



RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN ET KALİTESİ VE GÜVENLİĞİNİN BELİRLENMESİNDE KULLANIMI

Hilal Soyocak^a, Fatih Öz^b, Sadettin Turhan^{a*}

^aOndokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

^bAtatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

Geliş /Received: 25.09.2023; Kabul /Accepted: 08.12.2023; Online baskı /Published online: 12.12.2023

Soyocak, H., Öz, F., Turhan, S. (2023). Raman spektroskopisinin et kalitesi ve güvenliğinin belirlenmesinde kullanımı. GIDA (2023) 48 (6) 1379-1393 doi: 10.15237/ gida.GD23116

Soyocak, H., Öz, F., Turhan, S. (2023). Use of Raman spectroscopy in determining the quality and safety of meat. GIDA (2023) 48 (6) 1379-1393 doi: 10.15237/ gida.GD23116

ÖZ

Et ve ürünlerinin güvenliği ve kalitesi, insan beslenmesi, sağlığı ve yaşam kalitesi açısından oldukça önemlidir. Son yıllarda et endüstrisinin hızlı büyümesi ayrıca beslenme ve gıda güvenliğine olan ilginin artması, gıdaların işleme ve depolama sırasında hızlı bir şekilde analiz edilmesi zorunluluğunu ortaya koymaktadır. Geleneksel analiz tekniklerinin, zaman alıcı, pahalı, örnekler zarar veren ve profesyonel operatörlere ihtiyaç duyan bazı dezavantajları bulunmaktadır. Günümüzde Raman spektroskopisi (RS), parmak izi potansiyeli, özgülüğü, hızı, tahribatsız ve taşınabilir olması nedeniyle et ve ürünlerinin analizinde giderek daha fazla ilgi görmektedir. Bu derleme çalışması, RS tekniğinin prensibini ve tarihsel gelişimini, çeşitli RS tekniklerinin özelliklerini ve RS'nin et kalitesi ve güvenlik analizindeki son gelişmelere ve uygulamalara genel bir bakışını özetlemektedir. Ayrıca RS'nin et endüstrisindeki mevcut zorlukları ile gelecekteki eğilimler hakkında da bilgi sunmaktadır.

Anahtar kelimeler: Raman spektroskopisi, et kalitesi, gıda güvenliği, hızlı analiz

USE OF RAMAN SPECTROSCOPY IN DETERMINING THE QUALITY AND SAFETY OF MEAT

ABSTRACT

The safety and quality of meat and its products are very important regarding people's nutrition, health, and quality of life. In recent years, the rapid growth of the meat industry and the increasing interest in nutrition and food safety revealed the necessity of analyzing foods quickly during processing and storage. Traditional analysis techniques have some disadvantages, including time-consuming, expensive, damage to samples, and the need for professional operators. Nowadays, Raman spectroscopy (RS) is drawing more and more attention in the analysis of meat and its products due to its potential in fingerprint, specificity, speed, non-destructive, and portable. This review summarizes the principle and development history of the RS technique, the characteristics of the various RS techniques, and an overview of the recent advances and applications of RS in meat quality and safety analysis. It also provides insight into the current challenges and future trends of RS in the meat industry.

Keywords: Raman spectroscopy, meat quality, food safety, rapid analysis

*Yazışmalardan sorumlu yazar /Corresponding author

✉: sturhan@omu.edu.tr

☎: (+90) 362 312 1919/1503

☎: (+90) 362 457 6034

Hilal Soyocak; ORCID no: 0000-0002-9754-3962

Fatih Öz; ORCID no: 0000-0002-5300-7519

Sadettin Turhan; ORCID no: 0000-0002-3510-4382

GİRİŞ

Et ve et ürünleri, proteinler, doymamış yağ asitleri, vitaminler, mineraller ve diğer temel besin öğeleri bakımından zengin kaynaklar olup, bunların tüketilmesi insan vücudunun normal aktivite ve metabolizmasını sürdürmesi için oldukça önemlidir. Küreselleşme ile hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde et ve ürünlerine yönelik küresel talep son yıllarda önemli düzeyde artmış ve 2019 yılında dünyada üretilen et miktarı 337 milyon tona ulaşmıştır. Et endüstrisinin hızlı büyümesi, özellikle et tedarik zincirinde çeşitlendirilmiş et işleme ve depolama yöntemleri için kalite kontrolünde bazı yeni sorunların ortaya çıkmasına yol açmıştır. Ayrıca, son yıllarda sağlıklı beslenme ve gıda güvenliği bilincinin artması, tüketicilerin daha kaliteli ve güvenilir gıda maddelerini talep etmesine neden olmuştur. Bu durum, et ve ürünlerinin elde edildikleri canlı hayvandan son ürüne kadar tüm aşamalarda kontrol edilmesi için sistematik yöntemlere ihtiyaç olduğunu göstermektedir (Teixeira ve Rodrigues, 2021; Qu vd., 2022).

Gıda maddelerinin kontrolünde bileşen analizi ve kalifikasyonu için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), sıvı kromatografi-kütle spektrometrisi (LC-MS/MS) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) gibi geleneksel yöntemler ve diğer analitik yöntemler yaygın olarak uygulanmaktadır. Ayrıca mikrobiyolojik analizlerde polimeraz zincir reaksiyonu (PCR) ve enzime bağlı immünosorbent (ELISA) testi geleneksel olarak kullanılan önemli yöntemler arasındadır. Bu yöntemler objektif ve güvenilir olmasına karşın zaman alıcı, pahalı, düşük verimli ve örneklerle doğrudan temas gerektirmektedir (Xu vd., 2021; Qu vd., 2022). Aynı zamanda bu yöntemler, karmaşık işlem aşamalarına sahip olduğundan ve örneklerin ön işleme tabi tutulmasını gerektirdiğinden çevrimiçi değerlendirme için endüstriyel ölçekte uygulamada zorluk oluştururlar. Bu nedenle gıda maddelerinin kontrol ve analizinde bu yöntemlere alternatif olarak kullanılabilecek yeni, hızlı ve tahribatsız analitik tekniklerin geliştirilmesi oldukça önemli ve acildir (Hassoun vd., 2020; Xu vd., 2021; Qu vd., 2022; Wu vd., 2022).

Geleneksel yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak ve endüstriyel ölçekte kullanılabilen teknikler geliştirmek için farklı spektroskopik ve görüntüleme teknikleri araştırılmıştır. Bunlardan kızılötesi spektroskopisi (IR), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), hiperspektral görüntüleme tekniği (HSI) ve Raman spektroskopisi (RS) teknikleri gıda bileşim analizlerinde kullanılmaya başlanmıştır (Hassoun vd., 2020; Orlando vd., 2021; Xu vd., 2021; Qu vd., 2022). Bu teknikler arasında RS, araştırmacıların artan şekilde ilgisini çekmiş ve hız, basit kullanım, ön işlem olmama veya basit bir ön işlem uygulama, suyla daha az karışma, kimyasal bileşenlerin parmak izi yapısal bilgilerini sağlama ve çevrimiçi algılama gibi benzersiz avantajları nedeniyle yeni, hızlı ve tahribatsız analiz tekniği olma potansiyeli sergilemiştir. Günümüzde RS, et ürünlerinin bileşimini belirlemek ve üründe oluşan veya hile amaçlı katılan zararlı maddeleri saptamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. RS'nin et biliminde uygulanması, özellikle son on yılda önemli ölçüde artmıştır (Qu vd., 2022).

Bu derleme çalışması, RS tekniğinin prensibini, tarihsel gelişimini, çeşitli RS tekniklerinin özelliklerini, RS'nin et kalitesi ve güvenlik analizindeki son gelişmelere ve uygulamalara genel bir bakışımı özetlemektedir. Ayrıca RS'nin et endüstrisindeki sınırlamaları ve zorlukları ile gelecekteki perspektifleri hakkında da bilgi sunmaktadır.

RAMAN SPEKTROSKOPİ TEKNİĞİNİN PRENSİBİ VE TARİHSEL GELİŞİMİ

Raman spektroskopisinin prensibi

RS; ışık kaynağı, monokromatör, örnek hücresi, filtre ve dedektörden oluşan bir cihaz olup (Bērziņš vd., 2021), temel çalışma prensibi dışarıdan gönderilen fotonlar ile uyarılan molekülde meydana gelen etkileşimlerin belirlenmesine dayanmaktadır (Qu vd., 2022). RS'de ölçülen değer saçılan fotonun enerjisinde meydana gelen değişimdir. Ölçülen bu değer Raman ile kızılötesi spektroskopisinin farkını göstermektedir (He vd., 2019; Orlando vd., 2021).

