

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FTIR) İLE
SÜTTE TÜR TAYİNİ YAPILMASI**

OLGUN ÇIRAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. MUHAMMED ZEKİ DURAK**

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOURIER TRANSFORM INFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) İLE
SÜTTE TÜR TAYİNİ YAPILMASI**

Olgun ÇIRAK tarafından hazırlanan tez çalışması 27.01.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. M. Zeki DURAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. M. Zeki DURAK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Muhammet ARICI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Halime PEHLİVANOĞLU
Sabahattin Zaim Üniversitesi

ÖNSÖZ

Tez konumumun belirlenmesi, araştırılması ve yazımı sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Muhammed Zeki DURAK'a,

Bilgi ve birikimlerinden istifade ettiğim değerli bölüm hocalarım Sayın Prof. Dr. Muhammet ARICI, Prof. Dr. Osman SAĞDIÇ, Doç. Dr. M. Tahsin YILMAZ ve Arş. Gör. Ö. Said TOKER'e,

Çalışmalarım esnasında kendisinden büyük destek gördüğüm Nur ÇEBİ'ye,

Çalışmam sırasında gerekli örneklerin temini konusunda destek veren Sayın Prof. Dr. M. İhsan SOYSAL'a ve bu konuda büyük bir özveri gösteren ve hiçbir zorluktan kaçınmayarak destek olan İstanbul Damızlık Manda Yetiştiricileri Birliği'nden Sayın Mehmet AKSEL'e,

Özellikle her zaman yanımda olan ve maddi-manevi desteklerini hiç esirgemeyen canım aileme,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak, 2017

Olgun ÇIRAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
LİTERATÜR TARAMASI	5
2.1 Türkiye’deki Hayvan Sayıları	5
2.1.1 Büyükbaş Hayvan Sayısı.....	5
2.1.2 Küçükbaş Hayvan Sayısı	6
2.1.3 Sağılan Hayvan Sayısı	6
2.2 Türkiye ve Dünyada Süt Üretimi	7
2.2.1 Türkiye’de Süt Üretimi.....	7
2.2.2 Dünyada Süt Üretimi	8
2.3 Gıdalarda Gerçeklik Kontrolü İçin Kullanılan Yöntemler	8
2.3.1 İzotopik Yöntemler	8
2.3.2 Kromatografik Yöntemler	9
2.3.3 Moleküler Yöntemler.....	10
2.3.4 İmmünolojik Yöntemler	11
2.3.5 Elektroforetik Yöntemler	11

2.3.6	Elektronik Yöntemler	12
2.3.7	Spektroskopik Yöntemler	13
2.3.7.1	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	15
2.3.7.1.1	FT-IR Hakkında Bilgi.....	15
2.3.7.1.2	Orta-IR Bölge	16
2.3.7.1.3	FT-IR ile Kullanılan İstatistik Yöntemler	17
2.3.7.1.4	FT-IR Spektroskopisinin Avantajları	17
2.3.7.1.5	FT-IR Spektroskopisinin Kullanım Alanları	19
2.4	Önceki Çalışmalar.....	19
BÖLÜM 3		
MATERYAL VE METOT.....		22
3.1	Materyal.....	22
3.1.1	Sütlerin Temin Edilmesi	22
3.1.2	FT-IR Cihazı	22
3.2	Metot	23
3.2.1	Örnek Hazırlama	23
3.2.2	İnfrared Spektroskopi Ölçümleri	24
BÖLÜM 4		
BULGULAR VE TARTIŞMA.....		26
4.1	Saf Süt Türlerinin Ayırt Edilmesi	26
4.2	Saf İnek Sütü ve Karışımli Sütlerin Ayırt Edilmesi	27
4.3	Saf Koyun Sütü ve Karışımli Sütlerin Ayırt Edilmesi	28
4.4	Saf Manda Sütü ve Karışımli Sütlerin Ayırt Edilmesi	29
4.5	Saf Süt Türleri ve İnek-Koyun Sütü Karışımının Ayırt Edilmesi	30
4.6	Saf Süt Türleri ve Manda-Koyun Sütü Karışımının Ayırt Edilmesi	31
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		33
KAYNAKLAR.....		37
ÖZGEÇMİŞ.....		48

SİMGE LİSTESİ

CO ₂	Karbondiyoksit
KBr	Potasyum Bromür
M	Molarite
NaCl	Sodyum klorür
R ²	Regrasyon katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

ATR	Azaltılmış Tam Yansıma Spektroskopisi
ELISA	Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
GLC	Gaz-sıvı kromatografisi
HCA	Hiyerarşik kümelenme analizi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	Kızılötesi
LC	Sıvı Kromatografisi
M-IR	Orta kızılötesi
MS	Kütle spektroskopisi
N-IR	Yakın kızılötesi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PAGE	Poliakrilamid Jel Elektroforez
PCA	Temel bileşen analizi
PCR	Polimeraz zincir reaksiyonu
PLS	Kısmi en küçük kareler yöntemi
USDA	Birleşik Devletler Tarım Bakanlığı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 FT-IR Cihazı.....	15
Şekil 2. 2 IR Spektroskopi absorpsiyon bantları	17
Şekil 3. 1 Kümelenme analizi için seçilen dalga sayısı aralığı	24
Şekil 3. 2 İnek sütü, Koyun Sütü, Manda Sütü'ne ait spektrum.....	25
Şekil 4. 1 Saf süt türlerinin ayırt edilmesi.....	27
Şekil 4. 2 Saf inek sütü ve karışımli sütlerin ayırt edilmesi	28
Şekil 4. 3 Saf koyun sütü ve karışımli sütlerin ayırt edilmesi	29
Şekil 4. 4 Saf manda sütü ve karışımli sütlerin ayırt edilmesi	30
Şekil 4. 5 Saf süt türleri ve inek-koyun sütü karışımının ayırt edilmesi	31
Şekil 4. 6 Saf süt türleri ve manda-koyun sütü karışımının ayırt edilmesi.....	32

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 2010-2015 yılları arasındaki büyükbaş hayvan sayıları.....	5
Çizelge 2. 2 2010-2015 yılları arasındaki küçükbaş hayvan sayıları.....	6
Çizelge 2. 3 2010-2015 yılları arasındaki sağılan hayvan sayısı	7
Çizelge 2. 4 2010-2015 yılları arasındaki süt üretimi	7
Çizelge 2. 5 2010-2015 yılları arasındaki dünya süt üretimi	8
Çizelge 3. 1 İnek sütü, koyun sütü ve manda sütü karışım oranları.....	23

FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) SPEKTROSKOPİSİ İLE SÜTTE TÜR TAYİNİ YAPILMASI

Olgun ÇIRAK

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. M. Zeki DURAK

İnsan hayatı boyunca beslenmesinde önemli yeri olan süt ve süt ürünlerinin orijinalliğinin belirlenmesi sağlık, kültürel ve finansal açıdan önem arz etmektedir. Gıda sanayindeki mevcut yöntemlerinin yavaş ve zahmetli olması nedeniyle rutin uygulamalarda kullanımı pratik olmamaktadır. FT-IR spektroskopisinin hızlı biyokimyasal parmak izi tekniği sayesinde kısa sürede sonuç elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada marketlerden satın alınan farklı markalı sütler ve değişik bölgelerdeki çiftçilerden elde edilen inek sütü, koyun sütü ve manda sütünün ayırt edilmesi ve bu süt türlerinin birbirleri ile karıştırılarak hazırlanan ikili karışımlarının Fourier Transform Infrared Spektroskopisi yardımı ile ayırt edilebilmesine yönelik metod geliştirilmesi amaçlanmıştır. FT-IR spektroskopisi ile yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçların OPUS v7.2 programı ile değerlendirilmesinde kızılötesi bölgenin değişik aralıkları denenmiş ancak en iyi sonucun 1.700 ile 600 cm^{-1} aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu tez çalışması ile FT-IR spektroskopisi ile sütte tür tayininin kümelenme analizi ile başarılı bir şekilde yapılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: FT-IR, Kızılötesi, Süt, Kümelenme, Tür tayini

ABSTRACT

DETERMINATION OF MILK SPECIES USING FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) SPECTROSCOPY

Olgun ÇIRAK

Department of Food Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. M. Zeki DURAK

Determination of the origin of milk and dairy products which have an important place in human life, is important for a healthy, cultural and financial point of view. Existing methods in the food industry are impractical to use in routine applications due to the slow and troublesome. Rapid biochemical fingerprinting of the FTIR spectroscopy results in short time results.

In this study, it was aimed to develop a method with the help of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to distinguish between cow milk, sheep milk and buffalo milk purchased different branded milks from markets and obtained from farmers in different regions and binary mixtures prepared by mixing these milk species with each other. When the results obtained by FT-IR spectroscopy were evaluated by OPUS v7.2 program, different ranges of the infrared region were tried but it was determined that the best result is between 1.700 and 600 cm^{-1} . This thesis study has been shown that the FT-IR spectroscopy can be used successfully in the cluster analysis of milk species.

Keywords: FT-IR, Infrared, Milk, Cluster, Detect species

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) proteinler, karbonhidratlar, yağ asitleri, nükleik asitler ve polisakkaridler gibi birçok kimyasal bileşiklerin belirlenmesi ve yapılarının aydınlatılması için kullanılan yöntemlerden biridir [1]. Bu yöntem gıda bozulmalarının belirlenmesi, patojenlerin tespiti ve stres koşullarındaki bakterilerde meydana gelen yapısal değişikliklerin tespiti gibi karışım analizlerinde ve gıda kalite kontrolünde tercih edilmektedir. Renk maddelerinin yapılarının açığa çıkarılması ve tanımlanması maksadıyla da kullanılmıştır [2]. Tan vd. [3] yaptıkları çalışmada FT-IR teknikleri ile melanin pigmentinin yapısındaki ana fonksiyonel gruplar hakkında bilgi sahibi olunabileceğini belirtmişlerdir. $1.630\text{-}1.640\text{ cm}^{-1}$ aralığında antosiyaninlerin pik meydana getirdiği gösteren çalışma da mevcuttur [4]. FT-IR spektroskopisi ile kinonların kızılötesi titreşim bantları ölçülerek kinon türlerin yapıları açıklanabilmektedir [5].

Genetik mühendisliği araştırmalarında IR ışınlarının ortamın elektriksel yükünü değiştirerek DNA aktarımlarının gerçekleşmesinde önemli bir katkı sağladığı saptanmıştır. FT-IR tekniği ile pratik bir yöntem olarak DNA'da meydana gelen şekilsel değişikliklerin belirlenmesi sağlanmıştır [6]. Yine bu teknik ile yürütülen başka bir çalışmada soya fasulyesi proteinleri ekstraksiyon yöntemine göre $400\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında değişiklik göstermiştir [7]. Saguer vd. [8] yaptıkları çalışmada pH ve sıcaklığa karşı serum albümin ve globülin fraksiyonlarının duyarlılığını FT-IR ile tespit etmişlerdir. Basit ve hızlı bir yöntem olan FT-IR spektroskopisi hidrojen peroksit tayininde kullanılmıştır. KBr pencerede $418,48\text{ cm}^{-1}$ ve NaCl pencerede $669,18\text{ cm}^{-1}$ 'de

pik görülmüştür. Askorbik asit, riboflavin ve sitrat tamponundan oluşan 0,1 M konsantrasyonundaki çözeltide 10^{-4} M hidrojen peroksit miktarı belirlenmiştir. Bu yöntem ile sulu çözelti içerisindeki hidrojen peroksit miktarının belirlendiği gösterilmiştir [9].

1.2 Tezin Amacı

Süt hayatımızın her döneminde vücudumuz için gerekli besin öğelerini kendisinde bulunduran en önemli gıdalardan biridir. C vitamini ve demir dışında tüm besin öğelerini içerme konusunda en iyi kaynak olan süt özellikle çocukluk, gebelik-emzirme ve yaşlılık evrelerinde kemik sağlığı için önemli olmakla birlikte büyüme-gelişmede, bağışıklık sisteminin kuvvetlenmesinde, kan basıncının düzenlenmesinde ve bazı kanserlere karşı korucu etkilere sahiptir [10].

Gıda sanayinde bir gıdayı şekil, bileşim ve nitelikleri itibariyle kendisinde bulunmayan özelliklere sahipmiş gibi göstermeye veya başka bir maddeye benzetmeye çalışmaya taklit denir. Tağşiş ise bir gıdaya esas özelliğini veren maddelerin ve besin öğelerinin tamamının veya bir kısmının mevzuata aykırı olarak alınması, miktarının değiştirilmesi, aynı değere sahip olmayan başka bir maddenin, o madde yerine aynı maddeymiş gibi ilave edilmesidir [11].

Hileli gıdaları kullanan tüketiciler maddi ve manevi olarak zarara uğramış olurlar.

Şöyle ki;

- Daha ucuza üretilen bir malı değerinin çok üzerinde satın almış olur.
- Satın aldığı gıdayı başka bir ürün zannettiği için aldatılmış olur.
- Bazı tüketicilerin sağlıklarına zararlı (alerji gibi) olan bir ürünü farkına varmadan tükettiği için zarara uğratılmış olur.
- Değişik kültürdeki insanlar bazı hayvansal ürünleri kullanma konusunda etik olarak zarara uğratılmış olurlar.
- Kurallara uyan iyi üreticiler, kötü üreticiler ile rekabet etmekte güçlük çekeceğinden zarara uğratılmış olurlar.

Son 20 yılda yürütölen bilimsel çalışmalar sayesinde taklit ve tağşış yapılmış ürünlerin tespitinin hem kalitatif hem de kantitatif açıdan belirlenebilmesi hususunda büyük ölçüde ilerleme sağlanmıştır [11].

Gıda söz konusu olunca taklit ve tağşış yalnızca tüketiciyi aldatmakla kalmayıp aynı zamanda sağlık açısından da sorunlar oluşturmaktadır. Örnek olarak, inek sütüne karşı potansiyel intolerans ve alerjik reaksiyon gösteren tüketicilerin inek sütü karıştırılmış hileli ürünleri tüketmesi verilebilir. Tüketicilerin bu durumdan korunmaya ihtiyaçları vardır. Bu hususta Avrupa Birliği 2001 yılında günlük süt ve ürünlerinin orijinalliğini korumaya yönelik olarak bileşenlerinin etiketlerde doğru bir şekilde belirtilmesi ile ilgili düzenleme yapmıştır [12].

Türkiye’de TÜİK verilerine göre 2015 yılında yaklaşık olarak 18,6 milyon ton süt üretilmiştir [13]. Süt ve süt ürünlerinin geniş bir şekilde tüketilmesi vicdansız üreticilerin bu ürünleri hedef almasına neden olmaktadır.

Türkiye’de üretilen sütün %18-20’si modern şletmelerde şlenmektedir. %42’si ise tüketiciye sokak sütü/açık süt şeklinde çiğ süt olarak ulaşmaktadır. %40’ı ise hijyenik koşullara ne kadar uyduğu bilinmeyen mandıralarda şlenmektedir [14, 15].

Bu büyüklükteki bir pazarda kötü niyetli üreticiler ve satıcılar ekonomik kazanç elde etmek için çeşitli hileler yaparak tüketiciyi maddi ve manevi olarak zarara uğratmaktadır. Bunların önüne geçebilmek için caydırıcılık sağlayacak gerekli yasal düzenlemeler yapılmalı ve denetimler sıkılaştırılmalıdır.

Fourier Transfromı Infrared (FT-IR) spektroskopisinin hızlı ve hassas sonuç vermesi, kolayca analiz yapabilmesi, tecrübeye gereksinim duymaması, örneğe zarar vermemesi, küçük miktar örnek ile bile sonuç verebilmesi, boyama-işaretleme gibi ek madde veya kimyasal kullanımına gerek duymaması, maliyet ve zaman tasarrufu açısından diğer yöntemlere göre büyük üstünlük sağlamaktadır. Bu gibi avantajları FT-IR spektroskopisine olan ilgiyi artırmaktadır.

Bu alışmada FT-IR spektroskopisinin biyokimyasal parmak izi özelliği ve diğer avantajları göz önünde bulundurularak inek sütü, koyun sütü ve manda sütünde tür tayininin yapılmasında hızlı ve hassas sonuç alınabilmesine yönelik metot geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Gıda dolandırıcılığı dünya genelinde bir risk olarak kabul görmektedir. Düşük maliyetli içerik veya katkı maddeleri sadece ekonomik kayıp olarak değil sağlık açısından da tehlikeler oluşturmaktadır. En yaygın olarak bilinen süt ürünleri dolandırıcılığı; sıvı veya toz halindeki süt [16], UHT süt [57], tereyağ [18], peynir altı suyu proteinleri [19] ve kesik süt suyu proteinleridir [20]. Son yıllarda yapılan araştırmalar kötü niyetli üreticilerin süte illegal katkı maddeleri eklediğini göstermiştir [21].

Haksız rekabeti önlemek ve hileli ürünlere karşı tüketiciyi korumak amacıyla et, süt ve balık gibi gıda ürünlerine gerçeklik testi yapılması hem etiket bilgileri ve değeri için önemlidir. Süt endüstrisinde gerçeklik testi sütte bulunan proteinleri esas almaktadır [22]. Son dönemlerde FT-IR ile kemometrik metotlar birleştirilerek hilelerin belirlenmesinde hızlı bir yöntem ortaya çıkmıştır [23].

