

Et ürünlerinde yaygın kullanılan katkı maddesi soya ile et arasındaki bağıntının floresans spektroskopisiyle araştırılması

Cıldızay Özbekova

Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bişkek, Kırgızistan
zhyldyzaiozbekova@gmail.com

Asılbek Kulmırzayev

Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bişkek, Kırgızistan
kulmyrzaev@yandex.ru

Received: 27.09.2014

Reviewed: 18.11.2014

Accepted: 30.12.2014

Özet

Bu çalışmada, et, sucuk ve çeşitli oranda soya jeli (% 5, % 10, % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100) içeren kıyma örneklerinin analizinde; spektrofotometrik yöntemle birlikte çok boyutlu kemometri teknikleri kullanılmıştır. Triptofan, riboflavin (B₂ vitamini) ve A vitamin floresans emisyon spektrumları 305-400, 410-700, 340-540 nm diyapazonlarında ve uyandırma dalga boyu 290, 382 ve 322 nm seviyelerinde kaydedilmiştir. İncelenen et ve et ürünlerinin rutubet, yağ ve protein içeriği dahil olmak üzere kimyasal özellikleri tespit edilmiştir. Elde edilen bütün deneysel bilgiler; Matlab programlama dili kullanılarak yazılan PCA, PLSDA ve PLS metotları ile kemometrik analizler değerlendirilmiştir. Analiz sonuçlarından, sucuktaki soya oranının belirlenebileceği, soya ile et arasındaki farkın değerlendirilebileceği ve örneklerin kimyasal içeriğinin de tahmin edilebileceği (proteini $R^2 \approx 0,85$ ve yağı $R^2 \approx 0,89$ regresyon katsayısıyla triptofan emisyon spektrumları, kuru maddeyi ise $R^2 \approx 0,89$ regresyon katsayısıyla riboflavin emisyon spektrumları belirlemiştir) gösterilmiştir. Sonuç olarak kemometrik metodlarla birlikte floresans spektroskopisi; et ve et ürünlerinin analizinde yüksek potansiyele sahip olduğu söylenilebilir.

Anahtar
sözcükler

Et, et ürünleri, soya, floresans spektroskopisi, kemometri

Investigation of the relation between additive commonly used in meat products - soy and meat by fluorescence spectroscopy

Abstract In this study, fluorescence spectroscopy coupled with multivariate chemometrics techniques has been used for the analyzing of meat, sausages and ground meat samples containing various ratios of soybean gel (5 %, 10 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % and 100%). The emission fluorescence spectra of tryptophan residues (305-400 nm), riboflavin (410-700 nm) and vitamin A (340-540) were recorded with the excitation wavelengths set at 290, 382 and 322 nm, respectively. Chemical characteristics were also determined including humidity, fat and protein content. The obtained experimental data have been processed with chemometrics methods such as PCA, PLSDA and PLS. The mathematical analysis procedure was written in the code of Matlab. From the results, determination ratio of soy in sausages, evaluation the differences between soy and meat and prediction of chemical content of samples (protein and fat with regression coefficients $R^2 \approx 0.85$ and $R^2 \approx 0.89$ by the emission spectra of tryptophan and dry matter with regression coefficients $R^2 \approx 0.89$ by the spectra of riboflavin have been determined) has been shown. Hence, fluorescence spectroscopy in combination with chemometrics methods has been shown to have high potential in the analysis of meat and meat products.

Keywords

Meat, meat products, soy, fluorescence spectroscopy, chemometrics

1. GİRİŞ

Et, insanoğlunun beslenmesinde önemli yere sahip temel besin maddelerden biridir[1]. Et ve et ürünlerinin besin değeri; esansiyel amino asitlerin (valin, lösin, ilisin, metiyonin, treonin, triptofan, fenilalanin) tamamını yüksek oranda içeren kaliteli proteini, esansiyel yağ asitlerini ve bazı mineralleri bünyesinde bulundurmasından kaynaklanmaktadır [2]. Hem yüksek biyolojik değere sahip olması hem de değişik pişirme metotları ile farklı tat ve besinde doyumu sağlaması eti sağlıklı beslenmede vazgeçilmez kılmaktadır. Kırgızistan Orta Asya'da geleneksel hayvancılık ürünlerinin üretiminde lider bir konuma sahiptir. Doğal iklim koşulları ve yer almış hayvancılık yönü nedeniyle; et ve et ürünlerinin üretimi ülke için sosyal ve ekonomik gelişimin, ihracat-ithalat dengesi ve gıda üretim güvenliğinin durumunu belirleyen stratejik bir öneme sahiptir. Bunun yanında, çeşitli ülkelerdeki hayvancılığın gelişimindeki düzensizliğe ve sürekli tüketici talebindeki artışa bağlı olarak et ve et ürünleri uluslararası ticaretin ihracat ve ithalatındaki önemli nesnesi olarak kalmaktadır [1].

