

Gıda Analizlerinde Kullanılan Spektroskopik Teknikler

Muhammed Yusuf Çağlar¹, Mehmet Demirci¹, Abdulkadir Şahiner¹, Bilal Çakır¹,
Ahmet Furkan Çağlar²

¹İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Helal Gıda Ar-Ge Mükemmeliyet Merkezi, İstanbul

²İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Geliş Tarihi (Received): 19.02.2017, Kabul Tarihi (Accepted): 19.01.2018

✉ Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): yusuf.caglar@izu.edu.tr (M.Y. Çağlar)

☎ 0 212 692 8812 📠 0 212 693 82 29

ÖZ

Gıdalar, hammaddenin tedarik edilmesinden son ürünün eldesine kadar geçen süreçte, raf ömrünün uzatılması, tekstür, tat veya aroma iyileştirilmesi ya da maliyetin düşürülmesi gibi çeşitli istemlerle veya istem dışı; fiziksel ya da kimyasal müdahalelere maruz kalmaktadır. Bu müdahalelerin tüketicinin sağlığı ve refahı açısından İslami boyutlarda takibi ve denetimi, helal gıda konsepti kapsamına girmektedir. Günümüzde gelişen teknolojiye paralel olarak üreticilerin haksız kazanç elde etme istekleri gibi sebeplerden ötürü gıda üretiminde taklit ve taşış oranları giderek artmaktadır. Bu derlemede, helal gıda üretimi ve takibinde önem arz eden ve doğrulama ve taşış belirlenmesi amacıyla kullanılan vibrasyonel spektroskopik yöntemlerden yakın kızılötesi spektroskopisi (NIR), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), Raman spektroskopisi (RS) ve üstün uzaysal görüntüleme (HSI) metotları çalışma prensipleri ve gıda grupları bazında ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Spektroskopi, Taşış, Taklit, Gıda

Spectroscopic Techniques Used in Food Analyses

ABSTRACT

Foods are exposed to physical or chemical processes from the period of supplying raw materials until manufacturing the final product for a variety of purposes such as extending shelf life, improving texture, taste and aroma or lowering the production cost. Regarding the Islamic faith, pursuance and control of these treatments/processes in terms of human health and well-being are a part of halal food production concept. Recently, in parallel with developing technology, imitation and fraud in food production have been extensively increased due to wishes of producers to acquire unfair earnings. In this study, near infrared spectroscopy (NIR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (RS) and hyperspectral imaging (HSI), which are sub-categories of vibrational spectroscopic methods, are reviewed in terms of their working principles and food groups.

Keywords: Spectroscopy, Adulteration, Imitation, Food

GİRİŞ

Gıda seçiminde, tüketicilerin yaşam tarzı, kültür, din, diyet ve sağlık kaygıları önemli bir rol oynamaktadır. Ülkemiz gibi büyük çoğunluğunu Müslümanların

oluşturduğu toplumlarda bu beklentilerden en önemlisi tüketilecek gıdanın helal olmasıdır [1,2]. Müslümanlar, Kuran-ı Kerim'in Maide Suresi'nin 3. Ayetinde "Ölmüş hayvan, kan, domuz eti ve Allah'tan başkasının adına boğazlanan (kesilen), boğularak, vurularak, yüksek bir

yerden yuvarlanarak veya boynuzlanarak ölen ve de yırtıcı hayvan tarafından parçalanıp yenen hayvan (ölmeden kesilmesi hariç) ve putlar adına boğazlanan hayvanlar ve fal okları ile kısmet aramanız size haram kılındı” buyrulduğu gibi Ayet-i Kerime’de geçen hususları göz önünde bulundurarak diyetlerini buna göre düzenlemişlerdir.

Güvenilir olmayan gıdalar farklı şekillerde ortaya çıkabilmektedir:

- (1) Gıdadaki değerli bileşenlerin ayrılması ya da kısmen veya tamamen bu bileşenlerin ihmal edilmesi,
- (2) Ucuz alternatif gıda bileşenlerinin tamamının veya bir kısmının ikame edilmesi,
- (3) Zarar görmüş veya kalitesi bozulmuş gıda maddelerinin gizlenmesi,
- (4) Tağşiş [3].

Gıdalar, istem dışı veya daha fazla kar elde etme amacıyla kasıtlı olarak kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler ile muamele edilebilmektedir, fakat bu durum yasal düzenlemeler ile azaltılmaya ya da engellenmeye çalışılmaktadır [4, 5]. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de birçok tağşiş olayı meydana gelmekte ve böyle gıdaların engellenmesi hem toplum, hem de üretici açısından hayati bir önem taşımaktadır. Gıdalarda helal doğrulaması için kullanılan analitik yöntemler, polimeraz zincir reaksiyonu (PCR), enzim bağlı immünosorbent deneyleri, kütle spektrometresi (MS), kromatografik yöntemler, elektronik burun ve spektroskopidir [1]. Geliştirilen birçok spektroskopik metod, örneklerin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesinde kullanılmaktadır. Farklı spektroskopi teknikleri, çalışılan proses ve enerji değişimi büyüklüğüne bağlı olarak farklı ve belirli frekans aralıklarında çalışmaktadır. Fourier dönüşümlü, NIR, MIR, Raman spektroskopisi ve üstün uzaysal görüntüleme spektroskopisi gibi spektroskopik metodlar çeşitli endüstriyel gıda ürünlerinin kalite analizi ve doğrulaması için hassas ve hızlı sonuç veren analitik teknikler olarak bilinmektedir. Bu teknikler, gıdaya minimum zarar veren ve nispeten düşük maliyetli modern tekniklerdir. Buna ek olarak, bu spektroskopik teknikler, tarım ve gıda ürünlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılan, geleneksel; kimyasal ve zaman alıcı tekniklere alternatif niteliğindedir [6].

Çin’de 2007 yılında buğday gluteni örneklerine protein oranını yükseltmek amacıyla melamin ilavesi [4], yine aynı ülkede 2008 yılında süte melamin ilavesi [7] ve Hindistan’da 2012 yılında süte deterjan, yağ ve üre karıştırılması dünyada tağşiş konusunda yapılmış hilelere örnek olarak verilebilir [4]. Son yıllarda Çin’de jelatin benzeri kimyasalların su ürünlerinin ağırlığını arttırmak amacıyla gıdaya katıldığı bildirilmiştir [8].

VİBRASYONEL TEKNİKLER

Spektroskopik tekniklerin uygulanması, gıda sektörü ile sınırlı değildir, aynı zamanda uygun malzemeleri belirlemek için farmasötik ve petrokimya sektörlerinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Kimya, ilaç, yaşam bilimleri ve çevre analizi alanlarında yeni spektroskopik

teknikler uygulanmaktadır [9]. Farmasötik endüstrisinde spektroskopik teknikler kullanımının bir örneği pozitif veya negatif olarak bir bileşiği tanımlamak için NIR spektrum kütüphanesi ile örneğin spektrumlarının karşılaştırılmasıdır [10]; bu yöntem, 7-aminosefalosporanik asidin kimyasal kalitesini doğrulamak için kullanılmıştır [11].

