

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA BİLİMLERİ BİLİM DALI**

**NAR EKŞİLERİNE ŞEKER ŞURUPLARI İLAVESİ İLE
YAPILAN TAĞŞIŞIN FTIR-ATR SPEKTROSKOPİSİ İLE
BELİRLENMESİ**

Gizem Simge KILINÇ

**Danışman
Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU**



MANİSA-2022

Gizem Simge
KILINÇ

**NAR EKŞİLERİNE ŞEKER ŞURUPLARI İLAVESİ İLE YAPILAN TAĞŞIŞIN
FTIR-ATR SPEKTROSKOPİSİ İLE BELİRLENMESİ**

2022

TEZ ONAYI

Gizem Simge KILINÇ tarafından hazırlanan " **NAR EKŞİLERİNE ŞEKER ŞURUPLARI İLAVESİ İLE YAPILAN TAĞŞIŞIN FTIR-ATR SPEKTROSKOPİSİ İLE BELİRLENMESİ**" adlı tez çalışması 16/05/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak savunulmuş ve **oybirliği** ile başarılı olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi Prof. Dr. Özgül ÖZDESTAN OCAK
Ege Üniversitesi

Jüri Üyesi Dr. Öğretim Üyesi İsmail EREN
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Gizem Simge KILINÇ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLO DİZİNİ	VIII
ÖZET.....	X
ABSTRACT.....	XII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nar Meyvesi	3
2.1.1. Botanik Sınıflandırması	3
2.1.2. Gelişimi	3
2.1.3. Çiçeklenme ve Meyve Verme	3
2.1.4. Menşei	4
2.1.5. Nar Çeşitleri	5
2.2. Dünyada ve Türkiye’de Nar Üretimi.....	6
2.3. Narın Bileşimi	8
2.3.1. Fenolik Bileşikler	9
2.3.2. Şeker İçeriği	11
2.3.3. Organik Asit İçeriği.....	12
2.4. Nar ve Ürünleri.....	13
2.4.1. Nar Suyu ve Konsantresi Üretimi	14
2.4.2. Nar Ekşisi	16
2.5. Nar Ekşisine Yapılan Taklit ve Tağşişler.....	20
2.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	23
2.7. Çok Değişkenli İstatistiksel Analiz Yöntemleri.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER	28
3.1. Materyal.....	28
3.1.1. Nar Ekşisi ve Şuruplarının Temini.....	28
3.1.2. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasal Maddeler	30
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	30
3.2. Yöntem	31
3.2.2. Kimyasal Analizler.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	40
4.1. Suda Çözünür Kuru Madde (°Briks) Değeri	40
4.2. pH ve Toplam Asitlik Değeri	41
4.3. Şeker içeriği.....	43
4.4. FTIR Analizi Sonuçları	46
4.4.4. PCA (Temel Bileşen Analizi) Sonuçları	53
4.4.5. PLS-DA (En küçük kareler- Diskriminant Analizi) Sonuçları	57

4.4.6. PLS-R (Kısmı En Küçük Kareler Yöntemi) ile Nar Ekşilerine İlave Edilen Farklı Şurupların Tahmini	73
4.5. Nar Ekşisindeki Şeker İçeriğinin PLS-R Yöntemi ile Tahminlenmesi	81
4.6. Nar Ekşilerinin Safiyet Oranının PLS-R Yöntemi ile Tahminlenmesi	87
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR	93
EKLER.....	1033
ÖZGEÇMİŞ	10606



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a/a	Ağırlık/Ağırlık
ATR	Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıtma)
cm⁻¹	1/santimetre
cm²	Santimetrekare
dk	Dakika
DN	Doğru Negatif Değer
DO	Duyarlılık Oranı
DP	Doğru Pozitif Değer
DSO	Doğru Sınıflandırma Oranı
DTGS	Deuterated Triglycine Sulfate (Döteryumlu Tri-glisin Sülfat)
FD	First Derivatives (Birinci Türev)
FIR	Far-İnfrared (Uzak Dalga Boylu Kızılötesi)
FTIR	Fourier-Transform İnfrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
g	Gram
GC	Gaz Kromatografisi
Ge	Germanium (Germanyum)
GI	Glisemik İndeks
h/h	Hacim/Hacim
HCA	Hydrarsichal Cumulative Analysis (Hiyerarşik Küme Analizi)
HMF	Hydroxymethylfurfural (Hidroksimetilfurfural)
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
IR	Infrared (Kızılötesi)
KBr	Potassium Bromide (Potasyum Bromür)
LV	Latent Variable (Gizli Değişken)
mg	Miligram
MIR	Mid-İnfrared (Orta Dalga Boylu Kızılötesi)
mL	Mililitre
MSC	Multiplicative Signal Correction (Çarpımsal Sinyal Düzeltme)
N	Normalite
NaOH	Sodyum Hidroksit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

NIR	Near-Infrared (Yakın Dalga Boylu Kızılötesi)
ÖO	Özgüllük Oranı
PC	Principle Component (Temel Bileşen)
PCA	Principal Component Analysis (Temel Bileşen Analizi)
pH	$-\log[H^+]$ (Hidrojen iyonu konsantrasyonunun -logaritması)
PLS-DA	Partial Least Squares Discriminant Analysis (Kısmi En Küçük Kareler Diskriminant Analizi)
PLS-R	Partial Least Squares Regression (Kısmi En Küçük Kareler Regresyon Analizi)
PRESS	Predicted Residual Sum of Squares (Tahmin Edilen Kalan Hatalar Toplamı)
R²	Correlation Coefficient (Korelasyon Katsayısı)
RC	Row Center (Satır Merkezi)
RMSEC	Root Mean Square Error of Calibration (Kalibrasyonun Kök Ortalama Kare Hatası)
RMSECV	Root Mean Square Error from Cross-Validation (Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası)
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction (Tahminin Kök Ortalama Kare Hatası)
ROC	Receiver Operating Characteristic (Alıcı İşlem Karakteristikleri)
SD	Second Derivatives (İkinci Türev)
SEC	Standard Error of Calibration (Kalibrasyonun Standart Hatası)
SECV	Standard Error of Cross-Validation (Standard Error of Cross-Calibration)
SEP	Standard Error of Prediction (Tahminin Standart Hatası)
SG	Savitzky-Golay Derivatives (Savitzky-Golay Türevi)
SIMCA	Soft Independent Modeling of Class Analogy (Sınıf Benzetmesi ile Yumuşak Bağımsız Modelleme Analizi)
SNV	Standard Normal Variate (Standart Normal Değişken)
TD	Third Derivatives (Üçüncü Türev)
TGK	Türk Gıda Kodeksi
VO	Verimlilik Oranı
YN	Yanlış Negatif Değer
YNO	Yanlış Negatif Oran

YP	Yanlış Pozitif Değer
YPO	Yanlış Pozitif Oran
ZnSe	Zinc Selenide (Çinko Selenid)
%	Yüzde
°C	derece Celsius



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Nar meyvesinin anatomik kısımları.....	4
Şekil 2.2. 2018 yılına ait nar üretiminin bölgesel dağılımı.....	7
Şekil 2.3. Nar meyvesinin başlıca polifenoller ve organik asitleri	10
Şekil 2.4. Nar suyu üretimi akış şeması.....	14
Şekil 2.5. Geleneksel nar ekşisi üretim şeması.....	18
Şekil 2.6. FTIR spektrometresi ve bir Michelson interferometresinin şematik..... diyagramı.....	24
Şekil 2.7. ATR-FTIR sisteminin şematik gösterimi	24
Şekil 3.1. Türkiye'nin çeşitli yerlerinden toplanan nar ekşisi örneklerinin yaklaşık... konumlarını gösteren harita.....	28
Şekil 3.2. Farklı yörelerden toplanan nar ekşisi örnekleri	29
Şekil 3.3. Tağşiş yapılan nar ekşisi örnekleri	32
Şekil 3.4. Tağşişli nar ekşisi örneklerinin hazırlanması	32
Şekil 3.5. Briks analizinde kullanılan el refraktometresi	33
Şekil 3.6. pH metre cihazı.....	34
Şekil 3.7. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi	35
Şekil 3.8. Santrifüj cihazı.....	36
Şekil 3.9. Standart şeker çözeltisine ait kromatogram	37
Şekil 3.10. FTIR-ATR spektroskopisi	38
Şekil 3.11. Tüm veri seti için kalibrasyon ve validasyon setleri	40
Şekil 4.1. Standart şeker çözeltisine ait kromatogram	45
Şekil 4.2. Tüm örneklerin spektrumu	50
Şekil 4.3. Tüm örneklerin parmak izi bölgesinde FTIR Spektrumları	51
Şekil 4.4. Saf örnekler ve yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenmiş örneklerin... FTIR Spektrumları	52
Şekil 4.5. Saf örnekler ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş örneklerin FTIR Spektrumları.....	53
Şekil 4.6. Saf örnekler ve sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş örneklerin.....FTIR Spektrumları.....	54
Şekil 4.7. 3 şurup ile %5-50 oranlarında tağşiş uygulanmış örneklerle ait FTIR..... FTIR Spektrumları	54
Şekil 4.8. Saf ve tağşişli nar ekşisi örneklerinin ham PCA grafikleri	58
Şekil 4.9. Saf ve tağşişli nar ekşisi örneklerinin 2.Türev-SNV-RC ön işlemleri veriye ait PCA grafikleri	60
Şekil 4.10. Saf örnekler ve yüksek fruktoz şurup ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin ham score grafiği	63
Şekil 4.11. Saf örnekler ve yüksek fruktoz şurup ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin RC-MSC-SNV ön işlemleri veriye ait score grafiği.....	65
Şekil 4.12. Saf ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin ham score grafiği.....	68
Şekil 4.13. Saf ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin 3.Türev-RC-SG ön işlemleri veriye ait score grafiği	70
Şekil 4.14. Saf ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin 2.Türev-MSC-SNV ön işlemleri veriye ait score grafiği	71
Şekil 4.15. Saf ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin ham score grafiği.....	73

Şekil 4.16. Saf ve sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin 3.Türev- MSC-SNV ön işlemleri veriye ait score grafiği	75
Şekil 4.17. Saf ve sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin 2.Türev- MSC-SNV ön işlemleri veriye ait score grafiği	77
Şekil 4.18. Yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenen nar ekşilerinde gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri	81
Şekil 4.19. Glukoz-Fruktoz şurubu ile tağşişlenen nar ekşilerinde gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri	83
Şekil 4.20. Glukoz-Fruktoz şurubu ile tağşişlenen nar ekşilerinde gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri	85
Şekil 4.21. Nar ekşisi örneklerinde bulunan glukozun gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri	88
Şekil 4.22. Nar ekşisi örneklerinde bulunan fruktozun gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri	89
Şekil 4.23. Nar ekşisi örneklerinde bulunan sakkarozun gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri	90
Şekil 4.24. Gerçek ve tahmini nar ekşisi safiyet oranlarının regresyon grafikleri.....	93
Şekil 4.25. 34 saf nar ekşisi örneğine ait tahmini nar ekşisi safiyet oranları	94

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Ülkemizdeki nar türlerinin çeşit bilimi (pomoloj) açısından sınıflandırılması	6
Tablo 2.2. 2012 yılında en çok nar üreten ülkeler	7
Tablo 2.3. Nar meyvesinin besin bileşimi	8
Tablo 2.4. Nar, nar suyu ve nar suyu konsantresi şeker bileşimi	11
Tablo 2.5. Farklı ülkelerde yetiştirilen nar sularında organik asit içeriği	13
Tablo 2.6. Nar suyunun bileşimi	15
Tablo 2.7. TSE göre nar ekşisinin özellikleri	16
Tablo 2.8. Farklı nar örneklerinin pH, briks ve asitlik değerleri	20
Tablo 3.1. Nar ekşisi örneklerin bölgeleri ve yöresi	28
Tablo 3.2. Mısır şurubu ve sakkaroz çözeltisinin içeriği	30
Tablo 3.3. Tağşiş yapılan nar ekşisi örneklerinin hazırlanması	31
Tablo 3.4. Şeker standardı konsantrasyonları	36
Tablo 3.5. Şeker analizi için HPLC cihazında kullanılan kromatografik koşullar....	37
Tablo 3.6. Çok değişkenli analiz yöntemlerinde kullanılan ön işlemler	39
Tablo 4.1. Nar Ekşilerinin Briks, pH ve Titrasyon Asitliği Değerleri	43
Tablo 4.2. Şeker İçerikleri	48
Tablo 4.3. Ham veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri	64
Tablo 4.4. RC+MSC+SNV ön işlemleri veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri.....	66
Tablo 4.5. 3.Türev-SNV-RC ön işlemleri veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri.....	67
Tablo 4.6. Ham veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri	68
Tablo 4.7. 3.Türev+RC+SG ön işlemleri veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri.....	70
Tablo 4.8. 2.Türev+MSC-SNV ön işlemleri veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri.....	72
Tablo 4.9. Ham veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri	74
Tablo 4.10. 3.Türev+MSC+SNV ön işlemleri veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri.....	
Tablo 4.11. 2.Türev+MSC+SNV ön işlemleri veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri.....	77
Tablo 4.12. Nar ekşisi örneklerine ilave edilen yüksek fruktozlu şurubunun PLS-R analizlerine ait sonuçları	80
Tablo 4.13. Nar ekşisi örneklerine ilave edilen yüksek fruktozlu şurubun PLS-R analizlerine ait sonuçları	82
Tablo 4.14. Nar ekşisi örneklerine ilave edilen sakkaroz şurubunun PLS analizlerine ait sonuçları	84
Tablo 4.15. FTIR ve HPLC veri korelasyonu kullanılarak nar ekşisi örneklerinde tespit edilen şeker içeriklerinin PLS analizlerine ait regresyon sonuçları	86
Tablo 4.16. Nar ekşilerinin safiyet oranlarının tahminlenmesinde kullanılan PLS analizlerine ait regresyon sonuçları.....	91

TEŞEKKÜR

Lisanüstü öğrenimim ve tez çalışmam boyunca bana destek olan, bilgi ve deneyimleri ile yoluma ışık tutan ve birlikte çalışmaktan onur ve gurur duyduğum, sevgili danışman hocam Sayın Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU'na,

Çok değişkenli istatistiksel yöntemler konusunun temelini aldığım çok değerli hocam İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Durmuş ÖZDEMİR'e, istatistik çalışmalarında yol göstericim olan her daim destek sağlayan hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi İsmail EREN'e, kemometrik analizlerin yorumlanmasındaki yardımlarından dolayı İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Gıda Mühendisliği Bölümünden Sayın Dr. Oğuz UNCU'ya, yüksek lisans eğitimim sırasında ve HPLC cihazı konusunda her türlü desteği veren Sayın Doç. Dr. Özlem ÇAĞINDI'ya, FTIR-ATR analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Biyomühendislik Bölüm Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Yılmaz YÜREKLİ'ye,

Tez çalışmamın her aşamasında manevi desteğini her zaman hissettiğim Gıda Yüksek Mühendisi Simge ÇİMEN'e, HPLC cihazı ile çalışmalarım sırasında büyük destekçim olan Gıda Yüksek Mühendisi Ceren İNCE'ye, her koşulda yanımda olduğunu hissettiğim ve temiz kalbiyle yürüğüm yolu aydınlatan canım Gıda Yüksek Mühendisi İncinur ALP'e, desteğiyle ve sorunları çözme yeteneğiyle beni hiç yalnız bırakmayan biricik arkadaşım Gıda Yüksek Mühendisi Melisa ÖZÇELİK'e

Ailem oldukları için gurur duyduğum, beni hep destekleyen, bu zorlu süreçte yardımlarını ve desteklerini eksik etmeyen ve her daim yaptığım her işte yanımda olan annem Gülçin KILINÇ'a, babam Cankut KILINÇ'a ve canım ablam Melis KILINÇ BULUT'a

Sonsuz sevgi ve saygılarımla teşekkür ederim.

Gizem Simge KILINÇ
Manisa, 2022

ÖZET

Yüksek Lisans

Nar Ekşilerine Şeker Şurupları İlavesi ile Yapılan Tağşişin FTIR-ATR Spektroskopisi ile Belirlenmesi

Gizem Simge KILINÇ

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU

Nar ekşisine artan talep sebebiyle piyasadaki etik olmayan firmalar daha fazla kar elde etmek ve dürüst rakiplerine pazar avantajı amacıyla birçok hileye başvurmaktadır. Bu hileler arasında, ucuz ticari tatlandırıcıların ilave edilmesi, suyla seyreltilmesi ve daha ucuz meyve suyu eklenmesi yer almaktadır. Bununla birlikte, nar ekşisine ilave edilen ucuz ticari tatlandırıcılar veya yoğun kırmızı renkli meyve suyu ilavesi en sık karşılaşılan gıda hilesidir. Bu nedenle tüketiciyi korumak ve haksız rekabetin önüne geçilmesi amacı ile nar ekşisine ilave edilen şekerin tespiti için infrared (IR) spektroskopisi ile birlikte kemometrik yöntemlerin bir çözüm olabileceği düşünülmektedir. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi geleneksel analiz yöntemlerinin aksine hızlı, düşük maliyetli ve örneğe zarar vermeyen bir yöntemdir.

Nar ekşisine en sık yapılan hileler arasında ticari mısır şurubu ve sakkaroz ilavesi olduğu için farklı özelliklere sahip 2 çeşit ticari mısır şurubu (Yüksek Fruktozlu şurup ve Glukoz-Fruktoz şurubu) temin edilmiş, sakkaroz şurubu ise laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır. 58 adet nar ekşisi örneği küçük işletmelerden ve üreticilerinden temin edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin çoğu, Briks, pH, toplam asitlik, şeker analizleri yapılmış ve sonuçlar TSE 12720 Standardına uygun bulunmuştur. Uygun bulunmayan örnekler ise standart gereğince tartışılmıştır.

Nar ekşisi örneklerine farklı oranlarda ilave edilen 2 farklı mısır şurubu ve sakkaroz şurubu (%5-10-20-30-40-%50) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi kullanılarak kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmiştir. Saf ve tağşişli nar ekşisi örneklerinin FTIR-ATR spektroskopisinde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında spektrumları alınmıştır. Parmak izi bölgesi olarak bilinen ve karbonhidratların spesifik absorpsanları değerleri $1200-900\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında elde edilmiş ve kemometrik yöntemlerde kullanılmıştır.

FTIR verilerine Temel Bileşen Analizi (PCA), En Küçük Kareler-Diskriminant Analizi (PLS-DA) ve En Küçük Kareler Regresyon Analizi (PLS-R) analizleri uygulanarak örnekler kalitatif ve kantitatif olarak değerlendirilmiştir. PCA modeli ile saf ve tağşişli nar ekşisi örneklerinin ayrımı yapılmış PC1 ve PC2'nin toplam varyansın %83,1'ini açıkladığı gösterilmiştir. PLS-DA sonuçlarına göre

yüksek fruktozlu şurup ilave edilen nar ekşisinin sınıflandırılmasında kalibrasyon setinde toplam %93,62, validasyon setinde ise toplam %91,6 doğru sınıflandırma oranı, glukoz fruktoz şurubu ilave edilen örneklerde kalibrasyon seti %100, validasyon setinde ise toplam %91,6 doğru sınıflandırma ve sakkaroz ilave edilen örneklerde kalibrasyon seti %100 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %95,8 doğru sınıflandırma oranı oranı edilmiştir. PLS-R analizinde, yüksek fruktozlu şurup, glukoz-fruktoz şurubu ve sakkaroz ilave edilen nar ekşisi örneklerinde tağşiş oranı belirlenmiştir. PLS-R modellerinin RMSEC ve RMSEP değerleri sırasıyla %2,06 ve 1,88; %1,26 ve 2,93; %1,84 ve 1,61 olarak hesaplanırken, korelasyon katsayısı ($R^2 > 0,958$) da oldukça yüksek elde edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin HPLC ile belirlenen glukoz, fruktoz ve sakkaroz içerikleri ile FTIR verilerine PLS-R analizi uygulanması sonucunda yüksek korelasyon ($R^2 > 0,9$) elde edilmiştir. Glukoz içeriğinin RMSEC ve RMSEP değerleri sırasıyla %1,81, %2,44, fruktoz içeriğinin %1,63, %0,81 ve sakkaroz içeriğinin %3,89, %3,23 olduğu tespit edilmiştir.

Nar ekşisi örneklerine ilave edilen ticari mısır şurubu ve sakkaroz şurubunun FTIR-ATR spektroskopisi ile birlikte kemometrik yöntemler kullanılması sonucunda hem kalitatif olarak doğru sınıflandırılmış hem de kantitatif olarak yüksek korelasyon katsayısı ile tağşiş oranını belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: FTIR Spektroskopisi, Tağşiş, Kemometrik Yöntemler, Mısır Şurubu

2022, 106 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Determination of Adulteration of Added Sugar Syrups to Nar Ekşisi (Pomegranate molasses) by FTIR-ATR Spectroscopy

Gizem Simge KILINÇ

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Food Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Neriman BAĞDATLIOĞLU

Due to the increasing demand for pomegranate sour, unethical companies in the market resort to many tricks to gain more profit and to gain market advantage over their honest competitors. These tricks include adding cheap commercial sweeteners, diluting them with water, and adding cheaper juice. As well as, the addition of cheap commercial sweeteners or intense red colored fruit juice to pomegranate sour are frequently applied food fraud. For this reason, it is thought that chemometric methods together with infrared (IR) spectroscopy can be a solution for the detection of sugar added to pomegranate sour in order to protect the consumer and prevent unfair competition. Unlike traditional analysis methods, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy is a fast, low-cost and non-destructive method.

Due to the addition of commercial corn syrup and sucrose, 2 types of commercial corn syrup (High Fructose syrup and Glucose-Fructose syrup) with different properties. 58 pomegranate sour samples were obtained from small firms and producers. Most of the pomegranate sour samples, Brix, pH, total acidity, sugar analyzes were made and the results were found to be in accordance with the TSE 12720 Standard. The samples that are not suitable are discussed in accordance with the standard.

Two different corn syrup and sucrose syrup (5-10-20-30-40-50%) added to the pomegranate sour samples at different rates were determined qualitatively and quantitatively using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Spectra of pure and adulterated pomegranate sour samples were taken in the wavenumber range of 4000-400 cm^{-1} in FTIR-ATR spectroscopy. The specific absorbance values of carbohydrates, known as the fingerprint region, were obtained in the wavenumber range of 1200-900 cm^{-1} and were used in chemometric methods.

The samples were evaluated qualitatively and quantitatively by applying Principal Component Analysis (PCA), Least Squares-Discriminant Analysis (PLS-DA) and Least Squares Regression Analysis (PLS-R) analyzes to FTIR data. Pure and adulterated pomegranate sour samples were differentiated with the PCA model, and PC1 and PC2 were shown to explain 83.1% of the total variance. According to the PLS-DA results, in the classification of pomegranate sour to which high fructose

corn syrup was added, a total of 93.62% correct classification rate in the calibration set and a total of 91.6% in the validation set, the calibration set was 100% in the samples to which glucose fructose syrup was added, and the total % in the validation set. In the samples with 91.6% correct classification and sucrose added, the calibration set had 100% correct classification rate, and the validation set had a total correct classification rate of 95.8%. In the PLS-R analysis, adulteration rate was determined in pomegranate sour samples with high fructose syrup, glucose-fructose syrup and sucrose added. RMSEC and RMSEP values of PLS-R models are 2.06% and 1.88%, respectively; 1.26% and 2.93%; While it was calculated as 1.84% and 1.61%, the correlation coefficient ($R^2 > 0.958$) was also obtained quite high. A high correlation ($R^2 > 0.9$) was obtained as a result of the application of PLS-R analysis to the FTIR data with the glucose, fructose and sucrose contents of the pomegranate juice samples determined by HPLC. RMSEC and RMSEP values of glucose content were found to be 1.81%, 2.44%, fructose content 1.63%, 0.81%, and sucrose content 3.89% and 3.23%, respectively.

As a result of using chemometric methods together with FTIR-ATR spectroscopy of commercial corn syrup and sucrose syrup added to pomegranate sour samples, both qualitatively correct classification and quantitatively high correlation coefficient and adulteration rate were determined.

Keywords: FTIR Spectroscopy, Adulteration, Chemometric Methods, Corn Syrup

2022, 106 pages

1. GİRİŞ

Nar (*Púnica granatum* L) Akdeniz bölgesinden kuzey Himalayalara olan bölgede çok eski çağlardan beri yetiştirilen mistik ve eşsiz bir meyvedir [1]. Günümüzde dünyanın çeşitli bölgelerinde yetiştirilmektedir.

Nar meyvesinin bileşimi, yetiştirme koşulları, iklim, olgunluk ve depolama koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Narın farklı kısımlarında birçok değerli bileşik bulunur. Meyvenin yenebilen kısmı toplam meyve ağırlığının yarısını oluşturmaktadır. Nar meyvesi %85 su, %10 şeker, %1,5 pektin; organik asitler ve biyoaktif bileşikler içerir [2].

Türkiye’de yetiştirilen ve dünyaca tanınan nar çeşitlerimizin arasında; Hicaznar, Fellahyemez, Ekşilik, Ernar, Katırbaşılı, Ekşi Göknar, Lefan, Erdemli Aşınar ve Silifke Aşısı bulunmaktadır [3]. Nar üretimine bölge bazlı bakıldığında; Akdeniz Bölgesi %56 oranla birinci sırada yer alırken, %31 ile Ege Bölgesi ve %11 ile Güneydoğu Anadolu Bölgesi takip etmektedir [4,5]. Nar suyu, nar suyu konsantresi ve nar ekşinin antioksidan kapasitesinin kırmızı şarap ve yeşil çaydan üç kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir [6]. Nar suyu ve nar ekşisi tüketiminin insan sağlığı üzerinde olumlu etkileri nedeniyle, değeri yüksek bir ürün haline gelmiştir [7].

Son yıllarda nar ekşisi, artan talep ve üretiminin oldukça zahmetli olması sebebiyle taklit ve tağşişe maruz kalmaktadır. Üretim maliyetini düşürmek için daha ucuz meyve suları eklenmektedir [8]. Nar sularının tağşişinde başta üzüm olmak üzere kırmızı renkli meyve suları kullanılmaktadır [9].

Nar ekşisinde toplam çözünebilir katı içeriğin çoğunluğunu şekerler oluşturmaktadır. Bu nedenle şekerler önemli bir kalite kriteridir ve şeker bileşimindeki sapmalar, tağşişin tespiti için her zaman önemli bir kanıttır [10]. Bal, pekmez ve meyve suyu konsantresi gibi nar ekşisine benzer ürünlerin tağşişini kalitatif ve kantitatif olarak tespiti edebilmek için en köklü yaklaşımlar; yüksek performanslı sıvı kromatografisidir (HPLC) [11]. Bu yaygın kullanıma rağmen,

kromatografi yavaş ve pahalı bir tekniktir. GLC, HPLC, NMR vb. teknikler için özel kolonlar veya tüpler gibi ek enstrümantasyon bileşenlerine ihtiyaç vardır [10]. Geleneksel analitik yöntemler gıda ürünlerindeki taşışın tespitinde doğrulukları kanıtlanmış olsa da bu yöntemler zaman alıcıdır ve örneklerin saflığının bozulmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, nar ekşisindeki taşışın tespit etmek için FTIR spektroskopisi gibi hızlı, kullanımı kolay, düşük maliyetli ve örneğe zarar vermeyen analitik yöntemler geliştirmeye ihtiyaç vardır. Son yıllarda gıdaların özgünlüğünü ve taşışının belirlenmesinde hızlı, basit, örneğe zarar vermeyen ve düşük maliyetli Fourier Dönüşümlü Orta-Kızılötesi Spektroskopisi (FT-MIR), Fourier Dönüşümlü Yakın-Kızılötesi Spektroskopisi (FT-NIR) kemometrik yöntemler ile birlikte uygulanmaktadır [12]. Özellikle FTIR-ATR (zayıflatılmış toplam yansıma), spektroskopisi kemometri ile birlikte en yaygın kullanılan spektroskopik yöntemlerinden birisidir ve yumuşak, sulu, viskoz veya yapışkan numunelerin doğrudan incelenmesini sağlar. Ayrıca FTIR-ATR spektroskopisi, geleneksel IR örnekleme tekniklerinden daha iyi tekrarlanabilirlik sağlamakla birlikte örneklerin ön işlem gerektirmeden incelenmesini sağlamaktadır [13, 14]. FTIR-ATR spektroskopisi, nar ekşisindeki üç ana karbonhidratın (glukoz, fruktoz ve sakkaroz) oranları hakkında bilgi vermektedir [15]. Karbonhidratlar ile ilgili absorpsiyon bölgeleri parmak izi bölgesinde ($1200-900\text{ cm}^{-1}$) bulunmaktadır [16]. FTIR ve kemometrinin beraber kullanımı, nar ekşilerine ilave şeker katılmasını hem kalitatif hem kantitatif olarak tespit edebilme yeteneğindedir. Mevcut literatürde nar ekşisine yapılan taşışın tespitinde MIR/(NIR) tabanlı sadece bir çalışmaya rastlanmıştır. Nar ekşilerine ilave edilen üzüm suyu konsantresinin tespitinde FTIR-ATR spektroskopisi kullanılmış ve spektral verilerin kemometrik yöntemler ile analiz edilmesi ile kalitatif ve kantitatif değerlendirmeler yapılmıştır [17].

Bu tez çalışmasında, saf nar ekşisi örnekleri 2 farklı mısır şurubu ve sakkaroz şurubu ile %5, 10, 20, 30, 40, 50 (a/a) 6 farklı oranda taşış edilmiştir. Saf ve taşış edilmiş örneklerin FTIR-ATR spektroskopisi ile elde edilen spektrumları çok değişkenli istatistiksel analiz yöntemleri ile değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nar Meyvesi

2.1.1. Botanik Sınıflandırması

En eski meyvelerden biri olan nar (*Púnica granatum* L.), Punicaceae familyasını oluşturan iki türün baskın üyesidir ve çok yıllık bir bitkidir [1, 18]. Botanik olarak, nar (*P. granatum*), guava (*Psidium* sp.) ve feijoa (*Feijoa* sp.) gibi birkaç meyveye ev sahipliği yapan *Myrtales* takımının *Rosidae* alt sınıfındadır. *Punica* adı, kuzey Tunus'ta en iyi narların İtalya'ya geldiği Roma İmparatorluğunun antik şehri olan Kartaca'dan (Carthage) gelmektedir [19]. Narın bugünkü bilimsel adı *Punica granatum*, *Pomum* (elma) *granatus* (taneli) anlamına gelmektedir [20].

2.1.2. Gelişimi

Nar, tropik bölgelerde yaprak dökmeyen, subtropikal ve ılıman iklimlerde yaprak döken, 1-1,5 m yükseliğinde, gür küçük bir çalıdır. 1,5 m yüksekliğe ulaşmayan bodur çeşitler de vardır [21, 22]. Gövdesi kırmızıya çalan kahverengi bir kabukla kaplıdır ve bu renk daha sonra griye dönüşür. Dallar sert, köşeli ve genellikle dikenlidir. Nar 200 yıl kadar yaşayabilirken, yaklaşık 15 yıl sonra canlılığı azalır ve bitki verimsiz hale gelir. Narların çoğu meyve vermeye ikinci yıllarında başlamakla birlikte önemli ölçüde meyve verme 3-5 yıla kadar gerçekleşmektedir [23].

Nar yetiştiriciliği esas olarak tropik ve subtropik iklimler ile sınırlıdır. En iyi iklim koşulları Orta Doğu Asya'da bulunur. Elverişli büyüme, kışların serin ve yazların sıcak olduğu yerlerde gerçekleşir. Soğuk koşullara dayanma kabiliyetine sahiptir ancak -10°C'nin altında dayanıklılığı azdır. Meyve gelişimi sırasında 38°C'lik bir sıcaklık ve kuru bir iklimde en kaliteli meyveleri vermektedir [24].

2.1.3. Çiçeklenme ve Meyve Verme

Çiçeklenme tomurcuk kırılmasından yaklaşık 1 ay sonra yeni gelişen kısa dallarda gerçekleşir. Çiçekler tek, çift veya kümeler halinde görünebilir. Kuzey yarım kürede çiçeklenme Nisan-Mayıs aylarında gerçekleşir [22]. Tomurcuk

kırılmasından sonra, çiçeğin taban kısmı yeşilimsi bir renk alır. Çiçeğin uç kısmı kırmızımsı renkte ve armudu andıran görünümündedir. Çiçek olgunlaştıkça turuncu-kırmızı ile koyu kırmızı renkleri arasında değişen renk alır. Yapraklar turuncu-kırmızı, pembe ve nadiren beyazdır [22]. Çiçekler erkek veya 'mükemmel' adı verilen hem erkek hem de dişi kısımları içerir [23].



Şekil 2.1. Nar meyvesinin anatomik kısımları [25]

Meyve 3,5-6,5 cm genişliğinde, 30-120 gram ağırlığındadır. Gelişmesi ve olgunlaşması için 3-6 ay gerekir [23]. Neredeyse yuvarlak görünüme sahip olan meyve, belirgin kaliks ile taçlandırılmıştır. Bu tacın tepesi çeşide ve olgunlaşma aşamasına bağlı olarak, büyük ölçüde kapalıdır [22]. Narın dış yüzeyi pürüzsüz görünümündedir ve her biri sulu bir pulp kesesi içinde bulunan, ince zarla kaplı köşeli tohumlarla dolu hücrelere bölünmüştür (Şekil 2.1). Meyveler dışta beyaz/yeşil, pembe veya kırmızı renkte olabilir ve arka planda sarı bir ton bulunur ve pulp rengi dıştakini takip eder [23].

2.1.4. Menşei

Nar (*Punica granatum* L.) geçmişten günümüze yetiştirilen ilk evcilleştirilmiş meyvelerden biridir. Narın ana vatanı İran ve Afganistan'dan kuzey Hindistan'a kadar olan bölge olarak kabul edilir [19, 26, 27]. Bu bölgeden doğu Hindistan, Çin, batı Akdeniz havzası ve güney yarım küreye de yayılmıştır [27]. Dünyada başlıca ticari nar yetiştirilen bölgeler; İran, İspanya, İtalya, Afganistan, Amerika, Hindistan, Çin, Rusya, Özbekistan, Fas ve Yunanistan dahil olmak üzere birçok ülkeyi kapsamaktadır [28, 29]. Aynı zamanda Arizona ve Kaliforniya'da da yetiştirilen nar, İspanyol göçmenler tarafından Latin Amerika ve ABD'ye tanıtılmıştır [27, 28]. İran

dünyanın en büyük nar üreticilerinden biridir [27]. İran'da Markazi, Yazd, Fars, Horasan ve Kirman illeri en yüksek üretim oranlarına sahiptir [28, 29]. Afganistan'daki Kandahar şehri de yüksek kaliteli narı ile ünlüdür [28].

2.1.5. Nar Çeşitleri

Bugüne kadar 500'den fazla nar çeşidi isimlendirilmiştir. Ancak bu tür eski ve yaygın meyveler genellikle, aynı genotipin farklı bölgelerde farklı isimlerle bilindiği önemli bir eşanlamlılığa sahiptir. Wonderful çeşidi Florida'da keşfedilmiş ve 1896'da Kaliforniya'ya getirilmiştir [19]. Bu nar çeşidi Amerika Birleşik Devletleri'ndeki nar ticaretinin birinci sırasında yer alır. Batı Avrupa, İsrail ve Şili'de de yetiştirilmektedir [30]. Wonderful nar çeşidinin meyve suyu verimliliği yüksek ve zengin bir tadı vardır. Diğer ticari ABD çeşitleri arasında Granada, Early ve Early Foothill bulunmaktadır [31]. İspanya'daki Mollar de Elche ve Valenciana çeşitleri, Batı Avrupa'da en çok pazarlanan nar çeşitleri arasındadır [32]. Valenciana çeşidi erken (Ağustos) hasat edildiği için haşere saldırısı veya kötü hava riski daha düşüktür; ancak küçük meyve boyutu, düşük verim, düşük iç meyve kalitesine sahiptir [19]. Mollar çeşidi Eylül sonundan Kasım ortasına kadar zaman diliminde hasat edilir. Bu sebeple daha fazla güneş yanığı ve yarık hasarı görür ancak daha yüksek verime, mükemmel iç meyve kalitesine, daha büyük boyuta, daha uzun hasat süresine sahiptir [32]. İspanya, Fas, Tunus, Yunanistan, Mısır ve Ülkemiz dahil olmak üzere birçok Akdeniz ülkesinde yerel nar germplazma koleksiyonları oluşturulmuştur [33]. Mersin Alata Bahçe Bitkileri Araştırma Enstitüsü'nde 180'den fazla kalıttan oluşan bir koleksiyon oluşturulmuştur. Bu koleksiyon Akdeniz, Ege, Güneydoğu bölgelerinden genotipleri içermektedir [22].

Türkiye'de 100'ün üzerinde yerli ve 30'un üzerinde tescilli nar çeşidi yetiştirilmektedir (Tablo 2.1). Çekirdek yapısına (sertlik) göre; yarı yumuşak, yumuşak, yarı sert ve sert çekirdekli olmak üzere dört sınıfa ayrılmaktadır [34]. Asitlik ve tatlılık açısından Türk nar çeşitleri ekşi, ekşi-tatlı ve tatlı olmak üzere üç gruba ayrılır [35, 36].

Tablo 2.1. Ülkemizdeki nar türlerinin çeşit bilimi (pomoloji) açısından sınıflandırılması [37]

Çeşit	Menşei	Kabuk rengi	Tane rengi	Çekirdek sertliği	Tat
Hicaznar	Alanya	Kırmızı-sarı	Koyu kırmızı	Orta	Tatlı-ekşi
Çekirdeksiz	Anamur	Kırmızı-sarı	Pembe kırmızı	Yumuşak	Tatlı
Silifke Aşısı	Silifke	Kırmızı	Kırmızı	Yumuşak	Tatlı-ekşi
Lefan	İskenderun	Sarı-kırmızı	Pembe	Orta	Tatlı-ekşi
Katırbaşı	Dört Yol	Sarı-kırmızı	Kırmızı	Orta	Tatlı-ekşi
Erdemli Aşınar	-	Sarı-pembe	Pembe	Orta	Tatlı
Fellahyemez	Ceyhan	Sarı-pembe	Pembe	Yumuşak	Tatlı
Gevrek Nar	Ayvalık	Açık pembe	Pembe	Yumuşak	Tatlı
İzmir 8	İzmir	Pembe	Kırmızı	Sert	Tatlı
İzmir 1445	İzmir	Pembe	Pembe	Yumuşak	Tatlı
Kara	Ayvalık	Pembe	Kırmızı	Sert	Tatlı
Çevlik	-	Sarı-kırmızı	Pembe	Sert	Tatlı

Türk nar çeşitlerinin rengi pembeden menekşeye büyük ölçüde değişir. Hicaznar ile Silifke çeşitleri, menekşe kırmızısı rengi ve tatlı-ekşi tadı nedeniyle Türk meyve suyu sektörünün en çok tercih ettiği çeşitlerdir [38]. Türkiye’de yetiştirilen ve dünyaca tanınan nar çeşitlerimizin arasında; Hicaznar, Fellahyemez, Ekşilik, Ernar, Katırbaşı, Ekşi Gökmar, Lefan, Erdemli Aşınar ve Silifke Aşısı bulunmaktadır. Zivzik narı Siirt’in Şirvan ilçesine bağlı Dişlinar Köyü’nde yetiştirilen en önemli nar çeşitlerimizdendir ve “Dişli nar” olarak da bilinir [19]. Narların tatlı, mayhoş ve ekşi olarak gruplandırılmasında suda çözünür kuru maddenin toplam asitliğe oranına olgunluk indisi denilmektedir. Olgunluk indisi değerleri 31-98 olanlar “tatlı nar”, 17-24 olanlar “mayhoş” ve 5-7 olanlar “ekşi” türler olarak gruplanmaktadır [39].