Son yıllarda et ürünlerin üretiminde maliyeti düşürmek amacıyla kullanılan katkı maddelerin sayısı artmaktadır [2]. Onlardan biri de soya proteini olup, et ürünleri sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [3]. Ancak tüketicilerin bu ürünlere karşı hassasiyetleri ve korkuları artmaya başlamış olup, onlar artık daha sağlıklı gıdalar tüketmek arzusundadır [4]. Buna yönelik olarak, et ve et ürünlerinin temel kimyasal içeriğinin yanında et ürünlerinin önemli ek bileşenlerinin, temel katkı maddelerinin ve onların oranının tayin edilmesi istenilmektedir. Et ve et ürünleri karmaşık bir kompozisyona sahip olduğundan, içeriğini ve bileşimini belirlemek bazı zorluklara neden olmaktadır. Rutin analiz metodları gıdaların genel içeriğini belirler, menşei hakkında (hayvan ya da bitki ürünü) bilgi vermez. Yüksek maliyetleri nedeniyle hassas ölçüm yapan analitik cihazlara erişim sınırlıdır ve cihazların kullanımı uzmanlık gerektirmektedir. Bazı analizleri yapmak zaman alıcı olup, bu analizlerin yapılabilmesi için çok iyi yetişmiş nitelikli uzmana ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle sözkonusu gıdaların hızlı, basit, doğru, hassas ve ucuz kontrolünü sağlayan yeni analiz metodları geliştirilmiştir [5, 6].

Son yıllarda, floresansa dayalı analitik metodlar, biyoloji, kimya, tıp, denizcilik, ziraat, mineraloji, mühendislik, jeoloji gibi birçok alanda çeşitli nitel ve nicel analizlerinde en çok uygulanan metodlar haline gelmiştir. Ayrıca, floresans spektroskopisi et kompozitlerin tayininde [7], et ve peynirin yapısal özelliklerini incelemede [8, 9, 10] kullanılan uygun bir araç olarak kabul edilmiştir. Et ve et ürünlerine olan deneylerde; kolajen, elastin ve adipoz dokuları belirlemede bu tekniğin yeteneği gösterilmiştir [11, 12] ve etin yumuşaklığını karakterize etmede kullanılan bir yöntem olarak geliştirilmiştir [8].

Spektroskopi dallarından olan floresans spektroskopisi madde üzerine gelen elektromanyetik ışınla uyarılması ve temel haldeki elektronların uyarılmış enerji düzeyine geçmesi ve sonra bu halde kararlı kalamadıklarından tekrar temel enerji düzeyine geri dönerken ortama verdiği ışımanın ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Floresans özelliğine sahip olan her bir molekül onu çevreleyen ortamın içeriğine ve özelliklerine (sıcaklık, pH, iyonların konsantrasyonu) bağlıdır. Bu yüzden fluoroforların davranışı, çeşitli teknolojik faktörlere bağlı olan gıda sistemi hakkında bilgi verir [13].

Floresans metodu elektromanyetik spektrumun UV bölgesinde moleküllerin fotonlarının absorpsiyonu ve emisyonu prensibine dayalıdır [13]. Bu yöntem birçok gıda maddesinin içeriği ve yapısının ön hazırlıksız tayin edilmesinde kullanılan basit, ürünü bozmayan, yüksek duyarlılık ve seçeneçlilik özellikleriyle üstünlük göstermekte ve gıda üretim hattında sürekli kontrol ve analiz yapmayı sağlamak ve analizinin bütün aşamasında yüksek seviyedeki otomasyona sahip olmaktadır [5, 6].

Floresans spektroskopisinden alınan sonuçlar çok boyutludur yani birçok değişkene bağlıdır. Bu yüzden, ölçülen verilerden doğru ve tam bilgileri çıkarmak için çok boyutlu istatistik işleme metodları ya da kemometrik metodlar kullanılır [14]. Kemometri istatistik ve

matematik ile birlikte bilgisayar kullanarak kimyasal verilerin işlenmesini kapsayan bir kimya disiplini ve kimyasal analizlerde, kimyasal verilerden gerçek bilginin ekstraksiyonunu veya saklı bilgilerin açığa çıkarılmasına olanak tanıyan güçlü bir araçtır. Deneysel dizayn, kalibrasyon, öbekleme, sınıflandırma, sinyal analizi gibi modern istatistik metotların kimyasal verilere uygulanmasıdır [15]. Araştırmada et ve et ürünlerinin analizinde floresans spektroskopisiyle birlikte çok boyutlu istatistik kemometri metodlarının uygulamaları gösterilmektedir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1 Materyal

Materyal olarak Bişkek’de marketlerde satışa sunulan sığır eti, domuz eti, soya izolatu, Riha firmasının sucuğu ve Farid firmasının sucuğu kullanılmıştır. Riha markalı haşlanmış sucuk; domuz ve sığır etini 3:1 oranında içerdiğinden, deneyde de bu reçeteye örnekler parçalanılıp karıştırılarak et kıyması hazırlanmıştır. Temel ek madde olarak soya jeli kullanılmıştır. Bunun için soya izolatu 1:4 oranında suyla karıştırılarak soya jeli hazırlanmıştır. Et kıymasına soya jeli % 5, % 10, % 20, % 40, % 60, % 80 oranlarda eklenerek soya jeli içeren kıyma örnekleri grupları oluşturulmuştur. Tüm incelenen örneklerin simgelenmesi aşağıdaki çizelgede verilmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Örneklerin simgelenmesi

Örnekler	Simgelenmesi
Sığır eti	cow
Domuz eti	pig
Et kıyması (domuz ve sığır etini 3:1 oranında içerir)	000 005
% 5 soya jeli içeren kıyma	010
% 10 soya jeli içeren kıyma	020
% 20 soya jeli içeren kıyma	040
% 40 soya jeli içeren kıyma	060
% 60 soya jeli içeren kıyma	080
% 80 soya jeli içeren kıyma	100
Soya jeli	rih
Riha firmasının sucuğu	far
Farid firmasının sucuğu	

