

**DUT, KEÇİBOYNUZU VE ÜZÜM PEKMEZLERİNE
GLUKOZ ŞURUBU KATILARAK YAPILAN TAĞŞIŞIN
FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR)
SPEKTROSKOPİSİ İLE TESPİTİ**

Nihal YAMAN

Yüksek Lisans Tezi

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serap DURAKLI

VELİOĞLU

2019

T.C.

TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DUT, KEÇİBOYNUZU VE ÜZÜM PEKMEZLERİNE GLUKOZ ŞURUBU
KATILARAK YAPILAN TAĞŞIŞIN FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR)
SPEKTROSKOPİSİ İLE TESPİTİ**

Nihal YAMAN

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Serap DURAKLI VELİOĞLU

TEKİRDAĞ-2019

Her hakkı saklıdır

Dr. Öğr. Üyesi Serap DURAKLI VELİOĞLU danışmanlığında, Nihal YAMAN tarafından hazırlanan “DUT, KEÇİBOYNUZU VE ÜZÜM PEKMEZLERİNE GLUKOZ ŞURUBU KATILARAK YAPILAN TAĞŞIŞIN FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ İLE TESPİTİ” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı :

İmza :

Üye :

İmza :

Üye :

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Doç Dr. Bahar UYMAZ
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DUT, KEÇİBOYNUZU VE ÜZÜM PEKMEZLERİNE GLUKOZ ŞURUBU KATILARAK YAPILAN TAĞŞIŞIN FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ (FTIR) SPEKTROSKOPİSİ İLE TESPİTİ

Nihal YAMAN

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serap DURAKLI VELİOĞLU

Meyve sularının yoğunlaştırılmasıyla elde edilen geleneksel bir ürün olan pekmez, diğer birçok gıda maddesi gibi taklit ve tağşişe maruz kalabilmektedir. Bu çalışmada, geleneksel üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezine hile amaçlı katılan glukoz şurubu ilavesinin tespiti amaçlanmıştır. Saf pekmez örneklerinin ve % 2,5 ile % 50 (w/w) aralığında glukoz içerecek şekilde laboratuvar koşullarında üretilen hileli pekmez örneklerinin, L^* , a^* , b^* değerleri, su aktivitesi, pH ve °Briks değerleri ölçülmüş ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Saf ve hileli pekmez örneklerine ait L^* değerleri arasındaki farkın tüm pekmez türleri için istatistiki olarak önemli ($P<0,05$) olduğu tespit edilmiştir. Pekmeze glukoz katılarak yapılan tağşişin tespitinde, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), kemometrik yöntemlerle birlikte kullanılmıştır. Numunelerin FTIR spektrumları, azalan tam yansıma (ATR) numune aksesuarı kullanılarak Orta-kızılötesi (MIR) $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Pekmez örneklerinin kalitatif ve kantitatif analizi için kısmi en küçük kareler-diskriminant analizi (PLS-DA) ve PLS kemometrik yöntemleri kullanılmıştır. Geliştirilen PLS-DA modelleri, saf pekmez örneklerinin glukoz şurubu ile hile edilen pekmez örneklerinden ayrılmasında başarıyla kullanılmıştır. Tüm pekmez grupları için PLS-DA modellerinde %100 duyarlılık ve özgüllük, %100 model verimliliği elde edilmiştir. Pekmez numunelerinin hile oranının tespiti için de PLS yöntemi kullanılmıştır. Üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezindeki hilenin tespiti için geliştirilen PLS modellerinin RMSEC ve REMSEP değerleri sırasıyla % 2,017, % 0,983, % 1,618 ve % 3,908, %1,856, %10,282 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, ATR-FTIR spektroskopisinin kemometrik yöntemlerle kombine olarak kullanılmasının, glukoz şurubu ile hile edilen pekmezlerin tespitinde büyük bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: ATR-FTIR; üzüm; keçiboynuzu, dut; pekmez; hile; PLS; PLS-DA

2019, 74 sayfa

ABSTRACT

MSC. THESIS

DETECTION OF FRAUDULENT ADDITION OF GLUCOSE SYRUP TO MULBERRY, CAROB AND GRAPE PEKMEZ BY FOURIER TRANSFORMED INFRARED (FTIR) SPECTROSCOPY

Nihal YAMAN

Tekirdag Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Food Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Serap DURAKLI VELİOĞLU

Pekmez, a traditional food generally produced by concentration of fruit juices, is subjected to fraudulent activities like many other foodstuffs. The aim of this study was to detect the fraudulent addition of glucose syrup to traditional grape, carob and mulberry pekmez. Synthetically adulterated pekmez samples containing glucose in the range of 2,5-50 % (w/w) were produced in laboratory conditions. The color values in terms of L^* , a^* , b^* values, water activity, pH ve °Brix values of pure and adulterated samples were determined. Only differences between the L^* values of the pure and adulterated pekmez samples for all pekmez types were found statistically significant ($P<0,05$). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in combination with chemometric methods was used for the detection of fraudulent addition of glucose syrup to traditional grape, carob and mulberry pekmez. FTIR spectra of samples were taken in Mid-infrared (MIR) range of 4000-400 cm^{-1} using attenuated total reflectance (ATR) sample accessory. Partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) and PLS chemometric methods were used for qualitative and quantitative analysis of pekmez samples, respectively. PLS-DA models were successfully used for the discrimination of pure pekmez samples and the adulterated pekmez samples with glucose syrup. Sensitivity and specificity of 100%, and model efficiency of 100% were obtained in PLS-DA models for all pekmez groups. Detection of the adulteration ratio of pekmez samples was also accomplished using ATR-FTIR spectroscopy in combination with PLS. RMSEC ve REMSEP values of the PLS models generated for the determination of the fraudulent addition of glucose syrup to grape, carob and mulberry pekmez samples were 2,017%, 0,983%, 1,618% and 3,908%, 1,856%, 10,282%, respectively. As a result, it was shown that ATR-FTIR spectroscopy along with chemometric methods had a great potential for determination of pekmez adulteration with glucose syrup.

Keywords: ATR-FTIR; grape; carob; mulberry; pekmez; adulteration; PLS; PLS-DA

2019, 74 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanması ve yürütülmesinde tavsiye ve yardımlarını eksik etmeyen hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Serap DURAKLI VELİOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu desteklerinden dolayı Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI'ya, FTIR-ATR analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Gıda Yüksek Mühendisi Şefika EVRAN'a, fiziksel ve kimyasal analizlerde yardımını esirgemeyen Malatya Kayısı Araştırma Enstitüsü'nde görevli Gıda Yüksek Mühendisi Bülent ÖZTÜRK'e, desteklerini esirgemeyen Malatya İl Tarım ve Orman Müdürlüğü'nde görevli çalışma arkadaşlarım Gıda Yüksek Mühendisi Atilla ÇELİK ve Gıda Mühendisi Selma ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmam esnasında numune konusunda yardım ve desteklerini esirgemeyen Dutpınar Gıda Tic. San. Ltd. Şti. ortaklarından Mustafa ÖNER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyen aileme de teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGE DİZİNİ	vi
ŞEKİL DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Pekmez ve Pekmez Üretimi.....	3
2.1.1. Üzüm, Keçiboynuzu ve Dut Pekmezi.....	6
2.1.2. Pekmezin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
2.1.2.1. Su aktivitesi(a_w).....	8
2.1.2.2. HidroksimetilFurfural (HMF).....	9
2.1.2.3. Fenolik Maddeler.....	10
2.1.2. 4. Renk.....	11
2.1.2.5. pH.....	12
2.1.2.6. Suda Çözünür Kuru Madde (Briks).....	13
2.2. Pekmezde Taklit ve Tağşiş.....	14
2.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	17
2.4. Kemometrik Yöntemler.....	20
2.4.1. Kısmi en küçük kareler metodu (Partial leasts quares regression (PLS) method).....	21
2.4.2. Derişim (kalibrasyon) seti tasarımı.....	22
2.4.3. Çapraz validasyon prosedürü (Cross validation procedure).....	22
2.4.4. Kısmi En Küçük Kareler ile Diskriminant Analiz Metodu(Partial Least Squares with Dis-	

criminant Analysis (PLS-DA) Method).....	23
3. MATERYAL VE METOD.....	25
3.1. Materyal.....	25
3.2. Hileli Pekmez Örneklerinin Laboratuvar Koşullarında Hazırlanması.....	25
3.3. Metod.....	26
3.3.1. pH Ölçümü.....	26
3.3.2. Briks Ölçümü.....	26
3.3.3. Su aktivitesi Ölçümü.....	27
3.3.4. Renk Ölçümü.....	27
3.3.5. Pekmez Örneklerinin FTIR-ATR Ölçümü.....	28
3.3.6. İstatistiksel Analiz.....	28
3.3.7. Kemometrik Analiz.....	28
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	31
4.1. Pekmez Örneklerinin Fiziksel Analiz Sonuçları.....	31
4.1.1. pH analiz sonuçları.....	31
4.1.2. Su aktivitesi Analiz Sonuçları (a_w).....	35
4.1.3. Suda Çözünür Kuru Madde ($^{\circ}$ Briks).....	39
4.1.4. Renk Analiz Sonuçları.....	42
4.1.5. FTIR-ATR Numune Spektrumları.....	53
4.1.6. Pekmez Örneklerinin PLS-DA Kullanılarak Ayrılması.....	57
4.1.7. PLS Kullanılarak Glukoz Şurubu ile Karıştırılan Pekmez Örneklerinin Ölçümü.....	60
5. SONUÇ.....	65
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	74

ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Üzüm, Dut ve Keçiboynuzu Pekmezlerinin Bazı Özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. Farklı Pekmez Çeşitlerine ait pH değerleri.....	13
Çizelge 2.3. Pekmez Çeşitlerine Ait SÇKM Değerleri.....	14
Çizelge 4.1. Saf ve Hileli Üzüm Pekmezi Örneklerinin pH Değerleri.....	31
Çizelge 4.2. Saf ve Hileli Keçiboynuzu(KB) Pekmezi Örneklerinin pH Değerleri.....	33
Çizelge 4.3. Saf ve Hileli Dut Pekmezi Örneklerinin pH Değerleri.....	34
Çizelge 4.4. Saf ve Hileli Üzüm Pekmezi Örneklerinin aw Değerleri.....	36
Çizelge 4.5. Saf ve Hileli Keçiboynuzu(KB) Pekmezi Örneklerinin aw Değerleri.....	37
Çizelge 4.6. Saf ve Hileli Dut Pekmezi Örneklerinin aw Değerleri.....	38
Çizelge 4.7. Saf ve Hileli Üzüm Pekmezi Örneklerinin °Briks Değerleri.....	40
Çizelge 4.8. Saf ve Hileli Keçiboynuzu(KB) Pekmezi Örneklerinin °Briks Değerleri.....	41
Çizelge 4.9. Saf ve Hileli Dut Pekmezi Örneklerinin °Briks Değerleri.....	42
Çizelge 4.10. Saf ve Hileli Üzüm Pekmezi Örneklerinin L^* Değerleri.....	44
Çizelge 4.11. Saf ve Hileli Üzüm Pekmezi Örneklerinin a^* Değerleri.....	45
Çizelge 4.12. Saf ve Hileli Üzüm Pekmezi Örneklerinin b^* Değerleri.....	46
Çizelge 4.13. Saf ve Hileli Keçiboynuzu (KB) Pekmezi Örneklerinin L^* Değerleri.....	47
Çizelge 4.14. Saf ve Hileli Keçiboynuzu (KB) Pekmezi Örneklerinin a^* Değerleri.....	48
Çizelge 4.15. Saf ve Hileli Keçiboynuzu (KB) Pekmezi Örneklerinin b^* Değerleri.....	49
Çizelge 4.16. Saf ve Hileli Dut Pekmezi Örneklerinin L^* Değerleri.....	50
Çizelge 4.17. Saf ve Hileli Dut Pekmezi Örneklerinin a^* Değerleri.....	51
Çizelge 4.18. Saf ve Hileli Dut Pekmezi Örneklerinin b^* Değerleri.....	52
Çizelge 4.19. Pekmez Örneklerinin PLS-DA Sınıflandırma Parametreleri.....	60
Çizelge 4.20. Kalibrasyon ve Validasyon Veri Setleri İçin R^2 Değerleri.....	60
Çizelge 4.21. Pekmez Örneklerinin PLS Model Parametreleri.....	63

ŞEKİL DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Geleneksel Üzüm Pekmezi Üretimi.....	3
Şekil 2.2. Modern Yöntemle Üzüm Pekmezi Üretimi.....	5
Şekil 2.3. Gıdaların Bozulma Hızına Su Aktivitesinin Etkisi.....	9
Şekil.2.4. IR Spektroskopi Absorbsiyon Bantları.....	18
Şekil 2.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi Çalışma Prensibi.....	19
Şekil 3.1. Dijital pH Metre.....	26
Şekil 3.2. Masa Tipi Dijital Refraktometre.....	26
Şekil 3.3. Su Aktivitesi Ölçüm Cihazı.....	27
Şekil 3.4. Renk Ölçüm Cihazı.....	27
Şekil 3.5. FTIR-ATR Spektrometresi.....	28
Şekil 4. 1. Saf Üzüm (a), Keçiboynuzu (b) ve Dut (c) Pekmez Örneklerinin FTIR Spektrumları.....	55
Şekil 4.2. Hileli Üzüm (a), Keçiboynuzu (b) ve Dut (c) Pekmez Örneklerinin FTIR Spektrumları.....	56
Şekil 4.3. Üzüm (a), Keçiboynuzu (b) ve Dut (c) Pekmez Örneklerinin PLS-DA Grafikleri....	58
Şekil 4.4. Üzüm (a, b), Keçiboynuzu (c, d) ve Dut (e, f) Pekmez Örnekleri İçin Kalibrasyon ve Validasyon eğrileri.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SÇKM	Suda Çözünür Kuru Madde
L^*	Pekmez Örneklerinin Parlaklık Değerleri
a^*	Pekmez Örneklerinin Renk Değerleri (Kırmızı/Yeşil)
b^*	Pekmez Örneklerinin Renk Değerleri (Sarı/Mavi)
HMF	Hidroksimetilfurfural
LOD	Tespit Edilebilirlik Sınırı
LOQ	Tayin Edilebilirlik Sınırı
EA-IRMS	Temel Analiz-İzotop Oranı-Kütle Spektroskopisi
a_w	Su aktivitesi
SNIF-NMR	Nükleer Magnetik Rezonans ile İzotopik Analiz
HPAE-PAD	Yüksek Basıncılı Anyon Değişim Kromatografisi-Darbeli Amprometrik Tespit Yöntemi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
NIR	Yakın Dalga Boylu Kıızıl Ötesi
MIR	Orta Dalga Boylu Kıızıl Ötesi
FIR	Uzun Dalga Boylu Kıızıl Ötesi
ATR	Azalan Tam Yansıma
PLS-DA	Kısmi En Küçük Kareler ile Diskriminant Analiz Metodu
PLS-LDA	Kısmi En Küçük Kareler Lineer Diskriminant Analizi
PLS	Kısmi En Küçük Kareler Metodu
PLSR	Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu
R^2	Belirleme Katsayısı
REMSEC	Kalibrasyonun kök ortalama kare hatası
REMSECV	Çapraz validasyonun kök ortalama kare hatası
REMSEP	Tahminin kök ortalama kare hatası
SEC	Kalibrasyon Standart Hatası

SEP	Tahminin Standart Hatası
STR	Hassasiyet oranı
TPR	Doğru Oran
FPR	Yanlış Pozitif Oran
SPR	Özgüllük Oranı
FNR	Yanlış Negatif Oran
EFR	Model Verimlilik Oranı
TNR	Hatalı Oran
LVs	Gizli Değişken
PCA	Temel Bileşen Analizi
HCA	Hiyerarşik Kúme Analizi
LDA	Lineer Diskriminant Analizi
SVM	Çok Sınıflı Destek Vektör Makinası

1.GİRİŞ

Pekmez, genel olarak meyve sularının asitliğini gidermeden veya giderdikten sonra açık veya vakumlu kaplarda toplanmasıyla üretilen geleneksel bir Türk yiyeceğidir. Pekmez üretimi için üzüm en çok kullanılan meyve olup, dut, incir ve keçiboynuzu gibi diğer meyveler de pekmez üretiminde hammadde olarak kullanılabilir (Şimşek ve ark. 2004, Koca ve ark. 2007, Karaca 2009). Pekmez, genel olarak bozulması çabuk gerçekleşen taze meyvelerin geleneksel yöntemlerle işlenmesi ile dayanıklı hale dönüştürülmesi esasına dayanılarak hazırlanır (Aksu ve Nas 1996, Güven 1982, Üstün ve Tosun 1997).

Pekmez insan beslenmesinde besin değerleri açısından önemli bir gıda ürünüdür. Pekmezin şeker (esas olarak glukoz ve fruktoz), mineral madde, organik asit ve fenolik madde içeriği yüksektir (Akbulut ve Özcan 2008, Türkben ve ark. 2016). Yüksek tansiyon, romatizma, mide ülseri, mafsallı iltihabı, böbreklerdeki kum ve taşın düşürülmesi, gastrit gibi hastalıklarda faydasının yanı sıra vücuttaki zararlı maddelerin dışarı atılmasında da etkilidir (Batu 1991, Zengin 2006). Pekmez içerdiği yüksek miktarda demir, kalsiyum, potasyum, magnezyum, sodyum, A ve B vitaminleri ile besin kaynağı açısından çocuklar ve hamileler için vazgeçilmez bir gıdadır (Batu 1991, Zengin 2006, Moreno ve Peinado 2012, Sarıtepe 2018). Pekmezin içerdiği glukoz ve fruktoz gibi monosakkaritler sindirilmeden kana geçebilmektedir. Bu durum sporcular, çocuklar, acil enerjiye ihtiyaç duyanlar ve bebeklerin beslenmesi açısından önemlidir (Batu 1993, Karaca 2009). Ülkemizde kahvaltıda doğrudan veya tahin ile karışım yapılarak tüketilmektedir (Alpaslan ve Hayta 2002, Karaca 2009).

Ülkemizde değişik lezzetlerde, farklı isimlerle anılan, üretim tekniklerinde farklılık bulunan alıç, armut, şeker mısıırı, dut, andız (ardıç), elma, erik, incir, karpuz, kayısı, keçiboynuzu (harnup), kızılıık, hurma, şeker pancarı, üzüm gibi muhtelif pekmez çeşit ve tipleri bulunmaktadır (Kaya 2002, Karaca 2009). Ülkemizde en fazla üretilen ve tüketilen pekmez çeşitleri ise dut, üzüm ve keçiboynuzudur (Karaca 2009).

Pekmez üretimi için kullanılan meyve, beslenme ve teknolojik yönden dolayı büyük önem taşımaktadır. Bazı meyvelerin arzındaki yüksek fiyatlar veya zorlukların yanı sıra yüksek üretim girdilerinden dolayı, geleneksel pekmez, diğer birçok gıda maddesi gibi taklit ve taşış faaliyetlerine maruz kalmaktadır (Tosun 2014). Gıda ürünlerinde ekonomik kazanç elde etmek amacıyla üründe hem besin değer kaybına neden olan hem de gıda güvenliğini tehdit edebilen hilelerde temel olarak, ürünlerin duyuşal özelliklerinde çok az değişikliğe neden olan veya hiç

değişiklik yaratmayan ve maliyeti düşük olan maddeler kullanılmaktadır (Naderi-Boldaji ve ark. 2018). Orijinal pekmez örneklerine glukoz şurubu ilavesi ve gerekirse karamel ilavesi ile orijinal ürün görünümünün taklit edilmesi, bazı üreticiler tarafından yapılan muhtemel hilelerin en yaygın örneklerinden biridir (Şimşek ve ark. 2004, Tosun 2014). Türk Gıda Mevzuatına göre glukoz şurubu, yüksek fruktozlu mısır şurubu veya başka şekerlerin pekmeze eklenmesi yasaktır (Anonim 2017). Bu nedenle, pekmezde yapılan hilenin tespiti, tüketiciler, gıda üreticileri, satıcılar ve gıda otoritesi için çok önemli bir konudur.

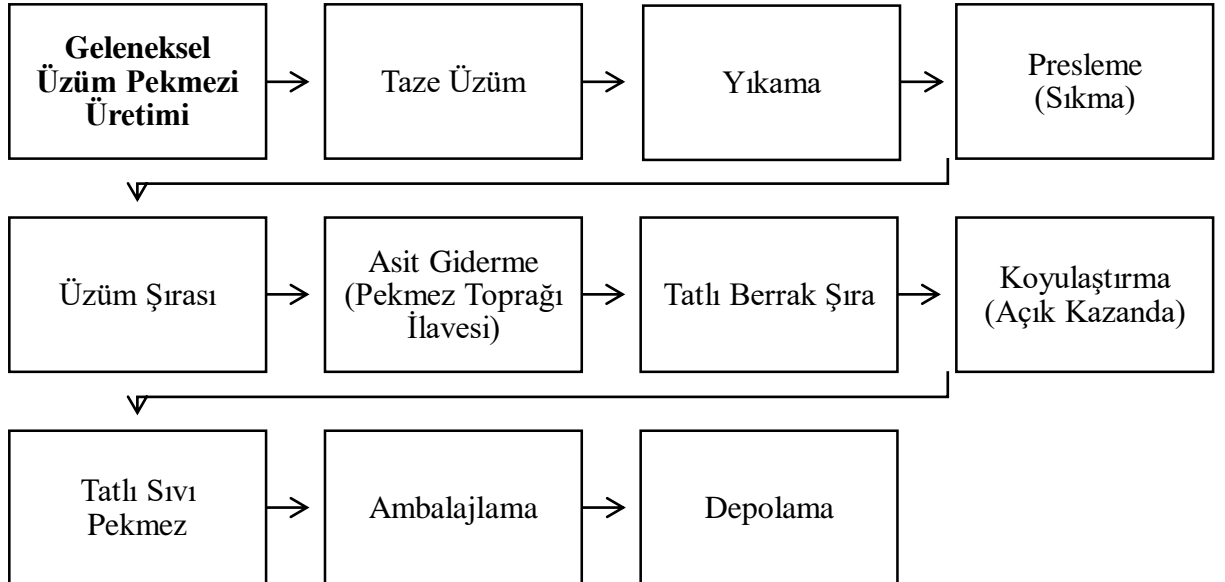
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Pekmez ve Pekmez Üretimi

Pekmez, kaynatılarak yoğunlaştırılan, gıda katkı maddeleri ve şeker gibi herhangi bir madde ilave edilmeden üretilen raf ömrü uzun bir üründür (Şengül ve ark. 2007, Karaca 2009). Genel olarak meyve sularının asitliğini gidermeden veya giderdikten sonra açık veya vakumlu kaplarda toplanmasıyla üretilen geleneksel bir Türk yiyeceğidir. Üzüm en çok kullanılan meyve olup dut, incir ve keçiboynuzu gibi diğer meyveler de pekmez üretimi için hammadde olarak kullanılır (Şimşek ve ark. 2004, Koca ve ark. 2007, Karaca 2009).

Ülkemizde değişik lezzetlerde farklı isimlerle anılan, yapım tekniklerinde farklılık bulunan alıç, armut, şeker mısırı, dut, andız(ardıç), elma, erik, incir, karpuz, kayısı, keçiboynuzu(harnup), kızılıcık, hurma, şeker pancarı, üzüm gibi muhtelif pekmez çeşit ve tipleri bulunmaktadır (Kaya 2002). Ülkemizde en fazla üretilen ve tüketilen pekmez çeşitleri ise dut, üzüm ve keçiboynuzudur (Karaca 2009).

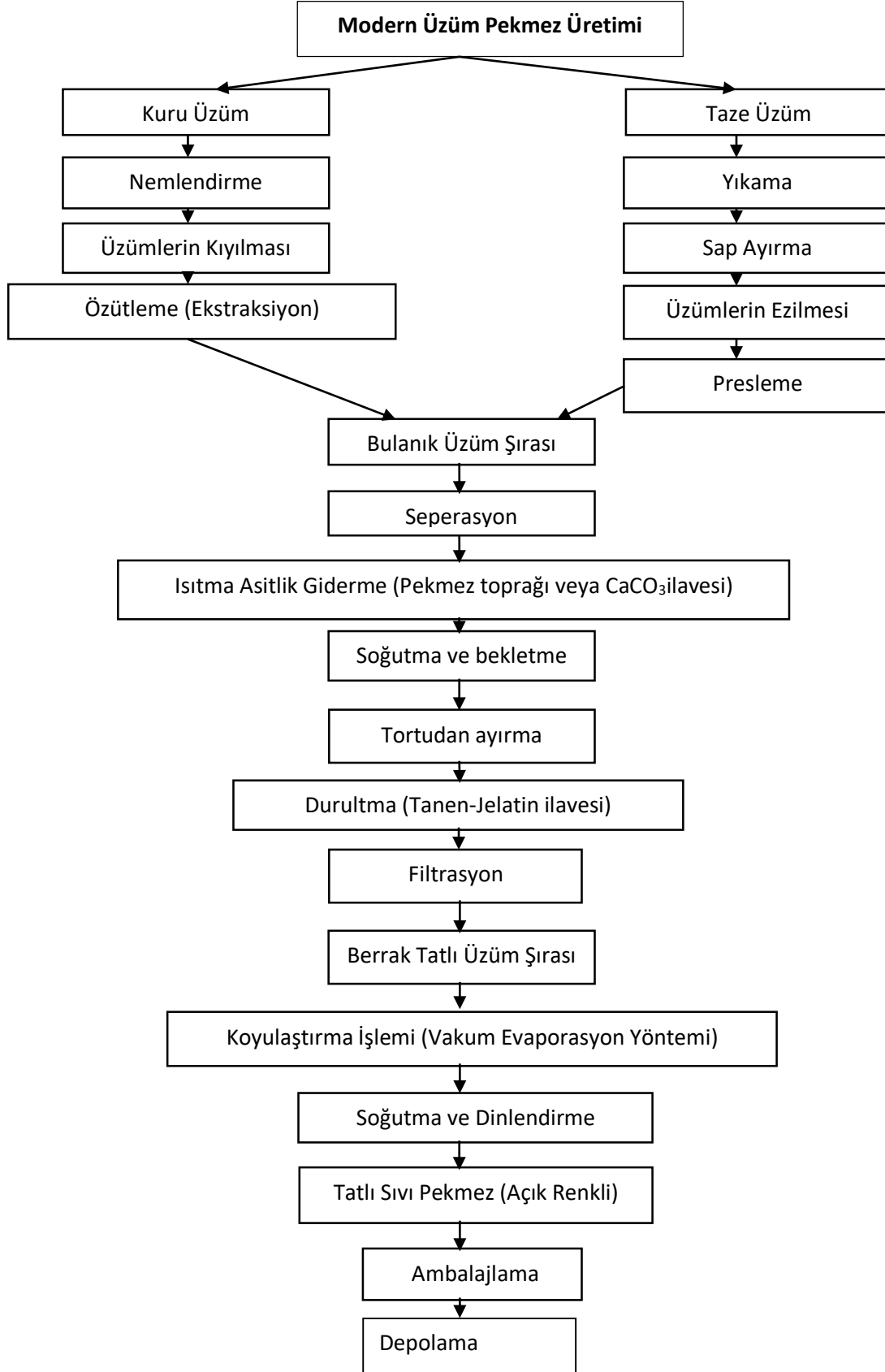
Pekmez geleneksel ve modern yöntemlerle üretilmektedir. Geleneksel tatlı sıvı üzüm pekmezi üretiminde kullanılacak üzümün hasadı şeker içeriklerinin arttığı olgun dönemde yapılır. Üzümlere yıkama yapılarak toz, yaprak, böcek, toprak, sap ve ilaç kalıntıları uzaklaştırılır.



Şekil 2.1. Geleneksel Üzüm Pekmezi Üretimi (Kaya ve ark. 2005).