FT-IR spektroskopi tekniğinin hızlı ve güvenilir sonuç vermesi, gıda sanayinde kullanımının önemini artıracak ve bu konu üzerine yapılan çalışmalara ışık tutacaktır. Aynı zamanda süt ve süt ürünleri başta olmak üzere gıda ürünlerine yapılan hilelerin tespitinde kullanılması süt üreticilerinin ve satıcılarının daha dikkatli olmasına ve kötü niyetli davranışlarda bulunmamasına katkı sağlayarak tüketicilerin korunması sağlanacaktır.

Bu çalışmada FT-IR spektroskopisi tekniği ile inek, koyun ve manda sütünde tür tayinin daha önce yapılmamış olması, gıda tağşişinin tespit edilmesi ve sütte tür tayinin hızlı ve kolay bir şekilde yapılmasına yönelik yöntem geliştirilmesi düşünülmüştür.

İnek sütü, koyun sütü ve manda sütünün ve ikili karışımlarının FT-IR spektroskopisi ile analiz edilerek birbirinden ayrıştırılabilmesine yönelik hızlı ve hassas sonuç elde edilebilen bir metot geliştirilmesinin mümkün olup olmadığı bu çalışmada araştırılacaktır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Türkiye’deki Hayvan Sayıları

2.1.1 Büyükbaş Hayvan Sayısı

Ülkemizdeki 2010-2015 yılları arasındaki büyükbaş hayvan sayısı incelendiğinde 2010 yılındaki hayvan sayısının 2015 yılında yaklaşık %24 artışla 14,1 milyon olarak gerçekleştiği görülmektedir. Çizelge 2.1’de bu yıllara ait sığır ve manda sayısı mevcuttur. 2010 yılından bu yana manda sayısında sürekli bir artış gözlenirken sığır sayısında son 2 yılda düşüşler gözlemlenmektedir.

Çizelge 2. 1 2010-2015 yılları arasındaki büyükbaş hayvan sayıları [13]

Büyükbaş Hayvan Sayıları			
Yıl	Sığır	Manda	Büyükbaş Toplam
2010	11.369.800	84.726	11.454.526
2011	12.386.337	97.632	12.483.969
2012	13.914.912	107.435	14.022.347
2013	14.415.257	117.591	14.532.848
2014	14.122.847	121.826	14.244.673
2015	13.994.071	133.766	14.127.837

2.1.2 Küçükbaş Hayvan Sayısı

2010-2015 yılları arasına ait küçükbaş hayvan sayısı Çizelge 2.2’de incelendiğinde koyun ve keçi sayılarının her yıl artışı görülmektedir. 2015 yılsonu itibariyle yaklaşık koyun sayısı 31.508.000, keçi sayısı ise 10.416.000 olarak gerçekleşerek toplam küçükbaş hayvan sayısı 41.924.000 olmuştur.

Çizelge 2. 2 2010-2015 yılları arasındaki küçükbaş hayvan sayıları [13]

Küçükbaş Hayvan Sayıları			
Yıl	Koyun	Keçi	Küçükbaş Toplam
2010	23.089.691	6.293.233	29.382.924
2011	25.031.565	7.277.953	32.309.518
2012	27.425.233	8.357.286	35.782.519
2013	29.284.247	9.225.548	38.509.795
2014	31.115.190	10.347.159	41.462.349
2015	31.507.934	10.416.166	41.924.100

2.1.3 Sağılan Hayvan Sayısı

Çizelge 2.3’de 2010-2015 yıllarına ait sağılan hayvan sayısı gösterilmiştir. Çizelge 2.3 incelendiğinde her yıl sağılan hayvan sayısının artışı ve 2010 yılına göre 2015 yılında sağılan hayvan sayısı yaklaşık %45 artarak 25,5 milyon olarak gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 2. 3 2010-2015 yılları arasındaki sağılan hayvan sayısı [13]

Sağılan Hayvan Sayısı					
Yıl	Sığır	Koyun	Keçi	Manda	Toplam
2010	4.361.840	10.583.608	2.582.539	35.362	17.563.350
2011	4.761.142	11.561.144	3.033.111	40.218	19.395.614
2012	5.431.400	13.068.428	3.502.272	46.959	22.049.059
2013	5.607.272	14.287.237	3.943.318	51.940	23.889.767
2014	5.609.240	14.524.264	4.400.168	54.891	24.588.563
2015	5.535.773	15.362.927	4.578.494	62.999	25.540.194

2.2 Türkiye ve Dünyada Süt Üretimi

2.2.1 Türkiye’de Süt Üretimi

Ülkemizdeki 2010-2015 yılları arasındaki süt üretimi Çizelge 2.4’de gösterilmiştir. Toplam süt üretimi 2015 yılında 18.655.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin %90,8’ini inek sütü, %6,3’ünü koyun sütü, %2,6’sını keçi sütü ve %0,3’ünü ise manda sütü oluşturmaktadır [13].

Çizelge 2. 4 2010-2015 yılları arasındaki süt üretimi [13]

Süt Üretimi (Ton)					
Yıl	İnek	Koyun	Keçi	Manda	Toplam
2010	12.418.544	816.832	272.811	35.487	13.543.674
2011	13.802.428	892.822	320.588	40.372	15.056.211
2012	15.977.838	1.007.007	369.429	46.989	17.401.262
2013	16.655.009	1.101.013	415.743	51.947	18.223.712
2014	16.998.850	1.113.937	463.270	54.803	18.630.859
2015	16.933.520	1.177.228	481.174	62.761	18.654.682

2.2.2 Dünyada Süt Üretimi

USDA verilerine göre [24] son 5 yıla ait dünyadaki toplam süt üretimi Çizelge 2.5’de gösterilmiştir. 2010 yılında 513 milyon ton olan süt üretimi %13 artış ile 2015 yılında yaklaşık 581,5 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 2. 5 2010-2015 yılları arasındaki dünya süt üretimi [13]

Dünya Süt Üretimi (Bin Ton)						
Yıl	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Miktar	513.073	528.424	543.578	551.073	571.656	581.482

2.3 Gıdalarda Gerçeklik Kontrolü İçin Kullanılan Yöntemler

Gıdaların gerçekliği (orijinallliği, güvenilirliği) çok geniş bir konu olduğundan yalnız bir yöntem veya sadece bir parametre ile kontrol etmek çoğu zaman yetersiz kalmaktadır. Bu konuda yaşanan problemlerden biri de geleneksel yöntemlerin zaman alıcı olması, ilave kimyasal ve uzman elemana ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle, kemometrik analizlerin çok değişkenli istatistiksel yöntemlerle birlikte kullanıldığı yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin gıdalarda orijin, taklit ve tağşiş belirleme gibi orijinallik kontrolünde başarılı bir şekilde kullanıldığını gösteren birçok çalışma mevcuttur [25].

2.3.1 İzotopik Yöntemler

Proton ve elektron sayıları aynı fakat nötron sayıları farklı olan atomlara izotop atom denir. Doğada birçok elementin birden fazla izotopu bulunmaktadır. Mesela hidrojenin ^1H ve ^2H olmak üzere iki, karbonun ^{13}C ve ^{12}C olmak üzere iki ve oksijenin ise ^{18}O , ^{17}O ve ^{16}O olmak üzere üç izotopu vardır [26]. Bunlardan doğada en çok bulunanlar ^1H , ^{12}C ve ^{16}O ’dır. Bitkilerde ve gıdalarda karbon izotop dağılımını belirleyen en önemli özellik bitkinin bulunduğu fotosentez grubudur. Örneğin C3 bitkileri CO_2 ’i 3 karbonlu bir bileşiğe bağlarlar, C4 ve CAM bitki türleri ise CO_2 ’i 4 atomlu yapıya bağlarlar. Bundan faydalanılarak bitkideki $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranının normal karbonun $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranına bölünmesiyle oluşan $\delta^{13}\text{C}$ değeri; C3 bitkilerde ‰-22 ile -33, C4 bitkilerde ‰-10 ile -20, CAM bitkilerde ise ‰-11,0 ile -13,5 aralığında sonuçlar vermektedir ve bu sonuçların farklı oluşu sayesinde farklı fotosentez grubundaki gıdalarda birbiri ile karıştırılmış olup olmadığı

saptanabilmektedir. C3 grubuna şeker pancarı, elma ve üzüm, C4 grubuna şeker kamışı ve mısır, CAM grubuna ananas ve kaktüs örnek olarak verilebilir [27, 28]. Karbon gibi oksijen ve hidrojenin de kararlı izotop oranı gıdalarda gerçeklik analizi maksadıyla kullanılmaktadır [29, 30, 31]. Kararlı izotop testinde nükleer magnetik rezonans ve kütle spektrometre (NMR-MS) yöntemleri tercih edilmektedir. Bu metotlar özetle gıdalarda su ilavesinin ispat edilmesi, botanik ve coğrafi orijinin tespiti [31] ve takip edilebilirliği sağlamak [29] açısından önem arz etmektedir.

2.3.2 Kromatografik Yöntemler

Gıdalarda taşışın tespit edilmesinde en çok tercih edilen yollardan birisi de kromatografik metotlardır. Gaz kromatografi (GC), likit kromatografi (LC), gaz-likit kromatografi (GLC) ve yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) taşış belirlemede en çok başvurulan yöntemlerdir [32]. Sıvı ve gaz kromatografi yöntemlerinin gıdalarda mevcut olan hemen hemen bütün bileşenleri belirleme ve ayırt edebilme kapasitesi vardır. Yüksek performanslı likit kromatografisi (HPLC) ile karbonhidrat, amino asit, protein ve fenolik madde gibi birçok gıda bileşeni belirlenebilmektedir. Gaz kromatografisi (GC) ile gıdaların uçucu bileşenleri de saptanabilmektedir [33]. Ayırt edebilme kapasiteleri yüksek olduğundan natürel zeytinyağlarının çeşit ve bölgesel orijini ve orijinallik kontrolü analizlerinde kromatografik metotlar özellikle tercih edilmektedir [34].

Meyve sularındaki organik asit çeşitliliğinin ve dağılımlarının farklı oluşu yapılan taşışın belirlenmesinde oldukça önem kazanmaktadır. Bir meyve suyuna ait baskın asidin, kendisinde bulunmayan başka bir meyve suyunda varlığı taşışın ispatı olarak belirtilmektedir. HPLC meyve sularında organik asitlerin tespiti amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Organik asit dışında şeker molekülleri de meyve sularında taşışın ispatında kullanılan bir yöntem olduğunu ve bu amaçla HPLC ve GC yöntemlerinden istifade edilebileceği bildirilmiştir [35]. Diğer taraftan, meyve sularının şeker alkol dağılımı ve bilhassa sorbitol miktarı meyve türüne göre değişiklik göstermesi nedeniyle bundan yararlanılarak farklı bir meyve suyu katkısının tespit edilebilmesi bakımından faydalı görülmektedir [36, 37]. Yapılan bir çalışmada β -laktoglobülin esas alınmış ve HPLC tekniğiyle %2 oranındaki inek sütü karıştırılmış koyun sütü içindeki inek sütü varlığı tespit

edilmiş, bu tespit sınırı peynirde minimum %5 olarak gerçekleşmiştir [38]. HPLC tekniği ile yürütülen bir başka araştırmada, para- κ -kazein ayırt edilmesi esas alınmış ve tek örnek incelemeleri için oldukça hızlı ve koyun sütü içindeki inek sütünün %3 oranına kadar tespit edilebilmesi mümkün olabilmektedir [39]. Moatsou vd. [40], koyun sütüne keçi sütü ilave edilerek hazırlanan peynirde, para- κ -kazein analizi esas alınarak katılma miktarı enaz %5 oranında tespit edilebilmiştir. Keçi sütündeki kazein miktarının koyun sütüne göre az olması sayesinde tespit edilebilme imkânının yüksek olduğunu belirtmişlerdir. HPLC tekniğinin çok teferruatlı bir ön hazırlık aşaması gerektirdiği, ayırma fazı bileşiminin ayarlanmasının hassasiyet gerektirmesi ve çalışmayı yapan kişinin tecrübesinin sonuç üzerinde oldukça etkili olması bu yöntemin dezavantajlarını oluşturmakta, tespit eşiğinin bir hayli düşük olması da avantajlı tarafını oluşturmaktadır.

2.3.3 Moleküler Yöntemler

Moleküler yöntemlere olan ilginin artması gıdaların analizinde nükleik asit esaslı tekniklerden faydalanılmasına olanak tanımıştır. Bu teknikler gıda analizlerinde bazı geleneksel metotların yerini almaktadır. Bu yöntemlerden biri de çokça farklı kullanım alanına sahip olan polimeraz zincir reaksiyonudur. PCR basitçe ifade etmek gerekirse DNA'nın istenen bölgesinin kopyalanması ve çoğaltılması olayıdır. DNA stabil bir yapıya sahip olması ve hemen hemen tüm canlılarda genetik bilgiyi içermesi nedeniyle uygun bir göstergedir [41, 42]. Kary Mullis bu metodu 1983 yılında keşfettikten 10 yıl sonra Nobel ile ödüllendirilmiştir. DNA bazlı teknikler genellikle et ve ürünlerindeki hilelerin belirlenmesinde ve ete ısı işlem uygulanıp uygulanmadığının tespit edilmesinde kullanılmaktadır [43]. Bunların yanı sıra moleküler teknikler ile zeytinyağında orijinin ve diğer yağların katkısının [44], şaraplarda orijinin [45], keçi ve koyun peynirinde inek sütü tağışının [46] tespit edilmesini amaçlayan araştırmalar da mevcuttur.

Haza vd. [47], monoklonal antibadi kullanarak keçi α S2-kazeinini, keçi sütünün diğer süt türlerine karıştırıldığında tespit edebilme imkânını araştırmışlar ve çok az miktarlarda bile doğru sonuç elde edebilmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan antibadilerin hassasiyeti olumlu sonuç elde etmede çok önemli rol oynamıştır. İnek, koyun ve keçi sütlerinin birbirinden ayrımında PCR metodu başarılı bir şekilde sonuç vermiştir. Araştırmacılar

PCR yöntemini farklı türlere ait sütlerin birbirinden ayırt edilmesi konusunda hızlı ve alternatif bir metot olarak tavsiye etmektedirler [48].

2.3.4 İmmünolojik Yöntemler

Gıdaların orijinallik kontrolünde immünolojik tekniklerin kullanımı özellikle ELİSA tekniğinin kullanılmasına dayanmaktadır. Son zamanlarda gıda biliminde kullanılan bu metot, aslında tıp alanında hastalıkların teşhisinde kullanılmaktadır. Birçok bakteri toksini, mikotoksin ve antibiyotik analizinde tercih edilmekte olan bu yöntem gıdalarda tür tayini ve hile belirleme maksadıyla da kullanıldığı görülmektedir [49].

Metot spesifik antijen-antikor bağlanmasının, antikorlara alkalifosfataz enziminin bağlanması ve bu enzim substratının ise renkli ürünlere çevrilmesi yardımıyla belirlenmesi temeline dayanan immünokimyasal bir tekniktir. Herhangi bir etin ait olduğu hayvan türünün tespit edilmesinde ELİSA yöntemi ilk kez 1982 yılında çalışılmış ve bu yöntemle sığır, at, koyun ve domuz etlerinin belirlendiği gösterilmiştir [50]. Çiğ kıymada domuz eti belirlenmesinde [51], hamburgerlerde farklı et türlerinin kullanılması ve soya kullanılması sonucu yapılan tağşişin [52, 53], koyun ve keçi sütlerine inek sütü ile yapılan tağşişinin [54] belirlenmesinde kullanıldığını gösteren çalışmalar vardır.