2.2 Yöntemler

Kimyasal analizler: Et ve et ürünü örneklerinin nem, kuru madde, protein ve yağ içeriği belirlenmiştir. Nem ve kuru madde içeriği gravimetrik metotla [16], yağ içeriği Sokselet cihazıyla (Distillation System Vapodest 20, Germany), protein içeriği Kjeldahl yöntemi ile (Extraction Unit EV6 All/16, Gerhardt, Germany) [17] belirlenmiştir. Her analiz 3 paralel olarak yapılmıştır.

Floresans spektroskopisi: Örneklerin floresans spektral analizi Fluoromax-4 spektrofluorometre (Spex-Jobin Yvon, Fransa) cihazının yardımıyla yapılmıştır. Araştırılan örneklerin triptofan (trp), riboflavin (B₂ vitamini) (rib) ve A vitamini (vita) emisyon spektrumları 305-400, 410-700, 340-540 nm diyapazonlarında ve uyandırma dalga boyu 290, 382 ve 322 nm seviyelerinde [13] kaydedilmiştir.

İstatistik kemometri yöntemler: Günümüzde bilgisayar, yazılım, istatistik ve uygulamalı matematik alanlarındaki gelişmeler, kimya alanında kompleks sistemlerin çözümü için kemometri adı verilen yeni bir disiplinin doğuşuna neden olmuştur. Bu gelişmeler, analitik kimya ve komşu branşlardaki araştırmacılara, analitik problemlerin çözümünde yeni olanaklar sağlayan çok boyutlu ve çok değişkenli parametrelerin kullanıldığı kemometrik yöntemlerle yeni çalışma alanları doğurmuştur. Spektroskopik, kromatografik ve elektroanalitik gibi farklı analitik tekniklerden elde edilen sonuçlar bu metotlarla iyileştirilebilmektedir [18]. Son yıllarda kemometri alanındaki gelişmeler kompleks sistemlerin çözümü için çok değişkenli

kalibrasyonların gelişmesine yol açmıştır. Gıda maddeleri gibi heterojen maddelerdeki bileşenleri belirleme, bulma, sınıflandırma PCA, PCR, PLS gibi çok değişkenli istatistiksel yöntemlerin kullanılmasıyla gelişmiştir [19, 20]. Bu çalışmada, Temel Bileşenler Analizi (Principal Component Analysis PCA), Kısmi En Küçük Kareler (PLS) ve Kısmi En Küçük Karelere Diskriminant Analizi (PLSDA) gibi kemometrik analizler gerçekleştirilip toplam sonuçlar alınmıştır.

Temel bileşenler analizi (Principal Component Analysis - PCA), çok değişkenli analizin en eski ve en çok bilinen tekniğidir. Kümeleme ve sınıflandırma amaçlı metotların tamamı sözkonusu analize dayalıdır. PCA, incelenen çok sayıdaki değişkeni, değişkenler arası korelasyonu engelleyerek onların doğrusal kombinasyonlarından oluşan daha az sayıda bileşenlere indirgeyen bir metottur. PCA temelli metotlar, verilen bir örnek sistemi üzerinde çok sayıda değişken değerinden yola çıkarak söz konusu örnekleri çeşitli guruplara kümeleyerek sınıflandırabilir [21]. Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (Partial Least Squares-PLS), kemometrik kalibrasyonların en yaygın olan yöntemidir [22]. PLS çok değişkenli bir veri için temel regresyon tekniğidir. PLS, X ve Y'nin bağıntılı hale getiren bir model için kullanılır, burada, X floresans spektrumu ve Y (s x 1) ilgilenilen özellikleri içeren vektördür. Bu çok değişkenli kalibrasyon modeli, örneklerin floresans emisyon spektrumunu ve fiziksel, kimyasal ve başka ilgilendiğimiz özellikler arasındaki ilişkiyi, korelasyonu yapmak için kurulur [23].

Kısmi En Küçük Karelerin Diskriminant Analizi (Partial least squares discriminant analysis - PLSDA) daha sık sınıflandırmada kullanılan ve PLS yaklaşımına dayanan bir yöntemdir [24]. Standart PLS algoritması bağımlı Y vektörü ve X için sınıf etiketlerinde kullanılabilir. İki sınıf halinde, genellikle bağımlı değişkenin değerlerine birinci sınıf için 1 verilir ve başka bir sınıf için 0 ya da 1. sınıflar 2'den fazla olması durumunda, yapay değişkenler tanımlanır ve bir PLS2 algoritması kullanılır [25]. PLSDA sınıflar arasında bir maksimum ayırım elde edilecek şekilde PCA (Temel Bileşenler Analizi) bileşenleri çevirerek gözlemlerin gruplar arasındaki ayrımı netleştirmek amacıyla ve hangi değişkenlerin sınıf klasifikasyon bilgileri taşıdığını anlamak için yapılır [26].

3.BULGULAR

Kimyasal analiz.

