

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FT-IR SPEKTROSKOPİSİ KULLANARAK TAHRİBATSIZ TEREYAĞI
KALİTESİ DEĞERLENDİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ebru ÖZKAN**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FT-IR SPEKTROSKOPİSİ KULLANARAK TAHRİBATSIZ TEREYAĞI
KALİTESİ DEĞERLENDİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ebru ÖZKAN
(506091033)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2011**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ramazan KIZIL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Selma TÜRKAY (İTÜ)
Prof. Dr. Niyazi BIÇAK (İTÜ)**

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca yaptığı yardım ve katkılarından ötürü tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ramazan KIZIL' a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Tez çalışmam boyunca 108 O 780 numaralı proje kapsamında verdiği burs desteği için TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmam süresince yardım ve desteğini esirgemeyen İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans öğrencisi Kimya Mühendisi Nur Çebi'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca benden maddi, manevi desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2010

Ebru ÖZKAN
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopi	3
2.1.1 Infrared spektroskopi	3
2.1.2 Fourier transform infrared (FT-IR) spektrometre	5
2.1.3 Attenuated total reflectance (ATR) tekniği.....	8
2.2 Kemometri.....	9
2.2.1 PLS analizi	9
2.2.2 CVA analizi.....	10
2.2.3 SIMCA analizi	12
2.3 FT-IR ve Kemometri Tekniklerinin Uygulama Alanları	12
2.3.1 Süt ve süt ürünlerinin analizleri	12
2.3.2 Et ve et ürünlerinin analizleri	13
2.3.3 Balık analizleri	13
2.3.4 Yenilebilir yağların analizleri	13
2.3.5 Tahıl analizleri	14
2.3.6 Şeker ve bal analizleri	14
2.3.7 Sebze ve meyve analizleri	14
2.3.8 İçecek analizleri	15
2.3.9 Bakteri analizleri	15
2.4 Tereyağının Tanımı	15
2.5 Tereyağının Sınıflandırılması.....	16
2.6 Tereyağının Mikroyapısı	17
2.7 Tereyağının Fiziksel Özellikleri.....	18
2.7.1 Renk ve görünüm	18
2.7.2 Lezzet	18
2.7.3 Tereyağının dokusu ve ağızda bıraktığı his	19
2.7.4 Yayılabilirlik	19
2.8 Tereyağı Üretimi	19
2.8.1 Üretimde kullanılan hammaddeler	19
2.8.1.1 Süt	19
2.8.1.2 Yoğurt	20
2.8.1.3 Krema (Kaymak).....	20

2.8.2 Tereyağı üretim yöntemleri	20
2.8.2.1 Krema üretimi	20
2.8.2.2 Nötürleme.....	22
2.8.2.3 Pastörizasyon.....	22
2.8.2.4 Kokuların uzaklaştırılması	22
2.8.2.5 Soğutma.....	22
2.8.2.6 Olgunlaştırma	23
2.8.2.7 Yayıklama	23
2.8.2.8 Yıkama	24
2.8.2.9 Yoğurma.....	24
2.8.2.10 Paketleme	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	25
3.1 Deneysel Çalışmanın Amacı	25
3.2 Kullanılan Yağların Özellikleri	25
3.3 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	26
3.4 FT-IR analizleri	26
3.5 Yaş Kimya Analizleri.....	26
3.5.1 Peroksit değeri.....	26
3.5.1.1 Reaktifler.....	27
3.5.1.2 Prensip	27
3.5.1.3 İşlem	27
3.5.1.4 Hesaplama	28
3.5.1 İyot değeri	28
3.5.2.1 Reaktifler.....	28
3.5.2.2 Prensip	29
3.5.2.3 İşlem	29
3.5.2.4 Hesaplama	29
3.6 İstatistiksel Analiz	29
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	31
4.1 Dokuz Farklı Yağ Örneğinin Sınıflandırılmasına Ait Sonuçlar	31
4.2 Baklavalık Yağların Ticari Tereyağlarla Karşılaştırılması.....	36
4.3 Depolamanın Yağların Sınıflandırılması Üzerine Etkileri	40
4.4 Sınıflandırmanın Farklı Bir Kemometrik Program İle Tekrar Edilmesi	44
4.5 SIMCA Analizlerine Ait Sonuçlar	46
5. VARGILAR VE DEĞERLENDİRME	49
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	55

KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infrared
OPD	: Optical Path Difference
ZPD	: Zero Path Difference
ATR	: Attenuated Total Reflectance
PCA	: Principal Component Analysis
PLS	: Partial Least Square
LDA	: Linear Discriminant Analysis
CVA	: Canonical Variate Analysis
SIMCA	: Soft Independent Modelling of Class Analogy
UNEQ	: UNEQual Dispersed Class
DA	: Discriminant Analysis
PC	: Principal Component
TAG	: Triaçilgliserol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Absorpsiyon frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen bağ türleri.....	4
Çizelge 2.2 : Süt ve tereyağının içeriği.....	16
Çizelge 4.1 : Yağların içerdiği bağlar ve absorpsiyon frekansları.....	32
Çizelge 4.2 : İyot ve peroksit değerleri.....	37
Çizelge 4.3 : 1 yıl süreyle saklanan yağların iyot ve peroksit değerleri.	40
Çizelge 4.4 : Beğenilen yağların iyot ve peroksit değerlerinde meydana gelen değişiklikler	41
Çizelge 4.5 : Yağlara ait SIMCA sonuçları	48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : FT-IR spektrometrenin şematik gösterimi	5
Şekil 2.2 : İnterferometrenin şematik gösterimi	6
Şekil 2.3 : Genişbantlı bir ışık kaynağına ait interferogram	7
Şekil 2.4 : ATR kristalinde gerçekleşen iç yansıma	8
Şekil 2.5 : İki değişkenli bir veri setinin CVA analiziyle ayrılması	10
Şekil 2.6 : Üç farklı grup içeren bir veri setinin CVA analiziyle ayrılmasına ait sonuç grafiği	11
Şekil 2.7 : Tereyağı mikro yapısının şematik olarak gösterimi	17
Şekil 2.8 : İnek sütü yağındaki yağ asidi bileşimi	18
Şekil 2.9 : Tereyağı üretimine ait akım şeması	21
Şekil 2.10 : Sürekli tereyağı üretimine ait temsili gösterim (Fritz yöntemi)	23
Şekil 4.1 : Karaköy Güllüoğlu firmasından temin edilen 9 farklı yağ örneğinden alınan FT-IR spektrumları	31
Şekil 4.2 : Yağların ester bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği	33
Şekil 4.3 : Ester bölgesinde sınıflandırmanın PLS=2 ile tekrar edilmesi	34
Şekil 4.4 : Yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.	34
Şekil 4.5 : Yağların parmak izi bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği	35
Şekil 4.6 : Yağların C=O bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği	37
Şekil 4.7 : Yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği	38
Şekil 4.8 : Yağların parmak izi bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği	39
Şekil 4.9 : 1 yıl süreyle depolanan yağların C=O bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği	42
Şekil 4.10 : 1 yıl süreyle depolanan yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği	42
Şekil 4.11 : 1 yıl süreyle depolanan yağların parmak izi bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği	43
Şekil 4.12 : Yağların Assure ID ile ester bölgesinde sınıflandırılması	44
Şekil 4.13 : Yağların Assure ID ile C-H bölgesinde sınıflandırılması	45
Şekil 4.14 : Yağların Assure ID ile parmak izi bölgesinde sınıflandırılması	45
Şekil 4.15 : MST yağının C-H bölgesi için oluşturulan SIMCA modeli	46
Şekil 4.16 : C-H bölgesi için oluşturulan MST modelinin geçerliliğinin test edilmesine ait sonuçlar	47
Şekil 4.17 : Fransa yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	47
Şekil A.1 : MST yağının C-H bölgesi için oluşturulan SIMCA modeli	57
Şekil A.2 : C=O bölgesi için oluşturulan MST modelinin geçerliliğinin test edilmesine ait sonuçlar	57
Şekil A.3 : Çatalca yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	58
Şekil A.4 : Çatalca yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	58
Şekil A.5 : Kastamonu yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	59
Şekil A.6 : Kastamonu yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	59

Şekil A.7 : Mardin yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	60
Şekil A.8 : Mardin yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.....	60
Şekil A.9 : Niksar 1 yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu....	61
Şekil A.10 : Niksar 1 yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.	61
Şekil A.11 : Niksar 2 yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu..	62
Şekil A.12 : Niksar 2 yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.	62
Şekil A.13 : Safranbolu yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	63
Şekil A.14 : Safranbolu yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	63
Şekil A.15 : Urfa yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	64
Şekil A.16 : Urfa yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	64
Şekil A.17 : Maraş yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	65
Şekil A.18 : Maraş yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu	65
Şekil A.19 : Fransa yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu....	66

FT-IR SPEKTROSKOPİSİ KULLANARAK TAHRİBATSIZ TEREYAĞI KALİTESİ DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

FT-IR tekniği son yıllarda gösterdiği gelişme ile kullanımı giderek yaygınlaşan bir teknik haline gelmiştir. Kolay ve hızlı kullanımının yanı sıra örnek hazırlama kolaylığı sağlaması nedeniyle gıda kalite analizlerinde kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır.

Baklava un, şeker, fıstık, tereyağı gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Kaliteli bir baklava elde etmek için kullanılan bu bileşenlerin kaliteli olması gerekmektedir. Özellikle baklava yapımında kullanılan tereyağının kalitesi oldukça önemlidir çünkü kullanılan tereyağı baklavanın tadını ve kokusunu direk olarak etkilemektedir.

Çalışma kapsamında 10 farklı bölgeden gelen tereyağların baklava yapımına uygunluk açısından sınıflandırılması üzerine çalışılmıştır. Karaköy Güllüoğlu firması tarafından temin edilen tereyağlara FT-IR analizi uygulanmıştır. Alınan spektraların C-H bölgesi ($2800-3000\text{ cm}^{-1}$), C=O bölgesi ($1600-1900\text{ cm}^{-1}$) ve parmak izi bölgesi ($1000-1300\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere 3 bölgesi kullanılmıştır. Her bir bölgeye PLS-CVA istatistik analizleri uygulanarak yağ örnekleri sınıflandırılmıştır. Bulunan sonuçlar eksperden alınan bilgilerle kıyaslanmış ve baklava yapımında kullanılacak kalitede tereyağların, FT-IR ve kemometri tekniklerinin beraber kullanılmasıyla saptanabileceği gösterilmiştir. Ayrıca firma tarafından beğenildiği belirtilen yağlar ile marketlerde satılan tereyağlar aynı analizlere tabi tutulmuşlardır. Tereyağlara yaş kimya analizleri uygulanarak iyot ve peroksit değerleri elde edilmiştir. Bulunan değerler sınıflandırmaya yardımcı olması açısından kullanılmıştır. Sonuç olarak marketlerden alınan tereyağların baklava yapımına uygun olmadığı görülmüştür. Bunun yanı sıra, depolamanın sınıflandırmaya olan etkileri incelenmiştir. Tereyağlar 1 yıl süreyle buzdolabında saklanmış ve ardından FT-IR, kemometri ve yaş kimya analizlerine tabi tutulmuşlardır. Yapılan sınıflandırmanın taze yağlarla aynı sonucu verdiği görülmüştür. Ayrıca yapılan sınıflandırma farklı bir kemometrik paket olan Assure ID ile yinelenmiştir. Analiz sonucunda ilk yapılan çalışmayla aynı sonuçlar elde edilmiştir. Böylece yapılan sınıflandırma işleminin tekrar edilebilirliği gösterilmiştir. Son olarak, firma tarafından en iyi yağ olarak adlandırılan MST (Ceylanpınar) yağını içeren bir SIMCA modeli oluşturularak diğer yağların bu model tarafından kabul edilip edilmeyeceği incelenmiştir. SIMCA analizi sonucunda bütün yağlar oluşturulan MST sınıf modeli tarafından %100 olarak reddedilmiştir.

Sonuç olarak, yapılan çalışmayla FT-IR tekniği ve kemometrik analizler kullanılarak tereyağların kalite açısından sınıflandırılabilmesi gösterilmiştir.

NON-DESTRUCTIVE QUALITY ASSESSMENT OF BUTTER BY USING FT-IR SPECTROSCOPY

SUMMARY

Recent years, FT-IR technique shows a big development and application of this technique expanded. FT-IR spectroscopy is rapid, easy to handle and provides easy sampling. Therefore, usage of this technique in food analysis increases every day.

Baklava is made up of flour, butter, sugar, nut, etc. Quality of butter depends on quality of these components. Especially quality of butter which is used in baklava production is very important because butter affects the flavor and smell of baklava directly.

In this study, 10 different butter samples were classified according to their suitability for baklava production process. Butter samples which were provided by Karaköy Güllüoğlu firm, were analyzed by using FT-IR spectrometer. 3 different part of the spectrum (C-H region; 2800-3000 cm^{-1} , C=O region; 1600-1900 cm^{-1} and fingerprint region; 1000-1300 cm^{-1}) were used. Different butter samples were discriminated by using PLS-CVA statistical analysis. Results were compared with the data which was taken from expert and it was shown that baklava grade butter was determined by using FT-IR and chemometrics. Also, this study was repeated in order to compare butters which were taken from Karaköy Güllüoğlu with butters which were sold in markets. Iodine and peroxide values of butters were obtained and these values were used in order to help the discrimination. As a result, it was shown that butters sold in markets were not baklava-grade butters. Besides, storage effects on discrimination were investigated. Butters were kept in refrigerator for 1 year and then analyzed by FT-IR and chemometrics. Also iodine and peroxide values were obtained. Results show that there was no storage effect on discrimination. Moreover, classification were repeated by using different chemometric package Assure ID. Same results were obtained with the first study. Thus, results showed the precision of classification. Finally, SIMCA model included MST butter was formed in order to investigate that if model accept the other butter samples. SIMCA gave % 100 rejection for all butter samples.

As a result, it was shown that by using FT-IR technique and chemometric analysis quality assessments of butters was achieved.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Baklava Türk mutfağının en önemli ve vazgeçilmez tatlılarından biridir. Osmanlı mutfağından günümüze kadar gelmiş olup, önemini hala korumaktadır. Baklava lezzetiyle sadece ülkemizde değil dünya mutfağında da bilinen bir tatlı haline gelmiştir [1,2].

Baklava un, fıstık, ceviz, tereyağı vs gibi bileşenlerden oluşmaktadır ve baklavanın kalitesi bu bileşenlerin kalitesiyle doğru orantılıdır. Baklava yapımında kullanılan tereyağı, baklavanın kokusuna ve lezzetine önemli ölçüde etki ettiği için kullanılan yağın kalitesi baklava yapımında oldukça önemlidir [2].

Bu çalışmanın amacı çeşitli tereyağların baklava kullanımına uygunluk açısından sınıflandırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda Karaköy Güllüoğlu firmasıyla ortak çalışılmıştır. Karaköy Güllüoğlu firmasında baklavalık tereyağı firmanın kurucusu olan eksper tarafından duyuşal olarak (tadararak ve koklayarak) belirlenmektedir. Çalışmayla baklavalık kalitede tereyağının FT-IR ve kemometri tekniklerinin birlikte kullanılmasıyla da belirlenebileceğinin gösterilmesi hedeflenmiştir. Firma tarafından temin edilen 10 farklı yağ örneğinin FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektraları alınmış ve bu verilere kemometri tekniği uygulanarak sınıflandırma işlemi yapılmıştır. Sınıflandırma yapmak amacıyla Win-DAS istatistik programı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, eksper tarafından verilen bilgilerle karşılaştırılmıştır ve FT-IR ve kemometri tekniklerinin birlikte kullanılmasıyla da baklavalık kalitede tereyağının saptanabileceği gösterilmiştir. Bunun yanı sıra aynı teknik kullanılarak baklavalık tereyağlar ile marketlerde satılan tereyağlar karşılaştırılmıştır. Dahası, yapılan sınıflandırmanın tekrar edilebilirliğini göstermek amacıyla sınıflandırma farklı bir kemometrik paket olan Assure ID ile tekrar edilmiştir. Ayrıca firma tarafından en beğenilen tereyağı için SIMCA modeli oluşturulmuş ve diğer bütün tereyağların bu modelin dışında kaldığı gösterilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopi

2.1.1. Infrared spektroskopi

Infrared bölge, elektromanyetik spektrumun 400 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} aralığındaki uzak infrared bölge, 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} aralığındaki orta infrared bölge ve 12500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığındaki yakın infrared bölge olarak tanımlanan 3 bölgesinden oluşmaktadır. Vibrasyonel geçişlerin çoğu elektromanyetik spektrumun 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasını kapsayan orta infrared bölgede meydana gelmektedir. Bu bölgede gerçekleşen infrared absorpsiyonu sonucu oluşan titreşim bantları birçok molekülün nicel ya da nitel analizinde kullanıldığı gibi belirli kimyasal grupların tanınmasına da yardımcı olmaktadır [3-5].

Bir molekülün Infrared ışığını absorplayabilmesi için titreşim esnasında dipol momentinde değişim meydana gelmesi gerekmektedir. Titreşim bantları titreşim esnasında bağın boyunda ya da açısında meydana gelen değişimlerle oluşmaktadır ve aşağıdaki şekilde 2'ye ayrılmaktadırlar:

- Gerilme vibrasyonları: Titreşim sırasında bağın boyunda meydana gelen değişimlerle oluşmaktadır. Simetrik gerilme vibrasyonları ve asimetrik gerilme vibrasyonları olmak üzere 2'ye ayrılmaktadırlar.
- Eğilme vibrasyonları: Titreşim sırasında bağın açısında meydana gelen değişimler sonucunda oluşmaktadır. Düzlem eğilme ve düzlem dışı eğilme vibrasyonları olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır [6].

Infrared spektroskopide her bağın kendine özgü bir titreşim frekansı bulunmaktadır [7]. Titreşim frekansı bağın kuvveti ve bağın 2 ucundaki atomların kütleleriyle ilgili bir büyüklüktür ve aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\nu = \frac{\sqrt{k/\mu}}{2\pi} \quad (2.1)$$

İfadedeki k kuvvet sabitini μ ise indirgenmiş kütleyi ifade etmektedir. İndirgenmiş kütle aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2.2)$$

Bu ifadenin ışık hızı olan c'ye bölünmesiyle de dalgasayısı (wavenumber) olarak kullanılan ifadeye geçilmektedir:

$$\bar{\nu} = \frac{\sqrt{k/\mu}}{2\pi c} \quad (2.3)$$

2 farklı madde aynı bağ içerse dahi spektrum, bağın konfigürasyonu ve yeri gibi birçok bilgi taşıdığı için bu 2 maddenin aynı infrared spektrumuna sahip olmaları mümkün olmamaktadır. Böylece maddelerin infrared spektrumları onlar için bir parmak izi niteliği taşımaktadır. Bunun yanı sıra, yapının sahip olduğu her bir bağ spektrum üzerinde absorpsiyon piki verdiği için infrared spektroskopi kimyasal yapının aydınlatılmasına da yardımcı olmaktadır. Örneğin $3000 \text{ cm}^{-1} \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan bir pik yapıda C-H bağının bulunduğu göstergesidir [7]. Çizelge 2.1'de bazı bağlar ve bu bağlara ait absorpsiyon frekansları verilmiştir.

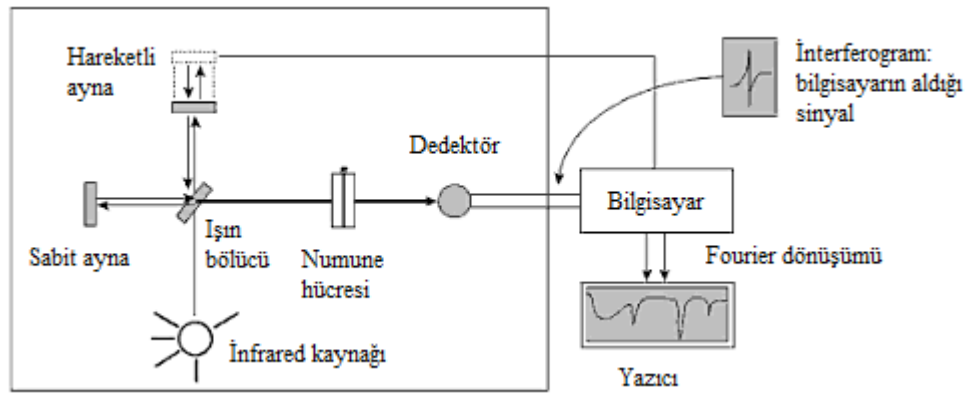
Çizelge 2.1. Absorpsiyon frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen bağ türleri[8].

Absorpsiyon frekansı (cm^{-1})	Bağ türü	Grup ya da bileşen türü
3310-3300	C-H gerilme	Alkinler
3100-3000	C-H gerilme	Aromatik ve olefinik bileşikler
3000-2800	C-H gerilme (alifatikler)	Metil ve metilen grupları
1870-1550	C=O gerilme	Esterler, ketonlar, amidler, karboksilik asitler ve tuzları, asit anhidritler
1690-1620	C=C gerilme	Olefinik bileşikler
1680-1610	N=O gerilme	Organik nitrit bileşikler
1600-1450	C=C gerilme	Aromatik halka sistemleri
1490-1150	H-C-H gerilme	Metil, metilen
1420-990	S=O gerilme	Sülfoksitler, sülfatlar, sülfidler, sülfonik asit ya da esterler
1310-1020	C-O-C gerilme	Eterler (aromatik, olefinik, alifatik)

Infrared spektroskopi tekniği hızlı ve hassas sonuç vermesi, kolay kullanımı ve birçok numuneyle çalışma imkanı sağlaması gibi özellikleri nedeniyle günümüzde birçok alanda kullanıldığı gibi gıda kalite kontrol analizlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

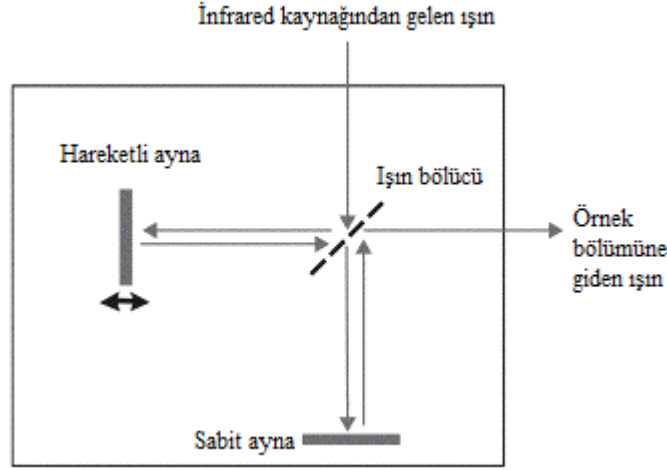
2.1.2. Fourier transform infrared (FT-IR) spektrometre

FT-IR spektrometre Şekil 2.1’de görüldüğü üzere infrared ışık kaynağı, ışın bölücü ve dedektörden oluşmaktadır [3-7,9]. İnfrared kaynağından çıkan ışın, ışın bölücü ve sabit ve hareketli aynalardan oluşan interferometreden geçerek ikiye ayrılır. Sabit ve hareketli aynalar yardımıyla tekrar ışın bölücüye gelen ışın, numuneden geçer ve numune bu ışının bir kısmını absorplar. Numuneden çıkan ışın dedektöre ulaşır ve numune tarafından absorplanan kısmının belirlenmesi amacıyla referans olarak kullanılan bir lazer ışınıyla karşılaştırılır. Sonuç olarak elde edilen interferograma bilgisayar aracılığıyla Fourier dönüşümü uygulanır ve numuneye ait FT-IR spektrumu elde edilir [7-9].



Şekil 2.1 : FT-IR spektrometrenin şematik gösterimi [7].