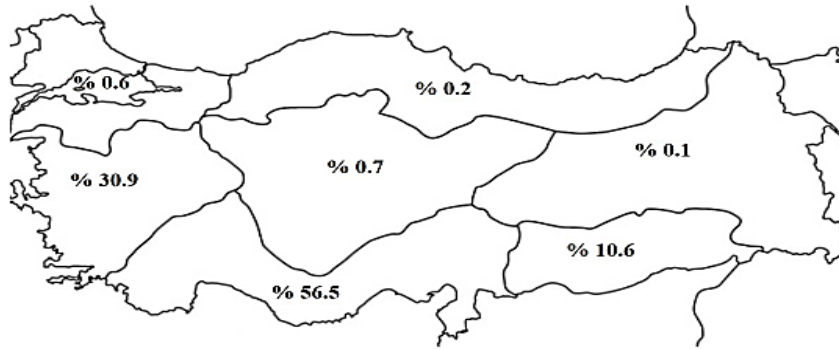
2.2. Dünyada ve Türkiye’de Nar Üretimi

Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Avrupa Birliği İstatistik Ofisi (EUROSTAT) tarafından güncel istatistiksel veriler henüz yayınlanmamıştır. 2012 yılına ait veriler Tablo 2.2’de verilmiştir. Tunus, Fas ve İsrail yıllık 30.000 tondan fazla üretim yapan Akdeniz ülkeleridir. Bu ülkelere nazaran daha az miktarda üretim yapan diğer Akdeniz ülkeleri ise Yunanistan, İtalya, Kıbrıs, Malta, Portekiz, Arnavutluk, Libya, Cezayir, Ürdün, Makedonya, Hırvatistan’dır [27]. Narın en büyük üreticileri Tablo 2.2’ye göre; Çin, Hindistan, İran, Türkiye, ABD ve Güney Afrika olduğu söylenebilir. TÜİK 2016 verilerine göre, Türkiye dünya sıralamasında 446.000 tonluk üretimi ile 4. sırada yer almaktadır [40].

Tablo 2.2. 2012 Yılında en çok nar üreten ülkeler [27].

Ülkeler	Üretim Miktarı (x1000 ton)
Çin	1,200
İran	1,009
Hindistan	745
Türkiye	315
ABD	282
Güney Afrika	198
Azerbaycan	141
Tunus	73
İsrail	70
Afganistan	62
İspanya	60
Mısır	43
Özbekistan	35

2019 TÜİK verilerine göre, en fazla ihracat yapılan ülke Rusya olmuştur. 2020 yılında 205 bin ton nar ihracatı karşılığında 114 milyon \$ ihracat geliri elde edilmiştir [41]. Bölge bazlı bakıldığında; Türkiye’de toplam nar üretiminin %56’sını 304,039 ton ile Akdeniz Bölgesi, %31’ini 166,430 ton ile Ege Bölgesi ve %11’ini ise 57,935 ton ile Güneydoğu Anadolu Bölgesi karşılamaktadır (Şekil 2.1). Türkiye'nin güney kısmı boyunca uzanan bu üç bölge, nar üretiminin %95'ini sağlamaktadır [5]. Ayrıca Şekil 2.2’de nar üretiminin bölgesel dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.2. 2018 yılında nar üretiminin bölgesel dağılımı (%) [4]

Üretim miktarına il bazında bakıldığında, 2019 yılında en fazla nar üretimini Antalya (%23,3), Mersin (%15,6), Muğla (%15,5), Adana (%12,7) ve Denizli (%7,8)’ini gerçekleştirmiştir. Başta Antalya (111.041 ton), Muğla (73.183 ton), Mersin (66.595 ton), Adana (44.861 ton) Denizli (44.751 ton), Hatay (20.430 ton), Gaziantep (18.578 ton), Aydın (14.969 ton), İzmir (13.023 ton) ve Şanlıurfa (9.489 ton) olmak üzere 59 ilde nar üretimi yapılmaktadır [5].

2.3. Narın Bileşimi

Nar, taneler, kabuk, mezokarp ve nar çekirdeği olmak üzere başlıca 4 ana kısımdan meydana gelmektedir (Şekil 2.1) Toplam meyve ağırlığının %50'si meyvenin yenebilen kısmıdır (aril). Yenebilen kısmın %40'ı çekirdek ve %10'u tohumdur. Aril kısmının %85'i su, %10'u şeker (başlıca fruktoz ve glukoz), %1,5 pektin; askorbik asit, sitrik asit ve malik asit gibi organik asitler, fenolik bileşikler ve flavonoidler gibi biyoaktif bileşikler ve özellikle antosiyaninleri ihtiva eder [2]. Narda bulunan ana şeker bileşenleri fruktoz ve glukozdur. Tatlı nar çeşitlerinde fruktoz daha yüksek, tatlı-ekşi nar çeşitlerinde glukoz daha yüksek, ekşi çeşitlerde ise fruktozun çok daha düşük olduğu bilinmektedir [42]. Kabuğun iç kısmında bulunan yenebilen bölüm, tohum dolu odalardan oluşan beyaz, ince duvarlı bir mezokarptır. Ariller, çoğunlukla antosiyaninler olmak üzere yüksek polifenol içeriği nedeniyle koyu kırmızı veya mor renktedir [2]. Ek olarak, nar düşük pH değeri (genellikle <4.0), nispeten yüksek asitlik (20 g sitrik asit/L meyve suyu) ve 70-180 g/L şeker içeriği ile karakterize edilir [43].

Tablo 2.3. Nar meyvesinin besin bileşimi [44]

Besin Öğeleri		Mineral		Vitamin	
Su	219,76 (g)	Kalsiyum	28 (mg)	Vitamin C	28 (mg)
Enerji	234 (kcal)	Demir	0,85 (mg)	Tiamin	0,189 (mg)
Protein	4,71 (g)	Magnezyum	34 (mg)	Riboflavin	0,149 (mg)
Toplam yağ	3,3 (g)	Fosfor	102 (mg)	Niasin	0,826 (mg)
Karbonhidrat	52,73 (g)	Potasyum	666 (mg)	Vitamin, B6	0,212 (mg)
Toplam lif	11,3 (g)	Sodyum	8 (mg)	Vitamin, K	46,2 (µg)
Toplam şeker	38,55 (g)	Çinko	0,99 (mg)	Vitamin E	1,69 (mg)

Nar: 10,16 cm çapında, 282 g ve Wonderfull cinsi

Nar meyvesinin kabuğu, özellikle potasyum, azot, kalsiyum, fosfor, magnezyum ve sodyum minerallerinin ve kompleks polisakkaritlerin önemli bir kaynağıdır [45]. Ayrıca askorbik asit, sitrik asit, fumarik asit ve malik asit gibi bazı basit organik asitlere de sahiptir. Hem meyve suyu hem de kabuğu polifenoller açısından zengindir. Ek olarak, özellikle prolin, metionin ve valin olmak üzere tüm amino asitlerden az miktarda içerir [46].

Narın tohumlarında %2-20 tohum yağı bulunur ve tohum yağının %70'inden fazlası cis 9, trans 11; c13-18:3 konjuge linolenik asitlerin izomerlerini içerir. Nar yağına özgü konjuge bir izomer olan punisik asit, tohum yağının %70-76'sını

oluşturur [46]. Yağın küçük bileşenleri arasında steroller, steroidler, serebrozid ve fitoöstrojenler (17 α - estradiol) bulunur [46, 47, 48].

Nar ağacının kabuğu ve kökleri zengin alkaloit kaynağıdır [46]. Fenolik asitler, flavonoidler ve tanenler nar meyvesinin farklı kısımlarında bulunur. Birçok çalışmada tüm nar meyvesinden elde edilen nar ekstranin meyvenin farklı kısımlarında elde edilen ekstraktlarından daha etkili olduğu bilinmektedir. Nar kabuğunda ve diğer kısımlarında yaklaşık 48 farklı fenolik bileşik olduğu bildirilmiştir [45].

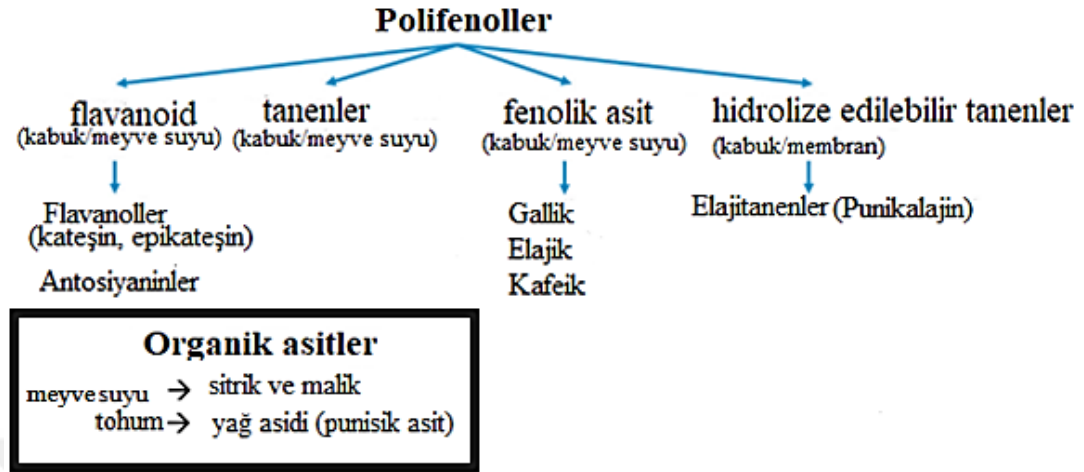
Kalsiyum (Ca), potasyum (K), fosfor (P), magnezyum (Mg), klor (Cl) ve sodyum (Na) mineral maddeleri, nar meyvesinin yenilebilir kısmında yüksek düzeyde bulunmaktadır [63]. Pande ve Akoh (2016) meyvede 666 mg K, 102 mg P, 34 mg Mg, 28 mg Ca, 8 mg Na, 0,99 mg Zn ve 0,85 mg Fe içerdiğini bildirmiştir [44].

Narın olgunlaşması aşamasında, toplam şeker miktarı ve antosiyanin içeriği artmakta birlikte asitlik düşmekte ve böylece nar meyvesinin kendine has tat ve kokusu oluşmaktadır [49, 50]. Meyvenin tam bileşimi, çeşit, toprak durumu, iklim, olgunlaşma aşaması, yetiştirme teknikleri, işleme koşulları ve depolama koşulları gibi birçok faktöre bağlıdır [43].

2.3.1. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, insan sağlığına katkıları ve antioksidan aktivite, antimutajenik, antikarsinojenik aktiviteler ve antiinflamatuvar aktivite gibi çoklu biyolojik etkileri nedeniyle önemli bileşiklerdir [51]. Nar meyvesi, yüksek fenolik içeriği ve antioksidan kapasitesi ile karakterize edilir. Nar suyunun birincil biyoaktif bileşenleri polifenollerdir ve bunların güçlü antioksidan özellikleri bulunur. Hidrolize edilebilir tanenler, nar suyunda tanımlanan ana polifenolik sınıftır. Bunlar arasında elajitanenler, gallotanenler, gallajil esterler, hidroksibenzoik asitler ve hidroksisinamik asitler bulunur (Şekil 2.3) [52]. Elajitanenler, nar suyunun antioksidan aktivitesinin %92'sini oluşturur ve meyvenin kabuğunda, zarlarında ve özlerinde yoğunlaşır. Punikalajin nardaki ana elajitanendir (2,3-

heksahidroksidifenoil-4,6-gallajilglukozit). Nar kabuğunda ve mezokarpa baskın olarak bulunmaktadır [53].



Şekil 2.3. Nar meyvesinin başlıca polifenolleri ve organik asitleri [52]

Nar meyvesi zengin bir antosiyanin kaynağıdır ve çeşitli antosiyanin türevleri üretir. Bu ikincil metabolitler, tüm meyve dokularında ve esas olarak meyvenin yenilebilir kısmında, çekirdeklerde ve meyve kabuğunda birikir. İsrail, Türkiye, İspanya, Kaliforniya, Tunus, İtalya ve Çin gibi farklı coğrafi bölgelerden temin edilen nar çeşitlerinde, siyanidin (kırmızı pigmentler), delphinidin (mor pigmentler) ve pelargonidin (turuncu pigmentler) mono ve di-glukozitleri dahil olmak üzere altı antosiyanin molekülü tanımlanmıştır. Bununla birlikte, çeşit, iklim ve toprak işleyişine bağlı olarak antosiyanin miktarlarında farklılıklar bulunmuştur [54].

Nar antosiyaninlere ek olarak hidrolize olabilen tanenler açısından da zengin bir kaynaktır. Hidrolize edilebilir tanenler, glukozun hidroksil grupları ile esterleşen fenolik gruplara göre gallotanen ve elagitanninler olmak üzere ikiye ayrılır. Narda 60'tan fazla hidrolize edilebilir tanen tanımlanmıştır ve bunların 30'dan fazlasının meyve kabuğu, nar suyu ve tohumda bulunduğu rapor edilmiştir [54]. Nar kabuklarında bulunan punikalagin α ve β izomerleri, toplam tanenlerin %85'inden fazlasını oluşturan hidrolize edilebilir tanenlerin baskın formudur [55].

Elajik asit, punikalajinden sonra en sonra yüksek antioksidan kapasite gösteren önemli bir biyoaktif bileşendir. Narda elajik asit; elajitanen yapıda veya elajik asit glikozitleri şeklinde bulunmaktadır [56].

2.3.2. Şeker İçeriği

Nar meyvesi zengin bir şeker kaynağıdır. Nar suyundaki şeker seviyesi toplam çözünür katı madde (TSS) seviyesi ile yüksek oranda ilişkilidir [54]. Nar suyunda bulunan polifonellerin önemli bir kısmı şekerler ile glikozidik bağ yapmış şekilde (glikozit) bulunur. Farklı nar çeşitlerinden elde edilen nar suyunun tadı, ekşiden tatlıya kadar önemli ölçüde değişkendir [22].

Tablo 2.4. Nar, nar suyu ve nar suyu konsantresi şeker bileşimi

Şeker Bileşimi	Fruktoz	Glukoz	Sakkaroz	Maltoz	Referans
Nar meyvesi şeker bileşimi (g/100 g)					
Türk nar çeşitleri (n=6)	5,80-7,06	7,62-5,80	0,02-0,04	t.e.	[58]
Güneydoğu İspanyol nar çeşitleri (n=15)					[59]
Mollar de Elche1	9,01	8,18	a.e.	t.e.	
Mollar de Elche2	9,18	8,29	a.e.	t.e.	
Valenciana	8,83	8,11	a.e.	t.e.	
Wonderful	8,67	9,56	a.e.	t.e.	
Nar suyu şeker bileşimi (g/100 mL)					
Türk nar çeşitleri					[60]
Tatlı (n=6)	7,75-8,13	7,72-7,89	t.e.	t.e.	
Ekşi (n=3)	7,12-7,46	7,09-7,50	t.e.	t.e.	
Zivzik (n=1)	8,33	8,41	t.e.	t.e.	
Mollar de Elche (İspanyol çeşidi) (n=6)	5,53-6,42	10,03-11,20	0,11-0,17	0,21-0,27	[61]
Mollar de Elche	7,08	5,42	iz	t.e.	[62]
İspanyol nar çeşitleri					[63]
Mollar de Elche (n=10)	7.78-9.49	4.57-5.27	t.e.	t.e.	
Valenciana (n=3)	8.21-10.0	4.44-5.37	t.e.	t.e.	
Piñón Tierno (n=2)	7.60 -9.26	4.21 -5.18	t.e.	t.e.	
Borde de Albatera (n=2)	8.49-8.78	5.02 -5.15	t.e.	t.e.	
Wonderful	9.01	5.5	t.e.	t.e.	
Hicaznar	9.35	5.65	t.e.	t.e.	
Smith	10.1	5.83	t.e.	t.e.	
Tunus nar çeşitleri (n=6)	4,21-7,73	4,49-8,87	t.e.	t.e.	[64]
İran nar çeşitleri					[65]
Tatlı	4.71	5,02	t.e.	t.e.	
Tatlı-Ekşi	3,99	4,35	t.e.	t.e.	
Ekşi	3,80	3,66	t.e.	t.e.	
Ticari nar suyu (n=7)	6,82-14,04	5,96-10,37	t.e.	t.e.	[66]
Nar suyu konsantresi şeker bileşimi (g/100 g)					
Nar suyu konsantresi (Denizli)	22,53	23,88	-	t.e.	[67]
Nar suyu konsantresi (n=23)	5,3	5,9	0,004-0,04	t.e.	[68]

**t.e.*: tespit edilemedi, **iz.*: iz miktarda

Şeker içeriği, organik asit içeriğinden oldukça etkilenmesine rağmen, tadı etkileyen önemli bir parametredir. Birçok çalışma, nar meyvesindeki, özellikle nar suyundaki ana şekerlerin glukoz ve fruktoz olduğunu ortaya koymuştur.

Meyve kabuğunda bulunan şekerler, farklı ülkelerden yapılan araştırmalar arasında bazı tartışmalara neden olmuştur [57]. Farklı ülkelere elde edilen araştırma bulguları, nar çeşitleri arasındaki şekerlerin kompozisyonunun farklılık gösterebileceğini göstermiştir (Tablo 2.4).

İsrail'de yetişen 29 çeşit ve İspanya yetişen 19 nar çeşitlerinden elde edilen nar sularında, fruktoz ve glukozun başlıca şekerler olduğu, sakkaroz ve maltozun ise daha az miktarda tespit edildiği gösterilmiştir. Çoğu çeşitlerde sadece glukoz ve fruktoz tespit edilmiştir [69; 70]. Birçok çalışmada, nar suyundaki fruktoz seviyelerinin glukoz seviyelerine benzer olduğu ve her ikisinin de farklı çeşitlerde 4,2-8,5 g/100 g arasında değiştiği ortaya koyulmuştur [25]. 76 Türk nar çeşidinde glukoz seviyeleri 4,2-8,3 g/100 g meyve suyu aralığında bulunmuştur [71]. Diğer çalışmalarda ise; glukoz miktarları 40 İspanyol çeşidi narda 5,5-7,8 g/100 g [69], 29 İsrail çeşidi narda 4,8-6,6 g/100 g [72] ve 30 Tunus çeşidi narda, 7-8,5 g/100 g aralığında bulunmuştur [57]. Ana şekerler olan fruktoz ve glukozu ek olarak, diğer şekerler de (arabinoz, sakkaroz ve maltoz) birkaç çeşitte ihmal edilebilir seviyelerde tespit edilmiştir. 30 Tunus çeşidi narın şeker bileşiminin incelendiği çalışmada, glukozdan 9 kat düşük konsantrasyonlarda arabinoz ve 23 kat daha düşük konsantrasyonda sakkaroz içerdiği tespit edilmiştir [57]. Ayrıca sakkaroz 6 Türk nar çeşidinde glukozdan yaklaşık 33 kat daha düşük miktarda bulunmuştur. [60]. Bir başka çalışmada, 76 çeşitten 53'ünde glukozdan 13 kata kadar daha düşük miktarda sakkaroz bulunmuştur [71]. 29 İsrail nar çeşidinden sadece birinde maltoz tespit edilmiştir [70].

2.3.3. Organik Asit İçeriği

Nar suyunda bulunan organik asitler incelendiğinde, sitrik asidin genellikle baskın organik asit olduğu ve nar suyunda 3.76 g/100 g'a kadar çıkabildiğini göstermiştir. Sitrik asit nar meyvelerinde asidik tadın önemli bir bileşenidir. Aslında sitrik asit miktarı, çeşitli koleksiyonlarda belirlendiği üzere toplam titre edilebilir asitlik ($R^2 = 0.91$, $P < 0.01$) ile güçlü ve pozitif bir korelasyon göstermektedir [57, 72,

73]. Nar suyunda sitrik asitten daha düşük miktarlarda malik, oksalik, süksinik, tartarik ve askorbik asitler de bulunmaktadır (Tablo 2.5) [54]. Şeker miktarı çok değişmediği ve asitlik seviyesi çeşitler arasında önemli ölçüde farklılık gösterdiği için, asitlik seviyesi nar sularında tat değişkenliğini belirleyen ana faktör olarak kabul edilmektedir [54].

Tablo 2.5. Farklı ülkelerde yetiştirilen nar sularında organik asit içeriği (g/100 g meyve suyu)

Menşei	Sitrik asit	Malik asit	Okzalik asit	Suksinik asit	Tartarik asit	Askorbik asit	Referans
Fas (n=10)	0-3,20	0,30-1,50	<i>t.e.</i>	0,03-0,37	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	[61]
İspanya (n=15)	0,06-1,85	0,09-0,14	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	0,02-0,04	<i>t.e.</i>	[59]
İspanya (n=40)	0,08-0,25	0,08-0,21	0,01-0,07	<i>t.e.</i>	0,00-0,01	<i>t.e.</i>	[69]
İsrail (n=29)	0,20-2,00	0,02-0,60	0-0,42	0-0,26	<i>t.e.</i>	0,06-0,12	[70]
Tunus (n=30)	0,04-3,14	0,72-2,04	0,03-0,65	0,14-0,89	0-0,18	<i>t.e.</i>	[57]
İspanya (n=20)	0,04-1,90	0,35-1,20	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	[63]
Türkiye (n=13)	0,03-0,90	0,06-0,69	0-0,67	0-0,15	0,03-0,28	<i>t.e.</i>	[73]
Türkiye (n=7)	0,39-1,31	0,03-0,24	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	[67]
Türkiye (n=6)	0,20-3,20	0,09-0,15	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	<i>t.e.</i>	0,01-0,06	[60]
İran (n=25)	0-3,76	0,02-0,37	0,01-0,06	0-0,13	0,03-0,11	0,00-0,01	[74]

t.e.: tespit edilemedi

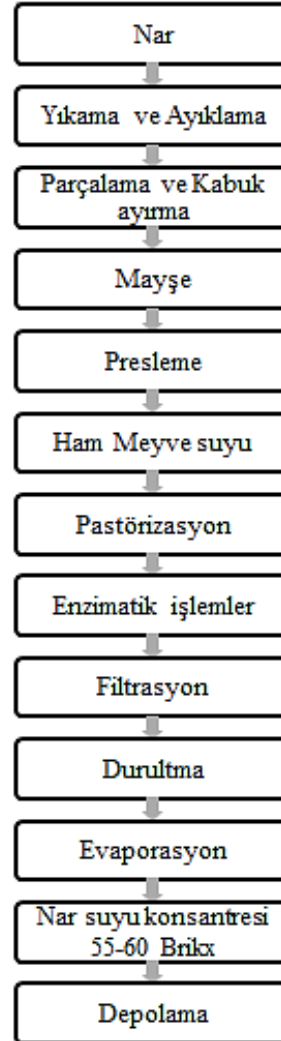
12 Tunus nar çeşidinde sitrik asit içeriği 0,4–31,4 g/L aralığında [57], 40 İspanyol çeşidi narda 0,08–0,25 g/100 g aralığında [69], 3 Türk nar çeşidinde 0,33–8,96 g/L arasında [73] ve 29 İsrail çeşidinde 0,2–2,0 g/100 g aralığında tespit edilmiştir [70].

2.4. Nar ve Ürünleri

Son yıllarda, nar içeren ürünlerin tüketilmesi yoluyla elde edilen sağlığı geliştirici faydalardan kaynaklanan artan tüketici talebi nedeniyle değeri yüksek bir ürün haline gelmiştir [7]. Bu nedenle nar ve nar suyu içeren birçok gıda ürünü piyasaya girmektedir. Nar suyu; şurup, nektar, jöle, konsantre ve benzeri diğer ürünlere işlenebilmektedir [75].

2.4.1. Nar Suyu ve Konsantresi Üretimi

Nar suyunun üretim süreci; yıkama, ezme, kabuktan ayırma, presleme, berraklaştırma ve pastörizasyon gibi birkaç adımı içermektedir (Şekil 2.4). Geleneksel berraklaştırma yöntemleri, enzimatik işlem (depektinizasyon), soğutma, flokülasyon, dekantasyon (kurutma) ve filtrasyon gibi zaman alan birçok adımdan oluşur [76].



Şekil 2.4. Nar suyu üretimi akış şeması [76]

Dört parçaya ayrılan narlar preslenir ve kaba parçalardan arındırmak amacıyla presten sonra elde edilen nar suyu seperatörden geçirilir. Bu şekilde doğal bulanık nar suyu elde edilir ve pektin içermediğinden depektinizasyona gerek kalmadan doğrudan evaporatöre alınıp, konsantreye işlenebilmektedir [77]. Nar suyu şekerler,

organik asitler, pektinler, antosiyaninler, polifenoller, vitaminler ve minerallerden oluşan, ortalama %85,4 su ve %15,6 kuru madde içeren kırmızımsı-mor, orta derecede asidik bir meyve suyudur [76]. Narlarda meyve suyu verimi %35-55 civarındadır. Nar meyvesinin yaklaşık %45–65’ini meyve suyu oluşturmakla birlikte elde edilen nar suyunun fazla buruk olmamasına özen gösterilmelidir. Bunun için, endüstriyel nar suyu üretiminde randımanın %40’ı geçmemesi önerilmektedir [78]. Yapılan bir çalışmada, nar suyu veriminin %54’e kadar çıkabildiğini fakat çok yüksek verimle üretilen nar suyunun fazla miktarda fenolik madde içermesi sebebiyle oldukça buruk bir tadı olduğu saptanmıştır [79]. Nar suyunun bileşim öğeleri Tablo 2.6’da verilmiştir.

Tablo 2.6. Nar suyunun bileşimi [80]

Nar Suyu (n=120)		
Fiziksel Özellikler	Değer aralığı	Ortalama
Yoğunluk (20°C)	1,054-1,079	1,068
°Brix (20°C)	13,2-18,7	16,28
Ph	2,4-4,41	3,53
Kimyasal Özellikler		
Çözünür Kuru Madde (g/L)	140,8-206,6	177,4
Şekersiz KM (g/L)	1,4-64,1	24,23
Kül (g/L)	2,37-6,11	3,907
Potasyum (g/L)	0,809-2,251	1,209
Sodyum (mg/L)	4,41-27,11	9,63
Kalsiyum (mg/L)	1,5-94,19	20,26
Magnezyum (mg/L)	18,87-82,5	45,39
Klorür (mg/L)	17,7-776	496,38
Fosfat (PO ₄) (mg/L)	39,79-529,1	270,31
Sülfat (SO ₄) (mg/L)	46-306	133,4
Amino Asitler		
Prolin (mg/L)	1-23	7,61
Karbonhidratlar		
Glukoz (g/L)	47,1-82,7	64,79
Fruktoz (g/L)	51,7-97,8	71,5
Organik Asitler		
L-Malik Asit (g/L)	0-2,83	0,87
Sitrik Asit (g/L)	0,28-32,8	5,47
İzo-sitrik Asit (g/L)	13,9-186	54,92
Glukoz/Fruktoz	0,82-0,99	0,92
Titre edilebilir asitlik (g/L)	2-55,2	8,58

Nardaki polifenollerin sağlığa faydaları nedeni ile dünyada nar suyu ve konsantrelerine olan talep son on yılda muazzam bir artış göstermiştir. Bu talep Türkiye’de nar ekiminin istikrarlı bir şekilde artmasına neden olmuştur. Narların preslenmesi sırasında, polifenoller özellikle kabuklarda bulunan yüksek moleküler

ağırlıklı tanenler meyve suyuna geçer. Bu nedenle nar suları ve konsantreleri, meyvelerin arıl kısımlarından daha fazla polifenoller içerir [81]. Konsantrasyon işlemi meyve suyunun su aktivitesini azaltarak raf ömrünü uzatmak için yaygın olarak kullanılan bir işlemdir. Genellikle atmosferik/vakum buharlaştırma yöntemleri kullanılarak uygulanır [82]. Yüksek polifenol içeriği nar suyunun antioksidan aktivitesini artırırken, fazla polifenoller ise bulanıklık ve tortu oluşumuna, buruk tada ve renk kaybına neden olduğundan dolayı, berrak nar suyu üretiminde bu ciddi bir endüstriyel soruna yol açmaktadır. Nar suyunun rengi ve tadı tüketici kabulü için büyük önem taşımaktadır [81].

İçecek endüstrisinde nar suyu konsantreleri meyve suyu ve nektar üretimiyle beraber multi-vitamin içecekler, likör ve şuruplara işlenebilmektedir. Nar suyu konsantresi, Türkiye'de salatalarda ve birçok yemekte yaygın olarak kullanılmaktadır [67].

2.4.2. Nar Ekşisi

Nar ekşisi nar meyvesinin preslenmesi ve nar suyunun durultulmasının ardından açıkta ya da vakum altında koyulaştırılması ile elde edilen bir gıda ürünüdür. Nar ekşisinin tanımı TSE 12720 standardında; *“nar meyvesinin ayıklanıp preslenmesi ile elde edilen nar suyunun filtrasyon edilmesi ve tekniğe uygun olarak vakum altında veya açık kazanda renginin koyulaştırılmasıyla elde edilen ve gıdalara aroma vermek amacı ile üretilen ekşi bir gıda ürünü”* olarak tanımlanmaktadır. TSE 12720 Standardına göre, nar ekşisi; tortusuz olmalıdır, meyve parçacıkları ve sakkaroz içermemelidir (Tablo 2.7) [83].

Tablo 2.7. TSE 12720'e göre nar ekşisinin özellikleri [83]

Özellikler	Sınır Değerleri
Suda çözünür kuru madde, %, en az	68.0
Titrasyon asitliği (sitrik asit cinsinden), %, en az	6.0
pH	2.4-4.0
HMF, mg/kg, en çok	50
Sakkaroz	Bulunmamalı
Glukoz, % (m/m), en az	20
Fruktoz, % (m/m), en az	17

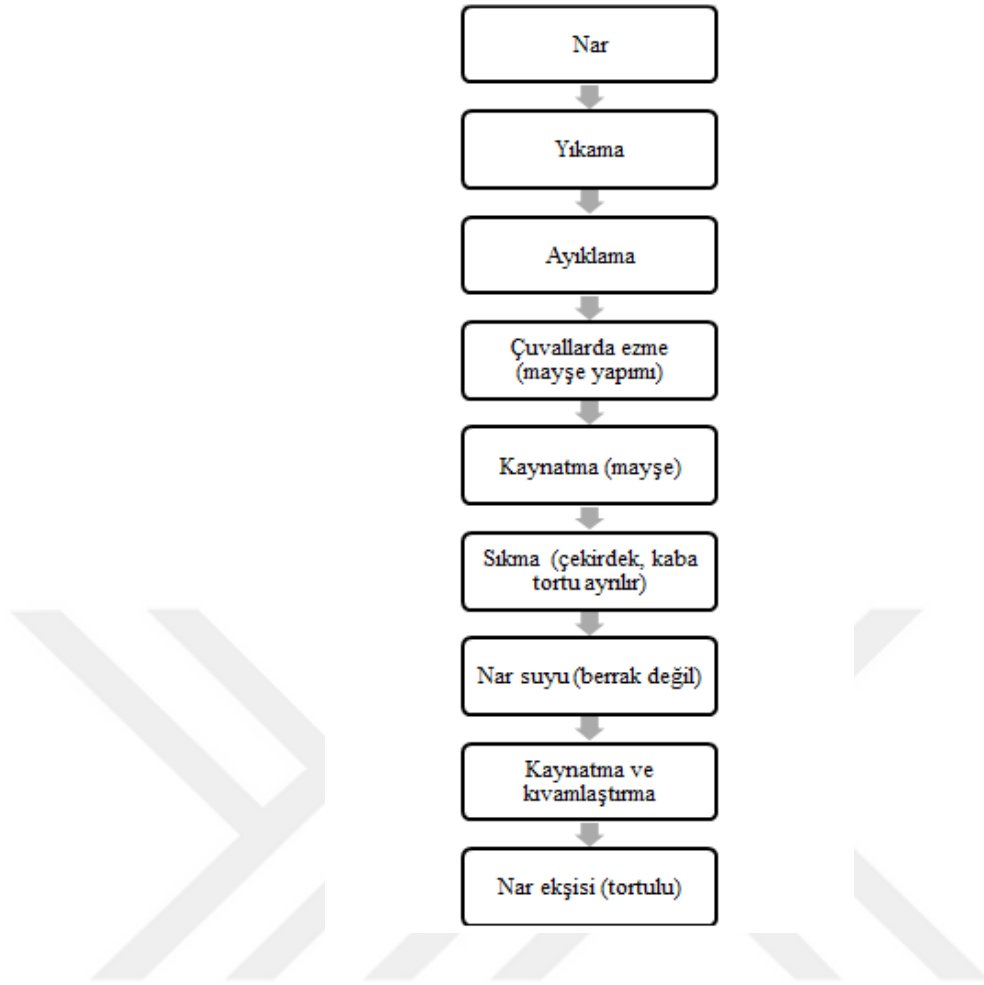
Nar ekşisi genellikle Akdeniz, Ege ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde üretilmektedir. Güney Doğu Anadolu bölgesinde üretilen nar ekşilerinin genellikle

tortulu olduğu bilinmektedir. Ancak yıllardır nar bahçelerinden toplanan meyveler ile nar ekşisi yapan üreticiler, küçük işletmeler ve orada yaşayan tüketiciler tortu oluşumunu kaliteyi olumsuz etkileyen bir faktör olarak görmemektedir [84]. Nar ekşisi asitliği yüksek, çözünür kuru madde değerin yüksek ve su aktivitesinin düşük olmasından dolayı dayanıklı bir gıda ürünüdür.

Nar ekşisi nar suyu konsantresinden farklı olarak buruk ve ekşi tada sahiptir. Bu buruk tad polifenollerden özellikle de tanenlerden kaynaklanmaktadır. Nar suyunun durultulması ile birlikte yoğun buruk tat ve ekşilik %40 oranına kadar giderilebilmektedir. Nar ekşisinde özellikle burukluk ve ekşilik istendiğı için; nar ekşisi üretiminde nar suyunun durultulması önerilmemektedir [84].

Nar ekşisi üretimi evlerde, küçük imalathanelerde benzer yöntemler ile yapılmaktadır. Narlar, elle temizleme, ayıklama ve taneleme işlemleri yapıldıktan sonra beton havuzlarda ezilerek nar suyu elde edilmektedir. Elde edilen nar suyu, kalan posa ile beraber kaynatılmaktadır ve uygun elek yardımıyla elendikten sonra pulplu nar suyu elde edilir. Bu ürün ise açık kazanlarda suda çözünür kuru maddesi 50 oluncaya kadar kaynatılarak koyulaştırıp pulplu nar ekşisi elde edilir [84]. Nar ekşisinin endüstriyel boyutta da üretimi yapılmaktadır. Nar ekşisi üretim akış şeması Şekil 2.5’de verilmiştir.

Nar ekşisi, halkımız tarafından özellikle güney illerimizde yemeklerde; salata, sarma, çiğ köfte ve kısır gibi birçok ürününde kullanılmaktadır. Nar ekşisinde yüksek oranda bulunan polifenoller, hipertansiyon ve kalp-damar hastalıklarını önleyici, antimutajenik ve antikarsinojenik etki göstermelerinden dolayı sağlık açısından oldukça faydalıdır [52].



Şekil 2.5. Geleneksel nar ekşisi üretim basamakları [85]

2.4.2.1. Suda Çözünür Kuru Madde

Nar suyundaki şeker seviyesi, toplam çözünür kuru madde (TSS) seviyesi ile doğrudan ilişkilidir [54]. Nar meyvesinde bulunan ana şekerler glukoz ve fruktozdur. TS 12720 nar ekşisi standardında göre nar ekşilerinin suda çözünür kuru madde değerleri en az %68 olarak belirlenmiştir [83]. Nar ekşisi örneklerinde suda çözünür toplam kuru madde ile ilgili çalışmalar Tablo 2.8’de verilmiştir. Türkiye’nin önemli bir üreticisi olan nar ekşilerinin toplam suda çözünür katı madde değerini ortalama 73,90 olarak tespit etmişlerdir [86]. 17 ticari nar suyu konsantresi örneği toplam suda çözünür katı madde değerlerinin 50,1-77,3 arasında değiştiği bildirilmiştir [17]. Geleneksel olarak üretilen nar ekşisinin suda çözünür kuru madde içeriği 62,24 g/100 g olarak tespit edilmiştir [67]. Bursa piyasasındaki marketlerden temin edilen 7 farklı marka nar ekşisinin suda çözünür kuru madde içeriğinin 58,25-74,50 g/100 g arasında değiştiği bildirmiştir [87]. Yerel marketlerden temin edilen 19 adet nar

ekşisi sosunda briks değerini 69.50–73.30 olarak bulmuşlardır [88]. Bursa'da yerel bir marketten temin edilen ticari nar ekşisi örneklerinin kimyasal bileşimini ve antioksidan aktivitesi incelemişler ve toplam suda çözünür katı madde değerlerini 62,40-75,00 g/100 g aralığında tespit edilmiştir [89]. Hicaznar çeşidinden elde edilen nar ekşisi ve piyasadan temin edilen ticari nar ürünleri örneklerinin suda çözünür kuru madde içeriği % 73,8-75,17 arasında bulunmuştur [90]. Geleneksel yöntemle evlerde üretilen 6 nar ekşisi örneğini toplam suda çözünür katı madde değerlerinin %58,0-%69,5 aralığında ve ortalama %63.41 civarında olduğu tespit edilmiştir [18]. Geleneksel olarak üretilmiş ticari, ev yapımı ve laboratuvar ortamında üretilen 16 nar ekşisi örneğinin fizikokimyasal özelliklerini, ilgili mevzuata uygunluğunu ve antioksidan özelliklerini incelenmiştir. Nar ekşisi örneklerin % briks değerleri %59.10-75.90 aralığında tespit edilmiştir [91].

2.4.2.2. pH ve Titrasyon Asitliği

Nar meyvesinin toplam titre edilebilir asitlik değerlerinin iklim ve büyüme koşullarından etkilendiği bildirilmiştir. Genel olarak ekşi çeşitler daha çok kuzey soğuk bölgelerde yetiştirilirken, düşük asitlik değerlerine sahip tatlı çeşitler ise daha çok sıcak-kuru bölgelerde yetiştirilmektedir. Güney İspanya ve Kuzey Afrika'da ticarileştirilmiş çeşitlerin çoğu tatlı bir tada sahipken, Kuzey Türkiye ve Rusya'da ekşi çeşitler ticarileştirilmiştir. Bazı çalışmalarda, Akdeniz ikliminde yetiştirilen çeşitler, çöl ikliminde bulunan asit seviyelerine göre daha yüksek asit seviyelerine, arillerdeki iki ana organik asit olan sitrik ve malik asitlerin daha yüksek içeriğine sahip olduğu bildirilmiştir [54]. TSE 12720 Nar ekşisi tebliğine göre nar ekşilerinin pH değerleri 2.4-4.0, titrasyon asitliği ise sitrik asit cinsinden minimum %6,0 olmalıdır [83].

Çeşitli çalışmalardan derlenen, nar ekşisilerinde suda çözünür toplam kuru madde, pH ve titrasyon asitliği değerleri Tablo 2.8'de özetlenmiştir. Suda çözünür toplam kuru madde ile ilgili çalışmalar Tablo 2.8'de verilmiştir. Nar meyvesinde yapılan çalışmsda düşük asitlik (%0.37) belirlenmiştir [92]. Taze narlardan elde ettikleri nar suyunu vakumlu buharlaştırıcıda 71 °Brix'e kadar konsantre edilmiş ve pH ve renk değerlerini sırası ile 2,05, L=5.54, a=2.30, b=2.39, YI=108.59 olarak bildirilmişlerdir [93]. Açık kazanda geleneksel olarak üretilen nar ekşilerinin ve vakum altında üretilen ticari nar ekşilerinin pH seviyelerini 2.52-2.64 ve 2.45-2.67 tespit edilmiştir

[94]. Ticari nar ekşilerinin pH değerlerini 2,51-2,64 arasında, toplam asitliklerini ise %12,6-18 arasında bulunmuştur. Diğer bir çalışmada, nar ekşisi ve nar ekşili sosların pH değerleri 2,7-3,0 ve 1,74-2,62 arasında saptanmıştır [96]. Ev yapımı nar ekşisinin toplam asitlik değeri 1,92 g/100 g olarak, iki farklı marka ticari nar ekşinin asitliği ise sırasıyla 3,2 g/100 g ve 3,52 g/100 g olarak saptanmıştır [97]. Yapılan bir diğer çalışmada, durultulmamış nar suyunun pH değeri 3,47 bulunmuştur. Durultulmamış nar suyunu açık kazanda koyulaştırarak elde edilen nar ekşisinde pH değerini 3,03 bulunmuştur. Durultulmamış nar suyundan vakum altında koyulaştırarak elde edilen nar ekşisi örneğinde ise pH değeri 3,06 olarak tespit edilmiştir [98].