Yakın Kızılötesi (NIR) Spektroskopisi

NIR sinyalleri, moleküler titreşimler, özellikle “overtone bantları” olarak tanımlanan; orta IR bölgedeki temel titreşimlerin yaklaşık olarak iki-üç katı olan frekanslardaki bantlar ses ve temel titreşimlerin kombinasyon bantları ile ilişkilidir. C-H, O-H ve N-H gibi bağlar orta IR bölgede temel titreşim frekanslarına sahiptir. Bu bağlar, yüksek frekanslı overtone ve kombine bantlar şeklinde NIR bölgede 780-2500 nm de tespit edilebilmektedir [12]. NIR spektroskopisi düzenli olarak tarım ve gıda ürünlerinde hem nitel hem de nicel analiz için kullanılmaktadır. NIR spektroskopisi yığın haldeki materyallerin çalışılmasına büyük olanak sağlamaktadır. NIR spektroskopi içecek sanayinde de alkollü içeceklerin ve alkolsüz içeceklerin içeriklerine bakılmasında kullanılmaktadır. NIR spektroskopi kullanılarak yapılan ölçümlerde, en dikkat çekici unsur, ölçümü yapılan üründe genelde herhangi bir hasar olmamasıdır. Bazı durumlarda, özellikle gıda ya da tarım ürünlerinin analizlerinde spektral ölçümlerden önce ürün bir ön işleme tabi tutulabilir; örneğin buğdayın öğütülmesi gibi. Bununla birlikte NIR spektroskopinin ürünlerin kalite kontrolünde kullanılması son derece ümit vericidir [13]. Ayrıca bu tekniğin başarısı yazılım ve donanım ile hızlı bir şekilde geliştirilmiştir. NIR spektrofotometreleri 3 enstrümental cihaz ile kategorize edilir;

- [i] Sıralı cihazlar, absorban sırayla zamanında toplanır ve cihaz monokromatör veya filtreler ile donatılmıştır.
- [ii] Fourier dönüşümü veya multipleks cihazlar ile kombine edilmiş NIR spektrofotometreleri, bu cihazlarda birçok frekansta eş zamanlı olarak çalışabilir.
- [iii] Çok kanallı cihazlar, bunlarda çeşitli dalga boylarında çeşitli dedektörler vasıtası ile absorbanlar ayrı ayrı tespit edilebilmektedir.

Enstrümantasyon evrimi ile birlikte, analitik yöntemler ve yazılımlar; matematiksel ve kemometrik teknikler kullanarak veri arşivleme ve yorumlama daha kolay ve hızlı bir biçimde yapılmaktadır. Böylece hem enstrümantasyonun hem de analitik yazılımların NIR spektroskopisi için geliştirilmesi bu yöntemi güvenilir, etkili; gıda, farmasötik, petrokimya ve kimya endüstrisinde kalite kontrol için kullanılacak standart bir yöntem haline getirmiştir [14].

NIR spektroskopisinde farklı spektral modlar, örneğin hem dış hem de iç özelliklerinin tahmin edilmesine imkân sağlamaktadır. Bu modlar yansıma, iletim, interaktans, transflektans içerir. Yansıma ve interaktans genellikle katıların spektrumu, iletim sıvıların spektrumu ve transflektans ise ince ya da temiz örneklerin spektrumlarının ölçülmesinde

kullanılmaktadır. Uygulanan modlar örneğin tipi, fiziksel özellikleri ve karakteristiğine bağlıdır. Yansıtma modu spektroskopisi yansıyan ya da numune yüzeyinden saçılan ışığı ölçer. Pürüzsüz yüzeye gelen ışık aynı açığı yaparak yansır fakat pürüzlü yüzeye gelen ışık dağılır [15]. Pürüzsüz yüzeydeki yansıma numune kompozisyonu hakkında çok az bilgi içermektedir. Dağınık yansıma, bir numunenin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin analizi için daha yararlıdır. Gıda maddelerinin fiziksel özellikleri ve karakteristikleri ile uyumluluk gösteren bu mod gıda endüstrisinde büyük ilgi görmüştür. Son on yılda, dağınık yansıma NIR tekniği kullanılarak, çeşitli gıdalarda taşıma tespiti üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar, hayvan eti kasları [16], sığır hamburgerinde taşıma tespiti [17], yengeç etinde taşıma tespiti [18], yengeç etinde tür doğrulaması ve taşıma tespiti olarak bildirilmiştir [19]. Ayrıca, farklı et örneği türlerini ayırt etmek amacıyla yürütülen çeşitli çalışmalar yüksek sınıflandırma doğruluğu ile sonuçlanmıştır [20]. Bu teknik, süt tozunda ve soya fasülyesinde melamin tespitinde ve yoğurtta protein taşımasında başarılı bir şekilde uygulanmıştır. NIR yansıma spektrumları portakal suyunda 1100-2498 nm dalga boyu aralığında %90 doğrulukla, %10 portakal pulp yıkama ve sentetik şeker-asit karışımını tespit etmek için basit ve pratik bir yöntem sunmaktadır [21]. Elma, çilek ve ahududu püresi taşıma yansımaları NIR spektroskopisi kullanılarak tespit edilebilir [22]. NIR spektroskopisi iletim modu bir numunenin hem dış hem de iç kalitesini belirlemek amacıyla kullanılabilir, bu modda ışık numune boyunca ilerleyerek numunenin iç kalitesi hakkında bilgi verir. Bu teknik, katı, sıvı ve gaz örneklerinin analizi için kullanılabilir. Bu mod kullanılarak, yağ [23] ve meyve sularında [24] doğrulama ve taşıma tespiti yapılmış, beyaz şarap örnekleri için tür tanımlaması yapılmış [16], sığır ve tavuk yağ asidi kompozisyonu belirlenmiştir [25,26].

NIR spektroskopisi interaktans modu yansıma ve iletim modlarının kombine edilmiş şeklidir. Bazı durumlarda, iletim modu ölçüm için yeterli olmadığı zaman interaktans numunenin iç özelliklerini öğrenmek için uygun bir yöntemdir.

Transfektans iletim ve yansıma modları kombinasyonu olup, özellikle ince veya temiz numunelerin spektrum ölçümü için tasarlanmıştır. Transfektans yansıma ve iletim modları gibi yaygın değildir; fakat optik demet probu bu moda bağlı olarak sıvı akıntı analizleri için başarıyla uygulanabilmektedir [27]. Çok sayıda çalışmada NIR transfektans spektroskopisi kullanılarak balda kalite ve doğrulama analizleri yapılmıştır [28,29,30]. NIR spektroskopisi yağ [31], süt [32] ve et [33] gibi bir dizi gıda ürünleri için kalite ve doğrulama analizlerinde kullanıldığı gibi şarapların coğrafi sınıflamasında da kullanılmaktadır [34].

FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spektroskopisi

FT-IR spektroskopisi gıda-tarım sektöründeki analitik laboratuvarlarda kalite kontrol kapsamında kullanılmaktadır [35]. FT-IR spektroskopisi daha çok orta infrared (MIR-Middle Infrared - 400 – 4000 cm^{-1}) bölgelerde kullanılmaktadır. Elektromanyetik

spektrumdaki, temel titreşim, gerilme-dönme modları moleküllerin kimyasal profilleri hakkında bilgi vermektedir [36]. Genellikle, MIR bölgelerde iki tip belirgin yer vardır. Bunlar, 4000 ile 1500 cm^{-1} bölgesi fonksiyonel grupları, 1500 ile 500 cm^{-1} bölgesi ise parmak izi kısmını gösterir.

Fonksiyonel grup bölgesi;

1. X-H gerilmesi (X; C, N, O ya da S) 4000 – 2500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında,
2. O-H ve N-H gerilmesi 3700 – 2500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında,
3. C-H gerilmesi 3300 – 2800 cm^{-1} dalga sayısı aralığında,
4. C-H aldehit formundaki gerilimi 2900 – 2700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında,
5. $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ ve $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ gerilmeleri 2700 – 1850 cm^{-1} dalga sayısı aralığında,
6. $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ ve $\text{C}=\text{O}$ gerilmeleri 1950 – 1450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında sinyal vermektedir [37].