Bir ışık kaynağından gönderilen fonda molekül ile etkileşim sonrası meydana gelen durumlar üç farklı şekilde olmaktadır. Bunlar;

i) Foton ile molekül etkileşimi meydana gelmekte ancak net enerji değişimi sıfır olmaktadır. Bu durumda gelen ışığın şiddeti ile saçılan ışığın şiddeti aynı olmaktadır. Bu saçılma tipi Rayleigh Saçılması (Elastik Saçılma) olarak isimlendirilmektedir.

ii) Molekül ile foton etkileşimi sonrası foton enerji kazanarak saçılabilir. Bu durumda gelen ışık ile saçılan ışık arasında pozitif yönde frekans artışı meydana gelmektedir. Bu saçılma Anti-Stokes Saçılması olarak adlandırılmaktadır.

iii) Molekül ile foton etkileşimi sonrası molekül enerji kazanırsa gelen fotonun frekansında azalma meydana gelmektedir. Bu saçılma tipi ise Stokes Saçılması olarak isimlendirilmektedir. Hem Stokes hem de Anti-Stokes saçılmalar elastik olmayan saçılma olarak tanımlanmaktadır (Wang vd., 2021; Mishra, 2022; Qu vd., 2022).

RS'de molekül yapıları, her bir bileşiğin farklı vibrasyon ve rotasyon modeli sergilemeleri ile belirlenmektedir. Yapılan ölçümler ile RS'den Raman pikleri, Raman kaymaları ve Raman yoğunlukları elde edilmektedir. Elde edilen bu

veriler ile bileşikte hem kantitatif hem de kalitatif analiz sonuçları elde edilebilmektedir. RS'den elde edilen spektranın X-ekseninde Raman kayması bulunurken, Y-ekseninde Raman yoğunluğu değeri yer almaktadır. Bileşiğe ait elde edilen piklerin yüksekliğinden bileşiğin konsantrasyonuna, pik genişliğinden kristalitesine ve pik kaymasından da bileşiğin stresine ulaşılabilmektedir. Bir bileşiğin 532 nm dalga boylu lazer kullanımında 547.14 nm'de görülen sinyalinin Raman kayması aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır (Hadziç, 2022; He vd., 2019).

$$Raman\ kayması = 1/(532\ nm) - 1/(547.14\ nm) \quad (1)$$

Çizelge 1'de RS ile diğer spektroskopik tekniklerin karşılaştırılması verilmiştir. RS tekniği diğer spektroskopik teknikler ile karşılaştırıldığında bileşiklerin yapısal ve niteliksel bilgilerini sağlama yeteneğine sahip olması ve suya karşı düşük hassasiyet göstermesi gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca normal çevre koşullarında ve örnek hazırlama aşaması gerektirmeden analiz edilebilmektedir. RS, bir gıda örneği içerisindeki karbonhidrat, yağ ve protein gibi bileşiklerin belirlenmesinde oldukça başarılı bir yöntem olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, heterojen gıdaların kimyasal kompozisyonunu belirlemek için mikroskop ile kombine edilebilmektedir (Mishra, 2022).

Çizelge 1. Spektrofotometrik yöntemlerin karşılaştırılması (Hassoun vd., 2020; Mishra, 2022)

Spektroskopik Yöntem	Işık Kaynağı	Dalga Boyu Aralığı (nm)	Moleküler Kaynak	Sinyal Kaynağı	Avantajları	Dezavantajları
Floresans	Lazer	250-750	Elektronların bağlanması	Emisyon	Hız, hassasiyet, doğruluk, düşük maliyet	Floresans ışına yapan örneklerde kullanım, örnek yüzey tekniği
UV-Vis	Döteryum/tungsten halojen	190-750	Elektronların bağlanması	Absorpsiyon	Keskinlik, hassasiyet, renk ölçümünde kullanılabilirlik	Saçılma ve yol uzunluğu etkisi
NIR	Tungsten	750-2500	Temel bağların kombinasyonu ve titreşimsel overtone	Absorpsiyon	Düşük örnek hazırlama gereksinimi, fiziksel yapı ve suyun varlığı için yüksek hassasiyet	Referans metot gereksinimi, düşük spesifiklik, karışık spektrum, kuru örnek kullanma zorunluluğu
Raman	Lazer	750-1064	Titreşimsel geçişler	Saçılma	Yapısal ve niteliksel bilgi sağlama, suya karşı düşük hassasiyet	Floresanstan kaynaklanan gürtültü, zayıf saçılma nedeni ile düşük hassasiyet
MIR	Tungsten	2500-25000	Temel bükme, dönme ve germe enerjisi	Absorpsiyon	Kimyasal bileşenlere karşı yüksek hassasiyet, belirgin pik tepe noktası	Su girişimi ve düşük ışık penetrasyonu

IR tekniğinde, elektriksel dipol moment değişikliklerinden kaynaklanan titreşimler tespit edilmektedir. RS'de ise polarizasyondan kaynaklanan titreşimler belirlenmektedir. Bir molekülün iki özdeş yapısını veya benzer parçasını birbirine bağlayan bağların (C=C) zayıf polarize olan bağlardan (OH) daha aktif olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle IR'de baskın olarak gözlenen su molekülleri, RS'de zayıf pikler oluşturmaktadır. Böylece su içeriği yüksek veya sulu örneklerde RS kullanımı avantaj sağlamaktadır (Taylor ve Donnelly, 2020; Orlando vd., 2021).

RS, beş temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar lazer lamba kaynağı, örnek hücresi, filtre, monokromatör ve dedektördür (Bērziņš vd., 2021).

i) Lazer lamba kaynağı: Analiz edilecek örneğe uygun lazer lamba kaynağı seçimi oldukça önemlidir. Çalışma esnasında kullanılacak dalga boyu seçiminde floresans ışımadan kaçınılması önemlidir. Yakın kızılötesi veya ultraviyole dalga boyları seçildiğinde floresans ışımadan kaçınılmaktadır. Eğer analiz edilecek örnek için belirtilen dalga boyları uygunsa seçim ona göre yapılmalıdır (Butler vd., 2016).

Gıda örneklerinde sıklıkla kullanılan lazer kaynakları; argon (Ar) lazer (488-514.5 nm), kripton (Kr) lazer (530.9-647.1 nm), helyum/neon (He/Ne) lazer (632.8), diyot lazer (630-785 nm) ve neodyum/yttrium alüminyumoksit garnet (Nd:YAG) (532-1064 nm) lazerdir. Kullanılan ışık kaynakları arasında diyot lazerler katı ve yarı katı teknolojileri sayesinde daha yüksek enerji verimliliğine sahiptir. Yüksek dalga boylu lazer kaynakları tercih edildiğinde Fourier Transform RS olarak tanımlanan yöntem kullanılmaktadır. Görünür dalga boylarına sahip lazer kaynakları kullanıldığında RS'ye mikroskop bağlanır. Bu yöntem mikro-RS olarak isimlendirilir ve analitik teknikler ile heterojen gıdaların kimyasal bileşimlerinin araştırılmasını kolaylaştırır (Orlando vd., 2021; He vd., 2022; Qu vd., 2022).

ii) Filtre ve monokromatörler: RS'de kullanılan filtrenin rolü dedektöre girmeden önce saçılan ışığı filtrelemektir. Ayrıca dış radyasyon kaynaklarından örneğin zarar görmesini engellemek için de kullanılmaktadır (He vd., 2022). Analiz sırasında meydana gelen Rayleigh saçılmaları Raman saçılmasından daha fazla olmaktadır. Bu nedenle özel olarak tasarlanmış Rayleigh filtreleri veya çok kademeli monokromatörler sıklıkla tercih edilmektedir. Kullanılan filtrelerin, analizde tercih edilen lazer dalga boyuna göre seçilmesi gerekmektedir (Butler vd., 2016).