Tablo 2.8. Farklı nar ekşisi örneklerinin pH, briks ve asitlik değerleri

Narın Özelliği	n	Brix (°B)	pH	Toplam asitlik	Referans
Nar suyu konsantresi, ticari (Hatay, Adana, Urfa, Gaziantep)	17	50,1-77,3	-	-	[17]
Nar ekşisi, geleneksel (Osmaniye)	6	58,0-69,5	2,93-2,99	5,27-8,03	[18]
Nar ekşisi, geleneksel (Denizli)	1	62,24	3,02	34,56	[67]
Nar ekşisi, ticari	3	73,90	1,74	-	[86]
Nar ekşisi, ticari (Bursa yerel marketlerden)	7	58,25-74,50	0,87-1,98	5,11-9,83	[87]
Nar ekşisi sosları, ticari (Türkiye’de çeşitli yerel marketlerden)	9	21,89-53,44	2,64-2,91	4,30-7,97	[88]
Nar ekşisi, ticari (Bursa yerel marketlerden)	9	62,40-75,00	1,71-2,96	4,70-9,73	[89]
Nar ekşisi, ticari (yerel pazarlar)	2	73,8-75,17	1,69-2,83	7,14-10,25	[90]
Nar ekşisi, ticari Nar ekşisi, laboratuvar ortamı	15 1	59,10-75,90 72,33	2,03-3,03 3,03	2,87-8,88 8,75	[91]
Nar ekşisi, geleneksel	5	-	1,16-2,76	12,6-21,00	[95]
Nar ekşisi, ticari nar ekşisi sosu (İzmir, Antalya, Mersin ve Aydın)	2	-	2,33-2,68	8,6-9,3	

2.5. Nar Ekşisine Yapılan Taklit ve Tağşişler

Nar ekşisi, nar (*Punica granatum L.*) suyunun konsantre edilmesiyle oluşan koyu kıvamlı bir şuruptur. Tıbbi ve besleyici bir ürün olan nar ekşisine ilgi oldukça

fazladır. Özellikle çeşitli hastalıkların önlenmesi ve tedavisinde, sağlıkla ilgili birçok faydalı etkiye sahiptir. Güçlü antioksidan antitümöral, antimikrobiyal, antiinflamatuvar ve antidiyabetik özelliklerinden dolayı kronik hastalıkların ilerlemesini yavaşlatır.

Türkiye'nin Güneydoğu bölgesinde ekşi ve ekşi-tatlı nar çeşitleri ağırlıklı olarak konsantre halde salatalarda ve birçok yemekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğu ve Güney bölgelerde sınırlı imkanlar ile aile bütçesine katkı sağlayan nar ekşisi üreticileri tonlarca meyvenin değerlendirilmesini sağlamakta ve yararlı bir ürün haline getirmektedir [93].

Pahalı bir ürün olan nar ekşisine, üretim maliyetini düşürmek için daha ucuz meyve suları eklenmektedir. Eklenen meyve suları, tüketicileri alerjik reaksiyonlar gibi risklere maruz bırakmakla birlikte etiketlerde de beyan edilmemektedir [8]. Nar sularının tağşişinde üzüm, elma, kiraz, vişne ve çilek gibi farklı türde meyve suları kullanılmıştır [9]. Ülkemizde son yıllarda turizm ve tanıtımla artan talep sayesinde nar ekşinin kalitesinin düştüğü ve nar ekşilerinin glukoz şurubu ve limon tuzu katkısı ile imal edildiği, bu gibi nar ekşilerinin de tortusuz ve açık renkli olduğu görülmektedir. Gerçek nar ekşisi adı altında satılan fakat %99'u glukoz ve sitrik asitten oluşan nar ekşisinin Türkiye'de yıllık toplam satışı yaklaşık olarak 600 ton civarında olduğunu, gerçek nar ekşisinin ise 15-18 ton civarında üretildiği bilinmektedir. Herhangi bir denetleme olmadığından istenildiği gibi dolum yapılmakta, etiket bilgileri yazılmaktadır [85]. Nar suyu pahalı bir gıda olması dolayısıyla nar ekşisinin daha ucuz meyve suyu konsantreleri ve mısır şurupları ile tağşişlenmesi bir endişe haline gelmiştir. Bu yüzden nar ekşilerinde olası taklit-tağşiş çalışmalarının yapılması önem arz etmektedir

Vardin ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, nar suyu konsantresinin, üzüm suyu konsantresi ile tağşişini tespit etmek için Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve kemometrik teknikler kullanılmıştır. Güneydoğu bölgesinden Şanlıurfa, Gaziantep, Hatay ve Adana'dan 17 ticari nar suyu konsantresi (PJC) örneği toplanmıştır. Ayrıca, Türkiye'nin Harran ovasından elde edilen çeşitli ekşi ve ekşi tatlı nar çeşitlerinin meyvelerinden de nar suyu konsantreleri laboratuvarında hazırlanmıştır. Tağşişli örnekler nar suyu konsantrelerine %2-14 (v/v) oranında üzüm suyu konsantresi ilave edilerek hazırlanmıştır. Spektrumlar, 4000–650 cm^{-1}

bölgesinde 4 cm^{-1} çözünürlükte toplanmıştır. Örneklerin sınıflandırılmasında temel bileşen analizi (PCA) kullanılmıştır. Nar suyu konsantrelerine ilave edilen üzüm suyu konsantrasyonunu belirlemek için kısmi en küçük kare (PLS) analizi kullanılmıştır. FTIR spektrumları ile % titre edilebilir asitlik ve brix değerleri ile geliştirilen PLS-R modellerinde, sırasıyla R^2 değerleri 0,9114 ve 0,9916 bulunmuştur. PCA analizinde 2 temel bileşen ile tüm varyasyonun %99'u açıklanmış ve belirgin bir ayırım olmasa da saf ve tağşişli örneklerin farklı yerlerde kümелendiği gözlemlenmiştir. Tağşiş miktarını tespit etmek için geliştirilen PLS-R modelinin korelasyon katsayısı 0,9751'dir. Sonuç olarak, kemometri ile birlikte kullanılan FTIR yöntemi, nar suyu konsantresine ilave edilen üzüm suyu konsantresini kalitatif ve kantitatif olarak değerlendirmek için umut verici bir yaklaşım sunmaktadır [17].

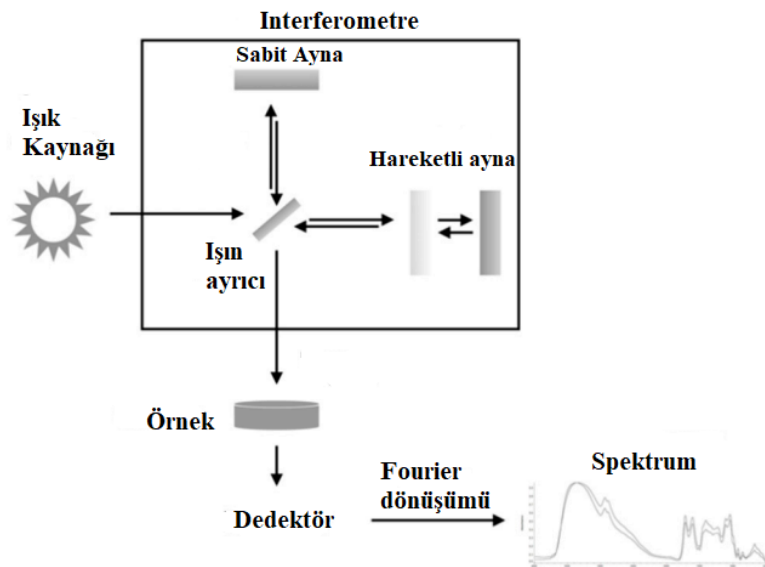
El Darra ve ark. (2017), nar ekşilerinde tağşiş tespiti edebilmek için 2 doğal nar ekşisi ve 3 ticari nar ekşisi temin edilmiştir. Hileli örnekler nar ekşilerine hurma şurubu ilave edilerek hazırlanmıştır. Ticari nar ekşisi, doğal nar ekşisi ve hurma şurubunun ortaya çıkan spektrumlarını karşılaştırmak için ATR-FTIR spektroskopik analizi yapılmıştır. ATR-FTIR spektrumları, ZnSe kristal ATR aksesuarı ile donatılmış bir spektrometrede $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ dalga aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 32 taramada toplanmıştır. ATR-FTIR, nar ekşisi ve hurma şurubu arasındaki göze çarpan fark (1720 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} ve 910 cm^{-1}) karbonhidrat bölgesine karşılık gelmektedir [97].

Yaman (2019), geleneksel üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezine hile amaçlı katılan glukoz şurubu ilavesinin tespit etmeyi amaçlanmıştır. Üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezi olmak üzere üç pekmez türüne ait üç grup oluşturmuştur. Malatya'da 30 farklı üretim tesisinde geleneksel olarak üretilmiş toplam 52 orijinal pekmez örnekleri (18 üzüm, 16 keçiboynuzu ve 18 dut) temin edilmiştir. Orijinal pekmez örneklerine laboratuvar koşullarında ticari glukoz şurubu ilavesiyle toplam 60 tağşişli numune hazırlanmış ve tüm örneklerin briks değerleri 50'ye ayarlanmıştır. Tağşişli örneklerin hazırlanmasında, %2,5'lik bir artışla %2,5-%50 (w/w) aralığında tağşiş yüzdeleri kullanılmıştır. ATR-FTIR spektrometresinde $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ spektral bölgede elde edilen veriler PLS-DA ve PLS-R ile işlenmiş ve pekmez çeşitlerine eklenen glukoz şurubu tespit edilmeye çalışılmıştır. PLS-R analizinde üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezi modellerinin RMSEC ve RMSEP değerleri sırasıyla

%2,017, %0,983, %1,618 ve %3,908, %1,856, %10,282 bulunmuştur. Saf pekmez örnekleri ile glukoz şurubu ilave edilmiş pekmez örneklerinin ayırımında PLS-DA modelleri başarıyla kullanılmıştır. Tüm pekmez grupları için PLS-DA modellerinde %100 duyarlılık ve %100 özgüllük elde edilmiştir [99].

2.6. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Kızılötesi radyasyon, görünür (VIS) bölge ve mikrodalga bölge arasında yer alan elektromanyetik spektrum bir bölgesidir [100]. Kızılötesi spektroskopisi moleküllerin titreşimlerine dayanan bir tekniktir. Bir molekülün kızılötesi emilim göstermesi için dipol momentinde net bir değişikliğin olması gerekmektedir. Atomlar arasındaki bağ uzunluklarının değişmesi veya atomun mevcut düzleminden çıkması ile titreşim hareketleri gerçekleşir. Bu titreşim hareketleri gerilme ve bükülme titreşimleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Bağ uzunluğunun değişimine gerilme titreşimleri, bağ açısının değişimine ise bükülme titreşimleri denmektedir [101]. Bir kızılötesi spektrum genellikle kızılötesi radyasyonun bir örnekten geçirilmesiyle elde edilir. Soğurma spektrumunda bir sinyalin (bandın) elde edildiği enerji, örnek molekülün titreşim frekansını verir [102]. Katı, sıvı veya gaz halindeki örnekler, gelen IR radyasyonunu belirli dalga boylarını emerek parmak izi veya spektrum oluşturmaktadır [100]. Titreşim spektroskopisine dayanan bu yöntemler, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), orta kızılötesi spektroskopisi (MIR), yakın kızılötesi spektroskopisi (NIR), nükleer manyetik rezonans ve Raman spektroskopisi gibi bir dizi teknik ve yöntemi kapsamaktadır.



FT-IR frekansı, elektromanyetik radyasyonun $14,300\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasındadır [102]. Tipik Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektrometresinin üç temel bileşeni vardır: bir ışık kaynağı, bir dedektör ve Michelson interferometresi (Şekil 2.6). Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, bir interferogram oluşturmak için iki ışın arasındaki radyasyonun girişimi fikrine dayanmaktadır. Bir interferogram, iki ışın arasındaki yol farkı değişikliğinin fonksiyonu olarak üretilen bir sinyaldir. Veriler analogdan forma dönüştürülür ve Fourier dönüşümü için bilgisayara aktarılır [103].



24

yorumlamak için kullanılan ilgili bilgilerin çoğu genellikle fonksiyonel grup bölgesinden elde edilir. Parmak izi bölgesi karmaşıktır, çünkü her bileşik bu bölgede farklı ve benzersiz bir absorpsiyon bandı üretir [105]. MIR spektroskopisi örneğin kimyasal karakterizasyonuna NIR spektroskopisinden daha fazla katkı sağlamaktadır. NIR spektrumlarındaki absorpsiyon bantları zayıftır ve bu durum MIR spektrum bantlarına kıyasla analiz edilmesini zorlaştırabilir [109]. MIR spektroskopisini kemometrik modellerle birleştirme yaklaşımı, sonuçların yorumlanması açısından geleneksel analiz yöntemlerine kıyasla önemli avantajlara sahiptir [110].

2.7. Çok Değişkenli İstatiksel Analiz Yöntemleri

Çok değişkenli istatistiksel analiz yöntemleri, klasik istatistiğin aksine, birden çok değişkeni aynı anda değerlendirir [100]. Çok değişkenli yöntemlere yaklaşım, spektral bilginin kimyasal analizden elde edilen verilerle hesaplanan korelasyonuna dayanır. Temsili bir örnek setinden elde edilen spektral veriler ile bir kalibrasyon ve tahmin modeli hesaplanabilir [111]. IR spektrumlarını analiz etmek ve yorumlamak için denetimli ve denetimsiz olmak üzere iki ana model kullanılabilir. Denetimli yöntemlerde, girdileri ve çıktıları belli olan geçmiş örnekler kullanılarak oluşturulan sınıflandırma kurallarıyla yeni ve bilinmeyen örneklerin önceden belirlenmiş alt gruplara atanmasını gerektirir. Denetimsiz yöntemler ise varsayıma dayalı olmayan yöntemleri ifade eder. Denetimsiz öğrenmede sınıflar önceden belirli değildir ve veri kümesindeki verilerin özelliklerine göre sınıfların oluşturulması söz konusudur [100]. Temel Bileşen Analizi (PCA), Doğrusal Ayırım Analizi (LDA), Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu (PLS-R), Nitel Veri Analizi (QDA) ve Yumuşak Bağımsız Modelleme Analizi (SIMCA) en yaygın kemometrik tekniklerdir [112].

PCA, orjinal değişkenlerin doğrusal kombinasyonlarından temel bileşenler adı verilen daha az sayıda değişken elde etmek için kullanan boyut küçültme yaklaşımıdır. Temel bileşenler; kullanılan verilerin maksimum varyansını açıklayarak, bir veri setinde bulunan varyasyonu daha iyi görselleştirmeyi sağlar. Ayrıca PCA, temel bileşenlerin elde edilmesiyle ayırım modelinden sorumlu değişkenleri tanımlar [113]. Küme analizi, bileşenleri özelliklerine göre düzenleyen çok değişkenli bir tekniktir. Bileşenleri uzaydaki benzerliklerine göre sınıflandırır. Sonuç olarak, kümeler gruplar içi yüksek homojenlik ve farklı gruplar arasında yüksek heterojenlik sergiler. Hiyerarşik kümeleme, bir örneğin verilerinin diğer

örneklerin tüm verileri ile iyi benzerlik korelasyonunu sağlar. Ayrıca, orijinal verilerin boyutundaki azalma ile farklı grupların ve bunların yakınlıkları grafiksel olarak ifade edilir. HCA dendrogramı, sayısal olarak benzer değerlere sahip örneklerin uzayda birbirine yakın olduğu varsayımına dayanmaktadır. Kümeleme analizinde benzerlik, farklı veri noktaları arasındaki mesafeye göre ölçülür; Öklid mesafesi (ED) ve Mahalanobis mesafesi (MD) kümeler arasındaki mesafeyi ölçmek için kullanılır [114]. LDA, veri uzayındaki örnek sınıfları ayıracak bir çizgi denkleminin veya bir düzlemin hesaplanmasına dayanan bir sınıflandırma yöntemidir [115]. LDA, sınıf ayrımcılığına ulaşmak için orijinal değişkenlerin doğrusal kombinasyonlarını kullanır, bu nedenle sınıf ile sınıf içi varyans arasındaki oranı en üst düzeye çıkarır [116]. Değişken sayısı çok boyutlu verilerdeki gözlem sayısından daha büyük olduğunda, LDA doğrudan kullanılmamaktadır. Bu durumda, çok sayıda birbiriyle ilişkili değişkenden oluşan orijinal veri setini indirgenmiş yeni değişkenler setine dönüştürmek ve veri sıkıştırması için öncelikle PCA kullanılır [114]. SIMCA, elde edilen spektrumlar açısından birbirine daha yakın olan örneklerin aynı kategoriye ait olduğu varsayımına dayanmaktadır. SIMCA, PCA'ya dayalı olarak başlangıçta belirlenen her örnek grubu (veya sınıf) için modeller geliştirir. Yöntem, yüksek boyutlu gözlemleri sınıflandırmak için kullanışlıdır çünkü boyut azaltma için PCA'nın özelliklerini içerir [117].

Veri görselleştirme ve kümelemeye yönelik PCA'nın aksine, PLS'nin birincil amacı kantitatif analizdir. Bu tür bir analiz, analitik sinyal ile hedef bileşen konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi bulmayı gerektirir. En basit durumda, bu ilişki doğrusal denklem " $y = bx + a$ " ile temsil edilir, burada y -konsantrasyon, x - analitik sinyal, b ve a en küçük kareler prosedürü ile belirlenen katsayılardır. Kalibrasyon örneklerindeki hedef bileşenlerin konsantrasyonları ayrı bir Y matrisinde düzenlenir. Daha sonra regresyon denklemi matris biçiminde yeniden yazılabilir: " $Y = BX$ ". PLS hesaplamalarının amacı, spektrumları konsantrasyonlarla ilişkilendirecek B regresyon katsayılarını bulmaktır. B , kalibrasyon örnekleri için tanımlandıktan sonra bilinmeyen örneklerdeki konsantrasyonların belirlenmesi için kullanılabilir. Tahmin modelinin hatası, bilinen konsantrasyonlara sahip bir doğrulama örnek seti gerektirir; bu örnekler B 'nin hesaplanmasında değil, model kesinliği ve doğruluk değerlendirmesinde yer alır. Bu hata Tahmin Modelinin Hata Kareler Ortalamasının Karekökü (RMSEP) ile tahmin edilir [115].

PLS-R doğrusal birçok değişkenli model aracılığıyla iki matris arasında olası bir ilişki kurmak için uygun bir yaklaşımdır. PLS-R analizi, X değerlerine dayalı Y değerlerini tahmin eden bir denklem oluşturur ve bu özellikle bağımsız değişken sayısının bağımlı değişkenlerden çok daha fazla olduğu örnek kümeler için geçerlidir [113]. PLS-R’da gizli değişkenlerin ortogonal temeli, spektral matris ve yanıt vektörü arasındaki maksimum kovaryans yönleri doğrultusunda tek tek oluşturulur [100]. İstenen parametreyi tahmin etmek için model validasyonu yapılmalıdır. Bu validasyon; çapraz validasyon (örneğin, LOOCV), k-katlı çapraz validasyon veya harici validasyon yoluyla gerçekleştirilebilir. PLS-R modelleri performansı, belirleme katsayısı (R^2), Çapraz Validasyon Modelinin Hata Kareler Ortalamasının Karekökü (RMSECV) ve Tahmin Modelinin Hata Kareler Ortalamasının Karekökü (RMSEP) ile değerlendirilir. İyi bir model yüksek R^2 , düşük RMSECV, RMSEP, RMSECV, RMSEP gerektirir ve bunlar arasında farkın az olması istenmektedir [118].

3. MATERİYAL VE YÖNTEMLER

3.1. Materyal

3.1.1. Nar Ekşisi ve Şuruplarının Temini

Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden (Adıyaman, Antalya, Aydın, Balıkesir, Çanakkale, Gaziantep, Hatay, İzmir, Kahramanmaraş, Malatya, Mersin, Muğla, Manisa, Osmaniye, Şanlıurfa ve Uşak) 58 adet nar ekşisi temin edilmiştir (Şekil 3.1). Temin edilen tüm örneklerin üretimi yılı 2021 olarak belirlenmiştir. Örneklerin bölgeleri ile ilgili bilgiler Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Türkiye'nin çeşitli yerlerinden toplanan nar ekşisi örneklerinin (mavi noktalar) yaklaşık konumlarını gösteren harita [119]

Tablo 3.1. Nar ekşisi örnekleri bölgeleri ve yöresi

Nar ekşisi Kod	Menşei	Nar ekşisi Kod	Menşei
Ad-1	Adıyaman	H-4	Hatay
Ad-2	Adıyaman	H-5	Hatay
Ad-3	Adıyaman	H-6	Hatay
An-1	Antalya/Alanya	H-7	Hatay
An-2	Antalya	H-8	Hatay/Samandağ
An-3	Antalya	I-1	İzmir/Torbalı
Ay-1	Aydın	I-2	İzmir/Urla
Ay-2	Aydın	I-3	İzmir/Aliğa
Ay-3	Aydın/Nazilli	I-4	İzmir/Ödemiş
Ay-4	Aydın	K-1	Kahramanmaraş
Ay-5	Aydın	Me-1	Mersin/Erdemli
B-1	Balıkesir/Edremit	Me-2	Mersin/Tarsus

B-2	Balıkesir/Havran	Me-3	Mersin/Gülnar
B-3	Balıkesir	Me-4	Mersin
B-4	Balıkesir/Ayvalık	Me-5	Mersin/Atışeri
B-5	Balıkesir	Me-6	Mersin/Silifke
B-6	Balıkesir/Ayvalık	Me-7	Mersin/Mut
B-7	Balıkesir/Ayvalık	Mu-1	Muğla/Köyceğiz
Ç-1	Çanakkale	Mu-2	Muğla
E-1	Ege bölgesi	Mu-3	Muğla
G-1	Gaziantep	MI-1	Malatya
G-2	Gaziantep	Ma-1	Manisa
G-3	Gaziantep	Ma-2	Manisa/Soma
G-4	Gaziantep	Ma-3	Manisa/Akhisar
G-5	Gaziantep	O-1	Osmaniye
G-6	Gaziantep	S-1	şanlıurfa
H-1	Hatay	S-2	şanlıurfa (Keysun)
H-2	Hatay	S-3	şanlıurfa
H-3	Hatay	U-1	Uşak

Çalışma kapsamında, toplanan nar ekşisi örnekleri köylerden, doğal üretim yapan küçük işletmelerden ve kooperatiflerden temin edilmiştir.



şekil 3.2. Farklı yörelerden toplanan nar ekşisi  rnekleri

Nar ekşilerine tağışış amaçlı katılan şurupların  zellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Çalışmada kullanılan 2 farklı mısış şurubu bir gıda firmasından temin edilirken, sakkaroz şurubunu yerel bir marketten temin edilen pancar şekeri (Irmak şeker) ile hazırlanmıştır. 200 g pancar şekeri tartılıp bir behere aktarılmış ve üzerine

400 mL saf su eklenerek ısıtıcı (hot plate) üzerinde briksi 50'e ulaşmaya kadar kontrollü bir şekilde ısıtılmıştır (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Mısır şurubu ve sakkaroz çözeltisinin içeriği

Şurup Adı	°Brix	pH	Glukoz (%)	Fruktoz (%)	Maltoz (%)
Yüksek fruktozlu şurup	69,6	5,47	48-56	40-45	-
Glukoz-fruktoz şurubu	78,6	5,57	29-36	8-13	-
Sakkaroz şurubu	50	6,50	-	-	-

3.1.2. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasal Maddeler

- pH ve titrasyon asitliği analizinde kullanılan kimyasallar;

- Sodyum Hidroksit (Analitik Saflıkta), Merck, Almanya
- Oksalik asit dihidrat (Analitik Saflıkta), Merck, Almanya
- Fenolftalein, Sigma-Aldrich, ABD

-Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi analizinde kullanılan kimyasallar;

- D (+) Glukoz (Analitik Saflıkta), Merck, Almanya
- D (-) Fruktoz (Analitik Saflıkta), Merck, Almanya
- Sakkaroz (Analitik Saflıkta), Merck, Almanya
- Maltoz Monohidrat, Merck, Almanya
- Asetonitril ($\geq 99,9\%$, HPLC Grade), Merck, Almanya
- PTFE (Politetrafloroetilen) filtre, Isolab, USA

-FTIR analizinde kullanılan kimyasallar;

- Etil Alkol, Smyras, Türkiye

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- FTIR spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum Two™, USA)
- Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (Agilent Technologies 1260 Infinity, Almanya)
- pH metre (Hanna-HI 2210-02 Model, Almanya)
- El refraktometresi (Jenoptik Jena, Almanya)
- Analitik terazi (Ohaus, ABD)
- Ultrasonik su banyosu (Bandelin, Almanya)
- Manyetik karıştırıcı (Labart SHT-5, USA)

- Santrijüj cihazı (Hettich Zentrifugen Universal 32 R, Almanya)
- Vorteks karıştırıcı (VM-10, Kore)

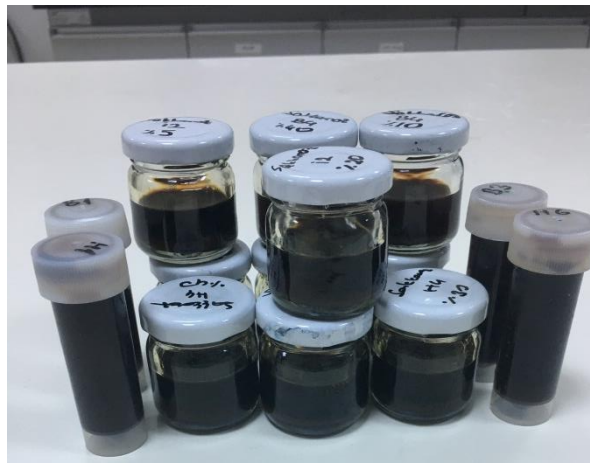
3.2. Yöntem

3.2.1. Farklı oranlarda tağşiş uygulanmış nar ekşisi örneklerinin hazırlanması

Tağşişli örnekleri hazırlamak üzere, farklı illerden toplanan 6 saf nar ekşisi (Ad-2, Me-1, B-4, G-5, Ay-4 ve I-2) örnekleri seçilmiştir. Çeşitliliği arttırmak üzere, farklı yörelerden temin edilen nar ekşileri seçilmeye çalışılmıştır. Şeker konsantrasyonları arasındaki farktan ve doğal olarak meydana gelebilecek değişimlerden kaynaklanan spektral karmaşıklığı önlemek için; tüm nar ekşisi örnekleri ve şuruplar 50°Brikse standardize edilmiştir. Şurup oranları %5-10-20-30-40-50 (a/a) olan tağşişli nar ekşisi örnekleri hazırlarken, toplamda 20 g olacak şekilde saf nar ekşisi örnekleri ve şuruplardan cam kavonozlara Tablo 3.3’de gösterildiği şekilde tartılıp hazırlanmıştır (Şekil 3.3; Tablo 3.3).

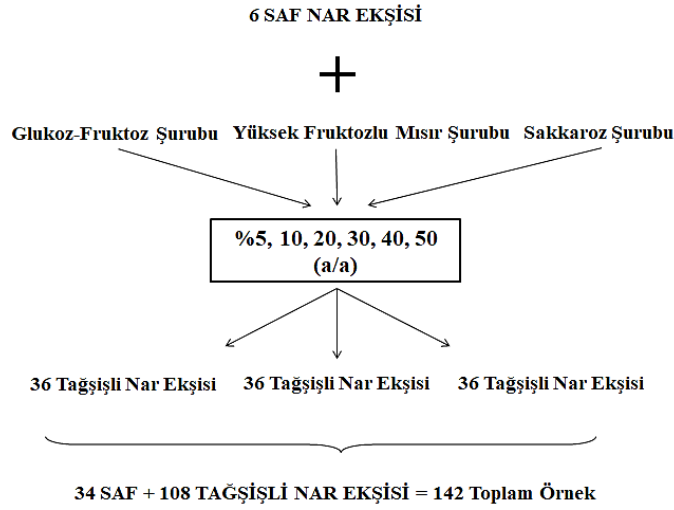
Tablo 3.3. Nar ekşilerine uygulanan tağşiş oranları

Tağşiş oranı (% a/a)	Nar ekşisi (g)	Şurup (g)
5	19	1
10	18	2
20	16	4
30	14	6
40	12	8
50	10	10



Şekil 3.3. Tağşiş yapılan nar ekşisi örnekleri

6 saf nar ekşisi örneğine, 3 farklı şurupla, 6 farklı oranda tağşiş yapılarak **108** (6x3x6) adet tağşiş edilmiş örnek hazırlanmıştır. Ayrıca çeşitli bölgelerden toplanmış **34** saf nar ekşisi örneği ile birlikte toplam **142** (34 +108) örnek FTIR analizi için hazır hale getirilmiştir. Analizden önce örnekler bir vortex yardımıyla karıştırılarak homojenlik sağlanmıştır ve oda sıcaklığına getirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Tağşişli nar ekşisi örneklerinin hazırlanması

3.2.2. Kimyasal Analizler

3.2.2.1.Suda Çözünür Kuru Madde (°Briks) Tayini

Saf nar ekşilerinin suda çözünür kuru madde miktarı (°Briks) el refraktometresi (Jenoptik Jena, Almanya) kullanılarak 20°C’de ölçülmüştür. 5 g nar ekşisi tartılıp, 50 mL’lik balon jojenin çizgisine kadar saf suyla tamamlanmıştır. Nar ekşisinin doğal bulanıklığının olumsuz etkilerini önlemek üzere homojenliği sağlanan örnekler filtreden süzildükten sonra briks değerleri belirlenmiştir [120, 121].



Şekil 3.5. Briks analizinde kullanılan el refraktometresi

$$\% \text{ Suda Çözünür Kuru Madde (g/100 g)} = (B \times V) / (m) \quad (3.1.)$$

B: Seyreltilmiş örnekte saptanan °Briks

V: Örneğin seyreltiği hacim (mL)

m: Örnek miktarı (g)

3.2.2.2. pH ve Titrasyon Asitlik Tayini

Saf nar ekşisi örneklerinin pH değerleri, Hanna-HI 2210-02 model pH metre ile oda sıcaklığında ölçüm yapılarak saptanmıştır. pH metrenin kalibrasyonu, pH 4 ve pH 7 standart tampon çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Beher içerisine 2 g nar ekşisi tartılıp üzerine 20 ml saf su eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile homojen hale getirilmiş ve çözelti içerisine doğrudan pH metrenin elektrodu daldırılarak pH değerleri okunmuştur.

Titration asitliği potansiyometrik yöntem ile belirlenmiştir. Bu amaçla, beher içerisine 2 g tartılıp üzerine 20 mL saf su eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı ile homojen hale getirilmiş ve çözelti içerisine doğrudan pH metrenin elektrodu daldırılarak, 0.1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile pH 8.1'e ulaşmaya kadar titre edilmiştir. Titrasyon asitliği sitrik asit cinsinden aşağıda verilen denkleme (Denkleme 3.2) göre hesaplanmıştır [121,122].

$$\text{Titration asitliği (\% sitrik asit)} = (V \times E \times f \times 100) / (m) \quad (3.2)$$

Burada;

V: Harcanan 0,1 N NaOH miktarı (ml)

f_1 : 0,1 N NaOH' un faktörü (0,9985) f_2 : (0,7452)

E: 1 ml 0,1 N NaOH' un eşdeğer olan sitrik asit miktarı (0,006404)

m: Titrasyona alınan örnek miktarı (g)



Şekil 3.6. pH metre cihazı

3.2.2.3. Şeker Analizi

Nar ekşisi örneklerinin şeker bileşen analizleri Gıda Mühendisliği Bölümü Enstrümental Analiz laboratuvarında bulunan HPLC (Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi, Agilent Technologies, 1260 Infinity, Almanya) cihazında Refraktif İndeks dedektörü kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.7. Yüksek basınç sıvı kromatografisi

Nar ekşisi örneklerini şeker analizine hazırlamak üzere uygulanan ekstraksiyon işlemi Xu ve ark. (2015) yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır [125]. Nar ekşisi örneklerinden 1 gram falcon tüplerine tartılmış ve ultra saf su ile 20 mL'ye seyreltilmiştir. Örnekler vorteks yardımıyla homojenize edildikten sonra 6000 rpm'de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Tüpün üst kısmından 2 mL süpernatant çekilerek eppendorf tüplere aktarılmış ve 13.000 rpm'de 2 dakika santrifüj edilmiştir. 2 paralel tüpten birleştirilen süpernatantlar 0.45µm'lik gözenek çaplı PTFE (Politetrafloroetilen) filtreden geçirilip HPLC örnekleme viallerine alınmıştır.



Şekil 3.8. Santrifüj cihazı

Şeker standart karışımı hazırlamak üzere 2 g glukoz, 2 g fruktoz, 0,8 g sakkaroz ve 0,8 g maltoz tartılıp 50 mL'lik balon jojeye aktarılıp ultra saf su ile tamamlanmıştır. Bu ana stok çözeltisinden 5 farklı konsantrasyonda standart seri çözeltiler hazırlanmıştır (Tablo 3.4) (EK A).

Tablo 3.4. Şeker standardı konsantrasyonları

Standart seri çözeltiler	Konsantrasyon (mg/mL)			
	Glukoz	Fruktoz	Sakkaroz	Maltoz
Standart 1	8	8	3,2	3,2
Standart 2	16	16	6,4	6,4
Standart 3	24	24	9,6	9,6
Standart 4	32	32	12,8	12,8
Standart 5 (ana stok)	40	40	16	16

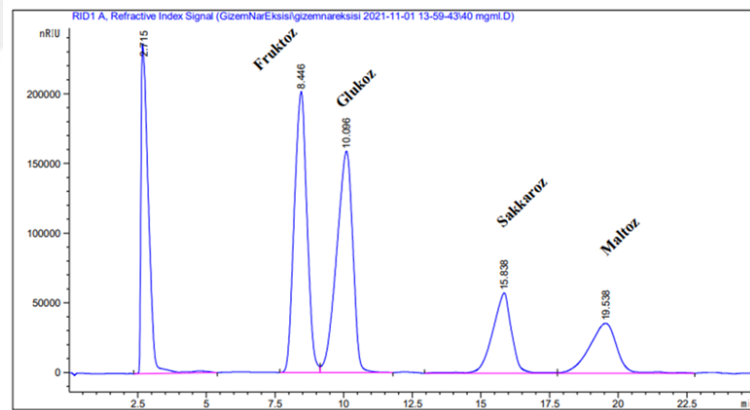
Şeker miktarının tespiti için gerçekleştirilen HPLC analizinin kromatografik koşulları Assadi ve ark. (2018) tarafından uygulanan metoda göre modifiye edilmiştir (Tablo 3.5)

Tablo 3.5. Şeker analizi için HPLC cihazında kullanılan kromatografik koşullar

	Kromatografik koşullar
Dedektör	RID Dedektörü
HPLC Kolonu	ZORBAX NH ₂ (4,6 x 250 mm, 5µm)
Mobil Faz Akış Hızı	1,5 mL/dak
Enjeksiyon Hacmi	20 µL
Hareketli Faz	Asetonitril/Su Karışımı (80:20, h/h)
Elüsyon Süresi	35 dak
Kolon Sıcaklığı	30°C

HPLC cihazında öncelikle, standart şeker çözeltisi hazırlanarak cihaza verilmiş ve elde edilen kromatogramdan glukoz, fruktoz, sakkaroz ve maltozun alıkonma zamanları tespit edilmiştir (Şekil 3.9).

Kantitasyon için, 5 farklı konsanrasyonda hazırlanan standartlar HPLC cihazına verilmiş ve ChemStation yazılımı üzerinde kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (EK A). Kalibrasyon grafiği yardımıyla nar ekşilerinin glukoz, fruktoz ve sakkaroz miktarları g/100 g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. Standart şeker çözeltisine ait kromatogram

3.2.2.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Saf ve tağşiş yapılmış nar ekşisi örneklerinin FTIR spektrumları, ATR ve potasyum bromür (KBr) kaplı elmas kristal ve döteryum triglisin sülfat (DGTS) dedektörü ile donatılmış FTIR-ATR spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum Two™, FTIR Spectrometer, United States) kullanılarak kaydedilmiştir. Örneklerin FTIR-ATR spektrumları, 4 cm⁻¹ çözünürlükte, 400-4000 cm⁻¹ MIR aralığında belirlenmiştir. Üçlü ölçümler alınarak ortalama değerler kullanılmıştır. ATR kristali,

her analizden önce etanol ile temizlenmiştir ve her örnekten önce bir arka plan spektrumu toplamak üzere kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.10. FTIR-ATR spektroskopisi

3.2.2.5. Çok Değişkenli Analiz Yöntemleri

Çok Değişkenli istatistiksel analizler SIMCA 14.1 (Umetrics, İsveç) yazılımı kullanılarak yapılmıştır (Umetrics, İsveç). 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilen FTIR spektrumları SIMCA 14.1 paket programında yorumlanmış ve uygun modeller geliştirilmiştir.

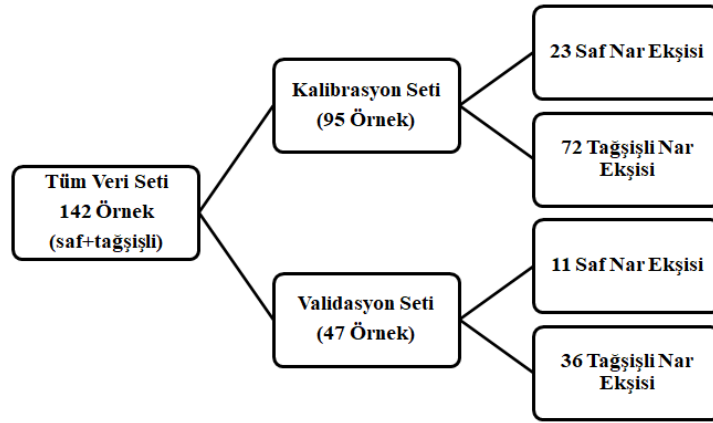
Modeller oluşturulurken; spektrum gürültülerini azaltmak, spektrum farklılıklarını öne çıkarmak, baseline ve saçılmaları düzeltmek ve için ön işleme tekniklerinden yararlanılmıştır. Bu ön işlemler: Birinci Türev (FD), İkinci Türev (SD), Üçüncü Türev (TD) Çarpımsal Saçılma Düzeltmesi (MSC), Standart Normal Değişken (SNV), Savitzky-Golay (SG), Row Center (RC) ve bunların kombinasyonları ham veri setine uygulanmıştır (Tablo 3.6). Modellerin oluşturulmasında karbonhidrat bölgesi olan 1200-900 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki spektral veriler kullanılmıştır. PCA (Principle Component Analysis) veri kümesinde bulunan varyasyonu az sayıda faktör kullanarak temsil etmeyi amaçlamaktadır. Görsel analiz için iki boyutlu (PC1 ve PC2) ve üç boyutlu grafikler (PC1, PC2 ve PC3) ile gösterilmiştir. Saf ve tağşiş yapılmış nar ekşilerinin diskriminant analizinde bağımsız değişken kullanarak, bağımlı bir değişkenin tahmini için çok boyutlu model oluşturmaktadır. Nar ekşisi örnekleri kalibrasyon ve validasyon veri setleri elde

etmek için rastgele iki gruba ayrılmıştır. Kısmi en küçük kareler regresyon yaklaşımının algoritmasından geliştirilen bu yöntem saf ve tağşişli nar ekşilerinin sınıflandırmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar score grafiklerinde gösterilmiştir. PLS-R yönteminin amacı, gizli değişkenler kullanarak bağımsız (X) ve bağımlı (Y) değişkenler arasındaki ilişkiyi tespit etmektir. Bu amaçla, nar ekşilerine ilave edilen mısır şurubu kantitatif olarak tespit edilmiştir. Modellerin performansı ise, R^2 (Belirleme Katsayısı), RMSEC (Kalibrasyonun Kök Ortalama Kare Hatası), RMSECV (Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası) ve RMSEP (Tahminin Kök Ortalama Kare Hatası) değerleri ile belirlenmiştir.