Hammaddenin mikroorganizma düzeyinin en aza indirilmesi için bozulmuş ve küflenmiş üzümlerin ayrılması sağlanır. Şıranın çıkarılması için çuvallara doldurulan temizlenmiş üzümler tahta veya beton malzemedan yapılmış tekne içerisinde çizmelerle çğnenir. Ardından durultma ve asitliği giderme işlemleri pekmez toprağı (bazı yörelerde meşe külü de beraberinde kullanılır) kullanılarak yapılır. 100 kg taze üzümde elde edilen şıraya 0,1–1,0 kg arasında değişen oranlarda pekmez toprağı katıldığı bildirilmektedir. Kazan içerisindeki üzüm şırası kuvvetli yanan ocakta kaynatılır, bu işleme şıranın kestirilmesi denir. Şıra içerisindeki tortunun kabın dibine çökmesi için bir gece bekletilir. Tortusu ayrılan şıra yayvan kalaylı bakır leğenlerde koyulaşıncaya kadar kaynatılır. Kazanın dibinde yanıkların oluşmasını önlemek ve buharlaşmaya yardımcı olmak için şıra kaynatma süresince sürekli olarak karıştırılır. Kaynayan şıranın yüzeyinde oluşan kirli köpük kaynatma işlemi süresince sürekli olarak alınarak berrak pekmez oluşumu sağlanır. Koyulaşan pekmez ocaktan alınarak soğumaya bırakılır (Nas ve Nas 1987, Sarıtepe 2018). Şekil 2.1.'de geleneksel üzüm pekmez üretimi gösterilmiştir.

Modern yöntemle tatlı sıvı pekmez üretimi hem kuru üzümde hem de taze üzümde yapılabilmektedir. Kuru üzümde pekmez üretiminde öncelikle nemlendirilen kuru üzümler kıyma makinesinde parçalanır. Ardından özütleme işlemi ile 1/3 oranında ters akımlı katı sıvı ekstraksiyonu uygulaması yapılır. Kuru üzümdeki şekerli bileşenler bu işlem ile bulanık üzüm şırasına geçer. Taze üzüm ile pekmez yapımında ise taze üzümler temiz su ile yıkanır ve sapların çıkarılması için sap ayırma makinesinden geçirilir. Üzüm ezme değirmeninde üzümler parçalanır. Parçalanan üzümler presten geçirilerek bulanık şıra elde edilir. 50 ppm kükürt dioksit eklenerek elde edilen şıranın kararması önenebilir. Kaba partiküllerin ayrılması için üzüm şırası separatörlerden geçirilir. Kalsiyum karbonat (CaCO₃) veya pekmez toprağı eklenerek asitliğin giderilmesi sağlanır. Ardından 70 °C'ye ısıtılır. Şıranın ısıtılması ile hem ilave edilen pekmez toprağı ve kalsiyum karbonatın etkisinin hızlandırılması hem de mayaların gelişmesinin engellenmesi sağlanır. Ardından üzüm şırası soğutularak 5-6 saat dinlenmeye bırakılır. Dinlendirmenin ardından berrak kısım ile kabın dibindeki tortu ayrılır. Ayrılan berrak üzüm şırasına durultma işlemi uygulanır. Şıranın kuru maddesine göre ayarlanan tanen- jelaatin uygulaması ile durultma işlemi gerçekleştirilir ve işlem sonunda şıra filtre edilir. Filtre edilen berrak şıranın koyulaştırılması vakum (67-70 °C) altında yapılır. Ardından pekmez soğutulup şişelenir (Yazıcıoğlu ve Gökçen 1976, Kayahan 1982, Cemeroğlu 1982, Ekşi 1986, Batu 1991, Sarıtepe 2018). Şekil 2.2.'de modern yöntemle tatlı sıvı pekmez üretimi gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Modern Yöntemle Üzüm Pekmezi Üretimi (Kaya ve ark. 2005).

2.1.1. Üzüm, Keçiboynuzu ve Dut Pekmezi

TGK. Üzüm Pekmezi Tebliği'nde üzüm pekmezi 'Fermente olmamış taze üzüm veya kuru üzüm ekstraktının uygun yöntemlerle asitliğinin azaltılıp durultulmasından sonra tekniğine uygun olarak vakum altında veya açıkta koyulaştırılması ile elde edilen kıvamlı ürün' tanımlamaktadır (Anonim 2017). Tebliğe göre sıvı üzüm pekmezi kristalleşmemiş yapıda, açık kırmızı kahverengiden koyu kırmızı kahverengiye kadar değişen renkte, kendine has koku ve homojen yapıda, kıvamlı ve akışkan olmalı, yabancı madde ve yanık tat bulundurmamalıdır. Tebliğde ticari glukoz, fruktoz ile seyreltilmesi ve/veya çoğaltılması yasaklanmıştır (Anonim 2017).

Ülkemizde üzüm pekmezleri çeşitlilik gösterir. Renk, kıvam ve tatlarına göre birbirinden ayırmakla birlikte, üretildikleri yörelere göre de örneğin Gaziantep'te Ağda, Zile'de Zile pekmezi, Kırşehir'de Çalma, Kahramanmaraş'ta Masara, Balıkesir'de Bulama, olarak isimlendirilmektedir (Kaya ve ark. 2005). Vücutta kan yapımında kullanılır, enerji verir. İştah açıcıdır. Mide, bağırsak ve böbrekler üzerine olumlu etkileri vardır. Damar sertliğine iyi gelir ve kan dolaşımını kolaylaştırır (Baytop 1999, Karaca 2009).

Keçiboynuzu Akdeniz bölgesinde, yabani formda (meyve ince ve donuk kahve renkli) yetiştiği gibi aşılama yoluyla kültürü (meyve kalın, parlak ve siyahımsı kahve renkli) de yapılmaktadır (Turhan ve ark. 2007). 10-20 cm uzunlukta, 0,5-1,0 cm kalınlıkta parlak ve siyahımsı kahve renkli, 10-15 taneli özel kokulu ve tatlı lezzetlidir (Batu ve ark. 2007, Karaca 2009). Pekmez üretimi için genellikle çekirdeği çıkarılmış keçiboynuzu kırması kullanılmaktadır. Nefes darlığının giderilmesi, kolesterolün düşürülmesi, dişlerin ve kemiklerin güçlendirilmesi, tansiyonun dengelenmesi, anemi hastalığı, kalp çarpıntısının önlenmesi, cinsel gücü ve sperm sayısını arttırma, vücudu güçlendirip yenilemede faydalıdır. Sindirim sistemi üzerine ve bağırsak rahatsızlıklarına karşı da etkilidir. İçerdiği yüksek oranda mineraller (potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, fosfor, çinko vb.) ile vitaminler sayesinde karaciğer, akciğer ve tansiyon üzerine çok yararlı etkileri bulunmaktadır (Karaca 2009). Keçiboynuzu pekmezi üretiminde, toplanan keçiboynuzu tahta bir havanda ezilerek toz forma getirilir. Ardından açık tanklara toz halindeki keçiboynuzu ve su eşit oranlarda konularak, çözünebilir maddelerin ekstrakte edilebilmesi için 3 gün süreyle beklenir. Katı maddelerin ayrılması için elde edilen ekstrakt filtre edilir. Ardından 72 °Briks'e ulaşınca kadar açık tanklarda karıştırılarak kaynatılır. Konsantrasyon işlemine bağlı olarak ürün rengi açık kahverengiden koyu kahverengine dönüşür (Şengül ve ark. 2007, Günal 2011).

Dut pekmezi üretiminde genel olarak taze dut kullanılmaktadır. Ancak dut çabuk bozulabilen bir meyvedir ve bu sebepten kurutulmuş olarak depolanmaktadır. Pekmez üretimi için kurutulmuş bu dutlar da hammadde olarak kullanılmaktadır. Mineral maddeler bakımından zengin olan dut pekmezi en fazla potasyum, kalsiyum, demir, fosfor, magnezyum, kükürt içermektedir (Akbulut ve ark. 2007). Anemi, mide hastalıkları, ülser, astım ve bronşit, ağız ve boğaz hastalıklarında etkilidir. Enerji deposudur. Bebek ve çocuklarda zekâ ve beden gelişimine katkı sağlar (Karaca 2009). Pekmez üretiminde, öncelikle dutlar ayıklama işlemine tabi tutulur. Yaprak, böcek, odun parçacığı gibi yabancı maddeler ile olgunlaşmamış dutlar ayıklanır. Ardından dutlar kazana alınarak üzerine 1/2-1/4 oranında su ilave edilir. Suyun meyveye mümkün olduğunca nüfuz etmesi ve homojen bir karışım sağlanması için kazan içeriği iyice karıştırılarak kaynatılır. Böylece dutun yapısı bozularak içerdiği şeker ve diğer bileşenlerin suya geçmesini sağlanacaktır. 30-60 dakika kadar süren ısıtma işlemi sonrasında 40-50 °C'ye kadar mayşe soğutulur. Presleme işlemi için ahşap veya betondan yapılmış presleme düzenekleri kullanılır. Presleme işlemi 20-40 dakika arasında değişmektedir. Presten alınan posada kalan bir miktar şekeri almak için posa tekrar sulandırılarak kaynatılır ve preslenir. Böylelikle pekmezin rengi daha açık ve parlak olmaktadır. Duruma göre bu işlem üçüncü kez de tekrarlanabilmektedir. Presten alınan şıra tülbent kullanılarak süzülür ve koyulaştırma kazanlarına alınır. Açık kazanlarda, şiranın miktarına bağlı olarak 15-40 dakika sürekli karıştırılarak koyulaştırma işlemi yapılır. Oluşan pekmezin kıvamına bakılarak işlem sonlandırılır. Ardından karıştırılıp havalandırılarak soğutulan pekmez ambalajlanarak depolanır (Aksu ve Nas 1996, Tosun ve Keleş 2005, Yoğurtçu ve Kamışlı 2006, Güngör 2007).

Üzüm, dut ve keçiboynuzu pekmezlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir (Üstün ve Tosun 1997, Şimşek ve Artık 2002, Şengül ve ark. 2005, Turhan ve ark. 2007, Yiğit 2016).

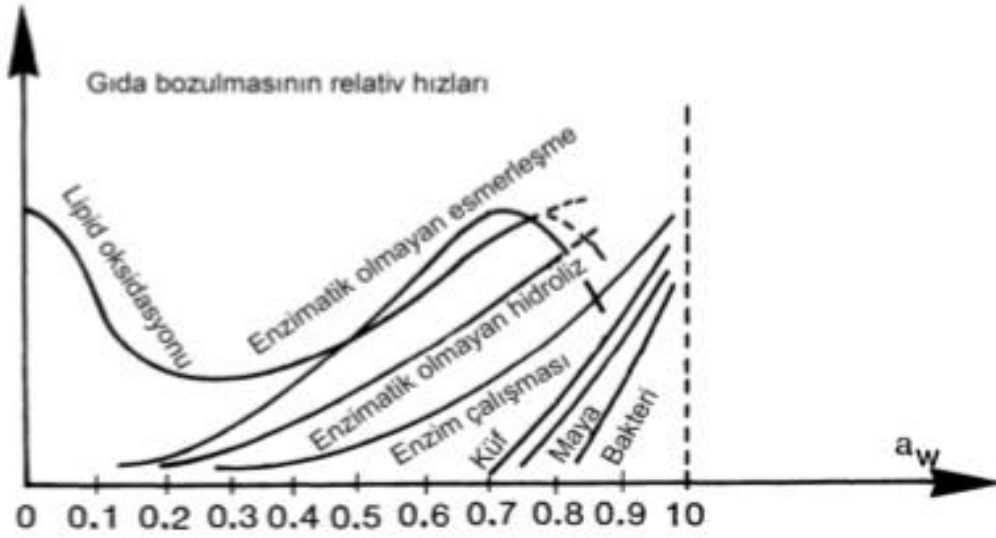
Çizelge 2.1. Üzüm, Dut ve Keçiboynuzu Pekmezlerinin Bazı Özellikleri (Üstün ve Tosun 1997, Şimşek ve Artık 2002, Şengül ve ark. 2005, Turhan ve ark. 2007, Yiğit 2016)

Bileşen	Üzüm Pekmezi	Dut Pekmezi	Keçiboynuzu Pekmezi
Toplam Kuru Madde (%)	77,12	74,33	72,73
Çözünür Kuru Madde (%)	74,32	72,00	72,00
pH	5,26	5,15	5,25
Titrasyon asitliği (%)	0,74	0,52	0,89
Protein(%)	0,92	0,36	1,20
HMF	21,10	6,34	1,88
Toplam Şeker (%)	64,13	60,22	63,20
İnvert Şeker (%)	64,13	59,56	17,40
Sakkaroz (%)	-	0,66	45,40

2.1.2. Pekmezin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.1.2.1. Su aktivitesi(a_w)

Pekmezde esmerleşme reaksiyonlarından biri olan Maillard reaksiyonunun meydana gelmesinde su aktivitesi (a_w) önemli bir parametredir. Genelde su aktivitesi (a_w), düşük ve yüksek değerlerde iken tepkimenin azaldığı bildirilmektedir (Toker 2012, Akkaya 2016). Yüksek su aktivitesi (a_w) değerlerinde reaktanlar seyreltiği için reaksiyon daha yavaş meydana gelmektedir. Düşük su aktivitesi (a_w) değerlerinde ise reaktanların ortamdaki miktarları artsa dahi hareketi kısıtlandığından dolayı kuru ve orta nemli gıdalarda 0,5-0,8 su aktivitesi (a_w) değerlerinde maksimum seviyeye ulaştığı bildirilmektedir (Saritepe 2018). Şekil 2.3.' te gıdaların bozulma hızına su aktivitesinin etkisi gösterilmektedir (Alais ve Linden 1991; Saritepe 2018).



Şekil 2.3. Gıdaların Bozulma Hızına Su Aktivitesinin Etkisi (Alais ve Linden 1991; Sarıtepe 2018)

Özhan (2008), yaptığı çalışmada keçiyoynuzu pekmezlerinde depolama süresince su aktivite değerini 0,598-0,612 aralığında saptamıştır. Bu aralığın Maillard reaksiyon hızının en yüksek seviyede gerçekleştiği aralıkta (0,600-0,700) olduğu görülmektedir (Fellows 2000, Özhan 2008).

Koca ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada 3 farklı Zile pekmezinde su aktivitesi değerini 0,605-0,644 aralığında ve 6 farklı üzüm pekmezinin su aktivite değerini 0,7410-0,746 aralığında bulmuşlardır.

2.1.2.2. HidroksimetilFurfural (HMF)

Şekerlerin parçalanma ürünlerinden biri olan hidroksimetilfurfural (HMF) renk esmerleşmesinde rol oynar. HMF; düşük pH değerinde, heksozların asidik ortamda bozulmaları ile oluşabilmekte ve oluşan HMF bazı gıda maddelerinde bozulma indisi olarak kabul edilmektedir. Pekmezde en önemli kalite unsurlarından biridir (Kayahan 1982, Zengin 2006, Akaydın 2009). TGK. Üzüm Pekmezi Tebliğinde HMF miktarı maksimum 75 mg/kg olarak belirtilmiştir (Anonim2017).

Kayahan (1982), yaptığı bir çalışmada cıvık ve katı pekmezlerde HMF miktarlarını sırasıyla 27,48 g/1000g ve 30,93 g/1000g olarak bulmuştur. Üstün ve Tosun (1997), Samsun ilinde satışa sunulan 11 adet pekmez örneğinde yaptıkları araştırmada HMF miktarlarını 7,38–166,05 mg/kg aralığında bulmuşlardır.

Başka bir araştırmada farklı pekmezlerin bazı özellikleri incelenmiş üzüm pekmezinde HMF 18,5–23,4 mg/kg, keçiboynuzu pekmezinde 4,1-7,0 mg/kg, dut pekmezinde ise 17,8-21,4 mg/kg aralıklarında bulunmuştur (Şimşek 2000).

Şimşek ve Artık (2002), yaptıkları araştırmada Erzurum'da üretilen dut pekmezinin HMF miktarlarını 17,80-21,40 mg/kg aralığında; Hayoğlu ve Toker (2003) ise piyasadan 10 adet örnek toplayarak ve ayrıca kontrollü şartlarda yöresel teknikler kullanarak Gün pekmezi üretmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda HMF miktarlarını 0,15–1,20 mg/kg aralığında bulmuşlardır.

Tosun ve Keleş (2005), dut pekmezlerinde HMF miktarlarını 13,02-102,99 mg/kg; Zengin (2006) ise gün pekmezi üzerine yaptığı araştırmada HMF değerini 26,12–51 mg/kg, Koca ve ark. (2007), 6 farklı üzüm pekmezinin HMF değerlerini 29,56–801,80 mg/kg aralığında bulmuşlardır.

Yapılan başka bir çalışmada ticari olarak üretilen bazı katı ve sıvı üzüm pekmezlerinin kimyasal bileşenleri ile fiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla araştırma yapılmış, 10 firmaya ait sıvı üzüm pekmezi ile 2 adet geleneksel yöntemle (ev koşullarında) üretilmiş sıvı üzüm pekmezi örnekleri alınmıştır. Bu örneklerin HMF değerleri 11,83–403,20 mg/kg aralığında bulunmuştur (Akaydın 2009).

Tetik ve ark.(2010), keçiboynuzu pekmezinde insan metabolizması üzerinde mutajenik etkisi olan 5-HMF' nin içeriği ile ilgili yaptıkları araştırmada mevzuatta belirlenen değerden daha düşük bir değer olan 12,25 mg/kg olarak bulmuşlardır.

Alpar (2011), geleneksel yöntemlerle elde edilen pekmezlerde HMF değerlerini 3,312 mg/kg ile 6,336 mg/kg aralığında bulmuş; Türkben ve ark. (2016), farklı üzüm çeşitlerinden yapılan pekmezlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelediklerinde ise HMF değerlerini 5,93-762,22 mg/kg aralığında bulmuşlardır.

2.1.2.3.Fenolik Maddeler

Fenolik bileşikler, genel olarak meyve ve sebzede az ya da çok miktarda bulunan, meyve sebzelerin işlenmesi sırasında değişik sorunlara neden olan önemli bileşenlerdir. Meyve ve sebzelerde lezzetin oluşmasında, acı ve burukluk gibi tat unsurlarını içerir; bir kısmı ise meyve sebzelere sarı, sarı-esmer, kırmızı-mavi tonlardaki renklerini verirler. Fenolik bileşikler sebzelere kıyasla meyvelerde daha zengindirler. Fenolik maddeler, antioksidan, antimutajenik

ve antikarsinojenik özellikler gibi geniş bir biyokimyasal aktivite spektrumuna da sahiptirler (Güngör 2007).

Kaya (2002) tarafından yapılan araştırmada; 3 ayrı yöntem kullanılarak 4'er farklı pekmez (Hardallı-ekşi pekmez, Tatlı pekmez, Hardallı-tatlı pekmez ve Ekşi pekmez (tanık)) üretilmiştir. Daha sonra bu pekmez örneklerinde analizler yapılarak toplam fenolik bileşikler 60-103 mg/100g aralığında bulunmuştur

Beyaz, kırmızı ve karadut meyvelerinin kimyasal kompozisyonu üzerine yapılan bir çalışmada, karadutun en yüksek toplam fenolik ve flavonoid içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir (Ercişli ve Orhan 2006). 15 adet dut pekmezi örnekleri üzerinde yapılan başka bir çalışmada ise fenolik madde miktarları 5,49-18,28 µgGAE/mg aralığında bulunmuştur (Güngör 2007).

Alpar (2011) kırmızı, siyah ve beyaz üzüm tipine ait pekmezlerin toplam fenolik miktarlarını sırasıyla 2,943-20,447 mg/L, 3,516-25,813 mg/L, 3,225-24,188 mg/L aralıklarında bulmuştur.

Dut pekmezinde antioksidan aktivitesi üzerine depolamanın etkisinin araştırıldığı bir başka çalışmada en düşük fenolik madde miktarı 9,76 µgGAE/mg, en yüksek fenolik madde miktarı ise 15,28 µgGAE/mg tespit edilmiştir. Depolama süresinin, pekmez örneklerinin fenolik madde miktarı üzerinde istatistik olarak önemli düzeyde ($P < 0,01$) etkili olduğu tespit edilmiş, depolama süresince örneklerin fenolik madde miktarında azalmanın meydana geldiği tespit edilmiştir (Karataş ve Şengül 2018).

2.1.2.4. Renk

Aksu ve Nas (1996), yaptıkları araştırmada Erzurum'da üretilen dut pekmezlerinin L^* değerlerini 31,17- 67,89 aralığında, a^* değerini 7,56-35,23 aralığında, b^* değerini ise (-) 20,37-59,34 aralığında belirlemişlerdir.

Şimşek (2000), tarafından yapılan araştırmada üzüm pekmezi için L^* değeri 18,43-19,33 a^* değeri 0,17-0,23 b^* değeri 0,61-0,64; keçiboynuzu pekmezi için L^* değeri 16,45-19,25 a^* değeri 0,58-0,68 b^* değeri 0,46-0,55; dut pekmezinde ise L^* değeri 18,06-19,10 a^* değeri 0,19-0,29 b^* değeri ise 0,41-0,52 olarak bulunmuştur.

Tosun ve Keleş (2005), Erzurum'un Olur ve Oltu ilçelerinden temin edilen dut pekmezi örneklerinde yaptıkları çalışmada L^* değeri; 5,52-18,89 a^* değeri; 4,37-18,71 b^* değeri; (-) 6,08 ile (-) 0,44 olarak belirlenmiştir. Bir başka çalışmada ise dut pekmezinin fiziksel, kimyasal özellikleri ve reolojik özellikleri araştırılmış, L^* 19,27, a^* 15,91, b^* (-) 0,14 olarak bulunmuştur (Şengül ve ark. 2005).

Koca ve ark. (2007), 6 farklı üzüm pekmezlerini Tokat ilindeki ticari firmalardan alarak çeşitli analizler yapmışlardır. Yapılan bu analizlerin üzüm pekmezi için renk değerleri şu şekildedir; L^* (0, siyah; 100, beyaz): 14,19–14,47; a^* (+kırmızı, - yeşil): 0,30–0,70; b^* (+ sarı, -mavi): 0,90–1,27.

Akaydın (2009), ticari olarak üretilen bazı katı ve sıvı üzüm pekmezlerinin bazı kimyasal bileşenleri ile fiziksel özellikleri ile belirlenmesi amacıyla yapmış olduğu araştırmasında Tokat ve Çorum illerindeki süpermarketlerden temin edilen, 10 firmaya ait sıvı üzüm pekmezi ile 2 adet geleneksel yöntemle (ev koşullarında) üretilmiş sıvı üzüm pekmezi örnekleri almıştır. L^* değeri 21,60–29,90, a^* değeri 0,09 – 0,74, b^* değeri 0,13–1,47 değerleri arasında sonuçlar elde etmiştir

Alpar (2011), yaptığı çalışmada kıvı, siyah ve beyaz üzüm tipine ait pekmezlerin renk analizlerini yapmış, kıvı üzüm tipine ait pekmez için L^* parlaklık (0-100) değerleri 43,21 ile 70,94 arasında, a^* (+kırmızı, -yeşil) değeri -1,69 ile 18,59 arasında değişirken b^* (+sarı, -mavi) değeri 5,20 ile 41,66 arasında değişmiştir. Siyah üzüm tipine ait pekmez için L^* parlaklık (0–100) değerleri 54,43 ile 68,23 arasında, a^* (+kırmızı, -yeşil) değeri ise -0,58 ile 8,12 arasında değişirken b^* (+sarı, -mavi) değeri 5,80 ile 47,47 arasında değişmiştir. Buna göre L^* parlaklık (0–100) değerleri 37,47 ile 72,57 arasında, a^* (+kırmızı, -yeşil) değeri ise -1,19 ile 18,69 arasında değişirken b^* (+sarı, -mavi) değeri 6,14 ile 34,94 arasında değişmiştir.

2.1.2.5. pH

TGK. Üzüm Pekmezi Tebliğinde sıvı pekmezler için $pH \leq 5,0 - 6,0$ için tatlı pekmez, $3,5 - 5,0 >$ için ekşi pekmez tanımı yapılmıştır (Anonim 2017).

Pekmez üretimi sırasında şıraya uygulanan ön işlemlerden asitlik giderme işlemi ile asitliği giderilen şıralardan hem açık kazan (klasik yöntem) hem de vakum yöntemiyle elde edilen pekmezlerde renk esmerleşmesinin daha az olduğu belirtilmektedir (Kayahan 1982). Yüksek pH HMF oluşumunu tetiklemektedir (Saritepe 2018).

Yapılan bazı çalışmalarda elde edilen pH değerleri Çizelge 2.2.' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Farklı Pekmez Çeşitlerine ait pH değerleri

Pekmez Çeşitleri	pH	Kaynak
Üzüm Pekmezi	5,05	Kayahan 1982
Zile Pekmezi	4,90	Kayahan 1982
Yaş Üzüm Pekmezi	4,64-4,50	Özkök 1989
Zile Pekmezi	6,01-7,15	Karakaya ve Artık 1990
Keçiboynuzu Pekmezi	5,05	Aksu ve Nas 1996
Dut Pekmezi	5,35-6,03	Aksu ve Nas 1996
Üzüm Pekmezi	5,20-5,33	Şimşek 2000
Keçiboynuzu Pekmezi	5,31-5,40	Şimşek 2000
Dut Pekmezi	5,42-5,56	Şimşek ve Artık 2002
Dut Pekmezi	5,18-5,64	Tosun ve Keleş 2005
Üzüm Pekmezi	4,92	Karababa ve Develi 2005
Gün Pekmezi	4,10-7,23	Zengin 2006
Zile Pekmezi	5,32-5,41	Koca ve ark. 2007
Üzüm Pekmezi	5,03-5,49	Koca ve ark. 2007
Keçiboynuzu Pekmezi	5,09	Şengül ve ark. 2007
Keçiboynuzu Pekmezi	5,10	Turhan ve ark. 2007
Üzüm Pekmezi	4,40-5,78	Akaydın 2009
Üzüm Pekmezi	7,82-8,35	Alpar 2011
Üzüm Pekmezi	3,59-5,23	Türkben ve ark. 2016

2.1.2.6. Suda Çözünür Kuru Madde (Briks)

Üzüm Pekmezi Tebliğinde sıvı ve katı üzüm pekmezleri için sırasıyla SÇKM değerleri en düşük % 68 ve % 80 olarak belirlenmiştir (Anonim 2017). TSE 12001 Nolu Dut Pekmezi Standardına göre refraktometrik kuru madde en az 72,00 olmalıdır (Anonim1996).

Çizelge 2.3.'te yapılan bazı çalışmalarda pekmez çeşitlerine ait SÇKM değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Pekmez çeşitlerine ait SÇKM değerleri

Pekmez Çeşitleri	SÇKM (%Briks)	Kaynak
Zile Pekmezi	72,00	Kayahan 1982
Sıvı Üzüm Pekmezi	61,22-70,02	Özkök 1989
Katı Zile Pekmezi	70,60-82,40	Karakaya ve Artık 1990
Dut Pekmezi	65,70-67,00	Şimşek ve Artık 2002
Dut Pekmezi	70,00-81,62	Tosun ve Keleş 2005
Dut Pekmezi	72,00	Şengül ve ark. 2005
Sıvı Üzüm Pekmezi	69,10-74,40	Zengin 2006
Katı Üzüm Pekmezi	80,50-83,50	Zengin 2006
Dut Pekmezi	75,40	Yoğurtçu ve Kamışlı 2006
Keçiboynuzu Pekmezi	69,68	Yoğurtçu ve Kamışlı 2006
Dut Pekmezi	73,17	Batu ve ark. 2007
Keçiboynuzu Pekmezi	71,00	Turhan ve ark. 2007
Üzüm Pekmezi	69,12-74,37	Akaydın 2009
Üzüm Pekmezi	61,50-67,00	Alpar 2011
Üzüm Pekmezi	69,10-74,40	Kaya ve Ark. 2012
Üzüm Pekmezi	66,19-80,57	Türkben ve ark. 2016

2.2. Pekmezde Taklit ve Tağşiş

Mevzuatta tağşiş, ‘Gıda maddelerinin ve gıda ile temasta bulunan madde ve malzemelerin, mevzuata veya izin verilen özelliklerine aykırı olarak üretilmesi halini; taklit ise ‘Gıda maddesini ve gıda ile temasta bulunan madde ve malzemelerini; şekil, bileşim ve nitelikleri itibariyle evsafında olmayan özellikleri haiz gibi göstermek’ olarak tanımlanmaktadır (Anonim 2008).

