

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GİRESUN TOMBUL FİNİĞİNİN COĞRAFİ ORİJİNİNİN
BELİRLENMESİNE YÖNELİK SPEKTROSKOPİK VE
KEMOMETRİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Emel ÖNDER FIRAT

DOKTORA TEZİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Muhammet ARICI

Eş Danışman

Doç. Dr. İbrahim Sani ÖZDEMİR

Temmuz, 2024

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GİRESUN TOMBUL FİNİĞİNİN COĞRAFİ ORJİNİNİN
BELİRLENMESİNE YÖNELİK SPEKTROSKOPİK VE
KEMOMETRİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Emel ÖNDER FIRAT tarafından hazırlanan tez çalışması 22.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Doktora Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muhammet ARICI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Doç. Dr. İbrahim Sani ÖZDEMİR
TÜBİTAK Marmara Araştırma
Merkezi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Muhammet ARICI, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ömer Said TOKER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa YAMAN, Üye
İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi

Doç. Dr. Salih KARASU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Nevruz Berna TATLISU, Üye
İstanbul Gelişim Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Muhammet ARICI sorumluluğunda tarafımca hazırlanan “GİRESUN TOMBUL FİNİĞİNİN COĞRAFI ORİJİNİNİN BELİRLENMESİNE YÖNELİK SPEKTROSKOPİK VE KEMOMETRİK YÖNTEMLERİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Emel ÖNDER FIRAT

İmza



Bu çalışma, “Türkiye Cumhuriyeti Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Doğu Karadeniz Kalkınma Ajansı (Hibe No: 20200228 (TR90/20/Cİ/0006)) ve Giresun Ticaret Borsası (Hibe No: 5214106)” numaralı projesi ile desteklenmiştir.



*Aileme,
eşime
ve
oğluma*

TEŞEKKÜR

Çalışma boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen ve her türlü kolaylığı sağlayan değerli hocam **Sayın Prof. Dr. Muhammet Arıcı**'ya teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmanın başlangıç aşamasından itibaren sağlıklı bir şekilde yürütülmesinde sağlamış olduğu değerli yardım ve katkıları ile bilgi birikimini paylaşan değerli hocam **Sayın Doç. Dr. İbrahim Sani Özdemir**'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımıdaki destekleri için Öznur Karaoğlu, Tarık Öztürk, Ebru Çalı, Tamer Işık ve Şenol Erdoğan'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmayı maddi olarak destekleyen Doğu Karadeniz Kalkınma Ajansı ve Giresun Ticaret Borsası'na ve çalışmada kullanılan numunelerin toplanmasında destek olan Giresun Ticaret Borsası personeline çok teşekkür ederim.

Benden manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Sencer Fırat'a ve sevgili aileme, bana koşulsuz sevmeyi, sabretmeyi ve şükretmeyi öğreten sevgili oğlum Tuna Fırat'a minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Emel ÖNDER FIRAT

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xix
HARİTA LİSTESİ	xxi
ÖZET	xxii
ABSTRACT	xxv
1 GİRİŞ	1
1.1 Fındık.....	1
1.2 Fındık Çeşitleri ve Tombul Fındığın Önemi.....	1
1.3 Coğrafi İşaret ve Coğrafi Orijin Belirlemenin Önemi.....	2
1.4 Coğrafi Orijin Belirlemede Kullanılan Yöntemler.....	5
1.5 Spektroskopik Teknikler.....	6
1.5.1 Yakın Kızılötesi (NIR) spektroskopisi	8
1.5.2 Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR)	11
1.5.3 Raman Spektroskopisi (RS)	13
1.5.4 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	15
1.6 Kemometri.....	19
1.6.1 Temel Bileşen Analizi (PCA)	20
1.6.2 Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu Diskriminant Analizi (PLS-DA)	21
1.6.3 Support Vector Machine (SVM)	24
1.7 Fındıkta Coğrafi Orijin Belirlemenin Önemi.....	27
1.8 Fındıkta Coğrafi Orijin Belirleme Amaçlı Yapılan Çalışmalar.....	29
1.9 Çalışmanın Amacı.....	34
2 YÖNTEM	35
2.1 Fındık numunelerinin temini.....	35
2.2 Analizler.....	37
2.2.1 Fiziksel Analizler	38
2.2.2 Renk Tayini	38

2.2.3 Nem Tayini	39
2.2.4 Fındık Yağı Ekstraksiyonu	39
2.2.5 Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi	40
2.2.6 Tokol Kompozisyonu Analizi	40
2.2.7 Sterol Kompozisyonu Analizi	40
2.2.8 FT-NIR Analizleri	41
2.2.9 RAMAN Analizleri	41
2.2.10 FT-IR Analizleri	43
2.2.11 NMR Analizleri	43
2.3 Kemometrik analizler.....	43
3 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	46
3.1 Fiziksel Analiz Sonuçları.....	46
3.1.1 Kabuklu Fındık	46
3.1.2 İç Fındık	48
3.2 Yakın Kızılötesi Spektroskopisi (FT-NIR) Analiz Sonuçları.....	52
3.2.1 Kabuklu Fındık	52
3.2.2 İç Fındık	61
3.2.3 Fındık Yağı	67
3.3 Raman Analiz Sonuçları	71
3.3.1 Kabuklu Fındık	71
3.3.2 İç fındık	79
3.3.3 Fındık Yağı	84
3.4 FT-IR Analiz Sonuçları.....	86
3.5 Yağ Asidi Kompozisyonu.....	88
3.6 Sterol Kompozisyonu	101
3.7 Tokol Bileşenleri.....	112
3.8 LF-NMR Analizleri	120
4 SONUÇ	128
Sonuç ve Öneriler	128