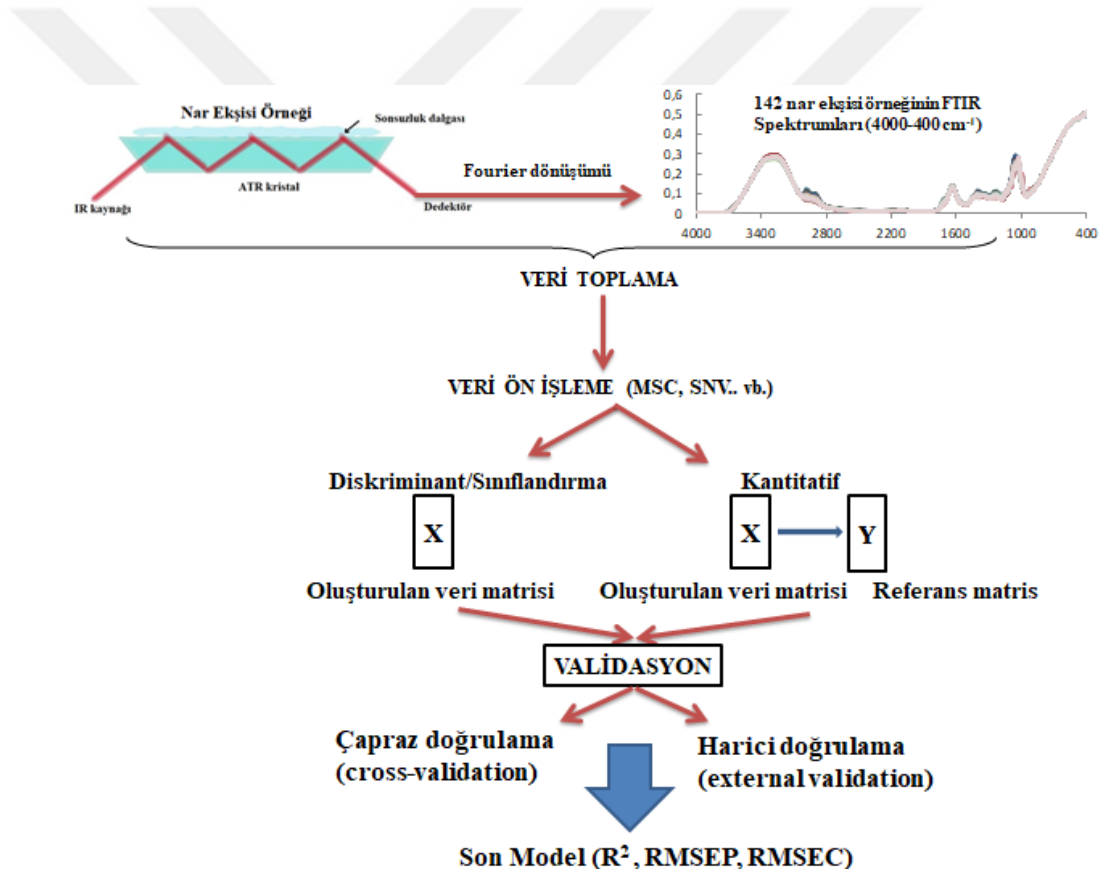
Tablo 3.6. Çok değişkenli analiz yöntemlerinde kullanılan ön işlemler

Kısaltmalar	Ön İşlemin Adı	Türkçesi
FD	First Derivatives	Birinci Türev
SD	Second Derivatives	İkinci Türev
TD	Third Derivatives	Üçüncü Türev
MSC	Multiplicative Signal Correction	Çarpımsal Sinyal Düzeltme
SNV	Standard Normal Variate	Standart Normal Değişken
RC	Row Center	Satır Merkezi
SG	Savitzky-Golay Derivatives	Savitzky-Golay Türevi

PLS-R ve PLS-DA yöntemlerini uygulayabilmek için FTIR spektrumundan elde edilen tüm veri seti kalibrasyon ve validasyon seti olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Model performansını değerlendirmek ve sınıf ayrımını gözlemleyebilmek için validasyon seti kullanılmıştır. Çok değişkenli analiz yöntemleri ile kantitatif analiz yaparken mutlaka referans bir değere ihtiyaç vardır. Buradaki referans değer ise nar ekşilerine ilave edilen şurupların miktarıdır (%5-50). Şurup miktarını, Y değişkeni olarak ve FTIR spektrumundan elde edilen absorbans değeri de X değişkeni olarak atanır. Kalibrasyon seti 2/3 oranında validasyon seti ise 1/3 oranında ayrılmıştır. Her bir şurup için ayrı ayrı modeller kurulmuştur. Tüm veri seti kullanılarak şurup ayrımı gözetmeksizin tek bir model kurulmuştur. Model setlerinde 142 nar ekşisi örneğinden 95 tanesi (23 saf nar ekşisi, 72 tağşişli nar ekşisi) kalibrasyon setinde, 47 tanesi (6 saf nar ekşisi, 36 tağşişli nar ekşisi) validasyon setinde bulunmaktadır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Tüm veri seti için kalibrasyon ve validasyon setleri



Şekil 3.11. FTIR spektroskopisinden toplanan spektral verilerin kemometrik değerlendirmesi [124]

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle farklı yörelerden temin edilen saf nar ekşilerinin temel bileşim özelliklerini ortaya koymak üzere briks, pH, toplam asitlik değerleri ve şeker bileşimleri belirlenmiştir.

Nar ekşilerine yapılan tağşişlerin belirlenebilmesi amacı ile, saf nar ekşisi örneklerine, 3 farklı şurupla, 6 farklı oranda tağşiş yapılarak hazırlanan tağşişli örnekler ve saf nar ekşisi örneklerinin FTIR-ATR cihazında alınan spektrumları çok değişkenli istatistiksel analiz yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir.

4.1. Suda Çözünür Kuru Madde (°Briks) Değeri

16 farklı şehirden (Adıyaman, Antalya, Aydın, Balıkesir, Çanakkale, Gaziantep, Hatay, İzmir, Kahramanmaraş, Malatya, Mersin, Muğla, Manisa, Osmaniye, Şanlıurfa ve Uşak) toplanan 58 nar ekşisi örneklerinin suda çözünür kuru madde değerleri belirlenmiş ve Tablo 4.1’de verilmiştir.

58 nar ekşisi örneğinde en düşük °Briks değeri 47,26 (Ay5), en yüksek değer ise 77,86 (U1) olarak tespit edilirken, tüm nar ekşilerinin ortalama °Briks değeri 67,76 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatüre uygun bulunmuştur. Vardin ve ark. (2008) nar suyu konsantrelerinde toplam suda çözünür katı madde değerlerinin 50,1-77,3°Briks arasında değiştiğini bildirirken [17], İncedayi ve ark. (2010) nar ekşilerinde 58.25-74.50 °Briks [87], Akpınar-Bayizit ve ark. (2016) ticari nar ekşisi örneklerinde 62,40-75,00 g/100 g aralığında [89], Vatansever (2018) ticari nar ekşisi örneklerinde %3,8-75,17 arasında [90], Hepsağ ve ark. (2019) nar ekşilerini %58,0-69,5 aralığında ve ortalama %63.41 civarında [18], Oğuz (2021) nar ekşisi örneklerinde %59.10-75.90 aralığında [91] tespit etmişlerdir.

TS 12720 standardına göre nar ekşisinin suda çözünür kuru madde oranı en az %68 olmalıdır. Ay-1-3-4-5, G-3, I-1-3, Ma-1-3, Ml-1, Mu-1 ve O-1 örnekleri suda çözünür kuru madde değerleri standardın altında tespit edilmiştir. Nar meyvesinin türü, yetiştirme koşulları, iklim, olgunluk ve depolama koşullarına bağlı olarak suda çözünür kuru madde değerleri değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin; Ege bölgesinde üretilen nar ekşilerinin suda çözünür kuru madde oranı diğer bölgelerde

üretilen nar ekşilerine göre daha düşüktür. Bu sebeple Aydın, Manisa ve bazı İzmir örneklerinin suda çözünür kuru madde değerlerinin TSE 12720 standart değerinin altında kaldığı düşünülmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda nar ekşisine mısır şurubu ilavesinin kuru madde içeriğini arttırmanın bir yolu olduğu düşünülmektedir.

4.2. pH ve Toplam Asitlik Değeri

Ülkemizin çeşitli bölgelerinden toplanan 58 nar ekşisi örneğinin pH ve titrasyon asitliği değerleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Nar ekşisi örneklerinde en düşük pH değeri 2,24 (B7), en yüksek pH değeri ise 3,82 (Ay-4) olarak tespit edilirken, tüm örneklerin ortalama pH değeri 2,86 olarak hesaplanmıştır.

58 nar ekşisi örneğinde titrasyon asitliği değeri sitrik asit cinsinden hesaplanmış olup, en düşük serbest asitlik değeri %5,20 (C1), en yüksek değer ise %13,69 (E1) olarak tespit edilmiştir. Tüm nar ekşilerinin ortalama toplam asitlik değeri %8,54 olarak hesaplanmıştır.

TSE 12720 standardına göre pH değeri 2,4-4,0 ve titrasyon asitliği değeri ise sitrik asit cinsinden en az % 6 olmalıdır [83]. B-1-5-7, G-2, H-8, I-4 ve Ma-2 örnekleri pH limit değeri olan 2,4’ün altında kalırken, pH 4,0 limit değeri üzerinde örnek bulunmamaktadır. B-2, C-1, H-2, Me-7 ve O-1 örneklerinin titrasyon asitlik değerleri de standart değeri olan %6’nın altında tespit edilmiştir. Örneklerin pH ve titrasyon asitliğindeki bu değişkenliğin narın yetiştiği yöre ve çeşidinden, üretim yönteminden ve taşıma uygulamalarından kaynaklandığı söylenebilir.

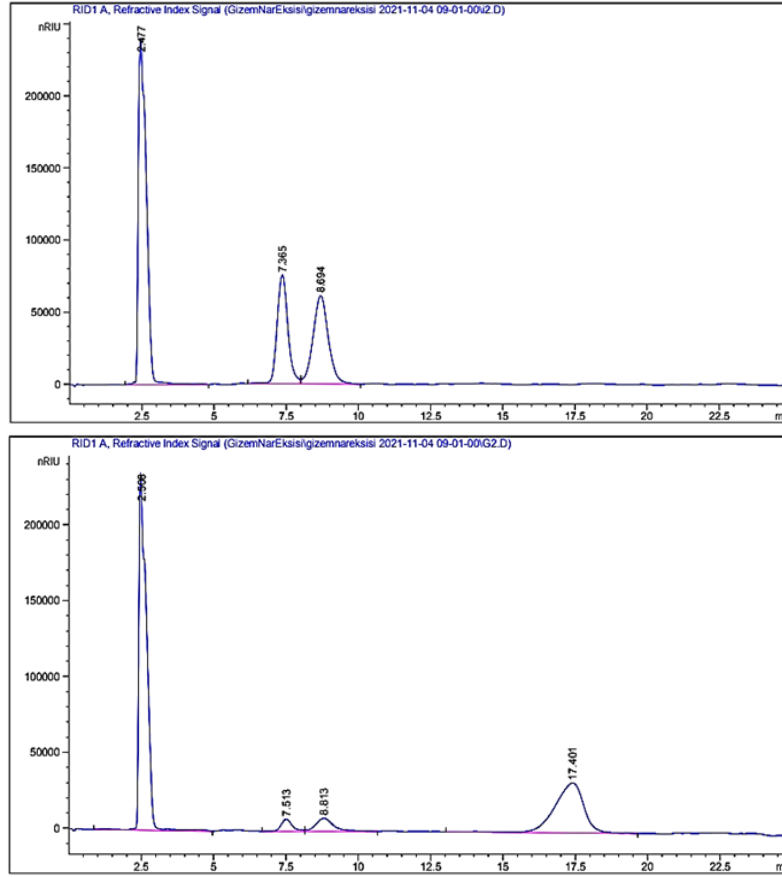
Tablo 4.1. Nar Ekşisi örneklerinin Briks, pH ve Titrasyon Asitliği Değerleri

Nar Ekşisi	N	Kod	°Briks (%)	pH	Titrasyon Asitliği (% sitrik asit)
Adıyaman	3	Ad-1	70,90	2,99	6,05
		Ad-2	68,66	3,12	9,78
		Ad-3	70,29	3,28	9,50
Antalya	3	An-1	68,01	2,55	6,31
		An-2	69,54	3,15	9,05
		An-3	69,90	2,89	11,66
Aydın	5	Ay-1	48,10*	3,67	7,28
		Ay-2	68,53	3,45	12,77
		Ay-3	47,63*	2,53	13,69
		Ay-4	52,57*	3,82	6,66
		Ay-5	47,26*	2,96	9,70

Balıkesir	7	B-1	75,76	2,41*	9,24
		B-2	68,00	3,47	5,92*
		B-3	68,00	2,78	8,92
		B-4	68,00	3,12	10,44
		B-5	73,76	2,28*	7,06
		B-6	70,18	2,43	6,82
		B-7	72,74	2,24*	6,30
Çanakkale	1	C-1	74,60	2,45	5,20*
Ege Bölgesi	1	E-1	72,77	2,72	13,10
Gaziantep	6	G-1	68,31	2,97	9,36
		G-2	71,06	2,39*	7,24
		G-3	59,93*	3,22	10,08
		G-4	69,03	3,14	10,10
		G-5	70,40	3,02	8,69
		G-6	70,74	2,48	9,68
Hatay	8	H-1	69,69	3,06	12,10
		H-2	68,29	2,41	6,00
		H-3	76,98	2,97	12,31
		H-4	71,15	3,28	6,53
		H-5	75,16	2,43	6,79
		H-6	69,65	2,62	8,50
		H-7	75,16	2,53	6,79
		H-8	69,65	2,32*	8,51
İzmir	4	I-1	59,31*	3,03	6,78
		I-2	71,07	3,12	8,10
		I-3	57,08*	2,95	10,11
		I-4	68,39	2,25*	7,45
K.Maraş	1	K-1	70,00	3,04	9,08
Malatya	1	ML-1	65,14*	2,87	12,60
Manisa	3	Ma-1	55,60*	3,07	6,41
		Ma-2	74,88	2,38*	10,67
		Ma-3	60,44*	3,42	9,28
Mersin	7	Me-1	69,38	2,96	9,15
		Me-2	68,35	3,03	9,67
		Me-3	71,40	3,25	8,84
		Me-4	68,54	2,71	6,84
		Me-5	68,98	3,24	8,55
		Me-6	71,20	2,68	9,52
		Me-7	68,70	3,28	5,78*
Muğla	3	Mu-1	53,33*	2,75	9,39
		Mu-2	68,91	2,46	7,32
		Mu-3	76,69	2,46	7,23
Osmaniye	1	O-1	61,76*	3,45	5,53*
Şanlıurfa	3	S-1	69,96	2,89	8,16
		S-2	68,00	2,78	6,56
		S-3	74,92	2,45	7,29
Uşak	1	U-1	77,86	2,76	7,27

4.3. Şeker içeriği

HPLC cihazında şeker analizinde öncelikle, standart şeker çözeltisi hazırlanarak cihaza verilmiş ve elde edilen kromatogramdan glukoz, fruktoz, sakkaroz ve maltozun alıkonma zamanları tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Saf nar ekşisine ait bir kromatogram (a), tağşişli nar ekşisine ait bir kromatogram (b)

58 adet nar ekşisi örneğinin glukoz, fruktoz ve sakkaroz bileşimleri g/100 g cinsinden hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, nar ekşisinin başlıca şekerleri glukoz ve fruktozudur.

Nar, nar suyu ve nar ekşisi örneklerinin şeker bileşimlerinin belirlendiği çeşitli çalışmalara göre (Literatür özeti, Tablo 2.4), başlıca şekerler glukoz ve fruktozdur. Sakkaroz ve maltoz çoğu örnekte ya tespit edilememiş ya da iz miktarlarda bulunmuştur. Ancak bu çalışma kapsamında toplanan 58 örnekten 24 tanesinde yüksek oranlarda sakkaroz (11,83-77,50 g/100 g) tespit edilmiş olup, bu

örneklerin glukoz (1,02–20,46 g/100 g) ve fruktoz (0,63-17,24g/100 g) miktarlarının da düşük olduğu görülmüştür (Tablo 4.3). Doğal nar suyu konsantresi veya nar ekşisinde yüksek oranda sakkaroz bulunması, nar ekşilerinin kristal şeker (sakkaroz) veya invert şeker çözeltisi katılarak tağşiş edilmiş olduklarını düşündürmektedir. Bu sebeple sakkaroz içeriği yüksek bulunan örneklerin FTIR verileri çok değişkenli istatistik modeline alınmamıştır.

Bu noktadan itibaren, şeker analizi sonuçlarını sakkaroz içermeyen yani “saf nar ekşisi” olarak kabul ettiğimiz örnekler üzerinden değerlendirmeye devam edeceğiz.

TSE 12720 nar ekşisi standardına göre, glukoz miktarı en az %20 (m/m), fruktoz miktarı ise en az %17 (m/m) olması gerekmektedir [83]. Sakkaroz içermeyen yani tağşiş yapılmamış olduğunu tahmin ettiğimiz saf nar ekşisi örneklerinde (34 örnek) glukoz miktarı %20,04-25,18 aralığında ve ortalama %21,8 olarak belirlenirken, hiçbir örneğin % glukoz içeriği %20 standart değerinin altında kalmamıştır. Saf nar ekşisi örneklerinin fruktoz miktarı ise %17,18-24,11 aralığında ve ortalama olarak %20,01 belirlenirken hiçbir örneğin fruktoz içeriği %17 standart değerinin altında kalmamıştır.

Mikrobiyal bozulmaların ve mısır şurupları ile yapılan tağşişin göstergesi olabileceği için glukoz/fruktoz oranının belirlenmesi oldukça önemlidir. Avrupa Birliği Meyve Suları ve Nektarları Endüstrisi Birliği (AIJN) tarafından belirlenen ve birçok çalışmada tespit edilen nar suyunun glukoz/fruktoz oranı 0,8-1,0 değerleri arasındadır. Saf örneklerde G/F oranı 0,83-1,20 arasında ve ortalama 1,09 bulunmuştur. Nar ekşisinde glukoz/fruktoz oranının TSE 12720 standardında ve literatürde belirli bir değeri olmamasına karşın saf nar suyunda glukoz/fruktoz oranı 0,8-1,0 aralığında karakterizedir [59]. Ekşi ve Hamamcıoğlu (2009) nar suyunda G/F oranını 0,7-1,00 aralığında bulurken [68], başka bir çalışmada saf nar suyunun G/F oranı 0,92 bulunmuştur [125]. ABD’de yapılan bir çalışmada 19 farklı saf nar suyunda G/F oranı 0,87-1,03 aralığında tespit edilmiştir [9]. Sonuç olarak, 34 saf örneğin G/F oranının standart gereğince ve literatürdeki çalışmalar kapsamında uygun olduğu söylenebilir.

Tablo 4.2. Nar ekşisi örneklerinin şeker bileşimleri (g/100 g)

Nar Ekşisi	n	Kod	Glukoz (%)	Fruktoz (%)	Sakkaroz (%)	Toplam Şeker	G/F
Adıyaman	3	Ad-1	2,04	<i>t.e</i>	58,48	60,52	-
		Ad-2*	20,14	18,44	<i>t.e</i>	38,58	1,09
		Ad-3*	20,31	18,61	<i>t.e</i>	38,92	1,09
Antalya	3	An-1	2,34	<i>t.e</i>	53,72	56,06	-
		An-2*	20,27	18,18	<i>t.e</i>	38,45	1,11
		An-3*	20,08	17,18	<i>t.e</i>	37,26	1,17
Aydın	5	Ay-1*	23,23	21,92	<i>t.e</i>	45,15	1,06
		Ay-2*	20,05	19,89	<i>t.e</i>	39,94	1,01
		Ay-3*	21,63	20,26	<i>t.e</i>	41,89	1,07
		Ay-4*	21,24	22,44	<i>t.e</i>	43,68	0,95
		Ay-5*	20,11	20,02	<i>t.e</i>	40,13	1,00
Balıkesir	7	B-1	<i>t.e</i>	<i>t.e</i>	77,5	77,5	-
		B-2*	21,86	20,78	<i>t.e</i>	42,64	1,05
		B-3	2,74	<i>t.e</i>	57,3	60,04	-
		B-4*	21,98	19,87	<i>t.e</i>	41,85	1,11
		B-5	2,81	<i>t.e</i>	64,68	67,49	-
		B-6	5,7	5,76	56,66	68,12	0,99
		B-7	3,18	<i>t.e</i>	65,64	68,82	-
Çanakkale	1	C-1	2,19	8,1	61,65	71,94	0,27
EgeBölgesi	1	E-1	18,88	16,05	15,27	50,2	1,18
Gaziantep	6	G-1*	20,87	19,93	<i>t.e</i>	40,8	1,05
		G-2	2,83	1,89	41,91	46,63	1,50
		G-3*	20,71	18,88	<i>t.e</i>	39,59	1,10
		G-4*	22,01	18,29	<i>t.e</i>	40,3	1,20
		G-5*	21,34	18,39	<i>t.e</i>	39,73	1,16
		G-6	2,53	0,63	50,8	53,96	4,02
Hatay	8	H-1*	23,08	21,14	<i>t.e</i>	44,22	1,09
		H-2	11,56	9,66	48,35	69,57	1,20
		H-3*	20,04	24,11	<i>t.e</i>	44,15	0,83
		H-4*	22,57	20,86	<i>t.e</i>	43,43	1,08
		H-5*	21,52	20,12	<i>t.e</i>	41,64	1,07
		H-6	<i>t.e</i>	3,05	75,5	78,55	-
		H-7	5,84	2,68	57,43	65,95	2,18
		H-8	20,46	17,24	11,83	49,53	1,19
İzmir	4	I-1*	22,29	21,21	<i>t.e</i>	43,5	1,05
		I-2*	21,77	19,36	<i>t.e</i>	41,13	1,12
		I-3*	20,15	18,78	<i>t.e</i>	38,93	1,07
		I-4	2,37	<i>t.e</i>	47,19	49,56	-
K.Maraş	1	K-1*	22,29	20,29	<i>t.e</i>	42,58	1,10
Malatya	1	MI-1*	25,18	22,95	<i>t.e</i>	48,13	1,10
Manisa	3	Ma-1*	20,34	17,29	<i>t.e</i>	37,63	1,18
		Ma-2	5,7	3,9	64,31	73,91	1,46
		Ma-3*	24,87	22,72	<i>t.e</i>	47,59	1,09
Mersin	7	Me-1*	20,87	19,93	<i>t.e</i>	40,8	1,05
		Me-2*	24,55	22,53	<i>t.e</i>	47,08	1,09
		Me-3*	24,25	22,17	<i>t.e</i>	46,42	1,09
		Me-4	7,88	5,19	46,79	59,86	1,52
		Me-5*	21,94	18,59	<i>t.e</i>	40,53	1,18
		Me-6	11,16	10,27	33,61	55,04	1,09
		Me-7*	24,54	20,33	<i>t.e</i>	44,87	1,21
Muğla	3	Mu-1*	21,39	18,33	<i>t.e</i>	39,72	1,17
		Mu-2	1,02	<i>t.e</i>	73,66	74,68	-
		Mu-3	9,64	4,61	51,95	66,2	2,09
Osmaniye	1	O-1*	22,6	18,83	<i>t.e</i>	41,43	1,20
Şanlıurfa	3	S-1	13,29	9,79	28,25	51,33	1,36
		S-2	15,1	10,57	29,89	55,56	1,43
		S-3	2,57	1,19	64,59	68,35	2,16
Uşak	1	U-1*	21,02	17,93	<i>t.e</i>	38,95	1,17

t.e. = tespit edilemedi, *: saf örnekler

TS 12720 standardına göre nar ekşilerinde sakkaroz bulunmamalıdır. Literatürde sakkaroz ile ilgili bazı çelişkili bilgiler de yer almaktadır. Örneğin, bazı araştırmacılar, izomeraz aktivitesi nedeniyle ticari nar sularında sakkaroz bulunmaması gerektiğini iddia ederken, diğer araştırmacılar, düşük seviyelerde sakkaroz varlığının meyve suyunun tazeliğinin bir göstergesi olarak kabul edilmesi gerektiğini öne sürmektedir. Özgen ve ark (2008) Türkiye'nin Akdeniz bölgesinin çeşitli yerlerden temin edilen altı nar (*Punica granatum L.*) çeşidinde sakkarozu çok az miktarda (0,02-0,03 g/100 mL) tespit etmişlerdir [60]. Legua ve ark. (2012) Mollar çeşidine ait 6 nar (*Punica granatum L.*) homojen yetiştirme koşullarında değerlendirilmiş ve tüm çeşitlerde sakkaroz (0,12-0,17 g/100 mL) ve maltoz tespit edilmiştir [61]. Melgarejo ve ark. (2000), taze nar suyunun 0,7 g/L'ye kadar sakkaroz içerebileceğini bildirirken [69], Fischer-Zorn ve Ara (2007), nar suyundaki eser miktarda sakkarozun başka bir meyve suyu ile karıştırılmasından kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir [126]. Mena ve ark (2011), taze sıkılmış nar suyunda sakkaroz varlığının bir kalite parametresi olarak görülmesi gerektiğini iddia etmişlerdir [59]. Öte yandan, Zhang ve ark. (2009) sakkaroz tespitinin şeker kamışı veya diğer sakkaroz kaynaklarıyla karıştırıldığının bir işareti olabileceği sonucuna varılmıştır [9].

Nar ekşisinin bileşiminde sakkaroz bulunmalı/bulunmamalı konusu her ne kadar literatürde tartışma konusu olsa da TSE 12720 standardına göre nar ekşisinde sakkaroz bulunmamalıdır [83].

4.4. FTIR Analizi Sonuçları

4.4.1. FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

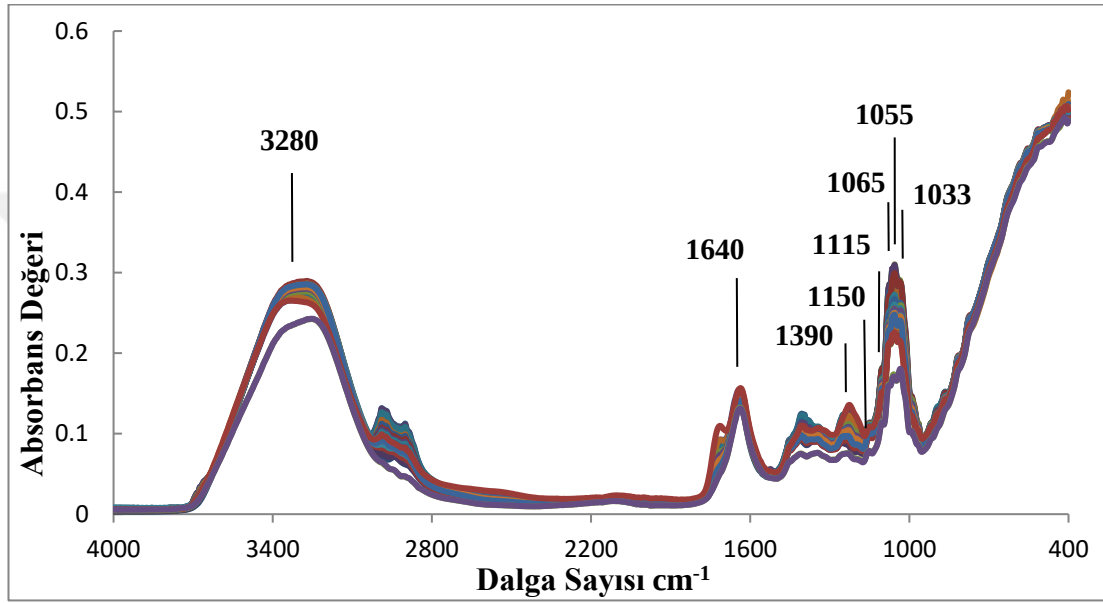
Türkiye'nin çeşitli illerindeki geleneksel üretim yerlerinden ve marketlerden 58 adet nar ekşisi örneği toplanmakla birlikte, şeker analiz sonuçlarında 24 örnekte sakkaroz miktarı oldukça yüksek bulunduğu için bu örnekler saf nar ekşisi olarak kabul edilmemişler ve FTIR analizlerinde kullanılmamışlardır. Dolayısı ile sadece 34 nar ekşisi örneği veri setine alınmış ve modellemelerde kullanılmıştır. Sonuç olarak, 34 saf nar ekşisi ve 108 (6 saf nar ekşisi x 3 şurup x 6 tağşiş oranı) tağşiş yapılmış örnekler olmak üzere toplamda 142 adet örneğin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Saf ve taşşış yapılmış nar ekşisi rneklerinin FTIR spektrumları, temel bant titreşimine duyarlılığı ve özgüllüğü nedeniyle orta kıızıltesi (MIR) bölgesinde, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve ATR rnek aksesuarı ile toplanmıştır. Saf nar ekşilerinin FTIR-ATR spektrumları şekil 4.2’de verilmiş olup, şekil 4.2’de ise parmak izi bölgesi olarak bilinen 1200-900 cm^{-1} aralığı gösterilmektedir.

Tüm spektrum 3280–2950 cm^{-1} , 1750–1400 cm^{-1} ve 1200–900 cm^{-1} gibi üç ana bölgeden oluşmaktadır. Bu üç ana bölge nar ekşilerinin ana bileşimini tanımlar. 3280 ve 1640 cm^{-1} dalga sayısı aralığında geniş tepeyi kapsayan birinci ve ikinci bölge, numunede suyun varlığını göstermektedir [127]. Spektrumlarda karboksilik asitlerin C-H gerilme titreşim bandına karşılık gelen eden 2990 cm^{-1} absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Bu bileşikler nar ekşisinde düşük konsantrasyonlarda bulundukları için modelde dikkate alınmamıştır [128, 129]. nc ve parmakizi bölgesi olan 1200-900 cm^{-1} aralığı nar ekşisinin ana bileşenlerinin; özellikle şekerlerin ve organik asitlerin absorpsiyon bölgesine karşılık gelmektedir. Glukoz, fruktoz, sakkaroz, malik asit ve sitrik asit bu bölgede yoğun ve karakteristik bantlar göstermektedir (şekil 4.3). Asitlerin sırasıyla C=O, C-O gerilmesi ve O-H deformasyonu nedeniyle sırasıyla 1715, 1255 ve 915 cm^{-1} civarında soğurma bantları oluşmaktadır. 1500–1200 cm^{-1} bölgesindeki bantlar –CH₂ deformasyonunun ve C–C–H ve H–C–O açısal deformasyonunun bir sonucudur. Birincil, ikincil ve ncl alkollerin C–O gerilmesi ve –OH deformasyonu 1150, 1100 ve 1050 cm^{-1} dalga sayılarında piklere neden olur [17].

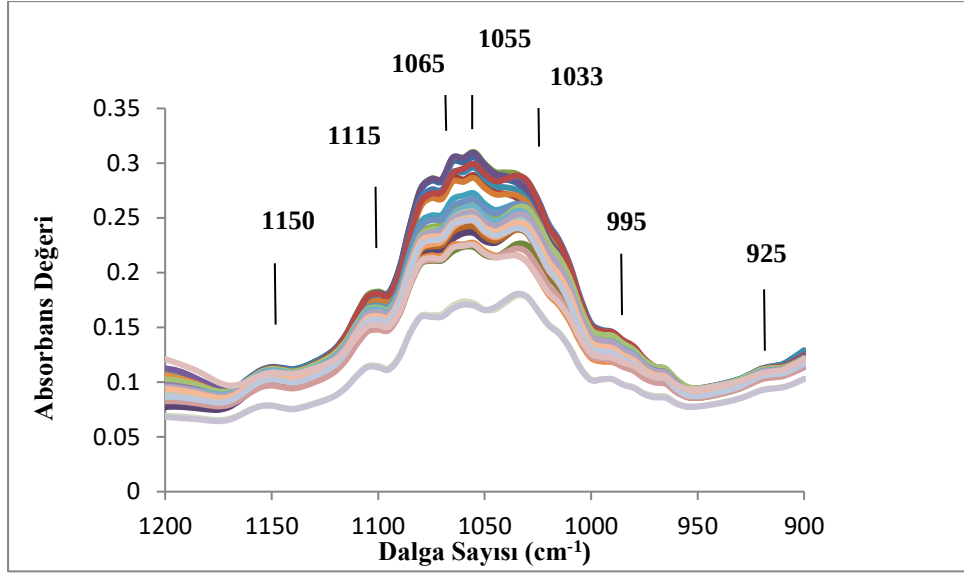
şekil 4.2’de görüldüğü gibi, glukozun 1033 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen en yoğun absorpsiyon bandı CO gerilme titreşiminin bir özelliğidir. Glukozu temsil eden diğer spesifik absorpsiyon bantları 1065 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} ’dir. 1150 cm^{-1} bandı CO, CC gerilme titreşimleri ve CCC makaslama titreşimlerinden ve 1065 cm^{-1} bandı CC, CO gerilme titreşimleri ve COH düzlemde bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [130, 131]. Fruktozun en yoğun absorpsiyon bandı 1055 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen CO bükülme ve COH gerilme titreşimi ile ilgilidir. Fruktozu temsil eden diğer absorpsiyon bandı 1115 cm^{-1} ’dir. 1115 cm^{-1} ; CO, CC gerilme titreşimleri ve CCC makaslama titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [132].

Tüm saf örnekler için Şekil 4.2’de görülen FTIR spektrumu incelendiğinde, sakkarozun 995 cm^{-1} dalga sayısındaki karakteristik absorpsiyon bandı gözlenmemektedir. Bu spesifik bant CH_2 düzlem dışı deformasyon titreşiminden ileri gelmektedir. Sakkarozun karakteristik bir diğer piki (925 cm^{-1}) ise CH_2 düzlem dışı sallama titreşimlerini temsil etmektedir [15, 133]. Sakkaroz için her iki karakteristik pikin saf örnekler için FTIR spektrumunda gözlenmemesi nar ekşisi örneklerinin saf olduğunun bir göstergesi kabul edilebilir.



Şekil 4.2. 34 saf nar ekşisinin spektrumu ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$)

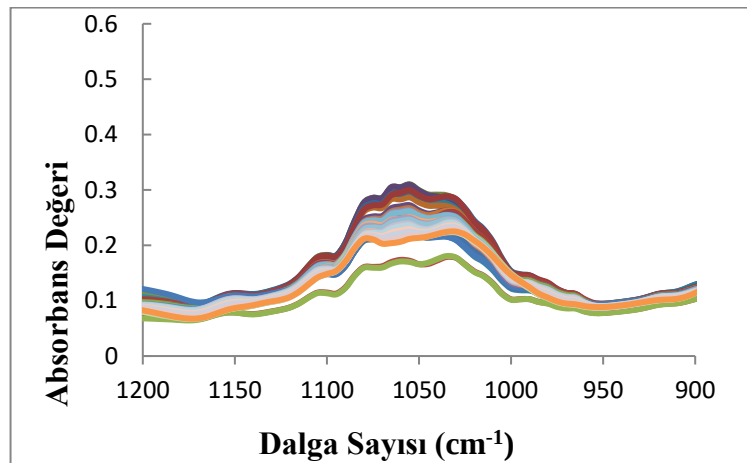
Üçüncü bölge, $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral aralıkta glukoz, fruktoz ve sakkarozun karakteristik bantlarını göstermektedir [127]. Şekil 4.3’de anlatıldığı gibi $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki parmak izi bölgesi şekerler ve organik asitlerle ilgili olan C-C ve C-O bağlarının gerilme titreşimlerini göstermiştir [134]. Bu sebeple, saf ve tağşişli nar ekşilerinin spektrumları arasındaki en önemli fark $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunmaktadır ve kalitatif-kantitatif modeller geliştirmek için bu bölge baz alınmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. 34 saf nar ekşisinin parmak izi bölgesinde FTIR Spektrumları

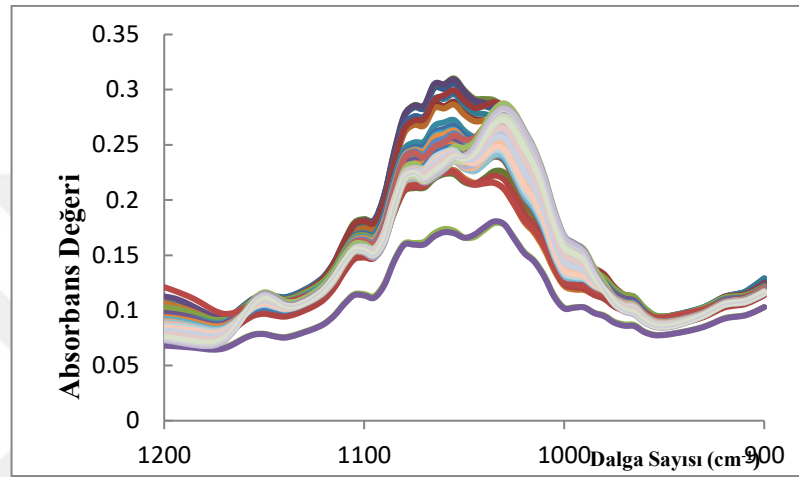
4.4.2. Saf ve taşış uygulanmış örnek spektrumlarının değerlendirilmesi

Şekil 4.4’de saf örnekler ile yüksek fruktozlu şurup ile taşış edilmiş örneklerin FTIR spekturumu verilmiştir. Saf örneklerde ve yüksek fruktozlu şurupta ana şekerler glukoz ve fruktoz olduğu için Şekil 4.4’deki FTIR spekturumda glukoz ve fruktoz dışında başka bir şekere ait absorbans değerine rastlanmamıştır. Bu sebeple Şekil 4.2 ve Şekil 4.4’deki FTIR spektrumları oldukça benzerlik gösterse de, Şekil 4.4’de 1055 cm⁻¹ dalga sayısındaki fruktoz piki ve 1065 cm⁻¹ dalga sayısındaki glukoz piki çok daha keskin olarak gözlenmektedir.



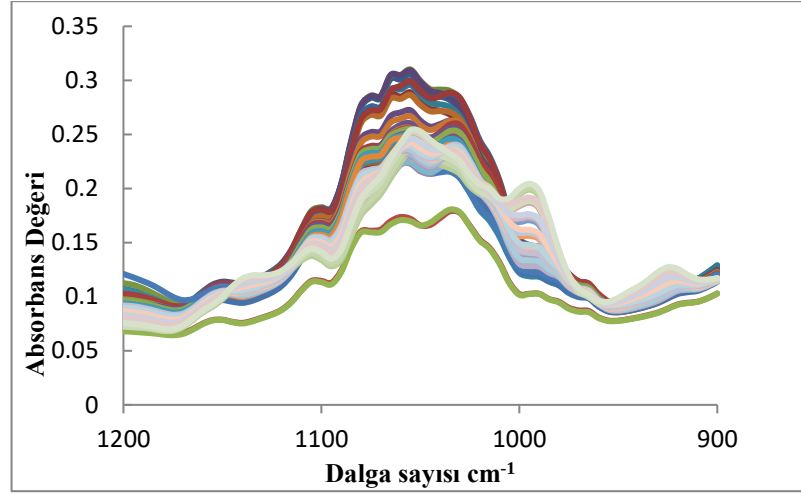
Şekil 4.4. Saf örnekler ve yüksek fruktozlu şurup ile taşışlenmiş örneklerin FTIR Spektrumları (1200-900 cm⁻¹)

Şekil 4.5’de saf örnekler ile glukoz-fruktoz şurubu ile tağışışlenmiş örneklerin FTIR spekturumunu verilmiştir. Şekil 4.5’de belirtildiği gibi saf örneklerde ve glukoz-fruktoz şurubunda ana şekerler glukoz ve fruktoz oldukları için Şekil 4.5’deki FTIR spekturumda başka bir şekere ait absorbens değerine rastlanmamıştır. Bu sebeple Şekil 4.1’de gösterilen tüm saf örneklerin FTIR spektrumu ile oldukça benzerlik göstermektedir. Fakat fruktoz ve glukoz pikleri saf örneklere göre çok daha keskindir.