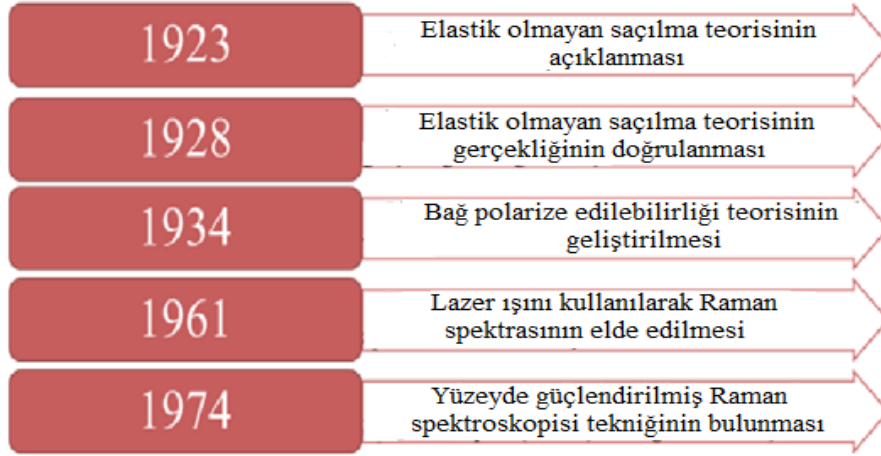
iii) Dedektör: Spektroskopide kullanılan dedektörlerin çok düşük Raman sinyallerini bile belirleyecek hassasiyete sahip olması istenir. RS'de sıklıkla kullanılanlar; i) şarj bağlantılı cihazlar (charge coupled devices), ii) fotoçoğaltıcı tüpler (photomultiplier tubes) ve iii) fotodiyot array (photodiode array) dedektörlerdir (Butler vd., 2016). Bunlar arasında RS'de sıklıkla kullanılan dedektör şarj bağlantılı cihazlardır (CCD). Bu dedektörler yüksek kuantum etkinliğine ve düşük sinyal/gürültü oranına sahiptir. Elektron çoğaltıcı CCD'ler geleneksel CCD'ler ile karşılaştırıldığında saçılmalara karşı oldukça yüksek hassasiyete sahiptir. Genel olarak dedektörlerde gürültüden kaynaklı ısınma meydana gelebilmektedir. Bu durum olduğunda analizlerin ölçümünde yanlışlıklar meydana gelebilir. Bunu önlemek için dedektörlerin soğutulması gerekmektedir. Dedektörlerin soğutulmasında sıklıkla kullanılanlar, sıvı nitrojen kriyojenik ve termoelektrik peltier soğutuculardır. -80 ile -100 °C arasına soğutulan dedektörlerde gürültü engellenmesi başarılı şekilde sağlanabilmektedir (Butler vd., 2016; He vd., 2022; Qu vd., 2022).

Raman spektroskopisinin tarihsel gelişimi

RS tekniğinin gelişimi, teorisinin oluşturulması ve ekipmanın yenilenmesi de dahil olmak üzere uzun bir dönemden geçmiştir (Şekil 1). RS'nin keşfedilmesi 1923 yılına dayanmaktadır. 1923 yılında, Avusturyalı fizikçi Adolf Gustav Stephan Smekal, fotonlardaki elastik olmayan saçılma teorisini açıklamış ve ardından 1928 yılında Hintli fizikçi Venkata Raman ve çalışma arkadaşları bu

teorinin gerçekliğini doğrulamışlardır. 1934 yılında G. Placzek, Raman saçılmasının bağ polarize edilebilirliği teorisini geliştirmiş ve Placzek'in bu teorisi, fizikçiler ve kimyagerler

tarafından saçılma yoğunluğunun ölçülmesinde kullanılmıştır (Smith ve Dent, 2019; Qu vd., 2022).



Şekil 1. Raman spektroskopisinin tarihsel gelişimi

Teorik olarak açıklanan RS, bu tarihten sonra ışık kaynaklarındaki yetersizlikler nedeniyle ekipmanlar ile yeterince kombine edilememiş ve 1930'lardan 1960'lara kadar Raman saçılması üzerine yapılan çalışmalar düşük seviyelerde kalmıştır. 1961 yılında Raman spektrumları için uyarıcı olarak lazer ışını ilk kez başarılı bir şekilde kullanan Porto ve Wood isimli iki fizikçi tarafından bu durum bozulmuş ve bu tarihten sonra RS alanında çalışmalar hızlanmıştır. RS'nin uyarma ışık kaynağı olan görünür ışığın, yakın kızılötesi dalga boyundaki lazerle değiştirilmesiyle görünür ışık altında flüoresan girişimi etkili bir şekilde önlenmiş, ayrıca zayıf Raman spektrum sinyalinin üstesinden gelinmiş ve algılama hassasiyeti geliştirilmiştir. Bu gelişmeler RS tekniğinin yeni bir aşamaya girmesini sağlamıştır. O tarihten sonra dağılımlı RS, mikro-RS, konfokal Raman mikroskobu, Fourier dönüşümü RS (FT-RS) ve uzamsal ofset RS (SORS) gibi farklı Raman teknikleri değişik amaçlı analiz ve ölçümlerde yaygın olarak uygulanmaya başlanmıştır (Akçe ve Kadioğlu, 2020; Qu vd., 2022).

RAMAN SPEKTROSKOPİSİ TEKNİKLERİ

Gıda maddelerinin analizinde hedeflenen amaçlar doğrultusunda farklı RS tekniklerinden yararlanılmaktadır. Aşağıda yaygın olarak

kullanılan bu teknikler hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

Raman mikroskopisi

Raman mikroskopisi, RS ve optik mikroskopinin kombinasyonundan oluşmaktadır (Urashima vd., 2023). Örnek yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar ve sınıflandırma analizlerinde sıklıkla kullanılır. Örnek hazırlamaya gerek duyulmayan bir yöntemdir. Ancak analizlerin yavaş gerçekleşmesi dezavantajına sahiptir (Shipp vd., 2017; Ilchenko vd., 2019).

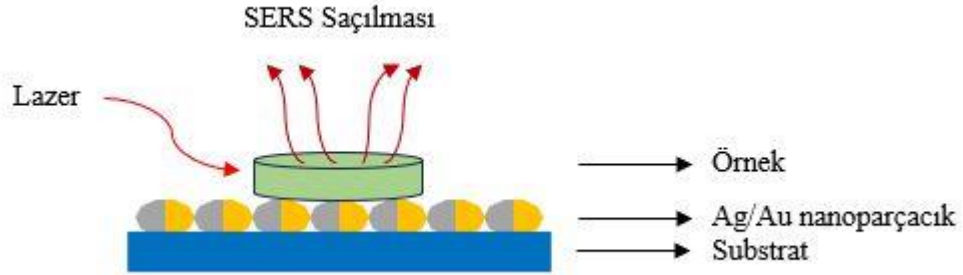
Rezonans Raman spektroskopisi

Spesifik olarak hedeflenen bir bileşik olduğunda kullanılan bir yöntem olup özellikle biyolojik örneklerde tercih edilmektedir. Saçılan titreşimlerden sadece bir kısmına odaklanmayı sağlar ve güçlü sinyaller elde edilebilir. Ancak sadece bazı moleküllerin ölçümünde kullanılabilir ve genel tanımlama yapılmasına uygun değildir (Shipp vd., 2017; Buhrke ve Hildebrandt, 2019).

Yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi

Yüzeyde güçlendirilmiş RS (SERS), Raman saçılma sinyallerinde büyük bir artış sağlayan pürüzlü metal yüzeylerde adsorban moleküllerinin

tespiti için en hassas tekniklerden biridir (Şekil 2) (Bell vd., 2020; Zhang vd., 2021).