Orta infrared bölgede her bir molekülün işlevsel grubu farklı ve benzersiz bir absorpsiyon üretir. Parmak izi bölgesine göre molekülün işlevsel gruplarını yorumlamak daha avantajlıdır [38]. Buna rağmen parmak izi bölgesi karmaşık piklere ve çakışan bantlara karşın domates, hazır kahve ve diğer gıda ürünlerinde taşıma amaçlı analizlerde oldukça güzel sonuçlar vermiştir [39,40]. Yapılan bir çalışmada MIR-spektroskopisinin sütte yapılan taşımanın ortaya çıkarılmasında alternatif bir metot olduğu gösterilmiştir [41].

Tereyağı numunesinin özgünlüğü ile ilgili yapılan bir parmak izi bölgesi incelemesinde, çok değişkenli modelleme tekniği (SIMCA) kullanılarak çok iyi sonuçlar elde edilmiştir [40]. Ayrıca bu çalışmada $-\text{HC}=\text{CH}-$ grubu moleküler etkileşimler ile C-O asimetrik esneme etkileşimleri gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak, benzer moleküler yapıya sahip örneklerde (lipitler ve polisakkaritler) aynı grup etkileşimlerin parmak izi bölgesinde görülebileceği ön görülmektedir [42]. Son zamanlarda yapılan yeni çalışmalarda parmak izi bölgesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, atık saptardan elde edilen biokütle çalışmalarında çözünebilir şeker analizi ve hücre duvarı analizi [43].

FT-IR spektroskopisindeki ölçüm teknikleri (katı, sıvı ve gaz);

1. ATR (Attenuated Total Reflectance)
2. DR (Diffuse Reflectance)
3. HTT (High-Throughput Transmission)
4. TC (Transmission Cell)

Bu ölçüm teknikleri arasında gıda kalitesi ve orijinallik çalışmalarında ATR tekniği kullanılmaktadır. Bu teknik ile ilgili çeşitli modüller mevcuttur. Bunlar;

- a. SB-ATR (Single Bounce-ATR),
- b. μ ATR (micro-ATR),
- c. HATR (Horizontal ATR).

Örnek olarak, HTT ölçüm tekniği ile yapılan bir çalışmada gıda bozulmalarına neden olan mantarların tespitine yönelik parmak izi bölgesinde bir yöntem geliştirilmiştir [44].

FT-IR spektroskopisi, ülkemizde gıda kontrol laboratuvarlarında ATR ölçüm tekniği kullanılarak plastik malzemelerinin yapı tayininde kullanılmaktadır. Bazı fabrikalarda ise, mal kabul kısmında ham madde yapılarını kontrol etmek için kullanılır. Helal gıda analizlerinde ise, ekstrakte edilen özütte moleküler yapıyı aydınlatarak, moleküler yapı bağları (C-H, C=C, C-O, C=O, vb.) ve işlevsel (NH₂, COOH, vb.) grupların karakterizasyonunda bizlere önemli bilgiler verecektir.

Gıdaların içerisine katılan jelatin katkı maddesinin varlığı ve hangi hayvan türünden olduğunu belirleyebilmek helal gıda açısından çok önemlidir. FTIR spektroskopisi gıdalardaki et ve jelatinin kaynağının belirlenmesinde kullanılabilir. Jelatin kaynaklarının sınıflandırılması ve ayrılması üzerine yapılan bir çalışmada ATR-FTIR kullanılarak hiyerarşik kümelenme ve temel bileşenler analizi ile elde edilen sonuçlar domuz ve sığır jelatinini karışımlarından saf sığır jelatinini başarıyla ayırmıştır [45]. Başka bir çalışmada ise kemometri ile kombine edilmiş FTIR spektroskopisi vasıtası ile kurutulmuş etlerde domuz eti taşıdığı tespiti kontrol edilmiştir [46]. FTIR spektroskopisi ile farklı metotlar kullanılarak veya yeni metotlar geliştirilerek birçok gıda da taşıdığı belirlenmesi sağlanmaktadır. Buna örnek olarak taşıdığı üzerine yapılan çalışmalarda FTIR ve kemometri teknikleri kısmi en az kareler (PLS) ve diskriminant analizi (DA) kullanılarak ticari konserve ton balığı ve diğer ton benzeri balık türlerinin paketlenme yağının doğrulanması [47], ekstra sızma zeytinyağına kabak çekirdeği yağı ilavesi [48], hindistan cevizi yağına mısır ve ayçiçeği yağı ilavesi [49] gibi daha ucuz bitkisel yağlarla yapılan taşıdığı belirlenmesi sağlanmaktadır. Ayrıca FT-NIR ile ucuz nişasta ile taşıdığı edilen konjak glukomannan tespiti [50], ATR-FTIR kullanılarak sentetik kimyasallar ile sütün taşıdığı tespiti [51], MID-FTIR ile bal örneklerinde oksitetrasiklin ve sülfatiazol antibiyotiklerinin kontaminasyonunun ölçümü ve saptanması [52] gibi taşıdığı üzerine yapılan farklı çalışmalar örnek olarak verilebilir.

Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, tarımsal gıda ürünlerinin kalitesi ve özgünlüğünün analizi için kullanılabilen analitik bir yöntemdir. Bu teknik ile lipitler, karbonhidratlar ve proteinler ile ilgili model bileşiklere dayalı özel matrisler gibi önemli bilgiler elde edilebilirken, eser bileşenler, gıdaların bozulmasına ve kirlenmesine neden olan mikroorganizmaların tanımlanmasındaki hassasiyeti düşüktür [53]. Kızılötesi ve Raman spektroskopilerinin her ikisi de titreşimli olmalarına karşın, kızılötesi spektroskopisinde ışının emiliminin aksine, Raman spektroskopisi bir molekül ile foton arasındaki enerji alışverişine dayanmaktadır. Raman etkisi oluştuğu zaman, radyasyon kaynağından gelen bir fotonla etkileşen molekülün enerjisi sanal bir seviyeye yükselir. Enerjideki artış foton enerjisine eşittir. Uyarılmış molekül temel hale dönerken uyarıcı radyasyonun dalga

boyundan farklı dalga boylarında emisyon yapar. Bu emisyon uyarıcı radyasyondan daha kısa ve daha uzun dalga boylarındadır [54].

Enstrümantasyondaki gelişmeler, gıda endüstrisinde giderek artan sayıda uygulama için Raman spektroskopisini tercih edilen bir araç haline getirmektedir. Yapılan bazı çalışmalar [55-57] farklı Raman spektroskopisi yöntemlerinin belli alanlardaki (tarım ve gıda sektörü gibi) etkinliğinden bahsederek, Raman spektroskopisinin tercih edilen bir araç haline geldiğini doğrulamaktadır.

Raman ve infrared spektroskopisi, gıda ve gıda analizleri için birbirini tamamlayıcı tekniklerdir. Raman spektroskopisinin NIR ve MIR spektroskopileri üzerindeki ana avantajları şunlardır [6]:

- Suyun hiç veya minimum derecede kısıtlama etkisinin olması,
- Sulu çözeltilerin analiz edilebilmesi,
- İnorganik materyallerin daha kolay analiz edilebilmesi ve
- Numunelerin, cam veya polimer ambalajı ile analiz edilebilmesi şeklinde sıralanabilir.

Bu avantajların yanında, Raman spektroskopisinin bazı dezavantajları da vardır [6]:

- Numunenin kendisinden veya kirliliklerden gelebilecek floresans ışına Raman spektrumunu gizleyebilir.
- Yüksek enerjili lazer ışınlarının numuneyi ısıtmasından dolayı numunenin bozunabilmesi veya Raman spektrumunu gizleyebilmesi şeklinde sıralanabilir.