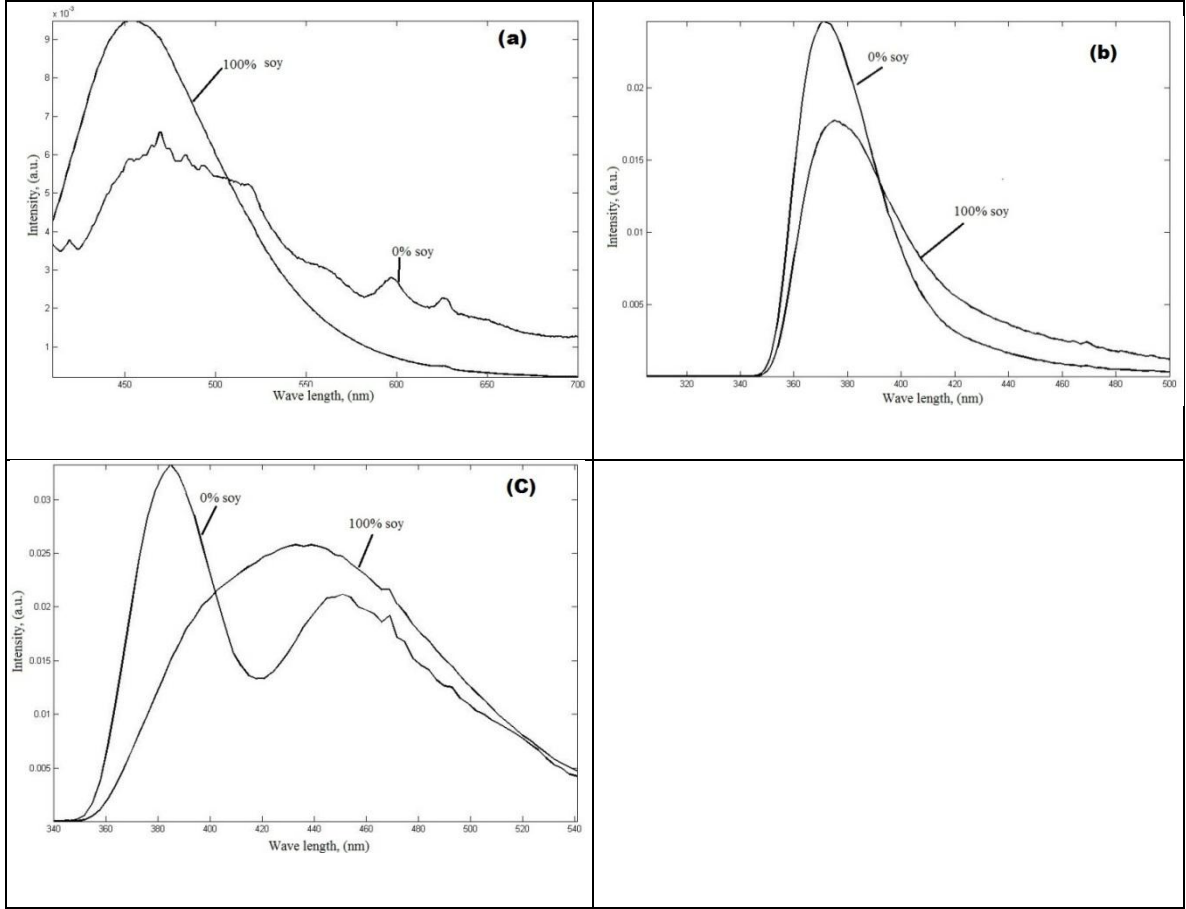
Çizelge 2. Örneklerin kimyasal içeriği

Örnekler	% protein	% yağ	% nem
Sığır eti	24,23±1,02	14,08±1,07	72,78±1,16
Domuz eti	21,83±1,64	18,86±1,19	64,4±0,33
Soya izolatu	92,18±1,47	1,47±0,77	7,59±0,14
3:1 oranında domuz ve sığır eti kıyması	24,10±1,13	15,67±2,69	72,54±0,62
% 5 soya jeli içeren kıyma	24,12±1,93	15,50±2,27	73,62±0,06
% 10 soya jeli içeren kıyma	24,05±1,77	15,23±1,82	74,44±0,59
% 20 soya jeli içeren kıyma	21,63±2,17	14,19±1,30	74,96±0,10
% 40 soya jeli içeren kıyma	23,46±2,67	10,72±1,08	76,43±0,09
% 60 soya jeli içeren kıyma	19,73±1,51	7,24±0,97	77,93±0,47
% 80 soya jeli içeren kıyma	19,23±2,81	3,77±0,86	79,13±0,57
tam soya jeli	19,53±1,15	1,29±0,54	80,45±0,07
Riha firmasının sucuğu	14,16±1,24	14,49±1,84	71,34±0,32
Farid firmasının sucuğu	13,90±1,13	11,28±1,26	71,99±0,46

Araştırılan örneklerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de görüleceği üzere sığır etinin protein içeriği % 24,23, yağ % 14,08 ve nem % 72,78, domuz etinin