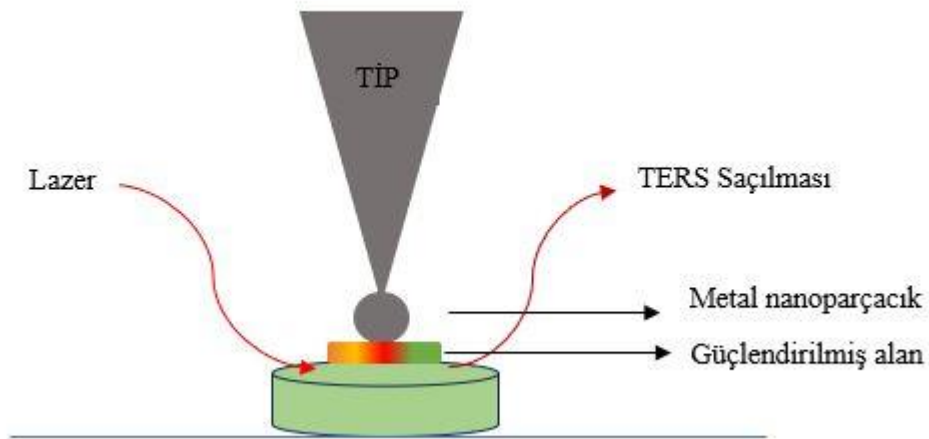
Şekil 2. Yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi tekniğinin şematik görüntüsü

Hem iz miktardaki bileşikleri belirlemek hem de sinyal gücünü artırmak için sıklıkla tercih edilmektedir. Sinyallerin güçlendirilmesinde iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; (i) pürüzlü metal yüzey ile elektromanyetik güçlendirme ve (ii) pürüzlü metal yüzeylerde adsorbe edilen moleküllerin elektronik eşlenmesinden dolayı kimyasal güçlendirmedir. Özel olarak hazırlanmış gümüş, altın ve bakır gibi metal yüzeyler Raman sinyal yoğunluğunu 10⁴-10⁶ seviye artırabilirler. Floresansı baskılayarak Raman sinyallerinin güçlenmesini ve algılama sınırının düşmesini sağlarlar. Örnek hazırlama aşaması gerektirmeyen

bu teknikte nanopartikül hazırlama aşaması bulunmaktadır (Shipp vd., 2017; Bell vd., 2020; He vd., 2022; Yılmaz vd., 2022).

Uçta Güçlendirilmiş Raman spektroskopisi

Uçta güçlendirilmiş RS (TERS) yöntemi, taramalı prop mikroskobu ile yüzeyde güçlendirilmiş RS tekniğinin birleşiminden meydana gelmiştir (Şekil 3). Hem yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmesini sağlar hem de Raman sinyallerini ölçerek kimyasal analiz gerçekleştirilir (Malard vd., 2021; Cao ve Sun, 2022).



Şekil 3. Uçta güçlendirilmiş Raman spektroskopisi tekniğinin şematik görüntüsü. TİP: Tarama probu mikroskobu

Bu yöntem günümüzde biyotıp, tıbbi görüntüleme ve yarı iletkenlerin ölçümü gibi çeşitli alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Uçta güçlendirilmiş RS ile yüzeyde güçlendirilmiş RS, aktivitesi olmayan pürüzsüz yüzeyli malzemelerin incelenmesini sağlar ve optik kırınım limiti ile sınırlanan çözünürlüğü düşük örneklerde kullanım potansiyeli verir (Shao ve Zenobi, 2019; Cao ve Sun, 2022).

İletim (Transmisyon) Raman spektroskopisi
Dağınık saçılma sahip örneklerin yığın içeriğinin araştırılmasında kullanılan bir yöntem olup RS'nin özel bir uygulamasıdır. Bu yöntemde, lazer ışınının ve Raman sinyallerinin toplandığı bölge örneğin iki zıt tarafında bulunmaktadır. Örnek hazırlama aşaması gerektirmeyen bu yöntemde örneğin tam spektrumu elde edilebilmektedir. Eczacılıkta ilaç analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Shipp vd., 2017; Nicolson vd., 2021).

RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN KULLANIM ALANLARI

RS, bilimsel disiplinlerde gün geçtikçe önemli hale gelen bir yöntem olup geniş bir uygulama alanına sahiptir. Günümüzde adli bilimler, biyoloji, materyal bilimleri, eczacılık, nanoteknoloji ve gıda teknolojisi alanlarında kullanılmaktadır (Silge vd., 2022). RS ile örnek analizinde yüksek doğruluk elde edilse de bazı bileşikler arasında çok küçük farklılıklar meydana gelebilmektedir. Bu nedenle araştırmacılar bu küçük farklılıkları belirleyebilmek için çeşitli veri analiz metodları kullanılmaktadır. Örneğin kimyasal kompozisyonu belirlemek, bakteri türlerini tespit

etmek veya doku tipini belirlemek için kullanılan yöntemlerden en sık tercih edilenlere; direkt pik analizi, temel komponent analizi (PCA), küme analizi, kısmi en küçük kareler (PLS) ve yapay sinir ağı analizi örnek olarak verilebilir (Orlando vd., 2021; Shipp vd., 2017).

RAMAN SPEKTROSKOPİSİNİN ET VE ÜRÜNLERİNDE KULLANIM ALANLARI Temel bileşenlerin belirlenmesi

Doku ve hücrelerde bulunan lipid, protein, nükleik asit gibi bileşikler RS'de 600-1800 cm^{-1} bölgesinde belirlenmekte ve bu bölge örneğin parmak izi olarak adlandırılmaktadır (Shipp vd., 2017; Pchelkina vd., 2022).

Proteinler

Hücrelerde yapısal ve fonksiyonel özelliklere sahip olan proteinlerin ikincil yapısının temeli α -heliks ve β -tabakadan oluşmaktadır. Proteinler genel olarak benzer amino asitlerden meydana geldiklerinden bu temel yapı amid bandı olarak isimlendirilmektedir. Proteinlerin ikincil yapılarının belirlenmesinde kullanılan Amid I ve Amid III bantları sırasıyla 1650-1690 cm^{-1} ve 1250-1270 cm^{-1} aralığında band oluşturmaktadırlar. Amid I bandı genellikle C=O (karbonil) gerilmesini ifade ederken, Amid III bandı N-H bağımlı ifade etmektedir. Proteinlerin yan zincirleri de ayrı bantlar oluşturmaktadır. Örneğin fenil halkası 1000-1005 cm^{-1} aralığında bant oluşturmaktadır (Shipp vd., 2017; Qu vd., 2022). Proteinler ile ilişkilendirilen bantlar değişik araştırmacılar tarafından belirlenmiş ve Çizelge 2'de sunulmuştur.

Çizelge 2. Protein ve lipitler ile ilişkili bantlar

Bant (cm^{-1})	İfade	Kaynaklar
500-550	Disülfit bağı (S-S)	Kuhar vd., 2021; Stone vd., 2002
755-830	Triptofan	Krimm ve Bandekar, 1986; Stone vd., 2002
911	Kısa zincirli lipitler	Notingher vd., 2003
935-937	C-C iskelet yapısı (α -heliks)	Gremlich ve Yan, 2000
1066;1080-1083; 1125-1128	C-N bağı	Gremlich ve Yan, 2000; Stone vd., 2002
1155-1158	C-C/C-N bağı	Gremlich ve Yan, 2000; Notingher vd., 2003
1225-1280	Amid III	Kuhar vd., 2021
1295-1305	CH ₂	Notingher vd., 2003; Bitar vd., 2006
1446-1449	C-H ₂ bağı	Gremlich ve Yan, 2000; Stone vd., 2002
1645-1660	C=C cis gerilme	Notingher vd., 2003; Bitar vd., 2006
1645-1680	Amid I	Kuhar vd., 2021; Herrero, 2017
1720-1750	C=O esterleri	Notingher vd., 2003; Bitar vd., 2006

Domuz etine uygulanan farklı sıcaklık ve sürenin proteinlere etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, 50-70 °C sıcaklık aralığında 2-4 saat pişirilen örnekler RS'de analiz edilmiş ve 4 saatlik pişirme işleminde sıcaklık arttıkça S-S bağlarında azalma meydana gelmiştir. Ayrıca Amid I ve C-C bağlarının pik yoğunluğunda da azalma görülmüştür. Elde edilen sonuçlardan etlere uygulanan termal işlem ile proteinlerin ikincil yapılarında meydana gelen değişimlerin belirlenebileceği rapor edilmiştir (Berhe vd., 2014).

Domuz miyofibriler proteinlerinin jel kalitesi üzerine düşük frekanslı manyetik alan (3.8 mT) ve pH'nın (5-7) kombine etkisini araştıran Yang vd. (2020), jel kalitesinde meydana gelen değişimleri belirlemek için RS'de ölçümler yapmışlardır. Artan pH ve düşük manyetik alan uygulamasının sinerjist etki gösterdiği ve pH 5.5-7.0 aralığında düşük manyetik alan uygulamasında başarılı sonuçlar verdiği bildirilmiştir. Artan triptofan ve tirozin kalıntılarının hidrojen bağlarına katıldığı, artan alifatik kalıntıların ise hidrofobik etkileşimleri artırdığı ve sonuç olarak proteinlerin su tutma kapasitesini artırarak jelleşme özelliğini iyileştirdiği bildirilmiştir.