Şekil 4.5. Saf örnekler ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağışışlenmiş örneklerin FTIR Spektrumları (1200-900 cm^{-1})

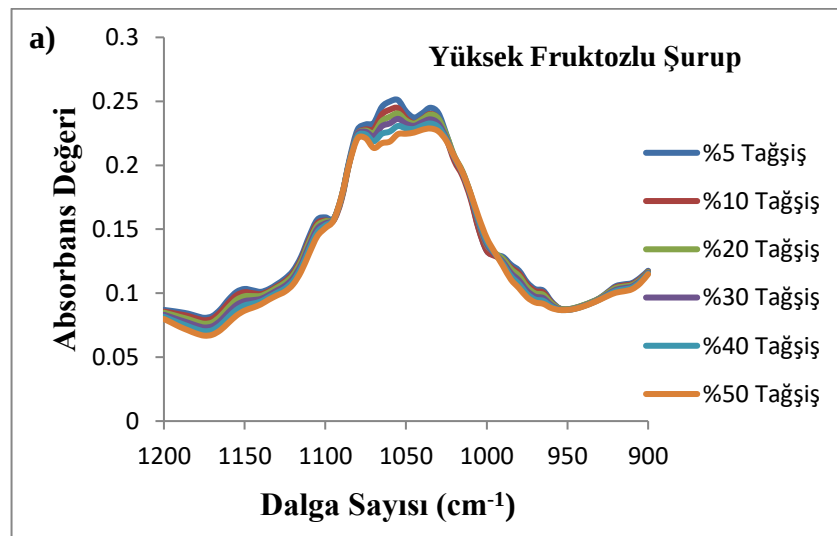
Şekil 4.6’da saf örnekler ile sakkaroz şurubu ile tağışışlenmiş örneklerin FTIR spektrumu verilmiştir. Bölüm 2.3’de bahsedildiği üzere, TSE 12720 standardına göre nar ekşisi örneklerinde sakkaroz bulunmamalıdır [83]. Saf nar ekşisi örneklerinde ana şekerler glukoz ve fruktoz olduğu için, spektrumda glukoz ve fruktoz piklerinin keskin olduğu gözlenmektedir. Daha önce belirtildiği gibi glukoz ve fruktoz sırasıyla 1065 ve 1055 cm^{-1} dalga sayısında en keskin pik değerini vermektedir. Fakat sakkaroz ile tağışışlenen nar ekşisi örneklerinin en keskin ve karakteristik piki 995 cm^{-1} ’dir. Bu sebeple, Şekil 4.2 ve Şekil 4.6’da verilen spektrumlar 995 cm^{-1} ve 925 cm^{-1} pikleri açısından farklılık göstermektedir.

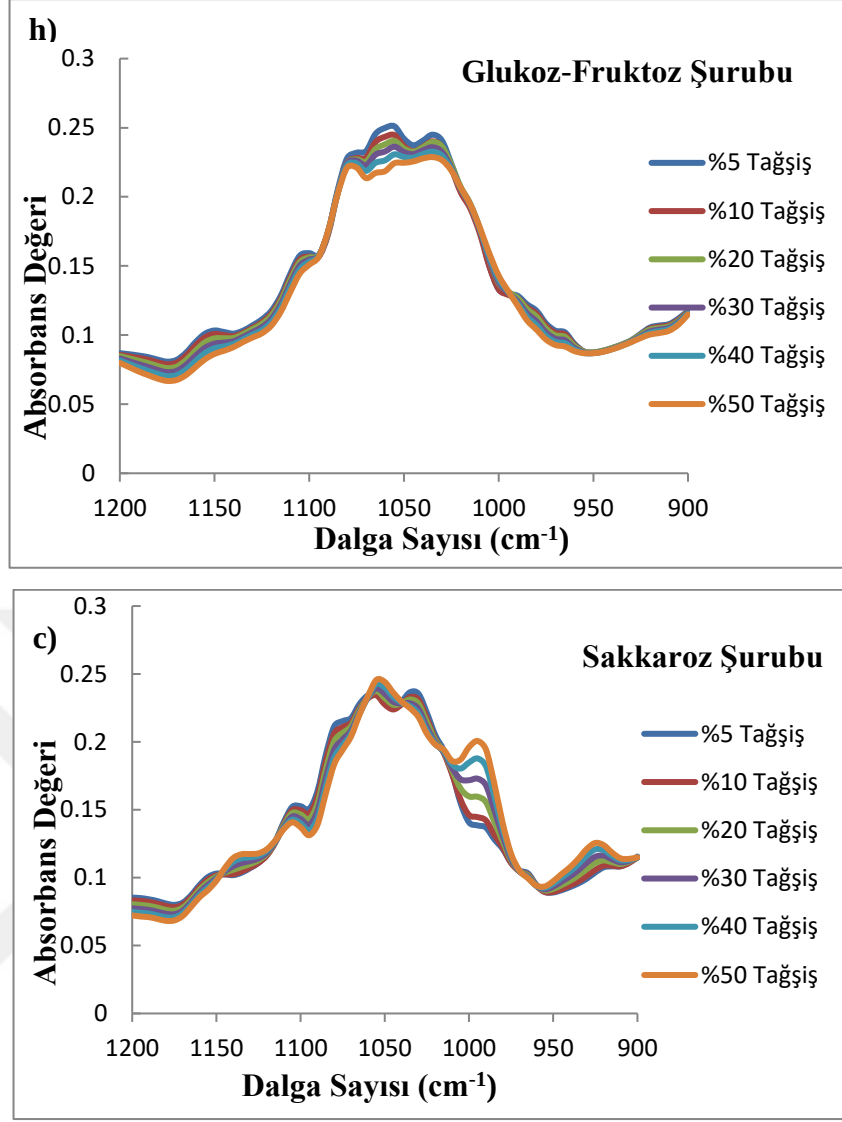


Şekil 4.6. Saf nar ekşileri ve sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş örneklerin FTIR Spektrumları (1200-900 cm^{-1})

4.4.3. Farklı oranlarda tağşiş uygulanmış örnek spektrumlarının karşılaştırılması

Şekil 4.7’de 6 saf nar ekşisi örneğine ağırlıkça %5, 10, 20, 30, 40, 50, oranlarında iki farklı ticari mısır şurubu ve bir sakkaroz şurubunun ilave edilmesi sonucunda, her bir şurup için elde edilen 36 (6 nar ekşisi x 6 farklı oran) tağşişli örneğin FTIR-ATR spektrumları üst üste çakıştırılarak verilmiştir. İlave edilen şuruba göre sınıflandırmayı tespit etmek için 1200-900 cm^{-1} aralığındaki bölge baz alınmıştır.





Şekil 4.7. Üç farklı şurup ile %5-50 oranlarında tağşış uygulanmış örneklere ait FTIR spektrumları (1200-900 cm⁻¹) (a) yüksek fruktozlu şurup, (b) glukoz-fruktoz şurubu (c) Sakkaroz şurubu

Şekil 4.7’de grafikler incelendiğinde tağşış oranı (%5-50) arttıkça intensitenin (absorbans değerleri) arttığı görülmüştür. Yüksek fruktozlu şurup ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşışlenen örneklerin FTIR spektrumu çok benzerdir. Her iki şurup glukoz ve fruktoz için keskin pikler vermektedir. Ancak Şekil 4.7.c’de gösterilen sakkaroz şurubu ile tağşışlenen örneklerin spektrumu diğer iki şurup ile tağşışlenen örneklerin spektrumundan farklıdır. Bu farklılığın sebebi sakkaroz ait olan 995 ve 925 cm⁻¹ pikleridir.

4.4.4. PCA (Temel Bileşen Analizi) Sonuçları

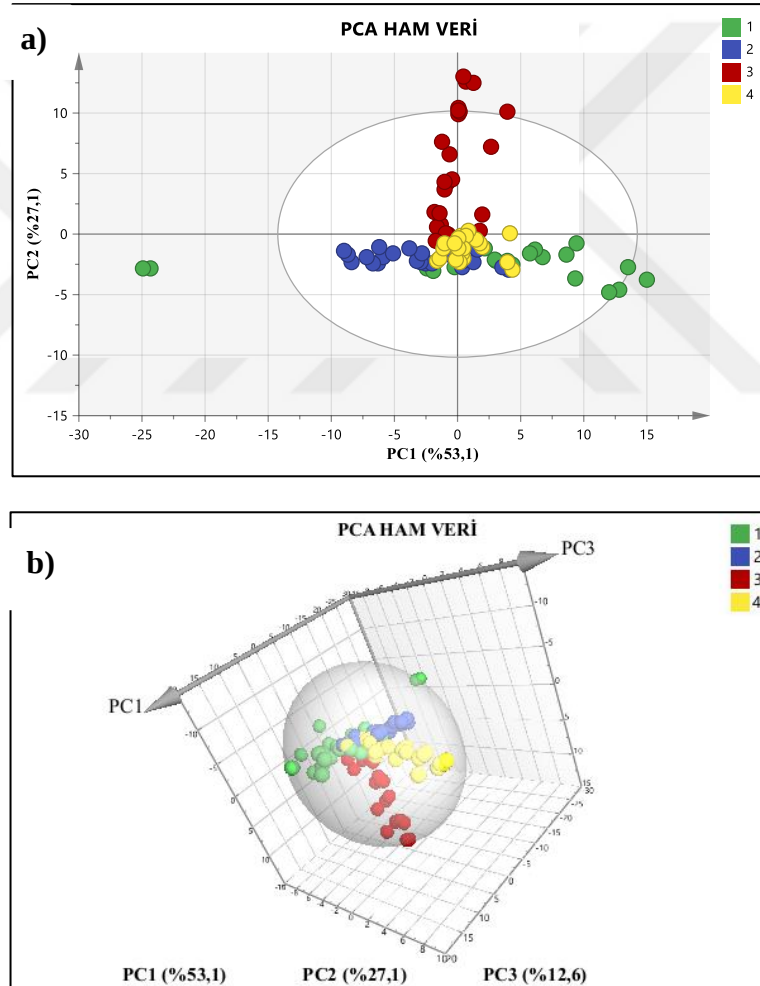
Temel bileşen Analizi (PCA)'nın temeli, çok boyutlu bir verinin temel özellikleri baz alınarak daha az sayıda değişkenle ifade edilmesine dayanmaktadır. Temel özellikleri yansıtan bu verilerin varyansını en üst düzeye çıkaran az boyutlu doğrusal uzay verilerinin dikey izdüşümüne “temel bileşenler” denir. Kütle merkezinden çıkan vektörler bir önceki vektöre ortogonaldır. Kısacası, PCA algoritması spektral farklılıkları kullanarak çok boyutlu veriyi temsil eden daha az ve öz vektörle açıklanmasını sağlamaktadır. Temel bileşen sayısının bir ölçütü tam olarak bulunmamaktadır. SIMCA programı bu temel bileşen sayısını kendi algoritması ile belirlemektedir.

Farklı bölgelerden toplanan 6 saf nar ekşisi örneğine %5, 10, 20, 30, 40 ve 50 oranlarında yüksek fruktozlu şurup, glukoz-fruktoz şurubu ve sakkaroz şurupları ile tağış yapılıarak, her şurup için 36 adet tağışlı nar ekşisi örneği elde edilmiştir. 34 saf ve 108 tağışlı nar ekşisi olmak üzere toplamda 142 örneğinin FTIR spektrumları alınmıştır.

Saf nar ekşisi örneklerinin tağışlı nar ekşisi örneklerinden belirgin bir şekilde ayrımını sağlamak için karbonhidrat bölgesi olan $1200-900\text{ cm}^{-1}$ spektral aralıktaki veriler seçilmiştir. FTIR spektrumları $1200-900\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yoğun parmak izi bantları göstermektedir (Şekil 4.3). Veri setine ön işlemler uygulanmadan önce ham veri setiyle PCA modeli kurulmuştur. Daha sonra, $1200-900\text{ cm}^{-1}$ spektral aralıktaki verilere farklı ön işlemler uygulanarak en iyi sonucu veren 2.türev-MS-RC ön işlemlerli model seçilmiştir. Uygulanan bu ön işlemler Materyal-Metotta Tablo 3.6'da verilmiştir. Spektral verilere uygulanan modellerden hem iki hem de üç boyutlu PCA grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu score grafikleri ile %95 güven aralığında saf ve tağış yapılan nar ekşilerinin sınıflandırabilme kabiliyeti incelenmiştir.

Şekil 4.8'de ham veri setine ait PCA grafikleri, Şekil 4.9'da ise 2.türev-MS-RC ön işlemlerli veri setine ait 2 ve 3 boyutlu PCA grafikleri verilmiştir. PCA score grafiğinde her örnek bir nokta ile temsil edilmektedir. PCA analizi sonucunda, saf ve

3 farklı şurup ile tağış edilmiş nar ekşisi örneklerin gruplandırmasını göstermektedir. Grafiklerdeki yeşil (1) noktalar saf nar ekşilerini, mavi (2) yüksek fruktozlu şurup ile tağış yapılan nar ekşilerini, kırmızı (3) glukoz-fruktoz şurubu ile tağış yapılan nar ekşilerini, sarı (4) ise sakkaroz şurubu ile tağış yapılan nar ekşilerini temsil etmektedir. PCA score grafikleri, örnek gruplarının farklılık ve benzerlik düzeyine göre kümeleme göstermiştir. Aynı zamanda farklı şuruplar ile tağış edilmiş nar ekşisi örneklerinin gruplandırmaktadır. Şekil 4.8'deki ham veri setine ait toplam varyansın PC1 ve PC2 %80,2'sini (PC1: %53,1 ve PC2: %,27,1) açıklamaktadır (Şekil 4.8.a ve b). Bu modelde 6 temel bileşen sayısı ile tüm varyasyonun %99.7'si açıklanmıştır.



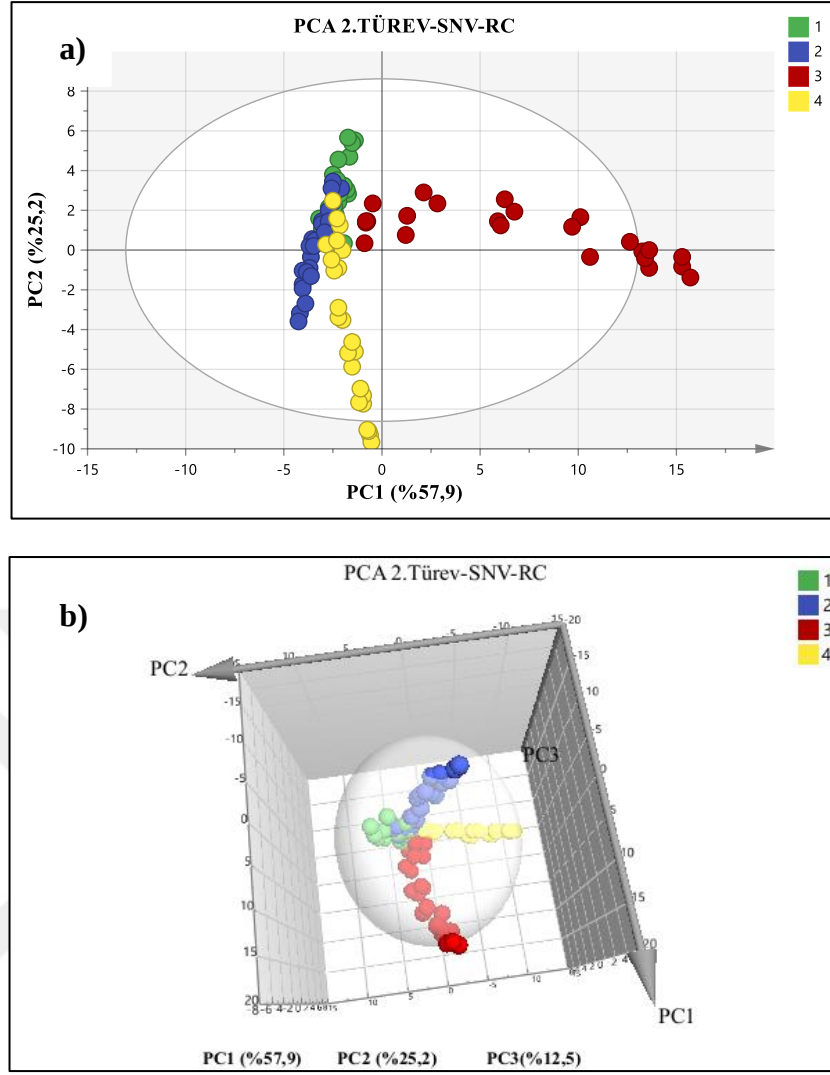
Şekil 4.8. Saf ve tağışlı nar ekşisi örneklerinin ham PCA grafikleri

(1) saf nar ekşileri, (2) yüksek fruktozlu şurup ile tağış edilen nar ekşileri, (3) Sakkaroz şurubu ile tağış edilen nar ekşileri, (4) glukoz-fruktoz şurubu ile tağış edilen nar ekşileri

Şekil 4.8.a'da tağşiş edilmiş nar ekşisi örneklerinin net olarak ayrıldığı görülmekle birlikte, farklı tağşiş oranlarının da (%5, 10, 20, 30, 40, 50) kısmen ayrıldığı gözlenmektedir. Sakkaroz narda bulunmayan ya da çok az oranda bulunan bir şeker olduğu için, sakkaroz (kırmızı noktalar) ile tağşiş edilmiş örneklerle ait score grafiğindeki grupların orjine doğru yaklaştıkça tağşiş oranında azalma olduğu daha net olarak görülmektedir. Orjine en uzak örnekler ağırlıkça %50 oranında tağşiş edilmiş örnekleri temsil ederken, daha sonraki grup ise %40 oranında tağşişlenmiş örnekleri göstermektedir. Böylelikle orjine doğru kademeli bir şekilde tağşiş oranı azalmaktadır. %5 oranında tağşişli örnekler saf örneklerle en yakın örnekler oldukları için bu örnekler score grafiğinde birbirine daha yakın konumlanmışlardır.

Şekil 4.8.a'da görüldüğü gibi saf örneklerden Aydın yöresine ait bir örnek (Ay-1) ve Hatay yöresine ait bir örnek (H-3) diğer örneklerden oldukça farklı bir yerde konumlanmışlardır. Ay-1 ve H-3 ham veri ile kurulan modelde görsel anlamda aykırı veriler gibi gözlense de veri setine farklı ön işlemler uygulanarak model iyileştirilebilir. Ön işlem teknikleri spektrum farklılıklarını öne çıkarıp baseline ve saçılmaları düzelterek bu iki örneğin daha doğru sınıflandırılmasına yardımcı olabilmektedir. Bu amaçla, Ay1 ve H3 örnekleri kurulacak diğer modeller doğrultusunda yeniden değerlendirilmesi uygun olacaktır.

Şekil 4.9.a'da 2.türev-SNV-RC ön işlemleri uygulanmış veri setini karakterize eden PC1 ve PC2 değerleri verilmiştir. 2.Türev+MSC+RC modeline ait PC1 ve PC2 (PC1: %57,9 ve PC2: %,25,2) %83,1 değeri ile örnekler arasındaki maksimum varyansı açıklamıştır. Bu modelde 7 temel bileşen sayısı ile tüm varyasyonun %99.9'u açıklanmıştır. Şekil 4.9.b'de ham veri setindeki dağılım grafiğinde (3 boyutlu dağılım grafiği) modeldeki ayırım daha net gözlenmektedir. PCA sonuçları, Saf ve tağşişli nar ekşisi örnekleri arasındaki net ayrımı ortaya çıkartmıştır.



Şekil 4.9. Saf ve tağışlı nar ekşisi örneklerinin 2.Türev-SNV-RC ön işlemleri verilerine ait PCA grafikleri (1) saf nar ekşileri, (2) yüksek fruktozlu şurup, (3) Sakkaroz şurubu, (4) glukoz-fruktoz şurubu ile tağış edilen nar ekşileri

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi ön işlem uygulanmış PCA veri setinde tağış oranları arasındaki farklar ham veri setine (Şekil 4.8) göre daha net gözlenmektedir. Ham veri setinde olduğu gibi farklı şuruplar ile tağışlanmış nar ekşisi örnekleri saf nar ekşilerinden (1) uzaklaştıkça tağış oranında azalma gözlemlenmektedir. Bunun sebebi saf örnekler ile tağış oranı en düşük örneklerin (%5) daha fazla benzerlik göstermesidir. Tağış oranı arttıkça saf örnekler ile tağışlı örnekler daha net bir sınıflandırma göstermektedir. Tağış oranının az olması kalitatif olarak değerlendirilen modellerde ayrımı oldukça zorlaştırmaktadır. Ham veri setine ait PCA score grafiğinde gördüğümüz aykırı veriler (Ay-1 ve H-3) 2.türev+SNV+RC

ön işlemler uygulanmış modelde, saf örnekler arasında konumlanmışlardır. Aykırı veriler ön işlem teknikleriyle bu şekilde düzeltilmiştir.

4.4.5. PLS-DA (En küçük kareler- Diskriminant Analizi) Sonuçları

PLS-DA örneklerin sınıflandırmasında oldukça etkili bir analiz yöntemidir. Bu sebeple gıdaların saflık kontrolünde örnekleri saf veya tağşişli olarak sınıflandırmak için en çok kullanılan algoritmalarından birisidir [135]. PLS-DA “Y” değişkenleriyle maksimum kovaryansa sahip gizli değişkenleri (LV) arayan bir PLS regresyon algoritmasına dayanır [136]. PLS-DA örnek sınıfları arasındaki ayrımı en üst düzeye çıkarabilecek modeller oluşturmaya çalışır.

PLS-DA analizine başlarken FTIR spektrumlarından elde edilen tüm veri seti öncelikle kalibrasyon ve validasyon seti olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Veri setinin 2/3’i kalibrasyon setini, 1/3’i ise validasyon setini oluşturmaktadır. Her bir şurup için ayrı ayrı modeller kurulmuş ve her şurubun spektral verilerine farklı ön işlemler uygulanarak oluşturulan modeller kıyaslandığında, doğru sınıflandırma oranı (DSO) yüksek, temel bileşen sayısı (PC) düşük ve açıklanan toplam varyansın yüksek olduğu modeller tercih edilmiştir.

PLS-DA analizinde 4 farklı veri seti kurulmuştur:

- 1) saf örnekler ve yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenmiş örnekler (34 + 36),
- 2) saf örnekler ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş örnekler (34 + 36),
- 3) saf örnekler ve sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş örnekler (34 + 36),
- 4) tüm veri seti (34+108).

Her şurup için ayrı ayrı oluşturulan 1,2 ve 3 no’lu veri setlerinde toplam 70 veriden (34 saf, 36 tağşişli örnek) 47 tanesi (12 saf nar ekşisi + 35 tağşişli örnek) kalibrasyon setinde, 23 tanesi (11 saf nar ekşisi + 12 tağşişli örnek) validasyon setinde yer almıştır.

EK Şekil E.1 ve Tablo EK E.1.’de verilen 4. veri setinin PLS-DA sonuçları verilmiştir. Farklı şuruplar ile tağşişlenen tüm nar ekşisi örneklerini tek bir model üzerinden değerlendirdiğimizde, model setinde toplam 142 örnekten 95 tanesi (23 saf nar ekşisi + 72 tağşişli örnek) kalibrasyon setinde, 47 tanesi (11 saf nar ekşisi, 36 tağşişli örnek) validasyon setinde bulunmaktadır (Materyal ve Metod Şekil 3.11).

PLS-DA algoritması için en iyi sınıflandırma, parmak izi bölgesi olan 1200-900 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yer alan spektral bölgede elde edilmiştir. Bu spektral aralıktaki verilere farklı ön işlemler uygulanarak en iyi sonucu veren modeller seçilmiştir.

Bu tez çalışmasında kurulan PLS-DA modellerini oluştururken, kalibrasyon setindeki her örneğe, örneğin belirli bir sınıfa ait olup olmadığını gösteren bir referans değer (y değişkeni) olarak sahte bir değişken atanmıştır (0= saf nar ekşileri; 1= tağşişli nar ekşileri). PLS-DA modeli, kalibrasyon örnek seti kullanılarak geliştirilmiş ve RMSECV (Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası) değeri kullanılarak optimal LV (gizli değişken) sayısı belirlenmiştir. En düşük RMSECV değeri, optimum LV sayısına karşılık gelmektedir. PLS-DA modelinin performansı, sınıf ayrımını yapabilmek için “ $\pm 0,5-1,5$ ” tahmin değeri kullanılarak değerlendirilmiştir. Tahmin edilen değer $\pm 0,5$ limit değerinin üzerindeyse o örneğin doğru sınıflandırıldığı kabul edilir. Yani bir nar ekşisi örneği değeri “0,5” limitinin üzerindeyse saf nar ekşisi olarak, “0,5” değerinin altındaysa tağşişli nar ekşisi olarak sınıflandırılmaktadır. Tüm PLS-DA modellerinde aşırı uyumu önlemek için SIMCA 14.1 yazılımında 7-katlı (7-fold) çapraz doğrulama yapılmaktadır.

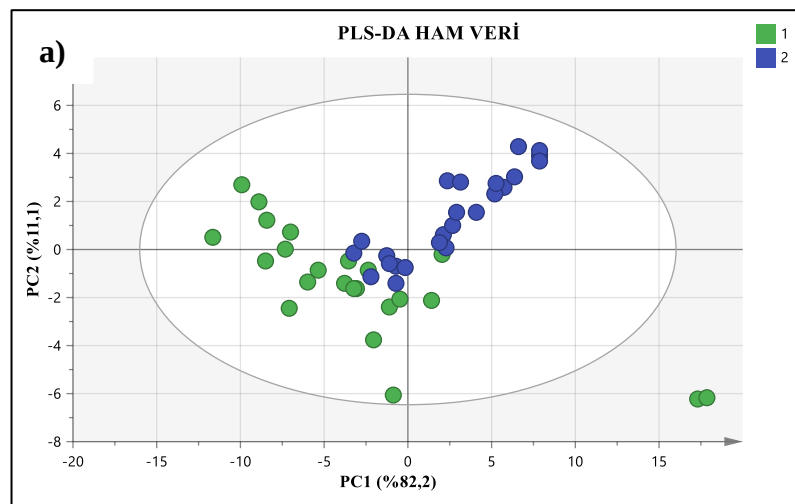
4.4.5.1. Saf ve yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin PLS-DA sonuçları

Saf nar ekşileri ve yüksek fruktozlu şurup ile tağşiş yapılan örneklerle ait ham veri setiyle oluşturulan PLS-DA modeli Şekil 4.10’da verilmiştir. **Şekil 4.10.**’da yeşil noktalar saf nar ekşilerini, mavi noktalar ise tağşişli nar ekşisi örneklerini temsil etmektedir. Görselde olduğu gibi saf ve tağşişli nar ekşisi örnekleri arasında kısmen bir ayrım gözlenmektedir. **EK Şekil B.1.**’de verilen dağılım grafiğinde modelin üç boyutlu olarak ayrımı daha net görülmektedir. Ham veri ile oluşturulan PLS-DA modelinde, sınıflandırma üzerinde en büyük etkiye sahip olan birinci temel bileşen (PC1), toplam varyansın %82,2’sini açıklamıştır. İkinci (PC2) ve üçüncü (PC3) temel bileşenler, toplam varyansın sırasıyla %11,1 ve %4,5’ini oluşturmaktadır. Üç temel bileşenin toplamı (PC1+PC2+PC3) ise toplam varyansın %97,8’ini açıklamaktadır.

Modelin açıklanan toplam varyasyonunu temsil eden temel bileşen sayısı (PC) ise 3 olarak bulunmuştur.

PCA analizinde olduğu gibi, ham veriye ait PLS-DA score grafiğinde (Şekil 4.10) Aydın yöresinden bir örnek (Ay-1) ve Hatay yöresinden bir örnek (H-3) diğer örneklerden oldukça farklı bir yerde konumlanmışlardır. Bu doğrultuda, veri setine farklı ön işlemler uygulanarak spektrum farklılıklarını öne çıkarıp baseline ve saçılmaları düzelterek Ay-1 ve H-3 örneklerinin daha doğru sınıflandırılması yapılmıştır. Kurulacak diğer modeller doğrultusunda Ay-1 ve H-3 örneklerinin yeniden değerlendirilmesi uygun olacaktır.

Ham veri seti ile oluşturulan PLS-DA modelinin istatistiksel parametreleri **Tablo 4.3**'te verilmiştir. Tablo 4.3'de ham veriye ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve belirleme katsayılarının (R^2) istatistiksel parametreleri verilmiştir. Dış doğrulama (validasyon) setinde, sınıf 2'ye (tağşişli nar ekşileri) ait örneklerden 3 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması bu 3 örneği tağşişli oldukları halde sınıf 1'e yani saf örneklerle atamıştır. Ay4-5 (%5 tağşişli), G5-5 (%5 tağşişli) ve B4-10 (%10 tağşişli) yanlış sınıflandırılan örneklerdir. Bu örnekler tağşiş oranı en düşük (%5-10) örnekler arasındadır. PLS-DA algoritması ham veriye ait bu modelde tağşiş oranı düşük olan (%5-10) örnekleri ayırt etmede çok iyi sonuç vermemiştir.



Şekil 4.10. Saf ve yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerine ait ham verilerin score grafiği (1) saf nar ekşileri, (2) tağşişli nar ekşileri

Tablo 4.3. Saf ve yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerine ait ham verilerin PLS-DA modellerinin istatistiksel parametreleri

Model	Lvs: 3 R^2_{Cal} : 0,544 R^2_{CV} : 0,475				
Ham Veri	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	23	23	0	0	100
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	24	7	17	7	71
Toplam	47	30	17		85,5
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	11	11	0	0	100
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	12	3	9	3	75
Toplam	23	14	9		87,5

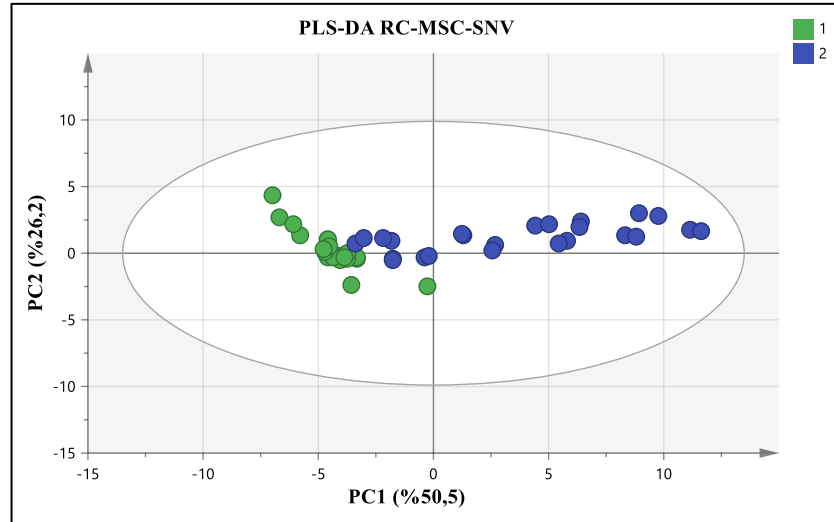
Lvs: gizli değişken sayısı, % CC: Doğru sınıflandırma oranı

Ön işlem teknikleri uygulanarak tağşiş oranı az olan örnekleri sınıflandırmada daha net ayırım yapılabilir. FTIR spektrumlarına uygulanan ön işlemler doğrultusunda toplam varyansın ve görsel ayırımın en iyi olduğu **RC+MSC+SNV** ön işlemlerli model seçilmiştir. Ön işlemlerli PLS-DA modeli sonuçları Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’de saf (yeşil) ve tağşişli nar ekşisi örnekleri (mavi) arasında net bir ayırım gözlenmektedir. **EK-Şekil B2**’de verilen dağılım grafiğinde modelin üç boyutlu olarak daha net ayırımı görülmektedir. RC+MSC+SNV ön işlemi ile oluşturulan PLS-DA modelinde, sınıflandırma üzerinde en büyük etkiye sahip olan PC1, toplam varyansın %50,5’sini açıklamıştır. PC2 ve PC3 temel bileşenler, toplam varyansın sırasıyla %26,2 ve %13,4’ünü oluşturmaktadır. Üç temel bileşenin toplamı (PC1+PC2+PC3) ise toplam varyansın %90,1’ini açıklamaktadır. Modelin açıklanan toplam varyasyonunu temsil temel bileşen sayısı (PC) 7 olarak bulunmuştur.

Ham veriye ait PLS-DA score grafiğinde (Şekil 4.10) olduğunun aksine, RC+MSC+SNV ön işlemlerli modele ait PLS-DA score grafiğinde (Şekil 4.11) Ay-1 ve H-3 örnekleri diğer saf örnekler ile aynı yerde konumlanmıştır. Bu doğrultuda, veri setine farklı ön işlemler uygulanarak spektrum farklılıkları öne çıkarılıp baseline ve saçılmalar düzeltilerek Ay-1 ve H-3 örneklerinin daha doğru sınıflandırılması sağlanmıştır.

Tablo 4.4’de RC+MSC+SNV ön işlemlili veriye ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve belirleme katsayılarının (R^2) istatistiksel parametreleri verilmiştir. Kalibrasyon setinde tüm saf örnekler doğru sınıflandırılırken, tağşişli bir örnek sınıf 2’ye ait olduğu halde sınıf 1’e atanarak yanlış sınıflandırılmıştır. Dış doğrulama (validasyon) setinde, sınıf 2’ye (tağşişli nar ekşileri) ait örneklerden 1 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması bu 1 örneği tağşişli olduğu halde sınıf 1’e yani saf örnekler atamıştır. Aynı şekilde sınıf 1’e ait olan bir örnek de sınıf 2’ye atanmıştır. **G4 (saf)** ve **Ay4-5 (%5 tağşişli)** yanlış sınıflandırılan örneklerdir. G4 örneği saf nar ekşisi örneği iken tağşişli olarak Sınıf 2’ye atanmıştır. Ay4-5 ise %5 tağşiş oranınlı bir örnektir. Bu sebeple, PLS-DA algoritması bu örneği saf örnekler yani Sınıf 1’e atamıştır.

PLS-DA algoritması RC+MSC+SNV ön işlemlili modelde tağşiş oranı az olan örnekleri ayırt etmede çok iyi sonuç vermiştir. Kalibrasyon setinde toplam %97,87 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %86,7 doğru sınıflandırma oranı ile başarılı bir model olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.11. Saf ve yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin RC-MSC-SNV ön işlemlili veriye ait score grafiği (1) saf nar ekşileri, (2) tağşişli nar ekşileri

Tablo 4.4. Yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin RC+MSC+SNV ön işlemli veriye ait PLS-DA modellerinin istatistiksel parametreleri

Model	Lvs: 7 R^2_{Cat} : 0,767 R^2_{CV} : 0,512				
RC+MSC+SNV	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	23	23	0	0	100
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	24	1	23	1	95,83
Toplam	47	24	23		97,87
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	11	9	2	1	81,8
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	12	1	11	1	91,6
Toplam	23	10	13		86,7

Lvs: gizli değişken sayısı, % CC: Doğru sınıflandırma oranı

PLS-DA ile farklı ön işlemler ile kurulan diğer modellerin sonuçları aşağıda verilmiştir. RC+MSC+SNV ön işlemli modelden sonra seçilen en iyi model; 3.Türev+SNV+RC ön işlemli bu model belirlenmiştir. EK Şekil B3 ve EK Şekil B4'de 3.Türev+SNV+RC setine ait PLS-DA score ve 3 boyutlu dağılım grafikleri bulunmaktadır. Tablo 4.5'de 3.Türev+SNV+RC ön işlemli veriye ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve R^2 belirleme katsayılarının istatistiksel parametrelerini sunmaktadır. Kalibrasyon setine ait 2 örnek sınıf 2'ye ait olduğu halde sınıf 1'e atanarak yanlış sınıflandırılmıştır. Dış doğrulama (validasyon) setinde, sınıf 2'ye (tağşişli nar ekşileri) ait örneklerden 2 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması bu 2 örnek tağşişli oldukları halde sınıf 1'e yani saf örneklerle atamıştır. G5-5 ve Ay4-5 örnekleri tağşiş oranı en az örnekler arasındadır. Bu sebeple, en yakın sınıfa atama özelliği olan PLS-DA algoritması bu örnekleri saf örneklerle yani Sınıf 1'e atamıştır. PLS-DA algoritması 3.Türev+SNV+RC ön işlemli ait bu modelde tağşiş oranı az olan örnekleri ayırt etmede çok iyi sonuç vermiştir. Kalibrasyon setinde toplam %93,62 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %91,6 doğru sınıflandırma oranı ile başarılı bir model olduğu kanıtlanmıştır.

Tablo 4.5. 3.Türev+SNV+RC ön işlemlili veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri

Model	Lvs: 4 R^2_{Cal} : 0,74 R^2_{CV} : 0,68				
3.Türev+SNV+RC	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	23	23	0	0	100
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	24	3	21	3	87,5
Toplam	47	26	21		93,62
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	11	11	0	0	100
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	12	2	10	2	83,3
Toplam	23	13	10		91,6

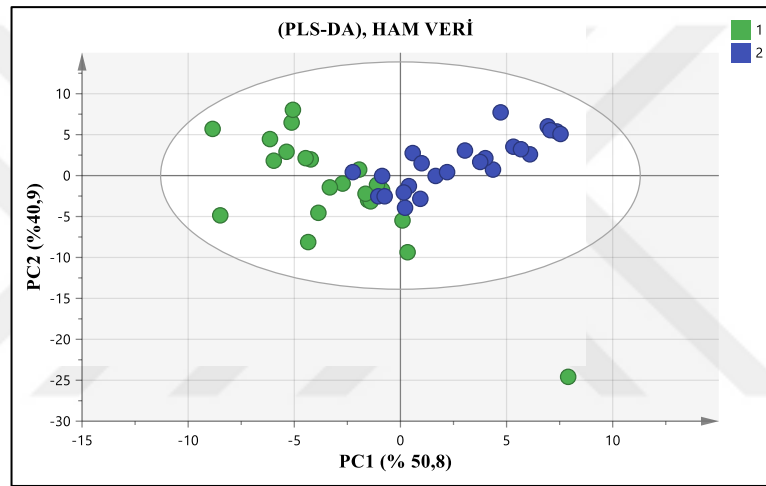
Lvs: gizli değişken sayısı, % CC: Doğru sınıflandırma oranı

4.4.5.2. Glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin PLS-DA sonuçları

Saf nar ekşileri ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşiş yapılan örneklere ait ham veri setiyle oluşturulan PLS-DA modeli sonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12'de yeşil noktalar saf nar ekşilerini, mavi noktalar ise tağşişli nar ekşisi örneklerini temsil etmektedir. Görselde olduğu gibi saf ve tağşişli nar ekşisi örnekleri arasında kısmen bir ayrım gözlenmektedir. EK Şekil C1'de verilen dağılım grafiğinde modelin üç boyutlu olarak daha net ayrımı görülmektedir. Ham veri ile oluşturulan PLS-DA modelinde, sınıflandırma üzerinde en büyük etkiye sahip olan birinci temel bileşen (PC1), toplam varyansın %50,8'ini açıklamıştır. İkinci (PC2) ve üçüncü (PC3) temel bileşenler, toplam varyansın sırasıyla %40,9 ve %6,2'sini oluşturmaktadır. Üç temel bileşenin toplamı (PC1+PC2+PC3) ise toplam varyansın %97,9'unu açıklamaktadır. Modelin açıklanan toplam varyasyonunu temsil temel bileşen sayısı (PC) sayısı ise 8 olarak bulunmuştur. Şekil 4.8'de ham veriye ait PCA score grafiğinin aksine Şekil 4.12'de ham veriye ait PLS-DA score grafiğinde sadece Hatay yöresinden bir örnek (H-3) diğer örneklerden oldukça farklı bir yerde konumlanmışlardır. Bu doğrultuda, veri setine farklı ön işlemler uygulanarak spektrum farklılıklarını öne çıkarıp baseline ve saçılmaları düzelterek H-3 örneğinin daha doğru sınıflandırılması

amaçlanacaktır. H-3 örneği kurulacak diğer modeller doğrultusunda yeniden değerlendirilmesi uygun olacaktır.