KAYNAKÇA

132

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

166



SİMGE LİSTESİ

\mathbb{R}^P	P boyutlu bir gerçık sayı uzayı (SVM)
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
μm	Mikrometre
B	Regresyon katsayısı matrisi (PLS-DA)
b	Bias terimi (SVM)
C	Karbon
C	Kovaryans matrisi (PCA)
C	Yanlış sınıflandırma cezasını kontrol eden düzenleme parametresi (SVM)
CD_3OD	Döteryumlanmış Metanol
CDCl_3	Döterokloroform
cm	Santimetre
E	X veri matrisi ile ilişkili hata matrisi (PLS-DA)
F	Hata terimi vektörü (PLS-DA)
F	Y yanıt vektörü ile ilişkili hata matrisi (PLS-DA)
γ	Gama
g	Gram
H	Hidrojen
Hz	Hertz
J	Değişken sayısı (PLS-DA)
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
KOH	Potasyum Hidroksit
L^*a^*b	Renk Değerleri
LV	Latent Variable
M	Gözlem vektörü (PCA)
m	Metre
MHz	Megahertz
ml	Mililitre
mm	Milimetre
n	Gözlem sayısı (PLS-DA)
N	Azot
n	Numune Sayısı

N	Örnek sayısı (PCA)
nm	Nanometre
O	Oksijen
P	Yükleme(loading) matrisi (PLS-DA)
P	Bileşen sayısı (SVM)
p	p Değeri
PbS	Kurşun Sülfür
ppm	Milyonda Bir Birim
Q	Yükleme(loading) matrisi (PLS-DA)
S	Kükürt
sn	Saniye
T	Ortogonal skorları (PLS-DA)
t-test	t Testi
V	Özvektörlerden oluşan matris (PCA)
v_i	Özvektörler (PCA)
w	Ağırlık vektörü (SVM)
W	Ağırlıklar matrisi (PLS-DA)
X	Gözlem matrisi (PLS-DA)
X	Veri matrisi (PCA)
X	Tahmin Edici Değişken
$X_{centered}$	Merkezleştirilmiş veri matrisi (PCA)
x_i	Eğitim vektörleri (SVM)
Y	Yanıt vektörü (PLS-DA)
y	Hedef vektörü (SVM)
Y	Yanıt Değişkeni
Z	Yeni bileşen matrisi (PCA)
α	Alfa
α	Dual problemdeki katsayılar (SVM)
β	Beta
δ	Delta
λ_i	Özdeğerler (PCA)
μ	Her bir özelliğin ortalaması (PCA)
μ l	Mikrolitre
$K(x_i, x_j)$	Kernel fonksiyonu (SVM)

$\Phi(x)$	x 'i daha yüksek boyutlu bir alana eşleyen kernel fonksiyonu (SVM)
ζ_i	Yanlış sınıflandırmaya izin veren değişkenler (SVM)



KISALTMA LİSTESİ

ANOVA	Varyans Analizi
CIE	Uluslararası Aydınlatma Örgütü
CVS	Görüntü Analiz Sistemi
ELISA	Enzim Bağlı Immünosorbent Testi
ESR	Elektron Spin Rezonans
FID	Alev İyonizasyon Dedektörü
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GPS	Küresel Yer Belirleme Sistemi
HF-NMR	Yüksek alanlı Nükleer Manyetik Rezonans
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IR	Kızıl Ötesi
IRMS	İzotop Oranı Kütle Spektrometresi
LF-NMR	Düşük alanlı Nükleer Manyetik Rezonans
LIBS	Plazma Lazer Kaynaklı Parçalanma Spektroskopisi
LV	Latent Variables
MIR	Orta Kızılötesi
MUFA	Tekli Doymamış Yağ Asitleri
NIR	Yakın Kızılötesi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
nPDO	AB Programı Korumalı Menşe Tanımı Dışı
OPLS	Gizli Yapılara Ortogonal Projeksiyonlar
PC	Temel Bileşenler
PCA	Temel Bileşen Analizi
PCR	Polimeraz Zincir Reaksiyonu
PDO	AB Programı Korumalı Menşe Tanımı (Protected Designation of Origin)
PGI	Korumalı Coğrafi İşaret
PLS	Kısmi En Küçük Kareler
PLS-DA	Kısmi En Küçük Kareler Diskriminant Analizi
PUFA	Çoklu Doymamış Yağ Asitleri
RAPD	Random Amplified Polymorphism DNA

RBF	Radial Basis Function
RPM	Dakika Başına Devir
RS	Raman Spektroskopisi
SDS-PAGE	Sodyum Dodesil Sülfat–Poliakrilamid Jel Elektroforez
SFA	Doymuş Yağ Asitleri
SIMCA	Sınıf Analoglarının Yumuşak Bağımsız Modellemesi
SPE-TLC-GC	Katı Faz Ekstraksiyonu-İnce Tabaka Kromatografisi-Gaz Kromatografisi
SVM-C	Support Vector Machine Classifier
THF	Tetrahidrofur
UV	Ultra Viyole
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür
VIP	Değişkenlerin Projeksiyondaki Önemi
VITE	E Vitamini tokoferol eşdeğeri
YAME	Yağ Asidi Metil Esterleri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	Coğrafi İşaret Menşe Adı, Mahreç İşareti ve Geleneksel Ürün Adı Resmi Amblemleri [15]	3
Şekil 1.2	AB'ye ait coğrafi işaret amblemleri (Protected Designation of Origin, Protected Geographical Indication and Traditional Speiality Guaranteed).....	4
Şekil 1.3	Elektromanyetik spektrumun bölgeleri [21].....	6
Şekil 1.4	Görünür ve kızılötesi dalga boyu aralıklarını gösteren elektromanyetik spektrum [100]	11
Şekil 1.5	Raman saçılımının grafiksel gösterimi [129]	13
Şekil 1.6	NMR Spektroskopisine ait çalışma prensibinin grafiksel gösterimi [157]	15
Şekil 1.7	¹ H NMR spektrumundaki ana bölgeler ve spesifik fonksiyonel gruplardaki protonlar için ppm değerleri [159]	17
Şekil 2.1	Çalışma kapsamında gerçekleştirilen analizlerin iş akış şeması.	37
Şekil 2.2	Fındık boyut parametreleri.	38
Şekil 2.3	Ekstraksiyon işleminin şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.4	Moleküllerde bulunan bazı grupların verdiği raman sinyalleri [131].	42
Şekil 3.1	Kabuklu fındıkların fiziksel özellikleri (ağırlık, uzunluk, genişlik, kalınlık renk ve nem) üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.	47
Şekil 3.2	Kabuklu fındığa ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.	48
Şekil 3.3	İç fındıkların fiziksel özellikleri (ağırlık, uzunluk, genişlik, kalınlık renk ve nem) üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.	49
Şekil 3.4	Kabuklu fındığa ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.	50
Şekil 3.5	Fındık örneklerinin a) kabuk ağırlığı ve b) iç oranlarının hasat yılı bazında karşılaştırılması (t-test, p=0.05).....	50