Bu dezavantajlardan dolayı, NIR lazerlerinin kullanımından ve floresan numunelerin analizinden kaçınılması tavsiye edilir. Raman spektroskopisinin Fourier transform tekniği ile birlikte kullanılması hassaslık ve yüksek spektral çözünürlük sağlaması yönünden önemlidir. FT-Raman spektroskopisinin, gıdaya katılan yağ asitlerinin doymamışlığını ölçmede güçlü bir teknik olduğu belirtilmiştir [58]. Bu yönüyle FT-Raman spektroskopisi, yağ asitlerinin doymuşluğunun ölçülmesiyle, gıda maddesindeki yağ asidi bazı bulaşma tespiti için elverişli ve güçlü bir yöntemdir.

Gıda taşıdığı en yaygın yapılanlardan birisi, zeytinyağının düşük kaliteli yenilebilir yağlarla karıştırılması olarak söylenebilir. Numunedeki doymamış yağ asitlerinin dağılımındaki değişimin belirlenmesi ve zeytinyağının kimlik doğrulanması için Raman spektroskopisi kullanılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır [59]. Bu teknik ayrıca başka bitkisel yağların ucuz yağlarla taşıdığı tespitinde de kullanılabilir. Yapılan bir çalışmada Raman spektroskopisi kullanılarak Avustralya fıncığı ve pikan cevizi yağlarının ayçiçeği ve mısır yağı gibi ucuz yağlardan ayrımı yapılmıştır [60]. Bunun dışında, Raman spektroskopisi, kaslı gıdalarda proteinler, su ve lipitler hakkında yapısal bilgiler sağlayabilir ve bu nedenle et orijinalliğinin tespiti için kullanılabilir. Raman

spektroskopisi, farklı et çeşitlerinin duyu özellikleri ile sığır eti örneklerinin yağ dokusunun kompozisyonu ve yağ asidi bileşimini tespit etmede başarıyla uygulanmıştır [61, 62]. Ayrıca, kas lif dokusunu görüntüleme [63], dondurucuda saklama sırasındaki kaslardaki proteinin değişimi [64], balık kasındaki yağ miktarını belirleme [65], kaslı gıdalardaki protein yapısını izleme [66] gibi çeşitli çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Raman spektroskopisi, kimyasal ve fiziksel özelliklerin yanı sıra etin mikrobiyolojik bozulmasının tespitinde de kullanılmıştır [53]. Boyacı ve ark. [67] tarafından yapılan çalışmada, Raman spektroskopisi kullanarak karışım etteki at eti ile sığır etinin ayrımı yapılmıştır.

Yüzeyi geliştirilmiş Raman spektroskopisi (SERS) tekniği, geleneksel Raman spektroskopisinin hassasiyetini ve kapasitesini arttırmak için metalik nanosübstütleri kullanarak Raman spektroskopisini ve nanoteknolojiyi birleştirir. Bu yönüyle gıda doğrulamalarında sıklıkla kullanılan SERS tekniği, Wijaya ve ark. [68] tarafından yapılan çalışmada, elma suyunda veya elma yüzeylerinde neonicotinoid böcek ilacı asetamipridinin saptanmasında kullanılmıştır. Yapılan başka bir çalışmada ise baharatlarda Sudan I boyasının taşıyıcısının belirlenmesinde Normal Raman, FT-Raman ve Yüzeyi Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi olmak üzere üç Raman spektroskopisi yöntemi kullanılmış ve en etkili yöntemin SERS olduğu belirlenmiştir [69]. Son zamanlarda taşınabilir SERS cihazları, *Escherichia coli* ve *Salmonella* gibi gıda kaynaklı bakteri patojenlerinin yüksek hassasiyette tespiti için kullanılabilir hale gelmiştir [70]. Stimüle Raman saçılımı (SRS) ve rezonans Raman spektroskopisi (RRS) gibi diğer Raman spektroskopik teknikleri henüz gıda endüstrisinde önemli uygulamaya sahip değildir ve laboratuvarından endüstriye geçmeden önce daha fazla değerlendirmeye ihtiyaç duymaktadırlar.

Üstün Uzaysal Görüntüleme

Üstün uzaysal görüntüleme (HSI), titreşimli spektroskopiye dayanan gıda kalite ve doğrulamasında kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Bu teknik bir materyalden hem spektral hem de uzaysal bilgi alınmasına olanak sağlar. HSI'nin uzaysal özellikleri, kompleks heterojen örneklerin karakterizasyonunu mümkün kılarken, spektral özellikleri çoklu yüzeyler ve yüzey altı özelliklerin geniş ölçüde tanınmasına imkan tanımaktadır [71]. Daha önce bahsedilen spektroskopik analitik metotlar (NIR, MIR, ve Raman spektroskopileri) iyice açıklanmış, matrikse zarar vermeden ölçüm yapabilen analitik metotlardır.

Bununla birlikte, bu teknikler nokta bazlı tarama teknikleridir ve örneğin yalnızca ilgili küçük bir bölümünü analiz eder; bu nedenle bu teknikler gıda analizi uygulamalarında önem arz eden uzaysal bilgi sağlamada yeterli olmamaktadır [72]. Numune analizleri, üstün uzaysal görüntüleme teknikleri ile kıyaslandığı zaman, daha uygun ve daha hızlı analizlerdir. Çünkü aynı zamanda birden fazla numunenin analizine imkân sağlamaktadır. HSI ise değişik boyutta ve şekilde

örnekler hakkında hiperspektral bilgi toplamada kullanılabilir ve daha esneklerdir. Buna ilaveten, toplanan spektral bölge, uzaysal çözünürlük ve görüntüleme alanı (GA) uygulamaya göre ayarlanabilir. Bu avantaj ve esnekliği ile üstün uzaysal görüntüleme yalnızca gıda-tarım uygulamaları değil eczacılık [73], tıp [74], veterinerlik [75], adli tıp [76] ve çevre [77] uygulamalarında da başarılı bir biçimde kullanılmaktadır.

Kalibre edilmiş hiperspektral görüntü parçalarına ayrılır ve çözündürülür. Kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonu spektral veri dizini uygulanır ve ağırlık dalga boyları en uygun dalga boylarında seçilir. Daha sonra, her bir görüntü seçilen dalga boylarında ve regresyon katsayısı ile çarpılmış 2-D matrislere dönüştürmek için açılır. Elde edilen matris görüntünün oluşturulması için tekrar katlanır. Bununla birlikte, hiperspektral görüntü işleme prosedürü farklı analitik metotlar ile yapılabilir.

Üstün uzaysal görüntüleme, elektromanyetik spektrumu ultraviyole, görünür ve NIR (300-2600 nm) bölgelerinde bir nesne hakkında hem mekânsal hem uzaysal bilginin elde edilmesinde kullanılır [78]. Çeşitli üstün uzaysal görüntüleme teknikleri ultraviyole (200-400 nm), görünür (380-800 nm) ve NIR (970-2500 nm) gibi değişik elektromanyetik bölgelerdeki farklı türdeki örneklerin optik tanımlanması için geliştirilmektedir.

Her tekniğin belirli uygulamalar için avantajları olsa da son 3 uygulama gıda-tarım uygulamalarına en uygun yöntemlerdir. Bu teknikler, et ürünlerinde; dilimlenmiş hindi jambonunda pişirmenin sınıflandırılmasında [79], taze sığır etlerinde su tutma kapasitesinin yanı sıra renk, pH ve gevreklik derecesinin belirlenmesinde [79-82], kurutulmuş karideslerin nem içeriklerinin belirlenmesinde [8], ve pişirilmiş tavuk göğüslerinde nem dağılımının belirlenmesinde [83]; tahıllarda; mısır çekirdeğinin sertlik sınıflandırılmasında [84] ve buğday çekirdeklerinde zararlı hasarlarının belirlenmesinde [85]; toz gıda ürünlerinde; karabiber hilesi [86] ve süt tozunda melamin hilesi [87] tespitinde kullanılmaktadır.