Monago-Maraña vd. (2021), etlerin kolajen miktarının belirlenmesinde farklı spektroskopik tekniklerinin kullanım potansiyeli üzerine yaptıkları çalışmada, NIR, floresans ve RS tekniklerini kullanmışlardır. Araştırma sonucunda floresans spektroskopisinden elde edilen piklerin çok belirgin olmadığı ve örnekteki diğer proteinlerden etkilendiği gözlemlenmiştir. NIR sonuçlarında daha belirgin pikler elde edilmiş, ancak et türleri arasındaki farklılıkların belirlenmesinde sınırlamalar olduğu görülmüştür. RS pikleri incelendiğinde ise düzgün ve belirgin pikler elde edilmiş ve elde edilen piklerin kolajen ile ilişkilendirilmesi daha kolay olmuştur. Sığır eti ve kümes hayvanı yan ürünlerinin kolajen miktarları ile ilgili en yüksek R² (belirleme katsayısı) ve en düşük tahmin hatası değeri RS'de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan RS'nin etteki kolajen miktarının belirlenmesi için potansiyel bir araç olduğu rapor edilmiştir.

Lipitler

Et ve et ürünlerinde lipit miktarını ve yapısını belirlemek için kullanılan solvent ekstraksiyonu ve gaz kromatografisi gibi teknikler zaman alma, düşük verim, kompleks adımlar ve örnek hazırlama zorunluluğu gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle lipit yapısını belirlemek için RS'nin kullanımı önem kazanmıştır. Raman'ın lipitler hakkında bilgi sağlama özelliği yağ asitlerinin yoğunluğu, konumu ve doygunluk derecesinden etkilenen Raman bantları sayesinde gerçekleşmektedir. 1650 cm⁻¹ bandı hem Amid I protein piki hem de lipitlerin hidrokarbon yapılarındaki C=C bağlarını temsil etmektedir (Çizelge 2). Ancak lipitlerden dolayı oluşan pik zirvesi oldukça dardır ve böylece proteinlerden ayırt edilebilir (Shipp vd., 2017; Qu vd., 2022).

Shao vd. (2011) farklı lipitler (soya yağı, domuz yağı, tereyağı) ile hazırladıkları et hamurlarında ısı işlem uygulamadan ve uyguladıktan sonra RS ile ölçüm yaparak yapısal değişiklikleri incelemişlerdir. Raman piklerinde gözlemlenen değişikliklerin kullanılan yağlardan ve protein-yağ etkileşiminden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir. Çalışma sonunda ürüne farklı lipit ilavesi ile ısı işlem uygulamasının proteinlerin yapısını, hamurun akışkanlığını ve tekstürel özelliklerini etkilediğini rapor etmişlerdir.

Gao vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, farklı hayvan türlerine ait unlarda tür ayrımının belirlenmesinde FT-IR ve RS tekniklerinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada 18'i domuzdan, 20'si kümes hayvanlarından, 16'sı sığırdan, 14'ü ise koyundan oluşan toplam 68 et ve kemik unu örneği kullanılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar doğrultusunda Raman spektrumlarının farklı hayvan türlerinde farklı şekilde elde edildiği belirlenmiştir. Yağ asidi miktarının tür ayrımını gerçekleştirmede temel faktör olarak yüksek korelasyona sahip olduğu bildirilmiştir. Özellikle 1742, 1654, 1438, 1298 ve 1264 cm⁻¹'deki pik yoğunluklarında et ve kemik unları için önemli farklılıklar meydana geldiği gözlemlenmiştir (Gao vd., 2021).

Fizikokimyasal karakteristik

RS, et ve ürünlerinde önemli kalite parametreleri olan pH, su tutma kapasitesi, pişirme kaybı, dilimleme kuvveti, sarkomer boyu gibi fizikokimyasal özelliklerin belirlenmesinde kullanım potansiyeline sahiptir. pH, etlerde post-mortem değişikliklerin bir göstergesidir. Eterde meydana gelen kesim sonrası değişiklikler uygun koşullarda gerçekleşmez ise gıda endüstrisi için sorun olan koyu, sert, kuru (DFD) ve soluk, yumuşak, sulu (PSE) etlerin oluşmasına neden olur. RS ile üründe meydana gelen laktik asit birikimi ve pH düşmesi belirlenebilmektedir. Et ürünleri için önemli olan diğer bir parametre su tutma kapasitesidir. Ürünün depolanması ve işlenmesi sırasında meydana gelen damlama, ürünlerde sorunlara neden olmaktadır. Ayrıca ısı işlem görmüş ürünlerde pişirme kaybı et endüstrisi için önemli bir faktördür ve su tutma kapasitesi ile ilişkilidir. RS, bu parametreler dışında ısı işlem ve dondurma işlemlerinde son nokta sıcaklığının ve myoglobin yapısı değişikliğinin belirlenmesi gibi birçok faktörün analizinde kullanılabilir (Jankowiak vd., 2021; Robert vd., 2021; Qu vd., 2022).

RS kullanılarak domuz etinde kesim sonrası erken dönemde pH ve pH'ya bağlı değişikliklerin belirlenmesinin amaçlandığı bir çalışmada, 96 adet domuz etinde kesimden sonra 45. dakika ve 24. saatte Raman ölçümleri alınmıştır. Ölçümler karınca koloni optimizasyon (ant colony optimization) algoritması ile incelenmiştir. RS'den elde edilen spektrumlar incelendiğinde 45. dakika ve 24. saate özel pikler elde edilmiştir. Böylece elde edilen piklerden pH tahmininde bulunulabileceği ve kesim sonrası etin hangi aşamada olduğunun belirlenebileceği bildirilmiştir. RS'nin bu alanda hızlı ve örneğe zarar vermeden analiz yapılmasında kullanılabilir bir yöntem olduğu rapor edilmiştir (Nache vd., 2016).

Katemala vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada, farklı yetiştirme dönemlerinde tavuk etlerinin Raman karakteristikleri incelenmiştir. Yetiştirme dönemlerinin 8, 10, 12, 16 ve 20. haftalarında kesim yapılmış ve hem çığ (göğüs ve but) hem de haşlanmış örneklerin Raman ölçümleri alınmıştır.

Ölçümler sonucunda tavuk göğüs eti proteinlerinin α -heliks yapısında olgunlaşma süresince azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Ayrıca tavuk but etinde göğüs etine göre daha yüksek α -heliks piki elde edilmiştir. S-S bağlarının yoğunluğu 20 haftalık tavukların but kısmında en yüksek değerde bulunmuştur. Kesme kuvveti değeri ve Raman spektrusunda 1670, 1612, 1558 ve 1277 cm^{-1} bantları, yaşlı tavukların göğüs eti ile ilişkilendirilmiştir. Su ile ilişkilendirilen 3207 cm^{-1} bandı haşlanmış tavuk etinde yüksek bulunmuş ve yüksek nem içeriği olarak belirlenmiştir. Çalışmanın farklı yaşlarda tavuk etinin karakteristiklerinin belirlenmesinde RS'nin kullanıldığı ilk makale olduğu bildirilmiştir.

Transglutaminaz enzimi ilave edilen Frankfurter sosilerinin protein yapılarında ve proteinlerin su tutma kapasitesinde meydana gelen değişikliği belirlemek için RS'nin kullanıldığı bir çalışmada, farklı oranlarda (%0.33, 0.67 ve 1) transglutaminaz ilave edilmiş sosis örnekleri hazırlanmıştır. RS'de yapılan ölçümler sonucunda enzim miktarı arttıkça Amid I bandında değişiklikler meydana gelmiştir. Raman bantlarının frekans ve yoğunluklarında meydana gelen bu değişiklikler proteinlerin ikincil yapıları ile proteinlerin su yapılarında meydana gelen değişiklikler ile ilişkilendirilmiştir. -OH gerilme titreşimlerinin belirlendiği Raman bandının yoğunluğunda enzim ilavesi ile artış meydana gelmiş ve hidrojen bağları güçlenmiştir. Bunun sonucu olarak su-protein interaksiyonlarının arttığı bildirilmiştir. Böylece sosis üretiminde su tutma kapasitesinin enzim ilavesi ile artırılabilirliği belirlenmiştir (Kang vd., 2017).