2.3.5 Elektroforetik Yöntemler

Elektroforezin çalışma prensibi proteinleri ekstrakte işlemine tabi tuttuktan sonra özel bir ortamda elektriksel alan sayesinde fraksiyonlarına ayrılmasına dayanmaktadır. Bu yöntemler gıda analizlerinde en çok etlerde tür tespit etmek maksadıyla uygulanmaktadır. Burada en çok kullanılan yöntemler poliakrilamid jel elektroforezi (PAGE), sodyum dodesil sülfat poliakrilamid jel elektroforezi, (SDS-PAGE) ve poliakrilamid jel izoelektrik odaklama olarak sayılabilmektedir (PAGIF) [55]. SDS-PAGE analizinin, etlerde farklı hayvan türlerinin belirlenmesinde veya et karışımlarındaki türlerin hangi hayvana ait olduğunun belirlenmesi ve hangi oranda bulunduğunun tespit edilmesi amacıyla kullanıldığında doğru sonuçların alınabileceği ifade edilmiştir [56]. Teleme ve olgunlaşmış beyaz peynirin hangi hayvan sütünden üretildiği beta-laktoglobülin testi yapılarak belirlenebilmiştir [57]. Elektroforez tekniği proteinlerin elektriksel alanda hareketini inceleyen bir yöntemdir [58]. Mayer vd. [39] yaptığı çalışmada koyun-inek,

keçi-inek ve koyun-keçi-inek sütü karışımlarında oranların tespit edilmesi maksadıyla izoelektrik odaklanma tekniğinden yararlanılmışlardır. İzoelektrik odaklanma tekniğinin esası ise sütteki β -kazeinin plazmin enzimi ile muamele edilmesi sonucu oluşan γ -kazeinlerin izoelektrik noktalarının farklılığından yararlanılarak ayırt edilmesinin sağlanmasıdır. Yine bu metotla farklı türdeki sütlerde para- κ -kazein tespitiyle de keçi sütündeki %2,5 inek sütü varlığı tespit edilebilmiştir. Bu teknik hem sütte, hem de olgunlaşma safhası esnasında peynirde doğru sonuç alınabilmekte ve tek seferde çok sayıda örneğin incelenmesi olanak sağlamaktadır. Tunçtürk ve Temelli yürüttükleri çalışmada [59], üre-PAGE tekniğiyle beyaz peynirde α S-kazeinleri araştırmışlar ve olgunlaşmanın 90. gününde bile koyun sütüne karıştırılan %10 oranındaki inek sütünü tespit edebilmişlerdir. Bu analiz yönteminin olgun peynirlerdeki hassasiyeti biraz düşük olmasına rağmen basit ve kullanışlı olduğu ifade edilmektedir. Veloso vd. [60] üre-PAGE tekniğinden faydalanarak, koyun-inek sütü karışımından üretilen ve 30 gün olgunlaşmaya bırakılan Terrincho peynirinde inek sütü miktarını %10 oranına kadar saptayabilmişlerdir. Bir diğer çalışmada ise, süte ilave edilen soya sütünün SDS-PAGE tekniğiyle %5 seviyelerinde tespitinin mümkün olduğu gösterilmiştir [39].

2.3.6 Elektronik Yöntemler

Biyolojik materyallerden saçılan uçucu bileşenleri esas alarak çalışan elektronik burun sistemleri gıda sektörü, çevre kontrolü, insan sağlığı gibi birçok yerde kullanılan yöntemlerdendir. Bu metot beyindeki koku algılama sistemine benzer şekilde çalışmaktadır. Elektronik burun sistemlerini farklı özelliklerin tespit edilmesini sağlayan sensörler, sinyal toplama ünitesi ve örnek tanımlama yazılımı oluşturmaktadır. Gıda alanında kullanılan elektronik burun sisteminin esas çalışmalarda kullanılacak örneklerin sınıflandırılması ve her bir örneğin ikiye bölünerek bir bölümünde gerekli laboratuvar çalışmalarının yürütülmesi, diğer bölümde ise laboratuvara gönderilen örneğe elektronik burun testlerinin yapılması ile yapay sinir ağları modeli (ANN)'nin geliştirilmesi ve analiz edilmesi aşamalarından meydana gelmektedir. Yapay sinir ağları iletilen bilgileri işlemekte ve daha önce kendisine yüklenen bilgilerle karşılaştırma yapmakta ve yaklaşık olarak yüklenen bilgiyle iletilen bilginin birbirini ne kadar tuttuğunu hesap etmektedir. Bu demek oluyor ki yapay sinir ağı sistemi sağlıklı ve çok örnekle

yüklenirse, analiz sırasında kendisine gelen bilgileri o nispette sağlıklı ve hassas şekilde tanımlanmasını sağlayacaktır [58, 61]. Elektronik burun analizi keçi sütünde gerçeklik kontrolünde hızlı, ucuz ve basit bir yöntem olarak tavsiye edilmiştir [62]. Koyun eti kıymasında domuz eti olup olmadığının araştırılması için metal oksit sensör yardımıyla bir ölçüm yöntemi yapılmış [63] ve susam yağındaki mısır yağı taşımasının tespitinde de bu teknik kullanılmıştır [64]. Bunlara ilaveten, elektronik burunun elektronik dil ile birleştirildiği bir metotla domates suyunun pH değeri ve briks derecesinin hesaplanabileceği gösterilmiştir [65].

2.3.7 Spektroskopik Yöntemler

Infrared spektroskopisi gerçeklik kontrolünde kullanılan hızlı bir metottur. Bu yöntemin çalışma esası elektromanyetik ışımanın absorpsiyonudur. Gıdaları oluşturan karbonhidrat, yağ, protein ve su gibi moleküller ile IR absorpsiyon bantları arasında ilişkiler kurulabilmektedir. Gıdalarda bulunan kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi titreşimsel hareketleri sayesinde kızılötesi ışın absorbe edilmektedir. Bu titreşimsel hareketler ve absorpsiyon sebebi ile spektral pikler meydana gelmektedir. Gıdalarda gerçeklik kontrolünü üzerine yapılan çalışmalar daha çok yakın ve orta IR spektroskopik yöntemler üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Gıdalarda yapılan gerçeklik kontrolünde N-IR spektroskopisi fazlaca tercih edildiği görülmektedir. Gıda sanayinde süreç kontrolünde ve ürün kalitesi analizinde kullanılmasının yanı sıra kemometrik yöntemlerle birleştirilerek gıdaların tanımlanması ve taşımasının kanıtlanması ile birlikte çeşit ve orijin tespiti amacıyla kullanıldığına rastlanmaktadır [33, 66, 67]. Yakın-IR spektroskopi tekniği ile yağlarda refraktif indeks, viskozite, serbest asitlik ve peroksit değeri gibi fiziko-kimyasal özelliklerin tespit edilmesi ve bileşenlerin incelenerek çeşit, orijin ve taşış belirlenmesine [68], buğdayda tür tayininin [69] yapılmasına yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Ayrıca Ding ve Xu [70] dana hamburger köftesinde koyun eti, domuz eti, yağsız süt tozu, buğday unu taşışının tespitinde N-IR teknolojisinden yararlanılabileceğini göstermiştir. Bala glukoz ve fruktoz, elma sularına mısır şurubu ve glukoz fruktoz sukrozdan oluşan şeker şurubu katılmak suretiyle yapılan taşışların tespitinde hızlı bir yöntem olarak kullanılabilir olduğu göstermiştir [71]. Elma suyu üretiminde kullanılan elma çeşidinin ve üretim esnasında uygulanan ısıl işlemin yakın-IR

spektroskopi tekniği ile ayırt edilebildiğini belirtilmiştir [72, 73]. Orta-kızılötesi spektroskopisi 2.500 ile 25.000 nm dalga boyu aralığında uygulanmaktadır. Bir organik maddenin ışık dizisinde parmak izi bölgesi olarak tanımlanan 1.200 ile 700 cm^{-1} bölgesidir. Bu nedenle gıda maddesinin bileşiminde ufak bir değişiklik parmak izi bölgesindeki absorbsiyon piklerinin önemli oranda değişmesine neden olmaktadır. Benzer şekilde bu bölgede iki ışık dizisinin çakışması, bu dizilerin aynı maddeye ait olduğuına işaret edebilmektedir [74]. Orta-IR spektroskopinin tavuk, hindi ve domuz etinin sınıflandırılmasında ve taze örnek ile daha önce dondurulmuş örneklerin belirlenmesinde kullanılabileceği saptanmıştır. Sığır eti kıymasına karıştırılan çeşitli sakatatların sığır eti kıymasından ayırt edilebilmesine yönelik yapılan çalışmada orta kızılötesi spektroskopi yöntemi uygulanmış ve 180 kıymadan 174 tanesinde katkısız ve tağışışlı örnek sınıflandırılması doğru bir şekilde analiz edilebilmiştir [75]. M-IR ayrıca siyah frenk üzümü suyunda çözünür kuru maddenin ve asitliğin hızlı ve kolay tahmin edilmesinde uygulanan bir metottur [76]. Fourier dönüşümlü IR spektroskopi, matematiksel Fourier dönüşümü ile ışığın infrared yoğunluğuına karşı dalga sayısının ölçümünü esas alan analitik bir metottur [74]. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi yöntemi ile ilek püresindeki tağışışın [77], sızma zeytinyağındaki coğrafi orijinin [78] ve siyah üzüm suyunda orijinalliğin [79] belirlenmesi ile ilgili araştırmalar yürütölmüştür. Rakının metanol ile tağışışının %0,5 oranına kadar tespit edilebildiği bir yöntem oluşturulmuştur [80].

Raman spektroskopi, Hintli fizikçi C.V. Raman tarafından 1928 yılında bulunmuştur. Raman bu buluşla Nobel ödölüne layık görölmüştür. Yöntemin prensibi örneğe gönderilen güçlü bir lazer ışınının yoğunluğunun ölçölmesine dayanmaktadır. "Raman Saçılımı" olarak bilinen saçılmanın ana sebebi moleküllerin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Bu teknik; organik, inorganik ve biyolojik maddelerin kalitatif ve kantitatif incelenmesinde tercih edilmektedir. Gıda alanında özellikle yağların gerçeklik kontrolü amacıyla tercih edilmektedir. Kemometrik yöntemlerle birleştirilen Raman spektroskopi yöntemi sayesinde tereyağının margarin ile tağışışı [18], zeytinyağının gerçekliği [81] ve sığır etine at eti katılıp katılmadığı [82] hızlıca tespit edilebilmesine olanak sağlamaktadır. Aynı teknikle bal flora ve coğrafi orijine göre ayrımı yapılabildiği gibi balın yüksek fruktozlu mısır şurubu ve maltoz şurubu ile tağışışı de tespit

edilebilmektedir [83]. Bunların yanı sıra, yemeklik sıvı yağların tasnifinde ve hilelerin ispatlanmasında Raman spektroskopisi yerine infrared spektroskopinin kullanılması daha iyi bir tercih olduğu ifade edilmiştir [84].

2.3.7.1 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

2.3.7.1.1 FT-IR Hakkında Bilgi



Şekil 2. 1 FT-IR cihazı

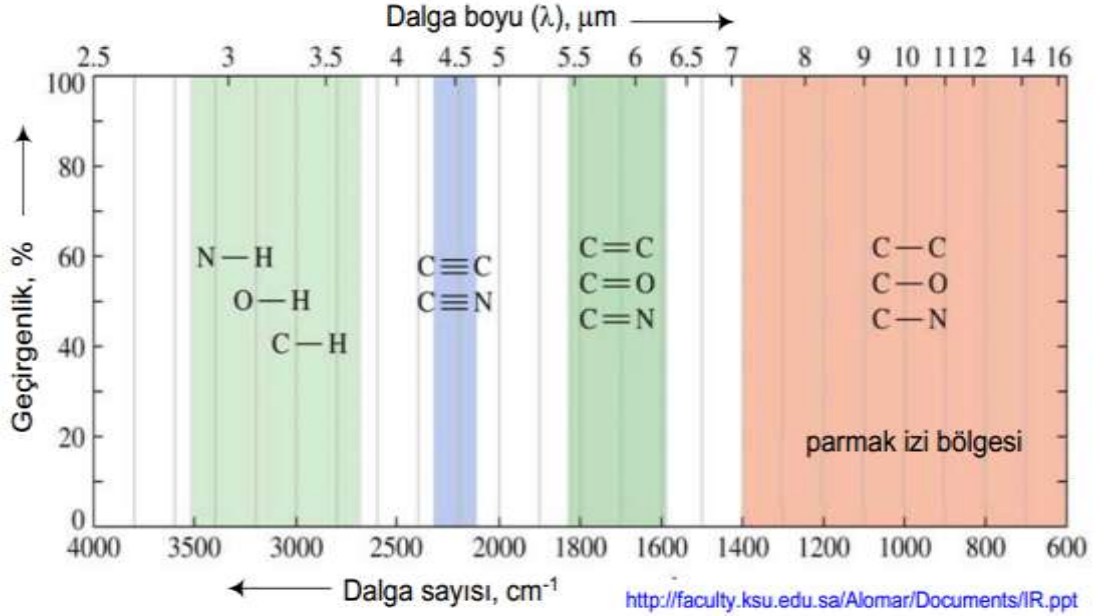
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi cihazı (Şekil 2.1) matematiksel Fourier dönüşümü ile ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen analitik bir ekipmandır. Elektromanyetik ışık dizisinin kızılötesi bölgesi 14.000 cm^{-1} ile 40 cm^{-1} arasındadır ve yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere 3'e ayrılır. Yakın dalga boylu kızılötesi N-IR; 14.000 cm^{-1} ile 4.000 cm^{-1} , orta dalga boylu kızılötesi M-IR; 400 cm^{-1} ile 4.000 cm^{-1} ve uzak dalga boylu kızılötesi F-IR; 40 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasındadır [85].

IR spektroskopisi biyolojik problemlerin çözümü konusunda kullanılan güçlü bir yöntemdir. FT-IR'ın bulunması bu yöntem üzerinde yapılan çalışmaların sayısını daha da artırmıştır. IR spektroskopisinin en önemli avantajlarından biri de uygun hazırlık yapılarak katı, sıvı, gaz, toz ve fiber maddelerin çalışılması imkânı sunmasıdır. Proteinler, peptidler, lipidler, biyomembranlar, karbonhidratlar, farmasotikler, gıda maddeleri, bitki ve hayvan dokuları IR spektroskopisi ile incelenerek başarılı sonuçlar elde edilebilmiştir

[86]. IR spektroskopisi ile protein ve polipeptit yapılarını anlamaya yönelik çalışmalar 1950'lerde yapıldığı görülmektedir. Yaklaşık 20 yıl sonra ise protein yapısını daha iyi kavramak için hidrojen dotaryum değişimini izlemeye bu tekniği kullanmışlardır. IR spektroskopisi daha sonraki yıllarda nükleik asit, lipid ve karbonhidratlar gibi biyolojik moleküllerin araştırılmasında tercih edilmiştir. Bir örneğin kızılötesi spektrumu; örneğin içinden geçen yoğun kızılötesi ışınıyla bulunmaktadır. Spektrumdaki spesifik pikler, yoğunluk ve bant genişlikleri; biyolojik moleküllerdeki fonksiyonel grupların tespiti ve farklı yapıların belirlenmesinde yararlanılmaktadır [87]. Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi süt bileşenlerinin miktarını belirlemede diğer tekniklere göre çok geniş bir uygulama alanı olduğu belirtilmiştir [88].

2.3.7.1.2 Orta-IR Bölge

Orta-IR spektroskopisi organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Organik bileşikler önemli biyokimyasal parmak izlerini oluşturmaktadırlar. Her kimyasal maddenin spektrumu kendine özgü özellikler taşıdığından onu yapısal olarak tanımlamada parmak izi görevi görmektedir [89]. Bir organik maddenin orta kızılötesi bölgede 3.600 cm^{-1} ile 1.200 cm^{-1} aralığına fonksiyonel gruplar bölgesi, diğer bölge parmak izi bölgesi olarak tarif edilen 1.200 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} aralığıdır. Bu orta-IR bölge, genellikle moleküldeki küçük yapısal ve bileşim farklılıklarını araştırmakta kullanılmaktadır. Kimyasal molekülün yapısında ve bileşiminde ortaya çıkan küçük değişiklikler, bu bölgedeki absorpsiyon piklerinin önemli ölçüde yer değiştirmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle, bu bölgede iki ışık dizisinin çakışması, aynı maddeye ait olduğunun göstergesidir [85]. Bunun yanı sıra madde miktarlarıyla orantılı olarak IR ışık dizisindeki bantların yoğunluğu değişmekte ve bu özellikten yararlanılarak kantitatif analiz yapmak mümkün olabilmektedir. Bakteri hücresinde yer alan hücre duvarı bileşenleri, proteinler ve nükleik asitler gibi kimyasallar orta-IR bölgede tespit edilebilmektedir [90].



Şekil 2. 2 IR Spektroskopi absorpsiyon bantları [128]

2.3.7.1.3 FT-IR ile Kullanılan İstatistik Yöntemler

Hiyerarşik kümelenme analizi (HCA) [91, 92] temel bileşen analizi (PCA) FT-IR sonuçlarını değerlendirme kullanılan yöntemlerdir. Kümelenme analizi; aynı grup içerisindeki nesneleri birbirine benzer veya ilişkili olmalarına, diğer gruptakilerin ise birbirinden farklı olması veya ilişkilerinin bulunmamasına göre kümelere ayırır. Bu analizde aynı gruptaki örneklerin birbirine benzeme oranı ya da farklı gruptaki örneklerin birbirinden farklı olma oranları kümelenmenin ne kadar iyi olduğunun ya da kümelerin birbirlerinden ne kadar kesinlikle ayrıldıklarının göstergesidir [93].

2.3.7.1.4 FT-IR Spektroskopisinin Avantajları

Şimdiye kadar günlük sütlerin orijinalliği konusunda hem akademik alanda hem de endüstride birçok metot araştırıldı. İmmunolojik, elektroforetik ve kromatografik teknikler ve DNA bazlı spesifik PCR gibi yaklaşımlar oldu.

Bu metotlardan biri de ELISA tekniği ancak diğerlerine göre daha az örnek hazırlama prosedürü olmasına rağmen, pahalı bir metot ve pahalı antikorlara gereksinim duyması ve antikorların tekrar kullanılamaması ve ayrıca raf ömürlerinin kısa olmasına ilaveten

yönteme güvenin spesifik protein üzerinde etkili olması en büyük sorun olmaktadır. Çünkü proteolisis ve ısı denatasyonu, antitodi spesifik bölgelerinde kayıplara yol açabilmektedir [94].