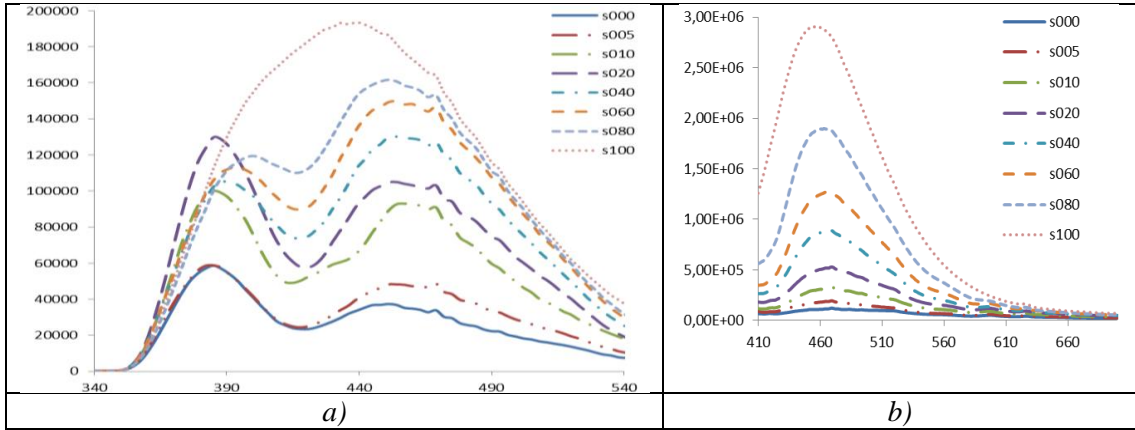
ise nem ve protein içeriği sığıra kıyasla düşük (% 64,45 ve % 21,83), fakat yağ içeriği yüksek (% 18,86) olarak bulunmuştur. Soya izolatinin içeriğinin çoğu protein, kalanı nem ve az miktarda yağdır (protein % 92,17, yağ % 1,46 ve nem % 7,59). Soya jelinin hazırlanmasında % 20 soya izolatu ve % 80 su kullanıldığından, kıymada soya jelinin oranı yükselince protein ve yağ miktarı azalır, nem içeriğinin yükseldiği görülmektedir.

Floresans spektroskopisi. Şekil 1’de soya jeli içermeyen kıymanın ve % 100 soya jeli içeren kıymanın riboflavin, triptofan ve A vitaminin floresans spektrumları verilmiştir.



Şekil 1. a,b,c – kıymanın (% 0 soya) ve soya jelinin (% 100 soya) riboflavin, triptofan ve A vitamin emisyon spektrumları

Şekil 1’den soyasız kıyma ve % 100 soya içeren jelin spektrumları arasındaki farkın oldukça büyük olduğu görülmektedir. Değişim sınırı, kıymayla soya jelinin ortasındadır. Bu spektrumdan kıymayla soyanın doğası farklı olduğu bilinmekte ve floresans spektrumları yardımıyla doğal et (hayvansal protein) örnekleriyle soya (bitkisel protein) ayırt edilebilmektedir. Ayrıca A vitaminin spektrumuna bakılırsa, kıyma 2 tepeye, soya ise sadece 1 tepeye sahiptir.



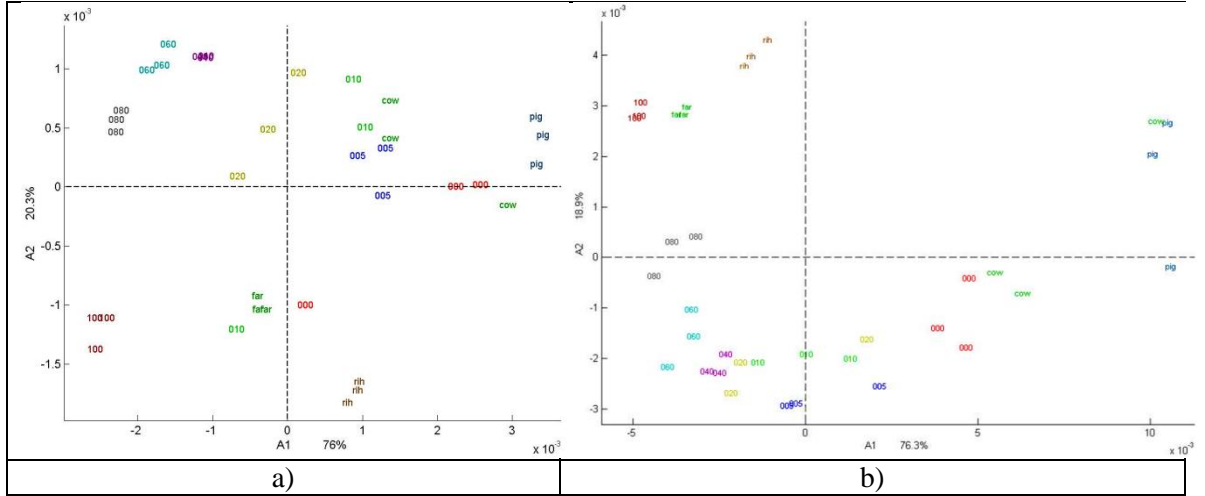
Şekil 2. Et örneklerinin riboflavin (a) ve A vitamini (b) emisyon spektrumları % 100(....),% 80(-- --),% 60(- - -), % 40(-.-.-),% 20(---), % 10(-.-.-), % 5(-.-.-) soya jeli içeren ve soyasız (—) kıyma

Çeşitli oranda (% 5, % 10, % 20, % 40, % 60 ve %80) soya jeli içeren kıyma örneklerinin floresans spektrumları Şekil 2’de verilmiştir. Buradan, kıymadaki soya oranının değişimine göre spektrumların da değiştiği görülmektedir. Soya jelinin (s100) A vitamin emisyon spektrumu bir tepeye ait ve maksimumu 433-436 nm, kalan örneklerin spektrumu iki tepeye sahip ve kıyma içeriğindeki soyanın oranı azalınca spektrum gerilimi de azalmaktadır. Bundan A vitamin ve riboflavin spektrumu yardımıyla kıymadaki soya oranı kolaylıkla belirlenebileceği görülmektedir.