Şekil 3.6	Fındık örneklerinin a) kabuk ağırlığı ve b) iç oranlarının coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (t-test, p=0,05).....	52
Şekil 3.7	Fındık kabuklarının 800-2500 nm aralığındaki ham FT-NIR spektrumları.	53
Şekil 3.8	Fındık numuneleri kabuklarının 800-2500 nm aralığındaki ön-işlem görmüş (SNV-Moving average) FT-NIR spektrumları.	54
Şekil 3.9	Kabuklu fındıkların FT-NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmiştir.	55
Şekil 3.10	Kabuklu fındığa ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.	56
Şekil 3.11	Fındık kabuklarına ait NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PLS-DA a) score grafiği ve b) ayrıştırma modeline ait 1 üzerinde VIP (variable importance projection) değerine sahip spectral aralıklar.	58
Şekil 3.12	İç fındığın 800-2500 nm aralığındaki ham FT-NIR spektrumları(n=590).	62
Şekil 3.13	İç fındık örneklerinin ön işleme (SNV) tabi tutulmuş FT-NIR spektrumları.	62
Şekil 3.14	İç fındıkların FT-NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmiştir.	64
Şekil 3.15	İç fındığa ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.	65
Şekil 3.16	İç fındığa ait NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PLS-DA a) score grafiği ve b) ayrıştırma modeline ait 1 üzerinde VIP değerine sahip spectral aralıklar.	65
Şekil 3.17	Fındık yağlarının 800-2500 nm aralığındaki ham FT-NIR spektrumları	68
Şekil 3.18	Fındık yağlarının ön işleme (SNV) tabi tutulmuş FT-NIR spektrumları.	69
Şekil 3.19	Fındık yağlarının FT-NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmiştir.	70

Şekil 3.20	Fındık yağına ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.	71
Şekil 3.21	Kabuklu fındık örneklerinin a) 80-1800 cm ⁻¹ ve b) 1700-3200 cm ⁻¹ aralığındaki ham Raman spektrumları (n=590).	72
Şekil 3.22	Kabuklu fındık örneklerinin ön işleme (baseline correction) tabi tutulmuş RAMAN spektrumları.	72
Şekil 3.23	Kabuklu fındık örneğine ait örnek olarak ön işleme tabi tutulmuş (baseline correction + moving average smoothing over 7 points + unit vector normalization) bir Raman spektrumu. Mavi ve sarı kutular, sırasıyla selüloz (C), hemiselüloz (H) ve lignin (L) ile ilişkilendirilen Raman kaymalarını göstermektedir [349], [353]	74
Şekil 3.24	Kabuklu fındıklardan elde edilen RAMAN spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.	74
Şekil 3.25	Kabuklu fındık RAMAN spektrumları üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.....	75
Şekil 3.26	Fındık kabuklarına ait Raman spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PLS-DA: a) skor grafiği ve b) ayırım modelinin 1'i üzerinden projeksiyon (VIP) skorlarında değişken öneme sahip spektral aralıklar (mavi).....	76
Şekil 3.27	İç fındık örneklerinin a) 80-1800 cm ⁻¹ ve b) 1700-3200 cm ⁻¹ aralığındaki ham Raman spektrumları (n=590).	79
Şekil 3.28	İç fındık örneklerinin ön işleme (baseline correction + moving average smoothing over 7 points + unit vector normalization) tabi tutulmuş RAMAN spektrumları.	80
Şekil 3.29	İç fındıklardan elde edilen RAMAN spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.	80
Şekil 3.30	İç fındık RAMAN spektrumları üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.	81
Şekil 3.31	İç fındıklara ait RAMAN spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PLS-DA score grafiği.	82
Şekil 3.32	Fındık örneklerinden elde edilen yağların 200-3200 cm ⁻¹ spektral aralığındaki RAMAN spektrumları. Spektrumlar “baseline correction” ön işlemlerine tabi tutulmuştur.	84

Şekil 3.33	Fındık yağından elde edilen RAMAN spectral veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.	85
Şekil 3.34	Fındık yağı RAMAN spektrumları üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği..	86
Şekil 3.35	Fındık yağlarının 4000-400 cm ⁻¹ spektral aralığındaki ham FT-IR spektrumları.	86
Şekil 3.36	Fındık örneklerinden elde edilen yağların 4000-800 cm ⁻¹ spektral aralığındaki FT-IR spektrumları. Spektrumlar “baseline correction” ve “normalizasyon” ön işlemlerine tabi tutulmuştur.	87
Şekil 3.37	Fındık yağından elde edilen FT-IR spectral veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.	88
Şekil 3.38	Yağ asitleri kompozisyonu veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.	89
Şekil 3.39	Yağ asidi bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test (p=0,05) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi (p=0,05) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	92
Şekil 3.40	Yağ asidi bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test (p=0,05) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi (p=0,05) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	95
Şekil 3.41	Yağ asidi bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA (p=0,05) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi (p=0,05) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	99
Şekil 3.42	Sterol kompozisyonu veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir. ...	102
Şekil 3.43	Sterol bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test (p=0,05) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi (p=0,05) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	104

