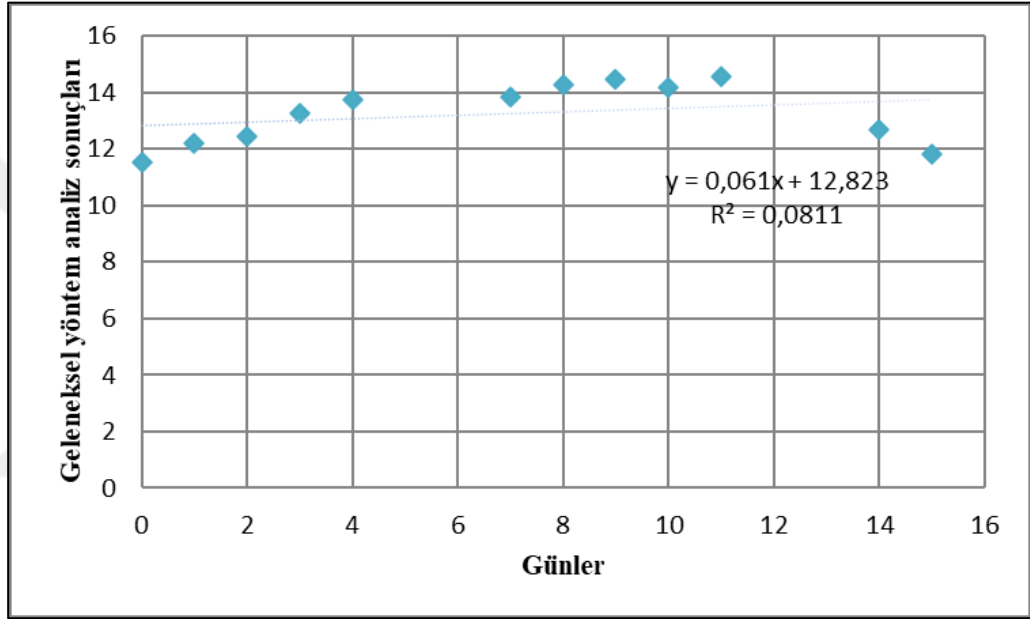
Bisküvi örneklerinin peroksit değeri sonuçları incelendiğinde 0. Gün meqO₂/kg cinsinden peroksit değeri geleneksel yöntem ile 8,147698, hızlı yöntem ile 9,6 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de peroksit değeri öncelikle artış göstermekte ve 14. günden sonra ise azalmaktadır. Son gün yapılan ölçümlerde meqO₂/kg cinsinden serbest peroksit değeri geleneksel yöntem ile 11,988247, hızlı yöntem ile 11,67 olarak hesaplanmıştır. 12 gün boyunca yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde iki yöntemin sonuçlarının birbirine yakın seyrettiği ve ciddi farklar olmadığı görülmüştür.

Peroksit değerlerinin regresyon grafiği incelendiğinde R² değeri 0,91 olarak hesaplandığı görülmektedir. Buna göre R² değerinin 1'e oldukça yakın olduğu ve değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça güçlü olduğu görülmektedir.

Tablo 6. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle p-anisidin değeri ölçümleri.