Pekmez üretimi için kullanılan meyve, beslenme ve teknolojik yönden dolayı büyük önem taşımaktadır. Bazı meyvelerin arzındaki yüksek fiyatlar veya zorlukların yanı sıra yüksek üretim girdilerinden dolayı, geleneksel pekmez, diğer birçok gıda maddesi gibi taklit ve tağşiş faaliyetlerine maruz kalmaktadır (Tosun 2014). Gıda ürünlerinde ekonomik kazanç elde etmek için yaygın olarak yapılan hilelerde temel olarak, ürünlerin duyu özelliklerinde çok az değişikliğe neden olan veya hiç değişiklik yaratmayan ve maliyeti düşük olan maddeler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu hile maddeleri sadece ürünün besin değerini düşürmekle kalmaz aynı zamanda gıda güvenliğini de tehdit edebilir (Naderi-Boldaji ve ark. 2018). Orijinal pekmez örneklerine glukoz şurubu ilavesi ve gerekirse karamel ilavesi ile orijinal ürün görünümünün taklit edilmesi, bazı üreticiler tarafından yapılan en yaygın muhtemel hilelerden biridir (Şimşek ve ark. 2004, Tosun 2014). Türk Gıda mevzuatı ile glukoz şurubu, yüksek

fruktozlu mısır şurubu veya başka şekerlerin pekmeze eklenmesi yasaktır (Anonim 2017). Gıdalarda yapılan tağşiş ve hilenin veya yanıltıcı ilavelerin tespiti için gerek mevcut analitik yöntemlerin geliştirilmesi gerekse de hem Avrupa Birliği hem de diğer gelişmiş ülkelerce yasal düzenlemelerin yapılması adına yönetmelikler ve tüzükler sürekli güncellenmektedir. Ancak, yapılan bilimsel araştırma ve çalışmalara paralel olarak gıda sahtecileri de kabul edilen bu analitik yöntemleri bertaraf edebilecek teknikler geliştirmektedirler (Yılmaz 2011).

Tosun ve Keleş (2008), dut pekmezine farklı şeker şurupları ilave ederek hile belirleme yöntemlerini araştırmışlar, glukoz şurubu katılan pekmez örneklerinde SÇKM, HMF ve viskozite değerlerinin arttığını rutubet, invert şeker, sakaroz, pH, özgül ağırlık, toplam şeker, kül ve iletkenlik değerlerinin azaldığını tespit etmişlerdir.

Gümüştaş (2010), üzüm pekmezi, bal ve meyve suyu örneklerini $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranını İzotop Oran Kütlesi Spektrometrisi (IRMS) kullanarak kararlı izotop analizi yönünden, şeker bileşenleri miktarını ise HPLC kırılma indisi dedektörü kullanarak incelemiştir. Bir veri tabanı oluşturarak hile konusunda bilgi sahibi olunması amaçlanmış, yöntemin orijinal ve hileli bal örneklerinin ayrılmasında doğru ve güvenilir olduğu bildirilmiştir.

Tosun (2014), iki farklı dut pekmezine % 0, 10, 30 ve 50 oranlarında sakkaroz şurubu, glikoz şurubu ve yüksek fruktozlu mısır şurubu ilave edilerek model örnekler hazırlamış, Temel Analiz-İzotop Oran Kütlesi Spektrometrisi (EA-IRMS) ile $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ izotop oranı ile hilenin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Saf dut pekmezinin $\delta^{13}\text{C}$ oranı ortalama olarak ‰ -26,60, sakkaroz şuruplu örneklerin ‰ -24,80, glikoz şuruplu örneklerin ‰ -11,20, yüksek fruktozlu mısır şuruplu örneklerin ‰ -11,40 olarak bildirilmiştir. Yapılan çalışmada özellikle mısır nişastasından elde edilen yüksek fruktozlu mısır şurubu ve glikoz şurubu sonuçları tatmin edici bulunmuştur.

Şimşek ve ark. (2004), kuru üzüm konsantresine % 10, % 25 ve % 50 g/g oranlarında glukoz ve fruktoz ilave etmiş, şeker bileşimi standart enzimatik yöntemlerle analiz edilmiştir. Enzimatik şeker analizi ve atomik absorpsiyon spektrofotometrisi yöntemleri ile şekerler ve elementel kompozisyon belirlenmesine dayanarak pekmezin saflığını tespit etmek için yapılan çalışmada regresyon modelleri geliştirilmiş ve uygulanabilir olduğu bildirilmiştir.

Yılmaz ve Afşar (2012), üzüm ve üzümünden elde edilen birtakım ürünlerin coğrafik köken ve orijinallik tayininin Nükleer Magnetik Rezonans ile İzotopik Analiz (SNIF-NMR) metodu kullanılarak tespit edilmesine dair çalışma yapmış, pekmez ve üzüm örnekleri bölgesel

olarak farkedilirmişlerdir. Ayrıca pekmez örneklerinin, kuru üzüm örneklerine göre döteryumca daha zengin oldukları tespit edilmiştir.

Durmaz ve ark. (2018), pekmez de hilenin tespit edilebilmesi için yüksek basınçlı anyon değişim kromatografisi-darbeleri amperometrik tespit yöntemleri (HPAE-PAD) kullanmışlardır.

Günümüzde, gıda maddelerinde yapılan hilenin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlayan spektroskopik yöntemler (Boyacı ve ark. 2015), pekmez benzeri yüksek şeker içeren ürünlerde de bu amaçla kullanım alanı bulmaktadır. Li ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, Raman spektroskopisi tekniği ile yüksek fruktozlu mısır şurubu ve maltoz şurubu kullanımının balda tespiti gerçekleştirilmiştir. Oroian ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada da bala, fruktoz, glukoz, invert şeker, hidrolize edilmiş inulin şurubu ve malt eklenerek yapılan hilenin tespiti başarıyla gerçekleştirilmiştir. Li ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada ise, yüksek fruktozlu mısır şurubu ve maltoz şurubu ile karıştırılmış balda hile tespiti için spektroskopik tekniklerden biri olan yakın infrared spektroskopisi kullanılmıştır.

Son yıllarda yapılan bir başka çalışmada ise Naderi-Boldaji ve ark. (2018), üzüm şurubunda hile tespiti için iki dielektrik spektroskopi yöntemi kullanmıştır. Çalışmada, 18 adet saf örnek (üzüm şurubu ve üzüm sosu) ve 19 adet hileli (2,5 g/ml olarak hazırlanan şekeli su ile % 5, % 10, % 15, % 20, % 25, % 30 g/g konsantrasyonlarda) örnek hazırlanmıştır. Örnekler iki dielektrik sensör tarafından üç kez taranmış ve spektrumlar elde edilmiştir. Hile maddeleri ile hile seviyeleri arasındaki hiyerarşiyi anlamak için Hiyerarşik Küme Analizi (HCA), kümelerin doğrusal bileşenlerini bulmak için Lineer Diskriminant Analizi (LDA), sınıflar arasındaki sınırları tanımlamada Multi-class Support Vector Machine (SVM) ve çok değişkenli spektral verileri görselleştirmek için Temel Bileşen Analizi (PCA) yapılmış, SVM ve LDA kullanılarak yapılan hilenin tespiti % 100 doğrulukla sonuçlandığını bildirmişlerdir.

Gıda analizlerinde yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntemlerden bir tanesi de Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisidir (FTIR). FTIR'ın, gıdalarda kalite analizi, gıdalarda yapılan hilelerin tespiti ve gıdaların birbirinden ayrılması gibi amaçlarla kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Kelly ve ark. 2006, Rodriguez-Saona ve ark. 2006, Elzey ve ark. 2016). FTIR spektroskopisinin gıda ürünlerinin analizinde kullanılan geleneksel analitik yöntemlere kıyasla daha hızlı ve kolay bir yöntem olduğu bildirilmektedir. Ayrıca bu teknik, uzun numune

hazırlama adımları ve geleneksel olarak kullanılan analitik yöntemlerin içerdiği kimyasalların kullanılmasını gerektirmemektedir (Rodriguez ve ark. 2006, Cascant ve ark.2011, Elzey ve ark.2016, Başar ve Özdemir 2018).

2.3. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)

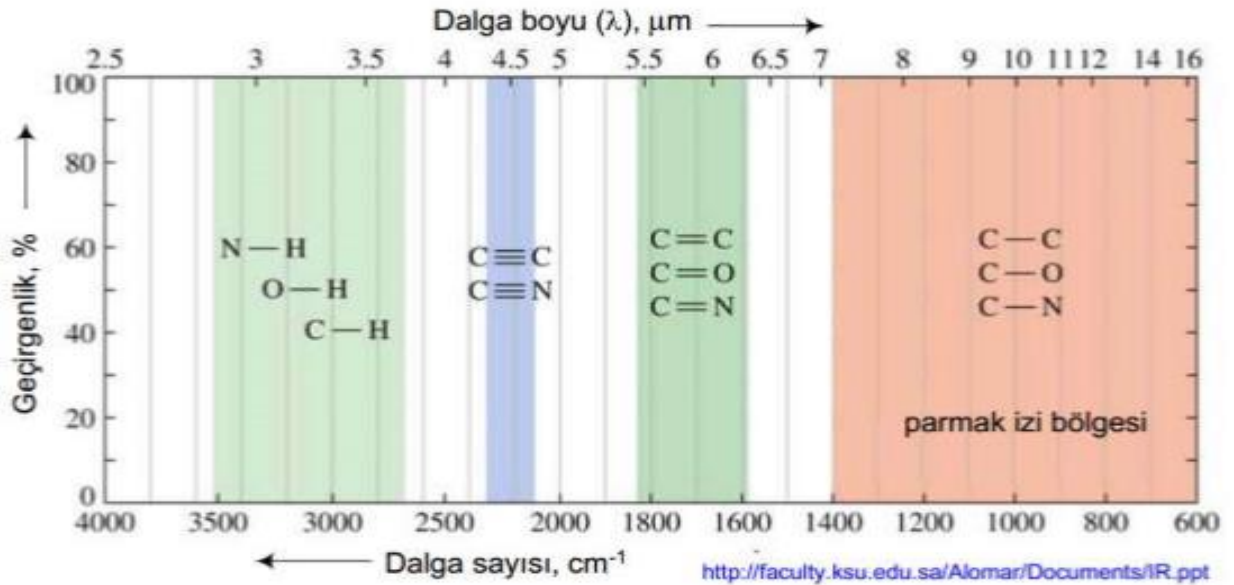
FTIR matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir kimyasal analitik yöntemdir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; $4000\sim 14000\text{ cm}^{-1}$), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; $4\sim 400\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır. Kızıl ötesi radyasyonu kimyasal bağların gerilme, büzülme ve bükülme gibi farklı titreşim hareketleri ile absorbe edilir. Kızıl ötesi bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlar (Kılıç ve Karahan 2010). Şekil 2.5.' de FTIR Spektroskopisi çalışma prensibi gösterilmiştir.

Azalan tam yansıma (ATR) yöntemi, IR spektroskopisi ile birlikte kullanılan bir örnekleme yöntemidir. Yumuşak numunelerin yüzeyinin ve ayrıca sulu, viskoz veya yapışkan numunelerin doğrudan incelenmesini sağlar. Bu yöntem ile, geleneksel IR örnekleme tekniklerinden daha iyi bir tekrarlanabilirlik elde edilebilmektedir (Mellado-Mojica ve ark. 2011).

IR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin parmak izini göstermektedir. Her dalga boyunda ayrı ayrı tarama gerekmesizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilir. Elektromanyetik ışımının organik moleküller tarafından soğurulması, moleküldeki atomların türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne bağlı olduğundan spektroskopik yöntemler, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, yapılarının aydınlatılması, stereokimyasal özelliklerinin bulunması ve saflık kontrolü gibi çok geniş alanda uygulanmaktadır (Büyüksırt ve Kuleaşan 2014).

Organik bileşiklerin tanımlanmasında Orta-IR spektroskopisi kullanılır. Organik bileşikler önemli biyokimyasal parmak izlerini oluşturmaktadırlar (Koca ve ark. 2007). Şekil 2.4' de IR spektroskopi absorpsiyon bantları gösterilmiştir. Bir organik maddenin orta kızılötesi bölgede 3.600 cm^{-1} ile 1.200 cm^{-1} aralığına fonksiyonel gruplar bölgesi, 1.200 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} aralığına diğer bölge parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. Bu orta-IR bölge, genel olarak

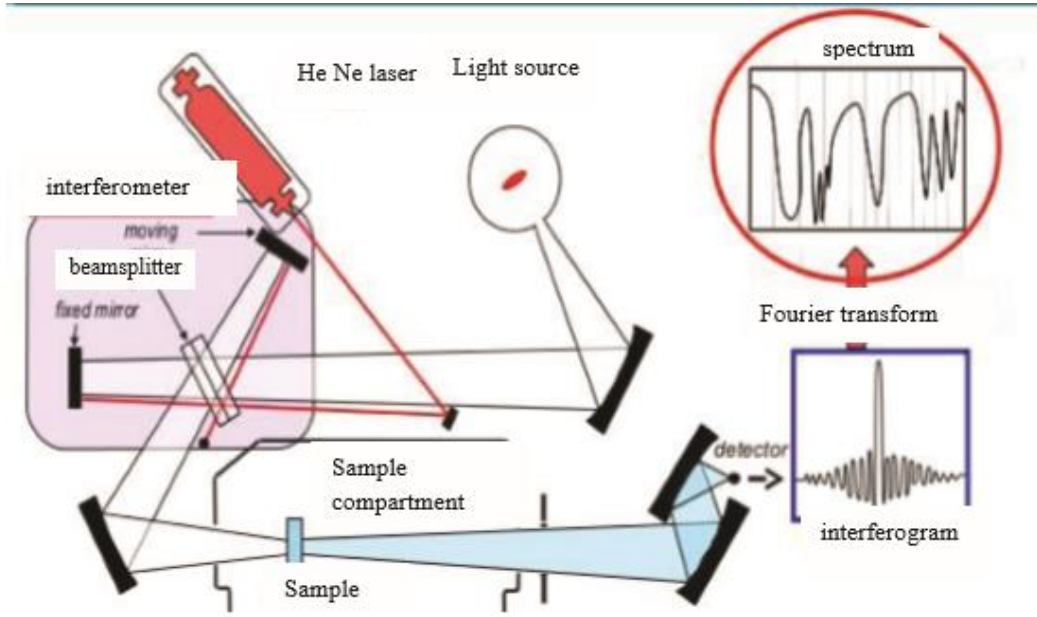
moleküldeki küçük yapısal ve bileşim farklılıklarını araştırmakta kullanılmaktadır. Kimyasal molekül piklerinin önemli ölçüde yer değiştirmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle, bu bölgede iki ışık dizisinin çakışması, aynı maddeye ait olduğunun göstergesidir (Skoog ve ark. 1998). Bir de IR ışık dizisindeki bantların yoğunluğu madde miktarlarıyla orantılı olarak değişmekte ve bu da kantitatif analiz yapmayı mümkün kılmaktadır (De Voort, 1992).



Şekil.2.4. IR Spektroskopi absorpsiyon bantları (Anonim 2016)

Birçok FTIR çalışması grafiklerle desteklenerek spektral veri analizi yapılmaktadır. FTIR spektroskopisi, gıda endüstrisinde kantitatif bir kontrol yöntemi olarak önemli bir potansiyele sahiptir ve çeşitli gıdalarda kimlik doğrulama ve taşıyıcı sorunları çözmek için bugüne kadar başarıyla kullanılmıştır (Büyüksırt ve Kuleaşan 2014).

Gıdalarda saflığın kontrol edilmesinde izotopik yöntemler, kromatografik yöntemler (GC, LC, GLC, HPLC), moleküler yöntemler, immünojenik yöntemler, elektroforetik yöntemler, elektronik yöntemler, spektroskopik yöntemler (N-IR, Raman) kullanılabilir de, FTIR spektroskopisinin hızlı ve hassas sonuç vermesi, kolayca analiz yapılabilmesi, tecrübeye gereksinim duymaması, örneğe zarar vermemesi, küçük miktar örnekle bile sonuç verebilmesi, boyama-işaretleme gibi ek madde veya kimyasal kullanımına gerek duymaması, maliyet ve zaman tasarrufu açısından diğer yöntemlere göre üstünlük sağlamaktadır ve bu yönteme ilgiyi artırmaktadır (Çırak 2017).



Şekil 2.5. Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi Çalışma Prensipleri (Griffiths ve Haseth 2006, Güngör 2017).

Etzion ve ark. (2004), FTIR-ATR kullanarak çiğ sütte protein konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Gürdeniz ve ark. (2008), zeytinyağında yağışın belirlenmesinde, Onsekizoğlu ve ark. (2008) kuru kayıslarda kükürlü bileşenlerin varlığının belirlenmesinde, Gerçekaslan ve ark. (2008) ekmekte bayatlama derecesinin ölçülmesinde, Çırak (2017) sütte tür tayininde, Yetişmeyen ve Eren (2009) dondurarak kurutulmuş laktozun kristalleştirilmesindeki ısısal geçişlerin incelenmesinde, Türe ve ark. (2008) antifungal metil selüloz filmlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde FTIR’ dan yararlanmışlardır.

Başar ve Özdemir (2018)’in pancar şekeri ve mısır şurubu kullanarak balda yapılan hilenin belirlenmesine yönelik yaptıkları çalışmada, 209 adet saf ve hileli örnek analiz edilmiştir. Örneklerin FTIR spektrumları $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir. Çok değişkenli kalibrasyon modeli geliştirmek için 73 örnekten (27 si bal, mısır şurubu, pancar şekeri ve su karışımından, 9’ u bal, pancar şekeri ve su karışımından, 11’i bal ve mısır şurubu karışımından, 6’sı mısır şurubu ve su karışımından, 6’sı pancar şekeri ve su karışımından, 1’i mısır şurubu ve 13’ü saf baldan) oluşan kalibrasyon seti, 30 örnekten (20’si bal, mısır şurubu, pancar şekeri ve su karışımından, 4’ü bal, pancar şekeri ve su karışımından, 3’ü bal ve pancar şekerinden, 3’ü saf baldan) oluşan validasyon seti ve ayrıca 106 örnekten (100’ ü saf bal, 3’ ü mısır şurubu ve su karışımından, 2’si pancar şekeri ve su karışımından ve 1’i mısır şurubundan) oluşan ikincil test seti hazırlanmıştır. Mısır şurubu % 0,13-35,65 (g/g) aralığında, pancar şekeri

% 0,46-36,68 (g/g) ve su % 0,46-36,68 (g/g) aralığında güncel hayattaki olası sahtecilik oranlarını yansıtabilecek şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Baldaki hile miktarının belirlenmesinde PLS yöntemi kullanılmıştır. Hileli bal örneklerinin tespit edilmesinde FTIR ve PLS ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir. SECV değerleri 1,47-4,73 aralığında, SEP değerleri 1,18-2,89 aralığında ve R² değerleri 0,9772-0,9959 olarak bulunmuştur.

Çırak (2017), yaptığı çalışmada marketlerden ve değişik bölgelerdeki çiftçilerden temin ettiği farklı marka ve çeşitte inek sütü, koyun sütü ve manda sütünün ayırt edilmesi ve bu süt türlerinin birbirleri ile karıştırılarak hazırlanan ikili karışımlarının FTIR spektroskopisi yardımı ile ayırt edilebilmesine yönelik metod geliştirilmesini amaçlamıştır. Bu çalışma ile FTIR spektroskopisi ile sütte tür tayininin kümelenme analizi ile başarılı bir şekilde yapılabileceği gösterilmiştir.

Cebi ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada FTIR-ATR kullanarak inek, domuz ve balık jelatinlerinin kaynaklarını ayırt edebilmiş, ayrıca inek ve domuz jelatinleri ile bu iki jelatinden oluşturulan karışımın birbirinden ayırt edilebildiğini göstermişlerdir.

FTIR spektroskopisi ile en küçük kareler regresyon analizine (PLS-DA) dayalı yöntem kullanılarak zeytinyağı hem saf yağ örneğinden hem de diğer yağ karışımlarından ayrılmıştır (Mata ve ark. 2011, Büyüksırt ve Kuleaşan 2014).

2.4. Kemometrik Yöntemler

Spektroskopik yöntemlerle elde edilen spektrum verileri büyük ve karmaşık olduğu için örnekler arasında sınıflandırma yapmak güçtür. Bu veriler üzerinden bileşen kompozisyonu tahmini yapılabilir de kantifikasyon için veri işleme yöntemlerine gereksinim vardır (Ercioğlu 2017). Bu nedenle elde edilen spektral veriler kemometrik analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir.

Kemometrik yöntemler, ilişkili veya ilişkisiz kimyasal bir veri setinden elde edilen anlamlı bilgilerin matematik, istatistik ve diğer yöntemler uygulanarak nesnel bir şekilde değerlendirilmesi esasına dayanır. Tağşişe ve safsızlığa neden olan maddelerin tespitinde kimyasal verinin kalitatif ve kantitatif ölçümlerini yapabilen metodlar geliştirilmiştir. Gıdalarda kalite kriterlerine yönelik yapılan spektroskopik uygulamalarda, büyük ve karmaşık verilerin anlamlandırılması için sıklıkla kemometrik analizlerden faydalanılmıştır. Veri tanımı ve görselleştirme, ayırma ve sınıflandırma, regresyon ve tahmin bu analizlerden en çok kullanılan üç sınıftır (Reinholds ve ark. 2015).

Temel olarak, kemometride eğitilmiş ve eğitimsiz metot yaklaşımları ile ayırım yapılmaktadır. Eğitimsiz metotlar yaklaşımı önceden bilgi sahibi olmaksızın sınıf veya gruplardaki örnekler arasındaki kümeleri veya eğilimlerin belirlenmesini sağlamaktadır. Eğitilmiş metotlar yaklaşımında ise ilgili grubun oluşturulmasında gruptaki örneklerle denetlenen parametre değerlerinin önceden verilmesi esasına dayanır (eğitim/kalibrasyon seti). Ardından bilinmeyen örnek grubu tahmin edilmektedir (Reinholds ve ark. 2015).

Bu tez çalışmasında PLS ve PLS-DA analizleri kullanılmıştır.

2.4.1. Kısmi en küçük kareler metodu (Partial least squares regression (PLS) method)

PLS, bir tanımlayıcı matris X 'i bir tahmin vektörü/matrisi ile ilişkilendiren, tahmin edilen değişkenleri yeni bir alana yansıtarak doğrusal bir regresyon modeli oluşturan bir yöntemdir. X matrisi spektral verilerden (bağımsız değişken), Y matrisi (bağımlı değişken) ise referans kantitatif değerlerden oluşmaktadır. PLS analizi sonucunda, Eş.2.1'deki gibi bir regresyon modeli ile bu iki matris ilişkilendirilmektedir. B matrisi spektrum şiddeti ve cevap arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır (Clegg ve ark. 2009).

$$Y=XB \quad (2.1)$$

PLS ile spektral veri ve bağımsız değişkenler arasında bir korelasyon tanımlanmaktadır. PLS analizinde, Eş. 2.2. deki gibi spektral değişiklikleri, bağımsız değişkenler ile korele etmek için doğrusal bir değer kombinasyonu kullanılmaktadır (Clegg ve ark. 2009);

$$Y = b_0 + b_1X_1 + \dots + b_kX_k + e \quad (2.2)$$

Eş. 2.2'de, Y konsantrasyon, X_n spektral veri, b_n regresyon katsayısı ve e hata matrisidir. Geliştirilen PLS modeli, güvenilirliği kontrol edildikten sonra bilinmeyen örneklerin analizinde kullanılabilir. Bir modelin başarısının değerlendirilmesinde, kalibrasyonun kök ortalama karesi hatası (RMSEC) ve çapraz doğrulamanın kök ortalama karesi hatası (RMSECV) gibi değerler kullanılmaktadır. RMSEC, modelin, kullanılan veriyi ne kadar iyi uyarladığının ölçüsü olup, Eş. 2.3. deki gibi hesaplanmaktadır (Clegg ve ark. 2009; Ercioğlu 2017). Burada, y_i değişkenin gerçek değerini, \hat{y}_i tahmin edilen değişkenin değerlerini ve n örneklem büyüklüğünü simgelemektedir.

$$RMSEC = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n} \quad (2.3)$$

Modelin yeni örnekleri tahmin etme yetisinin bir göstergesi olan RMSECV ise Eş. 2.3.'te verilmiştir. Buradaki y_i , modele dâhil olmayan örnekler için tahmin değerleridir (Ercioğlu 2017). Eş. 2.4.'de, RMSECV değerine ilişkin eşitlik verilmiştir. PRESS kareler tahmin hatasının toplamıdır. Bu değer çapraz doğrulama yöntemleriyle hesaplanmaktadır. Çapraz doğrulama yöntemlerinden en çok kullanılanlarından biri 'birini dışarıda bırak' yöntemidir.

$$RMSECV = \sqrt{PRESS/n} \quad (2.4.)$$

RMSEC ve RMSECV değerleri model tutarlılığı hakkında bilgi verse de bilinmeyen örneklerin bileşenlerini tahmin etmede modelin kabiliyetini onaylamamaktadır. Bu nedenle, tahminin kök ortalama karesi hatası (RMSEP) gibi diğer bileşenleri hesaplamak üzere bağımsız bir validasyon seti kullanılır (Ercioğlu 2017).

PLS, tek aşamalı bir dekompozisyon ve regresyon işlemi gerektirir, kalibrasyonda kullanılan öz vektörler analiz edilen bileşenler ile en geniş ortak spektral değişimin olduğu bölgede doğrudan ilişki sağlar. Yalnızca analiz edilecek bileşenlerin bilinmesi şartıyla kompleks karışımlar için kullanılabilir. Orijinal kalibrasyon karışımlarında bulunan ama numunede bulunmayan bileşenli numunelerin miktar tayininde kullanılabilir. Literatürde genellikle PLS' nin tahmin gücünün yüksek olduğu gösterilse de, bahsedilen bu avantajlara rağmen PLS hesaplamalarının klasik metotlardan daha yavaş olması, PLS modellerinin soyut olması ve anlaşılması ile yorumlanmasının zor olması, çok fazla numune için doğru bir kalibrasyon gerektirmesi ve kalibrasyon numunelerinin bileşen derişimlerinin doğrusallıktan uzaklaşması yöntemin dezavantajları olarak sıralanmaktadır (Dinç 2007, Sarıdağ 2017).

2.4.2. Derişim (kalibrasyon) seti tasarımı

Çeşitli çalışmalarda derişim seti hazırlanmasında, çeşitli tasarım şekilleri verilmekle birlikte rastgele hazırlanan derişim setleri de kullanılmaktadır (Dinç 2007, Sarıdağ 2017). Bu tez çalışmasında rastgele (randomly) hazırlanan derişim setleri kullanılmıştır.

2.4.3. Çapraz validasyon prosedürü (Cross validation procedure)

Kemometrik kalibrasyonların validasyonu için kalibrasyonu ve tayin basamaklarında kalibrasyonun standart hatası (Standard error of calibration→ SEC) ve tayinin (tahminin) standart hatası (Standard error of prediction→ SEP) gibi parametreler kullanılmaktadır. SEC ve SEP değerlerini minimum yapan kalibrasyon koşulları ve F-istatistiği kullanılır. PLS

kalibrasyonlarının kurulmasında faktör seçimi için çapraz validasyon prosedürü (Cross-validation procedure) kullanılır. Bunun için karelerin tahmin (tayin) hatalarının toplamı (prediction error sum of squares→PRESS) hesaplanır. Optimal faktör sayısını bulmak için önerilen kriterler minimum PRESS değeri ve F-istatistiğidir (Dinç 2009, Sarıdağ 2017).

PLS analizi için ‘çapraz doğrulama’ (cross validation) metodu olarak ‘Tek çıkarımlı çapraz doğrulama’ (leave one out) kullanılmıştır. Birini dışarda bırakma çapraz doğrulama metodunda, i sayısı kadar örneğin bulunduğu veri setinde, veri seti her seferinde bir örneği dışarda bırakır ve geride kalan $i - 1$ veri seti ile tahmin yapılır. Bu işlem veri setindeki tüm örnekler için sırası ile tekrarlanır. Sonuç olarak i adet hatanın ortalaması kullanılarak tahmin performansı ölçülmektedir (Narin ve ark. 2014, Ercioğlu 2017).