İstatistik kemometri yöntemler: Analizlerden elde edilmiş olan bütün deneysel bilgiler beş matrikse bölünmüştür, 1. 2. ve 3. matriksler riboflavin, triptofan ve A vitamini emisyon spektrumları, 4. kimyasal içerik ve 5. de soya oranıdır. Matrikslerdeki bilgiler PCA (Temel bileşenler analizi), PLSDA (Kısmi En Küçük Karelerin Diskriminant Analizi), PLS (Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi) gibi istatistik yöntemlerle işlenilmiştir. Matematiksel analizin prosedürü Matlab (The MathWorks Inc., ABD) kodunda yazılmıştır [27].

Temel Bileşenler Analizi (PCA), deneylerden alınan karmaşık bilgileri grafiksel kolay ve anlaşılır halde görmeye fırsatlar sağlar. En çok değişim olan yön seçilir, bu birinci komponenttir (A1). Eğer A1 komponentiyle bütün bilgiler çizilmemişse, ek yön seçilir (A2 veya A3) [19].

Riboflavin spektrumlarıyla araştırılan bütün örneklerin Temel Bileşenler analizinin ana bileşenleri A1 ve A2 ile tanımlanan benzerlik haritası Şekil 3a’da verilmiştir. İki noktanın birbirine yakın olması benzerliğini gösterir yani olumlu korelasyona sahiptir. Diametrik karşısında yer alması olumsuz korelasyona ait olduğunu gösterir [24]. Riboflavin ve A vitamini spektrumlarıyla et, sucuk ve çeşitli oranda soya jeli içeren kıyma örneklerinin Temel bileşen analizinin ana bileşenleri 1 ve 2 ile tanımlanan benzerlik haritası Şekil 3’de verilmiştir. Riboflavin suda eriyen vitamin olduğundan sonuçlar nemin değişimine göre olmaktadır (Şekil 3a). Sığır etinin nem içeriği, domuz etinin nem içeriğine göre biraz yüksek olduğundan örnekler (% 5 - 005, % 10 - 010) sığır etine yakın yerleşmektedir.



Şekil 3. Temel Bileşenler Analizi (PCA) sonuçları (a-riboflavin spektrumu, b- A vitamin spektrumu)

Riha sucuğu (rih) Farid sucuğuna (far) göre soyasız kıymanın yanında yerleştiğinden doğal ete daha yakın ve soyayı az içerdiği belirlenmiştir. Farid sucuğu doğal et kıymasının karşısında olduğundan hiç de ete benzemediği gözlenmiştir. A vitamini spektrumlarıyla et, sucuk ve çeşitli oranda soya jeli içeren kıyma örneklerinin Temel bileşen analizinin ana bileşenleri 1 ve 2 ile tanımlanan benzerlik haritası Şekil 3b’de verilmiştir. A vitamini de yağda eriyen vitaminlerden olduğundan şekildeki yerleşkeler de yağ içeriğine göre yer almaktadır (Şekil 3b). Soya jeli (100) az miktarda yağ içerdiğine göre (% 2,29) taze kıyma ise (000) soyaya kıyasla daha fazla miktarda yağ içerdiğinden (% 15,67) birbiriyle olumsuz korelasyondadır. Kıyma örneklerinde soya jelinin içeriği yükselince yağ miktarı azaldığından, sığır ve domuz etinden uzalaşmakta, bundan haritadaki yerleşkeler örneklerin soya içeriğine göre olduğu çok iyi görünmektedir.

PLSDA sonucunda gruplar arasındaki benzerlik belirlenir. Eğer bütün örnekler kendi grubuna ait olursa % 100 klasifikasyona sahip olduğu söylenilebilmektedir [25]. Araştırılan örneklerin PLSDA analiz metoduna dayalı oluşan sonuçları Çizelge 3’de verilmiştir.

Çizelge 3. Riboflavin spektrumunun PLSDA analizi

	000	005	010	020	040	060	080	100	cow	far	pig	rih	%
000	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
005	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
010	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
020	0	0	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	66
040	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	100
060	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	100
080	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	100
100	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	100
cow	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	100
far	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	100
pig	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	100
rih	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	100

Riboflavin spektrumu yardımıyla PLSDA analizi sonucunda etin hayvan çeşidine ve örneklerin soya oranına göre % 100 sınıflandırılması gerçekleştirilmiştir, ancak % 20 soya jelini içeren kıymanın bir örneğini % 40 soya jeli içeren kıymaya benzetmiştir. Bunun gibi doğru klasifikasyonu triptofan ve A vitamin emisyon spektrumları da göstermiştir (Çizelgesi verilmedi).