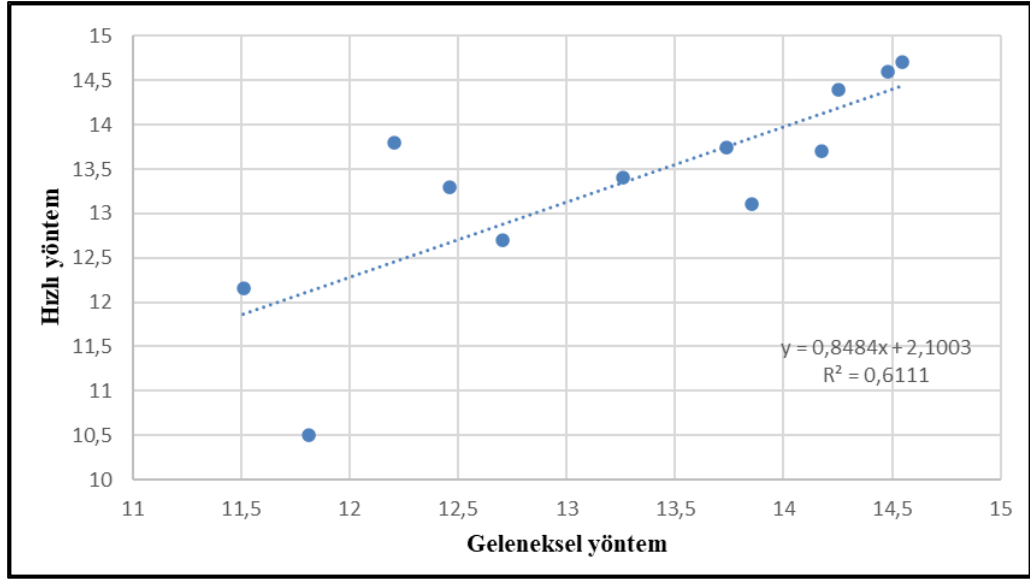
Günler	Geleneksel Yöntem	Hızlı Yöntem
0	11,509657	12,15
1	12,206292	13,80
2	12,463199	13,30
3	13,260437	13,40

4	13,738649	13,75
7	13,851017	13,10
8	14,251639	14,40
9	14,479371	14,60
10	14,172604	13,70
11	14,547994	14,70
14	12,703777	12,70
15	11,811787	10,50



Şekil 18. Kek örneklerinin geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değeri sonuçlarının günlere bağlı değişimi.

Bisküvi örnekleri p-anisidin değeri geleneksel yöntem analiz sonuçlarının günlere bağlı değişim grafiği incelendiğinde p-anisidin değerleri genel olarak 9. Güne kadar artış gösterse de günlere bağlı düzenli bir artış ya da azalma olmadığı gözlenmiştir. Sonuçlar günlere göre düzensiz seyretmiştir.



Şekil 19. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan p-anisidin değerleri grafiği.

Bisküvi örneklerini p-anisidin analiz sonuçları incelendiğinde 0. Gün p-anisidin değeri geleneksel yöntem ile 11,509657, hızlı yöntem ile 12,15 olarak hesaplanmıştır. İlerleyen günlerde geleneksel yöntem sonuçlarında artışın devam ettiği ancak 14. Gün yapılan ölçümde ise azalma olduğu görülmektedir. Hızlı yöntemle yapılan ölçümlerde ise sürekli devam eden düzenli bir artış gözlemlenmemiş düzensiz artış ve azalışlar meydana gelmiştir. Son gün yapılan ölçümlerde p-anisidin değeri geleneksel yöntem ile 11,811787, hızlı yöntem ile 10,5 olarak hesaplanmıştır. 12 gün boyunca yapılan analiz sonuçları incelendiğinde iki yöntemin sonuçlarının genellikle birbirine yakın seyrettiği ancak hızlı yöntemde düzensiz bir dalgalanma olduğu gözlemlenmiştir.

P-anisidin değerleri regresyon grafiği incelendiğinde R^2 değeri 0,6111 olarak hesaplandığı görülmektedir. Buna göre R^2 değerinin 1'den uzaklaştığı ve değişkenler arasındaki ilişkinin peroksit ve serbest yağ asitliği değişkenlerine kıyasla daha güçsüz olduğu görülmektedir.

TOTOX değeri peroksit sayısı ve p-anisidin değerinin kombinasyonundan meydana gelmekte ve yağların toplam oksidatif stabilitesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Oksidasyon sonucunda peroksitler, aldehitler ve ketonlar oluşurken bunların toplam değeri de totox (toplam oksidasyon) değerini

vermektedir ve CRN (The Council for Responsible Nutrition, Uluslararası Beslenme Konseyi) tarafından belirlenmiş ve kullanılmakta olan bir standart ölçü birimidir. Totox değeri aşağıda verilen formülle hesaplanmaktadır;

$$\text{Totox Değeri} = 2(PV) + (pAV)$$

PV: Peroksit Değeri;

pAV: p-anisidin değeri (Yıldırım ve Çantaş, 2021).

Kek ve bisküvi örneklerinin totox değerleri aşağıdaki tablolarda gösterilmektedir.