2.4.4. Kısmi En Küçük Kareler ile Diskriminant Analiz Metodu (Partial Least Squares with Discriminant Analysis (PLS-DA) Method)

PLS-DA modeli, Kısmi En Küçük Kareler (PLS) regresyonu için kullanılan algoritmalarından geliştirilmiştir. PLS, enstrümantal veriler (nitel ve nicel) arasında doğrudan bir ilişki arayan ters çok değişkenli bir kalibrasyondur. Bağımsız bir X değişkeni kullanarak, bağımlı bir Y değişkeninde uygulanan özelliklerin tahmini için çok boyutlu bir model oluşturma yeteneği sağlar. PLS-DA'nın temeli, orijinal veri X' in boyutunu küçültmek ve bunları X ve Y arasındaki kovaryansı en üst düzeye çıkarmak için puanlar ve yükler matrisi ile değiştirmektir (Almeida ve ark. 2012, Grasel ve Ferrao 2015).

Sınıflar, sistemin önceden elde edilen bilgilere dayanarak veya örneğin Temel Bileşen Analizi kullanılarak yapılan keşif analizi ile tanımlanır. PLS-DA bir sınıflandırma yöntemi olduğundan matris veya vektör Y (ilgilenilen özellik), iki sınıf olduğunda 0 veya 1 olarak kodlanır. İki'den fazla sınıf için, biri 0 ve 1 kodlaması olan birkaç model oluşturabilir veya her sütunun bir sınıfı temsil ettiği bir matris oluşturarak PLS₂ algoritmasını kullanabilir.

Bir PLS-DA modeli oluşturmak için temel adım, doğru değişken sayısının belirlenmesidir. Bu seçim genellikle, bazı örneklerin bir doğrulama kümesine ayrıldığı ve modellerin diğerleri ile oluşturulduğu kalibrasyon örneklerinin çapraz doğrulaması kullanılarak yapılır. Tahmin hataları, farklı sayıda gizli değişken kullanılarak ayrılan örnekler için hesaplanır. Bütün numuneler tahmin edilinceye kadar işlem tekrarlanır. PLS-DA modeli tarafından elde edilen değer, tam olarak 0 veya 1 arasında bir sayıdır. Bu nedenle, sınıf sınırlarını tanımlamak için eşik değerleri oluşturmak gereklidir. Eşik, birçok rutinde Bayesian

teoremi tarafından veya sınıflandırılan her nesne için güven sınırları belirlenerek tahmin edilir. Bu güven aralıkları, önyükleme gibi yeniden örnekleme teknikleriyle hesaplanabilir. Önyükleme, tahmin hatalarını tahmin etmek için basit ve güvenilir bir yöntem olan çapraz onaylamanın arkasındaki fikirlerin genelleştirilmesidir (Mariana ve ark. 2012).

Spektroskopik teknikler, çeşitli araştırmacılar tarafından gıdaların analizinde birçok farklı amaçlarla çok değişkenli veri analizi ile bütünleştirilmiştir. Grasel ve Ferrao (2016), doğal tanen özütlerini yakın IR spektroskopisi ve PLS-DA kullanarak sınıflandırmışlardır. Hirri ve ark. (2015), dört sınıf zeytinyağını FTIR ve PLS-DA kullanarak sınıflandırmıştır. Üründeki şekerlerin (Özbalcı ve ark. 2013, Anjos ve ark. 2015) belirlenmesi, coğrafi kökenin belirlenmesi (Gök ve ark. 2015) ve balda hilenin tespiti (Wang ve ark. 2010, Li ve ark. 2012, Li ve ark. 2017, Başar ve Özdemir 2018, Se ve ark. 2018) gibi amaçlarla yapılan birçok çalışmada, spektroskopik yöntemlerin çok değişkenli veri analizi ile kombine şekilde kullanıldığı görülmektedir. Ancak, literatürde pekmezin saflığını tespit etmek için çok değişkenli veri analizi ile entegre ATR-FTIR tekniğinin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Dolayısıyla, bu çalışmanın amacı, geleneksel üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezinin ATR-FTIR kullanarak kısmi en küçük kareler-ayırıcı analiz (PLS-DA) ve PLS yöntemleriyle birlikte hızlı bir şekilde saflığının belirlenmesidir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezi olmak üzere üç pekmez türüne ait üç gruptan oluşan numuneler hazırlanmıştır. Malatya'da bulunan 30 farklı üretim yerinden, geleneksel olarak üretilen toplam 52 orijinal pekmez örneği (18 adet üzüm pekmezi, 16 adet keçiboynuzu ve 18 adet dut pekmezi) alınmıştır. Bilinen hile seviyelerine sahip sentetik olarak hile edilen örnekler, aşağıdaki alt bölümde açıklandığı gibi laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır. Ek olarak, metodu test etmek için piyasadan bulunan 6 farklı hileli keçiboynuzu pekmez numunesi test numunesi olarak kullanılmıştır.

Pekmez örnekleri renkli cam şişelere yerleştirilmiş ve 1 hafta içinde analiz edilene kadar 4 ° C'de muhafaza edilmiştir.

3.2. Hileli Pekmez Örneklerinin Laboratuvar Koşullarında Hazırlanması

Orijinal pekmez örneklerine ticari glukoz şurubu ilavesiyle, toplam 60 adet sentetik hileli pekmez örneği laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır. Glukoz şurubu, düşük fiyatı ve temin edilebilirliği nedeniyle hile amaçlı olarak seçilmiştir.

İlk olarak, her pekmez tipi için bir ana numune, eşit miktarda orijinal numune karıştırılarak elde edilmiştir. Daha sonra, glukoz şurubu 70° C'ye ısıtılmış ve farklı oranlarda ana numune ile karıştırılmıştır. Bu hileli numunelerde kullanılan glukozun ağırlıkça yüzdeleri % 2,5'lik artışla % 2,5 ile % 50 (w/w) aralığında olacak şekilde karıştırılmıştır. Her pekmez türü için 3 paralel olacak şekilde 20 hileli numune ve toplamda 60 sentetik hileli numune hazırlanmıştır. Konsantrasyon aralığı, gerçek hayattaki olası tağşiş uygulamalarını taklit etmek için geniş bir aralıkta tutulmuştur.

Numunelerin toplam çözünür katı madde içerikleri, °Briks değerleri, bir refraktometre kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin toplam çözünür içeriği, FTIR ölçümlerinden önce damıtılmış suyla standart katı içeriğine (50 °Briks) ayarlanmıştır. Saf ve hileli numunelerin FTIR spektrumları, her pekmez türü için hilenin kalitatif ve kantitatif olarak PLS ve PLS-DA modellerini oluşturmak için kullanılmıştır.

3.3. Metod

3.3.1. pH Ölçümü

Pekmez örneklerinin pH ölçümleri TS 3792 (Anonim 1989)'ye göre yapılmış ve Şekil 3.1.' de gösterilen dijital pH metre (Orion Star A215 pH, Thermo Fisher Scientific, Indonesia) kullanılmıştır. Buna göre pekmez hacim olarak iki katı su ile karıştırılmış ve homojen karıştırılarak pH metre ile ölçümü yapılmıştır.



Şekil 3.1. Dijital pH metre (Orion Star A215 pH, Thermo Fisher Scientific, Indonesia)

3.3.2. Briks Ölçümü

Çalışma süresince yapılan tüm °Briks (suda çözünür kuru madde) analizleri Şekil 3.2.' de gösterilen masa tipi dijital refraktometre (RFM 330 Refractometer, Bellingham Stanley Ltd., U.K.) kullanılarak yapılmıştır. Okumalar 25 °C'de gerçekleştirilmiş ve sonuçlar, °Briks olarak ifade edilmiştir. Cihazın kalibrasyonu ultra saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Masa Tipi Dijital Refraktometre (RFM 330 Refractometer, Bellingham Stanley Ltd., U.K.)

3.3.3. Su Aktivitesi Ölçümü

Pekmezlerin su aktiviteleri 25°C de Şekil 3.3.'de gösterilen su aktivitesi ölçüm cihazı (Lab Master-aw, Novasina AG, İsviçre) kullanılarak ölçülmüştür. Yeterli miktardaki (3-4 g) pekmez örneği cihazın yalıtılmış çelik haznesine konmuştur. Sistem dengeye ulaştığında cihazın gösterdiği su aktivitesi değeri kaydedilmiştir. Her örnek için üç ölçüm gerçekleştirilmiş ve ortalamaları alınarak verilmiştir.



Şekil 3.3. Su aktivitesi ölçüm cihazı (Lab Master-aw, Novasina AG, İsviçre)

3.3.4. Renk Ölçümü

Pekmez örneklerinin renk tayini Şekil 3.4.'te gösterilen kolorimetre (Chromameter CR-400 Konika Minolta Sensing, Inc., Japan) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında CIE (Commision Internationale de L'Eclairage) renk model sistemi kullanılmıştır. L^* , a^* , b^* renk uzayından yola çıkılmıştır. Parlaklığın (aydınlığın) göstergesi olan L^* değeri en yüksek 100 beyaz rengi, en düşük 0 siyah rengi ifade etmektedir. a^* ve b^* eksenlerinin numerik bir limiti yoktur. Pozitif a^* kırmızıyı, negatif a^* yeşili ifade ederken, pozitif b^* sarıyı, negatif b^* ise maviyi ifade eder (Günel 2011). Her örnek için üç ölçüm gerçekleştirilmiş ve ortalamaları alınarak verilmiştir.



Şekil 3.4. Renk ölçüm cihazı (Chromameter CR-400 Konika Minolta Sensing, Inc., Japan)

3.3.5. Pekmez Örneklerinin FTIR-ATR Spektrumlarının Alınması

Numunelerin FTIR spektrumları, tek sekmeli elmas kristali ve bir sulandırılmış triglisin sülfat dedektörü ile donatılmış Şekil 3.5.'te gösterilen FTIR-ATR spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir (Nicolet i5050 Thermo Scientific, Waltham, MA, ABD).

Numunelerin FTIR-ATR spektrumları, 4 cm^{-1} çözünürlükte, $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ MIR aralığında belirlenmiştir. Her spektrum, absorbans modunda 50 taramada toplanmıştır. Üçlü ölçümler alınarak ortalama değerler kullanılmıştır. FTIR-ATR spektrumlarını elde etmek için, intensite değerleri (y eksen), dalga sayısının (x eksen) bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Spektrumların çizilmesinde OriginPro 7.5 (OriginLab Corp., Northampton, MA, ABD) programı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. FTIR-ATR Spektrometresi. (Nicolet i5050 ThermoScientific, Waltham, MA, ABD)

3.3.6. İstatistiksel Analiz

Saf ve hileli pekmez örneklerine ait pH, su aktivitesi, suda çözünür kuru madde ve renk değerlerinin istatistiksel analizinde bağımsız örneklem t testi kullanılmıştır. Bağımsız örneklem t testi SPSS paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.7. Kemometrik Analiz

PLS-DA ve PLS (Eigenvector Research, Inc., Wenatchee, Washington DC, ABD), teknikleri FTIR-ATR verilerinin kemometrik analizleri için kullanılmıştır. PLS-DA, saf ve hileli üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmez örneklerinin ayırt edilmesi için kullanılmıştır. PLS-DA ayırımından sonra, çeşitli pekmez örneklerine ilave edilen glukoz şurubu miktarının kantitatif olarak belirlenmesi için PLS tekniği kullanılmıştır.

Saf ve hileli üzüm pekmez numunelerinin ayırt edilmesi için PLS-DA modelinin oluşturulmasında, sırasıyla kalibrasyon ve validasyon için 24 adet üzüm pekmezi örneği (12 saf, 12 hileli) ve 14 adet üzüm pekmez örneği (6 saf, 8 hileli) kullanılmıştır. Keçiboynuzu pekmezinde kalibrasyon için 22 örnek (10 saf, 12 hileli) ve doğrulama için 14 örnek (6 saf, 8 hileli) kullanıldı. Saf ve hileli dut pekmezinde kalibrasyon ve validasyon için sırasıyla 24 örnek (12 saf, 12 hileli) ve 14 örnek (6 saf, 8 hileli) kullanılmıştır. Metodu test etmek amacıyla, piyasadan elde edilen 6 farklı keçiboynuzu pekmez numunesinin spektral verileri de keçiboynuzu pekmez numunelerinin validasyon veri setine eklenmiştir.

Ayrıca, sınıflandırmanın performansını belirlemek için STR (Duyarlılık oranı, %), SPR (Spesifiklik oranı, %) ve EFR (Model verimlilik oranı, %) hesaplanmıştır (Trullols ve ark. 2004).

$$\text{STR} = \text{TPR} / (\text{TPR} + \text{FNR}) \quad (3.1)$$

$$\text{SPR} = \text{TNR} / (\text{TNR} + \text{FPR}) \quad (3.2)$$

TPR (True Positive Rate): Gerçek Pozitif Oranı

FNR (False Negative Rate): Yanlış Negatif Oranı

TNR (True Negative Rate): Gerçek Negatif Oranı

FPR (False Positive Rate): Yanlış Pozitif Oranı

Pekmez örneklerinin hile oranını belirlemek için PLS modeli oluşturulmuştur. Pekmez örnekleri kalibrasyon ve doğrulama veri setleri elde etmek için rastgele iki gruba ayrıldı. Kalibrasyon ve validasyon veri setlerinde sırasıyla 14 üzüm, 14 keçiboynuzu, 12 dut pekmez numunesi ve 7 üzüm, 7 keçiboynuzu, 7 dut pekmez numunesi kullanılmıştır.

Modellerin performansı, belirleme katsayısı (R^2), çapraz doğrulama kök ortalama kare hatası (RMSECV), kalibrasyonun kök ortalama kare hatası (RMSEC) ve tahminin kök ortalama kare hatası (RMSEP) değerleri kullanılarak değerlendirilmiştir. PLS çalışmasında, ölçümlerin standart sapması ve kalibrasyon grafiğinin eğimine dayanarak tespit limiti (LOD) ve teşhis limiti (LOQ) hesaplanmıştır (Hubert ve ark. 2007).

$$\text{LOD} = 3.3 \times \text{SD}/S \quad (3.3)$$

$$\text{LOQ} = 10 \times \text{SD}/S \quad (3.4)$$

SD: Standart Sapma

S: Kalibrasyon eğrisinin eğimi

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Pekmez Örneklerinin Fiziksel Analiz Sonuçları

4.1.1. pH analiz sonuçları

Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin pH değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin pH değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	pH	Örnek Tipi	Örnek No	Eklene Glukoz Oran	pH
Üzüm pekmezi (saf)	1	5,40±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	19	% 2,5	5,30±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	2	5,40±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	20	% 5	5,30±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	3	5,20±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	21	% 7,5	5,40±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	4	5,30±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	22	% 10	5,40±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	5	5,40±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	23	% 12,5	5,50±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	6	5,30±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	24	% 15	5,40±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	7	5,40±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	25	% 17,5	5,40±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	8	5,30±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	26	% 20	5,50±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	9	5,00±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	27	% 22,5	5,50±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	10	5,20±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	28	% 25	5,50±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	11	5,20±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	29	% 27,5	5,60±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	12	5,20±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	30	% 30	5,60±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	13	5,20±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	31	% 32,5	5,60±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	14	5,40±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	32	% 35	5,60±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	15	5,40±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	33	% 37,5	5,50±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	16	3,50±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	34	% 40	5,50±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	17	5,10±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	35	% 42,5	5,40±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	18	5,30±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	36	% 45	5,40±0,0
			Üzüm pekmezi (hileli)	37	% 47,5	5,40±0,0
			Üzüm pekmezi (hileli)	38	% 50	5,30±0,0
ORTALAMA¹		5,18±0,10				5,45±0,02

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Pekmez örneklerinin pH değerleri saf üzüm pekmezleri için 3,50 ile 5,40 aralığında ortalama $5,18 \pm 0,10$ olarak bulunmuştur. Üzüm pekmezi tebliğine (Anonim 2017) göre 16 nolu üzüm pekmezi örneği hariç diğer üzüm pekmezi örneklerimiz tatlı üzüm pekmezi, 16 nolu örnek ise ekşi üzüm pekmezi örneğidir. Hileli üzüm pekmezlerinin pH değerleri 5,30 ile 5,60 aralığında değişmekle birlikte, ortalama $5,45 \pm 0,02$ olarak bulunmuştur. Üzüm pekmezi örneklerinin pH değerleri, Kayahan (1982), Şimşek (2000), Koca ve ark. (2007) ve Türkben ve ark. (2016) bildirdiği değerlerle uyumludur.

Saf ve hileli üzüm pekmez örnek gruplarına ait ortalama pH değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait pH değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P < 0,05$).

Saf ve hileli keçiboynuzu (KB) pekmezi örneklerinin pH değerleri Çizelge 4.2.' de verilmiştir. Saf keçiboynuzu pekmezi örneklerinin pH değerleri 5,20 ile 5,90 aralığında ortalama $5,49 \pm 0,06$ olarak bulunmuştur. Hileli keçiboynuzu pekmezi örneklerinin pH değerleri 5,10 ile 5,50 aralığında ortalama $5,34 \pm 0,02$ olarak bulunmuştur. Keçiboynuzu örneklerinin pH değerleri Aksu ve Nas (1996), Şimşek (2000), Şengül ve ark. (2007) ve Turhan ve ark. (2007) bildirdiği değerlerle uyumludur.

Saf ve hileli keçiboynuzu pekmez örnek gruplarına ait ortalama pH değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait pH değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P < 0,05$).

Çizelge 4.2. Saf ve hileli keçiyoynuzu (KB) pekmezi örneklerinin pH değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	pH	Örnek Tipi	Örnek No	Eklene Glukoz Oram	pH
KB pekmezi (saf)	1	5,40±0,0	KB pekmezi (hileli)	17	% 2,5	5,20±0,0
KB pekmezi (saf)	2	5,20±0,0	KB pekmezi (hileli)	18	% 5	5,20±0,0
KB pekmezi (saf)	3	5,50±0,0	KB pekmezi (hileli)	19	% 7,5	5,30±0,0
KB pekmezi (saf)	4	5,30±0,0	KB pekmezi (hileli)	20	% 10	5,10±0,0
KB pekmezi (saf)	5	5,30±0,0	KB pekmezi (hileli)	21	% 12,5	5,30±0,0
KB pekmezi (saf)	6	5,50±0,0	KB pekmezi (hileli)	22	% 15	5,40±0,0
KB pekmezi (saf)	7	5,60±0,0	KB pekmezi (hileli)	23	% 17,5	5,40±0,0
KB pekmezi (saf)	8	5,30±0,0	KB pekmezi (hileli)	24	% 20	5,30±0,0
KB pekmezi (saf)	9	5,60±0,0	KB pekmezi (hileli)	25	% 22,5	5,30±0,0
KB pekmezi (saf)	10	5,60±0,0	KB pekmezi (hileli)	26	% 25	5,30±0,0
KB pekmezi (saf)	11	5,60±0,0	KB pekmezi (hileli)	27	% 27,5	5,30±0,0
KB pekmezi (saf)	12	5,90±0,0	KB pekmezi (hileli)	28	% 30	5,30±0,0
KB pekmezi (saf)	13	5,70±0,0	KB pekmezi (hileli)	29	% 32,5	5,40±0,0
KB pekmezi (saf)	14	5,90±0,0	KB pekmezi (hileli)	30	% 35	5,40±0,0
KB pekmezi (saf)	15	5,30±0,0	KB pekmezi (hileli)	31	% 37,5	5,40±0,0
KB pekmezi (saf)	16	5,20±0,0	KB pekmezi (hileli)	32	% 40	5,50±0,0
			KB pekmezi (hileli)	33	% 42,5	5,50±0,0
			KB pekmezi (hileli)	34	% 45	5,40±0,0
			KB pekmezi (hileli)	35	% 47,5	5,40±0,0
			KB pekmezi (hileli)	36	% 50	5,40±0,0
ORTALAMA¹		5,49±0,06				5,34±0,02

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin pH değerleri Çizelge 4.3.' te verilmiştir. Saf dut pekmezi örneklerinin pH değerleri 4,70 ile 5,80 aralığında ortalama 5,36±0,06 olarak bulunmuştur. Hileli dut pekmezlerinin pH değerleri 3,20 ile 5,50 aralığında ortalama 5,22±0,11 olarak bulunmuştur. Dut pekmezi örneklerinin pH değerleri Aksu ve Nas (1996), Şimşek ve Artık (2002), Tosun ve Keleş (2005) bildirdiği değerlerle uyumludur.

Çizelge 4.3. Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin pH değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	pH	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	pH
Dut pekmezi (saf)	1	5,10±0,0	Dut pekmezi (hileli)	19	% 2,5	5,50±0,0
Dut pekmezi (saf)	2	5,30±0,0	Dut pekmezi (hileli)	20	% 5	5,50±0,0
Dut pekmezi (saf)	3	5,40±0,0	Dut pekmezi (hileli)	21	% 7,5	5,40±0,0
Dut pekmezi (saf)	4	5,20±0,0	Dut pekmezi (hileli)	22	% 10	5,40±0,0
Dut pekmezi (saf)	5	5,00±0,0	Dut pekmezi (hileli)	23	% 12,5	5,20±0,0
Dut pekmezi (saf)	6	5,30±0,0	Dut pekmezi (hileli)	24	% 15	5,30±0,0
Dut pekmezi (saf)	7	5,60±0,0	Dut pekmezi (hileli)	25	% 17,5	5,30±0,0
Dut pekmezi (saf)	8	5,50±0,0	Dut pekmezi (hileli)	26	% 20	5,30±0,0
Dut pekmezi (saf)	9	5,50±0,0	Dut pekmezi (hileli)	27	% 22,5	5,20±0,0
Dut pekmezi (saf)	10	5,80±0,0	Dut pekmezi (hileli)	28	% 25	5,50±0,0
Dut pekmezi (saf)	11	5,40±0,0	Dut pekmezi (hileli)	29	% 27,5	5,40±0,0
Dut pekmezi (saf)	12	4,70±0,0	Dut pekmezi (hileli)	30	% 30	5,20±0,0
Dut pekmezi (saf)	13	5,30±0,0	Dut pekmezi (hileli)	31	% 32,5	5,20±0,0
Dut pekmezi (saf)	14	5,50±0,0	Dut pekmezi (hileli)	32	% 35	5,50±0,0
Dut pekmezi (saf)	15	5,50±0,0	Dut pekmezi (hileli)	33	% 37,5	5,40±0,0
Dut pekmezi (saf)	16	5,20±0,0	Dut pekmezi (hileli)	34	% 40	5,20±0,0
Dut pekmezi (saf)	17	5,60±0,0	Dut pekmezi (hileli)	35	% 42,5	5,40±0,0
Dut pekmezi (saf)	18	5,60±0,0	Dut pekmezi (hileli)	36	% 45	3,20±0,0
			Dut pekmezi (hileli)	37	% 47,5	5,30±0,0
			Dut pekmezi (hileli)	38	% 50	5,10±0,0
ORTALAMA¹		5,36±0,06				5,22±0,11

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli dut pekmez örnek gruplarına ait ortalama pH değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait pH değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$). Elde edilen sonuçlara bakıldığında üzüm pekmezinde eklenen glikoz şurubu ilavesiyle ortalama pH değerinin arttığı keçiyoynuzu ve dut pekmezinde ise azaldığı belirlenmiştir.

4.1.2. Su aktivitesi Analiz Sonuçları (a_w)

Her örnek için üç ölçüm gerçekleştirilmiş ve ortalamaları alınarak verilmiştir. Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin a_w değerleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Pekmez örneklerin a_w değerleri saf üzüm pekmezleri için 0,622-0,737 aralığında ortalama 0,713±0,004, hileli üzüm pekmez örneklerinin a_w değerleri ise 0,690-0,735 aralığında ortalama 0,711±0,001 bulunmuştur. Bulunan değerler Koca ve ark. (2007) bulduğu değerlerle uyumludur.

Saf ve hileli keçiboynuzu pekmezi örneklerinin a_w değerleri Çizelge 4.5.'te verilmiştir. Saf keçiboynuzu pekmezi örnekleri için a_w değerleri 0,707-0,752 aralığında ortalama 0,736±0,002, hileli keçiboynuzu örneklerinin a_w değerleri ise 0,717-0,757 aralığında ortalama 0,734±0,001 bulunmuştur. Bulunan bu değerler Özhan (2008) bulduğu değerlerden biraz yüksektir.

Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin a_w değerleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Saf dut pekmezi örnekleri için a_w değerleri 0,613-0,795 aralığında ortalama 0,699±0,006, hileli dut pekmezi örneklerinin a_w değerleri ise 0,653-0,762 aralığında ortalama 0,706±0,004 bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin aw değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	aw	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	aw
Üzüm pekmezi (saf)	1	0,717±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	19	% 2,5	0,729±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	2	0,728±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	20	% 5	0,735±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	3	0,685±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	21	% 7,5	0,724±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	4	0,719±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	22	% 10	0,720±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	5	0,719±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	23	% 12,5	0,716±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	6	0,694±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	24	% 15	0,705±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	7	0,725±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	25	% 17,5	0,721±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	8	0,724±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	26	% 20	0,715±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	9	0,712±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	27	% 22,5	0,710±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	10	0,732±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	28	% 25	0,707±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	11	0,733±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	29	% 27,5	0,711±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	12	0,732±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	30	% 30	0,714±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	13	0,734±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	31	% 32,5	0,707±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	14	0,718±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	32	% 35	0,711±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	15	0,685±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	33	% 37,5	0,694±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	16	0,724±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	34	% 40	0,707±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	17	0,622±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	35	% 42,5	0,707±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	18	0,737±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	36	% 45	0,703±0,00
			Üzüm pekmezi (hileli)	37	% 47,5	0,690±0,00
			Üzüm pekmezi (hileli)	38	% 50	0,700±0,00
ORTALAMA¹		0,713±0,004				0,711±0,001

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli üzüm pekmez örnek gruplarına ait ortalama aw değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait aw değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

Çizelge 4.5. Saf ve hileli keçiyoynuzu (KB) pekmezi örneklerinin aw değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	aw	Örnek Tipi	Örnek No	Eklene Glukoz Oranı	aw
KB pekmezi (saf)	1	0,750±0,00	KB pekmezi (hileli)	17	% 2,5	0,741±0,0
KB pekmezi (saf)	2	0,752±0,00	KB pekmezi (hileli)	18	% 5	0,726±0,0
KB pekmezi (saf)	3	0,746±0,00	KB pekmezi (hileli)	19	% 7,5	0,735±0,0
KB pekmezi (saf)	4	0,749±0,00	KB pekmezi (hileli)	20	% 10	0,746±0,0
KB pekmezi (saf)	5	0,738±0,00	KB pekmezi (hileli)	21	% 12,5	0,756±0,0
KB pekmezi (saf)	6	0,726±0,00	KB pekmezi (hileli)	22	% 15	0,757±0,0
KB pekmezi (saf)	7	0,733±0,00	KB pekmezi (hileli)	23	% 17,5	0,717±0,0
KB pekmezi (saf)	8	0,707±0,00	KB pekmezi (hileli)	24	% 20	0,732±0,0
KB pekmezi (saf)	9	0,726±0,00	KB pekmezi (hileli)	25	% 22,5	0,733±0,0
KB pekmezi (saf)	10	0,744±0,00	KB pekmezi (hileli)	26	% 25	0,736±0,0
KB pekmezi (saf)	11	0,736±0,00	KB pekmezi (hileli)	27	% 27,5	0,739±0,0
KB pekmezi (saf)	12	0,725±0,00	KB pekmezi (hileli)	28	% 30	0,743±0,0
KB pekmezi (saf)	13	0,725±0,00	KB pekmezi (hileli)	29	% 32,5	0,741±0,0
KB pekmezi (saf)	14	0,728±0,00	KB pekmezi (hileli)	30	% 35	0,738±0,0
KB pekmezi (saf)	15	0,746±0,00	KB pekmezi (hileli)	31	% 37,5	0,730±0,0
KB pekmezi (saf)	16	0,745±0,00	KB pekmezi (hileli)	32	% 40	0,724±0,0
			KB pekmezi (hileli)	33	% 42,5	0,722±0,0
			KB pekmezi (hileli)	34	% 45	0,727±0,0
			KB pekmezi (hileli)	35	% 47,5	0,721±0,0
			KB pekmezi (hileli)	36	% 50	0,717±0,0
ORTALAMA¹		0,736±0,002				0,734±0,001

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli keçiyoynuzu pekmez örnek gruplarına ait ortalama aw değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait aw değerleri arasındaki farkın istatistikî olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

Çizelge 4.6. Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin aw değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	aw	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oram	aw
Dut pekmezi (saf)	1	0,795±0,01	Dut pekmezi (hileli)	19	% 2,5	0,653±0,00
Dut pekmezi (saf)	2	0,677±0,00	Dut pekmezi (hileli)	20	% 5	0,700±0,00
Dut pekmezi (saf)	3	0,697±0,00	Dut pekmezi (hileli)	21	% 7,5	0,721±0,00
Dut pekmezi (saf)	4	0,679±0,00	Dut pekmezi (hileli)	22	% 10	0,741±0,00
Dut pekmezi (saf)	5	0,638±0,00	Dut pekmezi (hileli)	23	% 12,5	0,732±0,00
Dut pekmezi (saf)	6	0,649±0,00	Dut pekmezi (hileli)	24	% 15	0,720±0,00
Dut pekmezi (saf)	7	0,613±0,00	Dut pekmezi (hileli)	25	% 17,5	0,709±0,00
Dut pekmezi (saf)	8	0,736±0,00	Dut pekmezi (hileli)	26	% 20	0,700±0,00
Dut pekmezi (saf)	9	0,730±0,00	Dut pekmezi (hileli)	27	% 22,5	0,687±0,00
Dut pekmezi (saf)	10	0,630±0,00	Dut pekmezi (hileli)	28	% 25	0,677±0,00
Dut pekmezi (saf)	11	0,754±0,00	Dut pekmezi (hileli)	29	% 27,5	0,704±0,00
Dut pekmezi (saf)	12	0,709±0,00	Dut pekmezi (hileli)	30	% 30	0,682±0,00
Dut pekmezi (saf)	13	0,760±0,00	Dut pekmezi (hileli)	31	% 32,5	0,692±0,00
Dut pekmezi (saf)	14	0,732±0,00	Dut pekmezi (hileli)	32	% 35	0,717±0,00
Dut pekmezi (saf)	15	0,686±0,00	Dut pekmezi (hileli)	33	% 37,5	0,741±0,00
Dut pekmezi (saf)	16	0,699±0,00	Dut pekmezi (hileli)	34	% 40	0,762±0,00
Dut pekmezi (saf)	17	0,681±0,00	Dut pekmezi (hileli)	35	% 42,5	0,734±0,00
Dut pekmezi (saf)	18	0,717±0,01	Dut pekmezi (hileli)	36	% 45	0,714±0,00
			Dut pekmezi (hileli)	37	% 47,5	0,683±0,00
			Dut pekmezi (hileli)	38	% 50	0,656±0,00
ORTALAMA¹		0,699±0,006				0,706±0,004

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli dut pekmez örnek gruplarına ait ortalama aw değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait aw değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

4.1.3. Suda Çözünür Kuru Madde (°Briks)

Tüm pekmez örneklerinin °Briks değerleri refraktometre ile ölçülmüştür. Numunelerin ° Briks değerleri spektral analizden önce 50 ° Briks'e ayarlanmıştır.

Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin °Briks değerleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Saf üzüm pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 69,7-76,5 aralığında ortalama $71,44 \pm 0,48$, hileli üzüm pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 73,4-75,7 aralığında ortalama $74,71 \pm 0,18$ 'dir. Bulunan değerler Kayahan (1982), Zengin (2006), Akaydın (2009), Kaya ve ark. (2012) ve Türkben ve ark. (2016) bildirdiği değerlerle uyumludur.

Saf ve hileli keçiboynuzu pekmezi örneklerinin °Briks değerleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Saf keçiboynuzu pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 73,0-76,8 aralığında ortalama $73,48 \pm 0,23$, hileli keçiboynuzu pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 73,3-74,6 ortalama $73,95 \pm 0,09$ ' dir. Bulunan değerler Yoğurtçu ve Kamışlı (2006) ve Turhan ve ark. (2007) bildirdiği değerlerle uyumludur.

Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin °Briks değerleri Çizelge 4.9.'de verilmiştir. Saf dut pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 66,1-79,1 aralığında ortalama $73,32 \pm 0,70$, hileli dut pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 71,0-73,0 aralığında ortalama $72,17 \pm 0,11$ 'dir. Bulunan değerler Şimşek ve Artık (2002), Tosun ve Keleş (2005), Şengül ve ark. (2005), Yoğurtçu ve Kamışlı (2006) ve Batu ve ark. (2007) bildirdiği değerlerle uyumludur.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında üzüm ve keçiboynuzu pekmezinde eklenen glikoz şurubu ilavesiyle ortalama °Briks değerinin arttığı, dut pekmezinde ise azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin °Briks değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	°Briks	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oran	°Briks
Üzüm pekmezi (saf)	1	71,8±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	19	% 2,5	74,6±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	2	71,3±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	20	% 5	74,7±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	3	72,5±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	21	% 7,5	74,4±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	4	72,9±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	22	% 10	74,8±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	5	69,8±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	23	% 12,5	74,1±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	6	69,7±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	24	% 15	73,4±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	7	69,7±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	25	% 17,5	73,6±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	8	74,4±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	26	% 20	75,4±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	9	71,7±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	27	% 22,5	74,5±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	10	69,8±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	28	% 25	73,6±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	11	69,7±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	29	% 27,5	74,2±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	12	69,7±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	30	% 30	73,9±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	13	69,8±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	31	% 32,5	74,7±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	14	70,9±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	32	% 35	74,9±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	15	74,4±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	33	% 37,5	75,7±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	16	71,7±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	34	% 40	75,6±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	17	76,5±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	35	% 42,5	75,3±0,0
Üzüm pekmezi (saf)	18	69,7±0,0	Üzüm pekmezi (hileli)	36	% 45	76,4±0,0
			Üzüm pekmezi (hileli)	37	% 47,5	75,6±0,0
			Üzüm pekmezi (hileli)	38	% 50	74,7±0,0
ORTALAMA¹		71,44±0,48				74,71±0,18

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli üzüm pekmez örnek gruplarına ait ortalama °Briks değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait °Briks değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Çizelge 4.8. Saf ve hileli keçiyoynuzu (KB) pekmezi örneklerinin °Briks değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	°Briks	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	°Briks
KB pekmezi (saf)	1	73,4±0,0	KB pekmezi (hileli)	17	% 2,5	74,6±0,0
KB pekmezi (saf)	2	73,3±0,0	KB pekmezi (hileli)	18	% 5	74,5±0,0
KB pekmezi (saf)	3	73,5±0,0	KB pekmezi (hileli)	19	% 7,5	74,4±0,0
KB pekmezi (saf)	4	73,6±0,0	KB pekmezi (hileli)	20	% 10	74,4±0,0
KB pekmezi (saf)	5	73,7±0,0	KB pekmezi (hileli)	21	% 12,5	73,9±0,0
KB pekmezi (saf)	6	76,8±0,0	KB pekmezi (hileli)	22	% 15	73,3±0,0
KB pekmezi (saf)	7	73,3±0,0	KB pekmezi (hileli)	23	% 17,5	73,4±0,0
KB pekmezi (saf)	8	73,0±0,0	KB pekmezi (hileli)	24	% 20	73,6±0,0
KB pekmezi (saf)	9	73,2±0,0	KB pekmezi (hileli)	25	% 22,5	74,2±0,0
KB pekmezi (saf)	10	73,1±0,0	KB pekmezi (hileli)	26	% 25	74,6±0,0
KB pekmezi (saf)	11	73,0±0,0	KB pekmezi (hileli)	27	% 27,5	74,3±0,0
KB pekmezi (saf)	12	73,0±0,0	KB pekmezi (hileli)	28	% 30	73,9±0,0
KB pekmezi (saf)	13	73,4±0,0	KB pekmezi (hileli)	29	% 32,5	73,9±0,0
KB pekmezi (saf)	14	73,0±0,0	KB pekmezi (hileli)	30	% 35	74,0±0,0
KB pekmezi (saf)	15	73,2±0,0	KB pekmezi (hileli)	31	% 37,5	73,9±0,0
KB pekmezi (saf)	16	73,1±0,0	KB pekmezi (hileli)	32	% 40	73,7±0,0
			KB pekmezi (hileli)	33	% 42,5	73,8±0,0
			KB pekmezi (hileli)	34	% 45	73,7±0,0
			KB pekmezi (hileli)	35	% 47,5	73,5±0,0
			KB pekmezi (hileli)	36	% 50	73,3±0,0
ORTALAMA		73,48±0,23				73,95±0,09

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli keçiyoynuzu pekmez örnek gruplarına ait ortalama °Briks değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait °Briks değerleri arasındaki farkın istatistikî olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

Çizelge 4.9. Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin °Briks

Örnek Tipi	Örnek No	°Briks	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oram	°Briks
Dut pekmezi (saf)	1	66,1±0,0	Dut pekmezi (hileli)	19	% 2,5	71,0±0,0
Dut pekmezi (saf)	2	73,5±0,0	Dut pekmezi (hileli)	20	% 5	73,0±0,0
Dut pekmezi (saf)	3	75,2±0,0	Dut pekmezi (hileli)	21	% 7,5	72,9±0,0
Dut pekmezi (saf)	4	69,8±0,0	Dut pekmezi (hileli)	22	% 10	73,0±0,0
Dut pekmezi (saf)	5	75,6±0,0	Dut pekmezi (hileli)	23	% 12,5	72,8±0,0
Dut pekmezi (saf)	6	73,5±0,0	Dut pekmezi (hileli)	24	% 15	72,5±0,0
Dut pekmezi (saf)	7	71,5±0,0	Dut pekmezi (hileli)	25	% 17,5	72,4±0,0
Dut pekmezi (saf)	8	79,1±0,0	Dut pekmezi (hileli)	26	% 20	72,4±0,0
Dut pekmezi (saf)	9	70,4±0,0	Dut pekmezi (hileli)	27	% 22,5	72,1±0,0
Dut pekmezi (saf)	10	76,1±0,0	Dut pekmezi (hileli)	28	% 25	72,3±0,0
Dut pekmezi (saf)	11	73,1±0,0	Dut pekmezi (hileli)	29	% 27,5	72,1±0,0
Dut pekmezi (saf)	12	70,7±0,0	Dut pekmezi (hileli)	30	% 30	72,0±0,0
Dut pekmezi (saf)	13	74,4±0,0	Dut pekmezi (hileli)	31	% 32,5	72,0±0,0
Dut pekmezi (saf)	14	74,0±0,0	Dut pekmezi (hileli)	32	% 35	72,1±0,0
Dut pekmezi (saf)	15	72,3±0,0	Dut pekmezi (hileli)	33	% 37,5	71,8±0,0
Dut pekmezi (saf)	16	74,4±0,0	Dut pekmezi (hileli)	34	% 40	71,9±0,0
Dut pekmezi (saf)	17	73,3±0,0	Dut pekmezi (hileli)	35	% 42,5	71,8±0,0
Dut pekmezi (saf)	18	76,8±0,0	Dut pekmezi (hileli)	36	% 45	71,8±0,0
			Dut pekmezi (hileli)	37	% 47,5	71,7±0,0
			Dut pekmezi (hileli)	38	% 50	71,7±0,0
ORTALAMA		73,32±0,70				72,17±0,11

değerleri

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli dut pekmez örnek gruplarına ait ortalama °Briks değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait °Briks değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

4.1.4. Renk Analiz Sonuçları

Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin L^*, a^*, b^* değerleri sırasıyla Çizelge 4.10., Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12.'de verilmiştir. Saf üzüm pekmezlerine ait ölçülen renk değerleri L^* 16,22-17,08 aralığında ortalama $16,45±0,03$, a^* -0,14 ile 1,36 aralığında ortalama $0,29±0,05$ ve b^* 0,51-1,60 aralığında ortalama $0,79±0,04$ bulunmuştur. Hileli üzüm pekmezlerinde ise L^*

16,34-16,96 aralığında ortalama $16,66 \pm 0,03$, a^* -0,13 ile 0,41 aralığında ortalama $0,12 \pm 0,02$ ve b^* 0,61-0,93 aralığında ortalama $0,78 \pm 0,01$ bulunmuştur.

Bulunan değerler, Şimşek (2000), Koca ve ark.(2007) ve Akaydın (2009) bulduğu değerlere yakındır.

Saf ve hileli keçiyoynuzu pekmezi örneklerinin L^*, a^*, b^* değerleri sırasıyla Çizelge 4.13., Çizelge 4.14. ve Çizelge 4.15.'te verilmiştir. Saf keçiyoynuzu pekmezlerine ait ölçülen renk değerleri L^* 16,23-17,22 aralığında ortalama $16,48 \pm 0,04$, a^* -0,15 ile 0,63 aralığında ortalama $0,21 \pm 0,03$ ve b^* 0,55-1,05 aralığında ortalama $0,73 \pm 0,02$ bulunmuştur. Hileli keçiyoynuzu pekmezlerinde ise L^* 16,24-16,51 aralığında ortalama $16,34 \pm 0,01$, a^* 0,02 ile 0,56 aralığında ortalama $0,19 \pm 0,02$ ve b^* 0,57-0,72 aralığında ortalama $0,64 \pm 0,01$ bulunmuştur.

Bulunan değerler Şimşek (2000) bulduğu değerlere yakındır.

Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin L^*, a^*, b^* değerleri sırasıyla Çizelge 4.16., Çizelge 4.17. ve Çizelge 4.18.'de verilmiştir. Saf dut pekmezlerine ait ölçülen renk değerleri L^* 16,29-18,43 aralığında ortalama $17,18 \pm 0,08$, a^* -0,18 ile 1,24 aralığında ortalama $0,34 \pm 0,06$ ve b^* 0,54-2,55 aralığında ortalama $1,35 \pm 0,07$ bulunmuştur. Hileli dut pekmezlerinde ise L^* 15,96-17,95 aralığında ortalama $16,92 \pm 0,06$, a^* -0,30 ile 0,77 aralığında ortalama $0,17 \pm 0,03$ ve b^* 0,19-1,72 aralığında ortalama $1,06 \pm 0,04$ bulunmuştur.

Bulunan değerler Şimşek (2000) ve Tosun ve Keleş (2005) bulduğu değerlere yakındır. Saf pekmezlerde ısı işlemin süre ve sıcaklığına bağlı enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları sonucu oluşan açık veya koyu renk farklılıkları, pekmez üretiminde kullanılan hammaddenin çeşitliliğinden de etkilenebilir. Bu nedenle elde edilen sonuçların mevcut çalışmalarla genel olarak uyumlu olduğu, farklılıkların ise pekmezlerin üretim koşullarının ve hammadde özelliklerinin standart olmamasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında dut ve keçiyoynuzu pekmezinde eklenen glikoz şurubu ilavesiyle ortalama L^* değerinin azaldığı, üzüm pekmezinde ise arttığı, ortalama a^* ve b^* değerlerinin ise her üç pekmez türünde de azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin L^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	L^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklene Glukoz Oranı	L^*
Üzüm pekmezi (saf)	1	16,33±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	19	% 2,5	16,34±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	2	16,32±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	20	% 5	16,37±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	3	16,35±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	21	% 7,5	16,41±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	4	16,22±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	22	% 10	16,36±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	5	16,35±0,04	Üzüm pekmezi (hileli)	23	% 12,5	16,42±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	6	16,44±0,05	Üzüm pekmezi (hileli)	24	% 15	16,41±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	7	16,32±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	25	% 17,5	16,43±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	8	16,27±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	26	% 20	16,46±0,03
Üzüm pekmezi (saf)	9	16,24±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	27	% 22,5	16,53±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	10	16,38±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	28	% 25	16,85±0,09
Üzüm pekmezi (saf)	11	16,42±0,04	Üzüm pekmezi (hileli)	29	% 27,5	16,75±0,03
Üzüm pekmezi (saf)	12	16,37±0,07	Üzüm pekmezi (hileli)	30	% 30	16,82±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	13	16,35±0,03	Üzüm pekmezi (hileli)	31	% 32,5	16,85±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	14	16,60±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	32	% 35	16,87±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	15	16,71±0,03	Üzüm pekmezi (hileli)	33	% 37,5	16,89±0,05
Üzüm pekmezi (saf)	16	16,95±0,04	Üzüm pekmezi (hileli)	34	% 40	16,96±0,03
Üzüm pekmezi (saf)	17	17,08±0,03	Üzüm pekmezi (hileli)	35	% 42,5	16,86±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	18	16,42±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	36	% 45	16,86±0,05
			Üzüm pekmezi (hileli)	37	% 47,5	16,87±0,02
			Üzüm pekmezi (hileli)	38	% 50	16,85±0,08
ORTALAMA¹		16,45±0,03				16,66±0,03

¹Değerler ortalama±standart hata olacak şekilde verilmiştir.

Çizelge 4.10'da saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerine ait L^* değerleri verilmiştir. Saf ve hileli pekmez örnek grupları arasında yapılan bağımsız grup t testi sonucunda, iki gruba ait L^* değerleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı farklılık bulunduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Çizelge 4.11. Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin a^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	a^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	a^*
Üzüm pekmezi (saf)	1	0,15±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	19	% 2,5	0,10±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	2	-0,08±0,06	Üzüm pekmezi (hileli)	20	% 5	0,06±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	3	0,12±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	21	% 7,5	0,03±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	4	0,08±0,04	Üzüm pekmezi (hileli)	22	% 10	0,20±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	5	0,04±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	23	% 12,5	-0,05±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	6	0,11±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	24	% 15	0,03±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	7	0,01±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	25	% 17,5	0,06±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	8	-0,14±0,07	Üzüm pekmezi (hileli)	26	% 20	0,06±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	9	0,11±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	27	% 22,5	0,27±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	10	0,36±0,04	Üzüm pekmezi (hileli)	28	% 25	-0,02±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	11	0,58±0,06	Üzüm pekmezi (hileli)	29	% 27,5	0,03±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	12	0,13±0,03	Üzüm pekmezi (hileli)	30	% 30	0,09±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	13	0,19±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	31	% 32,5	-0,01±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	14	0,80±0,04	Üzüm pekmezi (hileli)	32	% 35	-0,13±0,03
Üzüm pekmezi (saf)	15	0,06±0,00	Üzüm pekmezi (hileli)	33	% 37,5	0,03±0,00
Üzüm pekmezi (saf)	16	0,88±0,05	Üzüm pekmezi (hileli)	34	% 40	0,41±0,05
Üzüm pekmezi (saf)	17	1,36±0,05	Üzüm pekmezi (hileli)	35	% 42,5	0,33±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	18	0,41±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	36	% 45	0,38±0,04
			Üzüm pekmezi (hileli)	37	% 47,5	0,31±0,02
			Üzüm pekmezi (hileli)	38	% 50	0,29±0,01
ORTALAMA¹		0,29±0,05				0,12±0,02

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli üzüm pekmez örnek gruplarına ait ortalama a^* değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait a^* değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Çizelge 4.12. Saf ve hileli üzüm pekmezi örneklerinin b^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	b^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklene Glukoz Oranı	b^*
Üzüm pekmezi (saf)	1	0,72±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	19	% 2,5	0,77±0,03
Üzüm pekmezi (saf)	2	0,67±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	20	% 5	0,70±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	3	0,71±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	21	% 7,5	0,80±0,03
Üzüm pekmezi (saf)	4	0,58±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	22	% 10	0,69±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	5	0,65±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	23	% 12,5	0,70±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	6	0,51±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	24	% 15	0,73±0,03
Üzüm pekmezi (saf)	7	0,61±0,03	Üzüm pekmezi (hileli)	25	% 17,5	0,75±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	8	0,62±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	26	% 20	0,79±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	9	0,59±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	27	% 22,5	0,75±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	10	0,73±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	28	% 25	0,74±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	11	0,82±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	29	% 27,5	0,77±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	12	0,60±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	30	% 30	0,82±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	13	0,62±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	31	% 32,5	0,64±0,03
Üzüm pekmezi (saf)	14	1,08±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	32	% 35	0,61±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	15	1,11±0,01	Üzüm pekmezi (hileli)	33	% 37,5	0,78±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	16	1,23±0,03	Üzüm pekmezi (hileli)	34	% 40	1,00±0,01
Üzüm pekmezi (saf)	17	1,60±0,03	Üzüm pekmezi (hileli)	35	% 42,5	0,91±0,02
Üzüm pekmezi (saf)	18	0,70±0,02	Üzüm pekmezi (hileli)	36	% 45	0,93±0,01
			Üzüm pekmezi (hileli)	37	% 47,5	0,82±0,04
			Üzüm pekmezi (hileli)	38	% 50	0,85±0,02
ORTALAMA		0,79±0,04				0,78±0,01

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli üzüm pekmez örnek gruplarına ait ortalama b^* değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait b^* değerleri arasındaki farkın istatistikî olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

Çizelge 4.13. Saf ve hileli keçiboynuzu(KB) pekmezi örneklerinin L^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	L^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	L^*
KB pekmezi (saf)	1	16,32±0,02	KB pekmezi (hileli)	17	% 2,5	16,25±0,02
KB pekmezi (saf)	2	16,23±0,01	KB pekmezi (hileli)	18	% 5	16,28±0,03
KB pekmezi (saf)	3	16,29±0,02	KB pekmezi (hileli)	19	% 7,5	16,34±0,03
KB pekmezi (saf)	4	16,33±0,02	KB pekmezi (hileli)	20	% 10	16,35±0,02
KB pekmezi (saf)	5	16,31±0,03	KB pekmezi (hileli)	21	% 12,5	16,27±0,06
KB pekmezi (saf)	6	16,74±0,03	KB pekmezi (hileli)	22	% 15	16,37±0,02
KB pekmezi (saf)	7	16,52±0,00	KB pekmezi (hileli)	23	% 17,5	16,34±0,03
KB pekmezi (saf)	8	16,55±0,08	KB pekmezi (hileli)	24	% 20	16,24±0,01
KB pekmezi (saf)	9	16,59±0,02	KB pekmezi (hileli)	25	% 22,5	16,25±0,03
KB pekmezi (saf)	10	16,34±0,01	KB pekmezi (hileli)	26	% 25	16,27±0,07
KB pekmezi (saf)	11	16,58±0,02	KB pekmezi (hileli)	27	% 27,5	16,30±0,01
KB pekmezi (saf)	12	16,56±0,01	KB pekmezi (hileli)	28	% 30	16,51±0,24
KB pekmezi (saf)	13	17,22±0,26	KB pekmezi (hileli)	29	% 32,5	16,49±0,01
KB pekmezi (saf)	14	16,45±0,04	KB pekmezi (hileli)	30	% 35	16,33±0,04
KB pekmezi (saf)	15	16,25±0,01	KB pekmezi (hileli)	31	% 37,5	16,36±0,02
KB pekmezi (saf)	16	16,42±0,02	KB pekmezi (hileli)	32	% 40	16,31±0,02
			KB pekmezi (hileli)	33	% 42,5	16,30±0,01
			KB pekmezi (hileli)	34	% 45	16,32±0,03
			KB pekmezi (hileli)	35	% 47,5	16,41±0,04
			KB pekmezi (hileli)	36	% 50	16,41±0,03
ORTALAMA¹		16,48±0,04				16,34±0,01

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Çizelge 4.4.4.'de saf ve hileli keçiboynuzu pekmezi örneklerine ait L^* değerleri verilmiştir. Saf ve hileli pekmez örnek grupları arasında yapılan bağımsız grup t testi sonucunda, iki gruba ait L^* değerleri arasında istatistiksel açıdan anlamlı farklılık bulunduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Çizelge 4.14. Saf ve hileli keçiboynuzu(KB) pekmezi örneklerinin a^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	a^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklene Glukoz Oranı	a^*
KB pekmezi (saf)	1	0,24±0,02	KB pekmezi (hileli)	17	% 2,5	0,03±0,01
KB pekmezi (saf)	2	0,17±0,04	KB pekmezi (hileli)	18	% 5	0,12±0,02
KB pekmezi (saf)	3	0,00±0,03	KB pekmezi (hileli)	19	% 7,5	0,24±0,03
KB pekmezi (saf)	4	0,18±0,01	KB pekmezi (hileli)	20	% 10	0,02±0,01
KB pekmezi (saf)	5	0,17±0,06	KB pekmezi (hileli)	21	% 12,5	0,17±0,00
KB pekmezi (saf)	6	0,63±0,05	KB pekmezi (hileli)	22	% 15	0,06±0,01
KB pekmezi (saf)	7	0,34±0,02	KB pekmezi (hileli)	23	% 17,5	0,27±0,03
KB pekmezi (saf)	8	-0,15±0,02	KB pekmezi (hileli)	24	% 20	0,04±0,01
KB pekmezi (saf)	9	0,06±0,00	KB pekmezi (hileli)	25	% 22,5	0,02±0,01
KB pekmezi (saf)	10	0,56±0,02	KB pekmezi (hileli)	26	% 25	0,06±0,00
KB pekmezi (saf)	11	0,15±0,02	KB pekmezi (hileli)	27	% 27,5	0,06±0,00
KB pekmezi (saf)	12	0,13±0,01	KB pekmezi (hileli)	28	% 30	0,06±0,00
KB pekmezi (saf)	13	0,08±0,01	KB pekmezi (hileli)	29	% 32,5	0,16±0,02
KB pekmezi (saf)	14	0,51±0,02	KB pekmezi (hileli)	30	% 35	0,24±0,01
KB pekmezi (saf)	15	0,01±0,01	KB pekmezi (hileli)	31	% 37,5	0,34±0,02
KB pekmezi (saf)	16	0,20±0,03	KB pekmezi (hileli)	32	% 40	0,37±0,02
			KB pekmezi (hileli)	33	% 42,5	0,31±0,02
			KB pekmezi (hileli)	34	% 45	0,21±0,01
			KB pekmezi (hileli)	35	% 47,5	0,35±0,03
			KB pekmezi (hileli)	36	% 50	0,56±0,06
ORTALAMA¹		0,21±0,03				0,19±0,02

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli keçiboynuzu pekmez örnek gruplarına ait ortalama a^* değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait a^* değerleri arasındaki farkın istatistikî olarak önemsiz olduğu belirlenmiştir ($P>0,05$).