Şekil 3.44 Sterol bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	108
Şekil 3.45 Sterol bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	111
Şekil 3.46 Tokol kompozisyonu veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir. ..	113
Şekil 3.47 Tokol bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	115
Şekil 3.48 Tokol bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	117
Şekil 3.49 Tokol bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)	118
Şekil 3.50 LF NMR ile yapılan ölçüme ait örnek bir spektrum.	121
Şekil 3.51 HF NMR ile yapılan ölçüme ait örnek bir spektrum.	121
Şekil 3.52 Fındık yağlarına ait ^1H -NMR spektrumları.	122
Şekil 3.53 Fındık yağlarına ait ^1H -NMR spektrumları kullanılarak gerçekleştirilen PCA analize ait PC1 ve PC2 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Grafikler üzerindeki noktalar her bir fındık numunesini ifade etmektedir ve hasat yılı (a), hasat günü (b), coğrafi orijine (c, d) ve rakım (e) göre renklendirilmişlerdir.	123
Şekil 3.54 Fındık yağlarına ait ^1H -NMR spektrumları kullanılarak gerçekleştirilen PCA analizi “correlation loadings” grafiği.	127

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	2021 yılında hasat edilen fındık numunelerinin rakım bazında dağılımı.	35
Tablo 2.2	2021 yılında hasat edilen fındık numunelerinin il bazında dağılımı. .	35
Tablo 2.3	2022 yılında hasat edilen fındık numunelerinin rakım bazında dağılımı.	35
Tablo 2.4	2022 yılında hasat edilen fındık numunelerinin il bazında dağılımı. ...	36
Tablo 2.5	Raman mikroskopu çalışma koşulları	42
Tablo 2.6	¹ H NMR cihazı çalışma koşulları	43
Tablo 3.1	Kabuklu fındıklarda yapılan fiziksel analiz sonuçlarının hasat yılı bazında karşılaştırılması (t-test, p=0,05).....	46
Tablo 3.2	İç fındıklarda yapılan fiziksel analiz sonuçlarının hasat yılı bazında karşılaştırılması (t-test, p=0,05).	48
Tablo 3.3	Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait performans değerleri.	58
Tablo 3.4	Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait “confusion matrix” tabloları.....	59
Tablo 3.5	Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait performans değerleri.....	60
Tablo 3.6	Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait “confusion matrix” tabloları.....	61
Tablo 3.7	İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait performans değerleri.	66
Tablo 3.8	İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait “confusion matrix” tabloları.....	66
Tablo 3.9	İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM-C modeline ait “confusion matrix” tabloları.....	67
Tablo 3.10	İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait performans değerleri.	67
Tablo 3.11	Kabuklu fındıklara ait Raman spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait performans değerleri.	76
Tablo 3.12	Kabuklu fındıklara ait Raman spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait “confusion matrix” tabloları.....	77

Tablo 3.13 Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait “confusion matrix” tabloları.....	77
Tablo 3.14 Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait performans değerleri.....	78
Tablo 3.15 PLS-DA modeline ait performans değerleri.....	82
Tablo 3.16 PLS-DA modeline ait “confusion matrix” tabloları.....	82
Tablo 3.17 SVM modeline ait “confusion matrix” tabloları.....	83
Tablo 3.18 SVM modeline ait performans değerleri.....	83
Tablo 3.19 Fonsiyonel grupların kızılötesi (IR) absorpsiyon dalga boyları [33], [345], [357].....	87
Tablo 3.20 2021 ve 2022 yılına ait fındıkların yağlarında tespit edilen yağ asitleri bileşenlerinin miktarları (%).	91
Tablo 3.21 Coğrafi işaret bölgesi içi (PDO) ve dışından (nPDO) temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen yağ asitleri bileşenlerinin miktarları (%).	95
Tablo 3.22 Düşük (0-200 m), Orta (201-400 m) ve Yüksek (401+ m) rakımlı bahçelerden temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen yağ asitleri bileşenlerinin miktarları (%).	99
Tablo 3.23 2021 ve 2022 yılına ait fındıkların yağlarında tespit edilen sterol bileşenlerinin miktarları (%).	104
Tablo 3.24 Coğrafi işaret bölgesi içi (PDO) ve dışından (nPDO) temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen sterol bileşenlerinin miktarları (%).	107
Tablo 3.25 Düşük (0-200 m), Orta (201-400 m) ve Yüksek (401+ m) rakımlı bahçelerden temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen sterol bileşenlerinin miktarları (%).	110
Tablo 3.26 2021 ve 2022 yılına ait fındıkların yağlarında tespit edilen tokol bileşenlerinin miktarları (mg/kg).	114
Tablo 3.27 Coğrafi işaret bölgesi içi (PDO) ve dışından (nPDO) temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen tokol bileşenlerinin miktarları (mg/kg).	116
Tablo 3.28 Düşük (0-200 m), Orta (201-400 m) ve Yüksek (401+ m) rakımlı bahçelerden temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen tokol bileşenlerinin miktarları (mg/kg).	118
Tablo 3.29 Fındık yağlarına ait ¹ H-NMR spektrumlarında görülen ana pikler ve molekül aidiyetleri.	122

HARİTA LİSTESİ

Harita 2.1 Numunelerin toplandığı bahçelerin harita üzerindeki dağılımlarının GPS lokasyon verileri	36
---	----



Giresun Tombul Fındığının Coğrafi Orijininin Belirlenmesine Yönelik Spektroskopik ve Kemometrik Yöntemlerin Geliştirilmesi

Emel ÖNDER FIRAT

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Doktora Programı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Muhammet ARICI