PLS analizinde, 1. matriks sonucu 2. matriksi tahmin eder, diğer bir ifade ile örneklerin floresans spektrumu onların kimyasal içeriğini öngörür. Analizden hesaplanan regresyon denkleminin verilere uyum düzeyini, dolayısıyla denklemin başarısını ölçmede “belirleme katsayısı (R^2)” denilen bir istatistik kullanılır. Belirleme katsayısı, regresyon denkleminin başarısını ölçme yanında, denklemin “tahmin gücü”nü de yansıtan bir istatistiktir [28]. Çizelge 4a’da riboflavin, triptofan ve A vitamin spektrumları yardımıyla PLS analizinin kimyasal içeriğini öngörme çizelgesi verilmiştir. Çizelgeden görüleceği üzere riboflavin emisyon spektrumları proteini 9 değişken sayısı ile genel değişikliğin % 84,86’sını, yağı 4 değişken sayısı ile genel değişikliğin % 86,46’sını ve nemi ise 10 değişken sayısı ile genel değişikliğin % 88,52’sini açıklayıp tahmin etmiştir. Triptofan da PLS analizi sonucunda protein içeriğini $R^2=0,85$, yağ içeriğini $R^2=0,89$ ve nemi $R^2=0,60$ regresyon katsayısıyla belirlemiştir. Triptofan amino asit olduğundan proteini belirleme doğruluğu yüksek olmuştur, ancak nemi öngörmesi düşüktür, soya jelinde yağ çok az olup, soyanın oranı yükselince yağ içeriği hemen azaldığından yağ içeriğinin tahmini de yüksek çıkmıştır. A vitamini yardımıyla bütün örneklerin protein içeriği $R^2=0,83$, yağ içeriği $R^2=0,85$ ve nem içeriği $R^2=0,83$ regresyon katsayısıyla tahmin edilmiştir (Çizelge 4a).

Çizelge 4a. PLS analizinin regresyon katsayıları (R^2)

	Riboflavin		Triptofan		A vitamin	
	R^2	Değişken sayısı	R^2	Değişken sayısı	R^2	Değişken sayısı
Protein	0,848635	9	0,850809	6	0,830020	10
Yağ	0,864662	4	0,892084	6	0,849503	6
Kuru madde	0,885241	10	0,601461	5	0,830932	10

Çizelge 4b’de riboflavin, triptofan ve A vitamin spektrumları yardımıyla PLS analizinin kıyma örneklerdeki soya jelinin oranını öngörme çizelgesi verilmiştir.

Çizelge 4b. Kıymadaki soya jelinin oranını öngörmede PLS analizinin regresyon katsayıları (R^2)

	1	2	3	4	...	13
Riboflavin	0,790932	0,854887	0,923632	0,936558	...	0,970048
Triptofan	0,954915	0,984812	0,978725	0,982180	...	0,966327
A vitamini	0,851525	0,930348	0,945688	0,950063	...	0,890391

Çizelge 4 b’den görüldüğü gibi riboflavin, A vitamini ve triptofan spektrumları kıymadaki soya oranını 0,95 – 0,98 kadar hassasiyetle tahmin etmiştir. Bu durumda, üretilen et ürünlerindeki soya oranı çok kolay ve hızlı bir şekilde belirlenebileceği söylenilebilir.

4. SONUÇ

Bu çalışmada et, sucuk ve soya jelini çeşitli oranlarda (% 5, % 10, % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100) içeren kıyma örnekleri floresans spektroskopisinin yardımıyla araştırılmıştır. Floresans spektroskopisinden alınan bilgiler çok boyutlu olduğundan, PCA, PLS ve PLSDA gibi istatistik kemometrik yöntemler aracılığıyla sonuçlar yorumlanmıştır. Yapılan analizlerin ışığında, sucuk gibi et ürünlerinin üretiminde kullanılan soya jeli ile et arasındaki farkın değerlendirilebileceği, sucuk üretiminde kullanılan soya oranının belirlenebileceği, örneklerin kimyasal içeriğinin tahmin edilebileceği ve örneklerin sınıflandırılması da mümkün olabileceği gösterilmiştir. Araştırılan örneklerin tüm kimyasal içeriğini riboflavin emisyon spektrumları, (protein - 0,848635, yağ içeriği - 0,864662, kuru madde - 0,885241 hassasiyetle) triptofan ve A vitamin emisyon spektrumlarına göre daha iyi tahmin etmiştir. Ayrıca proteini $R^2 \approx 0,85$ ve yağı $R^2 \approx 0,89$ hassasiyetle triptofan emisyon spektrumları, kuru maddenin ise $R^2 \approx 0,89$ hassasiyetle riboflavin emisyon spektrumları daha iyi tahminde bulunmuştur. Kıyma içindeki soya jelinin oranını ise üç spektrumun tümü (riboflavin - 0,970048, triptofan - 0,984812 ve A vitamini - 0,950063) çok iyi öngörmüştür. Bu şekilde çok değişkenli kalibrasyon yaklaşımlarını içeren kemometrik yöntemler kullanılarak, hem zaman alıcı hem de masraflı herhangi bir analiz metoduna gerek duyulmadan analizler yapılabilmektedir. Bu çalışma kapsamından da görüldüğü gibi, floresans spektroskopisi PCA, PLS ve PLSDA gibi kemometrik yöntemlerle birlikte et ve et ürünlerinin analizinde yüksek potansiyele sahip olduğu görülmektedir ve son derece başarılı sonuçlar vermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Alymbekov.K.A. (2005): Questions recycling cattle and the quality of their meat in Kyrgyzstan. Scientific technical and industrial journal, All about meat. 1, 43-45. Kyrgyzstan.
- [2] Turhan S., Yazıcı F., Altunkaynak T.B. (2000) Use of soy protein in the meat product. TMMOB Journal Food Engineering 3, 17-21.
- [3] Öner, T., Soybean Industry Report, Istanbul Chamber of Commerce, Istanbul <http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-84.pdf>.(2006).
- [4] Özdemir, O. ve Duran M., 2010. Biotechnological Applications and Genetically Modified Organisms (GMOs) on Consumer Behavior, Akademik Gıda, 8(5) (2010) 20-28.
- [5] A. Sahar, T. Boubellouta, J. Lepetit, É. Dufour. Front-face fluorescence spectroscopy as a tool to classify seven bovine muscles according to their chemical and rheological characteristics. Meat Science 83, (2009): 672–677
- [6] Karoui R., E. Dufour, J. De Baerdemaeker. Front face fluorescence spectroscopy coupled with chemometric tools for monitoring the oxidation of semi-hard cheeses throughout ripening. Food Chemistry, 101, (2007): 1305–1314
- [7] Wold, J. P., Lundby, F., & Egelandsdal, B. (1999). Quantification of connective tissue (hydroxyproline) in ground beef by autofluorescence spectroscopy. Journal of Food Science, 64, 377–385.
- [8] Dufour, É. & Frencia, J. P. (2001). Les spectres de fluorescence frontale - Une empreinte digitale de la viande. Viandes et Produits Carnés, 22, 9–14.
- [9] Egelandsdal, B., Wold, J. P., Spornich, A., Neegard, S., & Hildrum, K. I. (2002). On attempts to measure the tenderness of Longissimus Dorsi muscles using fluorescence emission spectra. Meat Science, 60, 187–202.
- [10] Karoui, R., & Dufour, É. (2006). Prediction of the rheology parameters of ripened semi-hard cheeses using fluorescence spectra in the UV and visible ranges recorded at a young stage. International Dairy Journal, 16, 1490–1497.