FT-IR spektrometrenin en önemli parçası bir hareketli ayna, bir sabit ayna ve bir ışın bölücüdür. Şekil 2.2’de bir interferometreye ait şematik gösterim bulunmaktadır. İnterferometri, bütün spektrumu kullanılır kılmak amacıyla 2 ya da daha fazla dalgayı birleştirme işlemidir [9]. Şekilden de görüldüğü gibi infrared kaynağından çıkan ışın, ışın bölücüde ikiye ayrılmaktadır. Bir ışın demeti sabit aynaya giderken diğer ışın demeti hareketli aynaya gitmektedir. Hareketli aynanın pozisyonu ışınların ışın bölücüye yansımaları arasında bir zaman farkı yaratmaktadır. Farklı yollardan ışın bölücüye ulaşan ışınlar (farklı dalga boyu içereğine sahip) ışın bölücüde tekrar biraraya gelmektedirler. Geri yansıyan bu ışınların yarısı ışın bölücüden geçerek dedektöre giderken diğer yarısı ışın bölücüde yansyarak ışık kaynağına geri dönmektedir [7,10].



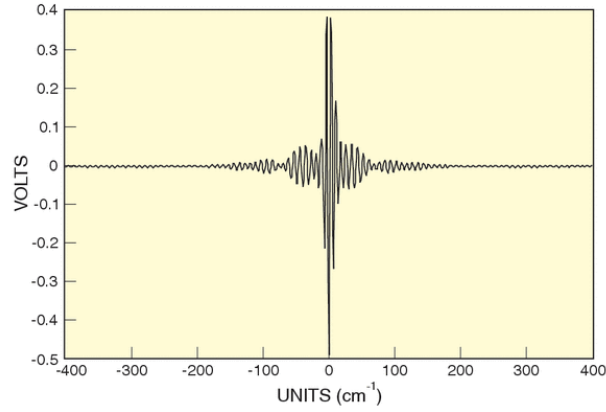
Şekil 2.2 : İnterferometrenin şematik gösterimi [9].

Optik yol farkı (Optical Path Difference), interferometrenin 2 kolu arasında hareket eden ışınların aldığı yollar arasındaki farktır. Optik yol farkı (OPD) ışığın hareketli aynaya gidene kadar aldığı yol (bu değer kullanılan yansıtıcı maddenin fonksiyonu olan bir değer ile çarpılmaktadır) ile interferometrenin içini dolduran ortamın kırılma indisinin (n) ürünüdür. FT-IR sistemi hareketli ve sabit aynaların ışın bölücüye aynı mesafeye sahip olmasından doğan doğal bir referans noktasına sabittir ve bu durum sıfır yol farkı (Zero Path Difference, ZPD) olarak bilinmektedir. Hareketli aynada meydana gelen yerdeğiştirme ZPD'den ölçülür [10].

ZPD'nin bulunduğu durumda aynalardan yansıyan ışınlar aynı faz içerisindeydir. Bu durumda yapıcı etkiler oluşmaktadır. Yapıcı birleşim, OPD'nin bir tamsayı (n) yani dalgaboyunun (λ) katı olduğu durumlarda ortaya çıkmaktadır. Yapıcı birleşimin (constructive interference) söz konusu olduğu durumlarda şiddet maksimuma çıkmaktadır. Ancak eğer yansıyan ışınlar aynı faz içerisinde değillerse, yıkıcı bir birleşim söz konusudur. Bu durum ışığın şiddetinin düşmesine neden olmaktadır. OPD'nin dalgaboyunun ($n+1/2$) katı olduğu durumda tam yıkıcı etki gözlenmektedir. Diğer OPD değerlerinde ise yıkıcı ve yapıcı etkiler birlikte görülmektedir. Bu etkiler sonucunda oluşan ışık şiddeti kosinüs dalgası formunda değişiklik göstermektedir [5].

FT-IR spektrometreyle sinyal formatında elde edilen bilgiye interferogram denmektedir. İnterferogram infrared spektrumunu oluşturan bütün frekansları bünyesinde bulunduran güçlü bir sinyaldir. Ancak birçok dalgaboyu içerdiği için oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir [7,10]. Şekil 2.3'te genişbantlı bir ışık

kaynağına ait interferogram görülmektedir. Ortada bulunan pik genişbantlı ışık kaynağının imzası niteliğindedir. Şekilden bütün dalgalıboylarının ZPD bölgesinde bulunduğu anlaşılmaktadır. Böylece bütün dalgalıboyları maksimum katılım göstererek dedektörün güçlü bir sinyal oluşturmalarını sağlamaktadırlar [10].



Şekil 2.3 : Genişbantlı bir ışık kaynağına ait interferogram [10].

OPD artarken, farklı dalgalıboyları farklı OPD’lerde farklı pikler oluşturmaktadırlar. İnterferogramın en şiddetli pik veren noktasından uzaklaşıldıkça interferogram azalan genlikte salınım yapan sinyallerden oluşan karmaşık bir yapı kazanmaktadır [10].

Toplanan interferogram karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu nedenle elde edilen interferograma Fourier Dönüşümü (Fourier Transform) olarak bilinen matematiksel işlem uygulanarak frekansa karşı şiddetin çizilmesiyle oluşan spektrum elde edilmektedir. Fourier dönüşümüyle bütün frekansları bünyesinde bulunduran sinyal formatındaki interferogram, yapısında bulundurduğu frekanslarına ayrılmaktadır. Bu işlem aşağıdaki denklemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \, d\bar{\nu} \quad (2.4)$$

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi \bar{\nu} \delta \, d\delta \quad (2.5)$$

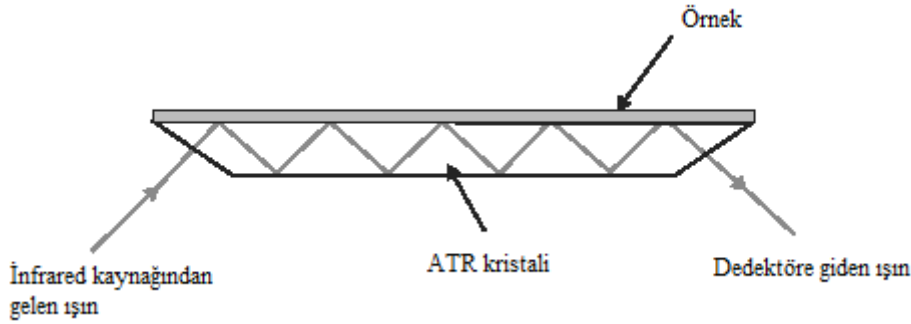
Bu 2 denklem birbirine dönüşebilen Fourier dönüşüm çifti olarak bilinmektedir. İfadeler dedektöre düşen ışığın şiddeti $I(\delta)$ ile belirli bir dalgasayısındaki ($\bar{\nu}$) spektral yoğunluğu $B(\bar{\nu})$ ilişkilendirmektedir. İlk denklem ışık yolunun bir fonksiyonu olan güç yoğunluğunda meydana gelen değişimi gösterirken, ikinci denklem

dalgasayısının (wavenumber) fonksiyonu olan şiddette meydana gelen değişimi göstermektedir [6].

Spektrumun elde edilebilmesi için birçok işlem gerekmektedir. Bu işlemler esnasında oluşan enstrümental hatalar ve temel tarama sınırları, faz düzeltme işlemleri ve apodizasyon basamakları kullanılarak düzeltilmektedir [10].

2.1.3. Attenuated total reflectance (ATR) tekniği

Bir infrared ışını büyük kırılma indisli (kristal) ortamdan küçük kırılma indisli (örnek) bir ortama gönderildiğinde ışının bir kısmı yüksek kırılma indisli ortama geri yansımaktadır. Işın belirli bir geliş açısında gönderildiğinde ise ışının yaklaşık olarak tamamı geri yansımaktadır. Bu olaya toplam iç yansıma (total internal reflection) denir.



Şekil 2.4 : ATR kristalinde gerçekleşen iç yansıma [9].

Şekil 2.4'te ışının çok yoğun ortamdaki iç yansıması görülmektedir. Bu olayın gerçekleştiği durumlarda ışığın bir kısmı kristal yüzeyinde kaçarak 0.1-5 μm 'lik bir alanda yayılmaktadır. Bu noktada yansıyan ışığın şiddetinde bir miktar azalma meydana gelmektedir. Bu olaya da zayıflatılmış toplam yansıma (attenuated total reflectance) denmektedir. Kristal yüzeyine herhangi bir örnek uygulandığında kristalden kaçan ışınlar numune tarafından absorplanır ve bu absorplanan kısım ölçülerek numuneye ait spektrum elde edilmektedir [4,5,9].

ATR kristali olarak çinko selenür (ZnSe), germanyum (Ge), silikon ve elmas gibi bileşenler kullanılmaktadır [5,9]. ATR aksesuarı katı ve sıvı örneklerle çalışma imkanı sağlamaktadır. Transmittans ölçümlerinde olduğu üzere örneğin ışığı geçirmesi koşulu aranmadığı gibi ölçümler örneğin kalınlığından da

etkilenmemektedir. Ancak özellikle katı numunelerle çalışıldığında örnek ile kristalin uygun şekilde temas ettiğinden emin olunmalıdır [4,5,9].

2.2. Kemometri

Kemometri, kimyasal verinin matematiksel olarak işlenip yorumlanmasına yardımcı olan bir istatistik tekniğidir [11,12]. Kemometri tekniği laboratuvar otomasyonuna tamamlayıcı bir nitelik taşımaktadır. Bu amaçla kimyasal verinin işlenmesine matematiksel ve istatistiksel uygulamalarla yardımcı olmaktadır [11]. Kemometrik teknikler kullanılarak bir örneğin kimyasal olarak tanınması, çeşitli örneklerin sınıflandırılması gibi çalışmalar yürütülebilmektedir [11-12].

En çok kullanılan kemometri tekniklerinden biri principal component analysis (PCA) olarak bilinen esas bileşen analizidir. İlk defa 1901 yılında ortaya atılmasına rağmen pratik olmaması nedeniyle modern bilgisayar teknolojilerinin ortaya çıkışına kadar yaygın olarak kullanılmamıştır. Bir diğer kemometrik teknik partial least square (PLS) olarak bilinen kısmi en küçük kareler yöntemidir. PLS temel regresyon şekliyle çeşitli kalibrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra çoklu grupları sınıflandırmak için lineer diskriminat analiz (LDA) ve kanonik değişken analizi (CVA) kullanılırken tek bir sınıf modeli oluşturmak için SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogy) ve UNEQ (UNEQual dispersed classes) gibi sınıf modelleme analizleri kullanılan diğer kemometrik tekniklerdendir [12].

Aşağıdaki alt başlıklarda sadece deneysel çalışmada kullanılan kemometrik analizler ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

2.2.1. PLS analizi

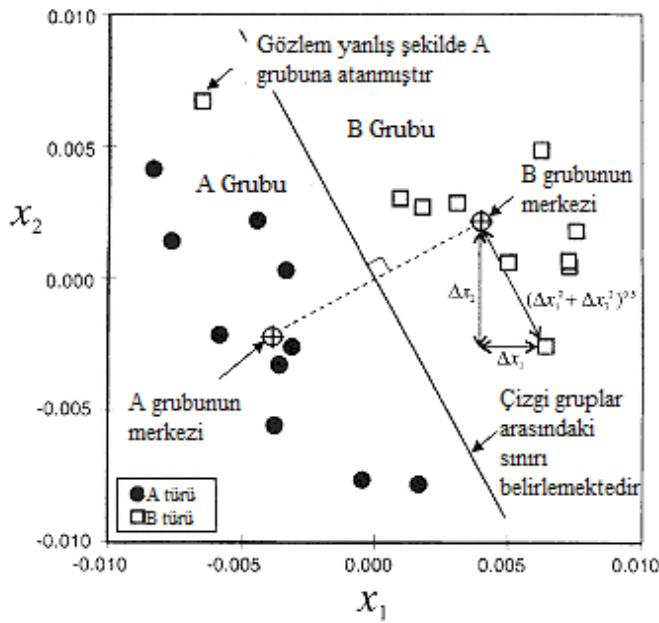
Bir türün birden çok özelliğinin ölçümüne dayalı gözlemlere çok değişkenli gözlemler denmektedir. PLS analizi bir veri sıkıştırma analizidir [5,11,12]. Veri sıkıştırma işleminin esas amacı birbiriyle bağlantılı çok sayıda değişken içeren bir veri setini yönetilebilir sayıda değişken içeren yeni bir veri setine dönüştürmektir. Dönüştürülmüş değişkenlere skor denmektedir. Skorlar gruplar arasındaki varyansı maksimize etmeye çalışarak daha iyi bir ayrımın gerçekleşmesini sağlamaktadırlar. Kullanılan birçok yöntemde dönüştürülmüş değişkenler birbirleriyle ilintisizdir. Ayrıca orjinal değişkenlere dağılmış olarak bulunan bilginin çoğunu ilk birkaç değişken içerecek şekilde sıralanmışlardır [12].

2.2.2. CVA analizi

CVA analizi iki ya da daha fazla grubun birbirleriyle olan ilişkilerini incelemek üzere uygulanmaktadır [13]. Bu analiz bir veri setinin farklı gruplardan oluştuğunu ya da bir gözlemin herhangi bir gruba dahil olmadığını göstermek amacıyla kullanılabilir. Analizin asıl amacı sınıflandırma yapmaktır [12]. Sınıflandırma grup içindeki varyansın minimize grup dışındaki varyansın ise maksimize edilmesiyle gerçekleştirilmektedir. CVA analizi, aynı gruptaki gözlemler arasındaki mesafeyi en aza indirip farklı gruptaki gözlemler arasındaki mesafeyi ise maksimuma çıkararak grupların uygun bir şekilde koordinat sistemine yerleşmesini sağlamaktadır [5].

Şekil 2.5'te CVA analizine ait bir sınıflandırma görülmektedir ve işlem basamakları aşağıdaki gibi sıralanmaktadır;

- 1) İlk olarak, kullanıcı tarafından gruplar tanımlanır.
- 2) Her bir gruptaki gözlemlerin ortalaması alınarak grup merkezleri (X_{ORT}) hesaplanır.
- 3) Her bir gözlemin grup merkezine olan uzaklığı hesaplanır.
- 4) Gözlemlerin grup merkezine (X_{ORT}) olan yakınlığına bakılarak gruplar arasındaki sınırlar belirlenmektedir [12].



Şekil 2.5 : İki değişkenli bir veri setinin CVA analiziyle ayrılması [12].

Gözlemler arasındaki uzaklığı hesaplamak için çeşitli yöntemler kullanılabilmektedir. Öklit uzaklığı diğer yöntemler arasında anlaşılması en kolay olanıdır. Öklit uzaklığı gerçekte yapılan uzaklık ölçümüyle aynı prensiptedir. Şekil 2.5'te 2 gruptan oluşan bir veri seti için Öklit uzaklığı hesaplanmış ve gruplar arasındaki sınır belirlenmiştir.

Grup merkezi ve gözlemler arasındaki uzaklık (E_D) aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

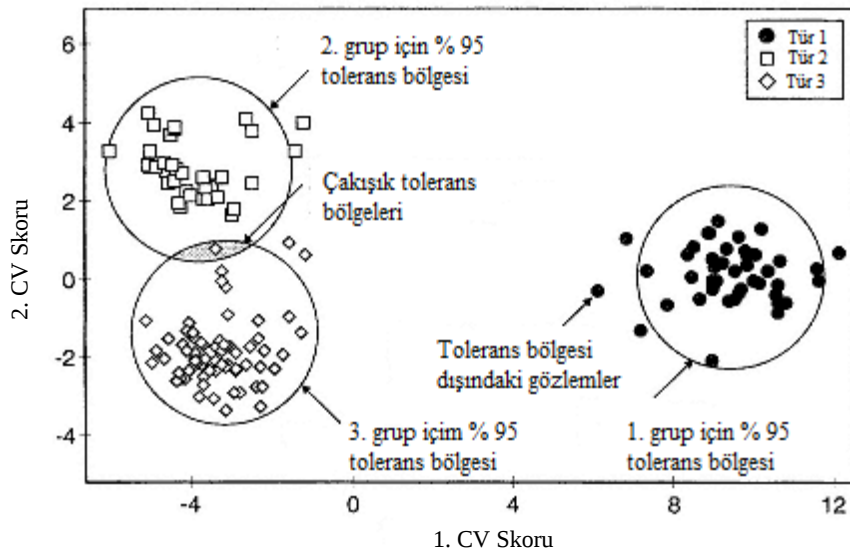
$$E_D = (d_1^2 + d_2^2)^{0.5} \quad (2.6)$$

d_1 ve d_2 gözlemin grup merkezine olan uzaklığının x ve y koordinatları üzerindeki değerleridir. Ancak kullanılan sistemler genelde 2'den fazla grup içermektedir. "n" adet değişkenin bulunduğu bir sistem için Öklit uzaklığı aşağıdaki formu alır;

$$E_D = (\sum d_{ij})^{0.5} \quad (2.7)$$

d_i , i. değişkene ait grup merkezi ile gözlem arasındaki uzaklığı temsil etmektedir [12].

Yukarıdaki işlemler tamamlandıktan sonra gruplandırma işlemi tekrar edilir. Analiz gereğince % 95 tolerans bölgesi kullanılmıştır ve Şekil 2.6'da da görüldüğü üzere tolerans bölgesinin içine düşen noktalar grup tarafından kabul edilirken, tolerans bölgesinin dışına düşen noktalar gruba dahil edilmemiştir [12].



Şekil 2.6 : Üç farklı grup içeren bir veri setinin CVA analiziyle ayrılmasına ait sonuç grafiği [12].

2.2.3. SIMCA

SIMCA analizleri, belirli bir sınıf modellenerek, bir grubun aynı gözlemlerden oluşup oluşmadığının ya da bir gözlemin belirli bir gruba mensup olup olmadığının araştırılmasında kullanılmaktadır. SIMCA oluşturulan sınıf için belirli bir tolerans bölgesi ya da F değeri belirlemektedir. İncelenecek gözleme bazı istatistiksel testler uygulanarak bu tolerans bölgesine olan uzaklığı saptanmakta ya da F değeri hesaplanmaktadır. Gözlemin tolerans bölgesine göre pozisyonuna ya da F değerine bakılarak, (Gözlemin gruba dahil olabilmesi için $F < 3$ koşulunu sağlaması gerekmektedir) incelenen gözlemin çalışılan gruba mensup olup olmadığı bilgisine ulaşılabilmektedir [5,12].

2.3. FT-IR ve Kemometri Tekniklerinin Uygulama Alanları

Son yıllarda FT-IR spektroskopi alanında meydana gelen gelişmeler sayesinde FT-IR spektroskopi kullanımı her geçen gün artmaktadır. FT-IR spektroskopi hızlı, tahribatsız ve minimum örnekle çalışma imkanı sağladığı için gıda uygulamalarında da geniş bir yer tutmaktadır [14]. FT-IR spektroskopinin kemometrik tekniklerle birlikte kullanıldığı gıda analizleri aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- 1) Süt ve süt ürünlerinin analizleri
- 2) Et ve et ürünlerinin analizleri
- 3) Balık analizleri
- 4) Yenilebilir yağların analizleri
- 5) Tahıl analizleri
- 6) Şeker ve bal analizleri
- 7) Sebze ve meyve analizleri
- 8) İçecek analizleri
- 9) Gıdalarda bulunan bakterilerin tanınması amacıyla yapılan analizler [9,15].

2.3.1. Süt ve süt ürünlerinin analizleri

Bu yöntemlerin en çok kullanıldığı ürünler süt ve peynirdir. FT-IR spektroskopi sütün kompozisyonun incelenmesinde kullanılmaktadır. Kemometrik tekniklerle birlikte örneğin değişik kaynaklardan elde edilen süt örneklerinin sınıflandırılması çalışmalarında uygulanmaktadır. Ayrıca bu teknik peynirin olgunlaştırılması safhasında meydana gelen değişimleri gözlemlemek amacıyla da kullanılmaktadır

[9,15]. Subramanian ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 2 farklı üretim yerinden temin edilen 15 farklı cheddar peynir örneğinin lezzet açısından sınıflandırılmasını gerçekleştirmişlerdir. Örneklerin FT-IR spektrumları alındıktan sonra peynirler SIMCA istatistiksel modeli yardımıyla lezzetlerine göre sınıflandırılmışlardır [16].

2.3.2. Et ve et ürünlerinin analizleri

FT-IR ve kemometri teknikleriyle etin bileşimi saptanabilmektedir [9]. Ayrıca FT-IR spektroskopi tekniği kullanılarak ette oda koşullarında oluşan mikrobiyal gelişimin takibi de mümkündür [5]. FT-IR ve kemometri teknikleri kullanılarak saf sığır eti örnekleriyle bu ete belirli oranlarda karaciğer ve böbrek karıştırılmış örneklerin ayrımı gerçekleştirilebilmektedir. Kemsley ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sığır örneklerinden alınan spektrumlara PLS-CVA analizi uygulamış ardından saf sığır örnekleri için SIMCA modeli oluşturarak sakatat içeren örneklerin modelin dışında kaldığını göstermişlerdir [17]. Kemsley bir diğer çalışmasında ise pişmiş ve pişmemiş sakatat içeren sığır eti örnekleriyle çalışmıştır. Alınan FT-IR spektrumlarına PLS-LDA kemometrik teknikleri uygulanmış ve sakatat içeren numunelerin ayrımı gerçekleştirilmiştir [18].

2.3.3. Balık analizleri

FT-IR tekniği balık kalitesi analizlerinde kullanılmaktadır. Depolama sırasında balıkta meydana gelen değişimler gözlenebildiği gibi bu teknik, balığın taze olup olmadığının anlaşılmasına da yardımcı olmaktadır [15]. Karoui ve arkadaşları yaptıkları çalışmada balığın tazeliğini incelemişlerdir. 12 adet taze balık örneği ve 12 adet farklı koşullarda dondurulup çözülmuş balık örneğini FT-IR spektroskopi ve kemometri teknikleri kullanarak tazelik açısından sınıflandırmışlardır [19].

2.3.4. Yenilebilir yağların analizleri

FT-IR ve kemometri teknikleri kullanılarak çeşitli sıvı ve katı yağların sınıflandırılması sağlanabilmektedir [20,21]. Ayrıca FTIR-ATR ve kemometri teknikleri kullanılarak kızartmalık sıvı yağların kalite analizleri gerçekleştirilebilmektedir. Mallikarjunan çalışmasında çeşitli sayılarda kullanılmış sıvı yağları kullanmış ve sıvı yağları taze, kullanılabilir ve kullanıma uygun değildir şeklinde sınıflandırmıştır [22]. Bunun yanı sıra, bu yöntem zeytin yağı safsızlığını saptamak amacıyla da kullanılmaktadır. Zeytin yağına çeşitli oranlarda mısır yağı,

findık yağı gibi sıvı yağlar katılmıştır. Bu karışımlardan alınan spektrumlar saf zeytin yağı spektrumlarıyla birlikte kemometrik analize tabi tutulmuş ve yapılan sınıflandırma sonucunda içinde safsızlık bulunan örnekler saptanmıştır [23-24].

2.3.5. Tahıl analizleri

Diğer gıda ürünlerinde olduğu gibi FT-IR tekniği tahıl ve tahıl ürünlerinin analizinde de kullanılmaktadır. Kemometri ve FT-IR tekniğinin beraber kullanılmasıyla kimyasal olarak modifiye edilmiş çeşitli nişastaların sınıflandırılması mümkündür [15]. Bunun yanı sıra, bu teknikler kullanılarak çeşitli tahıllardan elde edilmiş unların sınıflandırılması gerçekleştirilebilmektedir. Ulicci ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada buğday, yulaf ve karabuğdaydan elde edilen ve çeşitli işlemlere tabi tutulmuş un örneklerinin FT-IR ve kemometri tekniğiyle ayrımı gerçekleştirilmiştir [25].

2.3.6. Şeker ve bal analizleri

Bu teknikle çeşitli bal örnekleri üretildikleri bölgelere ve elde edildikleri çiçek kaynaklarına göre sınıflandırılabilirler [15]. Buna ek olarak bu tekniklerle balın içerdiği safsızlıklar tespit edilebilmektedir [26,27]. Jun ve Li, farklı bölgelerden alınmış 37 bal örneğine glukoz, früktoz, maltoz ve sükroz eklemişlerdir. Elektromanyetik spektrumun parmak izi bölgesinde çalışılmıştır ve PLS ve CVA analizleri kullanılarak eklenen şeker şuruplarının kantitatif analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak FT-IR analiziyle bal örneklerinin içerdiği 4 farklı şeker kalitatif ve kantitatif olarak tayin edilmiştir [27].