Tablo 4.6 ham veriye ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve R^2 belirleme katsayılarının istatistiksel parametrelerini sunmaktadır. Kalibrasyon ve dış doğrulama (validasyon) setine ait tüm örnekler doğru sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması ham veriye ait bu modelde taşış oranı az olan örnekleri ayırt etmede çok iyi sonuç vermiştir. Kalibrasyon ve dış doğrulama setinde %100 doğru sınıflandırma oranı ile başarılı bir model olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.12. Saf ve glukoz-fruktoz şurubu ile taşışlenmiş nar ekşisi örneklerinin ham score grafiği. (1) saf nar ekşileri, (2) taşışli nar ekşileri

Tablo 4.6. Saf ve glukoz-fruktoz şurubu ile taşışlenmiş nar ekşisi örneklerine ait ham verilerin PLS-DA modellerinin istatistiksel parametreleri

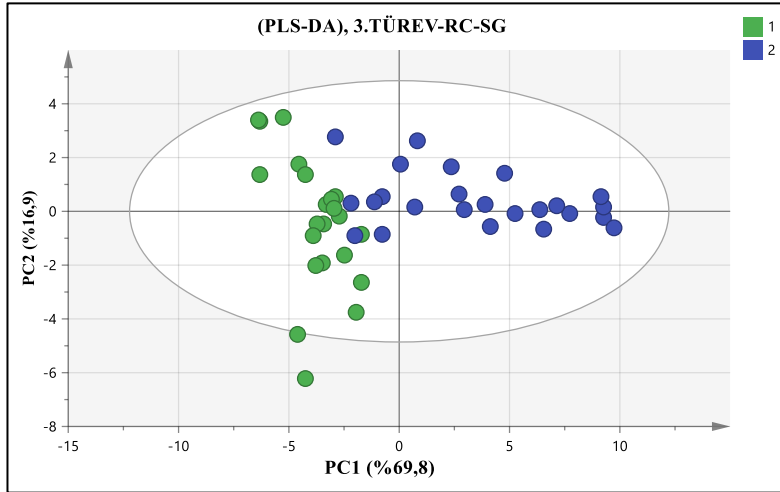
Model	Lvs: 8 R^2_{Cal} : 0,955 R^2_{CV} : 0,892				
Ham veri	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	23	23	0	0	100
Sınıf 2 (taşışli örnekler)	24	0	24	0	100
Toplam	47	23	24		100
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	12	12	0	0	100
Sınıf 2 (taşışli örnekler)	12	0	12	0	100
Toplam	24	12	12		100

Lvs: gizli değişken sayısı, % CC: Doğru sınıflandırma oranı

FTIR spektrumlarına uygulanan ön işlemler doğrultusunda toplam varyansın ve görsel ayrımın en iyi olduğu 3.Türev+RC+SG ön işlemlili model seçilmiştir. PLS-DA modeli sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16.a'da x-ekseninin sol tarafında bulunan yeşil noktalar saf nar ekşilerini, x-ekseninin sağ tarafında bulunan mavi noktalar ise tağşişli nar ekşilerini temsil etmektedir. Görselde olduğu gibi saf ve tağşişli nar ekşisi örnekleri arasında net bir ayrım gözlenmektedir. EK Şekil C2'de verilen dağılım grafiğinde modelin üç boyutlu olarak daha net ayrımı görülmektedir. 3.Türev+RC+SG ön işlem ile oluşturulan PLS-DA modelinde, sınıflandırma üzerinde en büyük etkiye sahip olan birinci temel bileşen (PC1), toplam varyansın %69,8 ini açıklamıştır. İkinci (PC2) ve üçüncü (PC3) temel bileşenler, toplam varyansın sırasıyla %16,9 ve %9,1'ini oluşturmaktadır. Üç temel bileşenin toplamı (PC1+PC2+PC3) ise toplam varyansın %95,8'ini açıklamaktadır. Modelin açıklanan toplam varyasyonunu temsil temel bileşen sayısı (PC) sayısı ise 5 olarak bulunmuştur. Oluşturulan PLS-DA sınıflandırma modelinin istatistiksel parametreleri Tablo 4.10'da bulunabilir.

Şekil 4.12'de ham veriye ait PLS-DA score grafiğinde olduğunun aksine Şekil 4.13'da 3.Türev+RC+SG ön işlemlili modele ait PLS-DA score grafiğinde Ayl ve H3 örnekleri diğer saf örnekler ile aynı yerde konumlanmıştır. Bu doğrultuda, veri setine farklı ön işlemler uygulanarak spektrum farklılıklarını öne çıkarıp baseline ve saçılmaları düzelterek H3 örneğinin daha doğru sınıflandırılmasını sağlamışlardır.

Tablo 4.7 3.Türev+RC+SG ön işlemlili veriye ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve R^2 belirleme katsayılarının istatistiksel parametrelerini sunmaktadır. Kalibrasyon setine ait tüm örnekler doğru sınıflandırılmıştır. Dış doğrulama (validasyon) setinde, sınıf 1'e (saf nar ekşisi) ait örneklerden 1 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması Mu1 örneğini saf olduğu halde sınıf 2'e yani tağşişli örneklere atamıştır. PLS-DA algoritması 3.Türev+RC+SG ön işlemlili ait bu modelde tağşiş oranı az olan örnekleri ayırt etmede çok iyi sonuç vermiştir. Kalibrasyon seti %100 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %91,6 doğru sınıflandırma oranı ile oldukça başarılı bir model olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.13. Saf ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin 3.Türev-RC-SG ön işlemlili veriye ait score grafiği (1) saf nar ekşileri, (2) tağşişli nar ekşileri

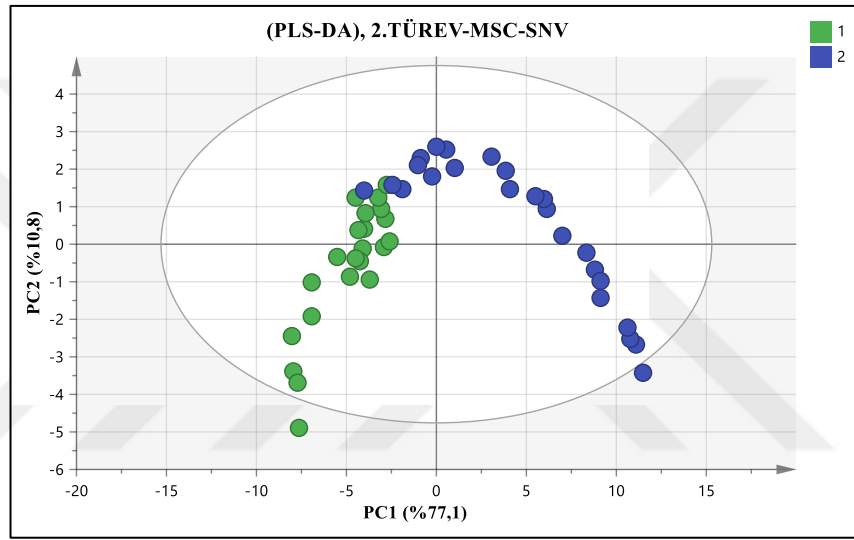
Tablo 4.7. 3.Türev+RC+SG ön işlemlili veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri

Model	Lvs: 5 R^2_{Cal} : 0,86 R^2_{CV} : 0,84				
3.Türev+RC+SG	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	23	23	0	0	100
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	24	0	24	0	100
Toplam	47	23	24		100
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	12	10	2	2	83,3
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	12	0	12	2	100
Toplam	24	10	14		91,6

Lvs: gizli değişken sayısı, % CC: Doğru sınıflandırma oranı

PLS-DA ile farklı ön işlemler ile kurulan diğer modellerin sonuçları aşağı verilmiştir. 3.Türev+MSC+SNV ön işlemlili modelden sonra seçilen en iyi model; 2.Türev+MSC-SNV ön işlemlili bu model belirlenmiştir. Şekil 4.14'de score grafiği verilmiştir. EK Şekil C3'de ise 3 boyutlu dağılım grafiği verilmiştir. Tablo 4.8'de 2.Türev+MSC-SNV ön işlemlili veriye ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve R^2 belirleme katsayılarının istatistiksel parametrelerini sunmaktadır. Kalibrasyon setine ait **Ay4-5** ve **B4-5** örnekleri sınıf 2'ye ait olduğu halde sınıf 1'e atanarak yanlış sınıflandırılmıştır. Dış

doğrulama (validasyon) setinde, sınıf 1'e (tağşişli nar ekşileri) ait B2 örneği yanlış sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması bu örneği saf olduğu halde sınıf 2'ye yani tağşişli örneklerle atamıştır. Ay4-5 ve B5-5 tağşiş oranı %5 olan örnekler arasındadır. Bu sebeple, en yakın sınıfa atama özelliği olan PLS-DA algoritması bu örnekleri saf örneklerle yani Sınıf 1'e atamıştır. PLS-DA algoritması 2.Türev+MSC-SNV ön işlemleri ait bu modelde tağşiş oranı az olan örnekleri ayırt etmede çok iyi sonuç vermiştir. Kalibrasyon setinde toplam %95,8 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %87,4 doğru sınıflandırma oranı ile başarılı bir model olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.14. Saf ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin 2.Türev-MSC-SNV ön işlemleri ait score grafiği (1) saf nar ekşileri, (2) tağşişli nar ekşileri

Tablo 4.8. 2.Türev+MSC-SNV ön işlemleri ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri

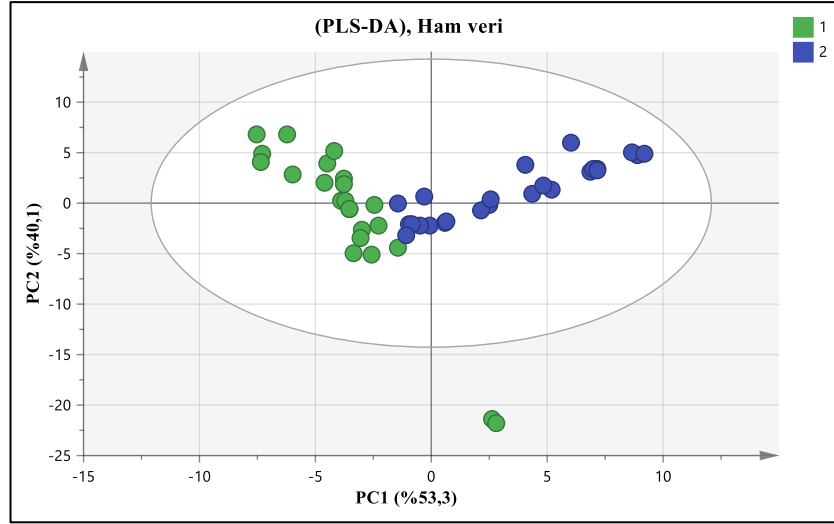
Model	Lvs: 3 R^2_{Cal} : 0,786 R^2_{CV} : 0,734				
2.Türev+MSC-SNV	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	22	22	0	0	100
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	24	2	22	0	91,67
Toplam	46	24	22	0	95,81
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	12	11	1	1	91,6

Sınıf 2 (tağışlı örnekler)	12	2	10	2	83,3
Toplam	24	13	11	3	87,4

4.4.5.3. Sakkaroz şurubu ile tağışlı nar ekşisi örneklerinin PLS-DA sonuçları

Saf ve sakkaroz şurubu ile tağış yapılan örneklere ait ham veri setiyle oluşturulan PLS-DA modeli sonuçları Şekil 4.15’de verilmiştir. Şekil 4.15’de yeşil noktalar saf nar ekşilerini, mavi noktalar ise tağışlı nar ekşisi örneklerini temsil etmektedir. Görselde olduğu gibi saf ve tağışlı nar ekşisi örnekleri arasında net bir ayrım gözlenmektedir. EK Şekil D.1’de verilen dağılım grafiğinde modelin üç boyutlu olarak daha net ayrımı görülmektedir. Ham veri ile oluşturulan PLS-DA modelinde, sınıflandırma üzerinde en büyük etkiye sahip olan birinci temel bileşen (PC1), toplam varyansın %53,3’ünü açıklamıştır. İkinci (PC2) ve üçüncü (PC3) temel bileşenler, toplam varyansın sırasıyla %40,1 ve %3,8’ini oluşturmaktadır. Üç temel bileşenin toplamı (PC1+PC2+PC3) ise toplam varyansın %97,’sini açıklamaktadır. Modelin açıklanan toplam varyasyonunu temsil temel bileşen sayısı (PC) sayısı ise 4 olarak bulunmuştur.

Ham veriye ait PCA score grafiğinde (Şekil 4.8) olduğu gibi, ham veriye ait PLS-DA score grafiğinde (Şekil 4.15) de Aydın yöresinden bir örnek (Ay-1) ve Hatay yöresinden bir örnek (H-3) diğer örneklerden oldukça farklı bir yerde konumlanmışlardır. Bu doğrultuda, veri setine farklı ön işlemler uygulanarak spektrum farklılıklarını öne çıkarıp baseline ve saçılmaları düzelterek Ay-1 ve H-3 örneklerinin daha doğru sınıflandırılması yapılabilir. Ay-1 ve H-3 örnekleri kurulacak diğer modeller doğrultusunda yeniden değerlendirilecektir.



Şekil 4.15. Saf ve sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerine ait ham verilerin score grafiği (1) saf nar ekşileri, (2) tağşişli nar ekşileri

Tablo 4.9 ham veriye ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve R2 belirleme katsayılarının istatistiksel parametrelerini sunmaktadır. Kalibrasyon setine ait U-1 örneği sınıf 1'e ait olduğu halde sınıf 2'ye atanarak yanlış sınıflandırılmıştır. Dış doğrulama (validasyon) setinde, sınıf 2'ye (tağşişli nar ekşileri) ait örneklerden 2 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması bu 2 örneği tağşişli oldukları halde sınıf 1'e yani saf örnekler atamıştır. Bu sebeple, en yakın sınıfa atama özelliği olan PLS-DA algoritması bu örnekleri saf örnekler yani Sınıf 1'e atamıştır. Bu örnekler tağşiş oranı en az örnekler arasındadır.

PLS-DA algoritması ham veriye ait bu modelde tağşiş oranı az olan örnekleri ayırt etmede iyi sonuç vermiştir. Ancak ön işlem teknikleri uygulanarak tağşiş oranı az olan örnekleri sınıflandırmada daha net ayırım gözlenebilir. Hiçbir önlem işlem teknikleri kullanılmamasına rağmen saf örnekler ile sakkaroz ile tağşişlenen örnekler oldukça iyi ayırım göstermişlerdir. Kalibrasyon setinde toplam %95,74 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %91,6 doğru sınıflandırma oranı ile başarılı bir model olduğu kanıtlanmıştır.

Tablo 4.9. Sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin ham veri setine ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri

Model	Lvs: 4 R^2_{Cal} : 0,66 R^2_{CV} : 0,56				
Ham Veri	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	23	22	1	1	95,65
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	24	1	23	1	95,83
Toplam	47	23	24		95,74
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	11	11	0	0	100
Sınıf 2 (tağşişli örnekler)	12	2	10	2	83,3
Toplam	23	13	10		91,6

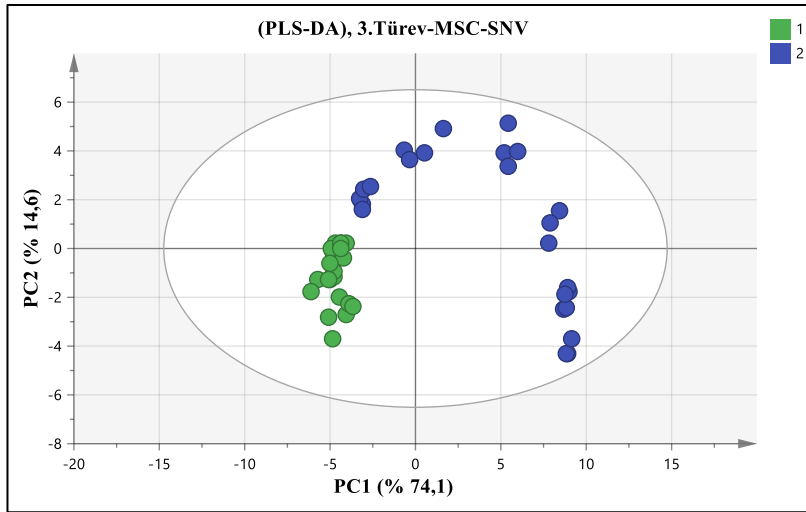
Lvs: gizli değişken sayısı, % CC: Doğru sınıflandırma oranı

Sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin FTIR spektral verilerine uygulanan ön işlemler doğrultusunda toplam varyansın ve görsel ayrımın en iyi olduğu 3.Türev-MSC-SNV ön işlemlerli model seçilmiştir. PLS-DA modeli sonuçları Şekil 4.16'de verilmiştir. Şekil 4.16'da x-ekseninin sol tarafında bulunan yeşil noktalar saf nar ekşilerini, x-ekseninin sağ tarafında bulunan mavi noktalar ise tağşişli nar ekşilerini temsil etmektedir. Görselde olduğu gibi saf ve tağşişli nar ekşisi örnekleri arasında net bir ayrım gözlenmektedir. EK Şekil D.2'de verilen dağılım grafiğinde modelin üç boyutlu olarak daha net ayrımı görülmektedir. 3.Türev-MSC-SNV ön işlem ile oluşturulan PLS-DA modelinde, sınıflandırma üzerinde en büyük etkiye sahip olan birinci temel bileşen (PC1), toplam varyansın %74,1'ini açıklamıştır. İkinci (PC2) ve üçüncü (PC3) temel bileşenler, toplam varyansın sırasıyla %14,6 ve %7,05'ini oluşturmaktadır. Üç temel bileşenin toplamı (PC1+PC2+PC3) ise toplam varyansın %95,7'ini açıklamaktadır. Modelin açıklanan toplam varyasyonunu temsil temel bileşen sayısı (PC) sayısı ise 3 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.15'de ham veriye ait PLS-DA score grafiğinde olduğunun aksine Şekil 4.16'da 3.Türev-MSC-SNV ön işlemlerli modele ait PLS-DA score grafiğinde Ay-1 ve H-3 örnekleri diğer saf örnekler ile aynı yerde konumlanmıştır. Bu doğrultuda, veri setine farklı ön işlemler uygulanarak spektrum farklılıklarını öne çıkarıp baseline ve saçılmaları düzelterek Ay-1 ve H-3 örneklerinin daha doğru sınıflandırılmasını

sağlamışlardır. Farklı tağşiş oranları kendi aralarında küçük gruplanmalar oluşturmuşlardır. Score grafiği incelediğinde, %5 ile %50 arasındaki tağşiş oranları farklı gruplar halinde konumlandığı görülebilmektedir.

Tablo 4.10 3.Türev-MSC-SNV ön işlemleri veriyi ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve R^2 belirleme katsayılarının istatistiksel parametrelerini sunmaktadır. Kalibrasyon setine ait 1 örnek sınıf 2'ye ait olduğu halde sınıf 1'e atanarak yanlış sınıflandırılmıştır. Dış doğrulama (validasyon) setinde, sınıf 2'ye (tağşişli nar ekşileri) ait örneklerden 1 tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması Ay4-5 örneğini tağşişli olduğu halde sınıf 1'e yani saf örnekler atamıştır. Ay4-5 tağşiş oranı %5 olan örnekler arasındadır. Bu sebeple, en yakın sınıfa atama özelliği olan PLS-DA algoritması bu örneği saf örnekler yani Sınıf 1'e atamıştır. PLS-DA algoritması 3.Türev-MSC-SNV ön işlemleri ait bu modelde tağşiş oranı az olan örnekleri ayırt etmede çok iyi sonuç vermiştir. Kalibrasyon seti %100 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %95,8 doğru sınıflandırma oranı ile oldukça başarılı bir model olduğu kanıtlanmıştır.



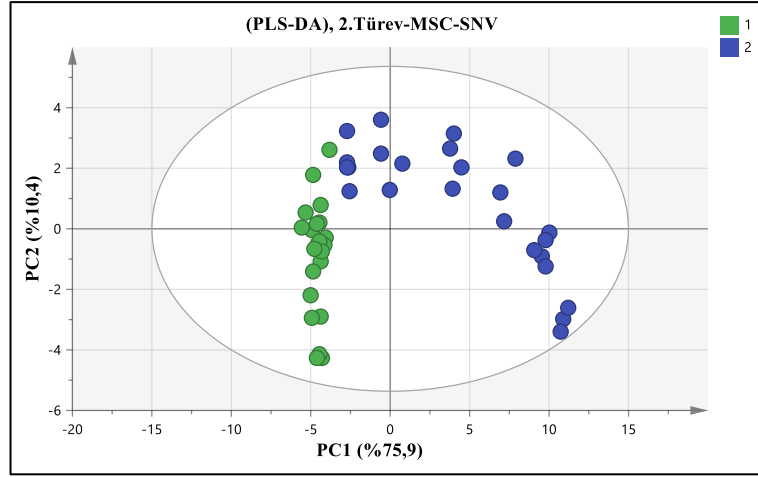
Şekil 4.16 Saf ve sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş nar ekşisi örneklerinin 3.Türev-MSC-SNV ön işlemleri veriyi ait score grafiği (1) saf nar ekşileri, (2) tağşişli nar ekşileri

Tablo 4.10. 3.Türev+MSC+SNV ön işlemlili veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri

Model	Lvs: 3 R^2_{Cal} : 0,814 R^2_{CV} : 0,79				
3.Türev+MSC+SNV	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	23	23	0	0	100
Sınıf 2 (tağışlı örnekler)	24	0	24	0	100
Toplam	47	23	24		100
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	11	11	0	0	100
Sınıf 2 (tağışlı örnekler)	12	1	11	1	91,6
Toplam	23	12	11		95,83

Lvs: gizli değişken sayısı, % CC: Doğru sınıflandırma oranı

PLS-DA ile farklı ön işlemler ile kurulan diğer modellerin sonuçları aşağı verilmiştir. 3.Türev-MSC-SNV ön işlemlili modelden sonra seçilen en iyi model; 2.Türev+MSC-SNV ön işlemlili bu model belirlenmiştir (Şekil 4.17). Tablo 4.11 2.Türev+MSC-SNV ön işlemlili veriye ait PLS-DA sınıflandırma modeli için, doğru sınıflandırma oranları (% CC), gizli değişken sayısı (Lvs) sayısı ve R^2 belirleme katsayılarının istatistiksel parametrelerini sunmaktadır. EK Şekil D.3'de 2.Türev-MSC-SNV ön işlemlili modelin üç boyutlu dağılım grafiği verilmiştir. Kalibrasyon setine ait **Ay4-10** örneği sınıf 2'ye ait olduğu halde sınıf 1'e atanarak yanlış sınıflandırılmıştır. Dış doğrulama (validasyon) setinde, sınıf 2'ye (tağışlı nar ekşileri) ait örneklerden bir tanesi yanlış sınıflandırılmıştır. PLS-DA algoritması bu örneği tağışlı olduğu halde sınıf 1'e yani saf örnekler atamıştır. **Ay4-5** örneğinin tağış oranı %5'dir, yani tağış oranı düşük örnekler arasındadır. Bu sebeple, en yakın sınıfa atama özelliği olan PLS-DA algoritması bu örnekleri saf örnekler yani Sınıf 1'e atamıştır. PLS-DA algoritması 2.Türev-MSC-SNV ön işlemlili ait bu modelde tağış oranı az olan örnekleri ayırt etmede çok iyi sonuç vermiştir. Kalibrasyon setinde toplam %100 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %95,8 doğru sınıflandırma oranı ile başarılı bir model olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.17. Saf ve sakkaroz şurubu ile tağışışlenmiş nar ekşisi örneklerinin 2.Türev-MSC-SNV ön işlemlili ön işlemlili veriye ait score grafiğı (1) saf nar ekşileri, (2) tağışışli nar ekşileri

Tablo 4.11. 2.Türev-MSC-SNV ön işlemlili veriye ait PLS-DA'nın kalibrasyon ve validasyon modellerinin istatistiksel parametreleri

Model	Lvs: 3 R^2_{Cal} : 0,81 R^2_{CV} : 0,77				
2.Türev+MSC-SNV	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	23	23	0	0	100
Sınıf 2 (tağışışli örnekler)	24	0	24	0	100
Toplam	47	23	24		100
Validasyon					
Sınıf 1 (saf örnekler)	11	11	0	0	100
Sınıf 2 (tağışışli örnekler)	12	1	11	1	91,6
Toplam	23	12	11		95,83

Lvs: gizli değışken sayısı, % CC: Doğru sınıflandırma oranı

4.4.6. PLS-R (Kısmı En Küçük Kareler Yöntemi) ile Nar Ekşilerine İlave Edilen Farklı Şurupların Tahmini

Kısmi En Küçük Kareler (PLS), gizli değışkenler aracılığıyla gözlenen değışken kümeleri arasındaki ilişkileri modellemek için bir yöntemdir [137]. PLS-R analizi, bir dizi tahmin değışkeni ile bir veya birkaç yanıt değışkeni arasında ilişki kurmayı sağılayan doğrusal bir regresyon tekniğıdir. PLS yöntemlerinin temelinde yatan mantık, gözlemlenen verilerin az sayıda gizli değışkenler tarafından yönlendirilen bir sistem veya süreç tarafından oluşturulmasıdır. Genel anlamda PLS,

farklı değişken kümeleri arasındaki kovaryansı maksimize ederek ortogonal puan vektörleri (gizli vektörler veya gizli bileşenler) oluşturur [138].

Daha önce belirtildiği gibi tağşişli nar ekşisi örnekleri hazırlamak için seçilen saf nar ekşisi örneklerinden ve şuruplardan toplamda 20 g olacak şekilde tartılıp hazırlanarak şurup tağşiş oranları %5-10-20-30-40-50 (a/a) olan örnekler hazırlanmıştır. Veri setleri tek matriste birleştirilirken satırlar ve kolonlar sırasıyla örneklere ve dalga sayılarının absorbans değerlerine karşılık gelmektedir. Her satırda örneklerin kodları ve şurup yüzdeleri bulunmaktadır. Modeller kurulmadan önce, 3 tekrar olarak alınan spektroskopik verilerin ortalaması alınmış, baseline ve saçılmaları düzeltmek için uygun ön işleme teknikleri kullanılmıştır.

FTIR-ATR spektral verileri, nar ekşisi örneklerine %5, 10, 20, 30, 40 ve 50 (a/a) oranlarında ilave edilen 3 farklı şurubun (glukoz-fruktoz şurubu, yüksek fruktozlu şurup ve sakkaroz şurubu) kantitatif olarak miktarının tespit edilebilmesi için kullanılmıştır. PLS-R yönteminin tahminini ve güvenilirliğini hesaplamak için Çapraz Doğrulama yöntemi kullanılmıştır. Optimum bileşen sayısı genellikle standart çapraz doğrulama hatasının artmaya başladığı noktadır ve SIMCA 14.1 programı kendi algoritmasına bağlı olarak otomatik bir şekilde hesaplamaktadır. PLS-R modelleri, FTIR-ATR spektral verileri ile şurup oranları arasında oluşturulmuştur. PLS-R analizinde 3 farklı veri seti kurulmuştur:

- 1) saf örnekler ve yüksek fruktozlu şurup ile tağşişlenmiş örnekler (34 + 36),
- 2) saf örnekler ve glukoz-fruktoz şurubu ile tağşişlenmiş örnekler (34 + 36),
- 3) saf örnekler ve sakkaroz şurubu ile tağşişlenmiş örnekler (34 + 36)

Veri setleri, kalibrasyon ve validasyon seti olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Kalibrasyon seti 2/3 oranında validasyon seti ise 1/3 oranında ayrılmıştır. Her bir şurup için ayrı ayrı modeller kurulmuştur. Her şurup için kurulan modelde toplam 70 örnekten (34 saf, 36 tağşişli) 47 tanesi (12 saf, 35 tağşişli nar ekşisi) kalibrasyon setinde, 23 tanesi (11 saf, 12 tağşişli nar ekşisi) validasyon setinde bulunmaktadır. PLS-R algoritması, parmak izi bölgesi ve nar ekşisinde bulunan ana şekerlerin (glukoz ve fruktoz) bölgesi olan 1200-900 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında yer alan

spektral bölgede daha fazla etkisi olmuştur. Bu spektral aralıktaki verilere farklı ön işlem uygulanarak en iyi sonucu veren modeller seçilmiştir.

Kurulan modellerin performansı aşağıdaki belirtilen istatistiksel parametreler kullanılarak değerlendirilmiştir (Tablo 4.12). Korelasyon katsayısı (R^2), bağımsız değişkenler (gerçek ve tahmin edilen değerler) arasındaki ilişkinin büyüklüğünü gösteren bir katsayıdır. R^2 'nin 1'e yakın olması modelin başarı performansını gösterir. Her şurubun spektral verilerine farklı ön işlemler uygulanarak oluşturulan modeller kıyaslandığında, Kalibrasyonun Kök Ortalama Kare Hatası (RMSEC), Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası (RMSECV) ve Tahminin Kök Ortalama Kare Hatası (RMSEP) değerlerinin düşük, Korelasyon Katsayısının (R^2 / R^2_{cv}) yüksek (1'e yakın olması) olduğu modeller tercih edilmiştir.

4.4.6.1. PLS-R ile nar ekşilerine ilave edilen yüksek fruktozlu şurup oranının tahmini

Saf ve yüksek fruktozlu şurup ile tağış yapılan örneklerle ait en iyi sonucu veren 3.Türev-SNV ön işlemlili PLS-R modeli seçilmiştir. Kurulan modeller içinden Tablo 4.12'de görüldüğü gibi kalibrasyon modelinde yüksek R^2 değeri 0,986, düşük RMSEC (%2,06); validasyon modeli için ise yüksek R^2 (0,98), düşük RMSECV (%2,46) ve yine düşük RMSEP (%1,88) bulunmuştur. 3.Türev-SNV ön işlemlili PLS-R modelinin RMSECV değerinin alınması %2,46 yüksek fruktozlu şurup içeriğini tahmin etme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle PLS-R, nar ekşisi örneklerine farklı oranlarda ilave edilen yüksek fruktozlu şurubun miktarını hesaplamak için modelin kesinliği ve doğruluğu açısından verimli bir yöntem olduğu söylenebilmektedir. Tüm parametreler değerlendirildiğinde, geliştirilen 3.Türev-SNV modelin oldukça başarılı olduğu ve modelin doğruluğunu göstermiştir.

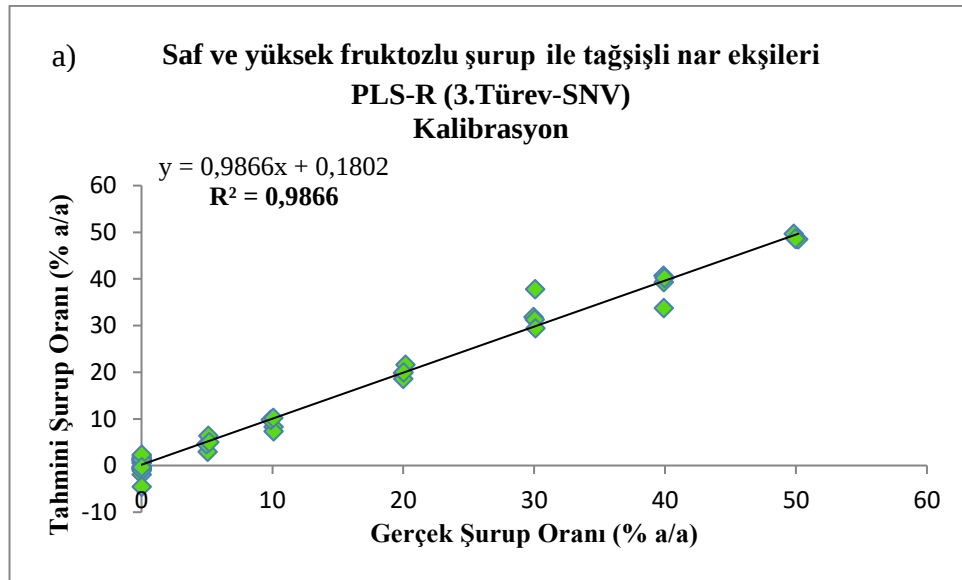
Tablo 4.12. Nar ekşisi örneklerine ilave edilen yüksek fruktozlu şurubun PLS-R analizlerine ait sonuçları

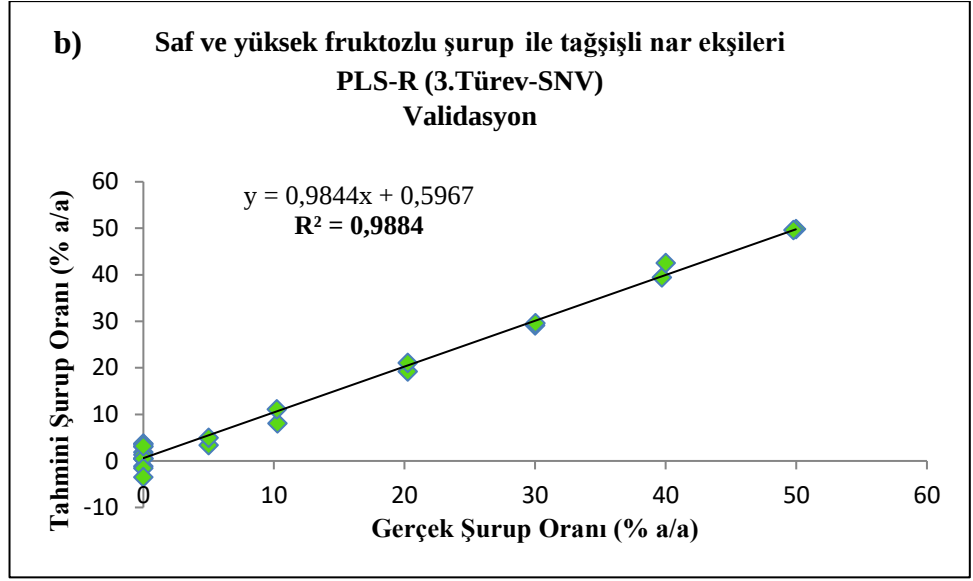
Ön İşlem	PC	Kalibrasyon				Validasyon	
		R ²	RMSEC (%)	R ² _{cv}	RMSECV (%)	R ²	RMSEP (%)
Ham veri	3	0,97	3,03	0,94	5,52	0,95	3,66
2.Türev-RC	3	0,98	2,41	0,97	2,59	0,98	2,36
2.Türev	3	0,98	2,41	0,97	2,61	0,98	2,63
*3.Türev+SNV	2	0,98	2,06	0,98	2,46	0,98	1,88
1.Türev+RC	3	0,98	2,52	0,97	2,35	0,98	2,42
3.Türev	2	0,98	2,52	0,97	2,70	0,96	3,32
2.Türev+RC+SG	2	0,98	2,34	0,97	2,47	0,97	2,75

*En iyi modeli temsil etmektedir.

PC; temel bileşen sayısı, R²; belirleme katsayısı, RMSEC; Kalibrasyonun Kök Ortalama Kare Hatası, RMSECV; Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası ve RMSEP; Tahminin Kök Ortalama Kare Hatası

Şekil 4.18’de PLS-R modeli için optimize edilmiş bölgenin (1200-900 cm⁻¹) 3.Türev-SNV ön işlemlili spektrumunu kullanılarak nar ekşilerine ilave edilen yüksek fruktozlu şurubun gerçek değeri (x eksen) ve tahmin edilen değeri (y eksen) arasındaki ilişkiyi göstermektedir.





Şekil 4.18. Yüksek fruktozlu şurup ile tağışışlenen nar ekşilerinde gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri (a: kalibrasyon modeli, b: validasyon modeli)

4.4.6.2. PLS-R ile nar ekşilerine ilave edilen glukoz-fruktoz şurubu oranının tahmini

Glukoz-Fruktoz şurubu ile tağışış yapılan örneklere ait en iyi sonucu veren 1.Türev-RC ön işlemlili PLS-R modeli seçilmiştir. Kurulan modeller içinden Tablo 4.13'te görüldüğü gibi kalibrasyon modelinde yüksek R^2 (0,995), düşük RMSEC (%1,26); validasyon modeli için ise yüksek R^2 (0,996), düşük RMSECV (%1,54) ve yine düşük RMSEP (%1,04) bulunmuştur. 1.Türev-RC ön işlemlili PLS-R modelinde %1,54 RMSECV değeri alınması %1,5 glukoz-fruktoz şurubu içeriğini tahmin etme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle PLS-R, nar ekşisi örneklerine farklı oranlarda ilave edilen glukoz-fruktoz şuruplarının miktarını hesaplamak için modelin kesinliği ve doğruluğu açısından verimli bir yöntem olduğu söylenebilmektedir. Tüm parametreler değerlendirildiğinde, geliştirilen **1.Türev-RC** modelin oldukça başarılı olduğu ve modelin doğruluğunu görülmektedir.

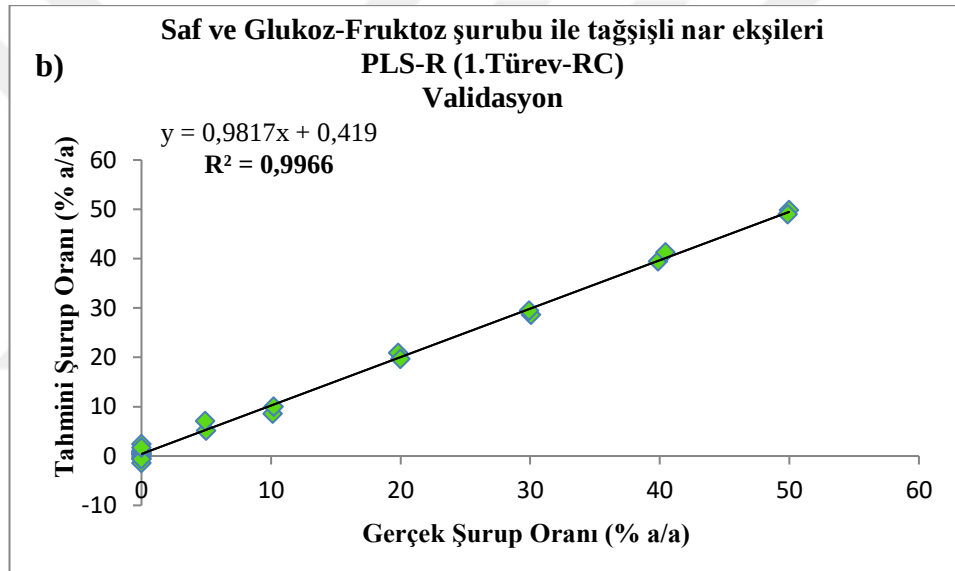
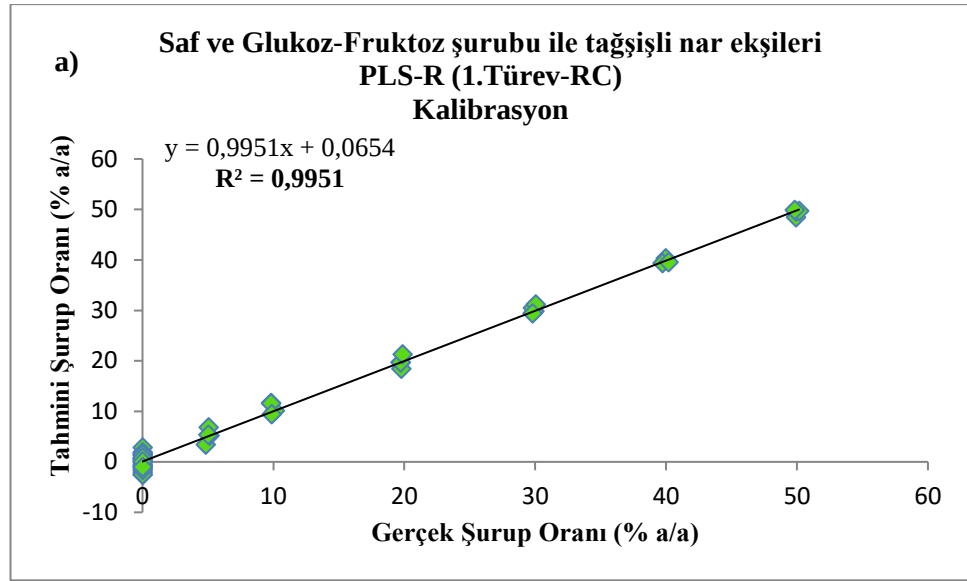
Tablo 4.13. Nar ekşisi örneklerine ilave edilen glukoz-fruktoz şurubunun PLS-R analizlerine ait sonuçları

Ön İşlem	PC	Kalibrasyon				Validasyon	
		R ²	RMSEC (%)	R ² _{cv}	RMSECV (%)	R ²	RMSEP (%)
Ham veri	4	0,99	0,94	0,99	2,23	0,99	0,98
1.Türev	3	0,99	1,75	0,98	2,18	0,98	1,89
2.Türev	3	0,99	1,76	0,98	1,86	0,98	2,6
3.Türev	2	0,99	1,73	0,98	1,72	0,98	2,52
*1.Türev+RC	3	0,99	1,26	0,99	1,54	0,99	2,93
3.Türev+SNV	2	0,98	2,1	0,98	2,14	0,98	2,66
3.Türev-RC	2	0,99	1,73	0,98	1,73	0,98	2,53

*En iyi modeli temsil etmektedir.