Eş-Danışman: Doç. Dr. İbrahim Sani ÖZDEMİR

Çalışmanın amacı, farklı spektroskopik (FT-NIR, FT-IR, RAMAN, LF-NMR), kromatografik (GC, HPLC) ve fiziksel ölçümlerle elde edilen verilerin kemometrik tekniklerle incelenerek Giresun Tombul Fındığının coğrafi kökeninin belirlenmesine yönelik spektroskopik ve kemometrik yöntemlerin geliştirilmesidir. Bu amaçla, Coğrafi İşaret Bölgesi ve bu bölge dışındaki diğer bölgelerden 2021 ve 2022 hasat sezonlarında toplam 118 fındık örneği analize alınmıştır. FT-NIR ve Raman spektrumları kullanılarak fındık kabukları için oluşturulan PLS-DA (Kısmi En Küçük Kareler Diskriminant Analizi) modelleri, doğrulama numunelerinin sırasıyla %81,7 ve %88,3'ünü doğru bir şekilde tanımlamıştır. SVM-C (Support Vector Machine Classifier) modelleri ise sırasıyla %90,9 ve %86,3 oranında doğru tanımlama yapmıştır. FT-NIR ve Raman spektroskopisinin "Giresun Tombul" fındıklarının kabuk özelliklerine dayanarak coğrafi orijini belirlemede başarılı ayırım modelleri oluşturma konusundaki etkinliğini göstermiştir. Bu spektroskopik

teknikler fındık içleri üzerinde uygulandığında coğrafi orijini ayırt etmede aynı derecede etkili olmamıştır. Hasat sezonu farklılıklarının fındık yağının FT-NIR, Raman ve ¹H LF-NMR spektrumları üzerinde bir etkisinin olduğu görülmekle birlikte, coğrafi orijin ve hasat tarihi açısından herhangi bir ayrışma ve gruplaşma etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Fındık yağlarının FT-IR spektrumları, açısından mevsimsel (hasat yılı), coğrafi orijin ve hasat gününe bağlı herhangi bir kümeleme eğilimi sergilememişlerdir.

Yağ asitleri ve tokoferol bileşimlerinin coğrafi orijinden önemli ölçüde etkilendiği, özellikle oleik asit, doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri ve α-tokoferol üzerinde belirgin etkiler gösterdiği tespit edilmiştir. Δ5-avenasterol ve Δ7-stigmastenol dışında, sterol bileşiminin genel olarak coğrafi orijinden etkilenmediği belirlenmiştir. Yağ asidi (linoleik asit hariç), sterol (kamperesterol, sitostanol ve Δ7-stigmastenol hariç) ve tokoferol bileşimleri hasat yılından önemli ölçüde etkilenmiştir. Ayrıca, 2022 numunelerindeki tüm tokoferol bileşenlerinin 2021 numunelerine göre önemli ölçüde daha yüksek olduğu (p<0,05) tespit edilmiştir. Rakımın, yağ asitlerinin bileşimini, özellikle doymuş yağ asidi bileşimini etkilediği, ancak sterol (kamperesterol hariç) ve tokoferol bileşimleri üzerinde minimal etkiler gösterdiği belirlenmiştir. Rakım arttıkça doymuş yağ asitlerinin (palmitik, stearik ve araşidik asitler) içeriklerinde azalma, çoklu doymamış yağ asitlerinin (linoleik ve α-linolenik asitler) içeriklerinde ise artış görülmüştür.

Bu çalışma, FT-NIR ve Raman spektroskopisinin kemometrik analiz ile entegrasyonunun, Giresun Tombul fındıklarının coğrafi orijinini belirlemede tahribatsız, hızlı ve kolay bir yöntem olarak kullanılabilceği ve fındık değer zinciri boyunca doğrulama için değerli bir araç sunacağını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Fındık, Coğrafi Orijin, FT-NIR, Raman, Yağ Asidi, Sterol, Tokoferol.

Development of Spectroscopic and Chemometric Methods for Determining the Geographical Origin of Giresun Tombul Hazelnut

Emel ÖNDER FIRAT

Department of Food Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Muhammet ARICI

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim Sani ÖZDEMİR

The aim of the study is to investigate the development of spectroscopic and chemometric methods for determining the geographical origin of Giresun Tombul hazelnuts by analyzing various spectroscopic (FT-NIR, FT-IR, RAMAN, LF-NMR), chromatographic (GC, HPLC), and physical measurements using chemometric techniques. To achieve this primary objective, a total of 118 hazelnut samples from the Protected Designation of Origin and other hazelnut-producing regions outside this area were analyzed during the 2021 and 2022 harvest seasons. The PLS-DA models established using FT-NIR and Raman spectra for hazelnut shells correctly identified 81.7% and 88.3% of the validation samples, respectively, while the SVM-C models correctly identified 90.9% and 86.3%, respectively. FT-NIR and Raman spectroscopy demonstrated the effectiveness of forming successful discrimination models based on the shell characteristics for determining the geographical origin of Giresun Tombul hazelnuts. However, these spectroscopic techniques were not as effective when applied to hazelnut kernels for discriminating geographical origin. Although differences in harvest seasons were observed to have

an impact on the FT-NIR, Raman and ^1H LF-NMR spectra of the hazelnut oils, no significant effect was found in terms of geographical origin and harvest date. The hazelnut oil samples did not exhibit any clustering tendencies based on the season (harvest year), geographical origin, or harvest date according to their FT-IR spectra. The compositions of fatty acids and tocopherols were found to be significantly influenced by geographical origin, notably affecting oleic acid, saturated fatty acids (SFA), monounsaturated fatty acids (MUFA), and α -tocopherol. Except for Δ^5 -avenasterol and Δ^7 -stigmastenol, the sterol composition was generally not affected by the geographical origin. The fatty acid (excluding linoleic acid), sterol (excluding campesterol, sitostanol, and Δ^7 -Stigmastenol), and tocopherol composition were substantially influenced by the harvest year. Altitude was primarily seen to influence the composition of fatty acids, particularly SFA composition, while it had minimal effects on sterol (except for campesterol) and tocopherol compositions.