Tablo 7. Kek örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan TOTOX değerleri.

Günler	TOTOX-Geleneksel Yöntem	TOTOX-Hızlı Yöntem
0	10,9496	10,9
1	11,13708	10,66
2	12,10192	10,05
3	12,0814	10,15
4	11,9383	10,34
5	12,01913	9,66
6	12,44751	9,75
7	12,50334	9,87
8	12,56314	9,48
9	12,71425	9,44
10	13,00145	10,4
11	14,59931	10,06
12	14,52351	8,89
13	14,77905	8,3
14	14,38228	8,18
15	12,90886	7,99

Tablo incelendiğinde kek numuneleri için; hızlı ve geleneksel yöntem analiz sonuçlarıyla hesaplanan TOTOX değerlerinin arasında küçük farklar olduğu genel olarak birbirine yakın seyrettiği görülmektedir.

Tablo 8. Bisküvi örneklerinin hızlı ve geleneksel yöntemlerle hesaplanan TOTOX değerleri.

Günler	TOTOX-Geleneksel Yöntem	TOTOX-Hızlı Yöntem
0	27,80505	31,35
1	29,84504	33,13
2	30,77749	33,18
3	32,21337	34,81
4	34,03647	36,24
7	34,15757	35,85
8	36,86645	37,44
9	38,76253	41,03
10	40,53667	40,17
11	41,50565	40,84
14	36,98127	37,4
15	35,78828	33,84

Tablo incelendiğinde bisküvi numuneleri içinde hızlı ve geleneksel yöntem analiz sonuçlarıyla hesaplanan TOTOX değerlerinin arasında küçük farklar olduğu genel olarak birbirine yakın seyrettiği görülmektedir. Peroksit sayısı ve p-anisidin değerinin toplamı olan TOTOX değeri tüm analiz süresince bisküvi örneklerindeki örneklerine oranla daha yüksek olarak hesaplanmıştır.

Korelasyon analizi, değişkenler arasındaki ilişkinin yönünü, derecesini ve önemini ortaya koyan istatistiksel yöntemdir. İlişkinin yönünü ve derecesini belirten katsayıya korelasyon katsayısı denir. Korelasyon katsayısı küçük r harfi ile gösterilir ve r değeri -1 ile +1 arasında değerler alır. Eğer r değeri -1'e yakın değerler alıyor ise değişkenler arasında negatif yönde, +1'e yakın değerler alıyor ise pozitif yönde bir ilişki olduğu belirlenir. Eğer r değeri sıfıra yakın değerler alıyor ise iki değişken arasında bir ilişki olmadığı sonucuna varılır (Goodwin ve Leech, 2006).

Kek ve bisküvi örneklerinin iki yöntemle yapılan analiz sonuçlarına Pearson korelasyonu uygulanmış ve elde edilen Pearson korelasyon katsayıları tablo 7'de belirtilmiştir.

Tablo 9. Kek ve bisküvi örnekleri analiz sonuçları pearson korelasyon değerleri.

Analizler	Pearson Korelasyon Değeri	
	Kek	Bisküvi
Asitlik	0,965	0,988
Peroksit	0,971	0,953
P-anisidin	-0,701	0,781

Pearson korelasyon değeri kek örneklerinde asitlik için 0.965, peroksit için 0.971 olarak hesaplanmıştır. Bisküvi örneklerinde ise asitlik için 0.988, peroksit için 0.953 olarak hesaplanmıştır. Her iki üründe de asitlik ve peroksit için korelasyon değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu ve değerler arasında pozitif yönde bir ilişki olduğu görülmektedir. Kek örneklerinde p-anisidin için hesaplanan korelasyon değerinin ise -0,701 olduğu ve değişkenler arasında negatif yönde bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Bisküvi örneklerinde p-anisidin için hesaplanan korelasyon değeri 0,708'dir. Asitlik ve peroksit kadar güçlü olmasa da p-anisidin için de pozitif bir ilişki olduğu görülmektedir.

TS 13375 Hazır Kekler Standardı incelendiğinde üründen ekstrakte edilen yağda herhangi bir peroksit değeri limiti olmadığı ancak oleik asit cinsinden yağ asitliğinin limitinin '2' olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kek örneklerindeki tüm sonuçlar limit değerinin altında kalmaktadır.