Süt endüstrisinde Poliakrilamid jel elektroforez (PAGE) ve izoelektrik fokus (İEF) gibi immünolojik olmayan metotlar da kazein ve peynir altı proteinlerinin sütte varlığını araştırmak için uygulanmaktadır ancak yavaş ve uğraştırıcı bir metottur [94].

Hem HPLC hem de GC sıklıkla MS ile birlikte karakteristik yağ asidi ve protein tespitine dayalı metotlar kullanılmıştır [95]. Bu tekniklerin dezavantajı çokça zaman almasıdır ve iş yükünün fazla oluşudur [96].

PCR tekniğı son yıllarda farklı türlerden genomik DNA tespiti ile süt içindeki somatik hücrelerin varlığını tespit amacıyla kullanılmaktadır. Bu DNA bazlı teknik süt hilelerini hızlı ve nispeten yüksek hassasiyetle tespit için kullanılmasına rağmen gıda endüstrisinde pratik bir kullanım alanı bulamamıştır [97].

Süt hilelerinin tespiti için birçok faydalı analitik yaklaşımlar olmakla birlikte yukarıda bahsedilen tekniklerin temel sorunu zahmetli ve yavaş olmasıdır ve bu da süt sanayinde rutin işlemler için kullanımını mümkün kılmamaktadır. Bunların aksine Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi çok hızlı biyokimyasal parmak izi tekniğı ile potansiyel birçok problemi çözmektedir. Küçük miktarda örnek ile 1 dk. altında süt analizi imkânı sunmaktadır [98].

FT-IR ile diğer teknikler karşılaştırıldığında kullanımının basit oluşu, yüksek hassasiyetli sonuçlar elde edilebilmesi ve düşük operasyonel maliyetli olması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. FT-IR ve kısmi enaz kareler yöntemi gibi çok değişkenli istatistiksel metotlar birleştirildiğinde sütteki hile miktarının belirlenmesinde ideal bir çözüm olabilmektedir.

FT-IR ve PLS birlikte farklı tip zeytinyağlarının sınıflandırılması [99] ve balda sınıflandırma [100], ve palm yağı karıştırılmış natürel sızma yağ tespitinde [101] ve fındık yağı [99] gibi çalışmalar yapılmış ve çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunlara ilaveten kırmızı etteki bozulmanın tespitinde [102] ve tavuk etindeki bozulmanın tespitinde [103] ayrıca inek sütündeki bozulmanın tespitinde [98] başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

FT-IR fenotip, tür, alt-tür, patojenite, direnç gibi mikrobiyal hücrelerin analizinin yanı sıra aynı zamanda büyük moleküllerin de doğallık, miktar ve moleküler bağların konformasyonu gibi yapısal olarak tanımlanmasında kullanılmaktadır [104]. Hızlı bir şekilde sonuç eldesi ve örneğe zarar vermemesi geleneksel FT-IR kullanımını artırmıştır [105]. FT-IR spektroskopisi katı, sıvı ve gaz örneklerin analizinde kullanılmaktadır. FT-IR analizi yapılması düşünülen katı örnekler için 3 farklı hazırlama yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden birincisinde örnek KBr ile karıştırılmak suretiyle ince bir disk şekline getirilir. İkinci yöntemde ise örnek KBr kullanılmadan ince bir film şekline getirilir. Üçüncü yöntem bir çözücü içerisinde çözülerek analiz edilmesidir [106].

Gıdalar esas olarak IR spektruma katkıda bulunan karbonhidratlar, yağlar, proteinler ve sudan meydana gelirler. Spesifik absorpsiyon bantları ile gıda bileşenleri arasında bağ kurulabilmektedir [107]. NH, OH, CH, C = O, C = C ve C = N bantları farklı gruplardan kaynaklanan kilit bantları olarak isimlendirilir [108]. COH grupları karbonhidratları; amid grubu proteinleri; karbonil ester ve CH yağları ve HOH bağlanması su absorpsiyonu hakkında bilgi verir. Su, infrared spektrumunda spektrumdan çıkarılabilmekte veya oranlanabilmektedir [109]. Süt sanayinde süt bileşenlerinin geleneksel metotlarla analizi, uğraştırıcı ve pahalı olduğundan yeni analitik teknikler ortaya konmuştur [110].

2.3.7.1.5 FT-IR Spektroskopisinin Kullanım Alanları

Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi, gıda sanayinde kalitatif ve kantitatif bir kontrol yöntemi olarak önemli bir yere sahiptir ve çeşitli gıdalarda kimlik doğrulama ve taşıma sorunlarını çözmek için günümüze kadar başarılı bir şekilde kullanılmıştır [111]. Hücreleri meydana getiren biyolojik moleküller hakkında bilgi veren bir yöntemdir [112]. Proteinleri oluşturan aminoasitleri, kofaktör, redoks reaksiyonu, reaksiyona katılan enzimlerin oluşumu ve bağların yapısal değişikliklerini analiz için kullanılan bir yöntemdir [113].

2.4 Önceki Çalışmalar

N-IR spektroskopisi ile yapılan araştırmada şeftalideki suda çözünabilir kuru madde miktarı, şeker miktarı, sorbitol ve klorofil a miktarı gibi içsel kalite özelliklerini zararsız, yüksek oranda doğru ve hızlı olarak belirlenebileceği gösterilmiştir [114]. Sertlik ve

meyve asitliği gibi önemli özelliklerin ölçümlelerinde de N-IR tekniğinin kullanımının zararsız ve kolay bir şekilde sonuç vereceğinin araştırılması yine bu çalışmada belirtilmiştir. FT-NIR spektroskopisi kullanılarak elmada içsel özelliklere zarar vermeden analiz etmeyi amaçlayan çalışmada, suda çözünabilir kuru madde(KM) oranını 0,968, titre edilebilir asitlik oranını 0,728 ve kendi asitlik oranını 0,831 olarak bulunmuştur. Bu da FT-NIR tekniğinin yüksek korelasyon katsayıları ile sonuç verdiğini göstermektedir [115]. Kayıslarda yapılan maksimum kuvvet ölçümlerinin sertlik tahmin etmede faydalanılması ile elde edilen korelasyon değleleri, 800 ile 1.836 nm ve 2.173 ile 2.355 nm bölgesindeki spektral aralıklarda FT-NIR tekniğinden yararlanılarak $R^2=0,80$, RMSECV=4,68 gibi başarılı sonuçlar elde edilmiştir [116].

Laporte ve Paquin [117] tarafından yürütölen bir çalışmada inek sütündeki bazı bileşenlerin tahlil edilmesinin N-IR spektroskopisi ile çalışılabilme imkanı araştırılmış ve yağ için R^2 değeri 1,00, ham protein için R^2 değeri 0,95 ve kazain için R^2 değeri 0,96 olarak belirlenmiş ve standart hataları ise yağ için %0,05, ham protein için %0,09 kazein için %0,01 olarak tespit edilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise inek sütünde mevcut olan somatik hücre sayısını N-IR spektroskopisi ile tespit edilmesi hedeflenmiş ve elde edilen sonuçlar ile geliştirilen kalibrasyon modelinde korelasyon katsayısı 0,854 ve standart hata %0,382 olarak elde edilmiştir [118].

Süt üzerine yapılan başka bir çalışmada çiğ sütteki bazı değleli bileşenlerin Yakın-IR ile analiz edilebilmesi için 100 tane örnek 800 ile 1.100 nm aralığından faydalanılarak kalibrasyon modelleri geliştirilmiştir. Yağ, protein ve laktoz içerikleri için elde edilen korelasyon katsayıları sonuçları sırasıyla 0,996; 0,996 ve 0,988 olarak tespit edilmiştir [119]. Paradkar ve Irudayaraj [120] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada süt ürünlerindeki kolesterolün analiz edilmesi için FT-NIR tekniği araştırılmış ve farklı dalga boyları denenerek R^2 değlelerini 0,98'den büyük olduğu ve standart hata değlelerinin ise 1,70 mg/ml'den küçük olduğu sonucu elde edilmiştir.

Reh vd. [121] yaptıkları bir çalışmada, N-IR spektroskopisi ile süt tozundaki nem miktarının ölçölebilme imkânını araştırılmış ve geliştirdiği en iyi kalibrasyon modeli için R^2 değlelerini 0,94 ve standart hatayı ise %0,07 olarak bulmuştur.

Peynir üretiminin hızlı bir şekilde takip edilebilmesi amacıyla NIR spektroskopisinin kullanmanın uygun olup olmadığının incelendiği bir araştırmada, peynirdeki kuru madde içeriği, yağ, ham protein, pH ve reolojik özelliklerinin (penetrasyon değeri) sırasıyla korelasyon katsayıları 0,998; 0,995; 0,996; 0,945; 0,925 ve standart hataları ise %0,429; %0,997; %0,303; %0,062; %1,330 olarak bulunmuştur [122]. Nagarajan vd. [123] yaptıkları bir çalışmada süt tozundaki nem miktarının analiz edilmesi için yakın-IR reflektans spektroskopisinin uygulanıp uygulanamayacağını araştırmış ve kalibrasyon modeli için R^2 değerini 0,9942 ve doğrulama seti için ise R^2 değerini 0,9822 bulmuşlardır.

Mikro-FTIR yapılan bir çalışmada peynirde mevcut olan bileşenlerin boyutsal dağılımı detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslandığında, peynirdeki mikro yapının protein matriksi içinde dağılmış değişik büyüklük ve şekillerdeki yağ taneciklerinden meydana gelen bir yapı olduğu saptanmıştır [124].

Chen vd. [125] tarafından Japonya’da yürütülen bir çalışmada kayısıdan yapılmış meyve sularında yakın-IR spektroskopisi ile analiz ederek sitrik asit ve malik asit içeriklerini incelemiştir. Elde edilen sonuçlar ile referans analizlerle karşılaştırıldığında sitrik asit ve malik asidin korelasyon katsayıları sırasıyla 0,98; 0,96 ve standart hatalarının da %0,27; %0,21 olarak bulunduğu tespit edilmiştir.

Başlar [126] yapmış olduğu çalışmada Türkiye’nin farklı yerlerinden 120 çeşit buğdayı un haline getirmiş ve daha sonra elde ettiği un üzerinde ekmeklik buğday unlarının bazı kalite parametreleri olan protein, yağ gluten, kuru gluten ve Zeleny sedimantasyon değerlerini geleneksel yöntemler ile incelemiştir. Elde edilen sonuçlardan faydalanılarak yakın-IR kalibrasyon modeli geliştirmiştir. Kalibrasyon modeli ile N-IR spektroskopisinde elde edilen değerler arasındaki protein, yağ gluten, kuru gluten ve Zeleny sedimantasyon parametreleri için korelasyon katsayıları sırasıyla 0,985; 0,976; 0,953; 0,924 ve standart hatalar ise %0,377; %1,36; %0,635; %3,74 olarak bulunmuştur.

Cebi vd. [127] yaptığı çalışmada ATR-FTIR kullanarak inek, domuz ve balık jelatinlerinin hangi kaynaktan olduğunu başarılı bir şekilde ayırt edebilmiştir. Buna ilaveten inek ve domuz jelatinleri ile inek ve domuzdan elde edilen jelatin karışımlarının birbirinden ayrılabilirliğini göstermiştir.

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Sütlerin Temin Edilmesi

Analizler için marketlerden alınan değişik markalı paketli sütler ile İstanbul (Çatalca, Tepeören, Akfırat, Göçbeyli, Paşaköy) ve İzmir bölgelerindeki çiftçilerden elde edilen çiğ sütler kullanılmıştır. Sütlerin tazeliğinin ve orijinalliğinin garanti altına alınması için çiftçilerden sağım sonrası alınıp buzdolabı koşullarında analiz edilinceye kadar muhafaza edilmiş ve analizlerin sütlerin temin edildikten sonra 24 saat içinde yapılmasına özen gösterilmiştir. Bu çalışmada değişik bölgelerdeki hayvanlardan elde edilen toplamda 33 farklı inek sütü, 6 farklı koyun sütü ve 22 farklı manda sütünün yanında 27 tane de bu süt türlerinin ikili karışımlarından elde edilen örnekler analiz edilmiştir.

3.1.2 FT-IR Cihazı

İçinde KBr ışın yayıcı ve DLaTGS detektör bulunan FT-IR (Bruker Tensor 27, Almanya) spektrometresi kullanılmıştır. Bu cihazın ATR ekipmanında elmas kristal bulunmaktadır. FT-IR cihazından elde edilen spektrumlar OPUS (v7.2) programı kullanılarak incelenmiştir. Her bir spektrum için cihaz 16 tarama gerçekleştirmiştir. Cihaz, ışın kaynağı, optik sistem ve detektörden oluşmaktadır. Optik istemde ışın yayıcı, sabit ayna ve hareketli ayna bulunmaktadır.

3.2 Metot

3.2.1 Örnek Hazırlama

Analiz için elde edilen inek sütleri, koyun sütleri ve manda sütleri analizi yapılncaya kadar buzdolabı koşullarında muhafaza edilmiştir. Her bir süt türünden ve ikili karışımlardan 100 ml örnek hazırlandı. Karışım örnekleri için Çizelge 3.1’de belirtilen oranlarda 3 farklı (inek-koyun, inek-manda, manda-koyun) karışım hazırlanmıştır.

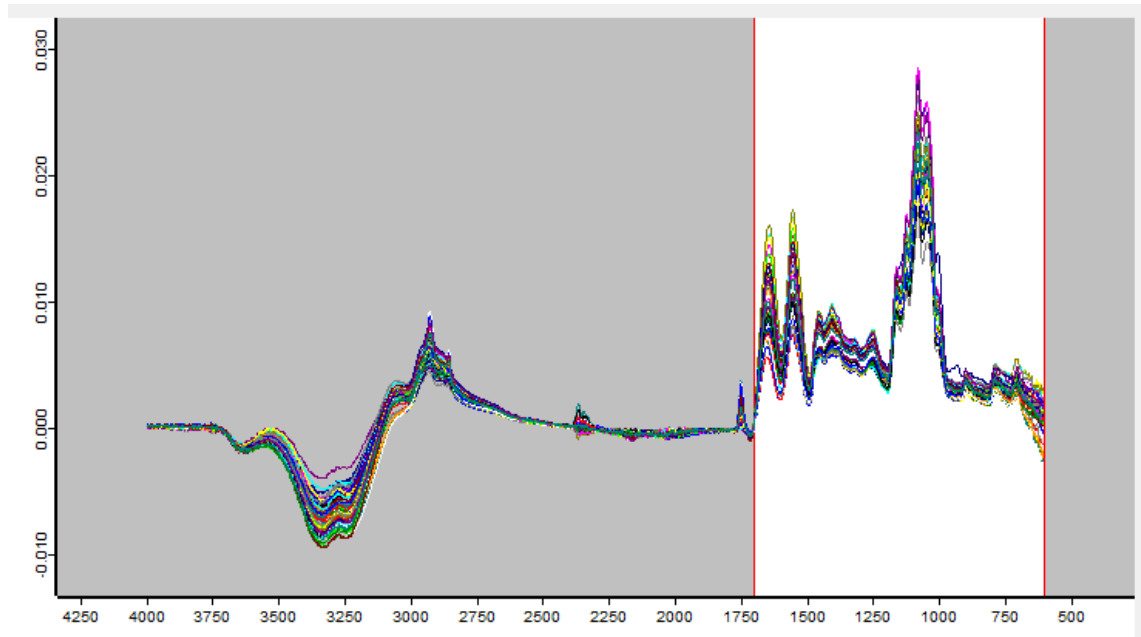
Çizelge 3. 1 İnek sütü, koyun sütü ve manda sütü karışım oranları

KARIŞIM	Örnek İsmi	ORANLAR		
		İnek Sütü	Koyun Sütü	Manda Sütü
İnek-Koyun	i1-k9	10%	90%	-
İnek-Koyun	i2-k8	20%	80%	-
İnek-Koyun	i3-k7	30%	70%	-
İnek-Koyun	i4-k6	40%	60%	-
İnek-Koyun	i5-k5	50%	50%	-
İnek-Koyun	i6-k4	60%	40%	-
İnek-Koyun	i7-k3	70%	30%	-
İnek-Koyun	i8-k2	80%	20%	-
İnek-Koyun	i9-k1	90%	10%	-
İnek-Manda	i1-m9	10%	-	90%
İnek-Manda	i2-m8	20%	-	80%
İnek-Manda	i3-m7	30%	-	70%
İnek-Manda	i4-m6	40%	-	60%
İnek-Manda	i5-m5	50%	-	50%
İnek-Manda	i6-m4	60%	-	40%
İnek-Manda	i7-m3	70%	-	30%
İnek-Manda	i8-m2	80%	-	20%
İnek-Manda	i9-m1	90%	-	10%
Manda-Koyun	m1-k9	-	90%	10%
Manda-Koyun	m2-k8	-	80%	20%
Manda-Koyun	m3-k7	-	70%	30%
Manda-Koyun	m4-k6	-	60%	40%
Manda-Koyun	m5-k5	-	50%	50%
Manda-Koyun	m6-k4	-	40%	60%
Manda-Koyun	m7-k3	-	30%	70%
Manda-Koyun	m8-k2	-	20%	80%
Manda-Koyun	m9-k1	-	10%	90%