This study demonstrates that the integration of FT-NIR and Raman spectroscopy with chemometric analysis can be used as a non-destructive, rapid, and easy method for determining the geographical origin of Giresun Tombul hazelnuts. This method offers a valuable tool for verification throughout the hazelnut value chain.

Keywords: Hazelnut, Geographical Origin, FT-NIR, Raman, Fatty acids, Sterols, Tocopherols.

1.1 Fındık

Avrupa fındığı (*Corylus avellana* L.), yağlar, proteinler ve vitaminler bakımından zengin besin içeriği, eşsiz ve ayırt edici lezzeti ile tarımsal sanayide önemli bir role sahiptir [1]. Meyve olarak tüketiminin yanında ağırlıklı olarak çikolata, şekerleme, pastacılık ve fırıncılık sanayisi tarafından çeşitli gıda ürünlerinde lezzet ve doku katmak için kullanılan önemli bir hammaddedir [2].

Fındık, Türkiye'nin en önemli tarım ürünlerinden biri olup 2016-2020 yılları arasında yıllık ortalama 610 bin ton fındık üretilmiştir [3]. Türkiye, toplam dünya üretiminin %62'si ile birinci sırada yer alırken, bu üretimin %80-85'i ihraç edilmektedir [3]. Dünyada 2021 yılında fındık üretim alanı 7,4 milyon da'dır. Türkiye'de 2021 yılında fındık üretim miktarı 684 bin ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye'nin fındık ihracatı 2022 yılında 1,7 milyar dolar seviyesinde gerçekleşmiştir [4].

Fındık üretim miktarı ve ihracat bakımından ilk sırada yer alan Türkiye, fındık yetiştirme alanı açısından da diğer üretici ülkelere göre açık ara öndedir. Türkiye'de fındık yetiştirme alanı yaklaşık 650-750 bin hektardır. Dünyada fındık üretim alanlarının yaklaşık %72'si Türkiye'de yer almaktadır. Türkiye'yi takiben, İtalya % 8, Azerbaycan % 4, İran % 2, ABD % 2, Şili % 2 ve Gürcistan % 1 üretim alanına sahiptir [5].

Türkiye'de fındık, İstanbul'un doğusundan başlayarak Gürcistan sınırına kadar uzanan Karadeniz bölgesinde yetiştirilmektedir. Fındık ağacının yetişmesi için gerekli koşullar kıyılardan 30 km içeride ve 750-1000 metreyi geçmeyen yüksekliklerde sağlanmaktadır. Toplam fındık üretim alanı bakımından 2020 yılında en yüksek illere bakıldığında; Ordu (% 31), Giresun (% 16), Samsun (% 16), Sakarya (% 10), Trabzon(% 9), Düzce (% 9) yer almaktadır [5].

1.2 Fındık Çeşitleri ve Tombul Fındığın Önemi

Yuvarlaklık fındığın özellikleri arasında önemli bir kalite özelliğidir. Yuvarlak fındıklar daha kolay kırılma, beyazlatılma ve kavrulma özellikleri nedeniyle

endüstriyel işleme için daha fazla tercih edilir [6]. İtalya ve Türkiye'den gelen fındık çekirdekleri en yuvarlak olarak kabul edilir ve bu da bu çeşitlerin pazar taleplerine uygun olarak yaygın şekilde üretilmesine yol açar [7].

Türkiye'de yetiştirilen 17 çeşit fındık bulunmaktadır [8]. Bu çeşitler fiziksel özellikleri bakımından “yuvarlak”, “sivri” ve “badem” olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Yuvarlak fındık grubunda yer alan Tombul fındık, ülkemizde yetişen en önemli fındık çeşididir.

Fındık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü tarafından yayınlanan özelliklere göre Giresun Tombul Fındığı, üstün meyve kalitesi sayesinde Türk fındığının uluslararası pazarda önemli bir yer edinmesini sağlamıştır. Periyodisite özelliği göstermesine rağmen, iyi bakılan bahçelerde her yıl düzenli ve oldukça yüksek verim vermektedir. Dolgun ve düzgün şekilli meyvesi ile dikkat çeker. Açık ve parlak kahverengi kabuğu, kolay kırılma özelliğine sahiptir. İç meyve zarı, açık kahverengi, pürüzsüz, ince, ete yapışık, hafif damarlı ve parlaktır. Kolayca ayrılabilen iç zar, beyazlatılmaya elverişlidir. Meyve eti beyaz, parlak ve gevrek; göbek boşluğu küçüktür. Yüksek yağ oranına sahip olması nedeniyle mekanik basınca karşı dayanıklılığı azdır ve bu nedenle kolay bozulabilir. Bu sebeple kırma, ambalajlama, depolama ve taşıma süreçlerinde dikkatli olunması gerekmektedir [9].

Giresun yağlısı olarak da adlandırılan Tombul Fındık, verimi yüksek, çok lezzetli, ticari açıdan da oldukça önemlidir. Kusurlu ve buruşuk iç oranı az, yağ ve protein oranı yüksek olup erkenci bir çeşittir. Özellikle iklim koşullarına ve ilkbaharın geç donlarına duyarlıdır [10].

Fındık çeşitleri arasında Tombul fındık, özellikle Giresun bölgesinde yetiştirilenler, yüksek membran salım oranı, yüksek lipit içeriği ve duyuşal özellikler gibi üstün kaliteleri nedeniyle gıda endüstrisi tarafından en çok tercih edilenlerdir [11]. Bu nedenle, Tombul fındık dünya çapında en önemli ticari çeşit olarak kabul edilmektedir [12].