Bisküvi ile ilgili standartlar araştırıldığında yürürlükte olan ve yağ asitliği, peroksit değerinin limit değerini bulduran bir standart olmadığı tespit edilmiştir.

Bitki Adı İle Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği incelendiğinde rafine yağlarda peroksit sayısının limitinin 10 meqO₂/kg olduğu belirtilmiştir. Kek örneklerinde tüm sonuçların limit değerinin altında kaldığı; bisküvi örneklerinde ise 3. günden itibaren bu limitin aşıldığı görülmektedir.

Bitki Adı İle Anılan Yemeklik Yağlar Tebliği incelendiğinde rafine yağlarda yağ asitliği limiti '0,6' olarak belirtilmiştir. Kek örneklerinde 6 ve 7. günden itibaren bu limitin aşıldığı; bisküvi örneklerinde ise tüm sonuçların limit değerinin altında kaldığı görülmektedir.

Yağlarda TOTOX ve p-anisidin için herhangi bir limit ya da resmi standart kalite kriteri bulunmamaktadır. Yıldırım ve Çantaş (2020) iyi rafine yağlarda anisidin değeri için 10 limit değeri kural olarak kullanıldığını belirtmiştir. Sonuçlar incelendiğinde kek örneklerinde geleneksel yöntemle yapılan analiz sonuçlarında 11. Günden itibaren bu limitin aşıldığı görülmektedir. Bisküvi örneklerinde ise her iki yöntemle yapılan analiz sonuçları da ilk günden itibaren bu değerin üzerinde çıkmıştır. German Society for Fat Sciences (DGF) ise rafine ve işlenmemiş yağlarda TOTOX değerinin 20'den az olmasını tavsiye etmektedir. Kek örneklerinde bu değer hiç aşılmamışken bisküvi örneklerindeki tüm sonuçlar bu değerin üstündedir.



5. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmada; fırıncılık ürünlerinde oksidasyon ve hidroliz parametrelerinin tespiti için spektrofotometre prensibine dayanan daha az kimyasal kullanımı ve iş gücü gerektiren hızlı yöntemin geleneksel yöntemlere uygunluğu incelenmiştir.

Çalışmada materyal olarak fırıncılık ürünlerinden endüstriyel kek ve bisküvi kullanılmıştır. Materyaller 50 °C'de depolanmıştır. 0. Günden başlanarak ürünlerin 15 gün boyunca her gün her iki yöntemle ilk olarak yağları ekstrakte edilmiş daha sonra da serbest yağ asitliği, peroksit değeri ve p-anisidin analizleri yapılmıştır. Tüm ürünlerin analizleri iki paralel şekilde yapılmıştır.

Kek örneklerinin iki yöntemle de yapılan serbest yağ asitliği ve peroksit analizlerinin paralel sonuçları arasında ciddi farklılıklar görülmemiştir.

Bisküvi örneklerinin iki yöntemle de yapılan serbest yağ asitliği ve peroksit analizlerinin paralel sonuçları arasında ciddi farklılıklar görülmemiştir.

Kek örneklerinin iki yöntemle de yapılan p-anisidin analizlerinin paralel sonuçları ise birbirinden uzak seyretmiş geleneksel yöntem sonuçları artarken hızlı yöntem sonuçlarının azaldığı gözlemlenmiştir.

Bisküvi örneklerinin iki yöntemle de yapılan p-anisidin analizlerinin paralel sonuçları ise genel olarak birbirine yakın seyretse de düzenli bir dalgalanma olmadığı tespit edilmiştir.

Kek örneklerinde iki yöntemin kıyaslandığı regresyon grafiğinde serbest yağ asitliği ve peroksit değeri için R^2 değerleri sırasıyla 0,933 ve 0,9431 olarak hesaplanmış ve değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça güçlü olduğu görülmüştür. P-anisidin değerleri regresyon grafiğinde R^2 değeri 0,4925 olarak hesaplanmış buna göre değişkenler arasındaki ilişkinin peroksit ve serbest yağ asitliği değişkenlerine kıyasla daha güçsüz olduğu görülmüştür.