Mikrobiyel bozulma

Gıda kaynaklı mikroorganizmalar hem insan sağlığını olumsuz etkiler hem de gıdanın bozulmasına neden olurlar. Bu nedenle gıdalara bulaşan mikroorganizmalarının tespitinin en hızlı şekilde yapılması gerekmektedir (Odeyemi vd., 2020). Geleneksel besiyeri sayım yöntemleri oldukça uzun zaman almaktadır. Mikroorganizmaların hızlı tespiti için RS'nin kullanım potansiyelinin araştırıldığı çalışmalar yapılmaktadır (Ma vd., 2018; Breuch vd., 2020; Qu vd., 2022).

Ma vd. (2018) tarafından önemli bir gıda patojeni olan *Salmonella* Typhimurium'un tespit edilmesinde SERS tekniğinin kullanılabilirliği araştırılmış ve farklı oranlarda bakteri içeren solüsyonların Raman ölçümleri alınmıştır. Ardından domuz eti örnekleri farklı konsantrasyonlarda bakteri ile kontamine edilmiş ve kontamine domuz eti örneklerinden ölçümler alınmıştır. İlave edilen miktar ile Raman ölçümü sonucu hesaplanan konsantrasyonlar arasındaki farklar incelendiğinde plaka sayım yöntemi (geleneksel yöntem) ile SERS tekniği kullanılarak elde edilen sonuçlar arasında önemli bir farklılık olmadığı belirlenmiştir.

RS ile kümes hayvanları etlerinde bulunan mikroorganizmaların tespiti için bir çalışma yapılmış ve çalışma sonunda bu mikroorganizmaların ayrımı ve sınıflandırılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada *Micrococcus luteus*, *Brochothrix thermosphacta*, *Bacillus coagulans*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens* DSM 4358, *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090, *Escherichia coli* K12 ve *Escherichia coli* HB10 mikroorganizmaları kullanılmıştır. İki farklı Raman yöntemi (mikroskop ve taşınabilir fiber optik) ile ölçümler alınmış ve her mikroorganizma için Raman bantlarının frekans ve yoğunlukları başarılı bir şekilde ölçülmüştür (Jaafreh vd., 2019).

Zararlı bileşenler

Et ve et ürünlerinde üretim prosesi sırasında ürüne eklenen veya ürünün depolanması sırasında meydana gelen zararlı bileşenler hem ürünün besleyici değerini azaltmakta hem de insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiye neden olmaktadır. Bu nedenle bu bileşiklerin hızlı ve doğru tespiti oldukça önemlidir. RS, hızlı ve güvenilir sonuç vermesi nedeni ile bileşenlerin tespitinde kullanım potansiyeline sahiptir. Et endüstrisinde sıklıkla karşılaşılan önemli zararlı bileşenler, antibiyotikler ve gıda boyaları gibi dışarıdan ilave edilenler ile histamin gibi kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelenlerdir (Karwowska vd., 2021; Qu vd., 2022).

Zhao vd. (2016) ördeklere hastalıkların önlenmesi için kullanılan tetrasiklin antibiyotiklerinin ördek etinde ne kadar kalıntı

bıraktığını belirlemek için bir çalışma yapmışlardır. Tetrasiklinin ördeklere kullanım miktarı ve ette kalıntı miktarı ile ilgili yasal sınırlamalar bulunmaktadır. Çünkü bu antibiyotik insan vücudunda karaciğerde birikerek toksik etki göstermektedir. Bu nedenle fazla ve gereksiz tetrasiklin kullanımını engellemek için analizler yapılmaktadır. Çalışmada önce standart tetrasiklin örneği SERS ile analiz edilmiş ve ardından tetrasiklin içeren ördek eti ekstraktları ölçülmüştür. Standart çözelti ile antibiyotik 520 cm^{-1} , 1058 cm^{-1} ve 1274 cm^{-1} bantları ile karakterize edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin çözeltileri ile bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiş ve böylece ördek etlerinde bulunan tetrasiklinin miktarı belirlenebilmiştir. Çalışma sonunda SERS kullanımının hızlı bir belirleyici yöntem olduğu bildirilmiştir.

Deniz ürünlerinde histamin miktarını belirlemek için yapılan bir çalışmada, ince tabaka kromatografisi ile SERS kullanılmıştır. Histamin deniz ürünlerinde meydana gelen ve önemli bozulma sebebi olan bir bileşiktir. Bu nedenle hızlı ve güvenilir bir şekilde belirlenmesi önem kazanmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında farklı konsantrasyonlardaki histamin çözeltileri ve belirli konsantrasyonlardaki histamin ile muamele edilen balık örneklerinin Raman ölçümleri alınmıştır. Standart çözülden elde edilen pikler ile histaminle muamele edilmiş balıklardan elde edilen pikler karşılaştırılmış ve 1302 cm^{-1} ve 1571 cm^{-1} bantlarının histamin ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında balık örneklerinden 0-48 saat aralığında Raman ölçümleri alınmıştır. Direkt balık örneklerinde yapılan ölçümler dışında balık örneklerine ince tabaka kromatografisi uygulanmış ve elde edilen histamin direkt olarak ölçülmüştür. Her iki yöntemde de histamin miktarı belirlenebilmiş, ancak ince tabaka kromatografisi ile yapılan ölçümlerde bantlar daha net gözlemlenmiştir (Tan vd., 2019).

Taklit ve taşış

Et endüstrisinde taklit ve taşış önemli bir sorun olarak değerlendirilmektedir. Bu durum taze etlerde kas yapısı korunduğu için çok sık karşılaşılsa da özellikler et ürünleri üretiminde

farklı et orijinleri kullanımı, ilave edilen bileşenlerdeki farklılıklar ve et dışı bileşen ilavesi meydana gelebilmektedir. Bunun önüne geçmek için çeşitli analiz yöntemleri (PCR, kromatografi, elektroforez, ELISA, vb.) kullanılmaktadır. RS'de bu yöntemlerden biridir (Li vd., 2020; Qu vd., 2022).

Et türünü belirlemek için yapılan bir çalışmada RS, lazer etkileşimli plazma spektroskopisi (LIPS) ile kombine edilmiştir. LIPS, Raman ve Raman-LIPS kullanılarak üç farklı et türünün (sığır, domuz, koyun) belirlenmesi için analizler yapılmış ve üç yöntem birbiri ile karşılaştırılmıştır. Analizler sonucu elde edilen spektraller incelendiğinden her üç et türü için de benzer pikler elde edilmiş ancak elde edilen piklerin yoğunluklarında farklılıklar belirlenmiştir. Kalsiyumu ifade eden pik domuz etinde diğerlerine göre daha fazla miktarda bulunmuştur. Sığır ve domuz etine göre de azot piki koyun etinde daha yüksek olmuştur. Bu spesifik piklerden tür ayırımının yapılabileceği ve LIPS-Raman kombinasyonundan en başarılı sonucun elde edildiği bildirilmiştir (Sun vd., 2022).

Nunes vd. (2019) su tutma kapasitesini artırmak için sığır etine katılan bileşenleri belirlemede RS kullanmışlardır. Çalışmada sığır etine tuz (NaCl), karragenan ve sodyum trifosfat (STPP) ilave etmişler ve Raman ölçümlerini almışlardır. Katkısız örnek ile karşılaştırıldığında sığır etinde herhangi bir tağşişin yapıp yapılmadığının belirlenmesinin mümkün olduğunu ve bu amaçla RS kullanımının başarılı sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir.