Çizelge 4.15. Saf ve hileli keçiboynuzu(KB) pekmezi örneklerinin b^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	b^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	b^*
KB pekmezi (saf)	1	0,66±0,01	KB pekmezi (hileli)	17	% 2,5	0,63±0,01
KB pekmezi (saf)	2	0,58±0,01	KB pekmezi (hileli)	18	% 5	0,65±0,04
KB pekmezi (saf)	3	0,66±0,01	KB pekmezi (hileli)	19	% 7,5	0,64±0,02
KB pekmezi (saf)	4	0,67±0,01	KB pekmezi (hileli)	20	% 10	0,66±0,03
KB pekmezi (saf)	5	0,55±0,01	KB pekmezi (hileli)	21	% 12,5	0,62±0,03
KB pekmezi (saf)	6	1,05±0,02	KB pekmezi (hileli)	22	% 15	0,69±0,0
KB pekmezi (saf)	7	0,84±0,01	KB pekmezi (hileli)	23	% 17,5	0,63±0,02
KB pekmezi (saf)	8	0,74±0,02	KB pekmezi (hileli)	24	% 20	0,62±0,01
KB pekmezi (saf)	9	0,68±0,01	KB pekmezi (hileli)	25	% 22,5	0,60±0,00
KB pekmezi (saf)	10	0,69±0,04	KB pekmezi (hileli)	26	% 25	0,61±0,01
KB pekmezi (saf)	11	0,87±0,02	KB pekmezi (hileli)	27	% 27,5	0,57±0,03
KB pekmezi (saf)	12	0,73±0,03	KB pekmezi (hileli)	28	% 30	0,58±0,02
KB pekmezi (saf)	13	0,85±0,01	KB pekmezi (hileli)	29	% 32,5	0,58±0,03
KB pekmezi (saf)	14	0,82±0,05	KB pekmezi (hileli)	30	% 35	0,63±0,01
KB pekmezi (saf)	15	0,60±0,02	KB pekmezi (hileli)	31	% 37,5	0,66±0,02
KB pekmezi (saf)	16	0,66±0,01	KB pekmezi (hileli)	32	% 40	0,71±0,01
			KB pekmezi (hileli)	33	% 42,5	0,64±0,02
			KB pekmezi (hileli)	34	% 45	0,65±0,03
			KB pekmezi (hileli)	35	% 47,5	0,65±0,03
			KB pekmezi (hileli)	36	% 50	0,72±0,03
ORTALAMA¹		0,73±0,02				0,64±0,01

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli keçiboynuzu pekmez örnek gruplarına ait ortalama b^* değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait b^* değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Çizelge 4.16. Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin L^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	L^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	L^*
Dut pekmezi (saf)	1	16,61±0,05	Dut pekmezi (hileli)	19	% 2,5	17,95±0,05
Dut pekmezi (saf)	2	16,69±0,02	Dut pekmezi (hileli)	20	% 5	17,77±0,07
Dut pekmezi (saf)	3	17,54±0,13	Dut pekmezi (hileli)	21	% 7,5	17,34±0,11
Dut pekmezi (saf)	4	16,64±0,03	Dut pekmezi (hileli)	22	% 10	17,02±0,02
Dut pekmezi (saf)	5	16,83±0,01	Dut pekmezi (hileli)	23	% 12,5	16,90±0,03
Dut pekmezi (saf)	6	16,75±0,03	Dut pekmezi (hileli)	24	% 15	16,96±0,04
Dut pekmezi (saf)	7	16,71±0,17	Dut pekmezi (hileli)	25	% 17,5	16,91±0,03
Dut pekmezi (saf)	8	18,43±0,32	Dut pekmezi (hileli)	26	% 20	16,95±0,02
Dut pekmezi (saf)	9	16,65±0,00	Dut pekmezi (hileli)	27	% 22,5	16,84±0,03
Dut pekmezi (saf)	10	17,87±0,10	Dut pekmezi (hileli)	28	% 25	16,75±0,04
Dut pekmezi (saf)	11	17,59±0,09	Dut pekmezi (hileli)	29	% 27,5	16,70±0,05
Dut pekmezi (saf)	12	16,29±0,02	Dut pekmezi (hileli)	30	% 30	16,55±0,08
Dut pekmezi (saf)	13	17,09±0,03	Dut pekmezi (hileli)	31	% 32,5	16,70±0,02
Dut pekmezi (saf)	14	17,81±0,02	Dut pekmezi (hileli)	32	% 35	16,92±0,03
Dut pekmezi (saf)	15	17,14±0,03	Dut pekmezi (hileli)	33	% 37,5	16,97±0,03
Dut pekmezi (saf)	16	17,14±0,02	Dut pekmezi (hileli)	34	% 40	17,05±0,09
Dut pekmezi (saf)	17	17,27±0,02	Dut pekmezi (hileli)	35	% 42,5	16,54±0,02
Dut pekmezi (saf)	18	18,15±0,08	Dut pekmezi (hileli)	36	% 45	15,96±0,07
			Dut pekmezi (hileli)	37	% 47,5	16,51±0,01
			Dut pekmezi (hileli)	38	% 50	17,04±0,06
ORTALAMA¹		17,18±0,08				16,92±0,06

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli dut pekmez örnek gruplarına ait ortalama L^* değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait L^* değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Çizelge 4.17. Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin a^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	a^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	a^*
Dut pekmezi (saf)	1	-0,18±0,01	Dut pekmezi (hileli)	19	% 2,5	0,77±0,01
Dut pekmezi (saf)	2	-0,12±0,01	Dut pekmezi (hileli)	20	% 5	0,70±0,01
Dut pekmezi (saf)	3	0,21±0,03	Dut pekmezi (hileli)	21	% 7,5	0,31±0,01
Dut pekmezi (saf)	4	-0,15±0,00	Dut pekmezi (hileli)	22	% 10	0,44±0,01
Dut pekmezi (saf)	5	-0,13±0,02	Dut pekmezi (hileli)	23	% 12,5	0,22±0,02
Dut pekmezi (saf)	6	0,40±0,03	Dut pekmezi (hileli)	24	% 15	0,01±0,00
Dut pekmezi (saf)	7	0,37±0,02	Dut pekmezi (hileli)	25	% 17,5	0,01±0,01
Dut pekmezi (saf)	8	1,24±0,13	Dut pekmezi (hileli)	26	% 20	0,32±0,04
Dut pekmezi (saf)	9	0,19±0,04	Dut pekmezi (hileli)	27	% 22,5	0,13±0,01
Dut pekmezi (saf)	10	0,89±0,05	Dut pekmezi (hileli)	28	% 25	0,12±0,02
Dut pekmezi (saf)	11	0,74±0,01	Dut pekmezi (hileli)	29	% 27,5	0,01±0,03
Dut pekmezi (saf)	12	-0,15±0,00	Dut pekmezi (hileli)	30	% 30	-0,02±0,02
Dut pekmezi (saf)	13	-0,14±0,02	Dut pekmezi (hileli)	31	% 32,5	-0,03±0,04
Dut pekmezi (saf)	14	0,63±0,03	Dut pekmezi (hileli)	32	% 35	0,02±0,01
Dut pekmezi (saf)	15	0,55±0,02	Dut pekmezi (hileli)	33	% 37,5	0,09±0,02
Dut pekmezi (saf)	16	0,31±0,01	Dut pekmezi (hileli)	34	% 40	0,17±0,05
Dut pekmezi (saf)	17	0,55±0,03	Dut pekmezi (hileli)	35	% 42,5	-0,10±0,01
Dut pekmezi (saf)	18	0,82±0,04	Dut pekmezi (hileli)	36	% 45	-0,30±0,03
			Dut pekmezi (hileli)	37	% 47,5	0,05±0,03
			Dut pekmezi (hileli)	38	% 50	0,45±0,06
ORTALAMA¹		0,34±0,06				0,17±0,03

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli dut pekmez örnek gruplarına ait ortalama a^* değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait a^* değerleri arasındaki farkın istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Çizelge 4.18. Saf ve hileli dut pekmezi örneklerinin b^* değerleri

Örnek Tipi	Örnek No	b^*	Örnek Tipi	Örnek No	Eklenen Glukoz Oranı	b^*
Dut pekmezi (saf)	1	0,77±0,05	Dut pekmezi (hileli)	19	% 2,5	1,72±0,02
Dut pekmezi (saf)	2	1,08±0,05	Dut pekmezi (hileli)	20	% 5	1,34±0,01
Dut pekmezi (saf)	3	1,18±0,01	Dut pekmezi (hileli)	21	% 7,5	1,51±0,02
Dut pekmezi (saf)	4	0,91±0,03	Dut pekmezi (hileli)	22	% 10	1,01±0,02
Dut pekmezi (saf)	5	1,15±0,01	Dut pekmezi (hileli)	23	% 12,5	1,27±0,01
Dut pekmezi (saf)	6	0,98±0,17	Dut pekmezi (hileli)	24	% 15	1,43±0,02
Dut pekmezi (saf)	7	1,21±0,02	Dut pekmezi (hileli)	25	% 17,5	0,98±0,02
Dut pekmezi (saf)	8	2,55±0,03	Dut pekmezi (hileli)	26	% 20	1,27±0,03
Dut pekmezi (saf)	9	1,06±0,01	Dut pekmezi (hileli)	27	% 22,5	1,12±0,05
Dut pekmezi (saf)	10	1,76±0,04	Dut pekmezi (hileli)	28	% 25	1,06±0,01
Dut pekmezi (saf)	11	1,83±0,01	Dut pekmezi (hileli)	29	% 27,5	1,02±0,06
Dut pekmezi (saf)	12	0,54±0,01	Dut pekmezi (hileli)	30	% 30	0,92±0,03
Dut pekmezi (saf)	13	1,10±0,01	Dut pekmezi (hileli)	31	% 32,5	0,91±0,03
Dut pekmezi (saf)	14	1,80±0,03	Dut pekmezi (hileli)	32	% 35	0,97±0,03
Dut pekmezi (saf)	15	1,52±0,01	Dut pekmezi (hileli)	33	% 37,5	0,98±0,06
Dut pekmezi (saf)	16	1,47±0,01	Dut pekmezi (hileli)	34	% 40	1,10±0,06
Dut pekmezi (saf)	17	1,36±0,02	Dut pekmezi (hileli)	35	% 42,5	0,60±0,01
Dut pekmezi (saf)	18	2,10±0,10	Dut pekmezi (hileli)	36	% 45	0,19±0,01
			Dut pekmezi (hileli)	37	% 47,5	0,67±0,02
			Dut pekmezi (hileli)	38	% 50	1,24±0,07
ORTALAMA¹		1,35±0,07				1,06±0,04

¹ Sonuçlar ortalama ±standart hata olarak verilmiştir.

Saf ve hileli dut pekmez örnek gruplarına ait ortalama b^* değerleri t-testi ile karşılaştırılmıştır. İki gruba ait b^* değerleri arasındaki farkın istatistikî olarak önemli olduğu belirlenmiştir ($P<0,05$).

Tosun ve Keleş (2012), yaptıkları çalışmada üç farklı saf dut pekmezine % 0, % 10, % 30 ve % 50 oranlarında sakaroz şurubu, glukoz şurubu ve yüksek fruktozlu mısır şurubu ilave ederek hazırladıkları örneklerde tağşişi belirlemek amacıyla °Briks, invert şeker, toplam şeker, kül, pH, HMF, özgül ağırlık, iletkenlik ve viskozite analizleri yapmışlardır. Sakaroz şurubu ilave edilen örneklerde şurup oranı arttıkça rutubet ve sakaroz miktarlarında artma, °Briks, invert şeker, toplam şeker, kül, pH, HMF (Hidroksimetil furfural), özgül ağırlık, iletkenlik ve viskozite değerlerinde azalma belirlenmiştir. Glikoz şurubu ilave edilen örneklerde ise şurup oranı arttıkça örneklerin briks, HMF ve viskozite değerlerinde artma; rutubet, invert şeker,

sakaroz, toplam şeker, kül, pH, özgül ağırlık ve iletkenlik değerlerinde de azalma tespit edilmiştir. Yüksek fruktozlu mısır şurubu ilave edilen örneklerde ise şurup oranı arttıkça rutubet, invert şeker ve HMF'de artış, briks, sakaroz, kül, pH, özgül ağırlık, iletkenlik ve viskozite değerlerinde azalma belirlenmiştir. Ayrıca şurup ilavesiyle yapılan hilelerin tespit edilmesinde kül ve elektrik iletkenliği testlerinin önemli olduğu, dut pekmezinin analitik değerlerindeki bu değişmelerin şeker şurubu ile yapılan tağışın belirtileri olabileceği belirtilmiştir.

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki hilenin tespit edilmesinde fiziksel ve kimyasal analizler tek başına yeterli değildir. Aynı zamanda analizlerin uzun ve zahmetli olması, fazla miktarda örnek sarfiyatına neden olmaları, maliyet ve zaman tasarrufu açısından değerlendirildiğinde yeni yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

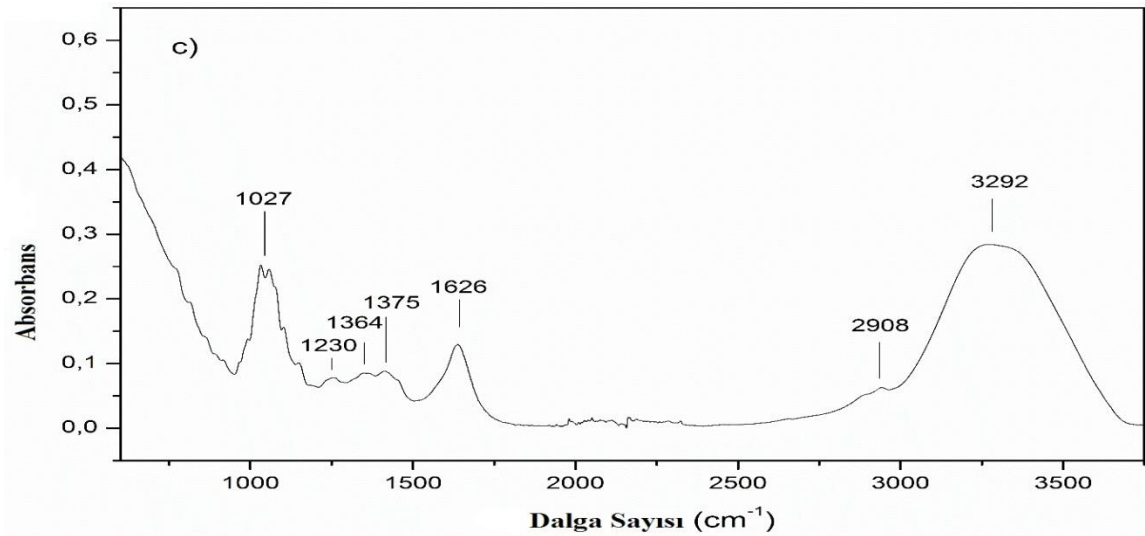
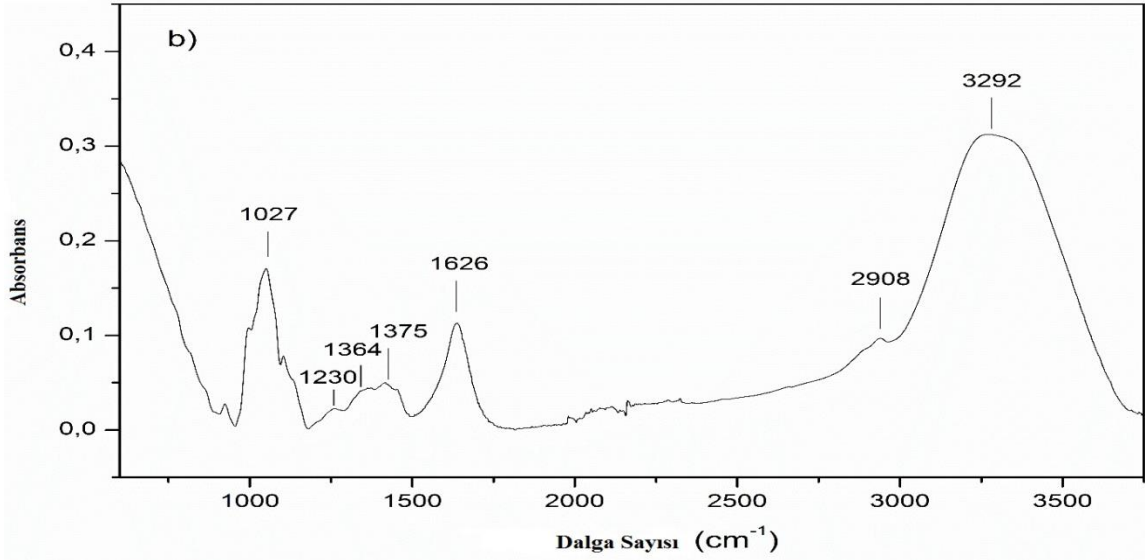
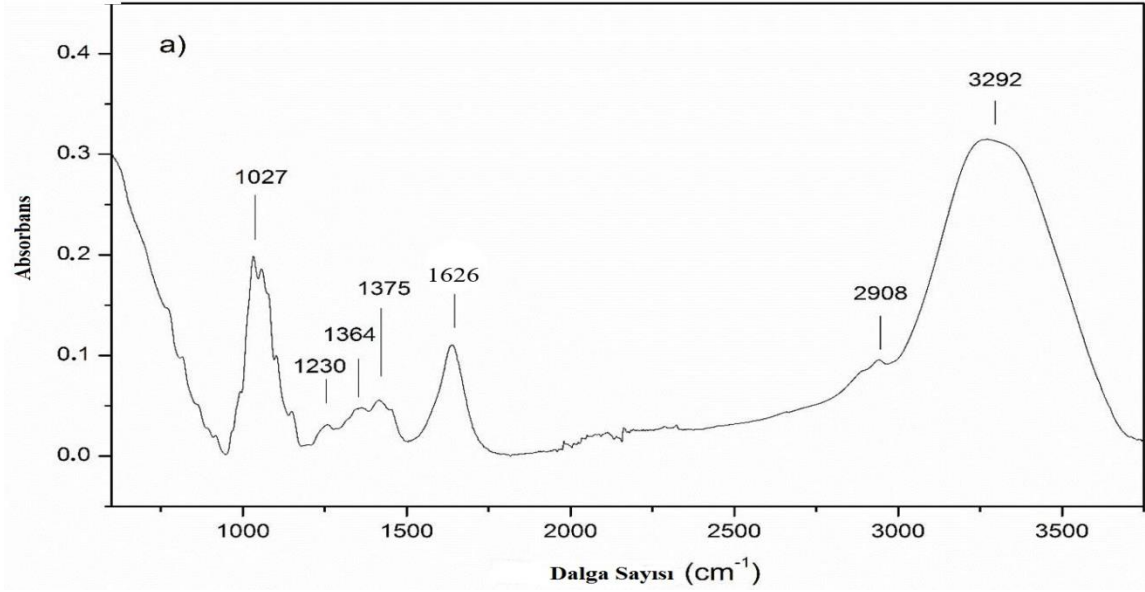
4.1.5. FTIR-ATR Numune Spektrumları

Hileli ve saf üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmez örneklerinin FTIR-ATR spektrumları, ATR örnek aksesuarı ile donatılmış FTIR spektrometresi ile toplanmıştır. Üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmez örneklerinin FTIR-ATR spektrumları ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) sırasıyla Şekil 4.1 a-c' de verilmiştir. Şekil 4.1 a-c' de gösterildiği gibi üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmez örnekleri, beklendiği gibi MIR bölgesinde ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) benzer emme bantları sergilemiştir. Ancak pekmez türleri arasında, muhtemelen pekmez üretiminde kullanılan meyvelerin bileşimindeki farklılıklar nedeniyle bazı yoğunluk farkları görüldü. 3292 cm^{-1} civarında bulunan geniş bant ve 1626 cm^{-1} deki bant sırasıyla O-H gerilmesi ve O-H deformasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Anjos ve ark. 2015, Se ve ark. 2018).

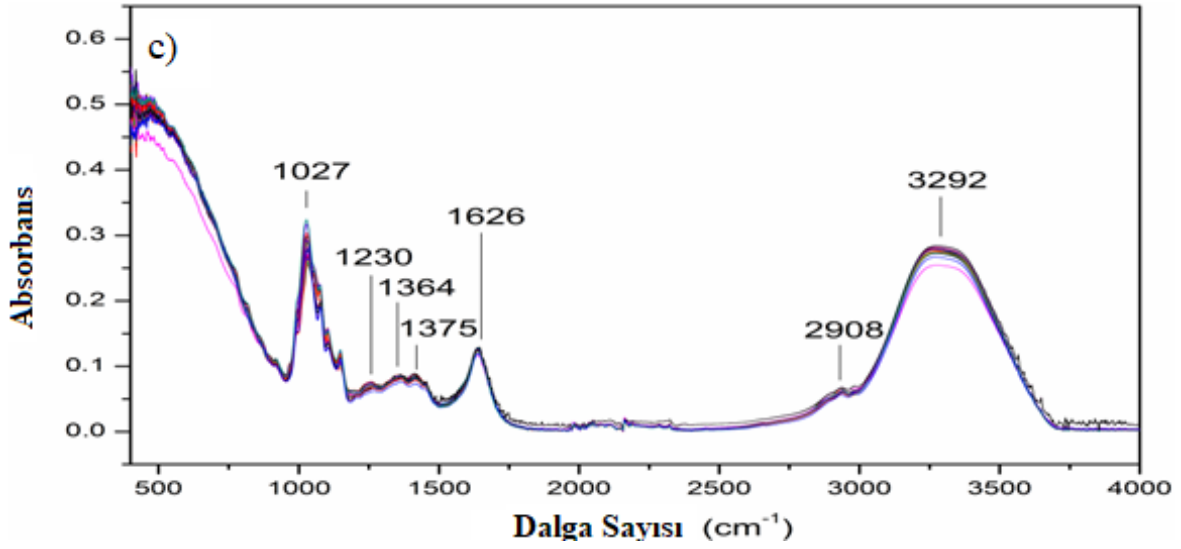
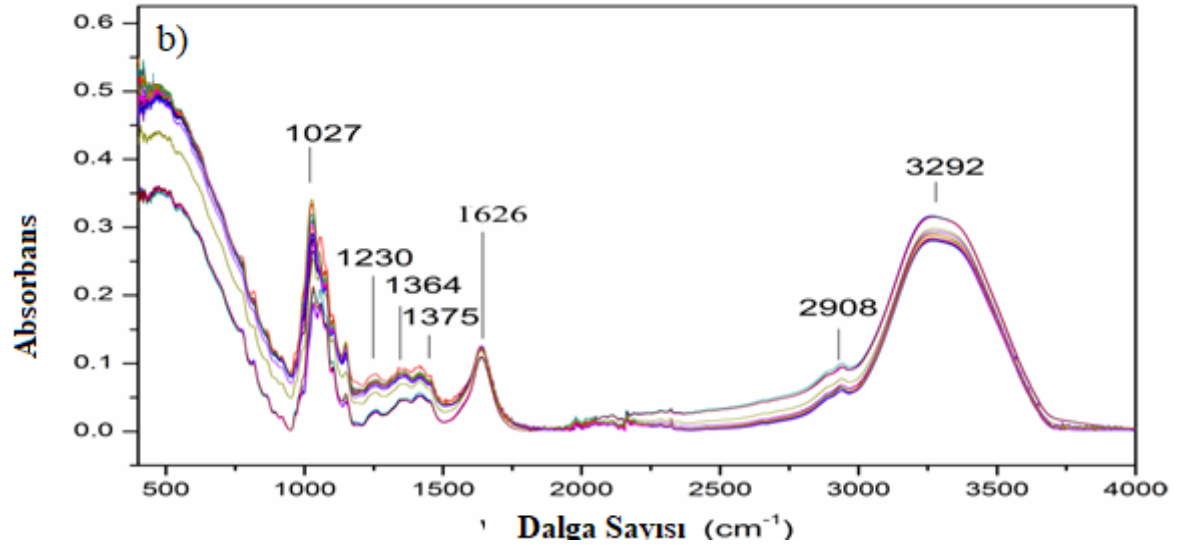
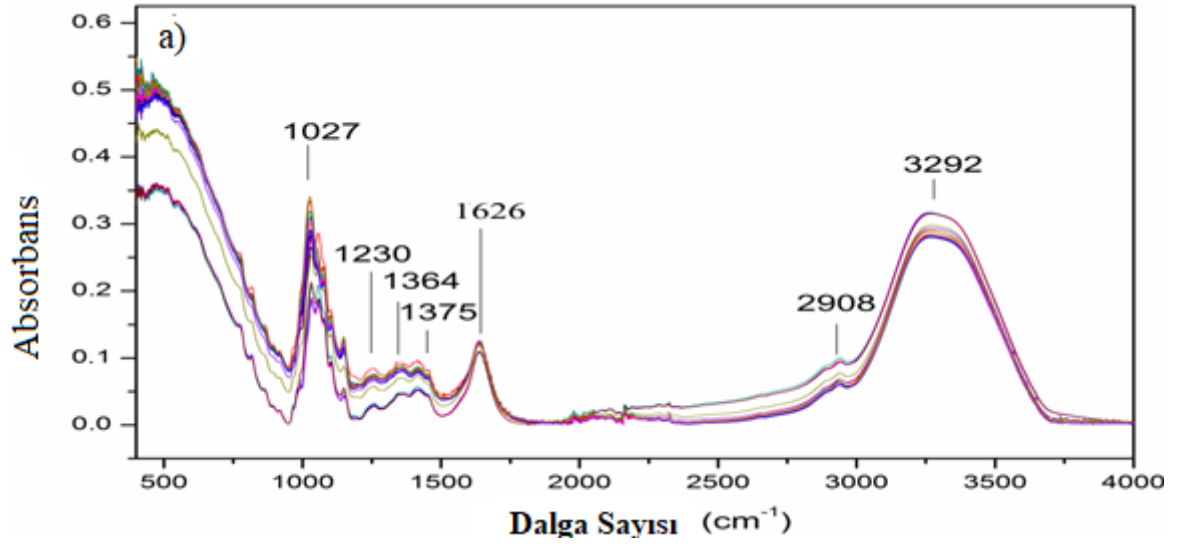
Karakteristik bir emme bandının yaklaşık 2908 cm^{-1} ' de meydana gelmesi karboksilik asitin C-H gerilmesi ile ilişkilendirilmiştir (Anjos ve ark. 2015, Elzey ve ark. 2016, Se ve ark. 2018). $800-1500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki spektral bölgenin şekerler ile ilgili karakteristik absorpsiyon bantlarının çoğunu kapsadığı bildirilmiştir (Wang ve ark. 2010). Bu bölgedeki $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki zayıf bantların $-\text{CH}_2$ 'nin deformasyonu ve C-C-H ve H-C-O bağlarının açılma deformasyonu ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Hineno 1977, Gallardo ve ark. 2009, Gök ve ark. 2015, Se ve ark. 2018). $950-1200\text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen yoğun absorpsiyon bantları, karbonhidratların C-O ve C-C germe modları ile ilişkili bulunmuştur (Se ve ark. 2018).

Şekil 4.2., farklı oranlarda (% 2,5-50, g/g) glukoz şurubu karıştırılmış üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezi örneklerinin spektrumlarını göstermektedir. 1027 cm^{-1} 'deki

absorpsiyon piki hile oranlarındaki değişiklikle değişmektedir. 1027 cm⁻¹'deki bu pik, glukozla ilişkilendirilmektedir. Se ve ark. (2018) ve Mellado-Mojica ve ark. (2016) tarafından glukozun maksimum band absorpsiyonu, sırasıyla 1022 cm⁻¹ ve 1029 cm⁻¹ civarında bildirilmiştir. Glukoz, hem pekmez örneklerinde hem de hile amaçlı kullanılan şeker şurubunda bulunmaktadır (Elzey ve ark. 2016).