Bisküvi örneklerinde iki yöntemin kıyaslandığı regresyon grafiğinde serbest yağ asitliği ve peroksit değeri için R^2 değerleri sırasıyla 0,9776 ve 0,91 olarak hesaplanmış ve değişkenler arasındaki ilişkinin oldukça güçlü olduğu tespit edilmiştir. P-anisidin değerleri regresyon grafiğinde R^2 değeri 0,6111 olarak hesaplanmış buna göre değişkenler arasındaki ilişkinin peroksit ve serbest yağ asitliği değişkenlerine kıyasla daha güçsüz olduğu görülmüştür.

Pearson korelasyon değeri kek örneklerinde asitlik için 0.965, peroksit için 0.971 olarak hesaplanmıştır. Bisküvi örneklerinde ise asitlik için 0.988, peroksit için 0.953 olarak hesaplanmıştır. Her iki üründe de asitlik ve peroksit değerleri arasında pozitif yönde bir ilişki olduğu görülmektedir.

Kek örneklerinde p-anisidin için hesaplanan korelasyon değerinin ise -0,701 olduğu ve değişkenler arasında negatif yönde bir ilişkinin olduğu görülmüştür. Bisküvi örneklerinde p-anisidin için hesaplanan korelasyon değeri 0,708'dir. Asitlik ve peroksit kadar güçlü olmasa da p-anisidin için de pozitif bir ilişki olduğu görülmektedir.

P-anisidin sonuçlarının iki yöntem arasındaki uygunluğunun az olmasının sebebinin CDR FoodLab cihazındaki algoritmanın yetersiz kalması olduğu düşünülmektedir. Bunun geliştirilmesi için daha çok yağ çeşidiyle birlikte daha fazla deneme yapılması ve algoritmanın geliştirilmesi amaçlanmalıdır.

Spektrofotometre prensibine dayanan hızlı yöntem ve geleneksel yöntem ile yapılan serbest yağ asitliği ve peroksit değeri analiz sonuçları arasındaki ilişkinin oldukça güçlü olduğu tespit edilmiştir.

P-anisidin değerinin iki yöntem arasındaki uyumunu incelerken depolama süresinin ya da depolama sıcaklığının artırılması gelecekteki çalışmalar için daha etkili sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

A. Cert, W. Moreda, M.C. Perez-Camino, Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils, A review Journal of Chromatograph A, 881 (2000) 131-148.

Ambrozova, J. V., Misurcova, L., Vicha, R., Machu, L., Samek, D., Baron, M., ... & Jurikova, T. (2014). Influence of extractive solvents on lipid and fatty acids content of edible freshwater algal and seaweed products, the green microalga *Chlorella kessleri* and the cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Molecules*, 19(2), 2344-2360.

AOCS, 1998, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, fifth edition, American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA.

Ayana, B., Turhan, K., 2010. Gıda ambalajlamasında antimikrobiyel madde içeren yenilebilir filmler/kaplamalar ve uygulamaları. *Gıda*, 35: 151-158.

Bennion, EB., Bamford, GST., 1997. The Technology of Cake Making, Chapman & Hall, London, UK, 245p.

Boyle, P.J. and Hebeda, R.E. 1990. Anti-staling enzyme for baked goods. *Food Technol.*, 44:129.

Calligaris, S., Manzocco, L., Kravina, G., & Nicoli, M. C. 2007. Shelf-life modeling of bakery products by using oxidation indices. *Journal of agricultural and food chemistry*, 55(5), 2004-2009.

Can, Ö.P. ve Yalçın, H., 2011, Mersin'de tüketime sunulan kremalı pastaların mikrobiyolojik kalitelerinin değerlendirilmesi, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6 (3), 42-48.

CAUVAIN, S.P. (2001) Breadmaking, in (ed G. Owens) Cereal Processing Technology, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, pp. 204-30

CAUVAIN, S.P. 2003. Nature of cakes, in (eds B. Caballero, L. Trogo and P.M. Finglas) Encyclopaedia of Food Science and Nutrition, 2nd edn, Academic Press, St Louis, MO, pp. 751-6.