Özellikle sebze ve et ürünleri gibi gıda ürünlerinde gıda güvenliği ile ilgili giderek artan en büyük endişe tazelik ve mikrobiyal bozulmadır. Bu alandaki diğer spektroskopik uygulamaları bu tekniklerin nokta-temelli analizler olmalarından dolayı sınırlıdır. Üstün uzaysal görüntüleme paketlenmiş taze ıspanaktaki *E. coli*'nin belirlenmesi dâhil mikrobiyal kontaminasyonun tanımlanmasında [88], mantarların mikrobiyal bozulmasında [89], somon eti [90], ve domuz etinin tespitinde kullanılmaktadır [91].

Bütün bu çalışmalar farklı kemometrik analitik metotlar kullanılarak mantıklı tahmin ya da sınıflandırma sonuçları göstermiştir. Bu örneklerle ilave olarak yapılmış çoğu mikrobiyal çalışma göstermiştir ki üstün uzaysal görüntüleme, gıda ürünlerinde mikrobiyal kolonilerin büyümesinin incelenmesinde etkili bir yöntemdir. Ayrıca, üstün uzaysal görüntüleme ile mikroskopun birlikte kullanılması gıda ürünlerinde patojen mikroorganizmaların kesin tanımlanmasına imkân vermektedir. Üstün uzaysal görüntüleme

teknığının kullanıldığı çalışmalar göstermiştir ki, gıda kalite ve doğrulamasında kullanılacak tekniğin verimliliği gıdanın kalite durumu ile doğrudan alakalıdır [71, 78, 81, 92].

Bununla birlikte, bu çalışmaların hiç biri son zamanlarda çeşitli çalışmalarda gıda tarım ürünlerinin analizi için kullanılan floresans üstün uzaysal görüntüleme üzerine değildir. Kim, Chen ve Mehl [93] tarafından gerçekleştirilen çalışma bu alanda ilk çalışmadır. Bu öncü çalışmada, normal elma ve mantar bulaşmış ve yaralanmış elmaların görüntüleri verilmiştir. Buna ilaveten, frekans aralıkları, çeşitli türdeki elmaların fekal kontaminasyonunun belirlenmesinde kullanılmıştır [94]. Floresans üstün uzaysal görüntüleme (fHSI) uygulaması, mısır çekirdeklerinde aflatoksin kontaminasyonunun tanımlanmasında kullanılmıştır [95].

Cho ve ark. [96] üstün uzaysal görüntüleme kullanarak çeri domateslerinde kütikül hasarlarının tespiti için klorofilin floresans özelliklerini kullanmışlardır. Kesin bir sınıflandırma için çeri domateslerin epikarp ve perikarp dokularındaki floroforların farklı konsantrasyon göstermesi bu işlemin uygulanabilirliğini artırmıştır.

Reflektans, transmasyon ve floresans teknikleri ile uygulanan üstün uzaysal görüntüleme gıda kalite ve güvenliği analizleri için uzun yıllardır araştırılmaktadır. Daha yakın yıllarda, Raman üstün uzaysal görüntüleme hedef örneğin kompozisyonu ve morfolojisinin görüntülenmesinde Raman spektroskopisinin avantajları ile üstün uzaysal görüntülemenin birleştirildiği inovatif bir tekniktir. Timlin ve ark. [97], memeli kemiklerinde fosfat türlerinin dağılımının görüntülenmesinde Raman üstün uzaysal görüntüleme kullanarak öncülük etmiştir. Fu ve ark. [98] memeli hücrelerinde çeşitli türlerin kimyasal haritasının çıkarılmasında bu tekniği kullanmıştır. Raman üstün uzaysal görüntülemenin kullanıldığı en güncel çalışma süt tozlarında melamin taşımasının belirlenmesinde kullanılması [99] ve melamin ile disiyandiamid bileşiğinin süt tozlarında tespitinde kullanılmasıdır [100]. Bu teknik düşük konsantrasyonlarda belirli kimyasalların tanımlanmasında oldukça hassas sonuç vermektedir. Örneğin süt tozunda %0,2'ye kadar melaminin tespitinde kullanılmaktadır. Quin ve ark. [101] olgunlaşma esnasında domateslerin likopen içeriklerindeki değişimi Raman üstün uzaysal görüntüleme (RHSI) ile görüntüleyerek domateslerin olgunlaşma prosesini gözlemlemişlerdir. RHSI, gıda-tarım ürünlerinde geniş çapta kullanılsa da, gıda kalitesini belirlemek isteyen araştırmacılar için önemli bir araç olacağı aşikârdır.

SONUÇ

Gıda endüstrisi gelişen teknoloji ve hızlı değişen tüketici beklentilerine paralel olarak gün geçtikçe karmaşık bir hal almakta ve bu durum gıda taşıması eğilimini arttırmaktadır. Gıda taşıması tesadüfi veya kasıtlı olabilir; yine de, gıda doğrulama analizine her zaman ihtiyaç duyulmaktadır. İstem dışı taşımanın tespiti nispeten basittir, ancak kasıtlı taşımanın belirlenmesi yabancı madde ve orijinal materyalin genellikle aynı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması nedeniyle oldukça

karmaşıktır. Gıda taşımasının yanı sıra, gıda kontaminasyonu tüketicinin sağlığını olumsuz yönde etkilediği için gıda endüstrisini ve denetçi kurumları oldukça endişelendirmektedir. Kimyasal kontaminasyonun tüketici sağlığı üzerindeki etkisi genellikle düşük seviyeler uzun süre maruz kaldıktan sonra ortaya çıkmaktadır.

Gıda kalitesinin ve özgünlüğünün saptanması, gıdayı etkin analitik yöntemlerle kapsamlı bir şekilde izlemeyi gerektirir. Son zamanlarda, çeşitli gıda kalite güvencesi dernekleri standartları belirlemede ve gıda ürünlerindeki taşımanın ölçülmesi ve belirlenmesi için çeşitli analitik yöntemler önermektedir. Bu yöntemlerin çoğu yoğunluk, fiziksel özellikler, mikrobiyolojik ve kimyasal analizler üzerine kurulmuştur. Bu yöntemlerden bazıları yeterince etkin değildir ve gıda hilelerini gerçekleştirenler tarafından kolaylıkla manipüle edilebilir, diğerleri zaman alıcı ve zararlı oldukları için rutin kullanım için uygun değildir. Bu nedenle, çeşitli spektroskopik teknikler, gıda sektöründe, kalite kontrolü ve güvencesi için gıdanın bütünlüğünü bozmayan, hassas ve hızlı analitik yöntemler olarak kabul görmüştür.