1.3 Coğrafi İşaret ve Coğrafi Orijin Belirlemenin Önemi

Belirli bir coğrafi orijine sahip yüksek kaliteli gıdalara yönelik tercihler gün geçtikçe artmaktadır. Tarımsal gıda ürünlerinin coğrafi menşeinin doğrulanması ve

sertifikasyonu, ürünlerin kalitesinin korunmasına yönelik yararlı bir araçtır [13]. Ürün etiketlerini korumak için, Avrupa Topluluğu, coğrafi işaretlerin korunması ve tarımsal ürünlerin ve gıda maddelerinin menşeinin belirlenmesi için yönetmelikler oluşturmuştur(20 Mart 2006 tarihli 510/2006 sayılı Avrupa Konseyi Tüzüğü) [14]. Coğrafi işaret konusunda ülkemizde Avrupa Müktesebatı ile uyumlu yasal düzenlemeler yapılmış ve yürürlüğe alınmıştır.

Coğrafi işaret, menşe adı ve mahreç işareti tescili ve korunması Türkiye’de Türk Patent ve Marka Enstitüsü tarafından kayıt altına alınmaktadır. Türk Patent ve Marka Enstitüsü'ne göre tanımları aşağıda verilmiştir:



Şekil 1.1 Coğrafi İşaret Menşe Adı, Mahreç İşareti ve Geleneksel Ürün Adı Resmi Amblemleri [15]

Tanım (1.1) Coğrafi işaret

"Coğrafi işaret, tüketiciler için ürünün kaynağını, karakteristik özelliklerini ve ürünün söz konusu karakteristik özellikleri ile coğrafi alan arasındaki bağlantıyı gösteren ve garanti eden kalite işaretidir. Coğrafi işaret tescili ile kalitesi, gelenekselliği, yöreden elde edilen hammaddesi ile yerel niteliklere bağlı olarak belli bir üne kavuşmuş ürünlerin korunması sağlanır.

Belirgin bir niteliği, ünü veya diğer özellikleri bakımından kökenin bulunduğu yöre, alan, bölge veya ülke ile özdeşleşmiş ürünü gösteren işarettir. Coğrafi işaretler, menşe adı ya da mahreç işareti olarak tescil edilir. Gıda, tarım, maden, el sanatları, sanayi ürünleri coğrafi işaret tesciline konu olabilir (6769 Sayılı SMK – Madde 34) [15]."

Tanım (1.2) Menşe adı

"Bir ürünün, tüm veya esas nitelikleri belirli bir coğrafi alana ait doğal ve beşeri unsurlardan kaynaklanıyorsa bu durumdaki coğrafi işaretlere “menşe adı” denir. Ürünün üretimi, işlenmesi ve diğer işlemlerinin tümünün

belirlenen coğrafi alanın sınırları içinde gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu çerçevede menşe adı olarak tescil edilen coğrafi işaretlerin kaynaklandıkları yöre ile bağları çok kuvvetlidir [15]."

Tanım (1.3) Mahreç işareti

"Belirgin bir niteliği, ünü veya diğer özellikleri itibarıyla belirli bir coğrafi alan ile özdeşleşmiş olan; üretim, işleme ya da diğer işlemlerinden en az birinin belirlenmiş coğrafi alan içinde gerçekleşmesi gereken ürünlerin konu olduğu coğrafi işaretlere "mahreç işareti" denir. Hammaddesi veya üretim, işleme aşamalarından bir tanesi yörede gerçekleşen bir ürün mahreç işareti olarak tescillendiğinde diğer üretim ve işleme aşamaları kaynaklandığı yöre dışında da gerçekleştirilebilir [15]."

Türkiye’de 2022 yılı itibariyle büyük bir kısmı gıda ve tarımsal ürün olan 300’ün üzerinde ürün için coğrafi işaret belgesi alınmıştır [15].



Şekil 1.2 AB'ye ait coğrafi işaret amblemleri (Protected Designation of Origin, Protected Geographical Indication and Traditional Speiality Guaranteed)

Coğrafi işaretlerin kullanılması, üreticilerin piyasada tanınırlık ve genellikle yüksek bir fiyat elde etmelerini sağlar. Coğrafi işaretlerin yetkisiz kişilerce yanlış kullanılması, tüketiciler ve meşru üreticiler açısından zararlı sonuçlar doğurmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, tarımsal ürünlerin coğrafi kökenini belirlemeye yönelik yeni ve giderek daha karmaşık tekniklerin geliştirilmesi tüketiciler, tarım çiftçileri, perakendeciler ve yetkili makamlar için oldukça önemlidir [16]. Bu nedenle, tarım ürünlerinin coğrafi kökeninin belirlenmesine yönelik analitik yöntemlere ilişkin çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bir bölgeye ait ürünün coğrafi tescili ile tüketiciye sunulması; ürünü kalite ve fiyat açısından farklı kılmakta, taahhüt ettiği özellikleri garantilemekte, katma değerini arttırmasıyla üreticisine ve üretildiği bölgeye katkı sağlamakta ve benzerleri karşısında üreticilerini korumaktadır. Böylece, coğrafi işaretler, tüketicilere ürün

kalitesi hakkında bilgi verirken üreticilerin de ürünleri için en iyi fiyatı almalarını sağlamakta olup, korunması oldukça önem arz etmektedir [17].

Coğrafi işaretlerin ekonomik etkileri makro ve mikro düzeyde incelenebilmektedir. Ürünlerin tanınması, pazarlama, ürün farklılaşması, fiyat, kar, kazanç ve tekel hakkı gibi konular mikroekonomik açılardan önemli iken büyüme, kalkınma, dış ticaret ve istihdam açısından makroekonomik etkileri bulunmaktadır [18].

Coğrafi işaretler ürüne bir katma değer kazandırarak üreticilerin gelirini arttırmakta ve yöre halkının bu işe yönelmelerine neden olmaktadır. Ürünün orijinalliğini tescilleyip kayıt altına alarak kalitesiyle ürünün tanıtımını ve değerinin arttırılmasına yarar sağlamaktadır. Böylece, yetiştirildiği alana ekonomik yararda bulunarak hem üreticileri hem de tüketicileri korumaktadır [18].