SONUÇ

Et ürünlerine küresel talebin artması, tüketicilerde bazı kalite ve güvenlik sorunlarına neden olmuştur. Bu nedenle et ve ürünlerinin hammaddeden tüketime kadar geçen tüm aşamalarda kalitelerinin izlenmesi için sistematik ve küresel gıda güvenliği kontrol sistemleri gerekmektedir. Hammaddenin kalitesinin tespiti, istenilen et türünün belirlenmesi, ürüne ilave edilen bileşenlerin saptanması ve depolama süresince kimyasal ve mikrobiyal bozulmaların belirlenmesi için çeşitli tekniklerden

yararlanılmaktadır. Bu geleneksel teknikler nesnel ve güvenilirdir ancak yerinde, doğru ve yüksek verimli analizlerin yapılmasına uygun değildir. Buna karşılık, spektral analiz teknikleri, et kalitesi ve güvenlik analizi için hızlı ve ekonomiktir. Diğer spektral tekniklerle karşılaştırıldığında, RS'nin et ve ürünlerinin analizinde hız, basit kullanım, ön işlemsiz veya basit bir ön işlem uygulama, suyla daha az karışma, kimyasal bileşenlerin parmak izi yapısal bilgilerini sağlama ve çevrimiçi algılama gibi benzersiz avantajları bulunmaktadır. Et ve ürünlerinin analizinde RS'i kullanılan bir dizi çalışma, RS'nin diğer bazı alanlarda olduğu gibi et bilimi alanında da belirli ilerlemeler kaydettiğini, et kalitesi ve güvenlik analizinde önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Doğruluk, hassasiyet, stabilite, form ve hız gibi tespit kabiliyeti yönünden gelişmiş RS tekniklerinin ortaya çıkması hem et kaynağının tespitinde hem de hassas, derin tarama ve görsel et analizinde önemli gelişmeler sağlamıştır. Kemometrinin farklı RS teknikleriyle birleştirilmesi, parmak izlerinin incelenmesinde gerçekleştirilebilir, hızlı ve kullanımı kolay yeni bir yol sağlamış, ayrıca örtüşen analitik sinyallerin çözümünde de alternatif yaklaşımlar göstermiş ve etteki karmaşık analitik sistemlerin nitel ve nicel analizlerinde önemli değişikliklere neden olmuştur. Diğer taraftan, örtüşen sinyaller ve Raman sistemlerinin yüksek fiyatları gibi faktörler, RS tekniklerinin ticarileşmesini engellemektedir. Bu nedenle, gelecekte et endüstrisinde uygulanacak RS tekniği üzerine yapılacak çalışmalar, düşük maliyet, yüksek performans, iyi pratik, gerçek zamanlı ve yerinde tespit ekipman sistemleri geliştirilmesinin yanı sıra doğruluk, tekrarlanabilirlik ve seçiciliğin geliştirilmesine odaklanmalıdır.

YAZAR KATKILARI

Tüm yazarlar literatürlerin taranmasında, derlenmesinde, makalenin yazımında ve yayımlanmasında eşit oranda katkı sağlamışlardır.

ÇIKAR İLİŞKİSİ

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

KAYNAKLAR

- Akçe, M. A., Kadioğlu, Y. K. (2020). Raman spektroskopisinin ilkeleri ve mineral tanımlamalarında kullanılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 9(2), 99-115, doi: 10.17100/nevbittek.778678.
- Bell, S. E., Charron, G., Cortés, E., Kneipp, J., de la Chapelle, M. L., Langer, J., Procházka, M., Tran, V., Schlücker, S. (2020). Towards reliable and quantitative surface-enhanced Raman scattering (SERS): From key parameters to good analytical practice. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(14), 5454-5462, doi: 10.1002/anie.201908154.
- Berhe, D. T., Engelsen, S. B., Hviid, M. S., Lametsch, R. (2014). Raman spectroscopic study of effect of the cooking temperature and time on meat proteins. *Food Research International*, 66, 123-131, doi: 10.1016/j.foodres.2014.09.010.
- Bērziņš, K., Fraser-Miller, S. J., Gordon, K. C. (2021). Recent advances in low-frequency Raman spectroscopy for pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 592, 120034, doi: 10.1016/j.ijpharm.2020.120034.
- Bitar, R. A., Martinho, H. D. S., Tierra-Criollo, C. J., Zambelli Ramalho, L. N., Netto, M. M., Martin, A. A. (2006). Biochemical analysis of human breast tissues using Fourier-transform Raman spectroscopy. *Journal of Biomedical Optics*, 11(5), 054001-1-054001-8, doi: 10.1117/1.2363362.
- Breuch, R., Klein, D., Siefke, E., Hebel, M., Herbert, U., Wickleder, C., Kaul, P. (2020). Differentiation of meat-related microorganisms using paper-based surface-enhanced Raman spectroscopy combined with multivariate statistical analysis. *Talanta*, 219, 121315, doi: 10.1016/j.talanta.2020.121315.
- Buhrke, D., Hildebrandt, P. (2019). Probing structure and reaction dynamics of proteins using time-resolved resonance Raman spectroscopy. *Chemical Reviews*, 120(7), 3577-3630, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00429.
- Butler, H. J., Ashton, L., Bird, B., Cinque, G., Curtis, K., Dorney, J., Esmonde-White, K., Fullwood, N. J., Gardner, B., Martin-Hirsch, P. L., Walsh, M. J., McAinsh, M. R., Stone, N., Martin, F. L. (2016). Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. *Nature Protocols*, 11(4), 664-687, doi: 10.1038/nprot.2016.036.
- Cao, Y., Sun, M. (2022). Tip-enhanced Raman spectroscopy. *Reviews in Physics*, 8, 100067, doi: 10.1016/j.revip.2022.100067.
- Das, R. S., Agrawal, Y. K. (2011). Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 57(2), 163-176, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.08.003.
- Gao, F., Ben-Amotz, D., Yang, Z., Han, L., Liu, X. (2021). Complementarity of FT-IR and Raman spectroscopies for the species discrimination of meat and bone meals related to lipid molecular profiles. *Food Chemistry*, 345, 128754, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.128754.
- Gremlich, H. U., Yan, B. (2000). *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*. 1st Edition, CRC press, Boca Raton, USA, 600 p.
- Hadziç, M. (2022). Raman ve X-Ray flüoresans spektroskopilerin fizik ve arkeoloji uygulamaları. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi, Edirne. Türkiye, 113 s.
- Hassoun, A., Carpena, M., Prieto, M. A., Simal-Gandara, J., Özogul, F., Özogul, Y., Emir Çoban, Ö., Guðjónsdóttir, M., Barba, F. J., Marti-Quijal, F. J., Jambrak, A. R., Maltar-Strmecki, N., Kljusuric, J. G., Regenstein, J. M. (2020). Use of spectroscopic techniques to monitor changes in food quality during application of natural preservatives: A review. *Antioxidants*, 9(9), 882, doi: 10.3390/antiox9090882.
- He, H., Sun, D. W., Pu, H., Chen, L., Lin, L. (2019). Applications of Raman spectroscopic techniques for quality and safety evaluation of milk: A review of recent developments. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(5), 770-793, doi: 10.1080/10408398.2018.1528436.
- He, Y., Xu, W., Qu, M., Zhang, C., Wang, W., Cheng, F. (2022). Recent advances in the application of Raman spectroscopy for fish quality and safety analysis. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21(4), 3647-3672, doi: 10.1111/1541-4337.12968.