3.2.2 Infrared Spektroskopi Ölçümleri

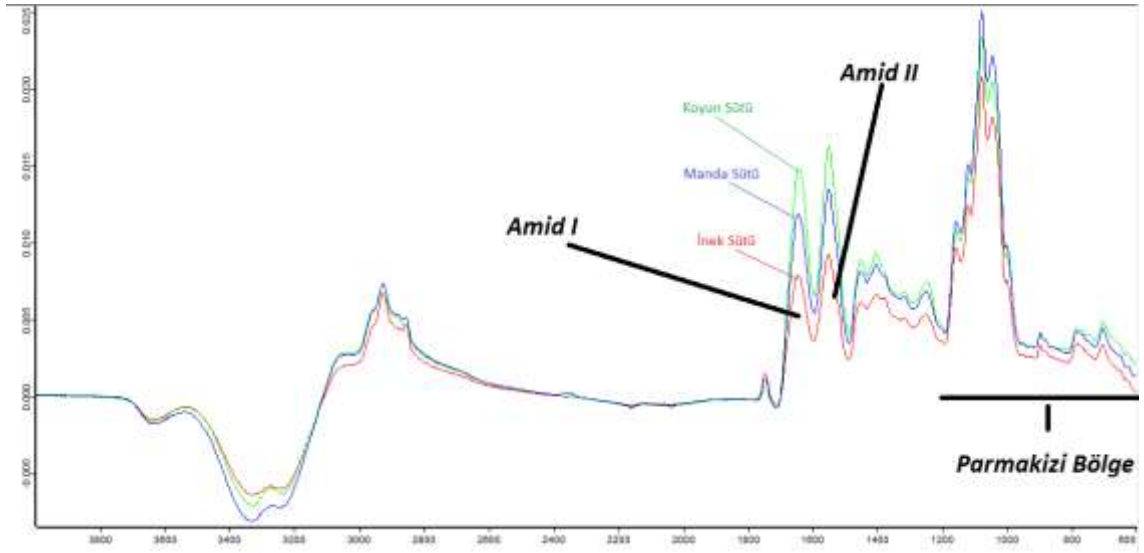
Hazırlanan örneklerden pipet yardımıyla 1 ml alınarak ATR-FTIR cihazında ölçüm gerçekleştirilmiştir. IR bölgenin Orta-IR bölgesine denk gelen 4.000 ile 600 cm^{-1} aralığında ölçümler yapılmıştır. Her bir örnek için FT-IR cihazı ile 5 ayrı ölçüm yapılmış ve ortalamaları alınarak değerlendirmeyi tabi tutulmuştur. Her ölçümden önce su ve mevcut hava ortamının etkisini bertaraf etmek için saf su ile background alınmıştır. Yine her ölçüm öncesi yumuşak kâğıt havlu kullanılarak saf su ve etil alkol ile kristal yüzeyin temizliği sağlanmıştır.

Ölçümlerden elde edilen sonuçlar Opus v7.2 yazılımı kullanılarak örnekler arasındaki benzerlik ve farklılıkların tespiti amacıyla kümelenme analizi yapılmıştır. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi kızılötesi bölgenin protein, karbonhidrat ve parmak izi bölgesi olarak bilinen bölgesi de dahil olmak üzere 1.700-600 cm^{-1} aralığından faydalanılmıştır.



Şekil 3. 1 Kümelenme analizi için seçilen dalga sayısı aralığı

FT-IR cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda OPUS v7.2 programı ile elde edilen inek sütü, koyun sütü ve manda sütüne ait temsili spektrum Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Aynı zamanda amid-I ve amid-II bölgeleri ve parmak izi bölgesi şekil üzerinde belirtilmiştir.



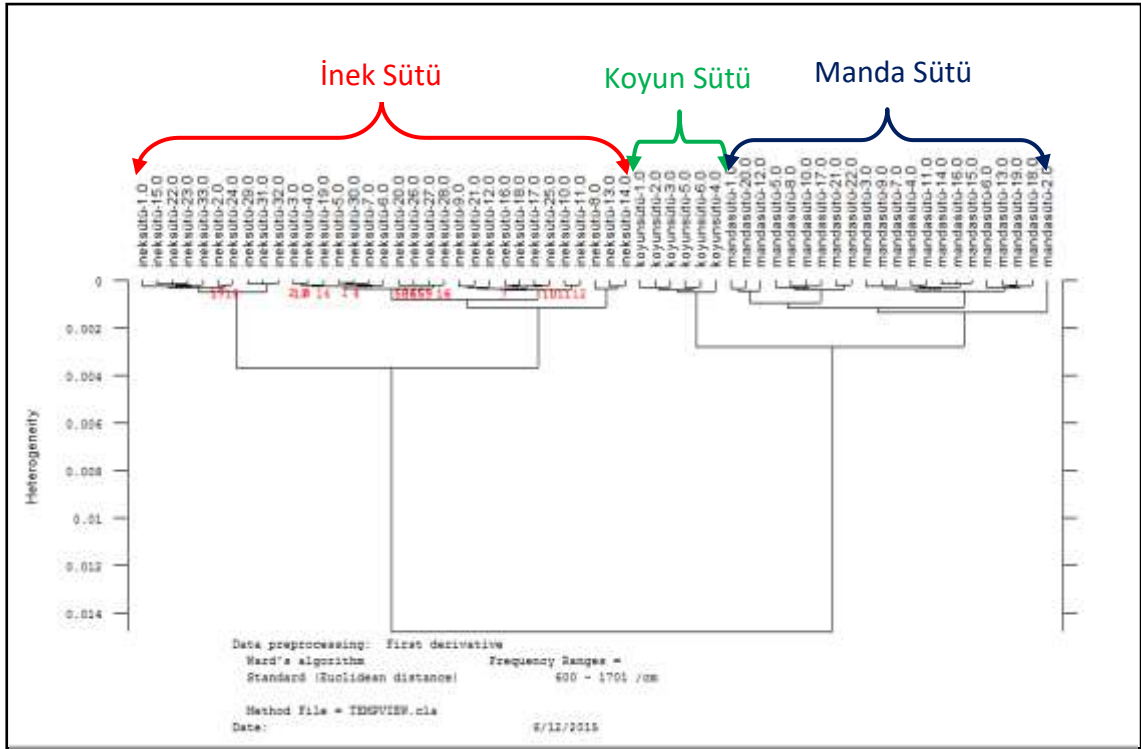
Şekil 3. 2 İnek sütü (Kırmızı), Koyun Sütü (Yeşil), Manda Sütü (Mavi)'ne ait spektrum

BULGULAR VE TARTIŞMA

ATR-FTIR spektroskopisi ile yapılan ölçümlerden elde edilen spektrumlarda yaklaşık 2.900 cm^{-1} bandı yağ molekülü hakkında bilgi vermektedir ve en yüksek pik manda sütünde ve sonra sırasıyla koyun sütü ve inek sütü şeklinde sıralandığını görülmektedir. 1.640 ve 1.540 cm^{-1} bölgeleri sırasıyla amid I ve amid II olmak üzere protein molekülü hakkında bilgi vermektedir. Bu bölgede spektrumun en yüksek piki koyun sütünde ve daha sonra sırasıyla manda sütü ve inek sütü şeklinde sıralanması sonuçların değerlendirilmesinde yol gösterici olacaktır. 1.050 cm^{-1} bölgesi karbondidrat molekülü hakkında bilgi vermektedir. En yüksek pik manda sütünde ve daha sonra sırasıyla koyun sütünde ve inek sütünde gözlemlenmiştir. Bu bölgelerdeki pik yüksekliklerinde meydana gelen farklılıklar süt türlerindeki moleküllerin yapısal farklılarından kaynaklanmaktadır. Bu farklılıkların olduğu bölgelere kümelenme analizi uygulanarak süt türleri tayin edilmeye çalışılmıştır.

4.1 Saf Süt Türlerinin Ayırt Edilmesi

İnek sütü, koyun sütü ve manda sütü ayırımı için Opus v7.2 programı yardımıyla orta-kızılötesi bölgenin $1.700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığı kullanılmış ve Opus programı üzerinden standart metot ve birincil türev seçildikten sonra ward's algoritması uygulanarak tam bir ayırım yapılabilmektedir (Şekil 4.1).

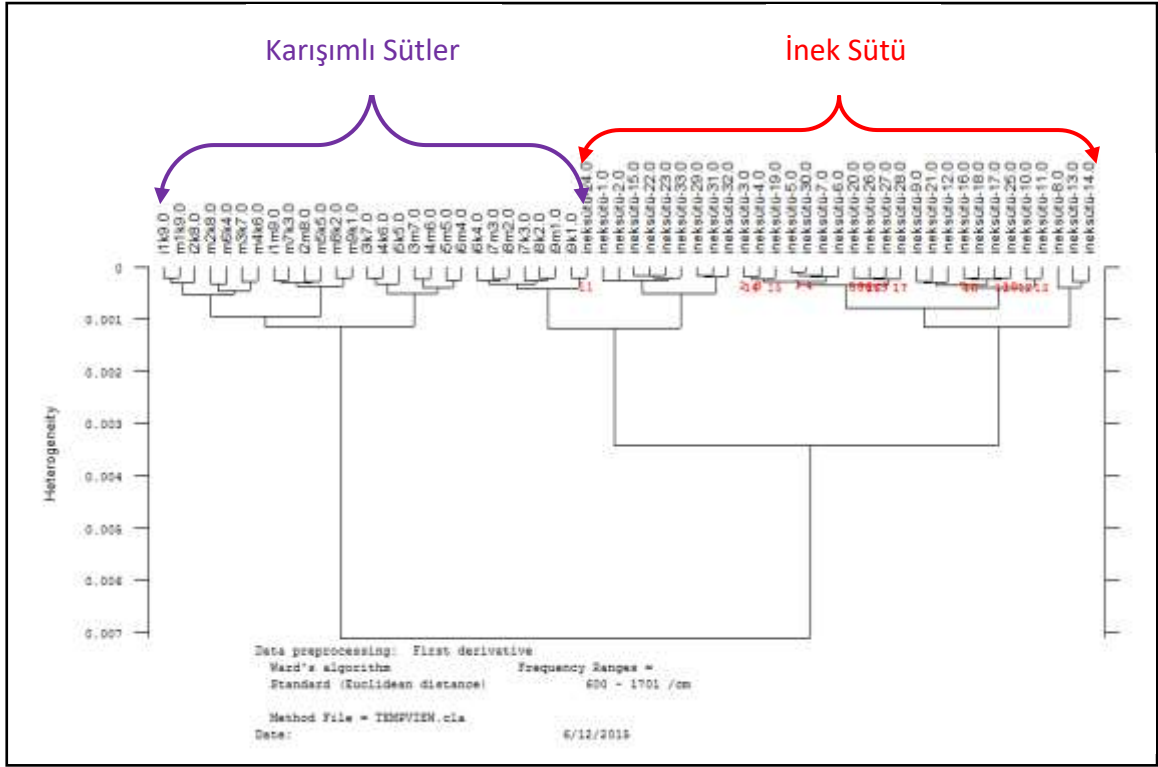


Şekil 4. 1 Saf süt türlerinin ayırt edilmesi

Saf inek, koyun ve manda sütleri uygun IR bölgesi ve uygun yöntem seçilip kümelendirme analizine tabi tutulduğunda Şekil 4.1'deki dendogramda görüldüğü gibi kırmızı renk ile ayrılan bölgede saf inek sütlerinin kümelendiği görülmektedir. Yine aynı şekilde yeşil renk ile ayrılan bölgede saf koyun sütlerinin kümelendiği görülmektedir. Son olarak mavi renk ile ayrılan bölgede ise saf manda sütlerinin kümelendiği görülmektedir. Bu metodun uygulanması ile saf süt türleri ayrı ayrı bölgelerde kümelendirilerek süt türlerinin tayin edilebilmesi mümkün olmuştur.

4.2 Saf inek Sütü ve Karışım Sütlerinin Ayırt Edilmesi

Saf inek sütü ile Çizelge 3.1'de belirtilen oranlarda hazırlanan süt karışımları (ik+km+mk) Opus programı yardımıyla orta-kızılötesi bölgenin 1.700-600 cm^{-1} bölgesi kullanılarak Opus programından birincil türev ve standart metod seçilerek ward's algoritması uygulanmış tam bir ayırım yapılabilmektedir (Şekil 4.2).

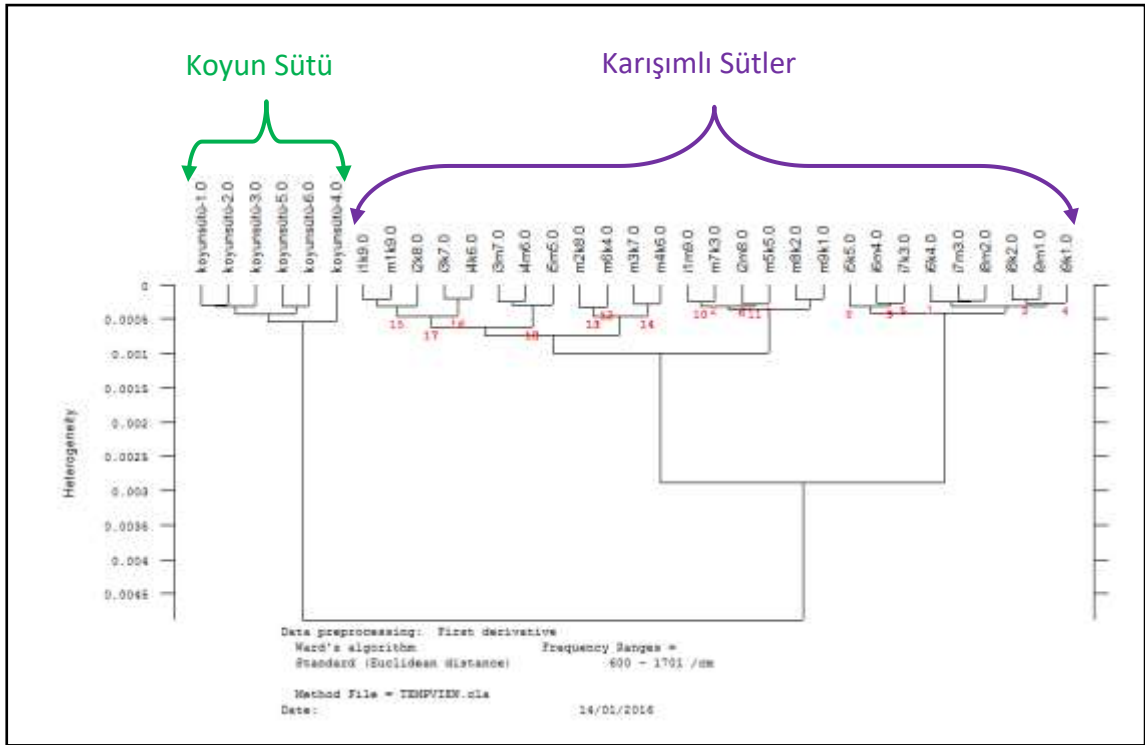


Şekil 4. 2 Saf inek sütü ve karışımli sütlerin ayırt edilmesi

Saf inek sütlerine ve karışımli süt örneklerine uygun yöntem ve uygun bölge seçilerek kümelenme analizi uygulandığında kırmızı renk çizgi ile ayrılan bölgede saf inek sütlerinin mor renk çizgi ile gösterilen bölgedeki karışımli süt örneklerinden ayrıldığı gösterilmiştir. Bu sayede iki farklı grupta süt türleri başarılı bir şekilde ayırt edilebilmiştir.

4.3 Saf Koyun Sütü ve Karışımli Sütlerin Ayırt Edilmesi

Saf koyun sütü ile karışımli sütlerin (ik+km+mk) Opus programı yardımıyla orta-kızılötesi bölgesinin $1.700-600\text{ cm}^{-1}$ bölgesi kullanılarak birincil türev ve standart metot seçildikten sonra ward's algoritması uygulanarak tam bir ayırım yapılabildiği gösterilmiştir (Şekil 4.3).