Spektroskopik tekniklerin, özellikle NIR ve MIR spektroskopisinin, son on yılda hem laboratuvar hem de tarım endüstrisinde değerli analitik yöntemler olduğu kanıtlanmıştır. Raman spektroskopisi ve üstün uzaysal görüntüleme teknikleri tarım endüstrisinde bazı özel uygulamalar bulmuş ve laboratuvarlarda aktif olarak kullanılmaktadır. Nitekim bu teknikler için ölçüm aksesuarları ve kemometrik analitik yöntemler halen gelişmektedir. Son zamanlarda yayınlanan çalışmalar, çeşitli gıda ürünlerinin kalite kontrolünde Raman spektroskopisinin ve üstün uzaysal görüntüleme tekniklerinin potansiyelini göstermektedir; bu da, gıda endüstrisinde bu tekniklerin gelecek vaat ettiğini göstermektedir. Titreşimsel spektroskopik tekniklerin gıdaların kalite ve doğrulama analizlerinde kullanılmasının potansiyel bir ihtiyaç olduğu ve ileri yıllarda doğrulama analizlerinde daha fazla kullanılacağı tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Nakyinsige, K., Man, Y.B.C., Sazili, A.Q. (2012). Halal authenticity issues in meat and meat products. *Meat Science*, 91(3), 207-214.
- [2] Vandendriessche, F. (2008). Meat products in the past, today and in the future. *Meat Science*, 78(1), 104-113.
- [3] Hargin, K.D. (1996). Authenticity issues in meat and meat products. *Meat Science*, 43(1), 277-289.
- [4] Lakshmi, V. (2012). Food adulteration. *International Journal of Science Inventions Today*, 1(2), 101-113.
- [5] Cserhâti, T., Forgács, E., Deyl, Z., Miksik, I. (2005). Chromatography in authenticity and traceability tests of vegetable oils and dairy products: a review. *Biomedical Chromatography*, 19(3), 183-190.
- [6] Lohumi, S., Lee, S., Lee, H., Cho, B.K. (2015). A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration.

- Trends in Food Science & Technology*, 46(1), 85-98.
- [7] Rushworth, M.F. (2009). Melamine and food safety in China. *The Lancet* 373, (9661), 353.
- [8] Wu, D., Shi, H., Wang, S., He, Y., Bao, Y., Liu, K. (2012). Rapid prediction of moisture content of dehydrated prawns using online hyperspectral imaging system. *Analytica Chimica Acta*, 726, 57-66.
- [9] Baeten, V., Dardenne, P. (2002). Spectroscopy: developments in instrumentation and analysis. *Grasas y Aceites*, 53, 45-63.
- [10] Luypaert, J., Massart, D.L., Heyden, Y.V. (2007). Near-infrared spectroscopy applications in pharmaceutical analysis. *Talanta*, 72, 865-883.
- [11] Andre, M. (2003). Multivariate analysis and classification of the chemical quality of 7-Aminocephalosporanic acid using near-infrared reflectance spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 75, 3460-3467.
- [12] Osborne, B.G., Fearn, T., Hindle, P.T. (1993). Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis (2nd ed.). Singapore: Longman Scientific and Technical.
- [13] Newgard E.C. (2004). Near-Infrared Spectroscopy for Analysis of Agricultural Material. Final Reports for Physics Optical Spectroscopy 1-11.
- [14] Blanco, M., Villarroya, I.N.I.R. (2002). NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(4), 240-250.
- [15] Bajcsy, R., Lee, S.W., Leonardis, A. (1996). Detection of diffuse and specular interface reflections and inter-reflectance by color image segmentation. *International Journal of Computer Vision*, 17(3), 241-272.
- [16] Cozzolino, D., Murray, I. (2003). Identification of animal meat muscles by visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 37(4), 447-452.
- [17] Ding, H.B., Xu, R.J. (2000). Near-Infrared spectroscopic technique for detection of beef hamburger adulteration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2193-2198.
- [18] Gayo, J., Hale, S.A., Blanchard, S.M. (2006). Quantitative analysis and detection of adulteration in crab meat using visible and near-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(4), 1130-1136.
- [19] Gayo, J., Hale, S.A. (2007). Detection and quantification of species authenticity and adulteration in crabmeat using visible and near-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(3), 585-592.
- [20] Alander, J.T., Bochko, V., Martinkauppi, B., Saranwong, S., Mantere, T. (2013). A review on optical nondestructive visual and near-infrared methods for food quality and safety. *International Journal of Spectroscopy* <http://dx.doi.org/10.1155/2013/341402> Article ID 341402, 1-36.
- [21] Twomey, M., Downey, G., McNulty, P.B. (1995). The potential of NIR spectroscopy for the detection of the adulteration of orange juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 67(1), 77-84.
- [22] Contal, L., Leon, V., Downey, G. (2002). Detection and quantification of apple adulteration in strawberry and raspberry purees using visible and near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 10(4), 289-299.
- [23] Sinelli, N., Casale, M., Egidio, V.D., Oliveri, P., Bassi, D., Tura, D., Casiraghi, E. (2010). Varietal discrimination of extra virgin olive oils by near and mid infrared spectroscopy. *Food Research International*, 43(8), 2126-2131.
- [24] Xie, L.J., Ye, X.Q., Liu, D.H., Ying, Y.B. (2008). Application of principal component radial basis function neural networks (PC-RBFNN) for the detection of water adulterated bayberry juice by near-infrared spectroscopy. *Journal of Zhejiang University Science B*, 9(12), 982-989.
- [25] Riovanto, R., Marchi, M. D., Cassandro, M., Penasa, M. (2012). Use of near infrared transmittance spectroscopy to predict fatty acid composition of chicken meat. *Food Chemistry*, 134(4), 2459-2464.
- [26] Sierra, V., Aldai, N., Castro, P., Osoro, K., Montes, A.C., Oliván, M. (2008). Prediction of the fatty acid composition of beef by near infrared spectroscopy. *Meat Science*, 78(3), 248-255.
- [27] Pasquini, C. (2003). Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of Brazil Chemistry Society*, 14(2), 198-219.
- [28] Garcia-Alvarez, M., Huidobro, J.F., Hermida, M., Rodriguez-Otero, J.L. (2000). Major components of honey analysis by near-infrared transmittance spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(11), 5154-5158.
- [29] Kelly, J. D., Petisco, C., Downey, G. (2006). Application of Fourier transform midinfrared spectroscopy to the discrimination between Irish artisanal honey and such honey adulterated with various sugar syrups. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(17), 6166-6171.
- [30] Ruoff, K., Luginbuhl, W., Bogdanov, S., Bosset, J.O., Estermann, B., Ziolko, T., Amado, R. (2006a). Authentication of botanical origin of honey by near-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(18), 6867-6872.
- [31] Downey, G., McIntyre, P., Davies, A.N. (2002). Detecting and quantifying sunflower oil adulteration in extra virgin olive oils from the eastern Mediterranean by visible and near-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(20), 5520-5525.
- [32] Zhang, L.G., Zhang, X., Ni, L.J., Xue, Z.B., Gu, X., Huang, S.H. (2014). Rapid identification of adulterated cow milk by non-linear pattern recognition methods based on near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 145, 342-348.
- [33] Mamani-Linares, L.W., Gallo, C., Alomar, D. (2012). Identification of cattle, llama and horse meat by near infrared reflectance or transmittance spectroscopy. *Meat Science*, 90(2), 378-385.
- [34] Liu, L. (2006). Geographical classification of wines using Vis-NIR spectroscopy (pp.1-78). China:

- School of Chemical Engineering, Shenyang Pharmaceutical University. Master thesis.
- [35] Downey, G. (1998). Food and food ingredient authentication by mid-infrared spectroscopy and chemometrics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(7), 418-424.
- [36] Sun, D.W. (2009). Infrared spectroscopy for food quality analysis and control (1st ed., pp. 146-173). Elsevier Inc.
- [37] Hsu, C.P.S. (1997). Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry (pp. 247-282). Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt, Inc.
- [38] Polshin, E., Aernouts, B., Saeys, W., Delvaux, F., Delvaux, F.R., Saison, D., Hertog, M., Nicolai, B.M., Lammertyn, J. (2011). Beer quality screening by FT-IR spectrometry: Impact of measurement strategies, data pre-processings and variable selection algorithms. *Journal of Food Engineering*, 106(3), 188-198.
- [39] Brindet, R., Kemsley, E.K., Wilson, R.H. (1996). Approaches to adulteration detection in instant coffees using infrared spectroscopy and chemometrics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 71(3), 359-366.
- [40] Herringshaw, S. (2009). Application of infrared spectroscopy and chemometrics for the authentication of organic butter and determination of sugar in tomatoes (*Solanum lycopersicum*). Master thesis (pp. 1-54). The Ohio State University.
- [41] Santos, P.M., Pereira-Filho, E.R., Rodriguez-Saona, L.E. (2013). Rapid detection and quantification of milk adulteration using infrared microspectroscopy and chemometrics analysis. *Food chemistry*, 138(1), 19-24.
- [42] Halim, Y., Schwartz, S., Baldauf, N., Rodriguez-Saona, L.E. (2006). Direct determination of lycopene content in tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) by attenuated total reflectance infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of AOAC International*, 89(5), 1257-1262.
- [43] Martin, A.P., Palmer, W.M., Byrt, C.S., Furbank, R.T., Grof, C.P. (2013). A holistic high-throughput screening framework for biofuel feedstock assessment that characterises variations in soluble sugars and cell wall composition in sorghum bicolor. *Biotechnology for Biofuels*, 6(1), 1-13.
- [44] Shapaval, V., Moretto, T., Suso, H.P., Asli, A.W., Schmitt, J., Lillehaug, D., Martens, H., Böcker, U., Kohler, A. (2010). A high throughput multicultivation protocol for FTIR spectroscopic characterization and identification of fungi. *Journal of Biophotonics*, 3(8-9), 1-10.
- [45] Cebi, N., Durak, M.Z., Toker, O.S., Sagdic, O., Arici, M. (2016). An evaluation of Fourier transforms infrared spectroscopy method for the classification and discrimination of bovine, porcine and fish gelatins. *Food Chemistry*, 190, 1109-1115.
- [46] Kuswandi, B., Putri, F.K., Gani, A.A., Ahmad, M. (2015). Application of class-modelling techniques to infrared spectra for analysis of pork adulteration in beef jerky. *Journal of Food science and Technology* 52(12): 7655-7668.
- [47] Dominguez-Vidal, A., Pantoja-de la Rosa, J., Cuadros-Rodríguez, L., Ayora-Cañada, M.J. (2016). Authentication of canned fish packing oils by means of Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 190, 122-127.
- [48] Rohman, A., Che Man, Y.B., Nurulhidayah, A.F. (2015). Fourier-Transform Infrared Spectra Combined with Chemometrics and Fatty Acid Composition for Analysis of Pumpkin Seed Oil Blended Into Olive Oil. *International Journal of Food Properties*, 18(5), 1086-1096.
- [49] Rohman, A., Man, Y.B.C. (2011). The use of Fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy for detection and quantification of adulteration in virgin coconut oil. *Food Chemistry*, 129(2), 583-588.
- [50] Zhong, J., Qin, X. (2016). Rapid quantitative analysis of corn starch adulteration in Konjac Glucomannan by chemometrics-assisted FT-NIR spectroscopy. *Food Analytical Methods*, 9(1), 61-67.
- [51] Jha, S.N., Jaiswal, P., Borah, A., Gautam, A.K., Srivastava, N. (2015). Detection and quantification of urea in milk using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy. *Food and Bioprocess Technology*, 8(4), 926-933.
- [52] Hernández, K.U., Velázquez, T.G., Revilla, G.O., Abarca, N.A., Martínez, M.H. (2015). Development of chemometric models using infrared spectroscopy (MID-FTIR) for detection of sulfathiazole and oxytetracycline residues in honey. *Food Science and Biotechnology*, 24(4), 1219-1226.
- [53] Argyri, A.A., Jarvis, R.M., Wedge, D., Xu, Y., Panagou, E.Z., Goodacre, R., Nychas, G.J.E. (2013). A comparison of Raman and FT-IR spectroscopy for the prediction of meat spoilage. *Food Control*, 29(2), 461-470.
- [54] McCreery, R.L. (2001). Raman spectroscopy for chemical analysis. *Measurement science and technology*, 12(5), 653. John Wiley & Sons.
- [55] Li, L., Wang, H., Cheng, J.X. (2005). Quantitative coherent anti-Stokes Raman scattering imaging of lipid distribution in coexisting domains. *Biophysical journal*, 89(5), 3480-3490.
- [56] Freudiger, C.W., Min, W., Saar, B.G., Lu, S., Holtom, G. R., He, C., Tsai, J.C., Kang, J.X., Xie, X.S. (2008). Label-free biomedical imaging with high sensitivity by stimulated Raman scattering microscopy. *Science*, 322(5909), 1857-1861.
- [57] Roefsaers, M. B., Zhang, X., Freudiger, C.W., Saar, B.G., van Ruijven, M., van Dalen, G., Xiao, C., Xie, X.S. (2011). Label-free imaging of biomolecules in food products using stimulated Raman microscopy. *Journal of Biomedical Optics*, 16(2), 1-6.
- [58] Ozaki, Y., Cho, R., Ikegaya, K., Muraishi, S., Kawachi, K. (1992). Potential of near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy in food analysis. *Applied Spectroscopy* 46(10): 1503-1507.
- [59] Zou, M.Q., Zhang, X.F., Qi, X.H., Ma, H.L., Dong, Y., Liu, C.W., Guo, X., Wang, H. (2009). Rapid authentication of olive oil adulteration by Raman spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(14), 6001-6006.