2.3.7. Sebze ve meyve analizleri

FT-IR tekniği farklı meyvelerin sınıflandırılmasında olduğu gibi içerdikleri safsızlıkların tespitinde de kullanılmaktadır [28]. Ayrıca birçok sebze ve meyvenin geldikleri bölgelere göre ayrımı da gerçekleştirilebilmektedir. Örneğin Polissiou ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 4 farklı ülkeden gelen safran örneklerinin sınıflandırılmasını gerçekleştirmişlerdir [29]. Buna ek olarak, bu teknik meyve sularının şeker içeriklerinin tespitine olanak sağlamaktadır. Gil ve arkadaşları meyve suyu olgunlaştırılması esnasında meyve suyunun stabilitesini koruması açısından, şeker içeriğinde meydana gelen değişimleri gözlemiştir [30].

2.3.8. İçecek analizleri

FT-IR spektroskopi bir çok ieeğin kalite kontrol analizinde kullanılmaktadır. FT-IR spektroskopi tekniği farklı ülkelerden elde edilmiş kahve çekirdeklerinin sınıflandırılmasında kullanılmaktadır [15]. Bu teknikle çeşitli kaynaklardan elde edilmiş ve farklı yöntemlerle üretilmiş bira örneklerini, içerdikleri alkol ya da şeker içeriğine göre sınıflandırmak mümkündür [31]. Picque ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kanyak, viski, brendi, rom gibi distile içkilerin kuru madde ve fenolik kuru madde içerikleri açısından sınıflandırılmasını gerçekleştirmişlerdir. PCA ve PLS-DA kemometrik teknikleri kullanılarak kanyağın diğer içkilerden ayrıldığı gösterilmiştir [32]. FT-IR tekniği kırmızı şarabın üretimi sırasında fermentasyon safhalarını gözlemlemek amacıyla da kullanılmaktadır. Fermentasyon süresi boyunca belirli günlerde alınan şarap numunelerinin FT-IR spektrumlarına PCA ve LDA analizleri uygulanarak fermentasyon safhalarının sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir [33].

2.3.9. Bakteri analizleri

Bu teknikle gıdalarda bulunan bakteriler saptanabilmektedir [34]. Al-Qadiri ve arkadaşları FT-IR ve kemometri teknikleri kullanarak içme suundaki Pseudomonas aeruginosa ve Escherichia coli varlığını saptamışlardır. Ayrıca PCA ve SIMCA modelleri yardımıyla suyun içerdiği bakteriler ayrı ayrı gruplandırılmıştır [35]. FT-IR tekniği gıdalarda bakterileri saptama olanağı sağladığı gibi bakteri büyüme fazlarının belirlenmesine yönelik çalışmalarda da kullanılan bir tekniktir. Al-Qadiri ve arkadaşları FT-IR spektroskopi ile bakteriyel hücre büyümesi esnasında meydana gelen biyokimyasal değişimleri saptamış ve istatistik analiz yardımıyla bakteri büyüme fazlarını sınıflandırmışlardır. Sınıflandırmada FT-IR spektrumun amid I, amid II ve parmak izi bölgesi kullanılmıştır [36].

2.4. Tereyağının Tanımı

1331 sayılı Türk Standardına göre tereyağı krema (kaymak) ve yoğurdun tekniğine uygun metot ve aletlerle işlenmesi sonucunda elde edilen, gerektiğinde Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliğinde izin verilen katkı maddeleri de katılabilen kendine has tat, kıvam ve kokudaki bir süt ürünüdür [37]. Genel olarak tereyağı, yağın sudaki emülsiyonudur ve katı bir kıvama sahiptir. Süt, yoğurt ve kremadan (kaymak) retilabilmektedir. Tereyağı yapısında en az % 80 olmak üzere süt yağı ve en çok %

16 olmak üzere su bulundurmaktadır. Ayrıca yönetmeliklerce izin verilen su, tuz gibi bazı katkı maddeleri içermektedir [38,39]. Çizelge 2.2’de süt ve tereyağ bileşenleri verilmiştir. Süt ve tereyağı içerdikleri bileşenler açısından benzerlik gösterebilir de bu bileşenlerin dağılımı açısından oldukça farklılık göstermektedirler. Tereyağındaki yağ yüzdesi süte oranla ciddi ölçüde artarken içerdiği su, tuz, laktoz gibi bileşenlerin yüzdesi oldukça azalmıştır [38].

Çizelge 2.2 : Süt ve tereyağının içeriği [38].

Ortalama Bileşen (%)	Süt	Tereyağı
Yağ	4.2	82.1
Protein	3.4	1.4
Laktoz	4.6	
Tuzlar	0.8	
Sitrik asit, vb.	0.2	
Su	86.8	15.6
Tuz	-	0.9
Toplam	100	100

2.5. Tereyağının Sınıflandırılması

Tereyağlar olgunlaştırma işlemlerine göre 2 gruba ayrılırlar;

- 1) Tatlı krema tereyağı: Ortama bakteri eklenmeden kültüresüz ortamda $pH > 6$ koşullarında üretilir.
- 2) Ekşi krema tereyağı: Bakterinin bulunduğu kültürlü ortamlarda üretilmektedirler. Ortamın pH’ına göre 2 gruba ayrılmaktadır [38,39].

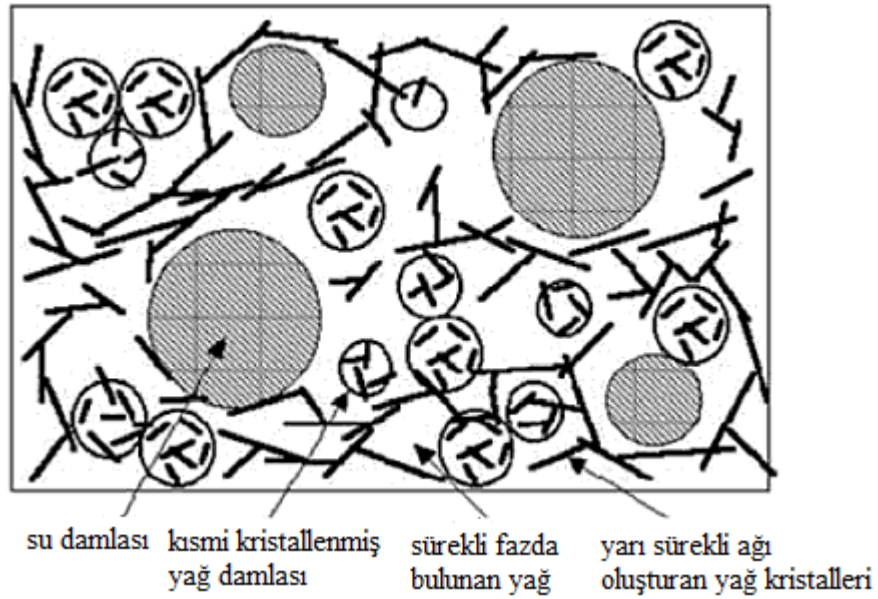
a) Hafif kültürlü: $pH < 5$

b) Standart Kültürlü: $pH: 5.0-5.4$

Ayrıca tereyağlar içerdikleri tuz oranlarına göre; tuzsuz, az tuzlu, standart tuzlu ve çok tuzlu gibi gruplara ayrılmaktadırlar [38]. Tuz geçmişte koruyucu amaçlı kullanılırken günümüzde tereyağına lezzet katmak amacıyla kullanılmaktadır [40]. Bunun yanı sıra tereyağlar düşük yağ oranlı ve yüksek yağ oranlı tereyağlar olmak üzere içerdikleri yağ oranlarına göre de sınıflandırılmaktadırlar [38,39,41]. Ayrıca özel amaçlı olarak bazı otlu, baharatlı ya da aromalı tereyağlar da üretilebilmektedir [38,39].

2.6. Tereyağının Mikroyapısı

Şekil 2.7’de tereyağının temsili mikroyapısı görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere sürekli fazı sıvı süt yağı oluşturmaktadır [40,42]. Yapıdaki yağ kristalleri de yarı sürekli fazı meydana getirmektedir. Ayrıca tereyağ üretimindeki olgunlaştırma safhasında gerçekleşen kristalizasyon prosesi sonucunda yağ damlacıklarının içerisinde oluşan yağ kristalleri de yapının bir parçasıdır [42]. Bunun yanı sıra yapıda hacimce yaklaşık % 2 oranında su ve bir miktar çözünmüş hava bulunmaktadır [40].

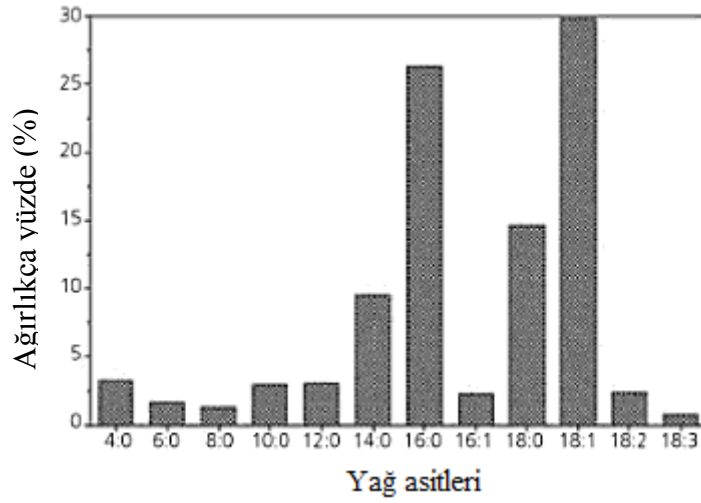


Şekil 2.7 : Tereyağı mikro yapısının şematik olarak gösterimi [42].

Süt yağının içinde 200’den fazla farklı yapıda triaçilgliserol (TAG) bulunmaktadır. Bu çeşitlilik inek sütü yağında da gözlenmiş ve yüksek konsantrasyonda bulunan 13 serbest yağ asidi için yapılan dağılım Şekil 2.8’de verilmiştir. Süt yağının yapısında bulunan ve kütleye en büyük yüzdeye sahip yağ asitlerinin palmitik ve oleik asit olduğu görülmektedir. Yapının içerdiği kısa zincirli yağ asitleri tereyağına lezzet vermeleri açısından büyük önem taşımaktadırlar.

Süt yağının kompozisyonu mevsime, bölgeye, hayvanların beslenme şekline ve emzirme durumlarına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin kış aylarında üretilen tereyağların palmitik asit içeriği yüksek olurken oleik asit içerikleri düşük olmaktadır. Böylece kış ürününün doymuşluk derecesi daha yüksek olacağı için yaz aylarında üretilen tereyağlardan daha sert bir tereyağ elde edilmektedir. Bu

değişikliğin nedeni yaz aylarında yem olarak kullanılan taze otların çoklu doymamış içerikleridir [42].



Şekil 2.8 : İnek sütü yağındaki yağ asidi bileşimi [42].

2.7. Tereyağının Fiziksel Özellikleri

2.7.1. Renk ve görünüm

Tereyağının doğal altın ya da kremi sarı rengi içerdiği beta-karotenden (A vitamini) kaynaklanmaktadır. Tereyağlar yüksek yağ içeriklerine rağmen kaygan ve yağlı bir görünüm yerine pürüzsüz ve mat bir yüzeye sahiptirler. Bu görünüm yağın kristal yapısındaki farklılıklardan, yapıdaki su damlacıklarının boyutundaki değişimlerden ve bu damlacıkların ışığı absorblayıp yağ üzerinden yansıtma şekillerinden kaynaklanmaktadır. Birçok tereyağında yağ globüllerinin bir kısmı küresel şekillerini korumaktadır ve tereyağının içerdiği su damlacıklarının boyutu 10-15 µm çapındadır. Daha küçük su damlacıklarına sahip tereyağlar aynı miktar beta-karoten içerseler dahi daha soluk renge sahip olmaktadır [43].

2.7.2. Lezzet

Tereyağa lezzet veren kimyasal bileşenler;

- Süt yağı, kısa zincirli yağ asitleri, laktonlar, ketonlar ve ısıtma ya da oksidasyon sonucu oluşan diğer ürünler,
- Yağ damlacıklarının membranında bulunan fosfolipidler,
- Krema üretimi sırasında bakteriyel aktiviteyle oluşan laktik asit ve diasetildir.

Tereyağının lezzeti kullanılan bileşenlerin miktarına ve birbirleri içindeki dengesine bağlıdır. Örneğin lipoliz ve oksidasyon safhaları lezzet oluşumuna yardımcı olan safhalardır fakat bu işlemlerin aşırısı tereyağda istenmeyen tatların oluşumuna ve acılaşmaya sebep olmaktadır [43].

2.7.3. Tereyağının dokusu ve ağızda bıraktığı his

Süt yağının yağ asidi ve trigliserid bileşiminden kaynaklanan fiziksel özellikleri, yağ ve su fazlarının mikro özellikleriyle birleşerek tereyağının ağızda eridiğinde bıraktığı lezzeti arttırmaktadırlar. Tereyağların ağızda bıraktıkları his içerdikleri katı yağ miktarıyla orantılıdır. Tereyağı düşük sıcaklıklarda yüksek katı yağ içerirken yüksek sıcaklıklarda düşük miktarlarda katı yağ içermektedir. Yağ ağıza alındığında sıcaklığı arttığı için lezzet veren uçucu bileşenlerini salarken ağızda bir serinlik hissi oluşturur. Ayrıca yüksek sıcaklıkta içerdği katı yağ miktarı azaldığı için ağızda yağlı bir his bırakmaz ve donarak ağızda kalmaz. Ancak, eğer yapıda 20 µm'den büyük yağ kristalleri varsa, tereyağ pürüzlü bir dokuya sahip olmaktadır [43].

2.7.4. Sürülebilirlik

Sürülebilirlik tereyağın katı yağ içeriğine bağlıdır ve % 45 ve altında katı yağ içeren tereyağlar sürülebilir olarak kabul edilebilmektedir. Ayrıca tereyağın mikroyapısı da sürülebilirlik özelliğini etkilemektedir. Yağ kristallerinin boyu, şekli ve birbirleri arasında yaptıkları bağlar da önem taşımaktadır [43].

2.8. Tereyağı Üretimi

2.8.1. Üretimde kullanılan hammaddeler

Tereyağ üretiminde hammadde olarak süt, yoğurt ve krema kullanılabilir. Tereyağ üretiminde hammadde olarak süt, yoğurt ve krema kullanılabilir.

2.8.1.1. Süt

Sütteki yağ oranı yaklaşık olarak % 4 seviyelerindedir ve bu değerin tereyağ için en az % 80' e çıkarılması gerekmektedir. Fakat bu işlem ekonomik olmadığı için pek tercih edilmemektedir. Ancak zaman zaman sütün değerlendirilmesi açısından yerel üreticiler tarafından üretilebilmektedir [38].

2.8.1.2. Yoğurt

Süt gibi yoğurt da oldukça düşük yağ oranı içermektedir ve yoğurttan tereyağı üretmek de ekonomik açıdan faydalı bir yöntem değildir ancak yoğurdun süte göre daha dayanıklı olması, sütün yoğurt yapılırken ısıtılarak mikroorganizmalardan arındırılmış olması yoğurttan üretilen tereyağının avantajlarından biridir. Bu yöntem de sütü değerlendirmek amacıyla yerel üreticiler tarafından zaman zaman kullanılmaktadır [38].

2.8.1.3. Krema (Kaymak)

Süt ve yoğurdun yağ içerikleri düşük olduğu için tereyağ üretiminde hammadde olarak genellikle krema kullanılmaktadır. Krema geleneksel olarak sütün derin bir kaptaki bekletilmesiyle oluşmaktadır. Ancak gelişen teknoloji ve yeni icatlarla günümüzde krema makineleri ya da separatörlerde de üretilmektedir [38].

2.8.2. Tereyağı üretim yöntemleri

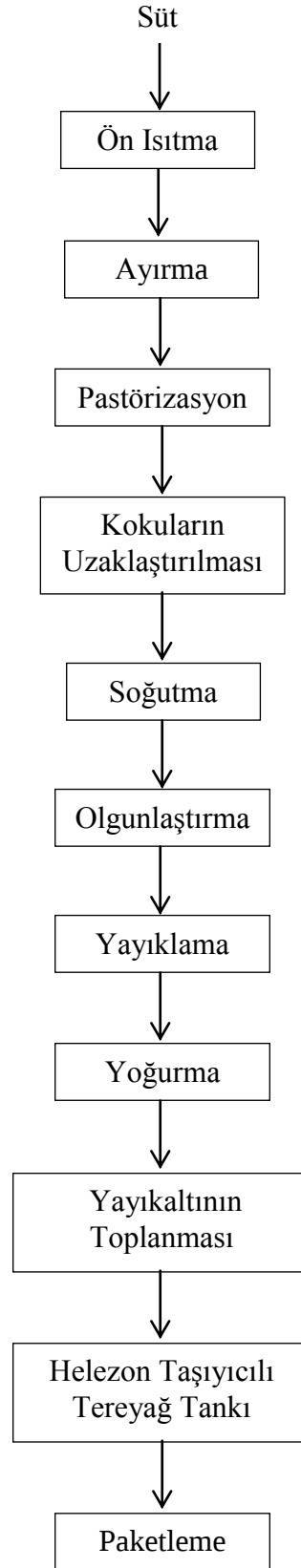
Tereyağ üretimi 4 ana safhadan oluşmaktadır:

- 1) Süt yağının konsantrasyonunun artırılması,
- 2) Süt yağının kristalizasyonu,
- 3) Su içinde yağ emülsiyonunun fazlara ayrılması,
- 4) Yağ içinde su emülsiyonunun oluşumu [38,41,43].

Tereyağı üretimi genel olarak süttan krema üreti, kremanın pastörizasyonu, kremanın olgunlaştırılması, yayıklama ve yoğurma işlemlerinden oluşmaktadır [38-41,43]. Şekil 2.9’da tereyağı üretimine ait akım şeması verilmiştir.

2.8.2.1. Krema üretimi

Krema doğal yollarla ve krema makineleri ya da separatörlerle üretilmektedir [38]. Kremanın süttan ayrılması süt yağ ve sütün yoğunluk farkından yararlanılarak gerçekleştirilmektedir [38,43]. İyi bir ayırım sağlamak amacıyla bu 2 fazın yoğunlukları arasındaki farkı maksimize edecek sıcaklık değeri kullanılmalıdır. Bu değeri genellikle 50-55°C arasındadır. Ayrıca bu sıcaklığa kadar ısıtmak sütün içerdiği doğal lipazı inaktive ederek, oluşacak lipoliz riskini de azaltmaktadır [41,43].



Şekil 2.9 : Tereyağı üretimine ait akım şeması [38,41].

Kremanın içerdiği yağ oranının genellikle % 40 olması istenmektedir. Bu konsantrasyon yayıklatma işleminde harcanan enerji miktarını olduğu gibi yağın içerdiği nem miktarını, yayıkaltı debisini ve taşıdığı yağ miktarını da azaltmaktadır [41,43].

2.8.2.2. Nötürleştirme

Krema üretildikten sonra uygun koşullarda saklanmaması sonucunda ekşimeler ve tadında bozulmalar meydana gelebilmektedir. Bu bekleme sırasında kremanın asitlik değeri artar. Bu nedenle asitliği düşürmek için kremaya bazı alkaliler eklenir ve bu işleme nötürleştirme adı verilir [38,40].

2.8.2.3. Pastörizasyon

Pastörizasyon işlemi için tereyağına, 85-112°C aralığında bir ısı işlem uygulanmaktadır. Genel olarak kullanılan pastörizasyon değerleri 85-95°C ve 10-30 saniyedir. Bu işlem sayesinde mikkroorganizmaların etkileri ortadan kalkar, enzimler inaktif hale geçer, tereyağı oksidatif bozunmaya karşı dirençli hale getirilir [40].

2.8.2.4. Kokuların uzaklaştırılması

Pastörizasyon için yüksek sıcaklık uygulanması tereyağda kötü koku ve tat oluşumuna sebep olan uçucu sülfidlerin açığa çıkmasına sebep olmaktadır. Isı etkisiyle yapıdaki süt proteinleri sülfid gruplarına dönüşmektedir ve bu gruplar yapıda istenmeyen kokuların oluşmasına neden olmaktadır. Bu istenmeyen kokuları gidermek amacıyla vakumla koku giderme işlemi yapılmaktadır. Sıcak krema vakum altında soğutulur böylece uçucu ve koku veren bileşenler gaz haline geçerek kremadan uzaklaştırılır [38,40,43]. Vakum uygulaması bazen buhar enjeksiyonuyla birlikte kullanılarak besleme akımından kaynaklanan kokular gibi istenmeyen diğer kokuların da uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [41,43].

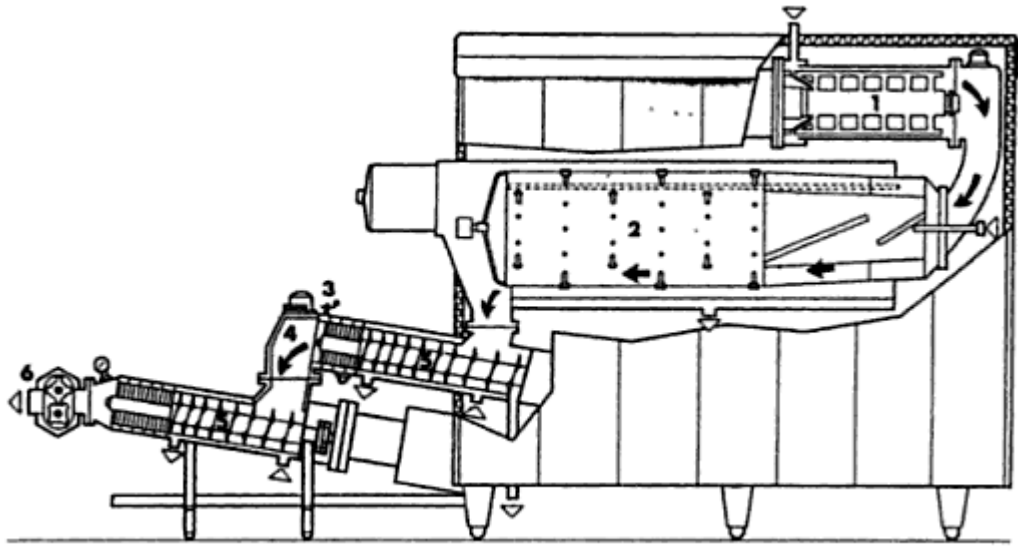
2.8.2.5. Soğutma

Tereyağ içerdiği yağ globüllerinin kristalizasyonu için pastörizasyonun hemen ardından soğutulur [38]. İstenen kıvamda ve özellikte ürün elde edebilmek için çok sayıda ve küçük boyutlu yağ globülleri elde etmek gerekmektedir. Bu globüller ani soğutma ile elde edilebilmektedirler. Nükleasyon 5°C'de 1 saatte tamamlanmaktadır. Ancak kararlı yağ kristallerinden oluşan fazı elde etmek amacıyla en az 4 saat beklenmelidir [41,43].

2.8.2.6. Olgunlaştırma

Olgunlaştırma işlemi tereyağına kültür ilavesi ile gerçekleştirilmektedir [38]. Eklenen kültür *Streptococcus lactis*, *Strep. cremoris*, *Strep. diacetylactis* ve *Leuconostoc cremoris* mikroorganizmalarını içeren bir karışımdır [43]. Olgunlaştırma işlemi 20°C’de gerçekleşmektedir. Önce laktik asit ardından diasetil ve diğer tat bileşenleri oluşmaktadır. İstenen pH değerine ya da diasetil seviyesine ulaşıldığında sistem 10°C’nin altına soğutularak mikroorganizma aktivitesi durdurulur [41,43].

2.8.2.7. Yayıklama



Şekil 2.10 : Sürekli tereyağı üretimine ait temsili gösterim (Fritz yöntemi) 1. yayıklama bölümü; 2. ayırma bölümü; 3. düzenleme kapağı; 4. vakum odası; 5. yoğurma bölümü; 6. tereyağı pompası [43].