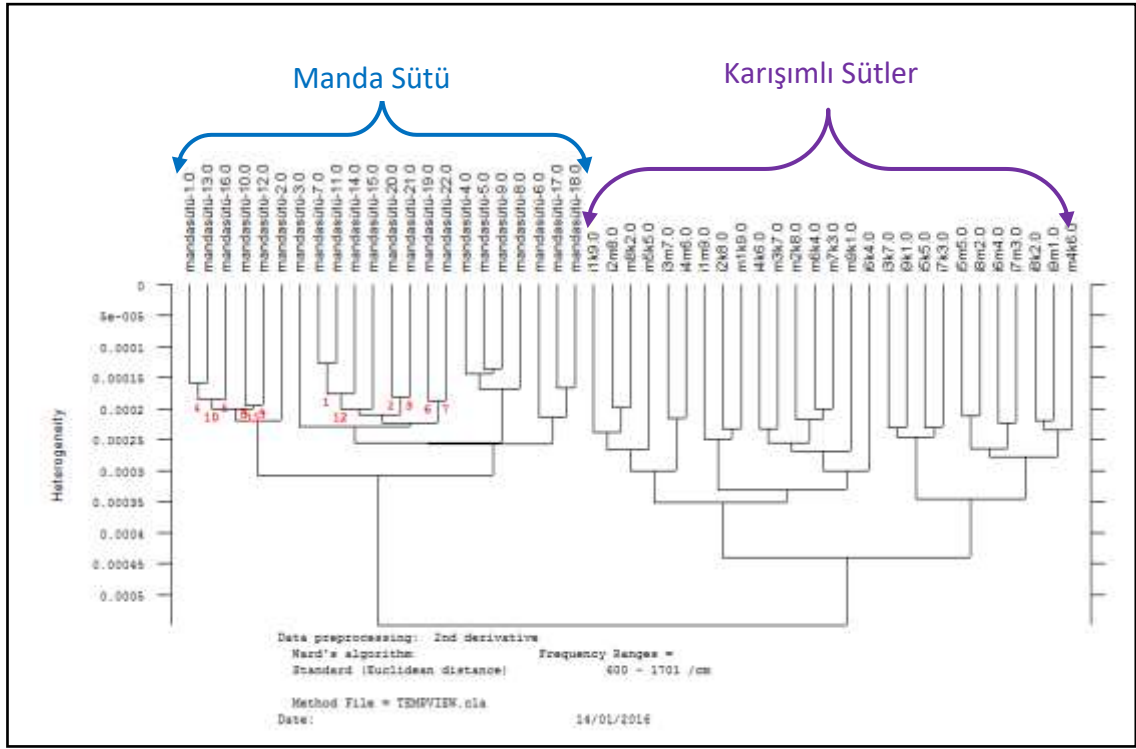


Şekil 4. 3 Saf koyun sütü ve karışımli sütlerin ayırt edilmesi

Saf koyun sütü ile karışımli sütler kızılötesi bölgenin doğru bölgesi ve doğru yöntemi seçilerek kümelene analize tabi tutulduğunda yeşil renk çizgi ile gösterilen bölgede saf koyun sütünün mor renk çizgi ile gösterilen bölgedeki karışımli sütlerden ayrılarak kümelene Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Bu sayede saf koyun sütünün karışımli sütlerden başarıyla ayırt edilebilmesi mümkün olmuştur.

4.4 Saf Manda Sütü ve Karışımli Sütlerin Ayırt Edilmesi

Saf manda sütü ile diğer karışımlar (ik+km+mk) Opus v7.2 programı ile kızılötesi bölgenin 1.700-600 cm^{-1} bölgesi kullanılarak ikincil türev ve standart metot seçildikten sonra ward's algoritması kullanılarak tam bir ayırım yapılabilmıştır (Şekil 4.4).

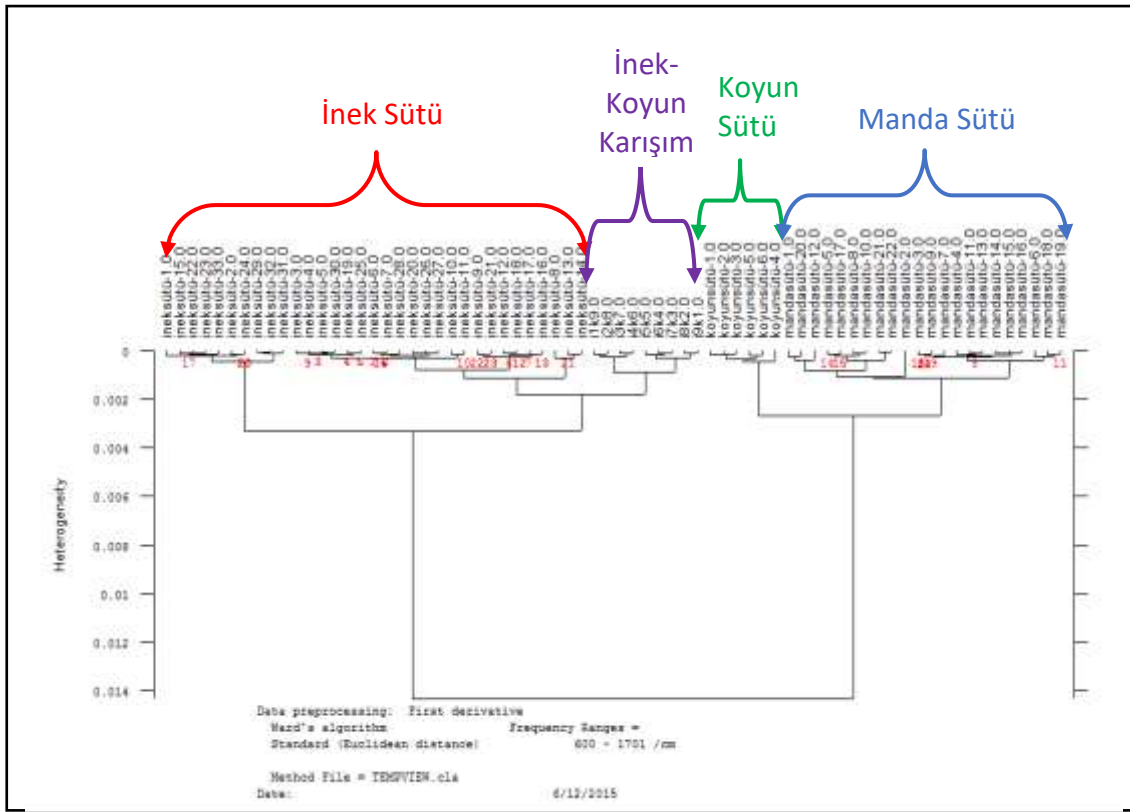


Şekil 4. 4 Saf manda sütü ve karışımli sütlerin ayırt edilmesi

Saf manda sütü ve süt karışımlarına Opus programı kullanılarak uygun bölge seçildikten sonra uygun yöntem seçilerek kümelendirme analizi uygulandığında elde edilen dendrogramda mavi renkli çizgi ile gösterilen bölgedeki manda sütlerinin mor renkli çizgi ile gösterilen bölgedeki karışımli sütlerden başarıyla ayrıldığı Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

4.5 Saf Süt Türleri ve İnek-Koyun Sütü Karışımının Ayırt Edilmesi

Saf inek, koyun, manda sütleri ile inek-koyun sütü karışımı Opus programı yardımıyla orta-kızılötesi bölgenin $1.700-600 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi kullanılmış, birincil türev ve standart metot seçildikten sonra ward's algoritması ile uygulanarak tam bir ayırım yapılabilmektedir (Şekil 4.5).

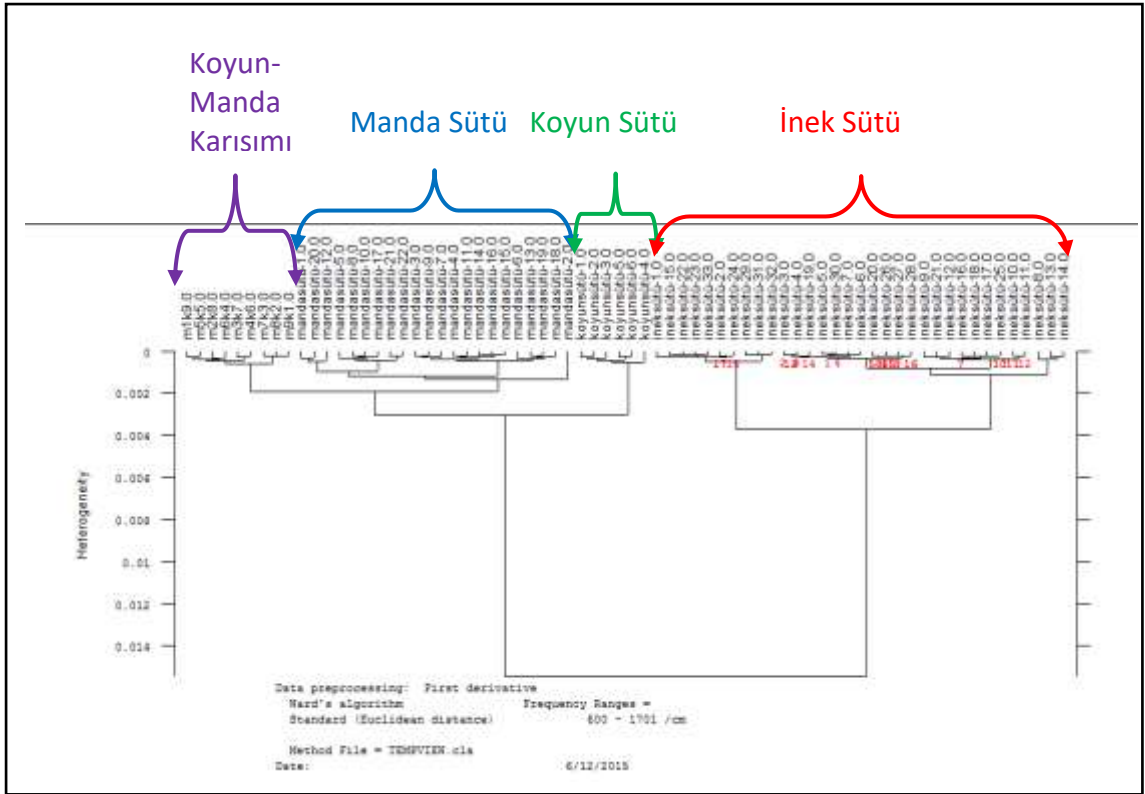


Şekil 4. 5 Saf süt türleri ve inek-koyun sütü karışımının ayırt edilmesi

Saf inek, koyun ve manda sütleri ile inek-koyun sütü karışımı Opus programı kullanılarak kümelenme analizi uygulandığında elde edilen dendrogramda kırmızı çizgi ile gösterilen bölgede saf inek sütü, yeşil renk çizgi ile gösterilen bölgede saf koyun sütü ve mavi renk çizgi ile gösterilen bölgede saf manda sütü mor renk çizgi ile gösterilen bölgedeki inek-koyun sütü karışımları örneklerinden başarıyla ayrılarak 4 farklı grupta süt türlerinin ayırt edilebildiği Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

4.6 Saf Süt Türleri ve Manda-Koyun Sütü Karışımlarının Ayırt Edilmesi

Saf inek, koyun, manda süt türleri ve manda-koyun sütü karışımı Opus programı yardımıyla orta-kızılötesi bölgenin $1.700-600 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi kullanılarak birincil türev ve standart metot seçildikten sonra ward’s algoritması ile uygulanarak tam bir ayırım yapılabilmektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4. 6 Saf süt türleri ve manda-koyun sütü karışımlarının ayırt edilmesi

Saf inek, koyun ve manda sütleri ile manda-koyun sütü karışımları Opus programı yardımıyla doğru bölge ve doğru yöntem seçilerek kümelendirme analizi uygulandığında elde edilen dendrogramda görüldüğü gibi kırmızı renkli çizgi ile gösterilen bölgede saf inek sütü, yeşil renkli çizgi gösterilen bölgede koyun sütü, mavi renkli çizgi ile gösterilen bölgede manda sütü mor renkli çizgi ile gösterilen bölgede manda-koyun sütü karışımı örneklerinden ayrılarak 4 farklı grup oluşmuş ve süt türleri başarılı bir şekilde ayırt edilebildiği Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Süt ve süt ürünlerinde yapılan hilelerin tespitine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan biri de Jawaid ve arkadaşlarının 2013 yılında yapmış olduğu sütteki protein miktarının yüksek gösterilmesine yönelik yapılan bir hile olan süte melamin katılmasının FT-IR spektroskopisi ile belirlenmesidir. Tahmini değer ve gerçek değer arasındaki korelasyon katsayısının 0.99996 olarak bulunduğu bu çalışmada kızılötesi bölgenin değişik bölgeleri denenmiş ancak en iyi sonucun 840 ile 726 cm^{-1} arası seçilerek elde edildiği araştırmada çiğ süt ve süt tozuna katılan melamin tespit edilebilmiştir [16].

Bir başka çalışmada ise malto-dekstrin, üre, sakkaroz, su, süt tozu ve peynir altı suyu gibi çeşitli katkılar katmak suretiyle çiğ inek sütüne yapılan tağşişin belirlenmesine yönelik metot geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu maddelerin katıldığı çiğ inek sütünde FT-IR ile ölçümler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar kemometrik metotlar ile değerlendirilerek yapılan modelleme ile basit, hızlı ve hasarsız bir şekilde çiğ inek sütündeki hilenin tespitinin mümkün olduğu gösterilmiştir [129].

Süte yapılan tağşişi belirleme ve orijinalliğini tespit etmek için kızılötesi mikro spektroskopisi ve kemometrik analizler ile tağşiş belirleme ve tağşiş miktarı ölçümü üzerine de çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmada ise değişik oranlarda sentetik süt, üre, hidrojen peroksit ve peynir altı suyu katılmış kızılötesi bölgenin 1.450 ve 1.600 cm^{-1} bölgesi kullanılarak yapılan değerlendirmede çok küçük miktarlarda bile etkin sonuç alınabildiği gösterilmiştir [130].

İnek, koyun, keçi sütü ve bu süt türlerinin değişik oranlarda kendi aralarındaki ikili ve üçlü karışımlarının FT-IR spektroskopisi ile yapılan ölçümleri çoklu değişkenli istatistiksel metotlar ile değerlendirilen başka bir çalışmada 2.976-2.884 cm^{-1} ve 1.134-1.018 cm^{-1} bölgesi kullanılmıştır. Koyun-keçi sütü, inek-koyun sütü ve inek-keçi sütü karışımlarındaki süt miktarlarını belirlemek için lineer olmayan Kernel kısmi en küçük kareler yöntemi uygulandığında korelasyon katsayısı sırasıyla 0,99; 0,99 ve 0,97 olarak bulunmuştur. Bu sayede tağşiş miktarının hızlı ve doğru bir şekilde belirlendiği istatistiksel olarak kanıtlanmıştır [23].

İnek ve manda sütündeki soya sütünün varlığını ölçmeye yönelik ATR-FTIR ile kemometrik analizlerin birleştirildiği başka bir çalışmada ise normal süt ile soya sütü spektrumunda 1.639-1.613 cm^{-1} bölgede absorpsiyon değerlerinde açık farkların görüldüğü belirtilmiştir. Değişik bölgeler seçilerek yapılan kısmi en küçük kareler yöntemi ile R^2 değerlerinin 0,86'dan büyük olduğu bölgeler seçilmiştir. 1.472-1.241 cm^{-1} bölgesi seçilerek yapılan PLS analizinde kalibrasyon ve validasyon değerlerinin en iyi sonuç verdiği bölgede R^2 değerleri sırasıyla 0,96 ve 0,95 olarak bulunmuştur. Bu da tahmini rakamlar ile gerçek değerler arasındaki kuvvetli ilişkiyi göstermektedir [131].

Bu çalışmaların ışığında tez çalışmamda saf inek, koyun ve manda sütlerinin yanında karışımli sütlerin de ayırt edilebilmesi için FT-IR spektroskopisi ile orta-kızılötesi bölgede (4.000-600 cm^{-1}) ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda OPUS programı yardımıyla orta-kızılötesi bölge üzerinde farklı bölgeler seçilerek kümelendirme analizi uygulandığında en uygun bölgenin 1.700-600 cm^{-1} bölgesi olduğu saptanmıştır. Ölçümlerde elde edilen spektrumlar incelendiğinde bu bölgedeki amid I ve amid II bölgelerinin yanı sıra karbonhidrat ve parmak izi bölgede spektrumdaki farklılıklar göze çarpmaktadır. Bu farklılıkların olduğu bölge seçilerek yapılan kümelendirme analizine doğru metot uygulandığında saf süt türlerinin birbirinden ve karışımli sütlerden ayırt edilip aynı tür sütlerin gruplandırılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu sayede süt türlerinin tayini mümkün olmuştur.

İnsan hayatında süt, doğumdan itibaren her dönemde hem koruyucu etkisi hem de gelişimimize katkı sunması bakımından çok önemlidir. Süt tüketiminin her geçen yıl arttığı günümüzde süt üreticileri daha fazla finansal kazanç sağlamak adına bir takım hileler

yapmaktadırlar. Bunların başında süte illegal katkı maddelerinin katılması ve ekonomik değeri yüksek olan süte daha az değerli diğer sütün karıştırılma veya daha az değerli sütü ekonomik olarak daha değerli süt gibi satılması gelmektedir. Mevcut analiz yöntemlerinin yavaş ve zahmetli oluşu, uzman işgücü gerektiriyor olması bu sahtekârlıkların önüne geçmede yavaş kalmaktadır. Bu nedenle hızlı ve hassas sonuç alabilecek yöntemleri geliştirmek üzere FT-IR spektroskopisi ile sütte tür tayininin yapılması bu çalışmanın amacını teşkil etmiştir.