PC; temel bileşen sayısı, R²; belirleme katsayısı, RMSEC; Kalibrasyonun Kök Ortalama Kare Hatası, RMSECV; Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası ve RMSEP; Tahminin Kök Ortalama Kare Hatası

PLS-R analizlerinde kalibrasyon ve validasyon grafikleri kullanılarak tağşiş yüzdesine göre hesaplanmaktadır Grafiklerde x-ekseni uyguladığımız gerçek tağşiş yüzdesini (%5-50 a/a), y-ekseni ise PLS-R yönteminin tahmin ettiği tağşiş yüzdesini (%) temsil etmektedir Şekil 4.19'da PLS-R modeli için optimize edilmiş bölgenin (1200-900 cm⁻¹) 1.Türev-RC ön işlemlili spektrumunu kullanılarak nar ekşilerine ilave edilen glukoz-fruktoz şurubunun gerçek değeri (x eksen) ve tahmin edilen değeri (y eksen) arasındaki ilişkiyi göstermektedir. (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Glukoz-Fruktoz şurubu ile tağışışlenen nar ekşilerinde gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri (a: kalibrasyon modeli, b: validasyon modeli)

4.4.6.3. PLS-R ile nar ekşilerine ilave edilen sakkaroz şurubu oranının tahmini

Saf ve sakkaroz şurubu ile tağışış yapılan örneklere ait en iyi sonucu veren 3.Türev ön işlemlili PLS-R modeli seçilmiştir. Kurulan modeller içinden Tablo 4.14'te görüldüğü gibi kalibrasyon modelinde yüksek R^2 değeri 0,98, düşük RMSEC değeri %2,84; validasyon modeli için ise yüksek R^2 değeri 0,97, düşük RMSECV değeri

%2,05 ve yine düşük RMSEP değeri %1,61 bulunmuştur. 3.Türev ön işlemlili PLS-R modelinin %2,05 sakkaroz şurubu içeriğini tahmin etme yeteneğine sahiptir. Bu nedenle, nar ekşisi örneklerine farklı oranlarda ilave edilen sakkaroz şurubunun miktarını hesaplamak için modelin kesinliği ve doğruluğu açısından verimli bir olduğu söylenebilmektedir. Tüm parametreler değerlendirildiğinde, geliştirilen 3.Türev modelin oldukça başarılı olduğu ve modelin doğruluğunu göstermiştir.

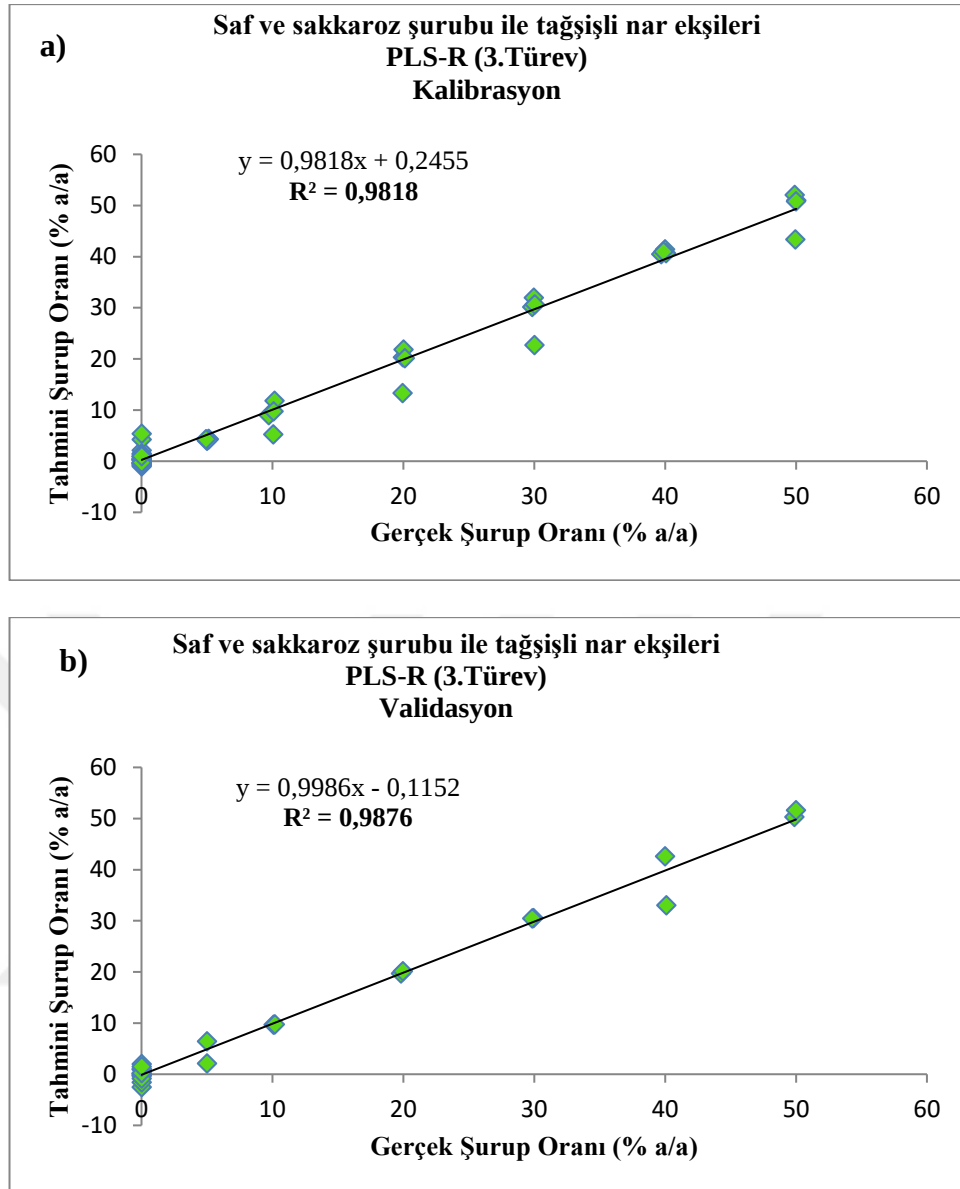
Tablo 4.14. Nar ekşisi örneklerine ilave edilen sakkaroz şurubunun PLS-R analizlerine ait sonuçları

Ön İşlem	PC	Kalibrasyon				Validasyon	
		R ²	RMSEC (%)	R ² _{cv}	RMSECV (%)	R ²	RMSEP (%)
Ham veri	2	0,97	2,84	0,96	2,88	0,97	2,68
1.Türev	3	0,98	2,33	0,98	2,43	0,98	2,24
2.Türev	2	0,98	2,08	0,98	2,10	0,98	1,74
3.Türev*	1	0,98	1,84	0,98	2,05	0,98	1,61
1.Türev+RC	3	0,98	2,16	0,98	2,21	0,98	1,83
1.Türev +SG	3	0,98	2,32	0,98	2,33	0,98	2,705
3.Türev+RC	1	0,98	2,36	0,98	2,40	0,98	1,85

*En iyi modeli temsil etmektedir.

PC; temel bileşen sayısı, R²; belirleme katsayısı, RMSEC; Kalibrasyonun Kök Ortalama Kare Hatası, RMSECV; Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası ve RMSEP; Tahminin Kök Ortalama Kare Hatası

Şekil 4.20’de PLS-R modeli için optimize edilmiş bölgenin (1200-900 cm⁻¹) 3.Türev ön işlemlili spektrumunu kullanılarak nar ekşilerine ilave edilen sakkaroz şurubunun gerçek değeri (x eksen) ve tahmin edilen değeri (y eksen) arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Saf ve sakkaroz şurubu ile tağşiş yapılan örneklere ait en iyi sonucu veren 3.Türev ön işlemlili PLS-R modeli seçilmiştir. Diğer modellerin R² değerleri daha yüksek olmasına rağmen 3.Türev ön işlemlili modelin hata yüzdeleri ve tespit limitinin daha düşük olması seçilmesindeki en önemli etkindir.



Şekil 4.20. sakkaroz şurubu ile tağışışlenen nar ekşilerinde gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri (a: kalibrasyon modeli, b: validasyon modeli)

4.5. Nar Ekşisindeki Şeker İçeriğinin PLS-R Yöntemi ile Tahminlenmesi

Ana şekerlerin (glukoz, fruktoz ve sakkaroz) konsantrasyonunu belirlemek için nar ekşilerinin FTIR spektrumlarına kısmi en küçük kareler regresyon (PLS-R) analizi uygulanmıştır. Nar ekşisi örneklerinin şeker konsantrasyonunu FTIR spektroskopisinde tahminlemek için referans teknik olarak yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılmıştır.

Her şeker için bir kalibrasyon modeli oluşturulmuştur. Daha önce belirtildiği gibi, nar ekşisindeki ana şekerlerin absorpsiyonuna karşılık gelen kalibrasyon modellerini geliştirmek için seçilen spektral bölge 1200-900 cm^{-1} arasındaki bölgedir.

Kalibrasyon modelleri oluşturulmadan önce gürültü ve arka plan bilgilerini ortadan kaldırmak için spektral veriler bir ön işleme tabi tutulmuştur. Geliştirilen yöntem çapraz doğrulama teknikleri ile doğrulanmıştır. PLS regresyon analizi, her örneğin (X bloğu) FTIR absorbans verileri ve her örneğe ait (Y bloğu) şeker konsantrisi yüzdeleriyle ilişkilendirir.

Farklı bölgelerden toplanan 58 nar ekşisi örneği ile PLS-R analizi yapılmıştır. PLS-R veri setinde bulunan 58 nar ekşisi örneğinden 38 nar ekşisi örneği kalibrasyon, kalan 20 nar ekşisi örneği ise validasyon seti olarak tanımlanmıştır.

Kurulan modellerin kalibrasyon ve validasyona ait R^2 değeri, FTIR-HPLC kullanılarak ölçülen gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki korelasyon seviyesini göstermektedir. Yüksek R^2 değeri, kalibrasyon ve validasyon setleri için saf nar ekşisi örneklerindeki şeker içeriğinin gerçek ve tahmini değerler arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermektedir. RMSEC, kalibrasyonun hata değerini, RMSEP ise tahminin hata değerini temsil etmektedir. Modellerde hata değerlerinin düşük olması istenmektedir.

FTIR-HPLC sonuçları ilişkilendirilerek kurulan PLS-R analizine ait sonuçlar Tablo 4.15'te verilmiştir. Spektral veriye uygulanan ön işlemlerden en iyi korelasyona ve en az hata değerlerine sahip olan modeller tercih edilmiştir. Bu sonuçlar, FTIR spektroskopisine bağlı çok değişkenli analizlerin şeker içeriğini tahmin etmek için pratik bir biçimde kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.15. FTIR ve HPLC veri korelasyonu kullanılarak nar ekşisi örneklerinde tespit edilen şeker içeriklerinin PLS analizlerine ait regresyon sonuçları

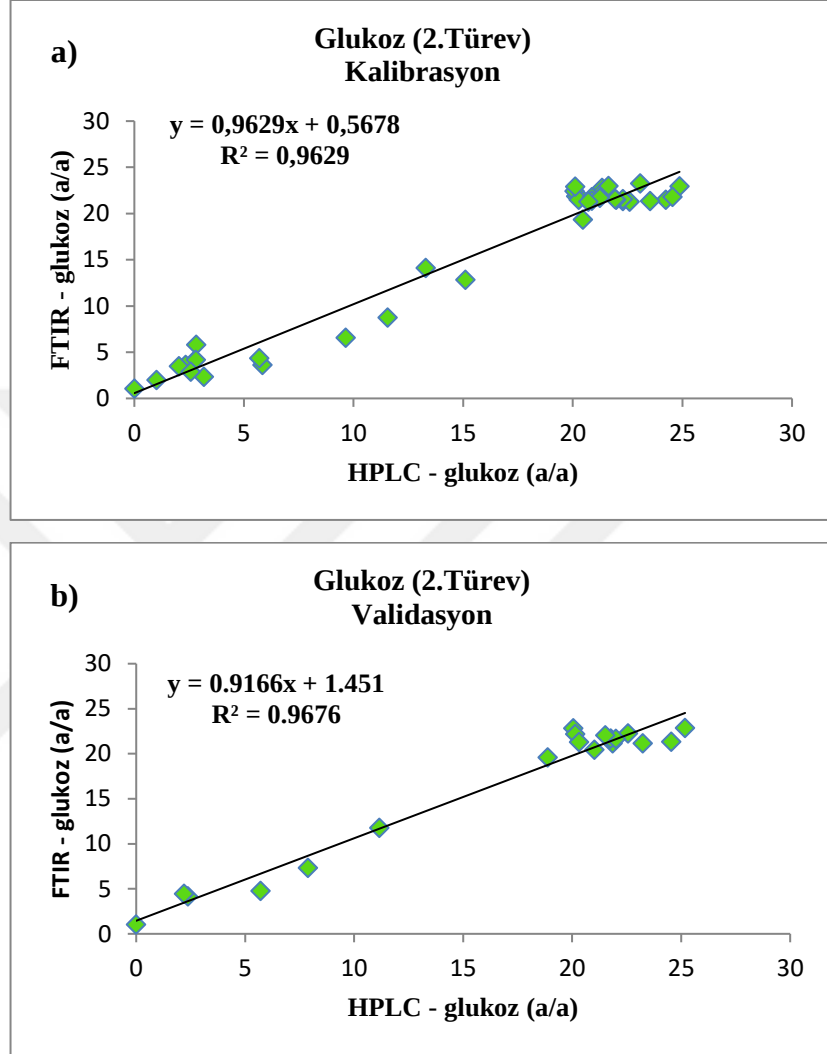
	Ön İşlem	PC	Kalibrasyon				Validasyon	
			R ²	RMSEC (%)	R ² _{cv}	RMSECV (%)	R ²	RMSEP (%)
Glukoz	Ham veri	3	0,96	1,74	0,95	1,77	0,97	1,50
	1.Türev	3	0,96	1,57	0,95	2,22	0,92	2,26
	*2.Türev	1	0,96	1,69	0,96	1,72	0,97	1,51
	3.Türev	1	0,96	1,71	0,95	1,73	0,96	1,53
	1.Türev-RC	1	0,96	1,72	0,95	1,75	0,97	1,47
	1.Türev-SNV	1	0,94	2,09	0,93	2,19	0,94	2,05
	1.Türev-SG	1	0,95	1,98	0,94	2,045	0,95	1,84
Fruktoz	Ham veri	3	0,97	1,45	0,95	1,95	0,92	2,48
	1.Türev	1	0,96	1,65	0,96	1,67	0,93	2,26
	2.Türev	1	0,96	1,62	0,96	1,64	0,94	2,16
	3.Türev	1	0,96	1,68	0,96	1,69	0,93	2,31
	*2.Türev-SG	2	0,96	1,59	0,96	1,61	0,93	2,27
	2.Türev-MSC	2	0,96	1,70	0,95	1,75	0,94	2,22
	3.Türev-RC	1	0,96	1,70	0,96	1,71	0,93	2,30
Sakkaroz	Ham veri	2	0,97	4,63	0,97	5,66	0,96	5,06
	1.Türev	1	0,98	3,86	0,98	4,03	0,96	4,98
	2.Türev	1	0,98	6,52	0,98	6,66	0,96	5,13
	*3.Türev	1	0,98	3,78	0,98	3,88	0,96	5,21
	1.Türev-RC	1	0,98	3,81	0,98	3,98	0,96	4,92
	1.Türev-SG	1	0,97	4,42	0,97	4,60	0,94	6,41
	1.Türev-SNV	1	0,96	5,17	0,96	5,32	0,93	7,38

* En iyi modeli temsil etmektedir.

** PC; temel bileşen sayısı, R²; Korelasyon Katsayısı, RMSEC; Kalibrasyonun Kök Ortalama Kare Hatası, RMSECV; Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası ve RMSEP; Tahminin Kök Ortalama Kare Hatası, FD; birinci türev, SD; ikinci türev, TD; üçüncü türev, MSC; çarpımsal sinyal düzeltilmesi, SNV; standart normal değişken, RC; satır merkezi, SG; Savitzky-Golay türevi, SNV; standart normal değişken

Nar ekşisinde bulunan gluktoz miktarını tahmin etmek için HPLC analizi sonucunda elde edilen veriler ile FTIR spektrumlarına PLS-R analizi yapılmıştır. 6 ön işlemlili model seçilip sonuçları Tablo 4.15’de verilmiştir. FTIR spektrumlarına uygulanan ön işlemler doğrultusunda korelasyon katsayısı ve hata yüzdelerini düşük olan en iyi 2.Türev ön işlemlili model seçilmiştir. Glukoz için kurulan kalibrasyon modelinde R² değeri 0,96, RMSEC değeri %1,69; validasyon modeli için ise R²

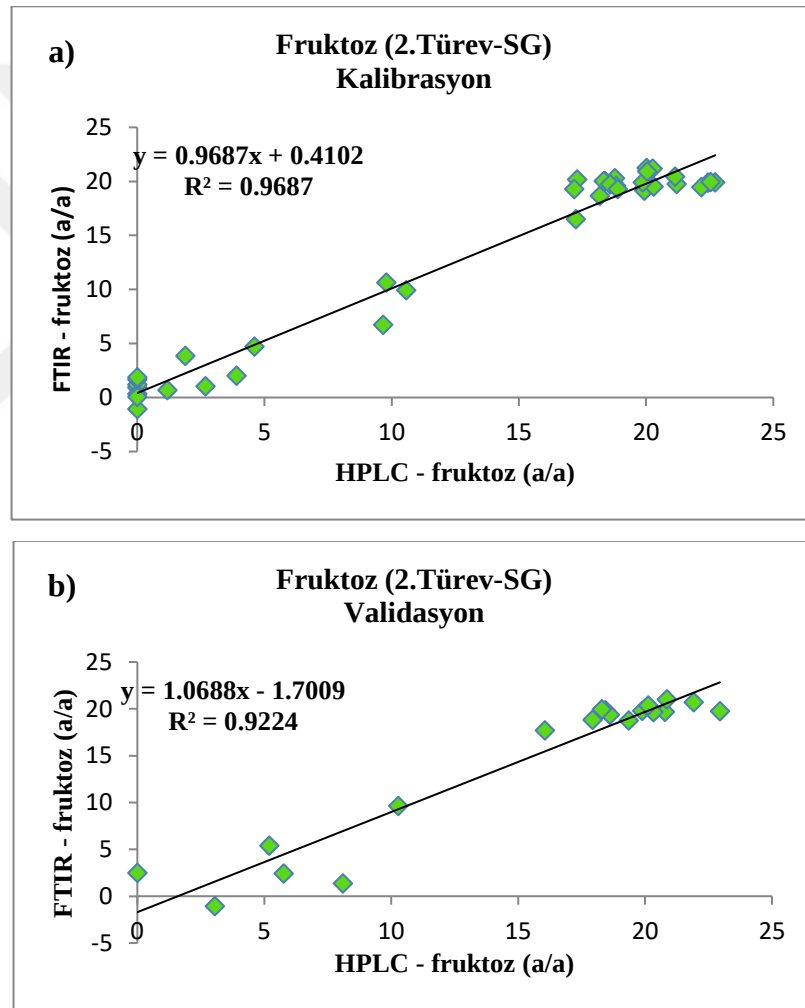
değeri 0,96, RMSEP değeri %1,51 bulunmuştur. Diğer modellere kıyasla korelasyon katsayısı yüksek olmakla birlikte hata yüzdesi daha düşük olan değerler görülmektedir. Bu nedenle 2.Türev ön işlemlili model daha başarılı bulunmuştur.



Şekil 4.21. Nar ekşisi örneklerinde bulunan glukozun gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri (a: kalibrasyon modeli, b: validasyon modeli)

Şekil 4.21.a’da nar ekşisi örneklerinin glukoz içeriği için kurulan kalibrasyon modelinde görüldüğü gibi sakkaroz içeriği yüksek nar ekşilerinin glukoz miktarı saf nar ekşilerine göre çok düşüktür (ortalama %6,9). Şekil 4.12.b’de gösterilen validasyon modelinde de aynı durum geçerlidir. Sakkaroz içeriği yüksek olan örneklerin isimlendirilmesi ve yüzde konsantrasyonları detaylı bir şekilde 4.3’te açıklanmıştır.

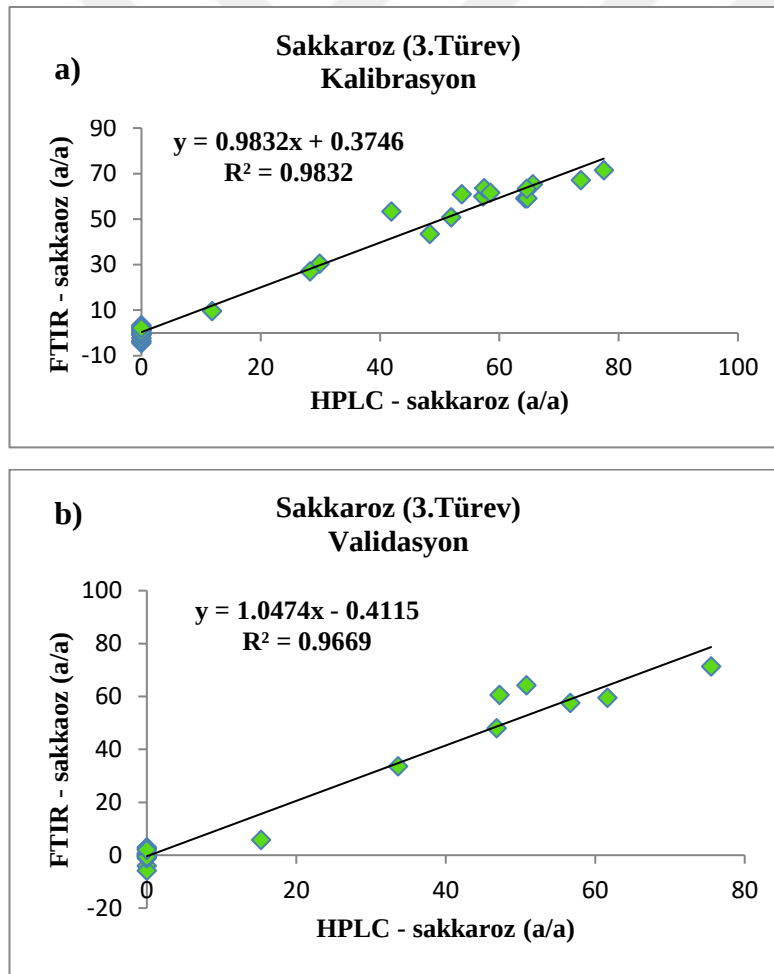
Nar ekşisinde bulunan fruktoz miktarını tahmin etmek için HPLC analizi sonucunda elde edilen veriler ile FTIR spektrumlarına PLS-R analizi yapılmıştır. 6 ön işlemler model seçilip sonuçları Tablo 4.15’de verilmiştir. FTIR spektrumlarına uygulanan ön işlemler doğrultusunda korelasyon katsayısı ve hata yüzdeleri düşük olan en iyi 2.Türev-SG ön işlemler model seçilmiştir. Fruktoz için kurulan kalibrasyon modelinde R^2 değeri 0,96, RMSEC değeri %1,59; validasyon modeli için ise R^2 değeri 0,92, RMSEP değeri %2,27 bulunmuştur. Diğer modellere kıyasla korelasyon katsayısı yüksek olmakla birlikte hata yüzdesi daha düşük olan değerler görülmektedir. Bu nedenle 2.Türev-SG ön işlemler model daha başarılı bulunmuştur.



Şekil 4.22. Nar ekşisi örneklerinde bulunan fruktozun gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri (a: kalibrasyon modeli, b: validasyon modeli)

Şekil 4.22.a’da nar ekşisi örneklerinin glukoz içeriği için kurulan kalibrasyon modelinde görüldüğü gibi sakkaroz içeriği yüksek nar ekşilerinin glukoz miktarı saf

nar ekşilerine göre çok düşüktür (ortalama %6,9). Şekil 4.22.b'de gösterilen validasyon modelinde de aynı durum geçerlidir. Sakkaroz içeriği yüksek olan örneklerin isimlendirilmesi ve yüzde konsantrasyonları detaylı bir şekilde 4.3'te açıklanmıştır. Nar ekşisinde bulunan sakkaroz miktarını tahmin etmek için HPLC analizi sonucunda elde edilen veriler ile FTIR spektrumlarına PLS-R analizi yapılmıştır. 6 ön işlemli model seçilip sonuçları Tablo 4.15'de verilmiştir. FTIR spektrumlarına uygulanan ön işlemler doğrultusunda korelasyon katsayısı ve hata yüzdelerini düşük olan en iyi 3.Türev ön işlemli model seçilmiştir. Sakkaroz için kurulan kalibrasyon modelinde R^2 (0,98), RMSEC (%3,78); validasyon modeli için ise R^2 (0,96), RMSEP (%5,21) bulunmuştur. Diğer modellere kıyasla korelasyon katsayısı yüksek olmakla birlikte hata yüzdesi daha düşük olan değerler görülmektedir. Bu nedenle 3.Türev ön işlemli model daha başarılı bulunmuştur.



Şekil 4.23 Nar ekşisi örneklerinde bulunan sakkarozun gerçek ve tahmin edilen derişimlerin regresyon grafikleri (a: kalibrasyon modeli, b: validasyon modeli)

Şekil 4.23.a'da nar ekşisi örneklerinin sakkaroz içeriği için kurulan kalibrasyon modelinde görülen örneklerin tağşişli olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.23.b'de gösterilen validasyon modelinde de aynı durum geçerlidir. Sakkaroz içeren örneklerin isimlendirilmesi ve yüzde konsantrasyonları detaylı bir şekilde Şekil 4.3'de açıklanmıştır. Bu sonuçlar, FTIR spektroskopisine bağlı çok değişkenli analizlerin nar ekşisinde şeker içeriğini tahmin etmek için pratik bir biçimde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.6. Nar Ekşilerinin Safiyet Oranının PLS-R Yöntemi ile Tahminlenmesi

Saf ve tağşiş yapılmış tüm nar ekşisi örnekleri tek bir veri seti olarak alınmış ve tüm örneklerdeki gerçek nar ekşisi oranı tahminlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen FTIR spektral veriler ile örneklerinin safiyet oranları arasındaki korelasyonu belirlemek için Tablo 3.6'da verilen farklı veri ön işleme teknikleri kullanılmıştır. FTIR spektroskopisi ile $1200-900\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığı baz alınarak PLS-R kalibrasyon modelleri kurulmuştur.

Saf ve tağşişli nar ekşisi örnekleri için kurulan model setlerinde 142 nar ekşisi örneğinden 95 tanesi (23 saf nar ekşisi, 72 tağşişli nar ekşisi) kalibrasyon setinde, 47 tanesi (6 saf nar ekşisi, 36 tağşişli nar ekşisi) validasyon setinde bulunmaktadır. Oluşturulan bu kalibrasyon ve validasyon setleri rastgele olarak ayrılmıştır. Kurulan modellerin kalibrasyon ve validasyon setlerine ait R^2 , RMSEC, RMSECV ve RMSEP değerleri Tablo 4.16'da verilmiştir.

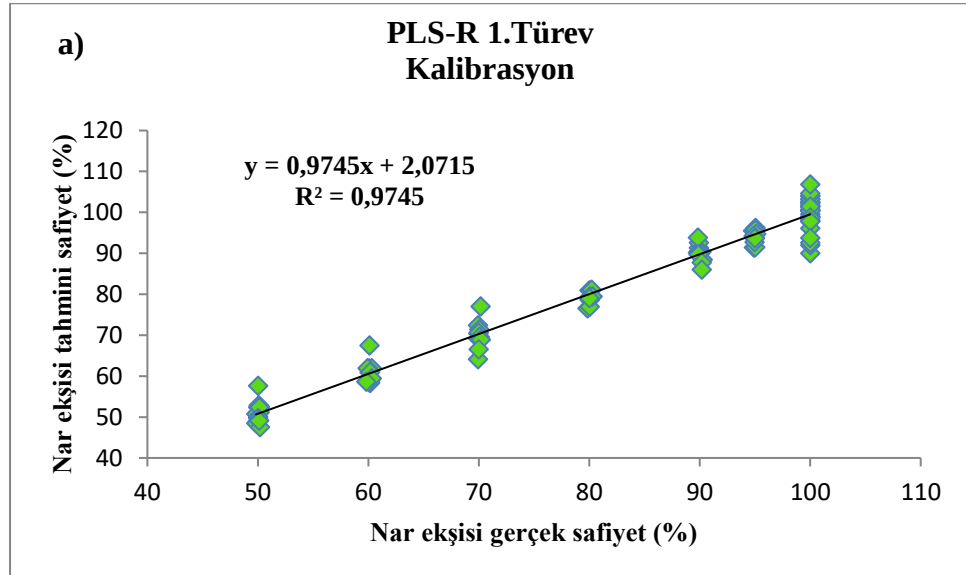
Tablo 4.16. Nar ekşilerinin safiyet oranlarının tahminlenmesinde kullanılan PLS analizlerine ait regresyon sonuçları

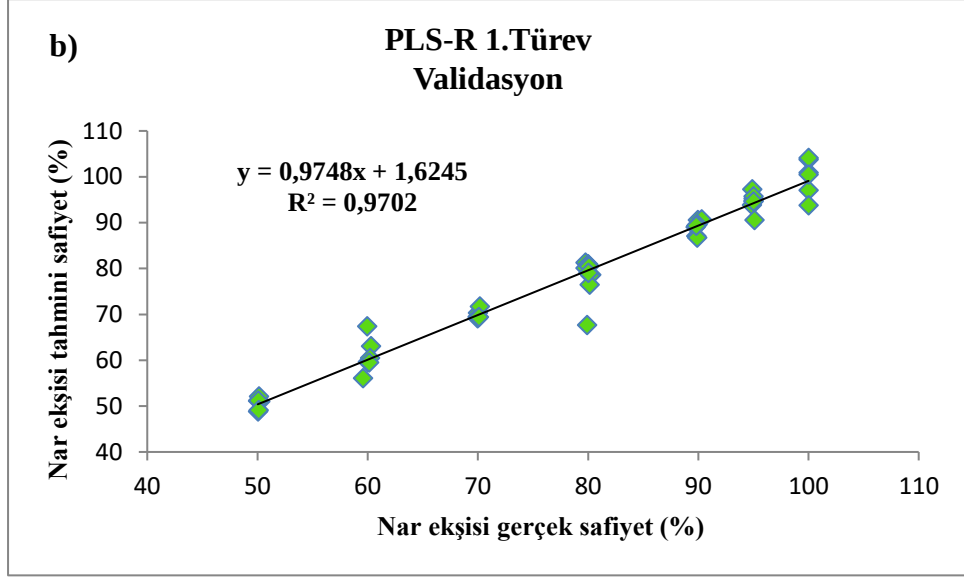
Ön İşlem	PC	Kalibrasyon				Validasyon	
		R^2	RMSEC (%)	R^2_{cv}	RMSECV (%)	R^2	RMSEP (%)
Ham veri	5	0,973	3,06	0,962	4,19	0,966	3,28
2.Türev-RC	3	0,950	4,15	0,939	4,75	0,940	4,04
1.Türev-SNV	4	0,967	3,40	0,947	4,39	0,956	3,55
1.Türev*	3	0,980	3,01	0,986	3,70	0,970	2,91
SNV	4	0,973	3,03	0,934	5,04	0,964	3,36
RC-SG	5	0,972	3,10	0,968	3,16	0,955	3,71
MSC-SNV	4	0,972	3,13	0,925	4,40	0,964	3,16

* En iyi modeli temsil etmektedir.

Kurulan modellerin performansı aşağıdaki belirtilen istatistiksel parametreler kullanılarak değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayısı (R^2), bağımsız değişkenler (gerçek ve tahmin edilen değerler) arasındaki ilişkinin büyüklüğünü gösteren bir katsayıdır. R^2 'nin 1'e yakın olması modelin başarı performansını gösterir. Farklı ön işlemler uygulanarak oluşturulan modeller kıyaslandığında, Kalibrasyonun Kök Ortalama Kare Hatası (RMSEC), Çapraz Doğrulama Kök Ortalama Kare Hatası (RMSECV) ve Tahminin Kök Ortalama Kare Hatası (RMSEP) değerlerinin düşük, Korelasyon Katsayısının (R^2/R^2_{CV}) yüksek (1'e yakın olması) olduğu modeller tercih edilmiştir. PLS-R analizinde, kalibrasyon ve validasyon modellerinin regresyon grafikleri kullanılarak nar ekşisinin tahmini safiyet oranları belirlenmiştir. Grafiklerde x-ekseni gerçek nar ekşisi safiyetini (%), y-ekseni ise PLS-R analizi ile tahmini nar ekşisi safiyetini (%) temsil etmektedir.

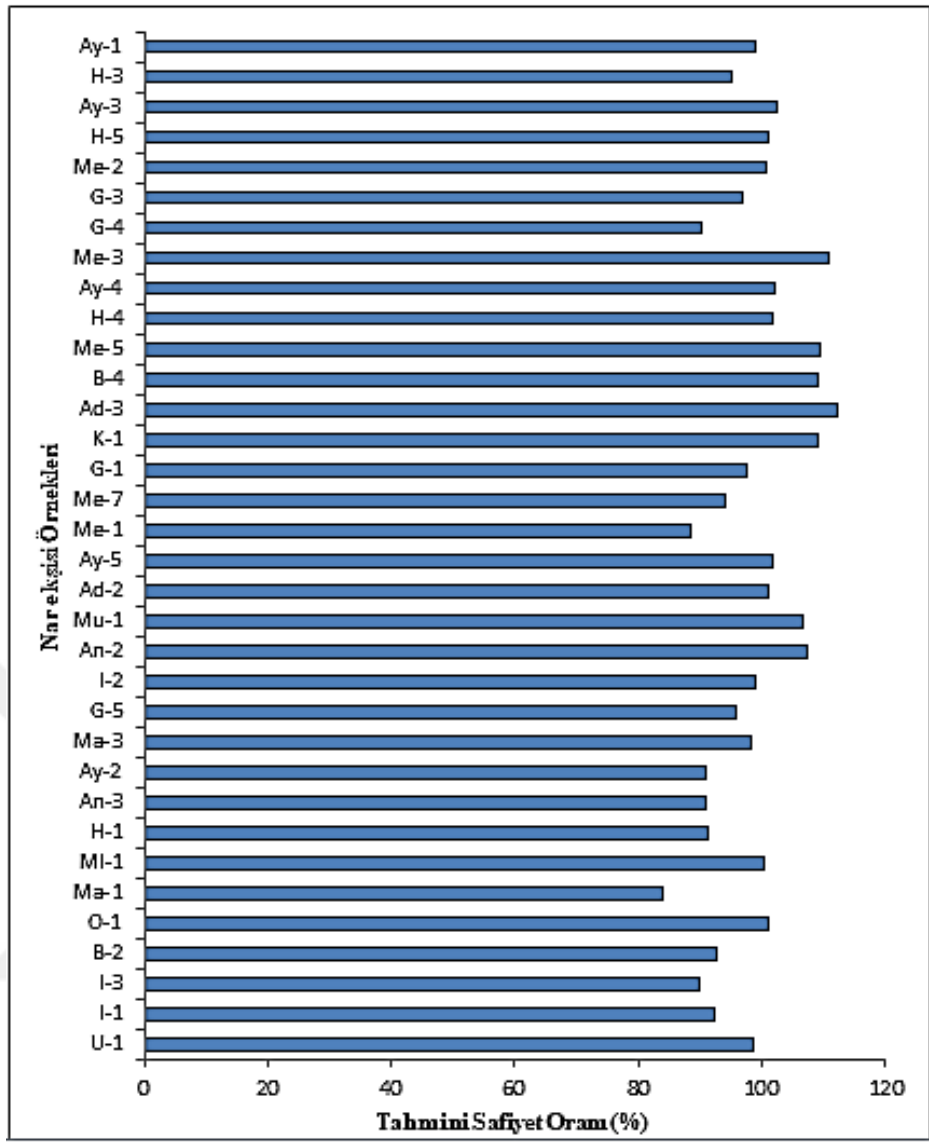
6 farklı ön işlemler (2.Türev-RC, 1.Türev-SNV, 1.Türev, SNV, RC-SG, MSC-SNV) modellere ait regresyon sonuçları Tablo 4.16'da verilmiştir. Kurulan modeller içinden en iyi sonucu veren 1. Türev ön işlemlerli modelinde R^2 değerleri 0,98, RMSEC değeri %3,01; validasyon modeli için ise R^2 değeri 0,97 ve RMSEP değeri %2,91 bulunmuştur.





Şekil 4.24. Gerçek ve tahmini nar ekşisi safiyet oranlarının regresyon grafikleri (a: kalibrasyon modeli, b: validasyon modeli)

Şekil 4.24’de model için oluşturulan regresyon grafikleri gösterilmiştir. Bu grafiklerde x-ekseni üzerinde görülen noktalar gerçek nar ekşisi safiyet oranlarını temsil etmektedir. Tahmini nar ekşisi safiyet oranları ise x ve y koordinatları arasındaki regresyon çizgisinin sağında ve solunda yer almaktadır. 34 nar ekşisi örneğinin FTIR analizi sonucunda tahmini nar ekşisi safiyet oranları (%) Şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.25. 34 saf nar ekşisi örneğine ait tahmini nar ekşisi safiyet oranları

34 saf nar ekşisi örneklerinin tahmini safiyet oranları %91-106 aralığında bulunmuştur. 1.Türev ön işlemlili modele ait hata değeri ise %3,70 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak FTIR spektroskopisi ile birlikte kullanılan çok değişkenli analiz yöntemlerinin nar ekşilerinde safiyet oranlarını oldukça başarılı bir şekilde tahminlemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanan nar ekşisi örneklerine farklı oranlarda ilave edilen mısır şuruplarının ve sakkaroz şurubunun kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi için FTIR-ATR Spektroskopisi ile birlikte çok değişkenli analiz yöntemleri kullanılmıştır. Farklı üreticilerden toplanan 58 nar ekşisi örneğinde Briks, pH, toplam asitlik ve şeker analizleri yapılmıştır.