- [11] Egelandsdal, B., Dingstad, G., Tøgersen, G., Lundby, F., & Langsrud, O. (2005). Autofluorescence quantifies collagen in sausage batters with a large variation in myoglobin content. *Meat Science*, 69, 35–46.
- [12] Swatland, H. J. (1987). Effects of excitation wavelength on the separation of types I and III collagen by fiber optic fluorimetry. *Journal of Food Science*, 52, 865–868.
- [13] Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Third Edition). Center for Fluorescence Spectroscopy. University of Maryland, School of Medicine. Baltimor, MD 21201 (2006).
- [14] Poznyakovskiy V.M. Expertise of meat and meat products, quality and safety. (2005). Textbook for High Schools. 3rd ed., Rev. Novosibirsk: Siberian University Press, 2005. pp 524.
- [15] M.A. Sharaf, D.I.İlman, B.R.Kowalski. *Chemometrics*. John Wiley and Sons. USA. (1986)
- [16] GOST R 51479-99 (ISO 1442-97) Meat and meat products. Method for determination of moisture content.
- [17] William Horwitz. *Official methods of analysis of AOAC (Association of Official Agricultural Chemists) International*. 17th Edition
- [18] Moneeb, M. S. Polagraphic chemometric determination of zinc and nickel in aqueous samples. *Talanta*, 70, (2006): 1035-1043.
- [19] V.V Nalimov, N.A Chernoff. *Statistical methods for planning of extreme experiments*. Publisher Science, The main edition of physical and mathematical literature. Moscow (1968).
- [20] Monfreda Maria. *Principal Component Analysis: A Powerful Interpretative Tool at the Service of Analytical Methodology*. *Computer and Information Science*, (2012): 49-66.
- [21] G. Destefanis, M.T. Barge, A. Brugiapaglia, S. The use of principal component analysis (PCA) to characterize beef. *Meat Science* 56, (2000): 255-259.
- [22] T. N Drebushchak. *Introduction to chemometrics. Practice analysis of experimental data*. Textbook. Novosibirsk (2011).
- [23] Hervé Abdi. *Partial Least Squares (PLS) Regression*. The University of Texas at Dallas Program in Cognition and Neurosciences, MS: Gr.4.1. (2003).
- [24] Vincenzo Esposito Vinzi, Wynne W. Chin, Jorg Henseler, Huiwen Wang. *Handbook of Partial Least Squares*. Springer. Berlin (2010).
- [25] A.M. Dubrov, V.S. Mkhitarian, L.I. Troshin. *Multivariate statistical methods. Finance and Statistics*. Moscow (2003).
- [26] Johan A. Westerhuis, Huub C. J. Hoefsloot, Suzanne Smit, Daniel J. Vis, Age K. Smilde, Ewoud J. J. van Velzen, John P. M. van Duijnhoven, Ferdi A. van Dorsten. *Assessment of PLS-DA cross validation*. *Metabolomics*, (2008) 4:81–89.
- [27] *Matlab in the mathematical modeling of chemical process systems*. Introduction to Matlab. Methodical instructions. St. Petersburg (2007).
- [28] Alptekin Günel. Regression coefficient and critics used to measure the success of the regression equation. *Dogus University Journal*, 4 (2) 2003, 133-140.