FT-IR cihazı ile yapılan ölçümlerin sonuçları incelendiğinde inek sütü, koyun sütü ve manda sütü spektrumlarının aynı bölgelerde pik verdiği gözlenmektedir. Ancak bazı bölgelerde farklılıklar göze çarpmaktadır. Bunlardan bir tanesi sütün bileşeni olan protein bölgesindeki farklılıklardır. Yaklaşık 1.650 cm^{-1} amid-I ve 1.540 cm^{-1} amid-II bölgeleri sütteki protein miktarı konusunda bilgi vererek farklı süt türlerin ayrıştırılmasında yardımcı olmaktadır. Bir diğer göze çarpan farklılık alanı ise karbonhidrat bölgesi 1.160 ile 1.060 cm^{-1} bölgesidir. Bu bölge de süt türlerine göre farklı pik yükseklikleri ile sütlerin ayırt edilmesinde kullanılmıştır. Bu teknik ile farklı süt türlerine gönderilen IR ışınının süt türlerindeki yapısal farklılıklar ve moleküldeki bağların IR ışını karşısında farklı titreşimlere sebep olması bu süt türlerinin ayırt edilmesine olanak sağlamaktadır. Opus programı yardımıyla süt örnekleri analiz edilip spektrumlar elde edildikten sonra kızılötesi bölgesinin uygun bölgesi seçilip uygun yöntem uygulanarak kümelenme analizi yapıldığında süt türleri ayırt edilmiştir. Her bir süt türünün bir bölgede gruplayarak diğer süt türlerinden ayrıştırılması sayesinde sütün türü tespit edilebilmektedir.

Bu çalışmada ATR-FTIR spektroskopisi kullanılarak inek sütü, koyun sütü ve manda sütlerin birbirinden ve ikili karışımlarından ayrıldığı gösterilmiştir. Bu sayede tağşişli sütlerin tespiti daha hızlı ve hassas bir şekilde analiz edilebileceği gösterilmiştir. Opus v7.2 Software kullanılarak kümelenme analizi yapılmış ve kümelenme başarılı bir şekilde sonuçlanmıştır. FT-IR spektroskopi tekniğinde hızlı ve hassas sonuç elde ettiğinden işlem süresinin kısa olması nedeniyle diğer teknikler ile karşılaştırıldığında büyük bir avantaj söz konudur. Ayrıca ilave maddelere ve örnek hazırlama prosedürlerine ihtiyaç duymaması da bu yöntemin kullanılmasını cazip kılmaktadır.

FT-IR spektroskopisi ile inek, koyun ve manda sütünde tür tayininin yapıldığı ilk çalışma olması ülkemiz açısından önem arz etmektedir. Ülkemizde özellikle ekonomik kazanç elde etmek için süt üzerinde birçok hile yapılmaktadır. Bu da kişilerin istediği sütten farklı veya içerisine daha ucuz süt katılmış bir süt satın alarak maddi ve manevi zarara uğratılmasına neden olmaktadır. Bu sorunun önlenmesi açısından FT-IR tekniğin kullanılması olumlu sonuçlar doğuracaktır.

Bu yöntem ile kötü niyetli üreticilerin veya satıcıların tespit edilmesinde kolaylık sağlayacak ve tüketiciyi aldatmaya yönelik davranışların minimize edilmesi konusunda caydırıcı olacağı düşünülmektedir.

Bu uygulama ileride diğer süt ürünlerinde de uygulanarak olumlu sonuçlar alınabileceği konusunda yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Dole, M.N., Patel, P.A., Sawant, S.D. ve Shedpure, P.S., (2011). "Advance Applications Of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 7(2):159-166.
- [2] Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H. (2013). "Farklı Kaynaklardan Doğal Renk Maddesi Üreten Mikroorganizmaların İzolasyonu, Tanısı ve Elde Edilen Pigmentlerin Karakterizasyonu", Gıda, 38(4):199-206.
- [3] Tan, M., Gan, D., Wei, L., Pan, Y., Tang, S. ve Wang, H., (2011). "Isolation and Characterization of Pigment From Cinnamomum Burmannii Peel", Food Research International, 44:2289-2294.
- [4] Pappas, C.S., Takidelli, C., Tsantili E, Tarantilis, P.A. ve Polissiou, M.G., (2011). "Quantitative Determination of Anthocyanins in Three Sweet Cherry Varieties Using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy", Journal of Food Composition and Analysis, 24: 17-21.
- [5] Büschel, M., Stadler, C., Lambert, C., Beck, M. ve Daub, J., (1999). "Heterocyclic Quinones as Core Units for Redox Switches: UV-Vis/NIR, FTIR Spectroelectrochemistry and DFT Calculations on The Vibrational and Electronic Structure of The Radical Anions", Journal of Electroanalytical Chemistry, 484:24-32.
- [6] Abu-Teir, V., Abu-Taha, M., Al-Jamal, A. ve Eideh, H., (2008). "DNA Infrared Absorbency Detection Using Photopyroelectric Technique and FTIR Spectroscopy", Journal of Applied Biological Sciences, 2(3):113-119,
- [7] Chen, X., Ru, Y., Chen, F., Wang, X., Zhao, X. ve Ao, Q., (2013). "Ftir Spectroscopic Characterization of Soy Proteins Obtained Through AOT Reverse Micelles", Food Hydrocoll, 31:435-437.
- [8] Saguer, E., Alvarez, P.A., Sedman, J., Ramaswamy, H.S. ve Ismail, A.A., (2009). "Heat-Induced Gel Formation Of Plasma Proteins: New Insights by FTIR 2D Correlation Spectroscopy", Food Hydrocoll, 23:874-879.
- [9] Şansal, Ü. ve Somer, G., (1999). "Detection of H₂O₂ in Food Samples by FTIR". Food Chemistry, 65:259-261.

- [10] Türkiye Halk Sağlığı Kurumu, Süt ve Sütün Sağlıklı Beslenmedeki Önemi, <http://beslenme.gov.tr/index.php?lang=tr&page=172>, 13 Şubat 2016.
- [11] Şenöz, B., Gıdalarda Taklit Tağışların Tespiti ve Gelişen Analiz Yöntemleri, <http://www.gidamuhendisligikongresi.org/images/onuc/dda6cea62dfe385.pdf>, 2 Şubat 2016.
- [12] European Union, (2001). EC 213/2001: Methods for the Analysis and Quality Evaluation of Milk and Milk Products. Off. J. L 44:37/1–L37/99.
- [13] TÜİK, Hayvancılık Veri Tabanı, <http://www.tuik.gov.tr/PreTabloArama.do>, 11 Şubat 2016.
- [14] TÜİK, (2014). Türkiye İstatistik Kurumu, Ankara.
- [15] Yapık, Ö., (2014). Adıyaman İlinde Süt Üretim Çiftliklerinde Üretilen Çiğ Sütler İle Sokak Sütlerinin Bazı Kimyasal ve Mikrobiyolojik Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Karşılaştırmalı Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- [16] Jawaid, S., Talpur, F. N., Sherazi, S. T. H., Nizamani, S. M. ve Khaskheli, A. A. (2013). “Rapid Detection Of Melamine Adulteration in Dairy Milk By SB-ATR–Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, Food Chemistry, 141(3):3066–3071.
- [17] Souza, S. S., Cruz, A. G., Walter, E. H. M., Faria, J. A. F., Celeghini, R. M. S. ve Ferreira, M. M. C., (2011). “Monitoring the Authenticity of Brazilian UHT Milk: A Chemometric Approach”, Food Chemistry, 124(2):692–695.
- [18] Uysal, R.S., Boyaci, I.H., Genis, H.E. ve Tamer, U., (2013). “Determination Of Butter Adulteration with Margarine Using Raman Spectroscopy”, Food Chemistry, 141(4):4397-4403.
- [19] Aquino, L. F. M. C., Silva, A. C. O., Freitas, M. Q., Felicio, T. L., Cruz, A. G. ve ConteJunior, C. A. (2014). “Identifying Cheese Whey an Adulterant in Milk: Limited Contribution of a Sensometric Approach”, Food Research International, 62:233–237.
- [20] Finete, V. L. M., Gouvêa, M. M., Marques, F. F. C., ve Netto, A. D. P., (2013). “Is it Possible to Screen for Milk or Whey Protein Adulteration with Melamine, Urea and Ammonium Sulphate, Combining Kjeldahl and Classical Spectrophotometric Methods?”, Food Chemistry, 141(4):3649–3655.
- [21] Gale, F. ve Hu, D. (2009). “Supply Chain Issues in China’s Milk Adulteration Incident. In International Association of Agricultural Economists”, 2009 Conference, 16-22 Ağustos 2009, Beijing.
- [22] Stanciuc, N. ve Rapeanu, G. (2010). “Identification of Adulterated Sheep and Goat Cheeses Marketed In Romania by Immunocromatographic Assay”, Food and Agricultural Immunology, 21(2):157-164.
- [23] Nicolaou, N., Xu, Y. ve Goodacre, R., (2010). “Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis for The Detection and Quantification of Different Milk Species”, Journal Dairy Science 93(2):5651-5660.

- [24] USDA-FAS, Production, Supply and Distribution Online Tables, <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/psdQuery.aspx>, 11 Şubat 2016.
- [25] Yeşilören, G. ve Ekşi, A., (2014). "Gıda Gerçekliği ve Kontrol Yöntemleri", Gıda,39(5):315-322.
- [26] Ghidini, S., Ianieri, A., Zanardi E., Conter, M., Boschetti T., Iacumin, P. ve Bracchi, P.G., (2006). "Stable Isotopes Determination in Food Authentication: A Review", Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma, 26:193-204.
- [27] Rossmann, A., (2001). "Determination of Stable Isotope Ratios in Food Analysis", Food Reviews International, 17(3):347-381.
- [28] Padovan, G.J., Rodrigues, L.P., Leme, I.A., De Jong, D. ve Marchini, J.S., (2007). "Presence Of C4 Sugars in Honey Samples Detected by The Carbon Isotope Ratio Measured by IRMS", Journal of Analytical Chemistry, 2(3):134-141.
- [29] Zhao, Y., Zhang, B., Chen, G., Chen, A., Yang, S. ve Ye, Z., (2014). "Recent Developments in Application of Stable Isotope Analysis on Agro-Product Authenticity and Traceability", Food Chemistry, 145:300-305.
- [30] Angerosa, F., Breas, O., Contento, S., Guillou, C., Reniero, F. ve Sada, E., (1999). "Application of Stable Isotope Ratio Analysis to the Characterization of the Geographical Origin of Olive Oils", Journal Agricultural Food Chemistry, 47(3): 1013-1017.
- [31] Calderone, G. ve Guillou, C., (2008). "Analysis of Isotopic Ratios for the Detection of Illegal Watering of Beverages", Food Chemistry, 106(4):1399-1405.
- [32] Yorulmaz, A. ve Tekin, A., (2006). "Zeytinyağına Yapılan Tağşişlerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler", Türkiye 9. Gıda Kongresi, 24-26 Mayıs 2006, Bolu, 795.
- [33] Reid, L.M., O'Donnell, C.P. ve Downey, G., (2006). "Recent Technological Advances for the Determination of Food Authenticity", Trends in Food Science & Technology, 17(7):344-353.
- [34] Toprak, F. ve Karaali A, Zeytinyağında Coğrafi İşaretleme Temel Oluşturabilecek Otantisite Analizleri, <http://flip.dunyagida.com.tr/haber/zeytin-yaginda-cografisi-isaretleme-temel-olusturabilecek-otantisite/2378>, 2 Şubat 2016.
- [35] Duru, N. ve Karadeniz, F. (2007). "Meyve Sularında Hilelerin Saptanmasında Yararlanılan Başlıca Kriterler", Dünya Gıda, 7:40-46.
- [36] Eksi, A. ve Karav, S., (2011). "Sorbitol/Xylitol Level in Fruit Juices Obtained from Different Fruit Species and its Importance in Terms of Authenticity Control", Fruit Processing, 21(3):94-97.
- [37] Prodolliet, J. ve Hischenhuber, C., (1998). "Food Authentication by Carbohydrate Chromatography", Z Lebens Unters Forsch, 207(1):1-12.

- [38] Ferreira, I.M.P.L.V.O. ve Caçote, H., (2003). "Detection and Quantification of Bovine, Ovine and Caprine Milk Percentages in Protected Denomination of Origin Cheeses by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography of Beta-Lactoglobulins", *Journal of Chromatography A*, 1015:111–118.
- [39] Mayer, H.K., Heidler, D. ve Rockenbauer, C., (1997). "Determination of the Percentages of Cows', Ewes' and Goats' Milk in Cheese by Isoelectric Focusing and Cation-Exchange HPLC of γ - and Para- κ -caseins", *International Dairy Journal*, 7:619-628.
- [40] Moatsou, G., Hatzinakia, A., Psathsab, G., ve Anifantakis, E., (2004). "Detection of Caprine Casein in Ovine Halloumi Cheese", *International Dairy Journal*, 14:219-226.
- [41] Özatay, Ş., (2012). "Moleküler Metotların Gıda Kontrollerindeki Uygulama Alanları", *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 5(1):75-81.
- [42] Mafra, I., Ferreira, I.P.L.V.O. ve Oliveira, M.B.P., (2008). "Food Authentication by PCR-based Methods", *European Food Research and Technology*, 227(3):649-665.
- [43] Ulca, P., Balta, H., Çağın, I. ve Senyuva, H.Z., (2013). "Meat Species Identification and Halal Authentication Using PCR Analysis of Raw and Cooked Traditional Turkish Foods", *Meat Science*, 94(3):280-284.
- [44] Gimenez, M.J., Piston. F., Martin. A. ve Atienza. S.G., (2010). "Application of Real-Time PCR on the Development of Molecular Markers and to Evaluate Critical Aspects for Olive Oil Authentication", *Food Chemistry*, 118(2):482-487.
- [45] Pereira, L., Guedes-Pinto, H. ve Martins-Lopes, P., (2011). "An Enhanced Method for Vitis Vinifera L.DNA Extraction from Wines", *American Journal Enology and Viticulture*, 62(4):547-552.
- [46] Mininni, A.N., Pellizzari, C., Cardazzo, B., Carraro, L., Balzan, S. ve Novelli, E. (2009). "Evaluation of Real-Time PCR Assays for Detection and Quantification of Fraudulent Addition of Bovine Milk to Caprine and Ovine Milk for Cheese Manufacture", *International Dairy Journal*, 19(10):617-623.
- [47] Haza, A.I., Morales, P., Martin, R., Garcia, T., Anguita, G., Gonzalez, I., Sanz, B. ve Hernandez, P.E., (1996). "Development Of Monoclonal Antibodies Against Caprine α 2-Casein and Their Potential for Detecting The Substitution of Ovine Milk by Caprine Milk by an Indirect ELISA", *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 44:1756–1761.
- [48] Bottero, M.T., Civera, T., Nucera, D., Rosati, S., Sacchi, P. ve Turi, R.M., (2003), "A Multiplex Polymerase Chain Reaction for The Identification Of Cows', Goats' And Sheep's Milk in Dairy Products", *International Dairy Journal* 13:277–282.
- [49] Yetişmeyen, A., (1999). "İmmünolojik Test Yöntemlerinin Süt Sanayiinde Kullanımı", *Gıda*, 24(1):41-45.
- [50] Whittaker, R.G., Spencer, T.L. ve Copland, J.W., (1983). "An Enzyme-Linked Immunosorbent Assay For Species Identification Of Raw Meat", *Journal of the Science Food and Agriculture*, 34(10):1143-8.

- [51] Martin, D.R., Chan, J. ve Chiu, J.Y., (1998). "Quantitative Evaluation of Pork Adulteration in Raw Ground Beef by Radial Immunodiffusion and Enzyme-Linked Immunosorbent Assay", *Journal of Food Protection*, 61(12):1686-90.
- [52] Macedo-Silva, A., Barbosa, S.F.C., Alkmin, M.G.A., Vaz, A.J., Shimokomaki, M. ve Tenuta-Filho, A., (2000). "Hamburger Meat Identification By dot-Elisa", *Meat Science*, 56(2):189-192.
- [53] Macedo-Silva, A., Shimokomaki, M., Vaz, A.J., Yamamoto, Y.Y. ve Tenuta-Filho A. (2001). "Textured Soy Protein Quantification in Commercial Hamburger", *Journal of Food Composition and Analysis*, 14(5):469-478.
- [54] Hurley, I.P., Coleman, R.C., Ireland, H.E. ve Williams, J.H.H., (2006). "Use Of Sandwich Igg ELISA for the Detection and Quantification of Adulteration of Milk and Soft Cheese", *International Dairy Journal*, 16(7):805-812.
- [55] Montowska, M. ve Pospiech, E., (2007). "Species Identification of Meat by Electrophoretic Methods", *ACTA Sci Pol Technol Aliment*, 6(1):5-16.
- [56] Ekici, K. ve Akyüz, N., (2003). "Farklı Hayvan Türlerine Ait Çiğ Etlerin SDS-PAGE Yöntemiyle Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma", *YYÜ Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 14(2):78-82.
- [57] Gönülalan, Z. ve Arslan, A., (2001). "Beyaz Peynir Bileşimine Giren Süt Türlerinin Poliakrilamid Jel Elektroforezi ile Saptanması", *Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 7(1):39-45.
- [58] Kızıl, Ü., Genç, L. ve Saçan, M., (2011). "Elektronik burun sistemlerinin tasarım ilkeleri", *Uludağ Üniveristesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25(1):109-118.
- [59] Tunçtürk, Y. ve Temelli, F., (2007). "Determination of Cheese Milk Origin by Urea-PAGE", II. International Food and Nutrition Congress, TÜBİTAK MAM 24-26 Ekim 2007, Harbiye, İstanbul.
- [60] Veloso, A.C.A., Teixeira, N., Peres, A.M., Mendonça, A. ve Ferreira, I.M.P.L.V.O., (2004). "Evaluation of Cheese Authenticity and Proteolysis by HPLC and Urea-Polyacrylamide Gel Electrophoresis", *Food Chemistry*, 87:289-295.
- [61] Bayındır, M., Yaman, M. ve Yıldırım, A., (2011). "Koku Bilimine Doğru Elektronik ve Fotonik Burunlar", *Bilim ve Teknik*, 9:34-39.
- [62] Dias, L.A., Peres, A.M., Veloso, A.C.A., Reis, F.S., Vilas-Boas, M. ve Machado A.A.S.C., (2009). "An Electronic Tongue Taste Evaluation: Identification of Goat Milk Adulteration with Bovine Milk", *Sensors Actuat B- Chemistry*, 136(1):209-217.
- [63] Tian, X., Wang, J. ve Cui, S., (2013). "Analysis of Pork Adulteration In Minced Mutton Using Electronic Nose of Metal Oxide Sensors", *Journal of Food Engineering*, 119(4):744-749.
- [64] Hai, Z. ve Wang, J., (2006). "Electronic Nose And Data Analysis For Detection Of Maize Oil Adulteration in Sesame Oil", *Sensors Actuat B- Chem*, 119(2):449-455.