- Ilchenko, O., Pilgun, Y., Kutsyk, A., Bachmann, F., Slipets, R., Todeschini, M., Okeyo, P. O., Poulsen, H. F., Boisen, A. (2019). Fast and quantitative 2D and 3D orientation mapping using Raman microscopy. *Nature Communications*, 10(1), 5555, doi: 10.1038/s41467-019-13504-8.
- Jaafreh, S., Valler, O., Kreyenschmidt, J., Günther, K., Kaul, P. (2019). In vitro discrimination and classification of microbial flora of poultry using two dispersive Raman spectrometers (microscope and Portable Fiber-Optic systems) in tandem with chemometric analysis. *Talanta*, 202, 411-425, doi: 10.1016/j.talanta.2019.04.082.
- Jankowiak, H., Cebulska, A., Bocian, M. (2021). The relationship between acidification (pH) and meat quality traits of polish white breed pigs. *European Food Research and Technology*, 247(11), 2813-2820, doi: 10.1007/s00217-021-03837-4.
- Kang, Z. L., Li, X., Ma, H. J. (2017). Effect of the levels of transglutaminase in frankfurters: A physical-chemical and Raman spectroscopy study. *CyTA - Journal of Food*, 15(1), 75-80, doi: 10.1080/19476337.2016.1214928.
- Karwowska, M., Stadnik, J., Stasiak, D. M., Wójciak, K., Lorenzo, J. M. (2021). Strategies to improve the nutritional value of meat products: Incorporation of bioactive compounds, reduction or elimination of harmful components and alternative technologies. *International Journal of Food Science and Technology*, 56(12), 6142-6156, doi: 10.1111/ijfs.15060.
- Katemala, S., Molee, A., Thumanu, K., Yongsawatdigul, J. (2021). Meat quality and Raman spectroscopic characterization of Korat hybrid chicken obtained from various rearing periods. *Poultry Science*, 100(2), 1248-1261, doi: 10.1016/j.psj.2020.10.027.
- Kuhar, N., Sil, S., Umapathy, S. (2021). Potential of Raman spectroscopic techniques to study proteins. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 258, 119712, doi: 10.1016/j.saa.2021.119712.
- Li, Y. C., Liu, S. Y., Meng, F. B., Liu, D. Y., Zhang, Y., Wang, W., Zhang, J. M. (2020). Comparative review and the recent progress in detection technologies of meat product adulteration. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(4), 2256-2296, doi: 10.1111/1541-4337.12579.
- Ma, X., Xu, X., Xia, Y., Wang, Z. (2018). SERS aptasensor for *Salmonella typhimurium* detection based on spiny gold nanoparticles. *Food Control*, 84, 232-237, doi: 10.1016/j.foodcont.2017.07.016.
- Malard, L. M., Lafeta, L., Cunha, R. S., Nadas, R., Gadelha, A., Cançado, L. G., Jorio, A. (2021). Studying 2D materials with advanced Raman spectroscopy: CARS, SRS and TERS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(41), 23428-23444, doi: 10.1039/d1cp03240b.
- Mishra, M. (2022). Spectroscopic techniques for the analysis of food quality, chemistry, and function. In: *Advanced Spectroscopic Techniques for Food Quality*, Shukla, A. K. (ed.), Royal Society of Chemistry, the UK, pp. 1-22.
- Monago-Maraña, O., Wold, J. P., Rødbotten, R., Dankel, K. R., Afseth, N. K. (2021). Raman, near-infrared and fluorescence determination of collagen content in ground spectroscopy for meat and poultry by-products. *LWT-Food Science and Technology*, 140, 110592, doi: 10.1016/j.lwt.2020.110592.
- Nache, M., Hinrichs, J., Scheier, R., Schmidt, H., Hitzmann, B. (2016). Prediction of the pH as indicator of porcine meat quality using Raman spectroscopy and metaheuristics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 154, 45-51, doi: 10.1016/j.chemolab.2016.03.011.
- Nicolson, F., Kircher, M. F., Stone, N., Matousek, P. (2021). Spatially offset Raman spectroscopy for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 50(1), 556-568, doi: 10.1039/d0cs00855a.
- Nottingham, I., Verrier, S., Haque, S., Polak, J. M., Hench, L. L. (2003). Spectroscopic study of human lung epithelial cells (A549) in culture: living cells versus dead cells. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 72(4), 230-240, doi: 10.1002/bip.10378.
- Nunes, K. M., Andrade, M. V. O., Almeida, M. R., Fantini, C., Sena, M. M. (2019). Raman

- spectroscopy and discriminant analysis applied to the detection of frauds in bovine meat by the addition of salts and carrageenan. *Microchemical Journal*, 147, 582-589, doi: 10.1016/j.microc.2019.03.076.
- Odeyemi, O. A., Alegbeleye, O. O., Strateva, M., Stratev, D. (2020). Understanding spoilage microbial community and spoilage mechanisms in foods of animal origin. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(2), 311-331, doi: 10.1111/1541-4337.12526.
- Orlando, A., Franceschini, F., Muscas, C., Pidkova, S., Bartoli, M., Rovere, M., Tagliaferro, A. (2021). A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. *Chemosensors*, 9(9), 262, doi: 10.3390/chemosensors9090262.
- Pchelkina, V. A., Chernukha, I. M., Fedulova, L. V., Ilyin, N. A. (2022). Raman spectroscopic techniques for meat analysis: A review. *Theory and Practice of Meat Processing*, 7(2), 97-111, doi: 10.21323/2414-438X-2022-7-2-97-111.
- Qu, C., Li, Y., Du, S., Geng, Y., Su, M., Liu, H. (2022). Raman spectroscopy for rapid fingerprint analysis of meat quality and security: Principles, progress and prospects. *Food Research International*, 161, 111805, doi: 10.1016/j.foodres.2022.111805.
- Robert, B. (2009). Resonance Raman spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 101, 147-155, doi: 10.1007/s11120-009-9440-4.
- Shao, J. H., Zou, Y. F., Xu, X. L., Wu, J. Q., Zhou, G. H. (2011). Evaluation of structural changes in raw and heated meat batters prepared with different lipids using Raman spectroscopy. *Food Research International*, 44(9), 2955-2961, doi: 10.1016/j.foodres.2011.07.003.
- Shao, F., Zenobi, R. (2019). Tip-enhanced Raman spectroscopy: principles, practice, and applications to nanospectroscopic imaging of 2D materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411, 37-61, doi: 10.1007/s00216-018-1392-0.
- Shipp, D. W., Sinjab, F., Notingher, I. (2017). Raman spectroscopy: techniques and applications in the life sciences. *Advances in Optics and Photonics*, 9(2), 315-428, doi: 10.1364/AOP.9.000315.
- Silge, A., Weber, K., Cialla-May, D., Müller-Böttcher, L., Fischer, D., Popp, J. (2022). Trends in pharmaceutical analysis and quality control by modern Raman spectroscopic techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 153, 116623, doi: 10.1016/j.trac.2022.116623.
- Smith, E., Dent, G. (2019). *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 1st Edition, John Wiley & Sons Ltd, the UK, 240 p.
- Stone, N., Kendall, C., Shepherd, N., Crow, P., Barr, H. (2002). Near-infrared Raman spectroscopy for the classification of epithelial pre-cancers and cancers. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(7), 564-573, doi: 10.1002/jrs.882.
- Sun, H., Song, C., Lin, X., Gao, X. (2022). Identification of meat species by combined laser-induced breakdown and Raman spectroscopies. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 194, 106456, doi: 10.1016/j.sab.2022.106456.
- Tan, A., Zhao, Y., Sivashanmugan, K., Squire, K., Wang, A. X. (2019). Quantitative TLC-SERS detection of histamine in seafood with support vector machine analysis. *Food Control*, 103, 111-118, doi: 10.1016/j.foodcont.2019.03.032.
- Taylor, E. A., Donnelly, E. (2020). Raman and Fourier transform infrared imaging for characterization of bone material properties. *Bone*, 139, 115490, Doi: 2020. 10.1016/j.bone 115490.
- Teixeira, A., Rodrigues, S. (2021). Consumer perceptions towards healthier meat products. *Current Opinion in Food Science*, 38, 147-154, doi: 10.1016/j.cofs.2020.12.004.
- Urashima, S. H., Morita, M., Komatani, S., Yui, H. (2023). Non-destructive estimation of the cation composition of natural carbonates by micro-Raman spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 1242, 340798, doi: 10.1016/j.aca.2023.340798.
- Wang, K., Li, Z., Li, J., Lin, H. (2021). Raman spectroscopic techniques for nondestructive analysis of agri-foods: A state-of-the-art review. *Trends in Food Science & Technology*, 118, 490-504, doi: 10.1016/j.tifs.2021.10.01.
- Wu, X., Liang, X., Wang, Y., Wu, B., Sun, J. (2022). Non-destructive techniques for the analysis and evaluation of meat quality and safety:

- A review. *Foods*, 11(22), 3713, doi: 10.3390/foods11223713.
- Xu, Y., Zhong, P., Jiang, A., Shen, X., Li, X., Xu, Z., Shen, Y., Sun, Y., Lei, H. (2020). Raman spectroscopy coupled with chemometrics for food authentication: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 131, 116017, doi: 10.1016/j.trac.2020.116017.
- Yang, K., Zhou, Y., Guo, J., Feng, X., Wang, X., Wang, L., Ma, J., Sun, W. (2020). Low frequency magnetic field plus high pH promote the quality of pork myofibrillar protein gel: A novel study combined with low field NMR and Raman spectroscopy. *Food Chemistry*, 326, 126896, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.126896.
- Yilmaz, H., Yilmaz, D., Taskin, I. C., Culha, M. (2022). Pharmaceutical applications of a nanospectroscopic technique: Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 184, 114184, doi: 10.1016/j.addr.2022.114184.
- Zhang, D., Pu, H., Huang, L., Sun, D. W. (2021). Advances in flexible surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates for nondestructive food detection: Fundamentals and recent applications. *Trends in Food Science & Technology*, 109, 690-701, doi: 10.1016/j.tifs.2021.01.058.
- Zhao, J., Liu, P., Yuan, H., Peng, Y., Hong, Q., Liu, M. (2016). Rapid detection of tetracycline residues in duck meat using surface enhanced raman spectroscopy. *Journal of Spectroscopy*, 2016, 1845237, doi: 10.1155/2016/1845237.