Şekil 4.1. Saf üzüm (a), keçiboynuzu (b) ve dut (c) pekmez örneklerinin FTIR spektrumları

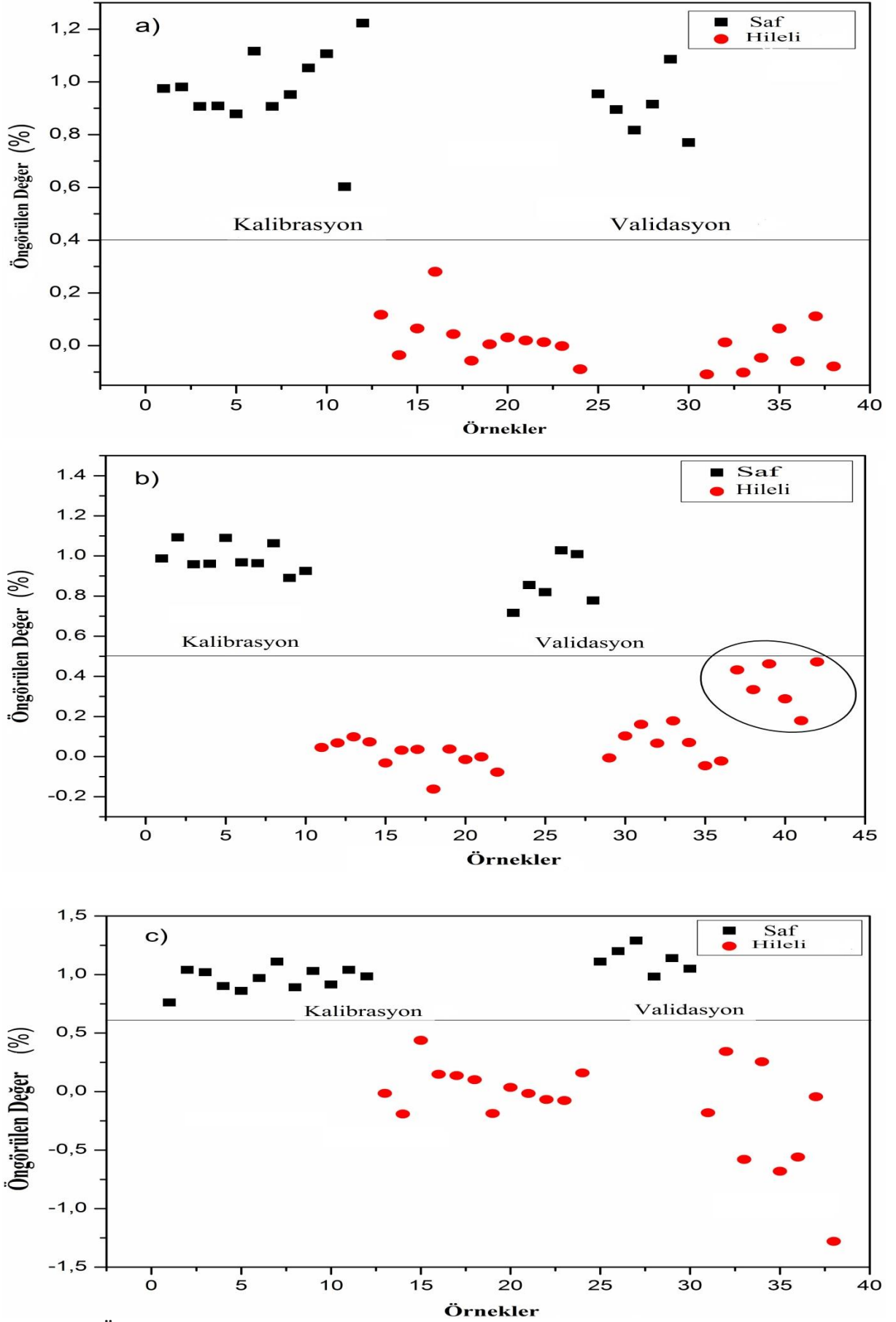


Şekil 4.2. Hileli üzüm (a), keçiboynuzu (b) ve dut (c) pekmez örneklerinin FTIR spektrumları

4.1.6. Pekmez örneklerinin PLS-DA kullanılarak ayrılması

Hileli pekmez örneklerini ayırmak için FTIR spektral verileri, kemometrik yöntemlerden biri olan PLS-DA ile analiz edilmiştir (Windows 7 için Sürüm Solo 6.5, Eigenvector Research Inc., Wenatchee, WA). Verilere uygulanan farklı ön işlemlerden sonra en yüksek ayırım performansına sahip ön işlem yöntemleri belirlenmiştir.

PLS-DA analizi için pekmez örneklerinin ayırt edilmesinde $4000-600\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgesi kullanılmıştır. Şekil 4.3 a-c'de görülebileceği gibi, geliştirilen PLS-DA modelleri, bütün pekmez türleri için hileli ve saf pekmez numunelerinin ayırt edilmesini başarıyla gerçekleştirmiştir. Saf ve sahte örneklerin FTIR spektrumları, modellerin kalibrasyon ve validasyon modelleri için kullanılmıştır. Autoscale (otomatik ölçeklendirme) saf ve hileli keçiboynuzu pekmez örneklerinin ayırt edilmesi için ön işlem olarak seçilmiştir. Dut pekmez örnekleri için birinci dereceden türevlendirme ön işlem olarak seçilmiştir. Saf ve hileli üzüm pekmez örneklerinin ayırt edilmesi için normalizasyon ön işlemi seçilmiştir. Şekil 4.3b.'de validasyon örnekleri ile birlikte piyasadan elde edilen 6 farklı örnek de gösterilmiştir. Piyasadan elde edilen bu örnekler daire içinde gösterilmiştir. Şekil 4.3b.'de görüleceği gibi piyasadan elde edilen hileli keçiboynuzu pekmez numuneleri, orijinal keçiboynuzu pekmez numunelerinden ayırt edilmiştir.



Şekil 4.3. Üzüm (a), keçiboynuzu (b) ve dut (c) pekmez örneklerinin PLS-DA grafikleri

Li ve ark. (2012), % 10, % 20 ve % 25 oranlarında (g/g) yüksek fruktozlu mısır şurubu ve maltoz şurubu ilave ederek hazırladıkları hileli balda hilenin tespit edilmesi amacıyla Raman spektroskopisi ile birlikte PLS-LDA (Kısmi En Küçük Kareler Lineer Diskriminant Analizi) yöntemini uygulamışlardır. Geliştirilen PLS-LDA modeli ile, yüksek fruktozlu mısır şurubu içeren örnekler % 91,1, maltoz şurubu ile hile edilen örnekler % 97,8 ve yüksek fruktozlu mısır şurubu ile maltoz şurubunun beraber kullanılması ile hile edilen örnekler % 75,6 doğruluk ile sınıflandırılmıştır.

Li ve ark. (2017) yaptıkları başka bir çalışmada yüksek fruktozlu mısır şurubu ve maltoz şurubu karıştırarak hileli hazırladıkları bal örneklerinin kalitatif ve kantitatif analizi için Yakın İnfrared spektroskopisi (NIR) ile birlikte PLS-LDA yöntemini uygulamış, yüksek fruktozlu mısır şurubu ile hile edilen balın saflığını sınıflandırmada % 86,3 doğruluk, maltoz şurubu ile hile edilen balın saflığının sınıflandırılmasında ise % 96,1 doğruluk elde edildiği bildirilmiştir. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar, hilenin tespiti için balda bildirilen bu değerlerden daha yüksektir. Üretilen PLS-DA modelleri ile, hileli pekmez örnekleri (% 2,5-50 aralığında farklı yüzdelerde) ile orjinal örnekler % 100 doğrulukla sınıflandırılmıştır. Üç farklı pekmez türü için sınıflandırma parametreleri birbirine yakın değerlerdedir. Bu nedenle, FTIR-ATR tekniğinin PLS-DA ile birlikte üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmez örneklerinde hile tespitinde başarılı olduğu ifade edilebilir.

Oroian ve ark. (2018), fruktoz, glukoz, invert şeker, hidrolize edilmiş inulin şurubu ve malt kullanılarak balda yapılan hilenin tespit edilmesi için Raman spektroskopisi ile birlikte PLS-LDA yöntemini uygulamıştır. 56 adet saf bal numunesi ve 900 adet hileli (fruktoz, glukoz, invert şeker, hidrolize edilmiş inulin şurubu ve malt kullanılarak % 5, % 10, % 20, % 30, % 40, % 50 konsantrasyonlarında hazırlanmış) numune hazırlamışlardır. PLS-LDA analizi sonucunda % 96,54 toplam doğruluk elde edildiği bildirilmiştir.

Farklı pekmez türleri için örneklerin PLS-DA sınıflandırma parametreleri, Çizelge 4.19' da verilmiştir. PLS-DA sonuçlarına göre üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmez örneklerinde yüksek duyarlılık (% 100 STR), spesifik özgüllük (% 100 SPR) ve model verimliliği (% 100 EFR) değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.19. Pekmez örneklerinin PLS-DA sınıflandırma parametreleri

Parametre	Üzüm Pekmezi	Keçiboynuzu Pekmezi	Dut Pekmezi
LVs	8	6	9
RMSEC	0,128	0,068	0,141
RMSECV	0,381	0,283	0,300
STR (%)	100 ^{a, b}	100 ^{a, b}	100 ^{a, b}
SPR (%)	100 ^{a, b}	100 ^{a, b}	100 ^{a, b}
FPR (%)	0 ^{a, b}	0 ^{a, b}	0 ^{a, b}
FNR (%)	0 ^{a, b}	0 ^{a, b}	0 ^{a, b}
EFR (%)	100 ^{a, b}	100 ^{a, b}	100 ^{a, b}

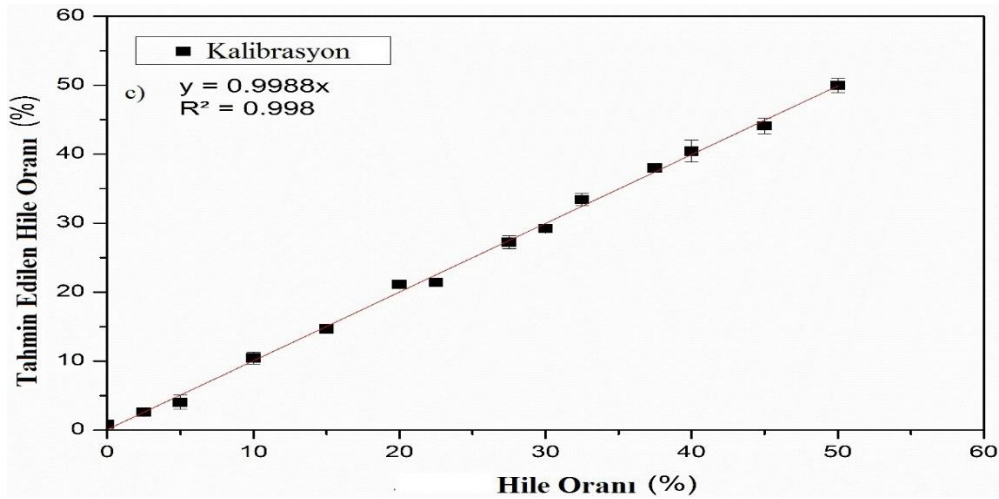
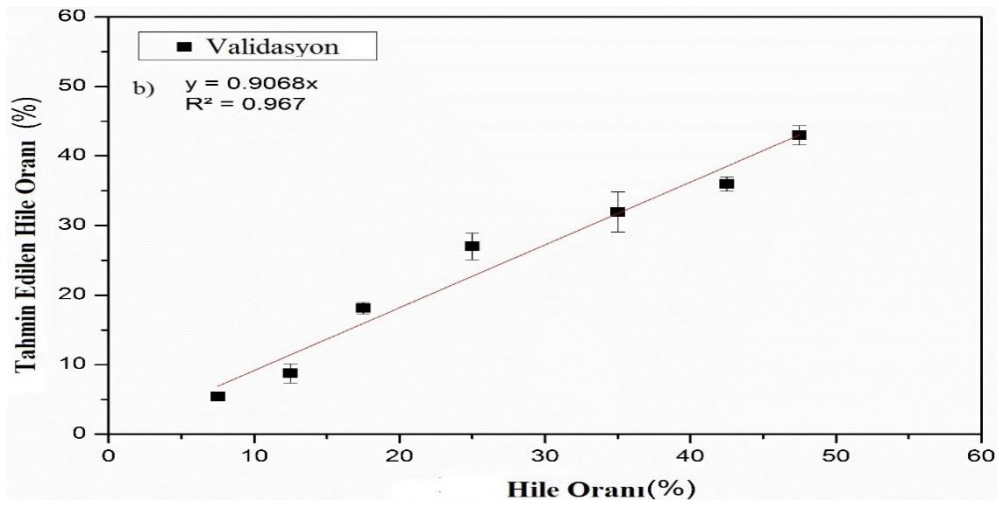
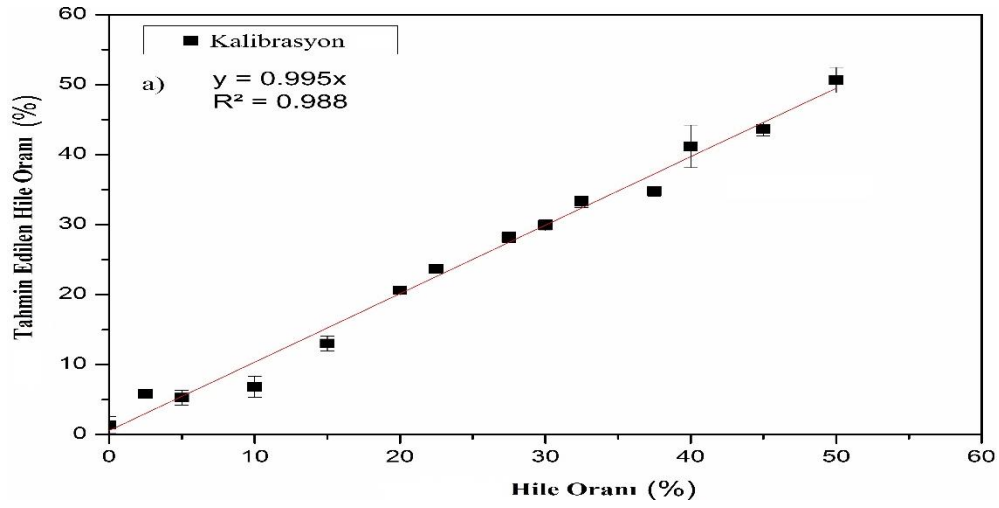
^a, kalibrasyon; ^b, validasyon; LVs, gizli değişken; RMSECV, Çapraz validasyonun kök ortalama kare hatası; RMSEC, Kalibrasyonun kök ortalama kare hatası; STR, Hassasiyet oranı; SPR, Özgüllük oranı; FPR, Yanlış pozitif oran; FNR, Yanlış negative oran; EFR, Model verimlilik oranı

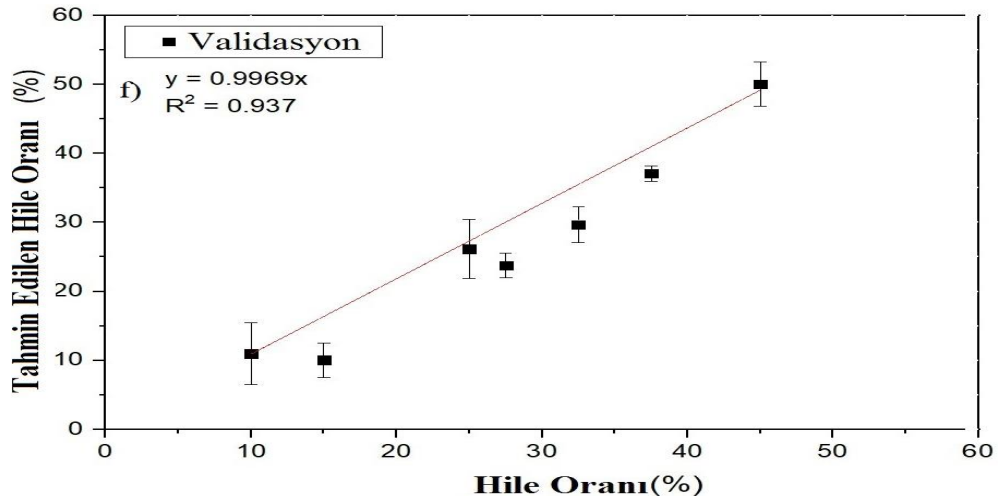
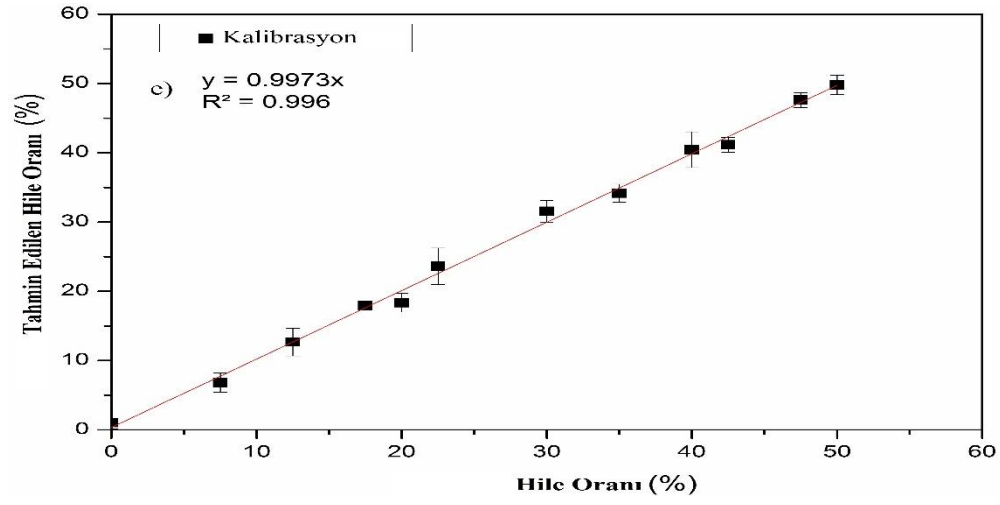
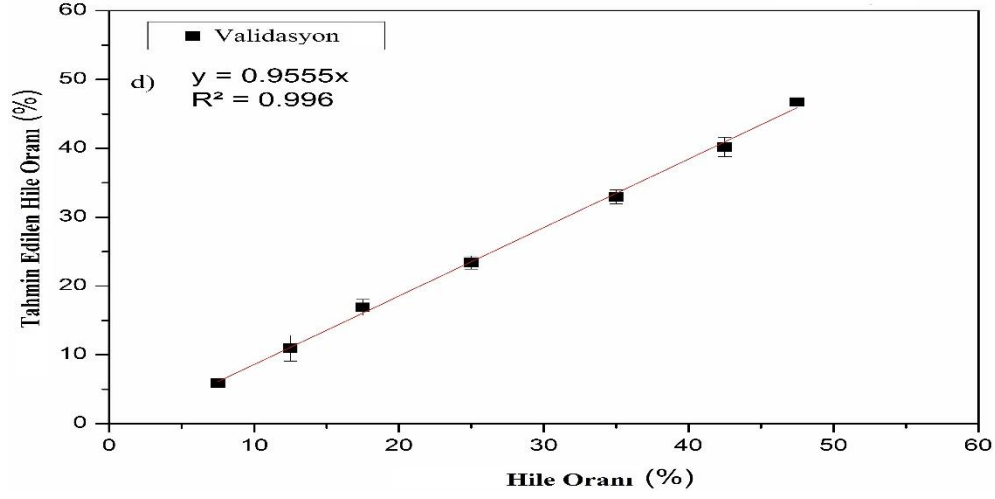
4.1.7. PLS Kullanılarak Glukoz Şurubu İle Karıştırılan Pekmez Örneklerinin Ölçümü

FTIR-ATR spektral verileri, üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmez örneklerinin hile oranının belirlenmesi için kullanılmıştır. PLS kalibrasyon modelleri, FTIR-ATR spektral verileri ile glukoz şurubu ilavesi seviyesi arasında oluşturulmuştur. Spektrumdaki gürültüyü azaltmak amacıyla autoscale ön işleme uygulanmıştır. İki farklı data seti hazırlanarak kalibrasyon ve validasyon modelleri oluşturulmuştur. Her pekmez türü için spektral veri ile pekmez örneklerinin hile düzeyi arasındaki korelasyon hesaplanmıştır. Kalibrasyon ve validasyon veri setleri için R^2 değerleri Çizelge 4.20.'de gösterilmiştir. Elde edilen R^2 değerleri, her iki veri seti için, hile seviyelerinin gerçek değerleri ile tahmini değerler arasında iyi bir ilişki olduğunu göstermektedir. Şekil 4.4 a-f'te kalibrasyon ve validasyon grafikleri verilmiştir.

Çizelge 4.20. Kalibrasyon ve validasyon veri setleri için R^2 değerleri

Pekmez tipi	R^2	
	Kalibrasyon	Validasyon
Üzüm	0,988	0,967
Keçiboynuzu	0,998	0,996
Dut	0,996	0,937





Şekil 4.4. Üzüm (a,b), keşiboynuzu (c,d) ve dut (e,f) pekmez örnekleri için kalibrasyon ve validasyon eğrileri

PLS modelleri kullanılarak yapılan pekmez hile seviyeleri için tahmin sonuçları, LOD ve LOQ değerleri Çizelge 4.21’ de görülmektedir. Modellerin LOD değerleri üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmezi için sırasıyla % 1,33, % 2,01 ve % 2,99 olarak hesaplanmıştır. Üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmezi numunelerinde yapılan hile LOQ değerleri sırasıyla % 3,98, % 6,04 ve % 9,06 olarak belirlenmiştir. Ekonomik kazanç sağlamak amacıyla pekmeze hile amaçlı glukoz şurubu ilavesi daha yüksek seviyelerde gerçekleşmekte olduğu için, çalışmada elde edilen LOD ve LOQ değerleri tatmin edici olarak kabul edilebilir.

Se ve ark. (2018), glukoz, früktoz ve sukroz (standart şeker) ile mısır şurubu ve şeker kamışı (ticari şeker) içeren hileli bal örneklerinden konsantrasyonları % 2 - % 59 arasında değişen oranlarda her partide 60 adet, toplamda 180 adet hileli numune hazırlanmış, FTIR-ATR spektroskopisi ile PLSR (Kısmi en küçük kareler regresyonu) kemometrik yöntemini kullanarak konsantrasyonları % 8 (g/g)’in üzerinde mısır şurubu ve kamış şekeri karıştırılmış bal örneklerinin ayırt edildiğini bildirmişlerdir. Litaratürde, gıda maddelerinde % 10’un altındaki hile tespiti genellikle tatmin edici bulunmaktadır (Li ve ark. 2017, Se ve ark. 2018).

Çizelge 4.21. Pekmez örneklerinin PLS model parametreleri

Pekmez Tipi	LOD (%)	LOQ (%)	REMSEC	REMSECV	REMSEP
Üzüm	1,33	3,98	2,017	2,721	3,908
Keçiyoynuzu	2,01	6,04	0,983	1,184	1,856
Dut	2,99	9,06	1,618	10,852	10,282

Modellerin öngörülebilirliğini değerlendirmek için, RMSEC, REMSECV ve REMSEP değerleri belirleme katsayısı (R^2) değerinin yanı sıra önemlidir (Oroian ve ark. 2018). Düşük RMSEC, REMSECV ve REMSEP değerleri yüksek R^2 değerleri ile birlikte modellerin tatmin edici tahmin sonuçlarını göstermektedir. Üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmezi modellerinin RMSEC ve REMSEP değerleri sırasıyla % 2,017, % 0,983, % 1,618 ve % 3,908, % 1,856, % 10,282 olarak tespit edilmiştir. Üzüm ve keçiyoynuzu pekmez değerleri önceki çalışmalarla elde edilen değerler ile benzerdir.

Li ve ark. (2017), NIR spektroskopisi kullanılarak maltoz şurubu ile bal hilesinin tespiti için karşılaştırılabilir R^2 ve REMSEP değerlerini sırasıyla farklı bitkisel kökenli maltoz şurubu için 0,901, 4,041 aynı bitkisel kökenli maltoz şurubu ile tağış edilenler için 0,981, 1,786 olarak bildirmişlerdir. Se ve ark. (2018), standart şeker içeren hileli numunelerde kalibrasyon

örnekleri için R^2 değerlerini 0,997'nin üzerinde, SEC değerlerini 0,708-1,087 aralığında, tahmin örnekleri için ise R^2 değerlerini 0,994'ün üzerinde SEP değerlerini ise 0,645-1,489 aralığında bildirmişlerdir. Ticari şeker içeren hileli numunelerde kalibrasyon örnekleri için R^2 değerlerini 0,998 in üzerinde, SEC değerlerini 0,686 ile 0,783 tahmin örnekleri için ise R^2 değerlerini 0,999 SEP değerlerini ise 0,581 ile 0,659 olarak bildirmişlerdir.

Başar ve Özdemir (2018), FTIR spektroskopisinin çok değişkenli metotlarla (PLS) kombinasyon halinde kullanımıyla ilgili olarak benzer sonuçlar elde etmiş, SECV değerlerini 1,47-4,73 aralığında, SEP değerlerini 1,18-2,89 aralığında ve R^2 değerlerini 0,9772-0,9959 olarak bildirmişlerdir.

Anjos ve ark. (2015), bal örneklerinde şeker içeriğinin ve miktarının tespit edilmesinde FTIR-ATR ile PLS yöntemini kullanmıştır. 63 adet bal örneği toplamış ve her bir örneğin şeker bileşen ve miktarını belirlemek için trehaloz, glukoz, fruktoz, sukroz, melesitoz, turanoz ve maltoz standartlarını kullanmışlardır. Sonuçların hata parametreleri ile ilişkili olarak iyi sonuçlar elde edilmiş R^2 değerleri % 85'den yüksek, REMSECV 0,971 olarak bildirilmiştir.

Gallardo-Velazquez ve ark. (2009), FTIR-ATR ve PLS yöntemlerini kullanarak, dört farklı México (Chiapas, Oaxaca, Estado de México, Morelos) ballarında mısır şurubu, yüksek fruktozlu mısır şurubu ve invert şeker miktarını tespit etmek için kullanmıştır. Bunlardan üç mısır şurubu, yüksek fruktozlu mısır şurubu ve invert şekerli örnekler için optimal kalibrasyon kısmi en küçük kareler (PLS) modeli geliştirilmiştir. Modelin standart tahmin hatası (SEP) değerleri mısır şuruplu örnekler için 1,5 ile 2,1, yüksek fruktozlu mısır şurubu için 2,1-3,0 ve invert şeker için 1,4-2,5 arasında bildirilmiştir. Hilenin tespiti için balda bildirilen bu değerler ile çalışmamızda elde ettiğimiz değerler benzerlik göstermiştir.

REMSEC değerleri kalibrasyon modelindeki belirsizliğin bir göstergesi olarak kullanılır (Anjos ve ark. 2015). Dut pekmezi için REMSECV ce REMSEP değerleri, keçiyoynuzu ve üzüm pekmezi için elde edilen değerlerden daha yüksektir. Bu, keçiyoynuzu ve üzüm pekmezi için üretilen modellerin, dut pekmezi için geliştirilen modelden daha başarılı olduğunu göstermektedir. Dut pekmezi örneklerinin bileşimindeki veya üretim prosedürlerindeki farklılıklar, bu pekmez tipindeki hilenin nicel olarak tespitinde bazı farklılıklara neden olmuş olabilir. Bu farklılıklara rağmen, FTIR-ATR tekniğinin kemometrik yöntemler ile birlikte kullanımı, keçiyoynuzu, üzüm ve dut pekmezindeki hilenin izlenebilmesini sağlamıştır.

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında, taklit/tağşiş faaliyetlerine maruz kalan pekmezin saflığını tespit etmek için kemometrik yöntemler ile kombine spektroskopik yöntem geliştirmek amaçlanmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezi olmak üzere üç pekmez türüne ait üç gruptan oluşan numuneler 30 farklı üretim yerinden toplamda 52 örnek temin edildi. Ardından her pekmez tipi için bir ana numune, eşit miktarda orijinal numune karıştırılarak elde edildi ve kütlece % 2,5- 50 (ağırlık/ağırlık) aralığında glukoz yüzdelere sahip her pekmez türü için 20 ve toplamda 60 hileli numune hazırlanmıştır. Numunelerin toplam çözünür katı içerikleri 50 °Briks değerine ayarlandıktan sonra spektroskopik analizde kullanılmıştır.

Pekmez örneklerinin pH değerleri saf üzüm pekmezleri için 3,50 ile 5,40 aralığında ortalama 5,18, hileli üzüm pekmezlerinin pH aralığı 5,30 ile 5,60 aralığında ortalama 5,46 olarak bulunmuştur. Saf keçiboynuzu pekmezi örneklerinin pH değerleri 5,20 ile 5,90 aralığında ortalama 5,49, hileli keçiboynuzu örneklerinin pH değerleri 5,10 ile 5,50 aralığında ortalama 5,34 olarak bulunmuştur. Saf dut pekmezi örneklerinin pH değerleri 4,70 ile 5,80 aralığında ortalama 5,36, hileli dut pekmezlerinin pH değerleri 3,20 ile 5,50 aralığında ortalama 5,23 olarak bulunmuştur.

Saf üzüm pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 69,7-76,5 aralığında, hileli üzüm pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 73,4-75,7 aralığındadır. Saf dut pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 66,1-79,1 aralığında, hileli dut pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 71,0-73,0 aralığındadır. Saf keçiboynuzu pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 73,0-76,8 aralığında, hileli keçiboynuzu pekmezlerine ait ölçülen °Briks değerleri 73,3-74,6 aralığındadır.

Pekmez örneklerin a_w değerleri saf üzüm pekmezleri için 0,622-0,737 aralığında, hileli üzüm pekmez örneklerinin a_w değerleri ise 0,690-0,735 aralığında bulunmuştur. Saf dut pekmezi örnekleri için a_w değerleri 0,613-0,795 aralığında, hileli dut pekmezi örneklerinin a_w değerleri ise 0,653-0,762 aralığında bulunmuştur. Saf keçiboynuzu pekmezi örnekleri için a_w değerleri 0,707-0,752 aralığında, hileli keçiboynuzu örneklerinin a_w değerleri ise 0,717-0,757 aralığında bulunmuştur.