- [60] Carmona, M.A., Lafont, F., Jiménez-Sanchidrián, C., Ruiz, J.R. (2015). Characterization of macadamia and pecan oils and detection of mixtures with other edible seed oils by Raman spectroscopy. *Grasas y Aceites*, 66(3), 1-9.
- [61] Beattie, J.R., Bell, S.E., Borggaard, C., Fearon, A., Moss, B.W. (2006). Prediction of adipose tissue composition using Raman spectroscopy: average properties and individual fatty acids. *Lipids*, 41(3), 287-294.
- [62] Beattie, R.J., Bell, S.J., Farmer, L.J., Moss, B.W., Patterson, D. (2004). Preliminary investigation of the application of Raman spectroscopy to the prediction of the sensory quality of beef silverside. *Meat Science*, 66(4), 903-913.
- [63] Bocker, U., Ofstad, R., Wu, Z., Bertram, H.C., Sockalingum, G.D., Manfait, M., Egelanddal, B., Kohler, A. (2007). Revealing covariance structures in Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy spectra: a study on pork muscle fiber tissue subjected to different processing parameters. *Applied Spectroscopy*, 61(10), 1032-1039.
- [64] Herrero, A.M., Carmona, P., Careche, M. (2004). Raman spectroscopic study of structural changes in hake (*Merluccius merluccius* L.) muscle proteins during frozen storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(8), 2147-2153.
- [65] Marquardt, B.J., Wold, J.P. (2004). Raman analysis of fish: a potential method for rapid quality screening. *LWT-Food Science and Technology*, 37(1), 1-8.
- [66] Herrero, A.M. (2008). Raman spectroscopy for monitoring protein structure in muscle food systems. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(6), 512-523.
- [67] Boyacı, I.H., Temiz, H.T., Uysal, R.S., Veliöğlu, H.M., Yadegari, R.J., Rishkan, M.M. (2014). A novel method for discrimination of beef and horsemeat using Raman spectroscopy. *Food Chemistry*, 148, 37-41.
- [68] Wijaya, W., Pang, S., Labuza, T.P., He, L. (2014). Rapid detection of acetamiprid in foods using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). *Journal of Food Science*, 79(4), 743-747.
- [69] Di Anibal, C.V., Marsal, L.F., Callao, M.P., Ruisánchez, I. (2012). Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) and multivariate analysis as a screening tool for detecting Sudan I dye in culinary spices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 87, 135-141.
- [70] Kumar, C.S. (Ed.). (2012). Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. Springer Science & Business Media.
- [71] Gowen, A.A., O'Donnell, C.P., Cullen, P. J., Downey, G., Frias, J.M. (2007). Hyperspectral imaging - an emerging process analytical tool for food quality and safety control. *Trends in Food Science and Technology*, 18(12), 590-598.
- [72] Ariana, D., Lu, R. (2006). Visible/near-infrared hyperspectral transmittance imaging for detection of internal mechanical injury in pickling cucumbers. In ASABE annual international.
- [73] Rocha, W. F.D.C., Sabin, G.P., Marco, P.H., Poppi, R.J. (2011). Quantitative analysis of piroxicam polymorphs pharmaceutical mixtures by hyperspectral imaging and chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 106(2), 198-204.
- [74] Lu, G., Fei, B. (2014). Medical hyperspectral imaging: a review. *Journal of Biomedical Optics*, 19(1), 1-23.
- [75] Chaudhari, A.J., Darvas, F., Banding, J.R., Moats, R.A., Conti, P.S., Smith, D.J., Cherry, S.R., Leahy, R.M. (2005). Hyperspectral and multispectral bioluminescence optical tomography for small animal imaging. *Physics in Medicine and Biology*, 50(23), 5421-5441.
- [76] Daeid, N.N. (2013). IFSMS review papers 2013. In 17th Interpol international forensic science managers symposium, Lyon, France, 1-923p .
- [77] Williams, D.J., Feldman, B.L., Williams, T.J., Pilant, D., Lucey, P.G., Worthy, L.D. (2005). SPIE Proceedings, 5655, 134-141.
- [78] Huang, H., Liu, L., Ngadi, M.O. (2014). Recent developments in hyperspectral imaging for assessment of food quality and safety. *Sensor*, 14(4), 7248-7276.
- [79] ElMasry, G., Iqbal, A., Sun, D.W., Allen, P., Ward, P. (2011a). Quality classification of cooked, sliced turkey hams using NIR hyperspectral imaging system. *Journal of Food Engineering*, 103(3), 333-344.
- [80] ElMasry, G., Sun, D.W., Allen, P. (2011b). Non-destructive determination of waterholding capacity in fresh beef by using NIR hyperspectral imaging. *Food Research International*, 44(9), 2624-2633.
- [81] ElMasry, G., Barbin, D.F., Sun, D.W., Allen, P. (2012a). Meat quality evaluation by hyperspectral imaging technique: an overview. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52(8), 689-711.
- [82] ElMasry, G., Sun, D.W., Allen, P. (2012b). Near-infrared hyperspectral imaging for predicting colour, pH and tenderness of fresh beef. *Journal of Food Engineering*, 110(1), 127-140.
- [83] Kandpal, L.M., Lee, H., Kim, M.S., Mo, C., Cho, B.K. (2013). Hyperspectral reflectance imaging technique for visualization of moisture distribution in cooked chicken breast. *Sensors*, 13(10), 13289-13300.
- [84] Williams, P., Geladi, P., Fox, G., Manley, M. (2009). Maize kernel hardness classification by near infrared (NIR) hyperspectral imaging and multivariate data analysis. *Analytica Chimica Acta*, 653(2), 121-130.
- [85] Singh, C.B., Jayas, D.S., Paliwal, J., White, N.D. (2010). Identification of insect-damaged wheat kernels using short-wave near-infrared hyperspectral and digital colour imaging. *Computers and Electronics in Agriculture*, 73(2), 118-125.
- [86] September, D.J.F. (2011). Detection and quantification of spice adulteration by near infrared hyperspectral imaging. Graduate thesis. Stellenbosch University.
- [87] Fu, X., Kim, M. S., Chao, K., Qin, J., Lim, J., Lee, H., Garrido-Varo, A. Perez-Marin, D., Ying, Y.

- (2014). Detection of melamine in milk powders based on NIR hyperspectral imaging and spectral similarity analyses. *Journal of Food Engineering*, 124, 97-104.
- [88] Siripatrawan, U., Makino, Y., Kawagoe, Y., Oshita, S. (2011). Rapid detection of *Escherichia coli* contamination in packaged fresh spinach using hyperspectral imaging. *Talanta*, 85(1), 276-281.
- [89] Gaston, E., Frias, J.M., Cullen, P.J., O'Connell, C.P., Gowen, A.A. (2011). Hyperspectral imaging for the detection of microbial spoilage of mushrooms. Conference paper in Dublin Institute of Technology.
- [90] Wu, D., Sun, D.W. (2013a). Potential of time series-hyperspectral imaging (TS-HSI) for non-invasive determination of microbial spoilage of salmon flesh. *Talanta*, 111, 39-46.
- [91] Barbin, D.F., ElMasry, G., Sun, D.W., Allen, P., Morsy, N. (2013). Non-destructive assessment of microbial contamination in porcine meat using NIR hyperspectral imaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 17, 180-191.
- [92] Wu, D., Sun, D.W. (2013b). Advanced applications of hyperspectral imaging technology for food quality and safety analysis and assessment: a review- Part II: applications. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 19, 15-28.
- [93] Kim, M.S., Chen, Y.R., Mehl, P.M. (2001). Hyperspectral reflectance and fluorescence imaging system for food quality and safety. *Transactions-American Society of Agricultural Engineers*, 44(3), 721-730.
- [94] Kim, M.S., Lefcourt, A.M., Chen, Y.R., Kim, I., Chan, D.E., Chao, K. (2002). Multispectral detection of fecal contamination on apples based on hyperspectral imagery: Part II. Application of hyperspectral fluorescence imaging. *Transactions-American Society of Agricultural Engineers*, 45(6), 2039-2048.
- [95] Yao, H., Hruska, Z., Kincaid, R., Brown, R., Cleveland, T., Bhatnagar, D. (2010). Correlation and classification of single kernel fluorescence hyperspectral data with aflatoxin concentration in corn kernels inoculated with *Aspergillus flavus* spores. *Food Additives and Contaminants*, 27(5), 701-709.
- [96] Cho, B.K., Kim, M.S., Baek, I.S., Kim, D.Y., Lee, W.H., Kim, J., Lee, W.H., Kim, J., Bae, H., Kim, Y.S. (2013). Detection of cuticle defects on cherry tomatoes using hyperspectral fluorescence imagery. *Postharvest Biology and Technology*, 76, 40-49.
- [97] Timlin, J.A., Carden, A., Morris, M.D., Bonadio, J.F., Hoffler, C.E., Kozloff, K.M., Goldstein, S.A. (1999). Spatial distribution of phosphate species in mature and newly generated mammalian bone by hyperspectral Raman imaging. *Journal of Biomedical Optics*, 4(1), 28-34.
- [98] Fu, D., Holtom, G., Freudiger, C., Zhang, X., Xie, X.S. (2013). Hyperspectral imaging with stimulated Raman scattering by chirped femtosecond lasers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(16), 4634-4640.
- [99] Qin, J., Chao, K., Kim, M.S. (2010). Raman chemical imaging system for food safety and quality inspection. *Transactions of the ASABE*, 53(6), 1873-1882.
- [100] Qin, J., Chao, K., Kim, M.S. (2014). High-throughput Raman chemical imaging for evaluating food safety and quality. In SPIE Sensing Technology+ Applications (pp. 91080F-91080F). International Society for Optics and Photonics.
- [101] Qin, J., Chao, K., Kim, M.S. (2011). Investigation of Raman chemical imaging for detection of lycopene changes in tomatoes during postharvest ripening. *Journal of Food Engineering*, 107(3), 277-288.
-
-