Yayıklama işlemiyle suyun içindeki yağ emülsiyonu kırılarak faz ayrımı gerçekleşir ve yağın içinde su emülsiyonu oluşur. Böylece olgunlaşmış kremadan tereyağ eldesi gerçekleşmektedir [38,41]. Yayıktaki dövme ve dönme hareketleriyle krema yayıkaltı ve tereyağı tanelerine ayrılır [38]. Yayıklama işlemi geleneksel yayıklarda ya da kesikli proseslerde üretilebildiği gibi sürekli proseslerde de üretilebilmektedir. Şekil 2.10’da sürekli üretimin gerçekleştiği yayığa ait temsili bir gösterim verilmiştir. Sürekli üretim de yoğurma işlemi de bu cihazlarda gerçekleştirilmektedir. Krema 2 ayrı bölmede yayıklandıktan sonra yayıkaltından ayrılır. Ardından yoğurma bölümüne gönderilir ve burada tereyağ tanecikleri birleşerek bütün bir tereyağı topağı haline getirilerek işlem tamamlanmaktadır.

2.8.2.8. Yıkama

Yayıklama işlemi tamamlandıktan sonra yayık durdurulur ve yayıkaltı tereyağ taneciklerinden ayrılır. Yıkamayla tereyağ tanecikleri üzerindeki yayıkaltının uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Ayrıca yıkama işlemi ile mikrobiyal bozulma riski azaltılır. Ancak yıkama işlemi yağın sahip olduğu kurumadde miktarında düşmeye neden olur. Bunun yanı sıra yıkamayla tereyağındaki diasetil de uzaklaştırıldığı için yıkama, yağın aromasının azalmasına sebep olmaktadır [38,39].

2.8.2.9. Yoğurma

Yoğurma tereyağı taneciklerinin birleştirilmesi amacıyla yapılan bir işlemdir. Bunun yanı sıra yağın ve suyun yapı içinde düzgün dağılımının sağlanması amaçlanmaktadır. Ayrıca yoğurma safhası gerekliyse su, tuz ve ot gibi bileşenlerin eklendiği safhadır [38-40].

2.8.2.10. Paketleme

Tereyağı hemen paketlenmeyecekse katılaşmaması için bir karıştırıcı içerisinde bekletilir [38]. Tereyağlar içleri parşömen, alüminyum folyo ve çeşitli plastik film ile kaplı karton kutularla paketlenmektedirler [38,41]. Paketlenen tereyağlar soğuk depolarda ya da derin dondurucularda saklanmaktadır [38].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Deneysel Çalışmanın Amacı

Deneysel çalışmayla, FT-IR ve kemometri teknikleri kullanılarak, ülkemizin değişik yörelerinden ve Fransa'dan elde edilmiş yağ örneklerinin baklava yapımına uygunluk açısından sınıflandırılması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda Karaköy Güllüoğlu firması ile ortak çalışılmıştır. Karaköy Güllüoğlu firmasında baklavalık kalite yağ (1. Sınıf sade yağ) firmanın kurucusu olan eksperin duyusal testleri sonucunda belirlenmektedir. Duyusal testler, eritmeden yağın tadı ve eriterek yağın kokusu değerlendirilerek gerçekleştirilmektedir. Çalışma kapsamında FT-IR ve kemometri teknikleriyle, eksper tarafından baklava üretiminde kullanıma uygunluğu onaylanmış yağların, baklava yapımı için tercih edilmeyen diğer yağlardan ayırt edilmesi (diskriminasyonu) amaçlanmıştır. Buna ek olarak, yağların iyot ve peroksit değerleri incelenmiş ve bu yağ kimya sonuçlarının yağların baklava yapımına uygunluklarının tespiti için gerçekleştirilen sınıflandırma çalışmasına olan etkileri araştırılmıştır. Böylelikle yapılan sınıflandırmaların herhangi bir kimyasal temele dayanıp dayanmadığı incelenmiştir.

3.2 Kullanılan Yağların Özellikleri

Deneysel çalışmada Türkiye'nin değişik bölgelerinden ve Fransa'dan Karaköy Güllüoğlu firması tarafından toplanmış 9 farklı yağ örneği kullanılmıştır. Yağlar üretim bölgelerine göre ayrılmışlardır. Kahramanmaraş (% 99.1 süt yağı), Urfa (%97.8 süt yağı), Ceylanpınar-MST (% 99.7 süt yağı) yağları 1. sınıf sade yağ olarak nitelendirilen koyun sütünden elde edilmiş yağlardır. Kastamonu, Niksar 1 (Tokat) ve Niksar 2 (Tokat), Çatalca ve Safranbolu, Mardin yağları tereyağ olarak nitelendirilen inek sütünden elde edilmiş yağlardır. Fransa yağı ise krema yöntemiyle koyun sütünden elde edilmiş bir yağdır.

Yağ örnekleri Karaköy Güllüoğlu firmasından ağzı kapalı plastik kaplar içerisinde temin edilmiştir ve laboratuarda gün ışığına maruz bırakılmadan + 4 °C’de buzdolabında saklanmıştır.

3.3 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Deneyisel çalışmada; kloroform (VWR), buzlu asetik asit (VWR), potasyum iyodür (VWR), sodyum tiyosülfat (VWR), Nişasta (VWR), siklohekzan (Merck), Wijs reaktifi (Merck) ve hekzan (VWR) kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmada yağ örneklerinin FT-IR spektrumları Perkin-Elmer Spektrum One (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) spektrometreye bağlı Ge kristali taşıyan ATR aksesuarı ve Perkin-Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometreye (Perkin Elmer, Massachusetts, USA) bağlı ZnSe kristali taşıyan ATR aksesuarı kullanılarak alınmıştır.

3.4 FT-IR Analizleri

FT-IR spektral ölçümleri orta-infrared bölgede 4 ayrı taramanın ortalaması alınarak 4 cm⁻¹ çözünürlükte 650-4000 cm⁻¹ aralığında toplanmıştır. Analizler yağ örnekleri yaklaşık 40°C’de eritilerek gerçekleştirilmiştir. Eriyik durumdaki yağ örneği, ATR ekipmanının taşıdığı kristal üzerine damlatılmış ve ölçümler gerçekleştirilmiştir. Perkin Elmer Spectrum One spektrometre kullanılarak gerçekleştirilen ilk çalışmada her bir yağ için 10 farklı ölçüm alınmıştır. Spektrum 100 spektrometre ile yapılan çalışmalarda ise her bir yağ örneği için 30 farklı ölçüm alınmıştır ve ele geçen veriler sınıflandırma amaçlı kemometrik işleme tabi tutulmuşlardır.

3.5 Yaş Kimya Analizleri

3.5.1 Peroksit Değeri

Yağ asitlerinin içerdiği çift bağların oksidasyonu ile yağ asidi hidroperoksitleri oluşmaktadır. Peroksit değeri bu lipid degradasyonunu ve oksidatif bozunmayı ölçmek amacıyla kullanılan bir değerdir. Hidroperoksit oluşumuna dayanan bozunma yağlarda acılaşmaya neden olmaktadır [44]. Hidroperoksitler lipid oksidasyonunun ilk ürünüdür ve oldukça kararsız yapıdadırlar. Bu nedenle birçok farklı reaksiyona katılarak çeşitli oksidasyon ürünleri üretmektedirler. Bu ileri oksidasyon ürünleri

arasında aldehitler, ketonlar, hidrokarbonlar ve esterler bulunmaktadır. Parçalanma hidroperoksidin asit tarafında (karboksil ya da ester kısmı) gerçekleştiğinde aldehit ve asit ya da ester oluşurken, hidrokarbon ya da metil tarafında gerçekleştiğinde bir hidrokarbon ve oksoasit ya da oksoester oluşmaktadır [45].

Kullandığımız yağların peroksit sayısını belirlemek amacıyla İTÜ Gıda Mühendisliği Bölümü-Gıda Kalite Kontrol Laboratuvarlarında kullanılan peroksit sayısı tayini kullanılmıştır [46]. Deneyler en az 2 kere tekrar edilmiş ve ortalamaları alınarak kaydedilmiştir.

3.5.1.1 Reaktifler

1) Kloroform

2) Buzlu asetik asit

3) Doymuş potasyum iyodür çözeltisi; içinde serbest iyot ve iyodat bulunmayan potasyum iyodür ile taze olarak hazırlanmış

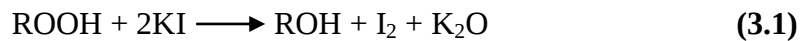
Çözeltinin doymuş olduğu içindeki çözünmemiş kristallerden anlaşılır. Karanlıkta saklanmalıdır.

4) 0.01 N veya 0.002 N sodyum tiyosülfat çözeltisi

5) Nişasta çözeltisi; 5 g çözülebilir nişasta 30 ml su ile karıştırılır ve 1000 ml kaynar suya ilave edilir, 3 dakika kaynatılır.

3.5.1.2 Prensip

Deneysel çalışma oda koşullarında, glasiyel asetik asit ve kloroform içinde çözülmüş yağ örneğinde, doymuş potasyum iyodür bileşiğinden açığa çıkan iyot miktarının ölçülmesine dayanır. Açığa çıkan iyot standart sodyum tiyosülfat ile titre edilir ve miliekivalent oksijen/kg yağ olarak ifade edilir [46]. Reaksiyon denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [45]:



3.5.1.3 İşlem

3 gr yağ bir erlen içerisinde tartılır. 10 ml kloroform ilave edilerek çözülür. Ardından 15 ml asetik asit ve 1 ml doymuş potasyum iyodür çözeltisi ilave edilir. 1 dk boyunca

çalkalanır ve ışıktan uzak bir yerde oda sıcaklığında 5 dk bekletilir. Yaklaşık 75 ml su ilave edilir ve kuvvetlice çalkalanır. 2 ml (5 gr/l) nişasta çözeltisi ilave edilir ve 0.01 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

3.5.1.4 Hesaplama

$$\text{Peroksit Sayısı(miliekivalent O}_2\text{/kg)}=\frac{(V_1-V_0)*N*1000}{M} \quad (3.2)$$

V_0 = Tanık deney için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, ml

V_1 = Numune için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, ml

N= Sodyum tiyosülfat çözeltisinin tam normalitesi

M= Deney numunesinin kütlesi, g'dır.

3.5.2 İyot Değeri

Yağın doymamışlık derecesini ölçmek amacıyla kullanılan bir analizdir. Yağın iyot absorpsiyonu ölçülerek yapının çift bağ içeriği belirlenmektedir. İyot sayısı 100 gr yağda gr olarak ifade edilmektedir. Çift bağlarda oksidasyon görülmesine rağmen yüksek iyot değerleri elde ediliyorsa bu yapının yüksek derecede oksidasyon stabilitesine sahip olduğunu göstermektedir [44]. Kullanılan yağların iyot değerini belirlemek amacıyla TS 4961 hayvansal ve bitkisel yağlar-iyot sayısı tayini kullanılmıştır [47]. Deneyler en az 2 kere tekrar edilmiş ve ortalamaları alınarak kaydedilmiştir.

3.5.2.1 Reaktifler

- 1) Potasyum iyodür (KI); 100 g/l, serbest iyot veya iyodat ihtiva etmeyen
- 2) Nişasta çözeltisi; 5 g çözülebilir nişasta 30 ml su ile eritilir, hamur haline getirilir. Kaynamakta olan 1000 ml suya ilave edilir. 3 dakika süreyle kaynatılır ve soğumaya bırakılır.
- 3) Sodyum tiyosülfat; standart ayarlı çözelti c=0,1 Molariteye ayarlandıktan sonra en çok 7 gün içerisinde tüketilmelidir.
- 4) Çözücü; eşit hacimdeki sikloheksan ve buzlu asetik asit karışımıyla hazırlanmıştır.
- 5) Wijs reaktifi

3.5.2.2 Prensip

Çözücüde deney numunesinin çözülmesi ve Wijs reaktifinin ilave edilmesinden belirli bir süre sonra potasyum iyodür ve su ilavesi ile açığa çıkan iyodun sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyonu esasına dayanır.

3.5.2.3 İşlem

1 gr yağ tartılır ve 500 ml'lik erlene alınır. Üzerine eşit hacimde hazırlanmış asetik asit sikloheksan karışımından 20 ml konur. Pipet yardımıyla 25 ml Wijs reaktifi ilave edilir ve erlen dairesel olarak karıştırılır. Ardından erlen karanlık bir yerde 1 saat bekletilir. Reaksiyon süresi sonunda 20 ml (100g/l) KI çözeltisi ve 150 ml su ilave edilir. İyottan ötürü sarı renk tamamen kaybolana kadar 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Birkaç damla nişasta (5g/l) çözeltisi ilave edilir. Çok kuvvetli çalkalamadan sonra mavi renk gözden kaybolana kadar titrasyona devam edilir.

3.5.2.4 Hesaplama

$$\text{İyot Değeri} = \frac{12,69 * c * (V_1 - V_2)}{m} \quad (3.3)$$

c= Sodyum tiyosülfat çözeltisinin konsantrasyon değeri, mol/l

V₁= Tanık deney için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, ml

V₂= Tayin için harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmi, ml

m= Deney numunesinin kütlesi, g'dır.

3.6 İstatistiksel Analiz

Farklı yağ örneklerini sınıflandırmak amacıyla Kemsley tarafından geliştirilen Win-DAS (Wiley, Chichester, UK) istatistik programı kullanılmıştır [12]. Sınıflandırma işleminde Canonical Variate Analysis (CVA) kullanılmıştır. CVA tekniği kullanıcı tarafından bir ön gruplama işlemi gerektiren bir metod olduğundan, değişik bölgelerden alınan yağ örnekleri elde edildikleri bölgelere göre 9 ayrı grup halinde programa tanıtılmıştır. Tüm yağ örneklerinden alınan spektral bilgiler ilk olarak Partial Least Square (PLS) olarak bilinen data sıkıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlemle elde edilmiş PLS skoru ve indirgenmiş data seti CVA analizine aktarılmış ve sınıflandırma işlemi gerçekleştirilmiştir. CVA analizi ile farklı tereyağı örnekleri kanonik değer 1 (CV1) ve kanonik değer 2 (CV2) olmak üzere 2 koordinat üzerinde

% 95 tolerans ile ayrılmıştır. Bu işlemle spektral verilerdeki varyasyonun derecesi yani skor büyüklüğüne göre yağların ön gruplandırmaya ne kadar uydukları gösterilmiştir. CVA tekniği grup içi varyasyonu minimize, gruplar arası varyasyonu maksimize edecek şekilde gözlemlerin grup merkezlerine olan uzaklığını ölçen bir teknik olduğundan, grupların tam ayırım gösterip göstermeyeceğini en iyi biçimde anlatan kemometri yöntemidir.

Sınıflandırma işleminde tüm spektrum yerine seçilen 3 bölge kullanılmıştır. Bu bölgeler infrared spektrumda C-H bölgesine karşılık gelen 2800-3000 cm^{-1} aralığı, C=O bölgesine karşılık gelen 1600-1900 cm^{-1} aralığı ve parmak izi bölgesine karşılık gelen 1000-1300 cm^{-1} aralığıdır. Her 3 bölge için ayrı bir CVA modeli oluşturulmuştur. Her bir grup 30 FT-IR verisi içerecek şekilde düzenlenmiştir ve işlem toplam yağ sayısı kadar grup içermektedir.

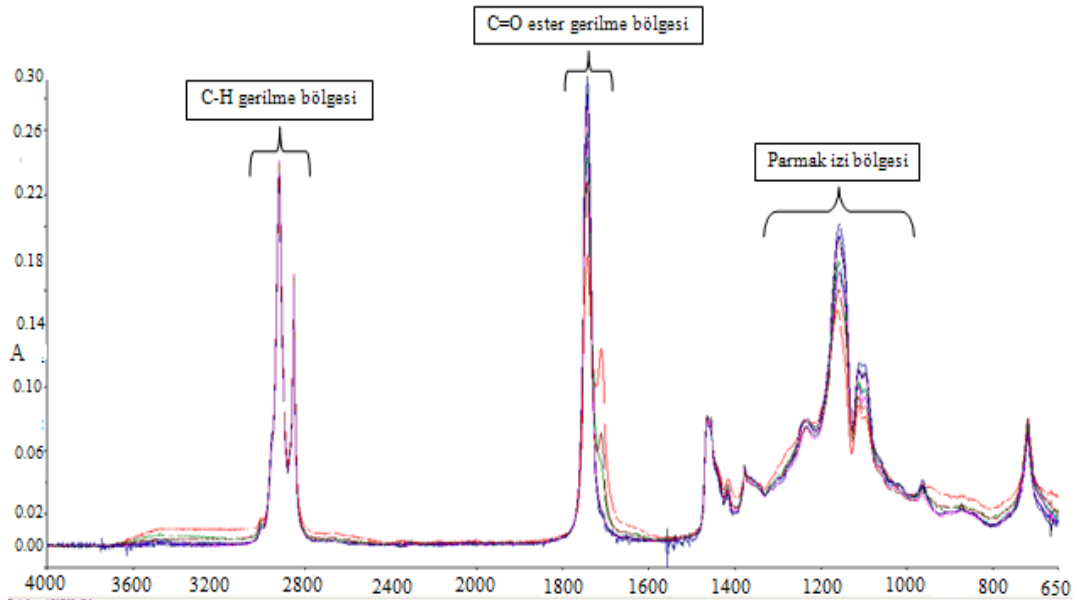
Sınıflandırma işlemi farklı bir kemometrik paket olan Assure ID (Perkin-Elmer) kullanılarak tekrar edilmiştir. Bu çalışmada da infrared spektrumun 3 farklı bölgesi kullanılmıştır. Analizler her bir bölge için ayrı ayrı tekrar edilmiştir. Her bir grup 30 FT-IR verisi içerecek şekilde düzenlenmiştir ve işlem toplam yağ sayısı kadar grup içermektedir.

Bunun yanı sıra firma tarafından en beğenilen yağ olduğu belirtilen yağ için 75 FT-IR verisinden oluşan Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA) sınıf modeli oluşturulmuş ve 25 FT-IR verisinden oluşan test gruplarıyla SIMCA analizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem spektrumun C-H ve C=O bölgesinde uygulanmıştır. Bu analizle, F-oranı yardımıyla menşei bilinmeyen bir yağın baklavalık kalite yağ sınıfına kabul edilip edilmeyeceğine karar verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Dokuz Farklı Yağ Örneğinin Sınıflandırılmasına Ait Sonuçlar

FT-IR çalışmaları spektral tanımlamaya bağlı olduğundan, ilk önce yağın infrared absorpsiyon bantlarının hangi tip moleküler bilgilerden oluştuğunun belirlenmesi gerekmektedir. Şekil 4.1’de bu çalışmada kullanılan 9 farklı yağ örneklerinden alınan FT-IR spektral verisi gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Karaköy Güllüoğlu firmasından temin edilen 9 farklı yağ örneğinden alınan FT-IR spektrumları.

Yağların Şekil 4.1’de verdikleri her bir pikin ilgili kimyasal fonksiyonel gruplara atanması Çizelge 4.1’de verilmiştir. Buna göre C-H ve C=O bağlarına ait infrared absorpsiyon bantları ile yağların tanımlanmasında ve ayrılmasında en belirleyici bölge olan parmak izi bölgesinde bulunan absorpsiyon bantları moleküldeki değişikliklere hassas ve kuvvetli pikler olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.1: Yağların içerdiği bağlar ve absorpsiyon frekansları [48].

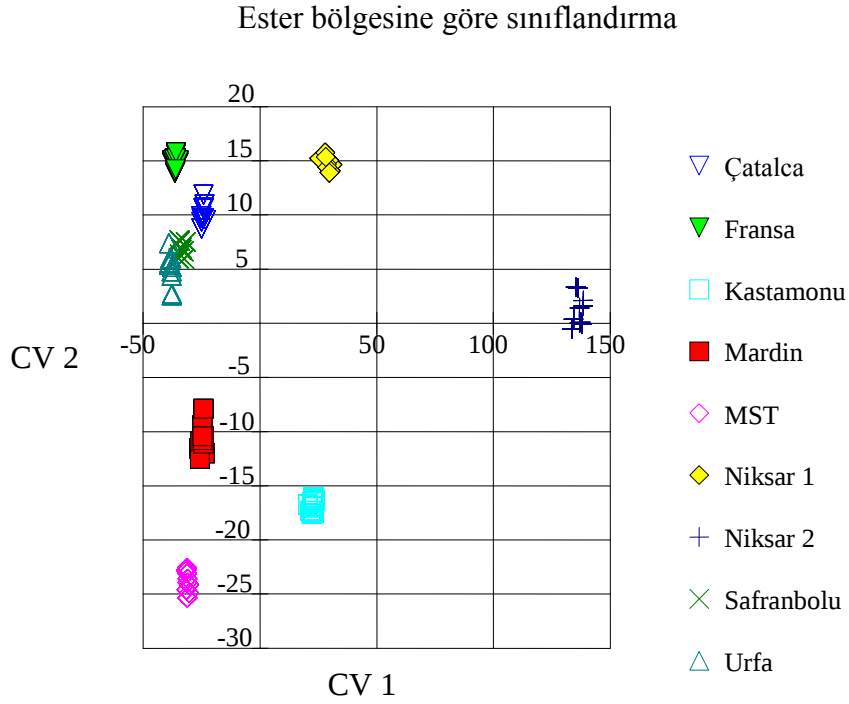
Absorpsiyon frekansı (cm ⁻¹)	Bağ türü	Grup ya da bileşen türü
4000-3050	O-H	Su, alkol, hidroperoksitler
3025-2850	C-H gerilme	Metilen ve yağ asidi zincirinin sonundaki metil grupları
1870-1550	C=O gerilme	Yağ asidi ve gliserol arasındaki ester bağı
1730-1650	C=O gerilme	Otooksidasyon sonucu oluşan aldehit ve ketonlar
1500-900	-	Parmak izi bölgesi
722	C-H ₂ sallanma	-

Değişik bölgelerden toplanmış yağ örneklerinin birbirinden ayırt edilip baklavalık tereyağının diğer yağlardan ayrı bir şekilde gösterilebilmesi için, FT-IR verilerine ileri kemometri teknikleri uygulanmıştır.

Çalışmanın ilk safhasında her bir yağ örneği için 10 farklı ölçüm alınmış ve 9 ayrı gruptan toplam 90 spektral veri elde edilmiştir. Bu toplanan ham verilerin daha iyi işlenebilmesi için gerektiğinde background düzeltmesi ve alan normalizasyonu gibi ön işlemlere tabi tutulması mümkündür. Bu veriler ile yağların FT-IR spektral bilgilerine göre birbirinden ayırt edilmesi için Win-DAS multivariate-istatistik programı kullanılmıştır. Sınıflandırma için PLS data indirgeme algoritmasının CVA gibi bir sınıflandırma yöntemiyle birlikte kullanılması yoluna gidilmiştir. Böylece PLS-CVA hibrid sınıflandırma modelleri oluşturulmuştur. Bu yöntem “supervised” yani ayrımı yapılacak grupların grup bilgilerinin önceden kullanıcı tarafından girilmesini gerektirmektedir. İlk olarak, kullanıcı tarafından gruplar oluşturulmuştur, ardından kullanılacak infrared bölgesi verisi PLS ile data indirgeme işlemine tabi tutulmuş ve buradan alınan PLS skoru (işlenmemiş datanın içerdiği varyansın en az % 97’sini içerecek şekilde seçilen skor) CVA analizine taşınmıştır. İşlenmiş spektral verilere CVA analizi uygulanmıştır ve bu veriler sahip oldukları farklılıklara göre kanonik koordinatların çeşitli bölgelerine yerleşerek birbirlerinden ayrılmışlardır.

İlk olarak ester bölgesinden (1600-1900 cm⁻¹) alınan spektral verilerin sınıflandırmada kullanılıp kullanılamayacağını test etmek amacıyla bu bölgeye PLS-CVA uygulanmıştır ve sonuç Şekil 4.2’de verilmiştir. Ester bölgesine göre sınıflandırmada kullanılan PLS skoru 5’tir (% 97 varyansı sağlayacak yeterli sayı). Şekil 4.2 incelendiğinde MST ve Mardin yağlarının koordinat düzleminin 3.