Saf üzüm pekmezlerine ait ölçülen renk değerleri L^* 16,22-17,08 aralığında, a^* -0,14 ile 1,36 aralığında ve b^* 0,51-1,60 aralığında bulunmuştur. Hileli üzüm pekmezlerinde ise L^* 16,34-16,96 aralığında, a^* -0,13 ile 0,41 aralığında ve b^* 0,61-0,93 aralığında bulunmuştur. Saf keçiyoynuzu pekmezlerine ait ölçülen renk değerleri L^* 16,23-17,22 aralığında, a^* -0,15 ile 0,63 aralığında ve b^* 0,55-1,05 aralığında bulunmuştur. Hileli keçiyoynuzu pekmezlerinde ise L^* 16,24-16,51 aralığında, a^* 0,02 ile 0,56 aralığında ve b^* 0,57-0,72 aralığında bulunmuştur. Saf dut pekmezlerine ait ölçülen renk değerleri L^* 16,29-18,43 aralığında, a^* -0,18 ile 1,24 aralığında ve b^* 0,54-2,55 aralığında bulunmuştur. Hileli dut pekmezlerinde ise L^* 15,96-17,95 aralığında, a^* -0,30 ile 0,77 aralığında ve b^* 0,19-1,72 aralığında bulunmuştur. Elde edilen sonuçların yapılan çalışmalarla genel olarak uyumlu olduğu, farklılıkların ise pekmezlerin standart koşullarda üretilmemiş olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmez örnekleri, beklendiği gibi MIR bölgesinde (4000-400 cm^{-1}) benzer emme bantları sergilemiştir. Ancak pekmez türleri arasında, muhtemelen pekmez üretiminde kullanılan meyvelerin bileşimindeki farklılıklar nedeniyle bazı yoğunluk farkları görülmüştür. Glukoz şurubu karıştırılmış üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmezi örneklerinin spektrumlarında ise 1027 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikinin hile oranlarındaki değişikliklerle değiştiği görülmüştür.

Verilere uygulanan farklı ön işlemlerden sonra en yüksek ayırım performansına sahip ön işlem yöntemleri belirlenmiştir. Seçilen PLS-DA yöntemleri, bütün pekmez türleri için hileli ve saf pekmez numunelerinin ayırt edilmesini başarıyla gerçekleştirmiştir. PLS-DA sonuçlarına göre üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmez örneklerinde yüksek duyarlılık (% 100 STR), spesifik özgülük (% 100 SPR) ve model verimliliği (% 100 EFR) değerleri elde edilmiştir.

Geliştirilen yöntem ile validasyon örnekleri ile birlikte piyasadan elde edilen 6 farklı keçiyoynuzu örneği de analiz edilmiş, piyasadan elde edilen hileli keçiyoynuzu pekmez numuneleri, orijinal keçiyoynuzu pekmez numunelerinden ayrılabilmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları, üretilen PLS-DA modellerinin, hileli pekmez örneklerini (% 2,5-50 aralığında farklı yüzdelerde) orijinal örneklerden başarıyla ayırdığını göstermektedir. Üç farklı pekmez türü için sınıflandırma parametreleri benzer değerlerdedir. Sonuç olarak, FTIR-ATR tekniğinin PLS-DA ile birlikte üzüm, keçiyoynuzu ve dut pekmez örneklerinde hile tespitinde iyi çalıştığı ifade edilebilir.

PLS kalibrasyon modelleri, FTIR-ATR spektral verileri ile glukoz şurubu ilavesi seviyesi arasında oluşturulmuştur. İki farklı data seti hazırlanarak kalibrasyon ve validasyon modelleri oluşturulmuştur. Her pekmez türü için spektral veriler ile pekmez örneklerinin hile düzeyleri arasındaki korelasyon hesaplanmıştır. Geliştirilen PLS modelinde üzüm pekmezi için kalibrasyon ve validasyon veri setleri R^2 değerleri sırasıyla 0,988 ve 0,967, keçiboynuzu pekmezi için kalibrasyon ve validasyon veri setleri R^2 değerleri sırasıyla 0,998 ve 0,996, dut pekmezi için kalibrasyon ve validasyon veri setleri R^2 değerleri sırasıyla 0,996 ve 0,937 bulunmuştur. Kalibrasyon ve validasyon veri setleri için elde edilen R^2 değerleri, hile seviyelerinin gerçek değerleri ile tahmini değerler arasında iyi bir ilişki olduğunu göstermektedir. Modellerin LOD değerleri üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezi için sırasıyla % 1,33, % 2,01 ve % 2,99 olarak hesaplanmıştır. Üzüm, keçiboynuzu ve dut pekmezi için LOQ değerleri sırasıyla % 3,98, % 6,04 ve % 9,06 olarak belirlenmiştir. Bu değerler tatmin edici olarak kabul edilebilir, çünkü ekonomik kazanım amacıyla pekmeze hile amaçlı glukoz şurubu ilavesi daha yüksek seviyelerde gerçekleşmektedir.

PLS modellerinin üzüm ve keçiboynuzu pekmezindeki hile seviyelerinin tespiti için tahmin edebilirliği de yeterli bulunmuştur. Ancak dut pekmezinde hile miktarının tespitinde bazı farklılıklar mevcuttur. Bununla birlikte FTIR-ATR spektroskopisinin kemometri ile kombine halde, pekmez numunelerinin glukoz şurubu ile karıştırılmasının belirlenmesinde basit ve hızlı bir yöntem olarak kullanılma potansiyeli olduğu sonucuna varılabilir. Bu yöntemin rutin analiz için uygulanması amacıyla daha büyük örneklem büyüklüğüne sahip ileri çalışmalar da yapılabilir. FTIR-ATR tekniğini kullanarak çeşitli pekmez türlerinde olası hilelerin eş zamanlı olarak belirlenmesi ile ilgili çalışmalar da ileriki çalışmaların konusu olabilir.

KAYNAKLAR

- Akaydın DM (2009). Ticari Olarak Üretilen Bazı Sıvı ve Katı Üzüm Pekmezlerinin Özelliklerinin Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi. Tokat s 52.
- Akkaya DE (2016). Piyasada Satılan Bazı Elma Sularında HPLC Yöntemiyle HMF (Hidroksimetilfurfural) Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Aydın Üniversitesi, İstanbul.
- Akbulut M, Batu A, Çoklar H (2007). Dut Pekmezinin Bazı Fizikokimyasal Özellikleri ve Üretim Teknikleri. Gıda, 2, 25-31.
- Akbulut M, Özcan MM, (2008). Some Physical, Chemical And Rheological Properties Of Sweet Sorghum (Sorghum Bicolor (L) Moench) Pekmez (Molasses). International Journal of Food Properties, 11, 79-91.
- Aksu Mİ, Nas S (1996).Dut Pekmezi Üretim Tekniği Ve Çeşitli Fiziksel-Kimyasal Özellikleri Gıda Teknolojisi Derneği Dergisi, 21(2):83-88.
- Alais C, Linden G (1991). Non-enzymatic Browning- The Maillard Reaction. In “Food. Biochemistry”. I. D. Morton (Ed.), Ellis Horwood Limited, p. 222, England.
- Almeida MR, Correa DN, Rocha WFC, Scafi FJO, Ronei JP (2012). Discrimination Between Authentic And Counterfeit Banknotes Using Raman Spectroscopy And PLS- DA With Uncertainty Estimation. Microchemical Journal Volume 109, July 2013,Pages 170-177.
- Alpar Ş (2011). Geleneksel Yöntemle Üretilen Üzüm Pekmezlerinin Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Alpaslan M, Hayta M (2002). Rheological and Sensory Properties of Pekmez (Grage Molasses) / Tahin (Sesame Paste) Blends. Journal of Food Engineering, 54, 89-93.
- Anjos O, Campos MG, Ruiz PC, Antunes P (2015). Application of FTIR- ATR Spectroscopy To The Quantification Of Sugar In Honey. Food Chemistry, 169-218-223.
- Anonim (1989). TS 3792 Üzüm Pekmezi Standardı, TSE, Ankara.
- Anonim (1996). TS 12001 Dut Pekmezi Standardı, TSE, Ankara.
- Anonim (2008). Gıda Güvenliği ve Kalitesinin Denetimi ve Kontrolüne Dair Yönetmelik. Resmi Gazete Sayı : 27009
- Anonim (2016). King Saud University, Infrared Spectroscopy, <http://faculty.ksu.edu.sa/Alomar/Documents/IR.ppt>, 22 Şubat 2016.
- Anonim (2017). Türk Gıda Kodeksi Üzüm Pekmezi Tebliği (Tebliğ No:2017/8). Resmi Gazete Sayı:30110.
- Başar B, Özdemir D (2018). Determination Of Honey Adulteration With Beet Sugar And A Corn Syrup Using İnfrared Spectroscopy And Genetic- Algorithm- Based Multivariate Calibration. J.SciFoodAgric 20018;98:5616-5624
- Batu A (1991). Zile Pekmezi Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi ve Fiziksel, Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Cumhuriyet Üniversitesi, Tokat Ziraat Fak Dergisi, Cilt:7 Sayı:1, 171-178.
- Batu A (1993). Kuru Üzüm ve Pekmezin İnsan Sağlığı ve Beslenmesi Açısından Önemi. Gıda 18, 305-307.
- Batu A, Karagöz DD, Kaya C, Yıldız M (2007). Dut ve Harnup Pekmezlerinin Depolanması Süresince Bazı Kalite Değerlerinde Oluşan Değişmeler. Gıda, 2, 7-16.
- Baytop T (1999). Türkiye’de Bitkiler İle Tedavi. İstanbul: Nobel Yayınları.
- Boyacı İH, Temiz HT, Geniş HE, Soykut EA, Yazgan NN, Güven B, Torun O (2015). Dispersive and FT-Raman Spectroscopic Methods in Food Analysis. Rsc. Advances, 5 (70), 56606-56624.

- Büyüksırt T, Kuleaşan H (2014).Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı. *Gıda* (2014) 39 (4): 235-241.
- Cascant M, Kuligowski J, Garrigues S, Guardia M (2011). Determination of sugars in depilatory formulations: A green analytical method employing infrared detection and partial least squares regression, *Talanta*, 85, 1721–1729.
- Cebi N, Durak ZM, Toker OS, Sagdic ve Arıcı, M (2015). “An Evaluation of Fourier Transforms Infrared Spectroscopy Method For The Classification and Discrimination of Bovine, Porcine and Fish Gelatins”, *Food Chemistry*, 190:1109–1115.
- Cemeroğlu B (1982). *Meyve Suyu Üretim Teknolojisi*. Teknik Basım Matbaası, Ankara.
- Clegg SM, Sklute E, Dyar MD, Barefield JE, and Wiens RC (2009). Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64, 1, 79-88.
- Çırak O (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi ile Sütte Tür Tayini Yapılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- De Voort, FR (1992). “Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to Food Analysis”, *Food Research International*, 25:397– 403.
- Dinç E (2007). Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri, 27(1), 61-92.
- Durmaz G, İzci Y, Yılmaztekin M, Çam M(2018).Adulteration in Pekmez and Detection Methods. TAGEM-16/AR-GE/34 and InonuÜniversitesi.
- Ekşi A (1986). Konserve Endüstrisinde Kalite Kontrol Semineri. T.C. San.ve Tic. Bak. Sınai Eğ. ve Geliştirme Merkezi Gen. Müd. Ankara.
- Elzey B, Pollard D, Fakayode SO (2016). Determination of Adulterated Neem and Flax-Seed Oil Compositions by FT-IR Spectroscopy and Multivariate Regression Analysis. *Food Control*, 68, 303-309.
- Ercioğlu E (2017). Farklı Kaynaklardan Elde Edilen Esansiyel Yağlar Ve Baharatlarda Bazı Kalite Özelliklerinin Spektrometrik Yöntemlerle Tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Ercişli S, Orhan E (2006). Chemical Composition Of White (Morus alba), Red (Morus rubra) And Black (Morus nigra) Mulberry Fruits. *Food Chemistry* 103 (2007) 1380–1384.
- Etzion Y, Linker R, Cogan U, Shmulevich I (2004).Determination of Protein Concentration In Raw Milk by Mid- Infrared Fourier Transform Infrared/ Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. *J. DairySci.* 87:2779–2788.
- Fellows PJ (2000).*Food Processing Technology.Principles and Practice*. 2. Edition. CRC Pres. 565, New York.
- Gallardo-Velazquez T, Osorio- Revilla G, Zuniga-de Loa M, Rivera-Espinoza Y (2009). Application of FTIR-HATR Spectroscopy And Multivariate Analysis To The Quantification of adulterants in Mexicanhoneys. *FoodResearch International*, 42(3),313-318.
- Gerçekaslan KE, Kotancılar HG, Karaoğlu MM, Ertugay MF (2008). Ekmek Bayatlaması ve Bayatlama Derecesini Ölçmede Kullanılan Yöntemler-II *GIDA*, 33 (1); 27-34.
- Grasel FS, Ferrao MF (2015). A Rapid And Non- Invasive Method For The Classification Of Natural Tanin Extracts By Near- İnfrared Spectroscopy And PLS-DA. *Anal. Methods*, 2016, 8, 644.
- Griffiths PR, Haseth JA (2006).*Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR)*, Second Edition 22:19-55.
- Gök S, Severcan M, Goormaghtigh E, Kandemir I, Severcan F (2015). Differentiation of Anatolian Honey Samples From Different Botanical Origins by ATR-FTIR Spectroscopy

- Using Multivariate Analysis. Food Chemistry, 170,234-240.
- Göngör N (2007).Dut Pekmezinin Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri ile Antioksidan Aktivitesi Üzerine Depolamanın Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum
- Güngör S (2017). Differentiation of Filamentous Fungı by Polymerase Chain Reaction (PCR) and Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Master of Science, İzmir Institute of Technology, İzmir.
- Gümüştaş B (2010). Identification Studies For Honey, Grape Syrup And Fruit Juice Produced in Turkey by Using HPLC and 13C/12C Isotope Ratio Mass Spectrometric Methods, Master Thesis, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Günel B (2011).Keçiboynuzu Pekmezinin Püskürtmeli Kurutucu ile Kurutulması ve Elde Edilen Tozların Ekmek Üretiminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Gürdeniz G, Tokatlı F, Özen B (2008). Zeytinyağında Tağşiş Tespiti için Fourier- Dönüşümlü Kıızıl Ötesi (FT-IR) Spektroskopi Kullanımı. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum, 33-36.
- Güven S (1982). Bazı Geleneksel Gıdalarımızın İşlenmesi ve Teknoloji Geliştirmenin Önemi. Türkiye 3. Gıda Kongresi Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No.4,Ankara.
- Hayoğlu İ, Toker A (2003). Şanlıurfa Yöresi Gün Pekmezlerinin Üretim Tekniği ve Bazı Fiziksel- Kimyasal Özellikleri. Harran Üniversitesi, Ziraat Fak. Dergisi Yayın No: 2004, 8(2):67-73.
- Hineno, M. (1977). Infrared spectra and normal vibrations of β D-glucopyranose. Carbohydr. Res. 56, 219-227.
- Hirri A, Bassbasi M, Platikanov S, Tauler R, Oussama A (2015).FTIR Spectroscopy and PLS-DA Classification and Prediction of Four Commercial Grade Virgin Olive Oils From Morocco. Food Anal. Methods DOI 10.1007/s12161-015-0255-y.
- Hubert P, Nguyen- Huu J J, Boulanger B, Chapuzet E, Chiap P, Cohen N, Lallier M (2007). Harmonization Of Strategies For The Validation Of Quantitative Analytical Procedures: A SFSTP Proposal-Part II. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 45(1),70-81.
- I. Reinholds, V. Bartkevics, I. C. J. Silvis, S. M. van Ruth, and S. Esslinger (2015). Analytical techniques combined with chemometrics for authentication and determination of contaminants in condiments: a review, Journal of Food Composition and Analysis, 44, 56-72.
- Karababa E, Develi NI (2005). Pekmez: A Traditional Concentrated Fruit Product. Food Reviews International, 21, 357-366.
- Karaca İ (2009). Pekmez Örneklerinde Vitamin Ve Mineral Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Karakaya M, Artık N (1990). Zile Pekmezi Üretim Tekniği ve Bileşim Unsurlarının Belirlenmesi. Gıda 15 (3) 151-154.
- Karataş N, Şengül M (2018). Dut Pekmezinin Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri ile Antioksidan Aktivitesi Üzerine Depolamanın Etkisi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi 5(1): 34-43.
- Kasprzyk I, Depciuch J, Grabek- Lejko D, Parlinska- Wojtan M (2018). FTIR-ATR Spectroscopy Of Pollen And Honey As A Tool For Unifloral Honey Authentication. The Case Study Of Rape Honey. Food Control, 84, 33-40.
- Kaya C (2002). Hardallı Vakum Pekmezi Üretim Olanaklarının Araştırılması ve Hardalın Ü-

- rün Nitelikleri Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstit., Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kaya C, Yıldız M, Hayoğlu İ, Kola O (2005). Pekmez Üretim Teknikleri (pp;14821490). GAP IV. Tarım Kongresi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa.
- Kaya C, Akaydın (İyibil) M D, Esin Y (2012). Bazı Ticari Sıvı ve Katı Üzüm Pekmezlerinin Özellikleri. Akademik Gıda 10 (3) 32-39.
- Kayahan M (1982). Üzüm Şirasının Pekmeze İşlenmesinde Meydana Gelen Terkip Değişimleri Üzerine Araştırmalar. Ankara Ün. Ziraat Fak. Yayınları 797, Ankara.
- Kelly JD, Petisco C, Downey G (2006). Application of Fourier Transform Midinfrared Spectroscopy To The Discrimination Between Irish Artisanal Honey And Such Honey Adulterated With Various Sugar Syrups. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 54 (17), 6166-6171.
- Kılıç GB, Karahan AG (2010). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Ftir) Spektroskopisi Ve Laktik Asit Bakterilerinin Tanısında Kullanılması. GIDA (2010) 35 (6): 445-452.
- Koca İ, Koca AF, Karadeniz B, Yolcu H (2007). Karadeniz Bölgesinde Üretilen Bazı Pekmez Çeşitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri. Gıda, 2, 1-6.
- Koca N, Rodriguez-Saona LE, Harper WJ and Alvarez VB (2007). “Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Monitoring ShortChain Free Fatty Acids In Swiss Cheese”, Journal Dairy Science, 90:3596–3603.
- Li S, Shan Y, Zhu X, Zhang X, Ling G (2012). Detection Of Honey Adulteration By High Fructose Corn Syrup And Maltose Syrup Using Raman Spectroscopy. Journal Of Food Composition And Analysis, 28 (1), 69-74.
- Li S, Zhang X, Shan Y, Su D, Ma Q, Wen R, Li J (2017). Qualitative And Quantitative Detection Of Honey Adulterated With High-Fructose Corn Syrup And Maltose Syrup By Using Near-Infrared Spectroscopy. Food Chemistry 218 (2017), 231-236.
- Mata P, Dominguez-Vidal A, Bosque-Sendra JM, Ruiz-Medina A, Cuadros-Rodriguez L, Canada MJA (2011). Olive Oil Assessment In Edible Oil Blends By Means Of ATR-FTIR And Chemometrics. Food Control, 23 (2012) 449-455.
- Mellado-Mojica E, Seeram NP, Lopez MG (2016). Comparative Analysis Of Maple Syrups And Natural Sweeteners: Carbohydrates Composition And Classification (Differentiation) By HPAEC-PAD And FTIR Spectroscopy-chemometrics. J. Food Compos. Anal. 52, 1–8.
- Moreno J, Peinado R (2012). Enological Chemistry. Academic Press, San Diego, USA, 429 p.
- Naderi-Boldaji M, Mishra P, Ahmadpour-Samani M, Ghasemi- Varnamkhasti M, Ghanbarian D, Izadi Z (2018). Potential Of Two Dielectric Spectroscopy Techniques And Chemometric Analyses For Detection Of Adulteration In Grape Syrup. Meas., 127, 518-524.
- Narin A, İşler Y, Özer M (2014). Konjestif Kalp Yetmezliği Teşhisinde Kullanılan Çapraz Doğrulama Yöntemlerinin Sınıflandırıcı Performanslarının Belirlenmesine Olan Etkilerinin karşılaştırılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 48, 1-8.
- Nas S, Nas M (1987). Pekmez Ve Pestilin Yapılışı, Bileşimi Ve Önemi, Gıda, 12 (16), 347352.
- Onsekizoğlu P, Acar J, Gökmen V (2008). Kuru Kayıslarda Akçıl Sorununun Nedenleri Üzerine Bir Araştırma. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- Oroian M, Ropciuc S, Paduret S (2018). Honey adulteration detection using Raman Spectroscopy. Food Analytical Methods, 11 (4), 959-968.
- Özbalcı B, Boyacı İH, Topcu A, Kadılar C, Tamer U (2013). Rapid Analysis Of Sugars In Honey by Processing Raman Spectrum Using Chemometric Methods and Artificial Neu-

- ral Networks. FoodChem. 136,1444–1452.
- Özhan NB (2008). Depolama Sürecince Keçiboynuzu Pekmezinde Enzimatik Olmayan Esmerleşme Reaksiyonları Kinetiği, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Özkök Z (1989). İzmir İli Çevresinde Üretilen Pekmezlerin Üretim Teknikleri ve Analitik Karakterleri Üzerine Araştırmalar. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Koruma Kontrol Genel Müdürlüğü, Yayın No:30, İzmir.
- Rodriguez- Saona LE, Koca N, Harper WJ, Alvarez VB (2006). Rapid Determination Swiss Cheese Composition By Fourier Transform Infrared / Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. Journal Of Dairy Science, 89 (5), 1407-1412.
- Sarıdağ AM (2017). Bazı Antibiyotik İlaç Numunelerinin PCR ve PLS ile HPLC ve/veya Spektrofotometrik Tayinleri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Ens., Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Sarıtepe Y (2018). Farklı Bileşim Özelliklere Sahip Üzümlerden Elde Edilen Pekmezlerin Kalite Kriterlerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Ens., İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Se KW, Ghoshal SK, Wahab RA, Ibrahim RKI, Lani MN (2018). A simple approach for rapid detection and quantification of adulterants in stingless bees (*Heterotrigona itama*) honey. Food Res. Int. 105, 453–460.
- Skoog DA, Holler FJ and Nieman TA (1998). Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (çeviri) Bilim Yayıncılık, Ankara, s. 850.
- Şengül M, Ertugay MF, Şengül M (2005). Rheological, Physical And Chemical Characteristics Of Mulberry Pekmez. Food Control, 16 (1), 73-76.
- Şengül M, Ertugay MF, Şengül M, Yüksel Y (2007). Rheological Characteristics of Carob Pekmez. International Journal of Food Properties, 10, 39-46.
- Şimşek A (2000). Farklı Hammaddelerden Üretilen Pekmezlerin Bileşimi Üzerine Araştırma. Yüksek lisans Tezi, Ankara Üniv., Fen Bilimleri Enstitü., Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, 95s., Ankara.
- Şimşek A, Artık N (2002). Değişik Meyvelerden Üretilen Pekmezlerin Bileşim Unsurları Üzerine Araştırma. Gıda, 27(6): 459-467.
- Şimşek A, Artık N, Baspınar E (2004). Detection Of Raisin Concentrate (Pekmez) Adulteration By Regression Analysis Method. Journal of Food Composition and Analysis, 17(2), 155-163.
- Tetik N, Turhan İ, Karhan M, Öziyici R (2010). Characterization Of, And 5- Hydroxymethylfurfural Concentration In Carob Pekmez. Gıda (2010), 35 (6): 417-422.
- Tewari JC, Irudayaraj JMK (2004). Quantification Of Saccharides In Multiple Floral Honeys Using Fourier Transform Infrared Micro Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52(11), 3237–3243.
- Tewari JC, Irudayaraj JMK (2005). Floral Classification Of Honey Using Mid-Infrared Spectroscopy And Surface Acoustic Wave Based Z-nose Sensor. Journal Of Agricultural And Food Chemistry, 53 (18), 6955-6966.
- Toker ÖS (2012). Farklı Gıdalarda 5-HMF Düzeyinin Belirlenmesi Ve Riskli Bulunan Gıdaların 5-HMF İçeriğinin Farklı Yöntemler Kullanılarak Azaltılma Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Tosun M, Keleş F (2005). Erzurum'un Bazı İlçelerinde Üretilen Dut Pekmezlerinin Bileşimlerinin Belirlenmesi. Gıda Kongresi, Kongre Kitabı, 289-292 s, Bornova İzmir.
- Tosun M, Keleş F (2008). Dut Pekmezine Değişik Şeker Şurupları Katılarak Yapılan Hileleri Belirleme Yöntemlerinin araştırılması. Türkiye 10. Gıda Kongresi; 21-23 Mayıs 2008,

Erzurum.

- Tosun M, Keleş F (2012). Testing Methods for Mulberry Pekmez Adulterated with Different Sugar Syrups. *Akademik Gıda* 10(1) (2012) 17-23.
- Tosun M (2014). Detection Of Adulteration İn Mulberry Pekmez Samples Added Various Sugar Syrups With 13C/ 12C İsoptoe Ratio Analysis Method. *Food Chemistry*, 165, 555-559.
- Trullols E, Ruisanchez I, Rius FX (2004). Validation of Qualitative Analytical Methods. *Tr-AC Trends in Analytical Chemistry*, 23 (2), 137-145.
- Turhan İ, Tetik N, Karhan M (2007). Keçiboynuzu Pekmezinin Bileşimi ve Üretim Aşamaları *Gıda*, 2, 39-44.
- Türe H, Eroğlu E, Soyer F, Özen B (2008). Natamycin İçeren Antifungal Metil Selüloz Filmlerin Fiziksel Özellikleri. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*; 21-23 Mayıs 2008, Erzurum.
- Türkben C, Suna S, İzli G, Uylaşer V, Demir C (2016). Physical and Chemical Properties of Pekmez (Molasses) Produced with Different Grape Cultivars. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 22 (3), 339-348.
- Üstün NŞ, Tosun İ (1997). Pekmezlerin Bileşimi. *Gıda* (1997) 22 (6): 417-423.
- Yazıcıoğlu T, Gökçen J (1976). Pekmez İmalat Tekniğini Geliştirme Olanakları. 9.İzmir Gıda ve Tarım Fuarı, Gıda Sanayiinde Gelişmeler Sempozyumu, 16-18 Mayıs, İzmir, 141-157.
- Yetişemiyen A, Eren SÖ (2009). Laktoz Kristalleşmesinin Fizikokimyası. *Gıda*, 34 (4); 231-237.
- Yılmaz M (2011). Gıda Ürünlerinde Şeker Yerine Kullanılan Doğal Ve Sentetik Maddelerin Analizi İçin Yeni Yöntem Geliştirmek. *Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enst., Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.*
- Yılmaz M, Afşar H (2012). An Approach To Determination Of Geographical Origin And Of Grape And Some Grape Products Using Sınıf-Nmr. *Sigma*, 30, 102-112.
- Yiğit M (2016). Üzüm, Dut Ve Keçiboynuzu Pekmezlerinin 5-Hidroksimetilfurfural Ve Bazı Mineral İçeriklerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi.*
- Yoğurtçu H, Kamışlı F (2006). Determination Of Rheological Properties Of Some Pekmez Samples In Turkey. *Journal of Food Engineering*, 77, 1064-1068.
- Wang J, Kliks MM, Jun S, Jackson M, Li QX (2010). Rapid analysis of glucose, fructose, sucrose, and maltose in honeys from different geographic regions using fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *J. Food Sci.* 75, 208–214.
- Zengin S (2006). Kahramanmaraş Gün Pekmezlerinin Bazı Fiziksel, Kimyasal, Organoleptik Ve Mikrobiyolojik Özellikleri. *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enst., Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.*

ÖZGEÇMİŞ

1984’de İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nden 2005 yılında mezun oldu. Ocak 2017’de Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

2005-2015 yılları arasında çeşitli özel ve kamu sektöründe Gıda Mühendisi olarak çalıştı. 2015 yılında Tarım ve Orman Bakanlığı Kırklareli İl Müdürlüğüne Gıda Mühendisi olarak atandı. Tayinle geldiği Malatya İl Tarım ve Orman Müdürlüğünde Gıda Mühendisi olarak 2017’den beri çalışmaya devam etmektedir.