CAUVAIN, S.P. and YOUNG, L.S. (2006a) Baked Products: Science, Technology and Practice, Blackwell Publishing, Oxford

CAUVAIN, S.P. and YOUNG, L.S. 2006. The Chorleywood Bread Process, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge.

Chang, L. W. Trans, Trans-2,4-Decadienal, a Product Found in Cooking Oil Fumes, Induces Cell Proliferation and Cytokine Production Due to Reactive Oxygen Species in Human Bronchial Epithelial Cells. Toxicol. Sci. 87 (2005) 337-343.

Dedetaş, N., 2016, Sporopollenin Ekzin Kapsül ile Balık Yağı Enkapsülasyonuna Ultrases Teknolojisinin Etkisinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

DeMan, J. M. (1999). Principles of Food Chemistry. Aspen Publ. Inc., Gaithersburg, MD, USA.

E. O. Aluyor, M. Ori-Jesu. 2008. The use of antioksidants in vegetable oils- Areview, African Journal Biotechnology. 4836-4842.

Elgün, A., Ertugay, Z., 1995. Tahıl İşleme Teknolojisi. II. Baskı, Atatürk Üniversitesi Yayınları, Erzurum, Türkiye, 718s.

F. Shahidi, U.N. Wanasundara, "Methods for Measuring Oxidative Rancidity in Fats and Oils" in C.C. Akoh, and D.B. Min (Ed.) Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology, Marcel Dekker, Inc. NewYork, Basel, 2002, p.465-576.

Fathi-Achachlouei, B., Azadmard-Damirchi, S. 2009. Milk thistle seed oil constituents from different varieties grown in Iran. *Journal of the American oil chemists' society*, 86(7), 643-649.

Gélinas, P., Roy, G., Guillet, M., 1999. Relative effects of ingredients on cake staling based on an accelerated shelf-life test. *Journal of Food Science*, 64 (5): 937-940.

Gómez, M., Ruiz-París, E., Oliete, B., Pando, V., 2010. Modeling of texture evolution of cakes during storage. *Journal of Texture Studies*, 41: 17-33.

Goodwin, L. D., & Leech, N. L. 2006. Understanding correlation: Factors that affect the size of r. *The Journal of Experimental Education*, 74(3), 249-266.

Guynot, ME., Ramos, AJ., Sala, D., Sanchis, V., Marin, S., 2002. Combined effects of weak acid preservatives, pH and water activity on growth of eurotium species on a sponge cake. *International Journal of Food Microbiology*, 76: 39-46.

Gümüşkesen A.S., Yemişçioğlu F. (2010). *Bitkisel Sıvı ve Yağ Üretim Teknolojisi*. Meta Basım, İzmir, Türkiye, s. 215.

Günel, A., 2004. Regresyon Denkleminin Başarısını Ölçmede Kullanılan Belirleme Katsayısı Ve Kritiği. *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, 4 (2) 2003, 133-140.

Hebeda, R.E. Zobel, H.F. 1996. *Baked Goods Freshness*. Marcel Dekker, New York.

Hui, Y. H., Corke, H., De Leyn, I., Nip, W. K., & Cross, N. A. (Eds.). 2008. *Bakery products: science and technology*. John Wiley & Sons.

IUPAC, 1987, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 7th ed Blackwell Jevent Publishers, Oxford

IUPAC, 1987, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives*, 7th ed Blackwell Jevent Publishers, Oxford.

K. M. Schaich, in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, ed. F. Shahidi, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 6th edn, 2005, vol. 1, pp. 269–356.

Kayahan, M., 2003. Yağ Kimyası. ODTÜ Yayıncılık, 1. basım, ANKARA. 220S.

Knorr, D. Tomlins, R.I. 1985. Effect of carbon dioxide modified atmosphere on the compressibility of stored baked goods. J. Food Sci., 50:1172.

Korycka-Dahl, M. B. and Richardson, T., Activated oxygen species and oxidation of food constituents, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 10, 209, 1978

Kulp, K. 1979. Staling of bread. Am. Inst. Baking, Technical Bulletin, 1:1.