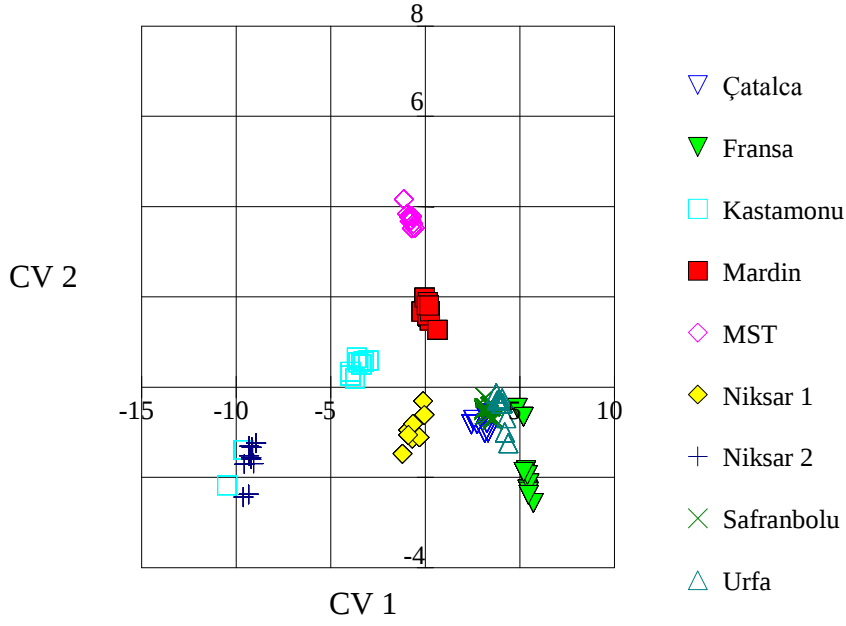
bölgesinde diğer yağlardan ayrılmış şekilde bulundukları görülmektedir. Kastamonu yağı koordinat düzleminin 4. bölgesine yerleşirken Niksar 1 ve Niksar 2 yağları 1. bölgede birlikte bulunmaktadırlar. Geriye kalan Çatalca, Fransa, Safranbolu ve Urfa yağları ise birbirlerine çok yakın olacak şekilde koordinat düzleminin 2. bölgesine yerleşmişlerdir. MST ve Mardin yağlarının diğer yağlardan ayrı bir bölgeye yerleştiği ve birbirlerinden iyice ayrılmış oldukları görülmüştür. Bu yağlar Karaköy Güllüoğlunun en çok tercih ettiği yağlardandır.



Şekil 4.2 : Yağların ester bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

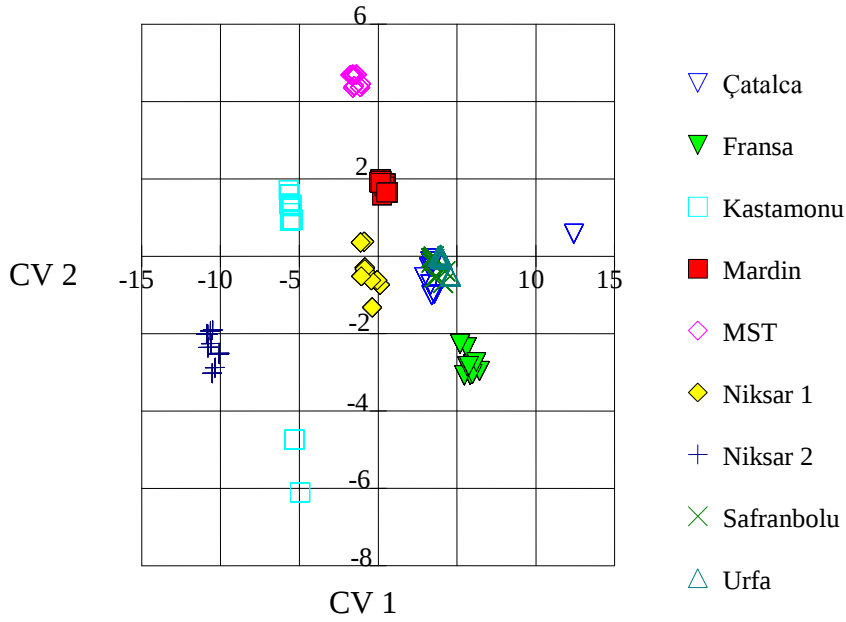
PLS-CVA ile ester bölgesi için yapılan bu analizin daha küçük bir PLS skoru ile tekrarlandığında elde edilen sınıflandırma grafiğinde meydana gelen değişiklikler Şekil 4.3'te verilmiştir. Bu durumda 5 yerine sadece 2 PLS skoru seçilmiş ve grupların birbirinden çok düzgün şekilde ayrılmadığı gösterilmiştir. MST, Mardin, Kastamonu gibi yağlar diğerlerinden ayrılırsa birçok yağ koordinatlara üst üste gelecek ya da birbirlerine oldukça yakın olacak şekilde yerleşmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere PLS skorunun artmasıyla orijinal veri setinin sahip olduğu varyansa yaklaşıldığı için daha anlamlı bir yerleşim elde edilmektedir.

Ester bölgesine göre sınıflandırma



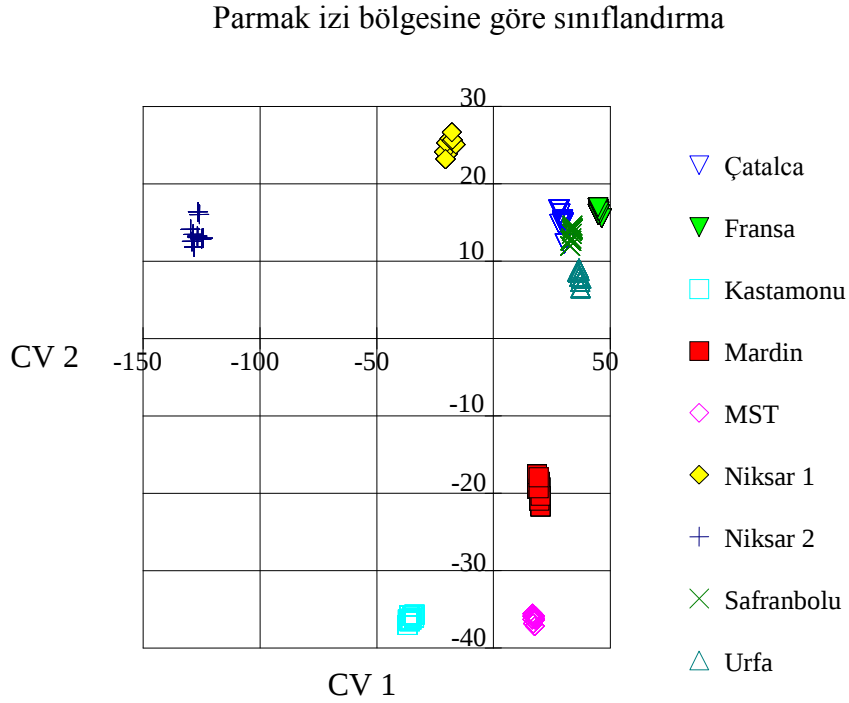
Şekil 4.3 : Ester bölgesinde sınıflandırmanın PLS=2 ile tekrar edilmesi.

C-H bölgesine göre sınıflandırma



Şekil 4.4 : Yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

Şekil 4.4'te yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılması ait CVA grafiği verilmiştir. Yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasında kullanılan PLS skoru 3'tür. Bu bölgedeki sınıflamanın temeli yağların içerdiği yağ asidi zincirindeki C-H bağları ve bu bağlarının izomerlerindeki farklılıktır. Şekil 4.4'te verilen analiz sonucu incelendiğinde MST (Ceylanpınar), Mardin ve Kastamonu yağlarının birbirine yakın olacak şekilde koordinat düzleminin 2. bölgesine yerleştikleri gözlemlenmektedir. Niksar 1 ve Niksar 2 yağları koordinat düzleminin 2. bölgesinde birlikte bulunurken Çatalca, Fransa, Safranbolu ve Urfa yağlarının 4. bölgede birlikte bulundukları görülmektedir. C-H bölgesi için yapılan sınıflandırmada da MST ve Mardin yağlarının diğer yağlardan ayrıldığı görülmektedir.



Şekil 4.5 : Yağların parmak izi bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

Şekil 4.5'te yağların parmak izi bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA sonucu verilmiştir. Bu bölgede kullanılan PLS skoru 4'tür. Parmak izi bölgesi yağ hakkında yoğun bir şekilde bilgi taşıyan ve karmaşık bir bölgedir. Bu nedenle sınıflandırılması zor bir bölgedir. Bu bölgeden C-H eğilme ve C-O-C gerilme pikleri hakkında bilgi edinmek mümkündür [24]. Analiz sonucu incelendiğinde MST ve Mardin yağlarının koordinat düzleminin 4. bölgesinde yine birlikte bulundukları görülmektedir. Kastamonu yağı MST ve Mardin yağlarına yakın olacak şekilde 3. bölgeye

yerleşirken Niksar 1 ve Niksar 2 yağları koordinat düzleminin 2. bölgesinde birarada bulunmaktadır. Son olarak Çatalca, Fransa, Safranbolu ve Urfa yağları da koordinat düzleminin 1. bölgesinde birarada bulunmaktadır. Bu durum bu yağların benzer istatistik özellik taşıdığını göstermektedir.

Eksperden alınan bilgilerle bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Eksper firma tarafından en beğenilen yağın MST yağı olduğunu ve 2. beğenilen yağın ise Maraş yağı (Temin edilemediği için çalışmanın bu safhasında kullanılamamıştır) olduğunu bildirmiştir. Ayrıca Mardin yağının baklavalarda kullandıklarını belirtmişlerdir. Fransa yağının sadece Avrupa'ya ihraç edilen ürünler için, Urfa yağının ise aroması nedeniyle kullanıldığını, diğer yağların baklava yapımında tercih edilmeyen yağlar olduğunu belirtmiştir. Eksperden alınan bilgiler ile analiz sonuçları karşılaştırıldığında firma tarafından beğenilerek kullanılan MST ve Mardin yağlarının infrared spektrumun her 3 bölgesinde de diğer yağlardan ayrı bir bölgede ve beraber bulundukları görülmüştür. Böylece, FT-IR ve kemometri tekniğinin birlikte kullanılmasıyla baklava yapımına uygun yağların saptanabileceği gösterilmiştir.

4.2 Baklavalık Yağların Ticari Tereyağlarla Karşılaştırılması

Eksper tarafından beğenilen Maraş, MST yağları ve sadece rayiha amacıyla katkı olarak kullanılan Urfa yağıyla, yerel süpermarketten satın alınmış 2 ayrı marka yağ karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın amacı; Karaköy Güllüoğlu firması tarafından kullanılan baklavalık yağların piyasadaki yağlardan ayırt edilip edilemeyeceğini incelemektir.

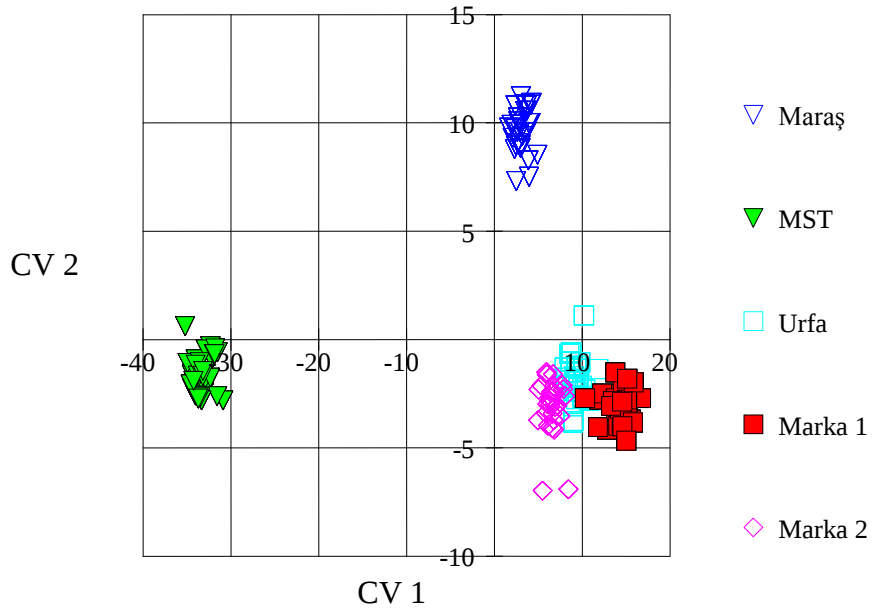
Çalışmanın bu kısmında Perkin-Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometre kullanılmıştır ve yağlardan 30'ar farklı örnek seçilerek her birinden ayrı ayrı FT-IR verisi toplanmıştır. Alınan FT-IR verilerine önceden anlatıldığı şekilde PLS-CVA tekniği uygulanmıştır ve bu işlem C-H, C=O ve parmak izi bölgesi için tekrar edilmiştir. Bu yeni ölçümler için yapılan sınıflandırmanın peroksit ve iyot değerleriyle herhangi bir uygunluk gösterip göstermediği ve böylece sınıflandırmanın herhangi bir kimyasal temele dayandırılıp dayandırılmayacağı incelenmiştir.

Çizelge 4.2 yağlara ait iyot ve peroksit değerlerini göstermektedir. İki farklı markaya ait satın yağların peroksit değerleri elimizdeki yöntem ile tayin edilememiştir. Bunun nedeni satın yağların peroksit değerlerinin bu yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük olmasıdır.

Çizelge 4.2 : İyot ve peroksit değerleri.

Yağ Cinsi	İyot Değeri (g/ 100 g yağ)	Peroksit Değeri (miliekivalent O ₂ /kg yağ)
MST	36.8	0.97
Maraş	32.9	0.21
Urfa	33.4	0.98
Marka 1	25.5	-
Marka 2	29.1	-

Ester bölgesine göre sınıflandırma



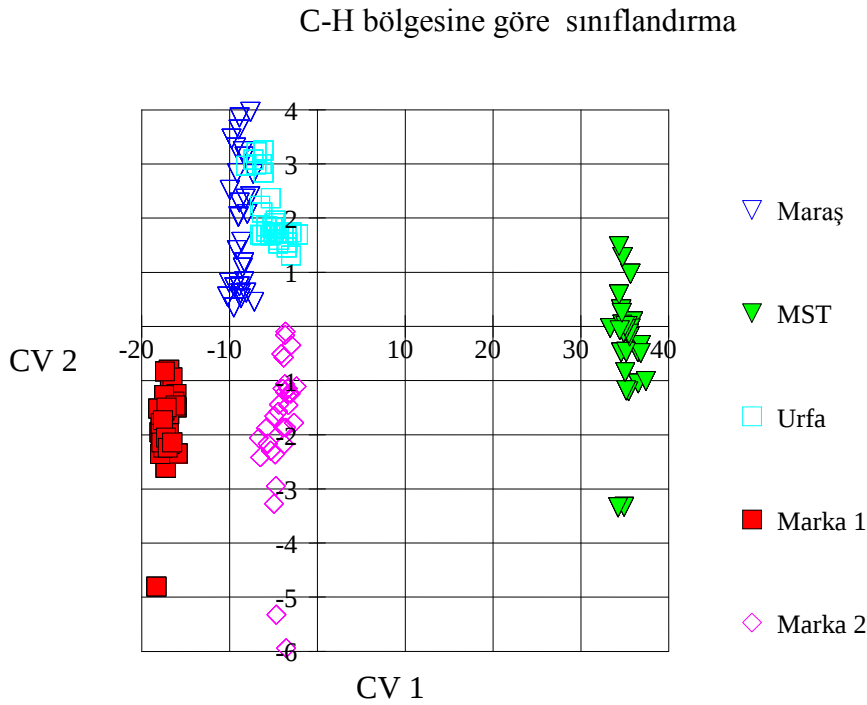
Şekil 4.6 : Yağların C=O bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

Şekil 4.6'da ester bölgesine göre yapılan sınıflandırmaya ait analiz sonucu görülmektedir. Bu bölge için yapılan analizde kullanılan PLS skoru 15'tir. Analiz sonucunda göre MST ve Maraş yağları farklı 2 bölgeye yerleşirken, farklı 2 markaya ait satın yağlar ile Urfa yağı koordinat düzleminin 4. bölgesine yerleşmişlerdir.

Yapılan çalışmada yağların iyot ve peroksit değerleri de elde edilmiştir. İyot ve peroksit değerleri kullandığımız analitik yöntemlerle tespit edilebildiği gibi gelişen

teknoloji sayesinde FT-IR tekniğiyle de saptanabilmektedir. FTIR ile peroksit değeri tayini oksidasyon sonucu oluşan peroksitlerin bir kimyasal ile reaksiyon sokulması ve oluşan son ürünün verdiği absorpsiyon pikinin ölçülmesine dayanmaktadır [49]. Satın yağların peroksit değerleri çok küçük olduğu için elimizdeki yöntemle tespit edilememiştir. Bu nedenle peroksit değerleri karşılaştırılarak bir ayrıma gidilememiştir.

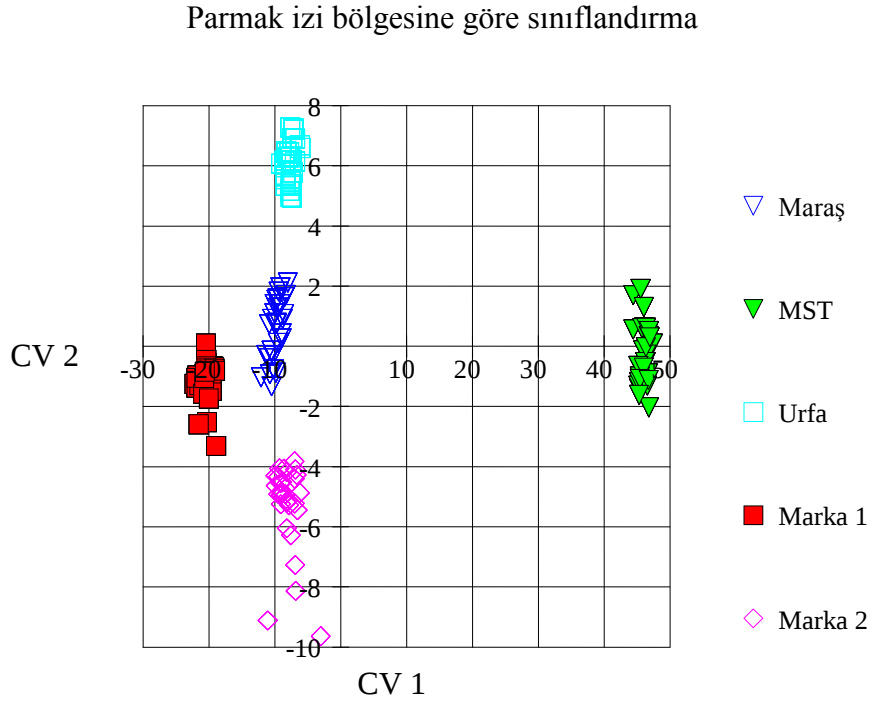
Şekil 4.7’de yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA sonucu verilmiştir. Bu bölgede yapılan analiz için kullanılan PLS skoru 5’tir. Analiz sonucu incelenirse; Maraş ve Urfa yağlarının üst üste gelecek şekilde koordinat düzleminin 2. bölgesine yerleştiği görülmektedir. Satın yağlar ise koordinat düzleminin 3. bölgesinde beraber bulunmaktadır. Sadece MST yağı diğer 4 yağdan farklı bir noktada bulunmaktadır.



Şekil 4.7 : Yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

Şekil 4.8’de parmak izi bölgesine ait analiz sonucu verilmiştir ve bu bölge için kullanılan PLS skoru 3’tür. Maraş ve Urfa yağları koordinat düzleminin 2. bölgesine farklı 2 markaya ait satın yağlar ise koordinat düzleminin 3. bölgesine yerleşirken MST yağı bu 2 gruptan da uzak bir noktaya yerleşmiştir. Bu sonuç MST yağının

yapısının her 2 yağ grubunun yapısından da istatistiksel olarak oldukça farklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8 : Yağların parmak izi bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

İyot değeri de peroksit değeri gibi FT-IR tekniğiyle saptanabilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda iyot değerinin tayini için C-H gerilme bandının ve 1500-1300 cm^{-1} 'lik bölgenin kullanıldığı bilinmektedir [50]. Bu nedenle C-H bölgesi ve parmak izi bölgesi için yapılan sınıflandırmalar iyot değeriyle ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak, parmak izi ve C-H bölgesi için, MST yağının iyot değerinin en büyük olması sebebiyle ayrı ve uzak noktada bulunduğu söylenebilmektedir. İyot değeri doymamışlığın ($\text{C}=\text{C}$) göstergesi olduğu için MST yağının yağ asidi içeriğindeki çift bağ sayısının diğer yağlardan farklı olduğu söylenebilmektedir. Maraş ve Urfa yağlarının iyot değerleri çok yakın olduğu için aynı bölgede bulundukları ve yine farklı 2 markaya ait satın yağların iyot değerlerinin de birbirine yakın olması sebebiyle aynı bölgeye düştükleri söylenebilir. Bu durumun aynı gruba düşen yağların yağ asitlerinin doymamışlık derecelerinin benzerliğinden kaynaklandığı söylenebilmektedir.

Her 3 bölge içinde satın yağlar aynı bölgede yer almaktadırlar. En beğenilen MST yağı ise bu 2 yağdan oldukça uzak noktada bulunmaktadır. Bu durumda, 2 farklı markaya ait satın yağların MST yağından farklı özellik gösterdiği söylenebilir. Parmak izi ve C-H bölgelerinde Maraş ve Urfa yağları kanonik koordinatların 2. bölgesinde bulunurken ester bölgesinde yapılan istatistik incelemelerde ayrılmışlardır ve Urfa yağı satın yağların bulunduğu 4. bölgeye kaymıştır. Sonuç olarak, ticari olarak üretilen yağlar her 3 bölgede de MST yağından uzak noktalara yerleştikleri için bu yağların MST yağıyla benzerlik göstermediği ve dolayısıyla baklava yapımında öncelikli olarak tercih edilmeyecekleri sonucuna varılmıştır.

4.3 Depolamanın Yağların Sınıflandırılması Üzerine Etkileri

Çalışmanın bu kısmında depolamanın yağlar ve sınıflandırma üzerine etkileri incelenmiştir. Yağlar 1 yıl süreyle + 4°C’de buzdolabında saklanmıştır ve bu süre sonunda FT-IR ve yağ kimya analizleri tekrar edilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Çizelge 4.3’te 1 yıl süreyle saklanmış yağların iyot ve peroksit değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3 : 1 yıl süreyle saklanan yağların iyot ve peroksit değerleri.

Yağ Cinsi	İyot Değeri (g/ 100 g yağ)	Peroksit Değeri (miliekivalent O ₂ /kg yağ)
MST	25.4	160
Mardin	26	1.6
Urfa	22.3	1.6
Niksar 1	11.6	0.4
Niksar 2	14.8	2.2
Kastamonu	23.6	1
Çatalca	15	-
Safranbolu	17.4	-
Fransa	21.6	2.2

MST yağı diğer yağlardan farklı olarak oda koşullarında saklandığı için peroksit değeri bu kadar büyük farklılık göstermiştir. Çatalca ve Safranbolu yağlarının peroksit değerleri elimizdeki yöntemle elde edilememiştir. Bunun nedeni olarak da bu yöntemle elde edilemeyecek kadar küçük peroksit değerlerine sahip olmaları gösterilmiştir.