- [65] Hong, X. ve Wang, J., (2014). "Detection of Adulteration in Cherry Tomato Juices Based on Electronic Nose and Tongue: Comparison of Different Data Fusion Approaches", *Journal of Food Engineering*, 126:89-97.
- [66] Yılmaz, E. ve Öğütçü, M., (2012). "Yakın Kızılötesi Spektroskopisi (NIR) Tekniğinin Yemeklik Yağ Sektöründeki Kullanımları", *Dünya Gıda*, 7:34-39.
- [67] Ertugay, M. ve Başlar, M., (2011). "Gıdaların Kalite Özelliklerinin Belirlenmesinde Yakın Kızılötesi (NIR) Spektroskopisi", *Gıda*, 1(36):49-54.
- [68] Christy, A.A., Kasemsumran, S., Du, Y. ve Ozaki, Y., (2004). "The Detection and Quantification of Adulteration In Olive Oil by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics", *Analytical Sciences*, 20(6):935-940.
- [69] Miralbes, C., (2008). "Discrimination of European Wheat Varieties Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy", *Food Chemistry*, 106(1):386-389.
- [70] Ding, H. ve Xu, R., (2000). "Near-Infrared Spectroscopic Technique for Detection of Beef Hamburger Adulteration", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6):2193-2198.
- [71] Zhu, X., Li, S., Shan, Y., Zhang, Z., Li, G., Su, D. ve Liu, F., (2010). "Detection Of Adulterants Such as Sweeteners Materials in Honey Using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics", *Journal of Food Engineering*, 101(1):92-97.
- [72] Leon, L., Kelly, J.D. ve Downey, G., (2005). "Detection of Apple Juice Adulteration Using Near-Infrared Transflectance Spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, 59(5):593-599.
- [73] Reid, L.M., Woodcock, T., O'Donnell, C.P., Kelly, J.D. ve Downey G., (2005). "Differentiation of Apple Juice Samples on The Basis of Heat Treatment and Variety Using Chemometric Analysis of MIR and NIR Data", *Food Research International*, 38(10):1109-1115.
- [74] Kılıç, G.B. ve Karahan, A.G., (2010). "Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması", *Gıda*:35(6), 445-452.
- [75] Al-Jowder, O., Kemsley, E. ve Wilson, R.H., (2002). "Detection of Adulteration In Cooked Meat Products by Mid-Infrared Spectroscopy", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(6):1325-1329.
- [76] Camps, C., Robic, R., Bruneau, M. ve Laurens, F., (2010). "Rapid Determination of Soluble Solids Content and Acidity of Black Currant (*Ribes Nigrum* L.) Juice by Mid-Infrared Spectroscopy Performed In Series", *LWT - Food Science Technology*, 43(7):1164-1167.
- [77] Holland, J., Kemsley, E. ve Wilson, R., (1998). "Use Of Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Partial Least Squares Regression for the Detection of Adulteration of Strawberry Purees", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76(2):263-269.

- [78] Tapp, H.S., Defernez, M., Kemsley ve E.K., (2003). "FTIR Spectroscopy and Multivariate Analysis Can Distinguish The Geographic Origin Of Extra Virgin Olive Oils", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(21):6110-6115.
- [79] Snyder, A.B., Sweeney, C.F., Rodriguez-Saona, L.E. ve Giusti, M.M., (2014). "Rapid Authentication of Concord Juice Concentration in a Grape Juice Blend Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy and Chemometric Analysis", *Food Chemistry*, 147:295-301.
- [80] Yücesoy, D. ve Özen, B., (2013). "Authentication of a Turkish Traditional Aniseed Flavoured Distilled Spirit, Raki", *Food Chemistry*, 141(2):1461-1465.
- [81] Zhang, X., Qi, X., Zou, M. ve Liu, F., (2011). "Rapid Authentication of Olive Oil by Raman Spectroscopy Using Principal Component Analysis", *Analytical Letters*, 44(12):2209-2220.
- [82] Boyacı, İ.H., Temiz, H.T., Uysal, R.S., Velioglu, H.M., Yadegari, R.J. ve Rishkan, M.M., (2014). "A Novel Method for Discrimination of Beef and Horsemeat Using Raman Spectroscopy", *Food Chemistry*, 148:37-41.
- [83] Li, S., Shan, Y., Zhu, X., Zhang, X. ve Ling, G., (2012). "Detection of Honey Adulteration by High Fructose Corn Syrup and Maltose Syrup Using Raman Spectroscopy", *Journal of Food Composition and Analysis*, 28(1):69-74.
- [84] Marigheto, N.A., Kemsley, E.K., Defernez, M. ve Wilson, R.H., (1998). "A Comparison of Mid-Infrared and Raman Spectroscopies for The Authentication of Edible Oils", *Journal of American Oil Chemists Society*, 75(8):987-992.
- [85] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998). *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (çeviri) Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 850.
- [86] Stuart, B.H., (1997). *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*, John Wiley&Sons Ltd, Chichester.
- [87] Beekes, M., Lasch, P., ve Naumann, D., (2007). "Analytical Applications of Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy In Microbiology and Prion Research", *Veterinary Microbiology*, 123:305-319.
- [88] Inon, F. A., Garrigues, S. ve Guardia, M., (2004). "Nutritional parameters of commercially available milk samples by FTIR and chemometric techniques", *Analytica Chimica Acta*, 513:401-412.
- [89] Koca, N., Rodriguez-Saona, L.E., Harper, W.J. ve Alvarez, V.B., (2007). "Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Monitoring Short-Chain Free Fatty Acids In Swiss Cheese", *Journal Dairy Science*, 90:3596–3603.
- [90] De Voort, F.R., (1992). "Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to Food Analysis", *Food Research International*, 25:397– 403.
- [91] Helm, D, Labischinski, H., Schallehn, G. ve Naumann, D., (1991). "Classification and Identification of Bacteria by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy", *Journal of General Microbiology*, 131:69-79.

- [92] Handi, J., Knowles, J. ve Kell, D.G., (2005). "Computational Cluster Validation in Post-Genomic Data Analysis", *Bioinformatics*, 21(15):3201–3212.
- [93] Yıldız, N., Akbulut, Ö. ve Bircan, H., (2002). *İstatistiğe Giriş*, Aktif Yayıncılık, İstanbul, 247.
- [94] Mayer, H. K., (2005). "Milk Species Identification In Cheese Varieties Using Electrophoretic, Chromatographic and PCR Techniques", *International Dairy Journal*, 15:595–604.
- [95] Romero, C. O., Perez-Andujar, A., Olmedo ve S. Jimenez., (1996). "Detection of Cow's Milk in Ewe's or Goat's Milk by HPLC, Chromatographia", 42:181–184.
- [96] Karoui, R. ve Baerdemaeker, J. D., (2007). "A Review of the Analytical Methods Coupled with Chemometric Tools for the Determination of the Quality and Identity of Dairy Products", *Food Chemistry*, 102:621–640.
- [97] Bania, J., Ugorski, M., Polanowski, A. ve Adamczyk, E., (2001). "Application of Polymerase Chain Reaction for Detection of Goats' Milk Adulteration by Milk of Cow", *Journal of Dairy Research*, 68:333–336.
- [98] Nicolaou, N. ve Goodacre R., (2008). "Rapid And Quantitative Detection of the Microbial Spoilage in Milk Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics", *Analyst*, 133:1424–1431.
- [99] Ozen, B. F., ve Mauer, L.J., (2002). "Detection of Hazelnut Adulteration Using FT-IR Spectroscopy", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50:3898–3901.
- [100] Hennessy, S., Drowney, G., ve O'donnell C., (2008). "Multivariate Analysis of Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy Data to Confirm the Origin of Honeys", *Applied Spectroscopy*, 62:1115–1123.
- [101] Rohman, A., ve Man., Y.B.C., (2010). "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Analysis of Extra Virgin Olive Oil Adulterated with Palm Oil". *Food Research International*, 43:886–892.
- [102] Ellis, D. I., Broadhurst, D. ve Goodacre, R., (2004). "Rapid and Quantitative Detection of The Microbial Spoilage of Beef by Fourier Transform Spectroscopy and Machine Learning", *Analytica Chimica Acta*, 514:193–201.
- [103] Ellis, D. I., Broadhurst, D., Douglas, B. K., Rowland, J. J. ve Goodacre, R., (2002). "Rapid and Quantitative Detection of The Microbial Spoilage of Meat by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Machine Learning", *Applied and Environmental Microbiology*, 68:2822–2828.
- [104] Essendoubi, M., Toubas, D., Lepouse, C., Leon, A., Bourgeade, F., Pinon, J.M., Manfait, M. ve Sockalingum, G.D., (2007). "Epidemiological Investigation and Typing of Candida Glabrata Clinical Isolates by FTIR Spectroscopy", *Journal of Microbiological Methods*, 71 (2007):325-331.
- [105] Lin, S.Y. ve Wang, S.L., (2011). "Advances in Simultaneous DSC–FTIR Microspectroscopy For Rapid Solid-State Chemical Stability Studies: Some Dipeptide Drugs As Examples", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64:461-478.

- [106] Mak, Y.W., Chuah, L.O., Ahmad, R. ve Bhat, R., (2013). "Antioxidant and Antibacterial Activities of Hibiscus (*Hibiscus Rosa-Sinensis* L.) and Cassia (*Senna Bicapsularis* L.) Flower Extracts", *Journal of King Saud University-Science*, 25(4):275-282.
- [107] Konwar, M. ve Baruah, G.D., (2011). "On The Nature of Vibrational Bands In the FTIR Spectra of Medicinal Plant Leaves", *Scholars Research Library, Archives of Applied Science Research*, 3 (1): 214-221.
- [108] Davis, R. ve Mauer, L.J., (2011). "Subtyping of *Listeria Monocytogenes* at the Haplotype Level by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy and Multivariate Statistical Analysis", *International Journal Of Food Microbiology*, 150 (2011):140-149.
- [109] Erkahveci, A. ve Karaali, A., (1996). "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisinin Gıda Analizlerine Uygunlanması", *Gıda*, 21 (5):337-345.
- [110] Öner, Z., (2009). "Süt ve Süt Ürünlerinin Kimyasal Analizinde Infrared Yöntemlerin Kullanımı", *Süt Dünyası, Süt Ürünleri ve Teknolojileri Dergisi*, Ocak-Şubat 2009, Yıl:3 Sayı:18.
- [111] Papadopoulou, O., Panagou, E.Z., Tassou, C.C. ve Nychas, G.J.E., (2011). "Contribution of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy Data on the Quantitative Determination of Minced Pork Meat Spoilage", *Food Research International*, 44:3264–3271.
- [112] Mecozzi, M., Pietroletti, M. ve Tornambe, A., (2011). "Molecular and Structural Characteristics In Toxic Algae Cultures of *Ostreopsis Ovata* and *Ostreopsis* Spp. Evidenced by FTIR and FTNIR Spectroscopy", *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectroscopy*, 78:1572–1580.
- [113] Iwaki, M., Cotton, P.J., Quirk, P.G., Rich, P.R. ve Jackson, J.B., (2006). "Molecular Recognition Between Protein and Nicotinamide Dinucleotide in Intact, ProtonTranslocating Transhydrogenase Studied by ATR-FTIR Spectroscopy", *Journal of American Chemical Society*, 128 (8):2621–2629.
- [114] Slaughter, D.C., (1995). "Nondestructive Determination of Internal Quality in Peaches and Nectarines", *Transaction of ASAE*, 38 (2): 617-623.
- [115] Liu, Y. ve Ying, Y., (2005). "Use of FT-NIR Spectrometry in Non-Invasive Measurements of Internal Quality Of Fuji Apples", *Postharvest Biology and Technology*, 37: 65-71.
- [116] Büyükcan, M.B., (2008). Kayısıda Bazı İçsel Kalite Kriterlerinin Fourier Dönüşümlü-Yakın Kızıl Ötesi (Ftnır) Spektroskopi Kullanarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- [117] Laporte, M.F. ve Paquin, P., (1999). "Near-Infrared Analysis Of Fat, Protein, and Casein in Cow's Milk", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47:2600-2605.

- [118] Tsenkova, R., Atanassova, S., Kawano, S. ve Toyoda, K., (2001). "Somatic Cell Count Determination in Cow's Milk by Near-Infrared Spectroscopy: A New Diagnostic Tool", American Society of Animal Science, 79:2550–2557.
- [119] Sasic, S. ve Ozaki, Y., (2001). "Short-Wave Near-Infrared Spectroscopy of Biological Fluids. 1. Quantitative Analysis of Fat, Protein and Lactose in Raw Milk by Partial Least Squares Regression and Band Assignment", Analytical Chemistry, 73(1):64–71.
- [120] Paradkar, M.M. ve Irudayaraj, J., (2002). "Determination Of Cholesterol in Dairy Products by Infrared Techniques: 2. FT-NIR Method", International Journal of Dairy Technology, 55(3):133-139.
- [121] Reh, C., Bhat, S.N. ve Berrut, S., (2004). "Determination Of Water Content In Powdered Milk", Food Chemistry, 86 (3):457–464.
- [122] Curda, L. ve Kukackova, O., (2004). "NIR Spectroscopy: A Useful Tool For Rapid Monitoring of Processed Cheeses Manufacture", Journal of Food Engineering. 61(44):557–560.
- [123] Nagarajan, R., Singh, P. ve Mehrotra, R., (2006). "Direct Determination of Moisture in Powder Milk Using Near Infrared Spectroscopy", Journal Autom Methods Management Chemistry, 1–4.
- [124] Çebi, N. (2012). Beyaz Peynirlerde Kimyasal Kompozisyonun Mikro Ölçekte Dağılımının Mikro-Ftır İle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [125] Chen, J.Y., Han, Z., ve Ryuji M., (2006). "Rapid Determination of the Main Organic Acid Composition of Raw Japanese Apricot Fruit Juices Using Near-Infrared Spectroscopy", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54:9652-9657.
- [126] Başlar, M., (2008). Ekmeklik Buğday Unlarının Bazı Kalite Özelliklerinin Yakın Kızılötesi Spektroskopisi (NIRS) Kullanılarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [127] Cebi, N., Durak, Z.M., Toker, O.S., Sagdic. ve Arıcı, M., (2015). "An Evaluation of Fourier Transforms Infrared Spectroscopy Method For The Classification and Discrimination of Bovine, Porcine and Fish Gelatins", Food Chemistry, 190:1109–1115.
- [128] King Saud University, Infrared Spectroscopy, <http://faculty.ksu.edu.sa/Alomar/Documents/IR.ppt>, 22 Şubat 2016.
- [129] Jing, Liu., Jing, Ren., Zhen-Min, Liu. ve Ben-Heng, Guo., (2015). "A New Comprehensive Index for Discriminating Adulteration in Bovine Raw Milk", Food Chemistry, 172:251–256.
- [130] P.M, Santos., E.R, Pereira-Filho. ve L.E, Rodriguez-Saona., (2013). "Rapid Detection and Quantification of Milk Adulteration Using Infrared Microspectroscopy and Chemometrics Analysis", Food Chemistry, 138:19–24.

- [131] Pranita, J., Shyam, N.J., Anjan, B., Anuj, G., Manpreet, K.G. ve Gaurav, J., (2015). "Detection and Quantification of Soymilk in Cow–Buffalo Milk Using Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR–FTIR)", *Food Chemistry*, 168:41–47.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Olgun ÇIRAK
Doğum Tarihi ve Yeri : 1984 / Görele
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : olgun.cirak@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Gıda Mühendisliği	Gıda Mühendisliği	2017
Lisans	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2012
Lisans	Gıda Mühendisliği	Atatürk Üniversitesi	2007
Lisans	Kimya	Atatürk Üniversitesi	2006

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013-Devam	M.E.B Okul Kantini	Kantin İşletmecisi
2011-2012	Ülker (Yıldız Holding)	Satış Şefi

YAYINLARI

Bildiri

1. Durak, M.Z. ve ırak, O., (2016). “Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile Sütte Tür Tayini Yapılması”, Türkiye 12. Gıda Kongresi, 05-07 Ekim 2016, Edirne.