Farklı bölgelerden toplanan 6 saf nar ekşisi örneklerine %5, 10, 20, 30, 40 ve 50 oranlarında yüksek fruktozlu şurup, glukoz-fruktoz şurubu ve sakkaroz şurupları ile tağış yapılıarak her şurup için 36 adet tağışlı nar ekşisi örneği elde edilmiştir. 34 saf ve 108 tağışlı nar ekşisi olmak üzere toplamda 142 örneğinin FTIR spektrumları alınmıştır. PCA modeli ile saf ve tağışlı nar ekşisi örneklerinin ayrımı yapılmış PC1 ve PC2'nin toplam varyansın %%83,1'ini açıkladığı gösterilmiştir.

PLS-DA sonuçlarına göre yüksek fruktozlu şurup ilave edilen nar ekşisinin sınıflandırılmasında kalibrasyon setinde toplam %93,62, validasyon setinde ise toplam %91,6 doğru sınıflandırma oranı, glukoz fruktoz şurubu ilave edilen örneklerde kalibrasyon seti %100, validasyon setinde ise toplam %91,6 doğru sınıflandırma ve sakkaroz ilave edilen örneklerde kalibrasyon seti %100 doğru sınıflandırma oranı ve validasyon setinde ise toplam %95,8 doğru sınıflandırma oranı edilmiştir. PLS-R analizinde, yüksek fruktozlu şurup, glukoz-fruktoz şurubu ve sakkaroz ilave edilen nar ekşisi örneklerinde tağış oranı belirlenmiştir. PLS-R modellerinin RMSEC ve RMSEP değerleri sırasıyla %2,06 ve 1,88; %1,26 ve 2,93; %1,84 ve 1,61 olarak hesaplanırken, korelasyon katsayısı ($R^2 > 0,9$) da oldukça yüksek elde edilmiştir. Nar ekşisi örneklerinin HPLC ile belirlenen glukoz, fruktoz ve sakkaroz içerikleri ile FTIR verilerine PLS-R analizi uygulanması sonucunda yüksek korelasyon ($R^2 > 0,9$) elde edilmiştir. Glukoz içeriğinin RMSEC ve RMSEP değerleri sırasıyla %1,81, 2,44, fruktoz içeriğinin %1,63, 0,81 ve sakkaroz içeriğinin %3,89, %3,23 olduğu tespit edilmiştir.

Saf nar ekşisi örnekleri ve farklı şuruplar ile tağış edilmiş nar ekşisi örneklerinin doğru sınıflandırılmış ve net bir ayrım gözlemlenmiştir. Aynı zamanda

nar ekşilerine ilave edilen şurupların tağşış oranları da yüksek korelason katsayısı ile tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, nar ekşisine ilave edilen farklı oranlardaki şurupların kalitatif ve kantitatif değerdendirilmesinde FTIR-ATR spektroskopisi ve çok değışkenli analiz yöntemleri başarılı olmuştur. PCA ve PLS-DA analizleri sonucunda başarılı bir ayrımı olduğu gerçekteşmiştir. Ek olarak, bu çalışma ülkemiz için oldukça değeri bir ürün nar ekşisinin doğallığını ve orjinallliğini koruması açısından da önemli bilgiler sağlamaktadır. Çalışma daha kapsalimli bir şekilde ele alınıp, nar ekşinin yetiştigi toprak türüne göre kümelenmesini sağlamak için Hiyerarşik Kümele Analizi (HCA) uygulanabilir ya da parmak izi yaklaşımıyla nar ekşinin orjinallliğini kanıtlayan bileşik/bileşikler tespit edilerek daha somut sonuçlar elde edilebilir.

KAYNAKLAR

1. Jurenka, J. Therapeutic applications of pomegranate (*Punica granatum* L.): A review. *Alternative Medicine Review*. 2008, 13(2), 128-144.
2. M. Viuda-Martos, J. Fernández-Lóaez, J. A. Pérez-álvarez. Pomegranate and its many functional components as related to human health: a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010, 9(6), 635–654.
3. Kurt, H., Şahin, G. Bir ziraat coğrafyası çalışması: Türkiye’de nar (*Punica granatum* L.) tarımı. *Marmara Coğrafya Dergisi*. 2013, 27, 551-574.
4. Dursun, E., İkinci, A. ve Bolat, İ. Türkiye ve Şanlıurfa ilinde nar yetiştiriciliğinin bugünkü durumu ve geleceği. *Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi*, 7-8 Ocak 2020, Gaziantep (İksad Yayınevi, 577 s).
5. TÜİK, Türkiye İstatistik Kurumu. Türkiye’de Nar Üretim Miktarı, 2019. <https://www.tuik.gov.tr/> Erişim Tarihi: 13.08.2021.
6. Ferrari, G., Maresca, P., Ciccarone, R. The application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: Pomegranate juice. *Journal of Food Engineering*. 2010, 100(2), 245-253.
7. Qu, W., Breksa III, A. P., Pan, Z., Ma, H. Quantitative determination of major polyphenol constituents in pomegranate products. *Food Chemistry*. 2012, 132(3), 1585-1591.
8. Boggia, R., Casolino, M. C., Hysenaj, V., Oliveri, P., Zunin, P. A screening method based on UV–Visible spectroscopy and multivariate analysis to assess addition of filler juices and water to pomegranate juices. *Food chemistry*. 2013, 140(4), 735-741.
9. Zhang, Y., Krueger, D., Durst, R., Lee, R., Wang, D., Seeram, N., Heber, D. International multidimensional authenticity specification (IMAS) algorithm for detection of commercial pomegranate juice adulteration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009, 57(6), 2550-2557.
10. Gómez-Carracedo, M. P., Andrade, J. M., Fernández, E., Prada, D., Muniategui, S. Evaluation of the pure apple juice content in commercial apple beverages using FTMIR-ATR and potential curves. *Spectroscopy Letters*. 2004, 37(2), 73-93.
11. Kamiloglu, S. Authenticity and traceability in beverages. *Food Chemistry*. 2019, 277, 12-24.
12. Silva, P. D., Cruz, R., Casal, S. Sugars and artificial sweeteners in soft drinks: A decade of evolution in Portugal. *Food Control*. 2021, 120, 107481.
13. Mellado-Mojica, E., Seeram, N. P., & López, M. G. Comparative analysis of maple syrups and natural sweeteners: Carbohydrates composition and classification (differentiation) by HPAEC-PAD and FTIR spectroscopy-chemometrics. *Journal of Food composition and Analysis*. 2016, 52, 1-8.

14. Pataca, L. C., Neto, W. B., Marcucci, M. C., Poppi, R. J. Determination of apparent reducing sugars, moisture and acidity in honey by attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectrometry. *Talanta*. 2007, 71(5), 1926-1931.
15. Leopold, L. F., Leopold, N., Diehl, H. A., Socaciu, C. Quantification of carbohydrates in fruit juices using FTIR spectroscopy and multivariate analysis. *Spectroscopy*. 2011, 26(2), 93-104.
16. Nair, R., Venkatesh, S., Athmaselvi, K. A., Thakur, S. Rapid estimation and quantification of sucrose content in fruit juices using Fourier transform infrared-attenuated total reflectance (FTIR-ATR) spectroscopy. *Journal of Food Measurement and Characterization*. 2016, 10(1), 24-31.
17. Vardin, H., Tay, A., Ozen, B., Mauer, L. Authentication of pomegranate juice concentrate using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*. 2008, 108(2), 742-748.
18. Hepsağ, F., Ferliaslan, M., Duran, O., Okur, S., Yıldız, Y. Osmaniye ilinde geleneksel ev yapımı üretilen nar ekşilerinin kalite özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*. 2019, 9(2), 95-107.
19. Stover, E. D., Mercure, E. W. The pomegranate: a new look at the fruit of paradise. *HortScience*. 2007, 42(5), 1088-1092.
20. da Silva, Jaime A. Teixeira, et al. Pomegranate biology and biotechnology: A review. *Scientia Horticulturae*, 2013, 160, 85-107.
21. Shaygannia, E., Bahmani, M., Zamanzad, B., & Rafieian-Kopaei, M. A review study on *Punica granatum* L. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*. 2016, 21(3), 221-227.
22. Holland, D., Hatib, K., Bar-Ya'akov, I. 2 Pomegranate: Botany, Horticulture, Breeding. *Horticultural Reviews*. 2009, 35(2), 127-191.
23. Glozer, K., Ferguson, L. Pomegranate production in Afghanistan. UCDAVIS College of Agricultural & Environmental Sciences. 2008, 1, 32.
24. Özgüven, A. I.; Yılmaz, C. Pomegranate growing in Turkey. *Options Mediterraneennes, Serie A: Seminaires Mediterraneennes*. 2000, 42: 41-48.
25. Kalaycıoğlu, Z., Erim, F. B. Total phenolic contents, antioxidant activities, and bioactive ingredients of juices from pomegranate cultivars worldwide. *Food Chemistry*. 2017, 221, 496-507.
26. Morton, J.F. Pomegranate In *Fruits of Warm Climates*. Pub.: JF Morton, Miami, 1987, 352-355 s.
27. Erkan, M., Dogan, A. Pomegranate/Roma—*Punica granatum*. In *Exotic Fruits*. Academic Press. 2018, 355-361 s.
28. Shahr Babaki B. Genetic Diversity of Pomegranate Genotypes in Iran. Karaj, Iran: Agriculture Education Publication. 1997, 265 s.
29. Al-Said, F.A., Opara L.U., Al-Yahyai R.A. Physical, chemical and textural quality attributes of pomegranate cultivars (*Punica granatum* L.) cultivars in Eastern Mediterranean region of Turkey. *Afr J Biotechnol*. 2009, 7, 1294-1301.

30. Sepulveda, E., Galletti, L., Sáenz, C., Tapia, M. Minimal processing of pomegranate var. Wonderful. CIHEAM-Options Mediterraneennes. 2000, 42, 237-242.
31. Karp, D. The pomegranate: For one and all. Fruit Gardener, 2006, 38(5), 8-12.
32. Costa, Y., Melgarejo, P. A study of the production costs of two pomegranate varieties grown in poor quality soils. Options Me'diterrane'ennes Ser. A. 2000, 42, 49-53.
33. Mars, M. Pomegranate plant material: Genetic resources and breeding, a review. Options Me'diterrane'ennes Ser. A. 2000, 42, 55-62.
34. Sarkhosh, A., Zamani, Z., Fatahi, R., Ranjbar, H. Evaluation of genetic diversity among Iranian soft-seed pomegranate accessions by fruit characteristics and RAPD markers. Scientia Horticulturae. 2009, 121(3), 313-319.
35. Gölükcü, M., Tokgöz, H. Ülkemizde yetiştirilen önemli nar (*Punica Granatum*) çeşitlerine ait nar sularının bazı kalite özellikleri. Hasad Gıda. 2008, 274, 26-31.
36. Polat-Çeltikci, N. Türkiye ekonomisinde nar ve nar türevleri. Akdeniz Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İktisat Anabilim Dalı, Antalya, 2008, 125 s. (Yüksek Lisans Tezi).
37. Okumuş, G. Nar (*Punica granatum* L.) kabuk ve çekirdeklerinin antioksidan kapasitelerinin belirlenmesi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, 2016, 121 s. (Doktora Tezi).
38. MEYED, 2007, "Sektör İstatistikleri", <http://www.meyed.org.tr/content/files/istatistikler/2007.pdf> (Erişim Tarihi: 22 Haziran 2011). (Erişim tarihi: 15 Ocak 2021).
39. Martinez, J.J., Melgarejo, P., Hernandez, F., Salazar, D.M., Martinez, R. Seed characterization of five new pomegranate (*Punica granatum* L.) varieties. Scientia Horticulturae. 2006, 110, 241-246.
40. TÜİK. Bölgelerin ve illerin nar üretim değerleri, 2016. Erişim adresi: <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr> (Erişim tarihi: 9 Eylül 2021).
41. TMMOB. Nar Raporu. Ankara: TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası. 2019, Erişim adresi: https://www.tmmob.org.tr/sites/default/files/nar_raporu.pdf (Erişim tarihi: 11 Eylül 2021).
42. Gündoğdu, M., Yılmaz, H. Bazı standart nar (*Punica granatum* L.) çeşitleri ve genotiplerine ait meyvelerin C vitamini, şeker ve besin elementleri içeriklerinin belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 2013, 23(3), 242-248.
43. Kandylis, P., Kokkinomagoulos, E. Food applications and potential health benefits of pomegranate and its derivatives. *Foods*. 2020, 9(2), 122.
44. Pande, G., Akoh, C.C. Pomegranate Cultivars (*Punica granatum* L.). Nutritional Composition of Fruit Cultivars. 2016, 667-689.

45. Sreekumar, S., Sithul, H., Muraleedharan, P., Azeez, J. M., Sreeharshan, S. Pomegranate fruit as a rich source of biologically active compounds. *BioMed Research International*. 2014, 2014.
46. Zarfeshany, A., Asgary, S., Javanmard, S.H. Potent health effects of pomegranate. *Advanced Biomedical Research*. 2014, 3.
47. Kohno H., Suzuki R., Yasui Y., Hosokawa M., Miyashita K., Tanaka T. Pomegranate seed oil rich in conjugated linolenic acid suppresses chemically induced colon carcinogenesis in rats. *Cancer Science*. 2004, 95(6), 481–486.
48. Lansky E. P., Newman R. A. *Punica granatum* (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer. *Journal of Ethnopharmacology*. 2007, 109(2), 177–206.
49. Cabrita, L., Fossen, T., Anderson, O.M. Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions. *Journal of Food Science*. 2000, 68, 101-107.
50. Cordenunsi, B.R., Nascimento, J.R.O., Lajolo, F.M. Physicochemical changes related to quality of five strawberry fruit cultivars during cool-storage. *Food Chemistry*. 2003, 83, 167–173.
51. Karakaya, S. Bioavailability of phenolic compounds. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004, 44(6), 453-464.
52. Vučić, V., Grabež, M., Trchounian, A., Arsić, A. Composition and potential health benefits of pomegranate: a review. *Current Pharmaceutical Design*. 2019, 25(16), 1817-1827.
53. Gil, M.I., Tomás-Barberán, F.A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D.M., Kader, A.A. Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000, 48(10), 4581-4589.
54. Bar-Ya'akov, I., Tian, L., Amir, R., Holland, D. Nar meyvesinde birincil metabolitler, antosiyaninler ve hidrolize edilebilir tanenler. *Bitki Biliminde Sınırlar*. 2019, 10, 620.
55. Seeram, N. P., Zhang, Y., Reed, J. D., Krueger, C. G., Vaya, J. Pomegranate phytochemicals. In *Pomegranates: Ancient Roots to Modern Medicine*. Ed., Seeram, N. P., Schulman, R.N., Heber, D, Boca Racon, 2006, 20-21.
56. Priyadarsini, K.I., Khopde, S.M., Kumar, S.S., Mohan, H. Free radical studies of ellagic acid, a natural phenolic antioxidant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002. 50, 2200-2206.
57. Hasnaoui, N., Wathelet, B., Jiménez-Araujo, A. Valorization of pomegranate peel from 12 cultivars: dietary fiber composition, antioxidant capacity and functional properties. *Food Chemistry*. 2014, 160, 196–203.
58. Ozgen, M., Durgaç, C., Serçe, S., Kaya, C. Chemical and antioxidant properties of pomegranate cultivars grown in the Mediterranean region of Turkey. *Food Chemistry*. 2008, 111(3), 703-706.
59. Mena, P., García-Viguera, C., Navarro-Rico, J., Moreno, D. A., Bartual, J., Saura, D., Martí, N. Phytochemical characterisation for industrial use of pomegranate

(*Punica granatum* L.) cultivars grown in Spain. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2011, 91(10), 1893-1906.

60. Cam, M., Hisil, Y., Durmaz, G. Characterisation of pomegranate juices from ten cultivars grown in Turkey. International Journal of Food Properties. 2009, 12(2), 388-395.

61. Legua, P., Melgarejo, P., Martínez, J. J., Martínez, R., Hernández, F. Evaluation of Spanish pomegranate juices: organic acids, sugars, and anthocyanins. International Journal of Food Properties. 2012, 15(3), 481-494.

62. Nuncio-Jáuregui, N., Calín-Sánchez, Á., Hernández, F., Carbonell-Barrachina, Á.A. Pomegranate juice adulteration by addition of grape or peach juices. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2014, 94(4), 646-655.

63. Alcaraz-Mármol, F., Nuncio-Jáuregui, N., García-Sánchez, F., Martínez-Nicolás, J. J., Hernández, F. Characterization of twenty pomegranate (*Punica granatum* L.) cultivars grown in Spain: Aptitudes for fresh consumption and processing. Scientia Horticulturae. 2017, 219, 152-160.

64. Elfalleh, W., Nasri, N., Marzougui, N., Thabti, I., M'rabet, A., Yahya, Y., Lachiheb, B., Guasmi, F., Ferchichi, A. Physico-chemical properties and DPPH-ABTS scavenging activity of some local pomegranate (*Punica granatum*) ecotypes. International Journal of Food Sciences and Nutrition. 2009, 60(2), 197-210.

65. Fadavi, A., Barzegar, M., Azizi, M. H., Bayat, M. Physicochemical composition of ten pomegranate cultivars (*Punica granatum* L.) grown in Iran. Food Science and Technology International. 2005, 11(2), 113-119.

66. Tezcan, F., Gültekin-Özgüven, M., Diken, T., Özçelik, B., Erim, F. B. Antioxidant activity and total phenolic, organic acid and sugar content in commercial pomegranate juices. Food Chemistry. 2009, 115(3), 873-877.

67. Orak, H. H. Evaluation of antioxidant activity, colour and some nutritional characteristics of pomegranate (*Punica granatum* L.) juice and its sour concentrate processed by conventional evaporation. International Journal of Food Sciences and Nutrition. 2009, 60(1), 1-11.

68. Ekşi, A., Özhamamci, İ. Chemical composition and guide values of pomegranate juice. GIDA/The Journal of FOOD. 2009, 34(5), 265-270.

69. Melgarejo, P., Salazar D.M., Artes F. Organic acids and sugar composition of harvested pomegranate fruits. European Food Research and Technology. 2000, 211, 185-190.

70. Dafny-Yalin, M., Glazer, I., Bar-Ilan, I., Kerem, Z., Holland, D., Amir, R. Color, sugars and organic acids composition in aril juices and peel homogenates prepared from different pomegranate accessions. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010, 58(7), 4342-4352.

71. Çalışkan, O., Bayazit, S. Phytochemical and antioxidant attributes of autochthonous Turkish pomegranates. Scientia Horticulturae. 2012, 147, 81-88.

72. Tzulker, R., Glazer, I., Bar-Ilan, I., Holland, D., Aviram, M., Amir, R. Antioxidant activity, polyphenol content, and related compounds in different fruit

juices and homogenates prepared from 29 different pomegranate accessions. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2007, 55(23), 9559-9570.

73. Poyrazoğlu, E., Gökmen, V., Artık, N. Organic acids and phenolic compounds in pomegranates (*Punica granatum* L.) grown in Turkey. Journal of food composition and analysis. 2002, 15(5), 567-575.

74. Aarabi, A., Barzegar, M., and Azizi, M. H. Effect of cultivar and cold storage of pomegranate (*Punica granatum* L.) juices on organic acid composition. ASEAN Food Journal. 2008, 15, 44–54.

75. Dhumal, S. S., Karale, A. R., Jadhav, S. B., Kad, V. P. Recent advances and the developments in the pomegranate processing and utilization: A review. Journal of Agriculture and Crop Science. 2014, 1(1), 1-17.

76. Conidi, C., Drioli, E., Cassano, A. Perspective of membrane technology in pomegranate juice processing: A review. Foods. 2020, 9(7), 889.

77. Cemeroğlu, B., Durultma, Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Cilt 1, 3. Baskı, 2009, 447- 480.

78. Cemeroğlu, B. Nar Suyu Üretim Teknolojisi Üzerinde Araştırmalar. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, No: 664, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1977, 71 s.

79. Vardin, H. and Fenercioğlu, H. Study on the development of pomegranate juice processing technology: clarification of pomegranate juice. Nahrung/Food. 2003, 47, 300-303.

80. Cemeroğlu, B., Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Cilt 1, 3. Baskı, 2004, 301-303 s.

81. Turfan, Ö., Türkyilmaz, M., Yemiş, O., Özkan, M. Effects of clarification and storage on anthocyanins and color of pomegranate juice concentrates. Journal of Food Quality. 2012, 35(4), 272-282.

82. Sabancı, S., Cevik, M., Cokgezme, O. F., Yıldız, H., Icier, F. Quality characteristics of pomegranate juice concentrates produced by ohmic heating assisted vacuum evaporation. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(5), 2589-2595.

83. TSE 12720. 2016. Türk Standartlar Enstitüsü Nar Ekşisi Tebliği. Ankara: Türk Standartlar Enstitüsü.

84. İkinci, A., Vardin, H. Nar meyvesi ve narın değerlendirilme şekilleri. Tarım Türk. 2009, 19(4), 20-21.

85. Vardin, H., Abbasoğlu, M., Nar ekşisi ve narın diğer değerlendirme olanakları, Geleneksel Gıdalar Sem. Kitabı., Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 2004, 165-169 s.

86. Yılmaz, Y., Çelik, I., Işık, F. Mineral composition and total phenolic content of pomegranate molasses. Journal of Food Agriculture and Environment. 2007, 5(3/4), 102.

87. İncedayı, B., Tamer, C.E., Çopur, Ö.U. A research on the composition of pomegranate molasses. Journal of Agricultural Faculty of Uludag University. 2010, 24(2), 37-47.
88. Yıldız, H., Sengul, M., Cetin, B., Karatas, N., Ercisli, S., Okcu, Z. ve Hadziabulic, S. Antioxidant and antimicrobial activities of pomegranate (*Punica granatum* L.) sour sauce extracts. Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences. 2014, 67(1), 145- 156.
89. Akpınar-Bayizit, A., Ozcan, T., Yilmaz-Ersan, L., Yildiz, E. Evaluation of antioxidant activity of pomegranate molasses by 2,2-Diphenyl-1-Picrylhydrazyl (DPPH) method. International Journal of Chemical Engineering and Applications. 2016, 7(1), 71-74.
90. Vatansever, A. (2018). Nar ve Ürünlerinin Fizikokimyasal ve Biyokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, 2018, 81 s. (Yüksek Lisans Tezi).
91. Oğuz, M. Geleneksel yöntemle üretilen nar (*Punica granatum* L.) ekşilerinin fizikokimyasal analizlerinin ilgili mevzuata uygunluğu ve antioksidan özelliklerinin incelenmesi. Gümüşhane Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gümüşhane, 2021, 109 s. (Yüksek Lisans Tezi).
92. Kulkarni, A.P., Aradhya, S.M. Chemical changes and antioksidant activity in pomegranate arils during fruit development. Food Chemistry. 2005, 93, 319-324.
93. Kaya, A., Sözer, N. (2005). Rheological behaviour of sour pomegranate juice concentrates (*Punica granatum* L.) International Journal of Food Science & Technology. 2005, 40(2), 223-227.
94. Eyigün, F.Ş. Hicaz Nar Çeşidine Ait Narlardan Elde Edilen Nar Ekşilerinin Özelliklerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2012, 127s.
95. Karabıyıklı, S., Kışla, D. Inhibitory effect of sour pomegranate sauces on some green vegetables and kisir. International Journal of Food Microbiology. 2012, 155(3), 211–216.
96. Metin, Z.E. Ankara piyasasında satışa sunulan nar ekşisi, nar ekşisi sosu ve üzüm pekmezlerinin hidroksimetilfurfural düzeyinin saptanması. Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Beslenme ve Diyetetik, Ankara, 2014 43 s. (Yüksek Lisans Tezi).
97. El Darra, N., Rajha, H. N., Saleh, F., Al-Oweini, R., Maroun, R. G., Louka, N. Food fraud detection in commercial pomegranate molasses syrups by UV–VIS spectroscopy, ATR-FTIR spectroscopy and HPLC methods. Food Control. 2017, 78, 132-137.
98. Baysal, Z. Nar Ekşisi Üretiminde Durultma Maddeleri Dozajlarının Kaliteye Etkisi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2019, 120 s. (Yüksek Lisans Tezi).
99. Yaman, N., Duraklı Velioglu, S. Use of Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy in combination with multivariate methods for the rapid determination of the adulteration of grape, carob and mulberry pekmez. Foods. 2019, 8(7), 231.

- 100.** Cozzolino, D., Corbella, E., Smyth, H.E. Quality control of honey using infrared spectroscopy: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2011, 46(7), 523-538.
- 101.** Stuart, B. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester, UK, 2004, 221 s.
- 102.** Alvarez-Ordóñez, A., Mouwen, D.J.M., Lopez, M., Prieto, M. Fourier transform infrared spectroscopy as a tool to characterize molecular composition and stress response in foodborne pathogenic bacteria. *Journal of Microbiological Methods*. 2011, 84(3), 369-378.
- 103.** Basalekou, M., Pappas, C., Tarantilis, P. A., Kallithraka, S. Wine authenticity and traceability with the use of FT-IR. *Beverages*. 2020, 6(2), 30.
- 104.** Jernelv, I. L., Milenko, K., Fuglerud, S. S., Hjelme, D. R., Ellingsen, R., Aksnes, A. A review of optical methods for continuous glucose monitoring. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2019, 54(7), 543-572.
- 105.** Lohumi, S., Lee, S., Lee, H., Cho, B.K. A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. *Trends in Food Science & Technology*. 2015, 46(1), 85-98.
- 106.** Osborne, B.G. *Near infrared spectroscopy in food analysis*. North Ryde, Australia, 2000, Copyright ©Wiley, New York, 1–14 s.
- 107.** Kumaravelu, C., Gopal, A. Detection and quantification of adulteration in honey through near infrared spectroscopy. *International Journal of Food Properties*. 2015, 18(9), 1930-1935.
- 108.** Bureau, S., Cozzolino, D., Clark, C.J. Contributions of Fourier-transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy to the study of fruit and vegetables: A review. *Postharvest Biology and Technology*. 2019, 148, 1-14.
- 109.** Johnson, J. B. An overview of near-infrared spectroscopy (NIRS) for the detection of insect pests in stored grains. *Journal of Stored Products Research*. 2020, 86, 101558.
- 110.** Lekova, S., Tsankova, D. Determination of botanical origin of honey by mid infrared spectroscopy (mid-FTIR), colorimetry and chemometric analysis. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2017, 52, 52-57.
- 111.** Hell, J., Prückler, M., Danner, L., Henniges, U., Apprich, S., Rosenau, T., Knefiel, W., Böhmendorfer, S. A comparison between near-infrared (NIR) and mid-infrared (ATR-FTIR) spectroscopy for the multivariate determination of compositional properties in wheat bran samples. *Food Control*. 2016, 60, 365-369.
- 112.** Aliaño-González, M. J., Ferreiro-González, M., Espada-Bellido, E., Palma, M., & Barbero, G. F. A screening method based on Visible-NIR spectroscopy for the identification and quantification of different adulterants in high-quality honey. *Talanta*. 2019, 203, 235-241.
- 113.** Medina, S., Perestrelo, R., Silva, P., Pereira, J. A., Câmara, J.S. Current trends and recent advances on food authenticity technologies and chemometric approaches. *Trends in Food Science & Technology*. 2019, 85, 163-176.

114. Kumar, N., Bansal, A., Sarma, G. S., Rawal, R. K. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. *Talanta*, 123, 186-199.
115. Panchuk, V., Yaroshenko, I., Legin, A., Semenov, V., Kirsanov, D. Application of chemometric methods to XRF-data—A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*. 2018, 1040, 19-32.
116. Patrignani, M., Fagúndez, G.A., Tananaki, C., Thrasyvoulou, A., Lupano, C.E. Volatile compounds of Argentinean honeys: Correlation with floral and geographical origin. *Food Chemistry*. 2018, 246, 32-40.
117. Todorova, M. H., & Atanassova, S. L. Near infrared spectra and soft independent modelling of class analogy for discrimination of Chernozems, Luvisols and Vertisols. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2016, 24(3), 271-280.
118. Liu, X., Zhan, H., Qiao, Z., Zheng, M., Liu, W., Feng, F., Yan, F. Chemometric analysis based on HPLC multi-wavelength fingerprints for prediction of antioxidant components in *Turpiniae Folium*. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2016, 152, 54-61.
119. Google Maps. 2019, Erişim adresi: <https://www.google.com/maps/d/u/0/edit?mid=10bD6RZor3guugNNLa9t0giHoAnmCAgpl&ll=37.78472899976205%2C35.92586396748162&z=7> 2019 [21 Ocak 2022].
120. Türkyılmaz, M. Anthocyanin and organic acid profiles of pomegranate (*Punica granatum L.*) juices from registered varieties in Turkey. *International Journal of Food Science & Technology*. 2013, 48(10), 2086-2095.
121. Cemeroğlu, B., Gıda Analizleri. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 34, Bizim Grup Basımevi, Ankara, 2010, 1–87 s.
122. AOAC, 1980. AOAC Official Methods of Analysis (13th ed.), Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA.
123. Xu, W., Liang, L., Zhu, M. (2015). Determination of sugars in molasses by HPLC following solid-phase extraction. *International Journal of Food Properties*, 18(3), 547-557.
124. Uncu, O. Minor Components of Olive Oils As Indicators for the Authenticity of Virgin Olive Oils. İzmir Institute of Technology, Graduate School of Engineering and Sciences, Food Engineering, İzmir, 2021, 193 s. (Doctoral Dissertation).
125. Velioğlu, S., C. Ünal and B. Cemeroğlu. Chemical characterization of pomegranate juice. *Fruit Processing*. 1997, 8, 307-310.
126. Fischer-Zorn M, Ara V. Pomegranate juice chemical composition and potential adulteration. *Fruit Processing*. 2007, 17(4), 204-213.
127. Dhaulaniya, A. S., Balan, B., Yadav, A., Jamwal, R., Kelly, S., Cannavan, A., Singh, D. K. Development of an FTIR based chemometric model for the qualitative and quantitative evaluation of cane sugar as an added sugar adulterant in apple fruit juices. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2020, 37(4), 539-551.
128. Bureau, S., Ruiz, D., Reich, M., Gouble, B., Bertrand, D., Audergon, J. M., Renard, C.M. Application of ATR-FTIR for a rapid and simultaneous determination of sugars and organic acids in apricot fruit. *Food Chemistry*. 2009, 115(3), 1133-1140.

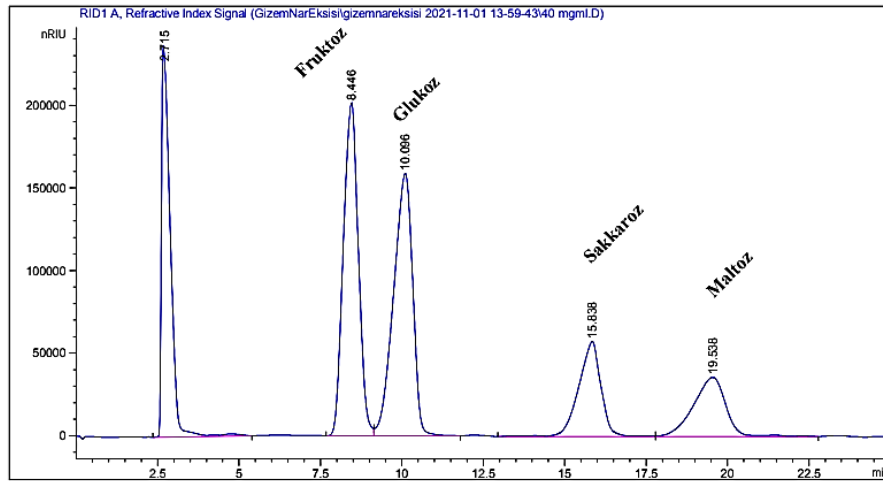
- 129.** Anjos, O., Campos, M.G., Ruiz, P.C., Antunes, P. Application of FTIR-ATR spectroscopy to the quantification of sugar in honey. *Food Chemistry*. 2015, 169, 218-223.
- 130.** Wang, J., Kliks, M. M., Jun, S., Jackson, M., Li, Q. X. Rapid analysis of glucose, fructose, sucrose, and maltose in honeys from different geographic regions using Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of Food Science*. 2010, 75(2), 208-214.
- 131.** Duarte, I. F., Barros, A., Delgadillo, I., Almeida, C., Gil, A. M. Application of FTIR spectroscopy for the quantification of sugars in mango juice as a function of ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002, 50(11), 3104-3111.
- 132.** İbrahim, M., Alaam, M., El-Haes, H., Jalbout, A.F., Leon, A.D. Analysis of the structure and vibrational spectra of glucose and fructose. *Ecletica Quimica*. 2006, 31(3), 15-21.
- 133.** Ring, T.A. Comparison of Raman and ATR-FTIR Spectroscopy of Aqueous Sugar Solutions. *Chemical Engineering, University of Utah*. 2006, 50.
- 134.** Miaw, C.S.W., Assis, C., Silva, A. R. C. S., Cunha, M. L., Sena, M. M., de Souza, S.V.C. Determination of main fruits in adulterated nectars by ATR-FTIR spectroscopy combined with multivariate calibration and variable selection methods. *Food Chemistry*. 2018, 254, 272-280.
- 135.** Rodríguez, S. D., Rolandelli, G., Buera, M. P. Detection of quinoa flour adulteration by means of FT-MIR spectroscopy combined with chemometric methods. *Food Chemistry*. 2019, 274, 392-401.
- 136.** Sun, J., Jiang, S., Mao, H., Wu, X., Li, Q. Classification of black beans using visible and near infrared hyperspectral imaging. *International Journal of Food Properties* 2016, 19, 1687–1695.
- 137.** Rosipal, R., Krämer, N. Overview and Recent Advances in Partial Least Squares. In *international Statistical and Optimization Perspectives Workshop Subspace, Latent Structure and Feature Selection*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005, 34-51.
- 138.** Vinzi, V.E., Russolillo, G. Partial least squares algorithms and methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*. 2013, 5(1), 1-19.

EKLER

EK A. HPLC Standart Şekerlerin Kromatogramları

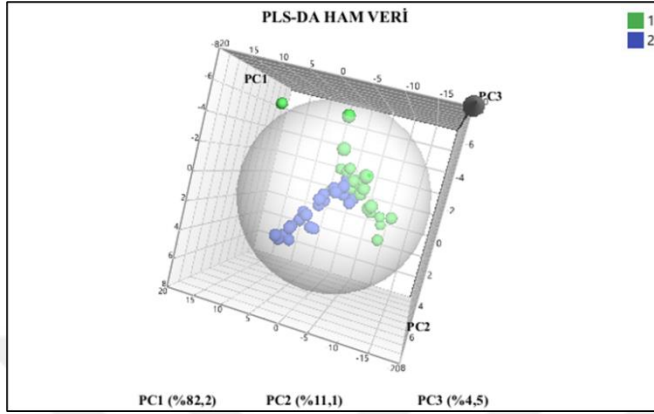
Tablo EK A. Şeker standartlarının alıkonma zamanları

Şekerler	Alıkonma Zamanları (Dakika)
Fruktoz	8,6
Glukoz	10,2
Sakkaroz	16,2
Maltoz	19,9

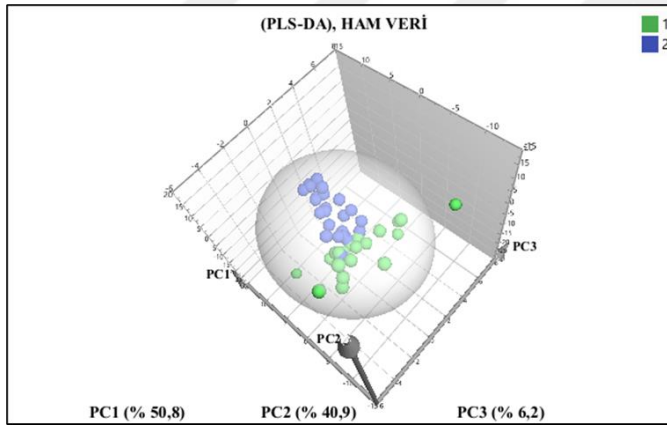


Şekil EK A. 1. Standart şekerlerin HPLC kromatogramları (1.Standart, 40 mg/mL)

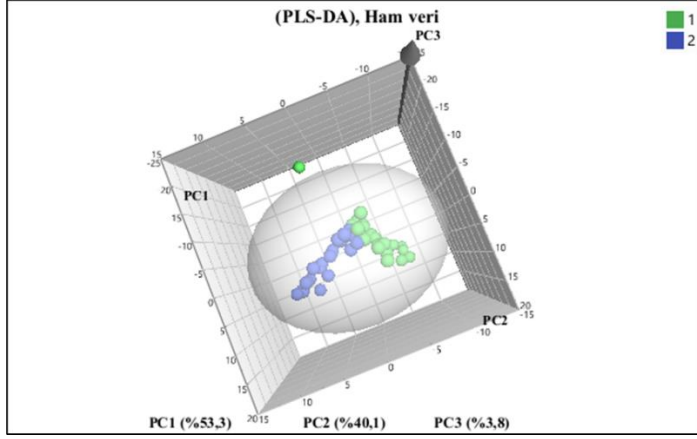
EK B. Yüksek Fruktozlu Şurup modelinin PLS-DA Grafikleri



EK C: Saf ve glukoz-fruktoz şurubu modelinin PLS-DA grafikleri



EK D: Saf ve Sakkaroz şurubu modellerinin PLS-DA grafikleri



EK E. Tüm veri seti ile kurulan modelin PLS-DA Sonuçları

Model	Lvs: 6 R^2_{Cat} : 0,857 R^2_{cv} : 0,792						
3.Türev-SNV	Örnek sayısı	(Sınıf 1)	(Sınıf 2)	(Sınıf 3)	(Sınıf 4)	Yanlış sınıflandırılan örnek sayısı	% CC
Kalibrasyon							
Sınıf 1	23	23	0	0	0	0	100
Sınıf 2	24	0	24	0	0	0	100
Sınıf 3	24	0	0	24	0	0	100
Sınıf 4	24	0	0	0	24	0	100
Toplam	95	23	24	24	24	0	100
Validasyon							
Sınıf 1	11	11	0	0	0	0	100
Sınıf 2	12	0	12	0	0	0	100
Sınıf 3	12	0	0	12	0	0	100
Sınıf 4	12	0	0	0	12	0	100
Toplam	47	11	12	12	12	0	100

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gizem Simge KILINÇ

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Buca Anadolu Lisesi, 2010-2014

Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 2015-2019

Yüksek Lisans: Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 2019-2022

Yayınlar

Çimen, S., Kılınç, G. S., Bağdatlıoğlu, N. 2020. Kültürel Mirasımız: Manisa Mesir Macunu. Türkiye 13. Gıda Kongresi, 21-23 Ekim, 2020, Çanakkale (Bildiri Özetleri Kitabı)

Kılınç, G. S., Çimen, S., Bağdatlıoğlu, N. 2020. Infrared Spektroskopisi ile Balda Taklit ve Tağşişin Belirlenmesi. Türkiye 13. Gıda Kongresi, 21-23 Ekim, 2020, Çanakkale (Bildiri Özetleri Kitabı)

Kılınç, G. S., Çimen, S., Bağdatlıoğlu, N. 2020. Protein Yetersizliğine Çözüm: Yenilebilir Böcekler ve Yasal Düzenlemeler. IV. Et Ürünleri Çalıştayı, 6-8 Ekim, 2020, Kuşadası/Aydın (Çalıştay Bildiri Kitabı)

Kılınç, G. S., Çimen, S., Bağdatlıoğlu, N. 2020. Gıdalarda Yapılan Taklit Ve Tağşişin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ile Tespit Edilmesi. Manisa Celal Bayar University IV. National University Industry Cooperation, R&D And Innovation Congress, 15-16 Aralık, 2021, Manisa.

Kılınç, G. S., Çelen, F. N., Bağdatlıoğlu, N. (2022). Insects as a Source of Protein. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 10(3), 468-474.