Çizelge 4.4’te firma tarafından beğenilen yağların ilk iyot ve peroksit değerleriyle 1 yıl bekledikten sonra ölçülen iyot ve peroksit değerleri verilmiştir. Bekleme etkisiyle yağlarda hidroliz ve oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmektedir ve bu reaksiyonlar yapıda bozulmalara neden olmaktadır. Yağların oksidasyonu, asitliğin artmasına

sebepler olan peroksitler oluşmaktadır. Bunun yanı sıra gliseritlerin hidroliziyle serbest yağ asitleri oluşmaktadır. Oluşan bu gruplar yağın lezzetinde ve kokusunda bozucu etkiler meydana getirmektedirler [51,52]. Flavi çalışmasında depolamanın iyot ve peroksit değerleri üzerine etkisini incelemiş ve doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu sonucunda iyot değerinin bekleme süresiyle azaldığını peroksit değerinin ise bekleme süresiyle arttığını göstermiştir [53]. Çizelge 4.4'ten görüldüğü üzere 1 yıl bekleme sonucunda beğenilen yağların iyot değerleri azalırken peroksit değerleri artmıştır. Bu açıdan bulunan sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir. Maraş yağı geç temin edildiğinden henüz 1 yıl depolama etkisi oluşmamıştır. Bu nedenle bu yağa ait son değerler elde edilememiştir.

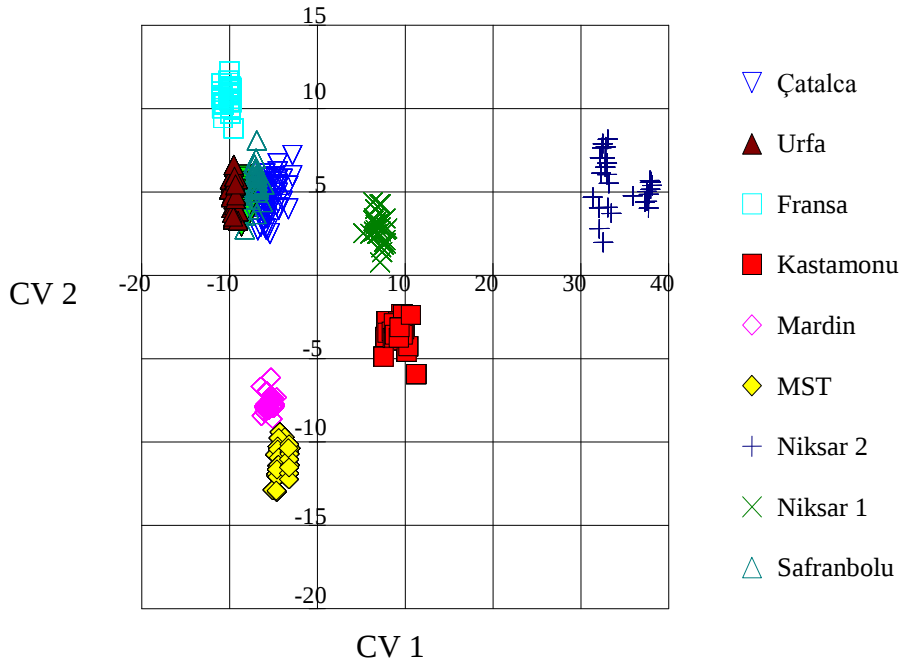
Çizelge 4.4 : Beğenilen yağların iyot ve peroksit değerlerinde meydana gelen değişiklikler.

Yağ cinsi	İyot Değeri (g/ 100 g yağ)		Peroksit Değeri (miliekivalent/kg yağ)	
	İlk Değer	Son Değer	İlk Değer	Son Değer
MST	36.8	25.4	0.97	160
Maraş	32.9	-	0.21	-
Urfa	33.4	22.3	0.98	1.6

İstatistiksel analiz için her bir yağ türünden 30 adet FT-IR spektrumu alınmış Win-DAS programına girilerek sınıflandırma yapılmıştır. Sınıflandırma C-H, C=O ve parmak izi bölgelerinde gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir.

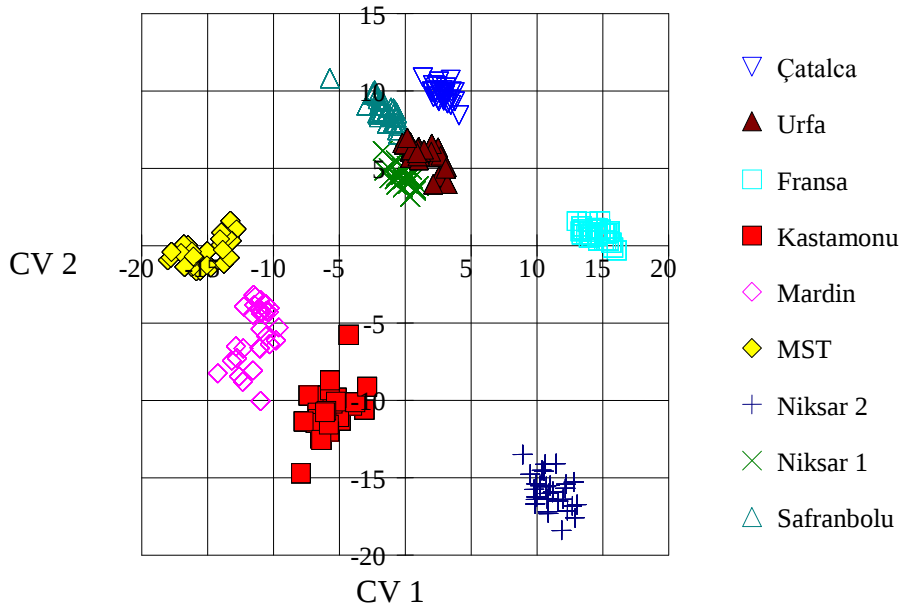
Şekil 4.9'da 1 yıl süreyle bekletilmiş yağların ester bölgesine göre sınıflandırılması ait CVA grafiği verilmiştir. Ester bölgesinde Mardin ve MST yağlarının birbirine yakın olacak şekilde koordinat düzleminin 3. bölgesine yerleştiği görülmektedir. Niksar 1 ve Niksar 2 yağları koordinat düzleminin 1. bölgesinde birarada bulunmaktadır. Safranbolu, Çatalca, Urfa ve Fransa yağları koordinat düzleminin 2. bölgesine yerleşirken Kastamonu yağı koordinat düzleminin 4. bölgesinde bulunmaktadır. Alınan bu sonuçlar Şekil 4.2 ile karşılaştırıldığında yağların koordinat düzlemindeki dağılımında herhangi bir farklılık gözlenmezken sadece depolama etkisiyle yapıda gerçekleşen değişimler nedeniyle koordinat düzlemine yerleştikleri mesafeler arasında azalma görülmektedir.

Ester bölgesine göre sınıflandırma



Şekil 4.9 : 1 yıl depolanan yağların C=O bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

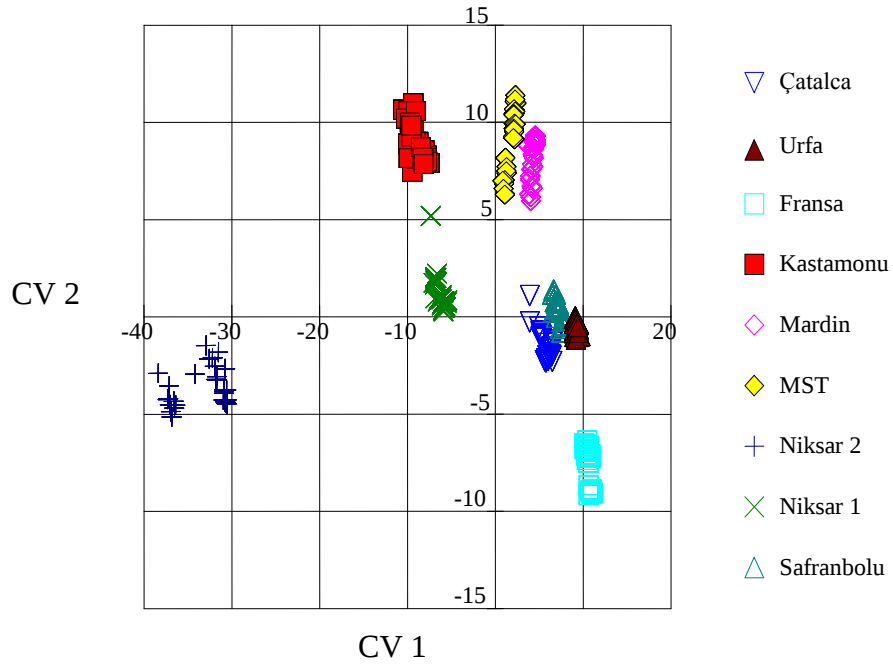
C-H bölgesine göre sınıflandırma



Şekil 4.10 : 1 yıl depolanan yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

Şekil 4.10'da görülen C-H bağına göre ayrımda Mardin, MST ve Kastamonu yağları koordinat düzleminin 3. bölgesine yerleşmişlerdir. Niksar 2 yağı bu yağlara en uzak noktada bulunmaktadır. Diğer yağlar birbirine yakın olacak şekilde aynı bölgede yığılma göstermişlerdir. Bu sonuçlar Şekil 4.4'deki ilk sonuçlarla karşılaştırıldığında bekleme etkisiyle yağlarda oluşan değişimlerin sınıflandırma üzerinde ciddi etkiler yaratmadığı gözlenmiştir. Sadece Niksar 1 yağı ilk sonuçlarda Urfa, Safranbolu ve Çatalca yağlarından daha uzak bir noktada bulunurken depolama etkisiyle meydana gelen değişiklikler nedeniyle bu yağlara yaklaşmıştır. Ancak beğenilen yağların pozisyonlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Parmak izi bölgesine göre sınıflandırma



Şekil 4.11 : 1 yıl depolanan yağların parmak izi bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği.

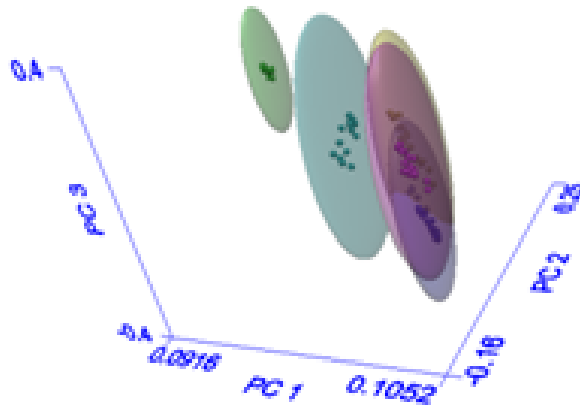
Şekil 4.11 ile 9 farklı yağın parmak izi bölgesine göre sınıflandırılmasına ait CVA grafiği gösterilmektedir. CVA analiziyle elde edilen bu sonuçlara göre, MST ve Mardin yağlarının birbirine oldukça yakın ve diğer yağlardan ayırt edilecek kadar uzakta olacak şekilde koordinat düzleminin 1. bölgesine yerleştikleri gözlemlenmektedir. Bunun yanı sıra Kastamonu yağı da CVA analizinde MST ve Mardin yağlarına yakın olacak şekilde koordinat düzleminin 2. bölgesine yerleşmiştir. Urfa, Çatalca ve Safranbolu yağları yine üst üste gelecek kadar yakın

noktalara yerleşirken Niksar 2 yağı bu yağlardan ayrılmıştır. Parmak izi bölgesi için alınan CVA sonucu Şekil 4.5 ile karşılaştırılacak olursa, sadece Niksar 1 yağının yerinde bir değişiklik meydana geldiği ancak bunun sonuçları değiştirmedeği görülmektedir.

Sonuç olarak, 1 yıl bekletme neticesinde de MST ve Mardin yağlarının diğer yağlardan ayrıldığı, Kastamonu yağının yapılan ilk ve son analizlerde yine MST ve Mardin yağına yakın pozisyonda bulunduğu ve diğer yağların bu 3 yağdan uzak noktalara dağıldığı görülmüştür. Böylece depolamanın sınıflandırmaya herhangi bir etkisinin olmadığı söylenebilmektedir.

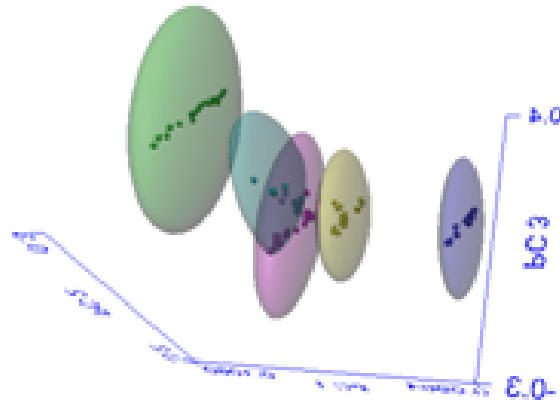
4.4. Sınıflandırmanın Farklı Bir Kemometrik Program İle Tekrar Edilmesi

Sınıflandırma işleminin tekrar edilebilirliğini göstermek amacıyla piyasadaki yağların baklava yapımına uygunluklarının araştırıldığı çalışma, farklı bir istatistik paket olan Assure ID (Perkin Elmer) ile yinelenmiştir. Çalışma, hiç bir ön işlem gerektirmeden infrared spektrumun C-H, C=O ve parmak izi bölgesi olmak üzere 3 bölgesinde gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.



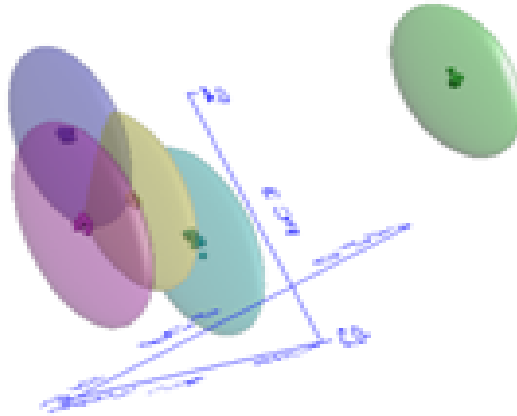
Şekil 4.12 : Yağların Assure ID ile ester bölgesinde sınıflandırılması.

Şekil 4.12’de yağların ester bölgesine göre ayrılmasına ait grafik görülmektedir. Şekildeki yeşil renkli örnekler MST yağına, sarı renkli örnekler Maraş yağına, mor renkli örnekler Urfa yağına, pembe renkli örnekler Marka 1 olarak adlandırılan satın yağa ve son olarak mavi renkli örnekler Marka 2 olarak adlandırılan satın yağa aittir. Analiz sonucuna göre MST yağının diğer yağlardan ayrıldığı ve satın yağların üst üste gelecek şekilde konumlandığı görülmektedir.



Şekil 4.13 : Yağların Assure ID ile C-H bölgesinde sınıflandırılması.

Şekil 4.13'te yağların C-H bölgesine göre sınıflandırılmasına ait analiz sonucu verilmiştir. MST yağının yine diğer yağlardan ayrıldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra satın yağların iç içe geçecek şekilde yerleştiği ve Maraş yağının bu yağlara oldukça yakın bir noktada bulunduğu görülmektedir.



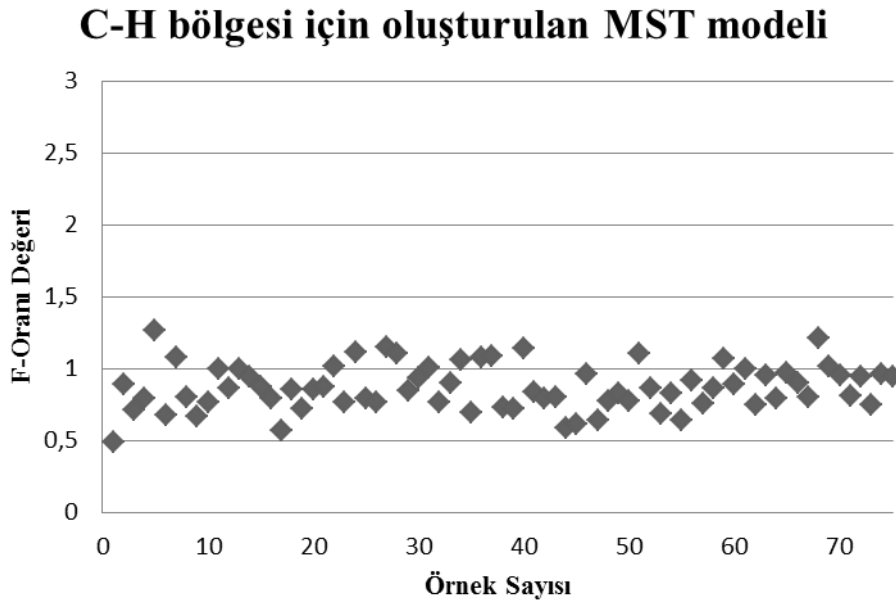
Şekil 4.14 : Yağların Assure ID ile parmak izi bölgesinde sınıflandırılması.

Şekil 4.14'te parmak izi bölgesi için yapılan sınıflandırmaya ait sonuç grafiği görülmektedir. Şekilden MST yağının yine diğer 4 yağdan oldukça uzak bir noktaya yerleştiği görülmektedir. Parmak izi bölgesinde de 2 farklı markaya ait satın yağların birbirlerine yakın noktalara yerleştikleri görülmektedir. Maraş yağı da satın yağlara yakın bir noktada bulunurken Urfa yağı bu yağlarda biraz daha üst bir noktaya yerleşmiştir.

Bulunan sonuçlar Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 ile verilen ilk sonuçlar ile karşılaştırıldığında her 2 istatistik paketle aynı sonuçlara erişildiği görülmektedir. Böylece yapılan çalışmanın farklı bir istatistik programla tekrar edilebilir olduğu gösterilmiştir.

4.5 SIMCA Analizlerine Ait Sonuçlar

SIMCA analizinin amacı baklava için en çok tercih edilen MST yağına göre bir sınıf modelinin oluşturularak, diğer yağların bu sınıf tarafından kabul edilip edilmeyeceğinin araştırılmasıdır. Böyle bir sınıf model oluşturularak bir yağın aynı sınıftan olup olmadığına hızlı bir şekilde karar verilebilir. Karaköy Güllüoğlu firması için en önemli yağ MST yağı olduğundan bu yağa ilişkin bir model kurulmuş ve çalışma kapsamında kullanılan diğer yağların bu sınıfa ait olup olmama durumu F-testi yardımıyla incelenmiştir.

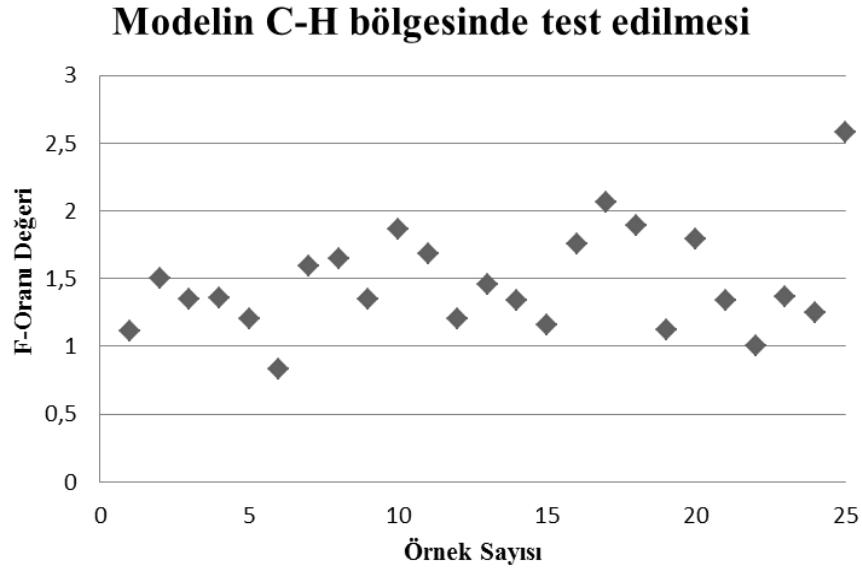


Şekil 4.15 : MST yağının C-H bölgesi için oluşturulan SIMCA modeli.

Bu amaç doğrultusunda C-H ve C=O bölgeleri için 2 adet sınıf oluşturulmuştur. Her bir sınıf 75 adet FT-IR verisi, test edilecek gruplar ise 25 adet FT-IR verisi içermektedir. Şekil 4.15'te MST yağının C-H bölgesi için oluşturulan sınıf modeli verilmiştir. Model oluşturulurken kullanılan PC skoru 9'dur.

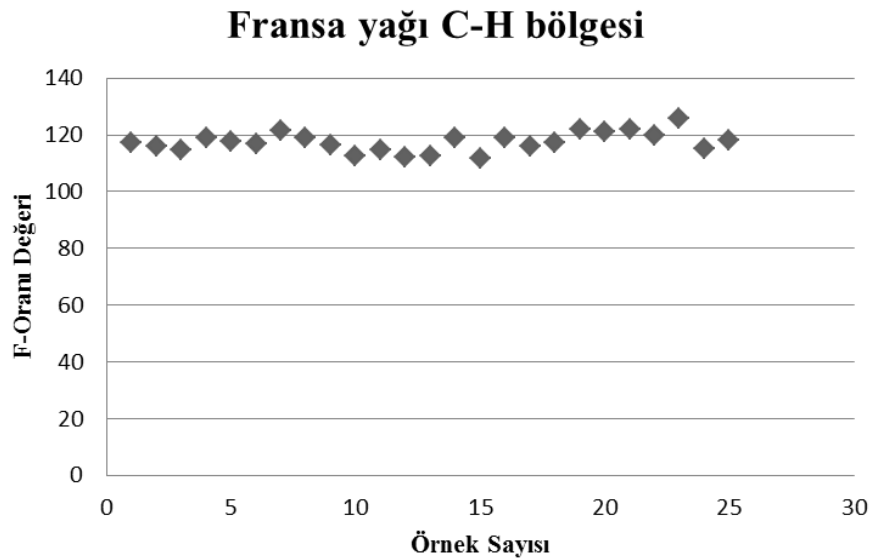
SIMCA, F ve T-testleri uygulayarak bir test grubunun oluşturulan sınıfın içinde olup olmadığına karar vermektedir. Ancak Kemsley F testinin çok katı olduğunu

söyleyerek, F-oranı için ampirik olarak 3 değerini atamış ve F-oranı değeri 3'ün altında olan her örneği gruba dahil olarak kabul etmiştir [12].



Şekil 4.16 : C-H bölgesi için oluşturulan MST modelinin geçerliliğinin test edilmesine ait sonuçlar.

Oluşturulan grubun geçerliliğini test etmek amacıyla MST yağından alınan FT-IR verilerine SIMCA analizi uygulanmıştır ve alınan sonuç Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere bütün F-oranları 3'ün altında olduğu için model geçerli olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.17 : Fransa yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.

Fransa yağının MST modeli tarafından kabul edilip edilmeyeceği SIMCA analiziyle incelenmiş ve sonuç Şekil 4.17’de verilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere bütün örnekler 3’ün üzerinde F-oranı değeri verdiği için Fransa yağı MST modeli tarafından reddedilmiştir. Yani Fransa ve MST yağlarının birbirinden tamamen farklı 2 yağ olduğu gösterilmiştir. Diğer yağlara ait sonuçlar Çizelge 4.5 ‘te verilmiştir. Sonuçlara ait grafikler ise Ek A.1’de bulunmaktadır.

Çizelge 4.5 : Yağlara ait SIMCA sonuçları.

Yağ Cinsi	C-H Bölgesi F-Oranı>3	C=O Bölgesi F-Oranı>3
Maraş	%100	%100
Mardin	%100	%100
Urfa	%100	%100
Niksar 1	%100	%100
Niksar 2	%100	%100
Kastamonu	%100	%100
Çatalca	%100	%100
Safranbolu	%100	%100
Fransa	%100	%100

5. VARGILAR VE DEĞERLENDİRME

Yapılan deneysel çalışmanın amacı baklava üretiminde eksper tarafından en çok tercih edilen yağın, FT-IR ve kemometri tekniklerinin kullanılmasıyla hızlı ve metodik şekilde belirlenmesi ve diğer yağlardan ayırt edilmesidir. Bu amaç doğrultusunda Karaköy Güllüoğlu firması tarafından temin edilen 10 farklı bölgeye ait tereyağı örneklerine ve marketlerde satılan 2 farklı marka tereyağı örneklerine FT-IR analizleri, yağ kimya analizleri ve kemometri teknikleri uygulanmıştır. Deneysel çalışma sonucunda aşağıdaki vargilara ulaşılmıştır;

1) Yağlara FT-IR analizi uygulandıktan sonra elde edilen spektral verilere hibrid PLS-CVA multivariate diskriminasyon teknikleri uygulanmıştır ve yağlar içerdikleri farklılıkları kanonik koordinatların farklı bölgelerine yerleşerek göstermişlerdir. Infrared spektrumun C-H, C=O ve parmak izi bölgesi olmak üzere her 3 bölgesi için yapılan analizlerde MST yağı genellikle diğer yağlardan farklı bölgelere yerleşmiştir. Elde edilen deneysel veriler eksperden alınan bilgilerle karşılaştırılmıştır. Eksper MST yağının en beğenilen, Maraş yağının ise 2. en beğenilen yağ olduğunu belirtmiştir. Sonuç olarak bu teknik kullanılarak baklava yapımında en çok tercih edilen MST yağının diğer yağlardan ayrılarak belirlenebileceği gösterilmiştir.