M. C. Erickson, in Food Lipids, ed. C. C. Akoh and D. B. Min, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 2002, pp. 365–412

Machado, N. F. L., de Carvalho, L. B., Otero, J. C., & Marques, M. P. M. (2012). The autooxidation process in linoleic acid screened by Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 43(12), 1991-2000.

Muik B., Lendl B., Molina-Diaz A., Ayora-Canada M.J. 2005. Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy. Chem. Phys. Lipids 134 173-182.

Ooraikul, B. 1991. Modified atmosphere packaging of food, p. 49. Ellis Horwood, New York.

Ordu, O., Egesel, C. 2019. Mısır Ununda Karotenoid Analizi İçin Farklı Ekstraksiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1), 87-98.

ÖZER, M. S., 1998. Kepekli Ekmeklerin Bazı Niteliklerinin İncelenmesi ve Kalitelerinin İyileştirilmesi Olanakları. Çukurova Üniversitesi Doktora Tezi, Adana, 152 s. (yayınlanmamış)

Quail, K.H. 1996. Arabic bread production. American Association of Cereal Chemists Inc., St. Paul Minnesota.

Satyarthi, J. K., Srinivas, D., & Ratnasamy, P. 2011. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 391(1-2), 427-435.

Seiler, D.A.L. 1988. Microbiological problems associated with cereal based foods. *Food Sci. Technol. Today*, 2:37.

Shahidi, F., & Zhong, Y. (2010). Lipid oxidation and improving the oxidative stability. *Chemical society reviews*, 39(11), 4067-4079.

Smith, J. P., Daifas, D. P., El-Khoury, W., Koukoutsis, J., & El-Khoury, A. 2004. Shelf life and safety concerns of bakery products—a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 44(1), 19-55.

Smith, J.P. 1992. Bakery products. In *Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Food*. p. 134. Ed. R.T. Parry, Blackie Academic and Professional, London.

St. Angelo, A. J., Vercellotti, J., Jacks, T., & Legendre, M. (1996). Lipid oxidation in foods. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 36(3), 175-224.

Türksoy, S., & Özkaya, B. 2006. Gluten ve Çölyak hastalığı. *Türkiye*, 9, 24-26.

www.adana-to.org.tr/tr/.../dosyalar/türk.gıda.kodeksi.yönetmeliği.doc (12 Nisan 2022).

YILDIRIM, Ö., & ÇANTAŞ, İ. B. 2021. Türkiye’de Avrupa Deniz Levreği ve Çipura Yetiştiriciliğinin Üretim ve Ekonomik Göstergelerine Yakından Bir Bakış. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 6(4), 668-673.

Zardetto, S., 2005. Effect of modified atmosphere packaging at abuse temperature on the growth of *Penicillium aurantiogriseum* isolated from fresh filled pasta. *Food Microbiology*, 22: 367-371.



TEŞEKKÜR

Bir kadın olarak erkeklerle eşit hak ve özgürlüklere sahip olmamı sağlayan, bu akademik çalışmamı ortaya koyarken kendimi borçlu hissettiğim, ulu önderimiz, başkomutanımız Mustafa Kemal ATATÜRK başta olmak üzere,

Hem yüksek lisans eğitimim hem de bu tez çalışmasının planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında kıymetli bilgileri ve deneyimi ile bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Fahri YEMİŞÇİOĞLU'na, yüksek lisans eğitimim boyunca desteğini esirgemeyen, çalışmalarım ve karşılaştığım sorunların çözümünde yardımcı olan sevgili hocam Doç. Dr. Onur ÖZDİKİCİERLER'e,

Beni bugünlere kadar yetiştiren, her konuda daima yanımda olan maddi ve manevi en büyük destekçilerim annem Nuray NİÇİN, babam Yüksel NİÇİN ve abim Deniz NİÇİN'e,

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bana hep yardımcı olan, güler yüzüyle sürekli motivasyonumu arttıran ve desteğini hiç esirgemeyen çok sevgili arkadaşım Çisil TÜRKAY'a,

Yüksek lisans eğitimim süresince desteği ile her aşamada daima yanımda olan ve beni hiç yalnız bırakmayan çok değerli Ahmet KELEŞ'e teşekkürlerimi sunarım.