2) Yine aynı yaklaşımla Karaköy Güllüoğlu firması tarafından beğenilen 3 yağ olan MST, Maraş ve Urfa yağları ile marketlerde satılan tereyağlar incelenmiştir. Yağların iyot ve peroksit değerleri ölçülmüş ve C-H ve parmak izi bölgeleri için yapılan sınıflandırılmaların iyot değerleriyle ilişkilendirilebileceği gösterilmiştir. Ancak yapılan istatistiksel analizlerle marketlerde satılan tereyağların Karaköy Güllüoğlu firması tarafından kullanılan yağlarla benzerlik göstermediği ve baklava yapımında öncelikli olarak tercih edilmeyecekleri sonucuna varılmıştır.

3) Depolamanın sınıflandırmaya olan etkileri incelenmiştir. 1 yıl süreyle buzdolabında saklanan yağ örneklerine FT-IR ve kemometri analizleri uygulanarak sınıflandırmaya gidilmiştir ve yine taze yağlarla aynı sonuçlara varılmıştır. 1 yıl süreyle buzdolabında saklanan tereyağların kanonik koordinatlar üzerindeki dağılımı ile taze yağların kanonik koordinatlar üzerindeki dağılımı arasında ciddi bir farklılık

görülmemiştir. Böylece, depolamanın sınıflandırılma üzerinde önemli bir değişiklik yaratmadığı gösterilmiştir.

4) Marketlerde satılan tereyağların kullanıldığı çalışma farklı bir kemometrik paket olan Assure ID ile yinelenmiştir. Analiz Infrared spektrumun C-H, C=O ve parmakizi bölgeleri için tekrar edilmiştir. Assure ID istatistik programıyla, Win-DAS istatistik programı kullanılarak elde edilen sonuçlarla bire bir örtüşen sonuçlar elde edildiğinden yapılan sınıflandırma işleminin tekrar edilebilirliği gösterilmiştir.

5) Yağlara SIMCA sınıf analizi uygulanmıştır. MST yağının C-H ve C=O bölgesi için 2 ayrı sınıf oluşturulmuştur ve diğer yağların C-H ve C=O bölgeleri için oluşturulan grupların, bu sınıflar tarafından kabul edilip edilmeyeceği incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda Maraş, Mardin, Urfa, Kastamonu, Çatalca, Niksar 1, Niksar 2, Safranbolu ve Fransa olmak üzere çalışılan tüm yağların yapılan testlerce her 2 MST modeli tarafından da %100 oranında reddedildiği gösterilmiştir.

6) Yapılan çalışmanın daha ileriye götürülmesi amacıyla;

- Gaz kromatografisi (GC) analizi ile çalışmada kullanılan yağların yağ asidi bileşimleri elde edilebilir.
- Uçuculuk ve Head Space analizleriyle tereyağların sahip olduğu aroma bileşenleri saptanabilir ve bu bileşenlerin yağların kalitesi üzerindeki etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Anonim**, Baklava hakkında, <<http://www.karakoygulluoglu.com/index.asp?page=baklava1.asp>>, alındığı tarih 18.10.2010.
- [2] **MEB**, 2006. Yiyecek İçecek Hizmetleri-Baklava, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, 2006, <http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/modul_pdf/811ORK082.pdf>, alındığı tarih 18.10.2010.
- [3] **Gauglitz, G., Vo-Dinh, T.**, 2003. *Handbook of Spectroscopy*, Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [4] **Wilson, R.H.**, 1994. *Spectroscopic Techniques for Food Analysis*, VCH Publishers, Inc., New York.
- [5] **Da-Wen Sun**, 2009. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*, Academic Press, USA.
- [6] **Stuart, B.**, 1997. Biological Applications of Infrared Spectroscopy, Eds. Ando, D.J., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- [7] **Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R.**, 2009. *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, USA.
- [8] **Socrates G.**, 2004. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons.
- [9] **Fagan, C.C., O'Donnell, C.P.**, 2008. Application of Mid-Infrared Spectroscopy to Food Processing Systems in *Nondestructive Testing of Food Quality*, Eds. Irudayaraj, J., Reh, C., Blackwell Publishing.
- [10] **Anonim**, Introduction to FT-IR Spectroscopy, <<http://www.newport.com/store/genContent.aspx/Introduction-to-FT-IR-Spectroscopy/405840/1033>>, alındığı tarih 09.12.2010.
- [11] **Adams, M.J.**, 1995. *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [12] **Kemsley, E.K.**, 1998. *Discriminant Analysis and Class Modeling of Spectroscopic Data*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- [13] **Mukhopadhyay, P.**, 2009. *Multivariate Statistical Analysis*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- [14] **Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A., Tegou, E.**, 2006, Application of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils, *Analytica Chimica Acta*, **573-574**, 459-465.

- [15] **Karoui, R., Downey, G., Blecker, C.,** 2010, Mid-Infrared Spectroscopy Coupled with Chemometrics: A Tool for the Analysis of Intact Food Systems and the Exploration of Their Molecular Structure-Quality Relationships-A Review, *Chemical Reviews*, **110**, 6144-6168.
- [16] **Subramanian, A., Harper, W.J., Rodriguez-Saona, L.E.,** 2009, Cheddar cheese classification based on flavor quality using a novel extraction method and Fourier infrared spectroscopy, *Journal of Dairy Science*, **92**, 87-94.
- [17] **Al-Jowder, O., Defernez, M., Kemsley, E.K., Wilson, R.H.,** 1999, Mid-Infrared Spectroscopy and Chemometrics for the Authentication of Meat Products, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3210-3218.
- [18] **Al-Jowder, O., Kemsley, E.K., Wilson, R.H.,** 2002, Detection of Adulteration in Cooked Meat Products by Mid-Infrared Spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 1325-1329.
- [19] **Karoui, R., Lefur, B., Grondin, C., Thomas, E., Demeulemester, C., Baerdemaeker, J.D., Guillard, A.S.,** 2007, *International Journal of Food Science and Technology*, **42**, 57-64.
- [20] **Yang, H., Irudayaraj, J., Paradkar, M.M.,** 2005, Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy, *Food Chemistry*, **93**, 25-32.
- [21] **Bellorini, S., Strathmann, S., Baeten, V., Fumiere, O., Berben, G., Tirendi, S., Holst, S.V.,** 2005, Discriminating animal fats and their origins: assesing the potentials of Fourier transform infrared spectroscopy, gas chromatography, immunoassay and polymerase chain reaction techniques, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**, 1073-1083.
- [22] **Innawong, B., Mallikarjunan, P., Irudayaraj, J., Marcy, J.E.,** 2004, The determination of frying oil quality using Fourier transform infrared attenuated total reflectance, *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, **37**, 23-28.
- [23] **Ozen, B.F., Mauer, L.J.,** 2002, Detection of Hazelnut Oil Adulteration Using FT-IR Spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 3898-3901.
- [24] **Gurdeniz, G., Ozen, B.F.,** 2009, Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data, *Food Chemistry*, **116**, 519-525.
- [25] **Cocchi, M., Foca, G., Lucisano, M., Marchetti, A., Pagani, M.A., Tassi, L., Ulrici, A.,** 2004, Classification of Cereal Flours by Chemometric Analysis of MIR Spectra, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 1062-1067.
- [26] **Kelly, J.F.D., Downey, G., Fouratier, V.,** 2004, Initial Study of Honey Adulteration by Sugar Solutions Using Midinfrared (MIR) Spectroscopy and Chemometrics, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 33-39.
- [27] **Wang, J., Kliks, M.M., Jun, S., Jackson, M., Li, Q.X.,** 2010, Rapid Analysis of Glucose, Fructose, Sucrose, and Maltose in Honeys from Different Geographic Regions using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis, *Journal of Food Science*, **75**, 208-214.

- [28] **He, J., Rodriguez-Saona, L.E., Giusti, M.M.**, 2007, Midinfrared Spectroscopy for Juice Authentications Rapid Differentiation of Commercial Juices, *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 4443-4452.
- [29] **Anastasakis, E., Kanakis, C., Pappas, C., Maggi, L., Del Campo, C.P., Carmona, M., Alonso, G.L., Polissiou, M.G.**, 2010, Differentiation of saffron from four countries by mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis, *Eur. Food Res. Technol.*, **230**, 571–577.
- [30] **Duarte, I.F., Barros, A., Delgadillo, I., Almeida, C., Gil, A.M.**, 2002, Application of FTIR Spectroscopy for the Quantification of Sugars in Mango Juice as a Function of Ripening, *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 3104-3111.
- [31] **Duarte, I.F., Barros, A., Almeida, C., Spraul, M., Gil, A.M.**, 2004, Multivariate Analysis of NMR and FTIR Data as a Potential Tool for the Quality Control of Beer, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 1031-1038.
- [32] **Picque, D., Lieben, P., Corrieu, G., Cantagrel, R., Lablanquie, O., Snackers, G.**, 2006, Discrimination of Cognacs and Other Distilled Drinks by Mid-infrared Spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5220-5226.
- [33] **Di Egidio, V., Sinelli, N., Giovanelli, G., Moles, A., Casiraghi, E.**, 2010, NIR and MIR spectroscopy as rapid methods to monitor red wine fermentation, *Eur. Food Res. Technol.*, **230**, 947–955.
- [34] **Rodriguez-Saona, L.E., Khambaty, F.M., Fry, F.S., Calvey, S.M.**, 2001, Rapid Detection and Identification of Bacterial Strains By Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 574-579.
- [35] **Al-Qadiri, H.M., Al-Holy, M.A., Lin, M., Alami, N.I., Cavinato, A.G., Rasco, B.A.**, 2006, Rapid Detection and Identification of *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* as Pure and Mixed Cultures in Bottled Drinking Water Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis, *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5749-5754.
- [36] **Al-Qadiri, H.M., Al-Alami, N.I., Lin, M., Al-Holy, M., Cavinato, A.G., Rasco, B.A.**, 2008, Studying of the bacterial growth phases using Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis, *Journal of Rapid Methods & Automation in Microbiology*, **16**, 73–89.
- [37] **TS 1331**, 1995. *Tereyağı*, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [38] **Tavlaş-Hocalar, B.**, 2003. *Tereyağı Teknolojisi*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir.
- [39] **Spreer, E.**, 1998. *Milk and Dairy Product Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [40] **Walstra, P., Geurts, T.J., Noomen, A., Jellema, A., Van Boekel, M.A.J.S.**, 1999. *DAIRY TECHNOLOGY Principles of Milk Properties and Processes*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [41] **Varnam, A.H., Sutherland, J.P.**, 2001. *Milk and Milk Products-Technology, Chemistry and Microbiology*, Aspen Publishers, Inc., Maryland.

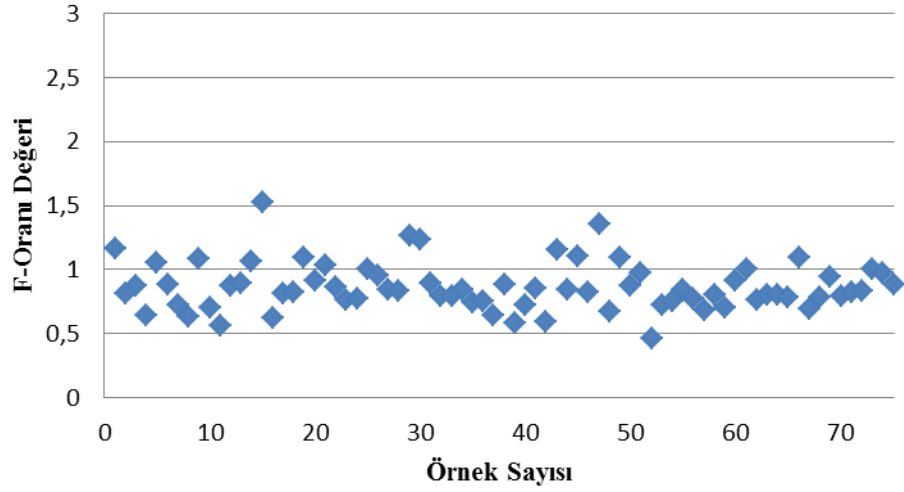
- [42] **Tamime, A.Y.**, 2007, *Structure of Dairy Products*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford.
- [43] **Early, R.**, 1998. *The technology of dairy products*, Blackie Academic & Professional, Cornwall.
- [44] **Shahidi, F.**, 2005. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6th Edition, Volume 1, John Wiley & Sons, Inc.
- [45] **Nawar, W.W.**, 1996. Lipids in *Food Chemistry*, 3rd Edition, Eds. Fennema, O.R., Marcel Dekker, Inc., New York.
- [46] Hayvansal ve Bitkisel yağlarda Peroksit Sayısı Tayini, İTÜ Gıda Müh. Böl.- Gıda Kalite Kontrolü Laboratuvarı ders notları, 2010.
- [47] **TS 4961**, 1997, Hayvansal ve Bitkisel Yağlar – İyot Sayısı Tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [48] **Van de Voort, F.R., Sedman, J., Russin, T.**, 2001, Lipid Analysis by Vibrational Spectroscopy, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **103**, 815-825.
- [49] **Yu, X., Van de Voort, F.R., Sedman, J.**, 2007, Determination of peroxide value of edible oils by FTIR spectroscopy with the use of the spectral reconstitution technique, *Talanta*, **74**, 241-246.
- [50] **Che Man, Y.B., Setiowaty, G., Van de Voort, F.R.**, 1999, Determination of Iodine Value of Palm Oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Journal of American Oil Chemists' Society*, **76**, 693-699.
- [51] **Simsek, B.**, 2010, Studies on the storage stability of yayık butter, *Journal of Consumer Protection and Food Safety*.
- [52] **Özkanlı, O., Kaya, A.**, 2007, Storage stability of butter oils produced from sheep's non-pasteurized and pasteurized milk, *Food Chemistry*, **100**, 1026-1031.
- [53] **Flavia, P.**, 2009, Research concerning physicochemical changes and freshness indicators of milk fat during storage, *International Symposium Euro-aliment 2009*, Galati, Romania, October 9-10.

EKLER

EK A.1 : SIMCA Analizi Sonuçlarına Ait Grafikler

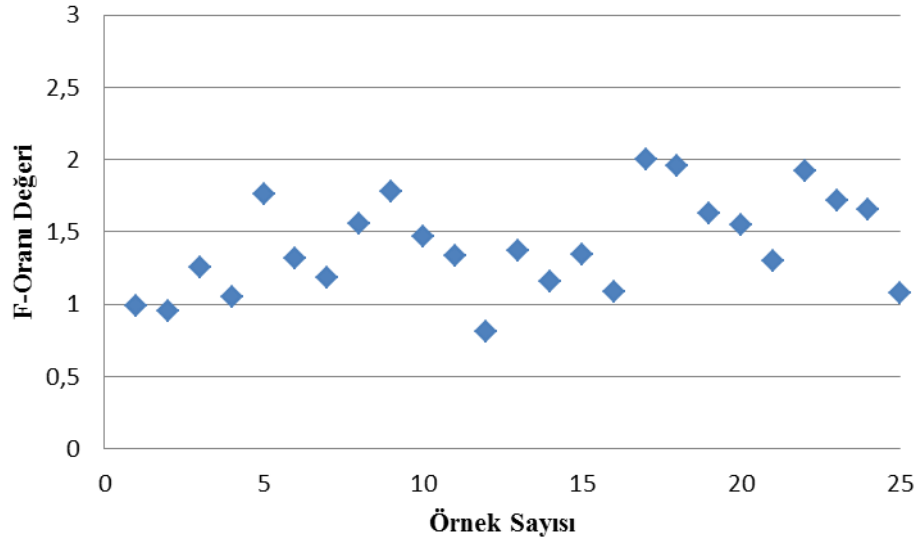
EK A.1

C=O bölgesi için oluşturulan MST modeli

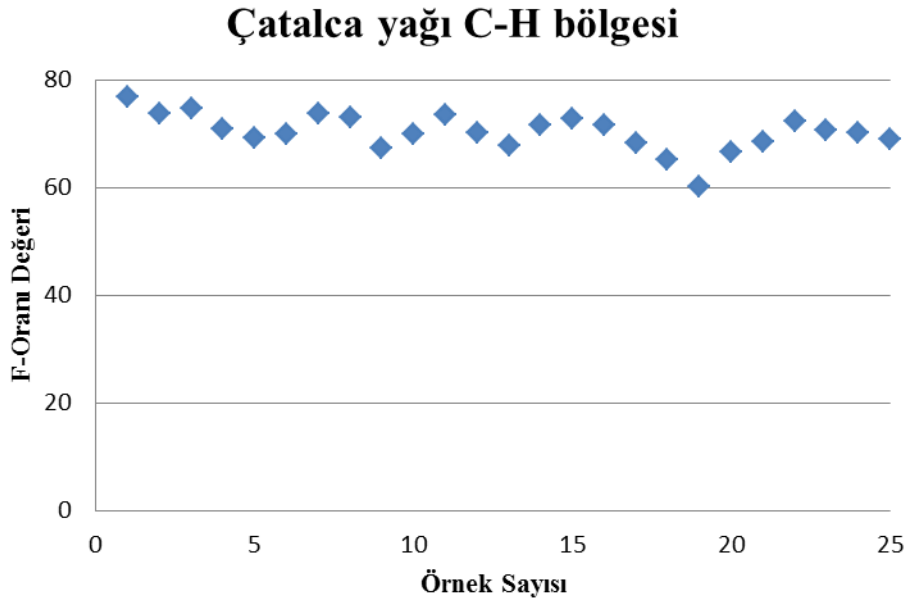


Şekil A.1 : MST yağının C-H bölgesi için oluşturulan SIMCA modeli.

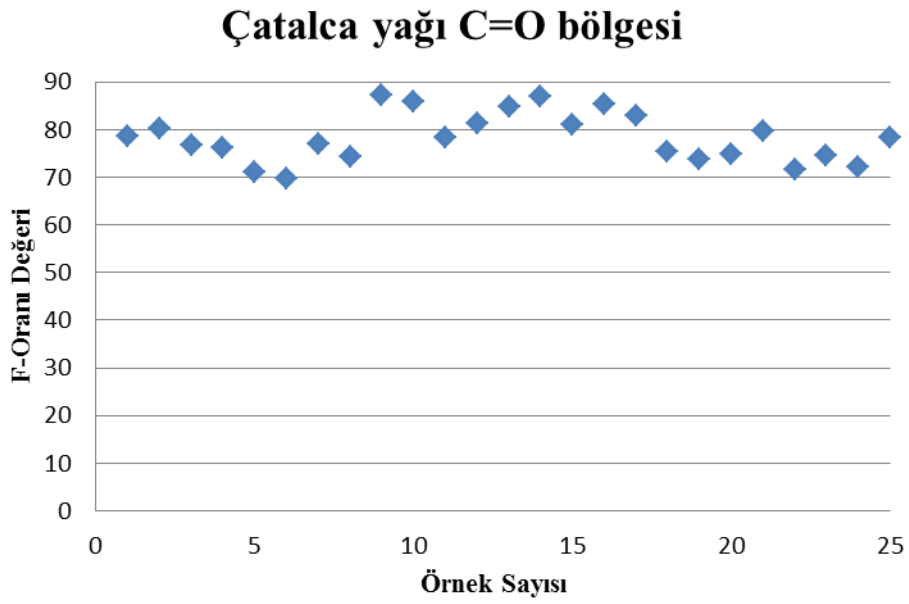
Modelin C=O bölgesinde test edilmesi



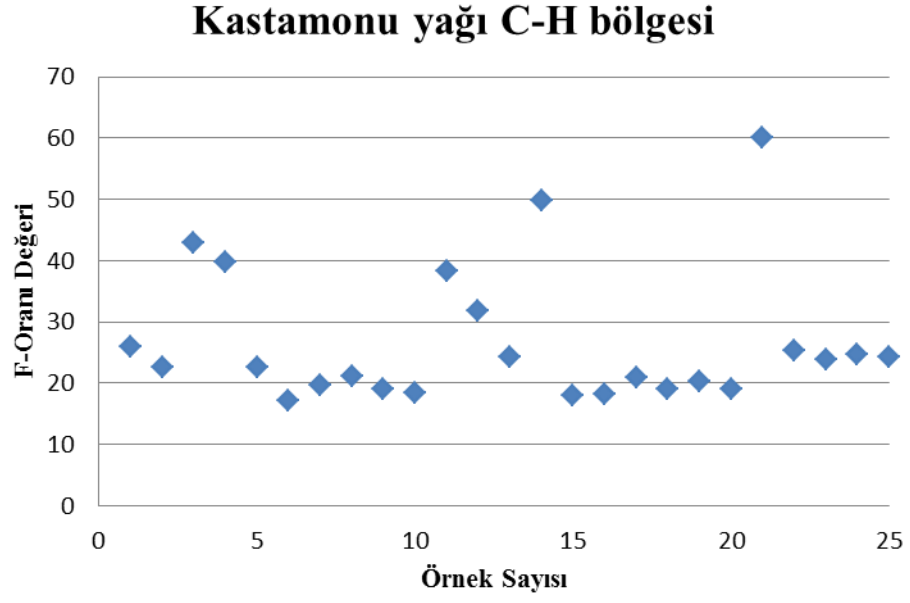
Şekil A.2 : C=O bölgesi için oluşturulan MST modelinin geçerliliğinin test edilmesine ait sonuçlar.



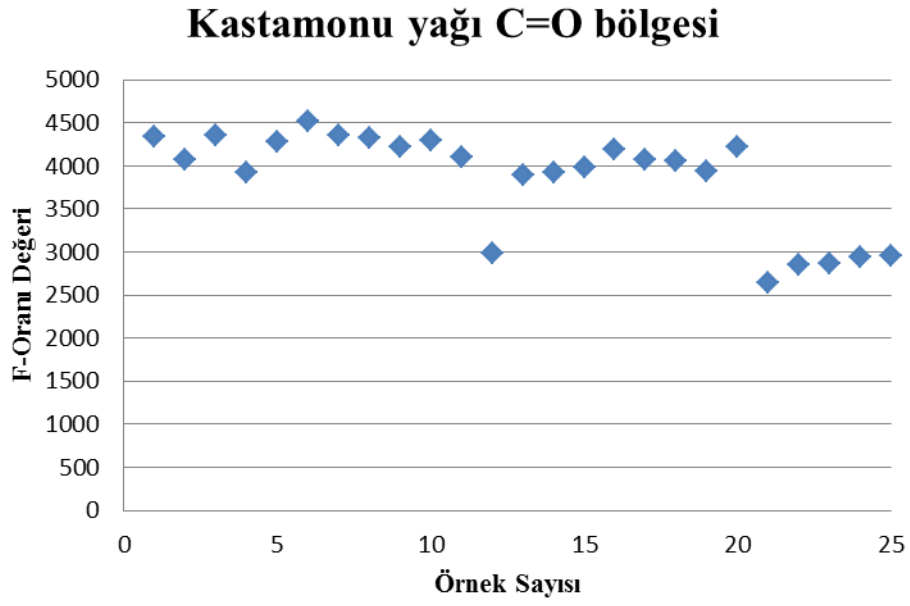
Şekil A.3 : Çatalca yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



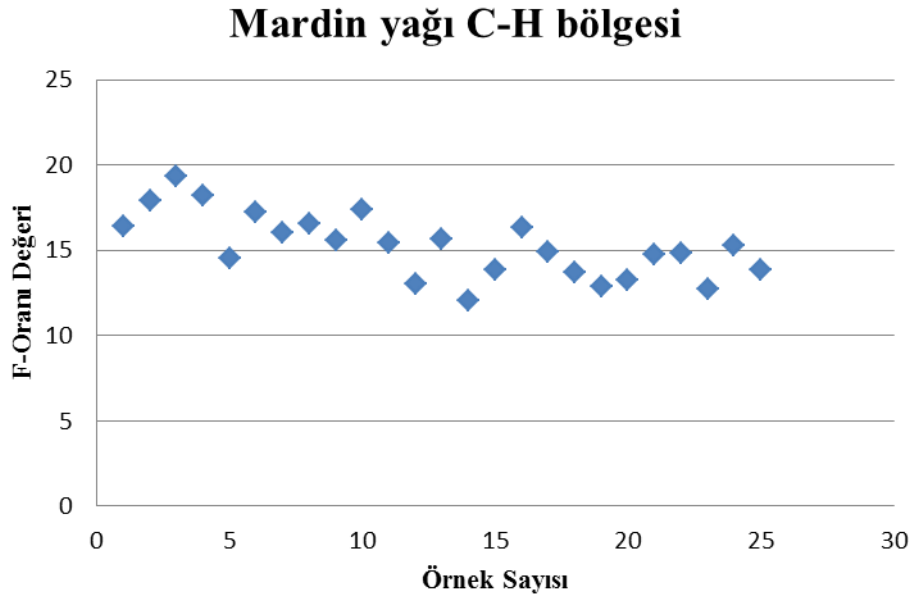
Şekil A.4 : Çatalca yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



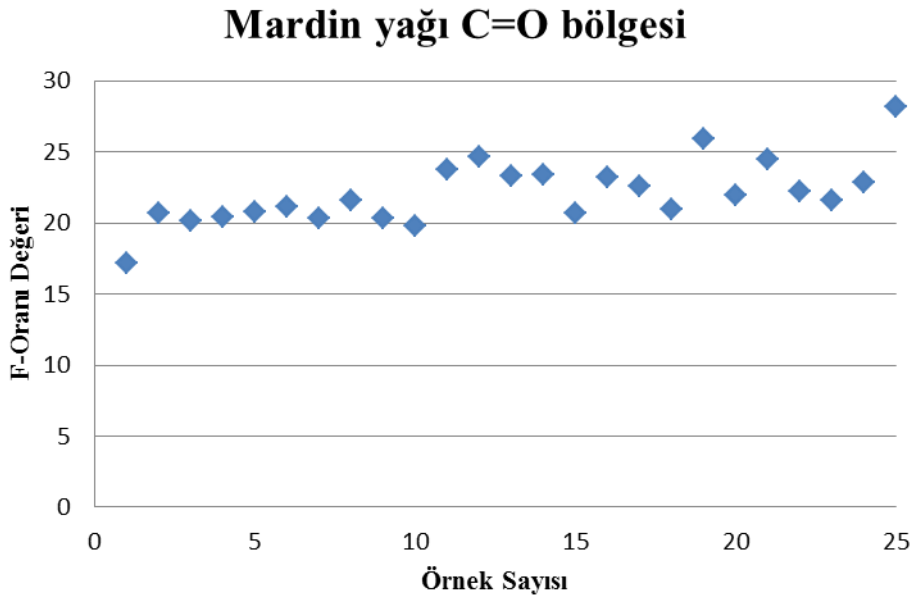
Şekil A.5 : Kastamonu yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



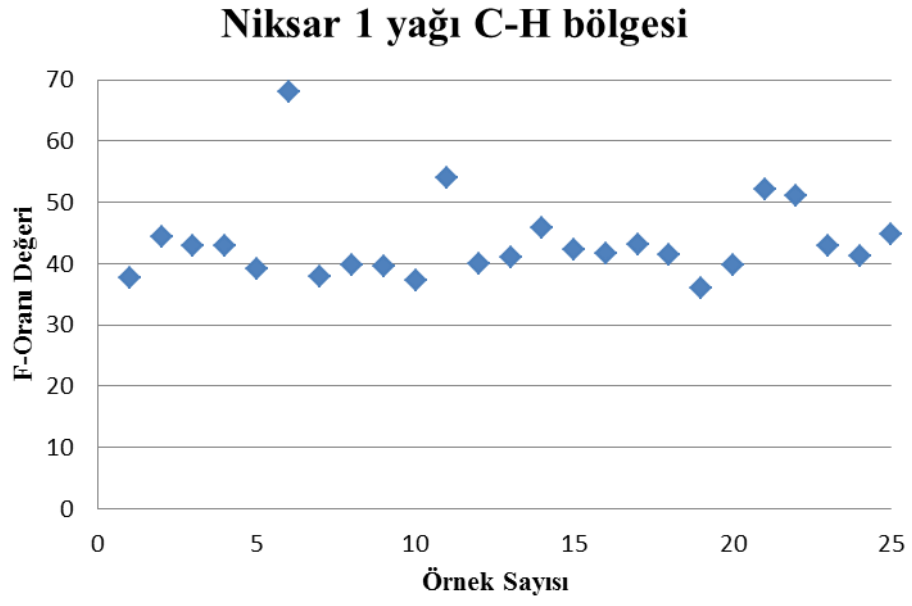
Şekil A.6 : Kastamonu yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



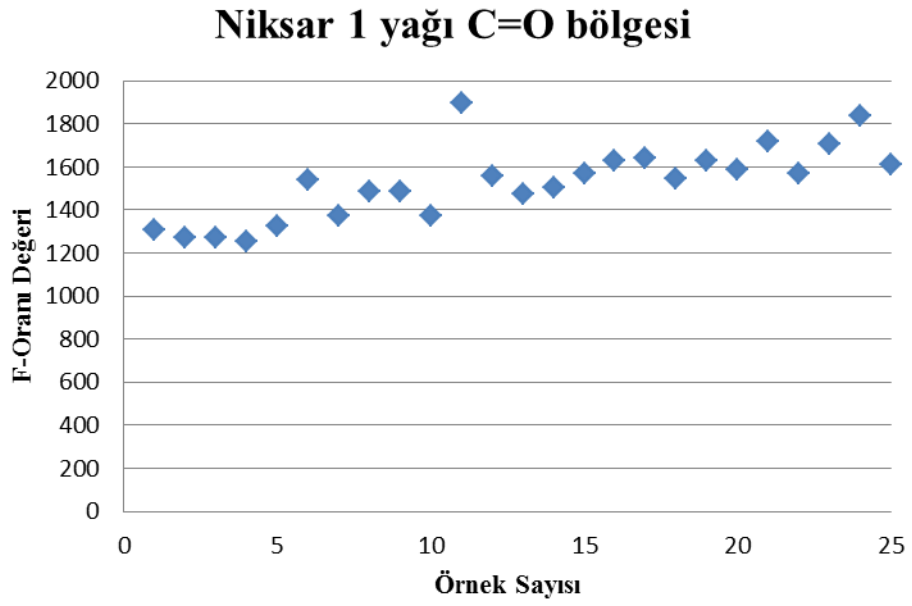
Şekil A.7 : Mardin yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



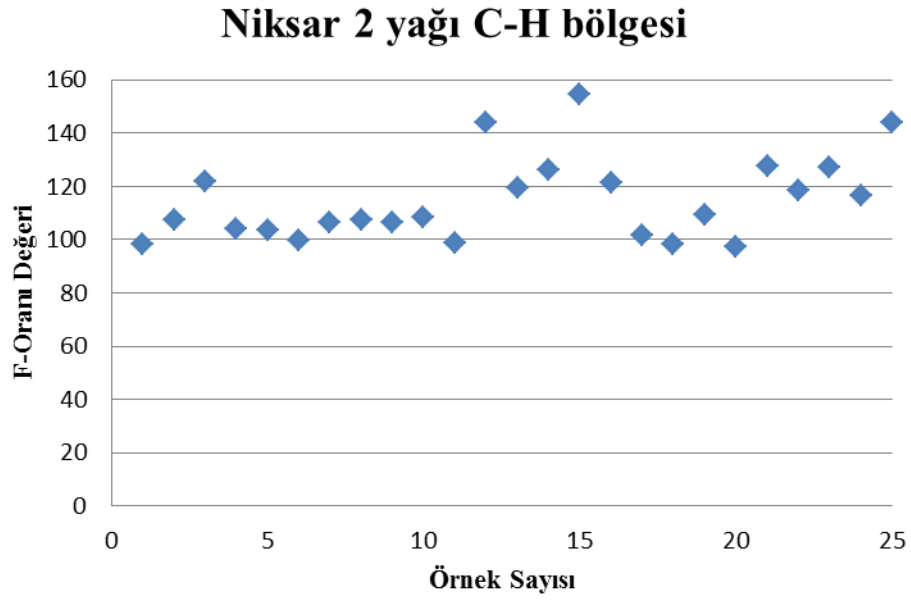
Şekil A.8 : Mardin yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



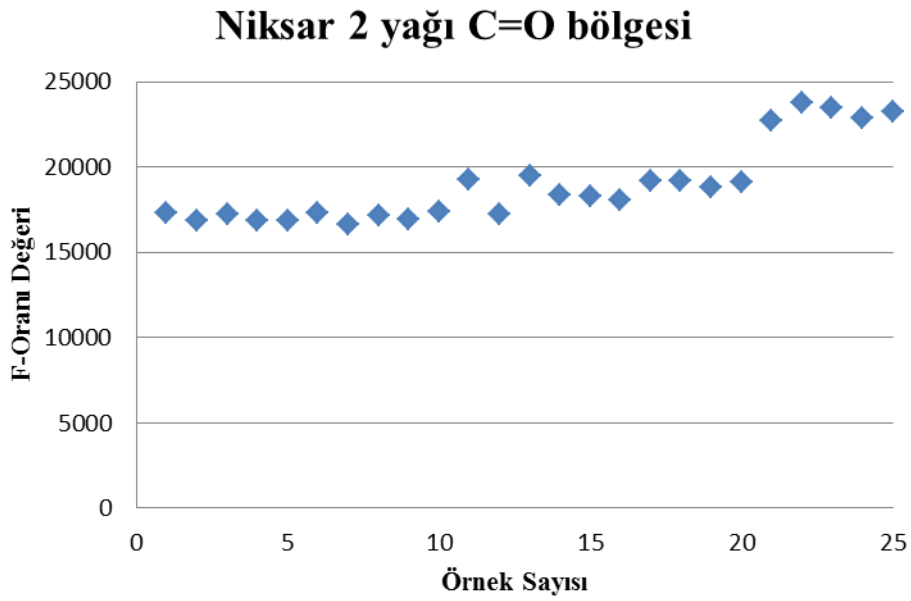
Şekil A.9 : Niksar 1 yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



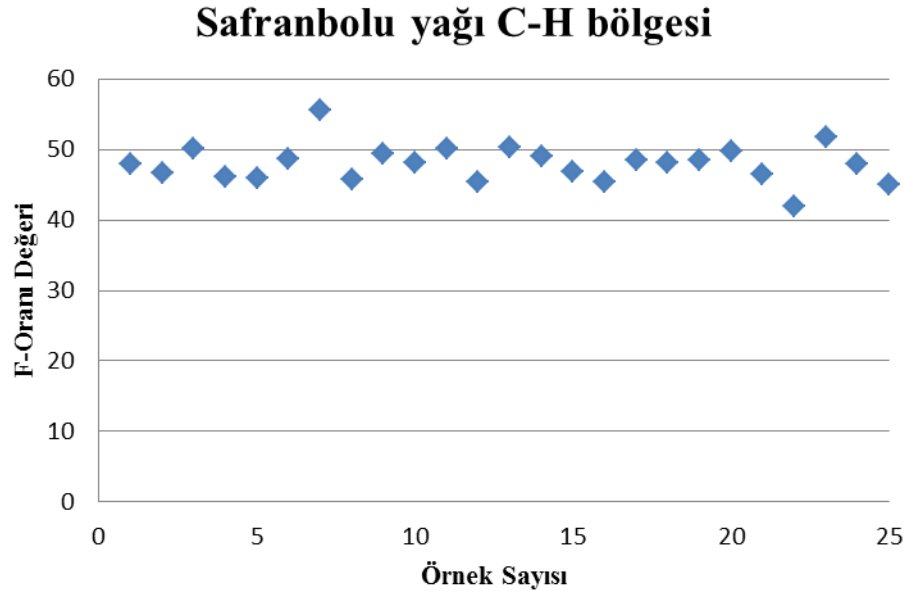
Şekil A.10 : Niksar 1 yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



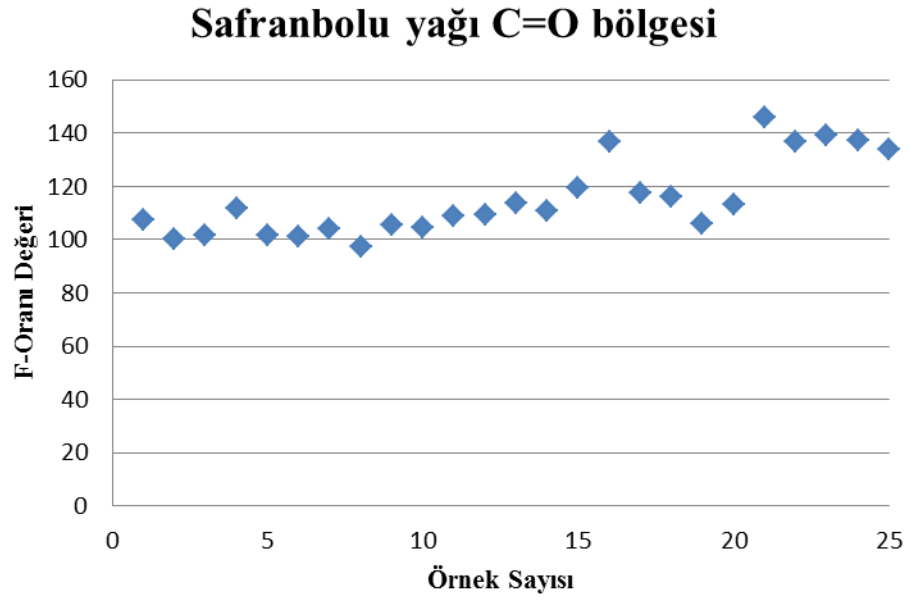
Şekil A.11 : Niksar 2 yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



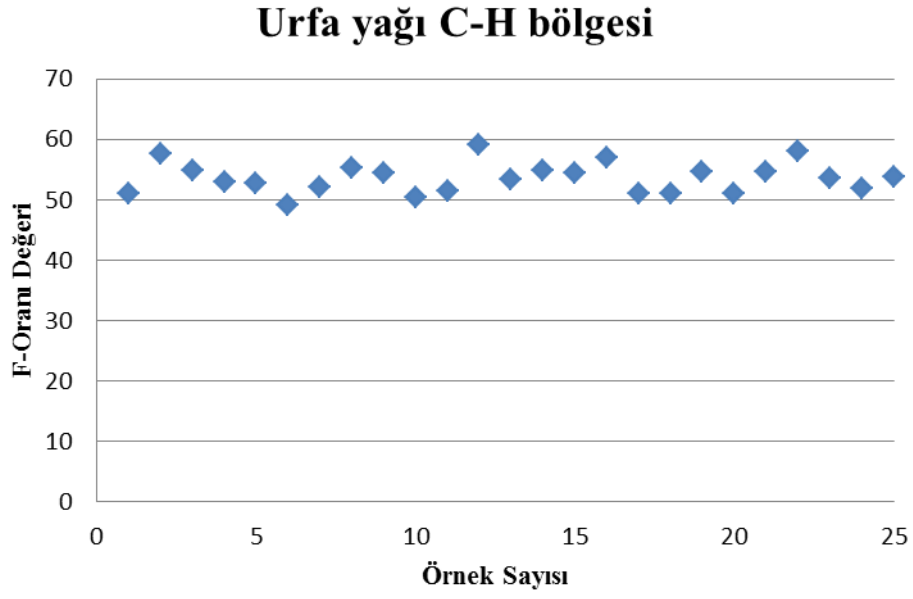
Şekil A.12 : Niksar 2 yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



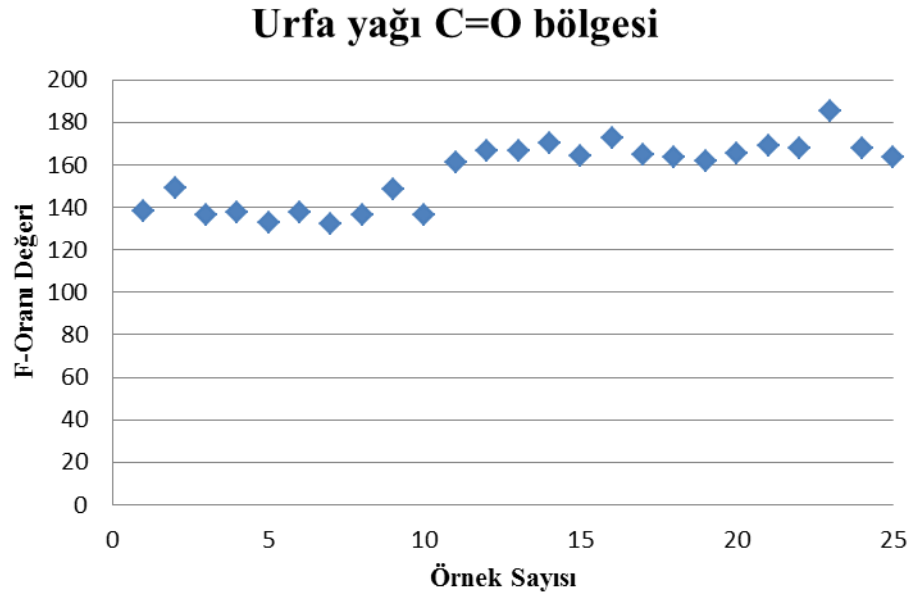
Şekil A.13 : Safranbolu yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



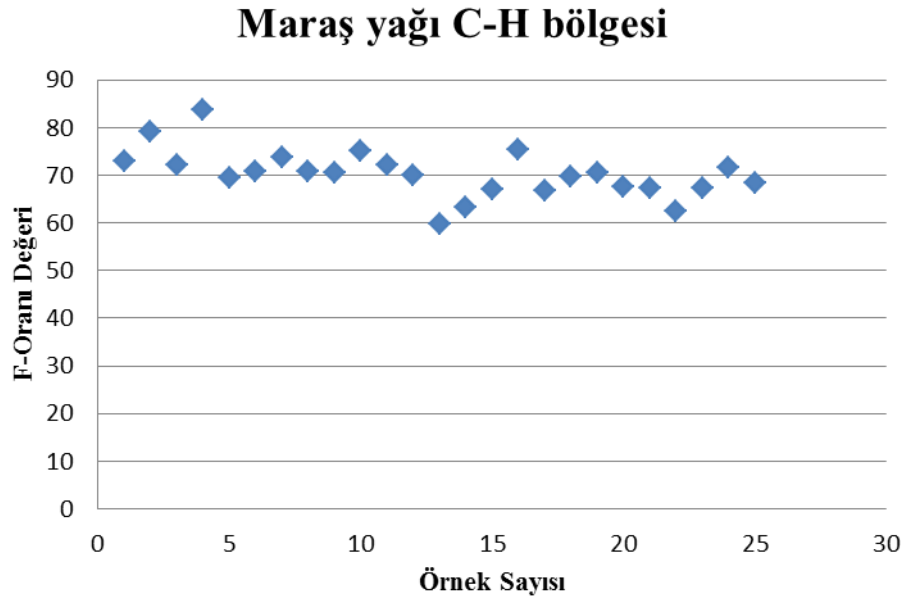
Şekil A.14 : Safranbolu yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



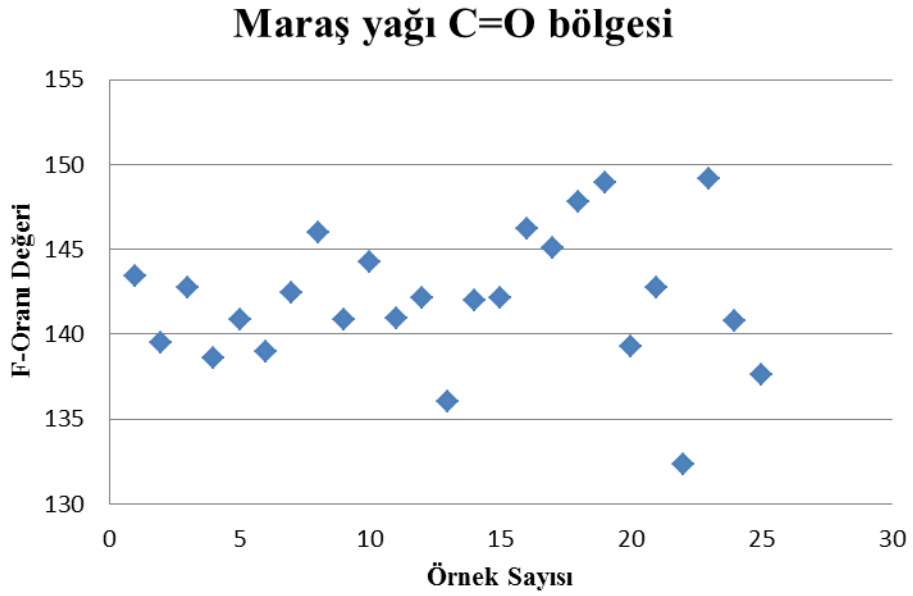
Şekil A.15 : Urfa yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



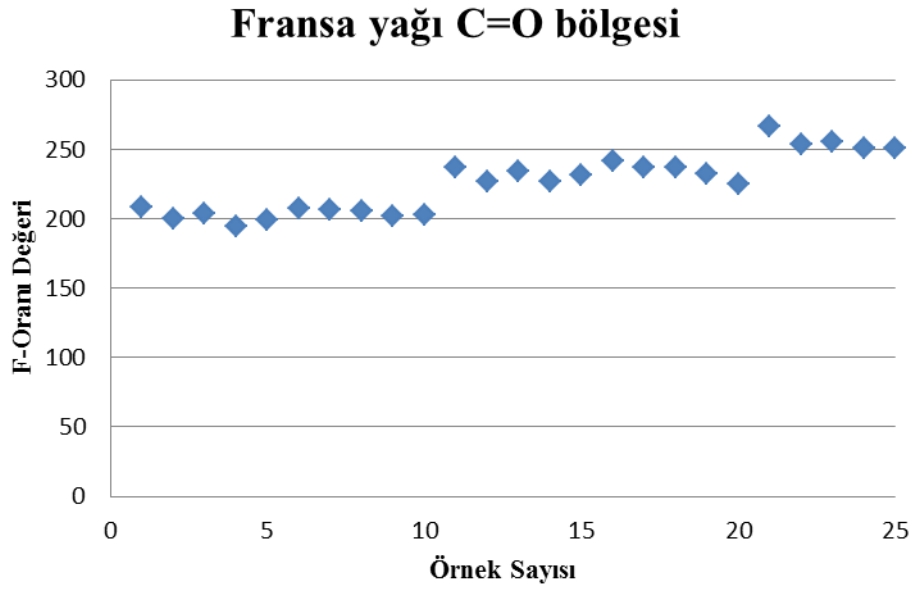
Şekil A.16 : Urfa yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



Şekil A.17 : Maraş yağının C-H bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



Şekil A.18 : Maraş yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.



Şekil A.19 : Fransa yağının C=O bölgesi için yapılan SIMCA analizinin sonucu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Ebru ÖZKAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Şarköy, 27.03.1986

Adres : Acıbadem Mah. Yaprak Sok. Gençler Apt. No:5 D:10
Üsküdar/İSTANBUL

Lisans Üniversitesi : İstanbul Teknik Üniversitesi-Kimya Mühendisliği

Yayın Listesi :

▪ Artun, G., Güvenilir, Y., Omay, D., **Özkan, E.**, Taşdelen-Yücedağ, Ç., Biodegradation of polyurethanes with protease, *European Polymer Congress 2009-Poster Session*, Graz, Austria, July 12-17.