1.4 Coğrafi Orijin Belirlemede Kullanılan Yöntemler

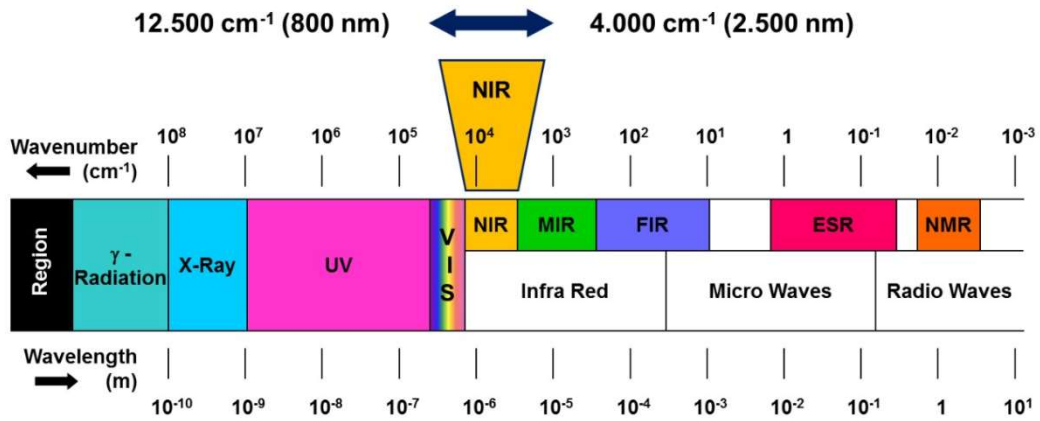
Tüketicilerin gıda güvenilirliği konusunda artan endişelerine bağlı olarak günümüzde gıda ve tarım ürünlerinin coğrafi kökeninin, otantisitesinin ve izlenebilirliğinin güvence altına alınmasına yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Gıdaların güvenliği genellikle fizikokimyasal veya biyolojik parametrelerin belirlenen spesifikasyonlara ve toleranslara göre belirlenerek resmi yöntemlerle kontrol edilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Ancak, coğrafi köken tespitinin yapılması gibi kimlik doğrulama amaçlı analitik testler çok daha karmaşıktır ve bir analiz tekniği yerine analiz tekniklerinin bir kombinasyonunun kullanılması ihtiyacı bulunmaktadır [19]. Bu nedenle, coğrafi kökene bağlı bir otantisite parametresi belirlemek için, ilgili coğrafi bölgeleri veya ülkeleri farklılaştıran iz elementleri belirlemek amacıyla çok sayıda bağımsız parametrenin ölçülmesi ve istatistiksel olarak analiz edilmesi gerekir [13]. Yapılan çalışmalarda, organik bileşenler, mineral içerikleri, hafif veya ağır element izotop oranları veya bunların kombinasyonlarına dayalı olarak farklı teknikler uygulanmıştır.

Analiz edilen bileşenler yeterli ayırt etme gücüne sahipse, konsantrasyonlarının seti, örneğin coğrafi kökeni ile ilgili karakteristik bir model veya "parmak izi" oluşturmaktadır [16]. Kemometri, bu modeli ya da parmak izini tespit etme olanağı sağlayan ve farklı coğrafi kökenlerden numuneleri ayırt etmek için gerekli bileşenlerin sayısı arttığında yarar sağlayan bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır.

Bir numunede aynı anda birden fazla bileşeni belirleme yeteneğine sahip analitik cihazlar tarafından sağlanan verilerin kemometrik analizi, gıdanın menşei ile bağlantı kurmak için önemli bir araçtır.

Coğrafi orijin belirlemede kullanılan analitik teknikler; spektroskopik teknikler, kütle spektrometresi teknikleri, ayırma teknikleri ve diğer teknikler olarak gruplanabilir [16]. Kullanılan araçlar arasında Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Yakın Kızılötesi (NIR) ve Orta Kızılötesi (MIR) Spektroskopisi, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Plazma Lazer Kaynaklı Parçalanma Spektroskopisi (LIBS), Gaz Kromatografisi (GC), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), Elektron Spin Rezonans (ESR), Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PCR), Enzim Bağlı Immünosorbent Testi (ELISA), İzotop Oranı Kütle Spektrometresi (IRMS) gibi teknikler sıralanabilir[13], [20].

1.5 Spektroskopik Teknikler



Şekil 1.3 Elektromanyetik spektrumun bölgeleri [21]

Spektroskopi, ışık ve diğer radyasyonların madde tarafından emisyonu ve absorpsiyonunun incelenmesidir. Spektroskopi esas olarak atomların ve moleküllerin elementlerini ve bileşiklerini tanımlamak ve aydınlatmak için kullanılır. Numune veya nesne tarafından emilen veya yayılan ışımaya enerjisi incelenerek ölçülür. Kızılötesi ışınlar, UV ışınları vb. gibi elektromanyetik radyasyon ışını numune üzerine geçirilir ve numunenin tepkisi, harici enerji kaynağından uygulanan elektromanyetik spektrumun dalga boyu aracılığıyla ölçülür.

Spektral bileşenleri fiziksel olgulara göre ölçerek ve ayırarak elektromanyetik radyasyonların dalga boyunu analiz etmek için kullanılan cihaza spektrometre denir. Spektrometreler, temelde radyasyon kaynağı, algılama ve analiz ekipmanlarından oluşur. Emisyon spektrometreleri, bir numunenin moleküllerini daha yüksek enerji durumlarına uyararak ve moleküller orijinal enerji durumlarına dönerken yayılan radyasyonu analiz etmek için kullanılır. Absorpsiyon spektrometreleri genellikle bilinen dalga boylarındaki radyasyonları geçirerek, radyasyon dalga boyundaki değişimleri belirlemek için kullanılır. Fourier dönüşümlü spektrometreler, absorpsiyon spektrometrelerine benzer, ancak geniş bant radyasyonları kullanılarak çıktılarının bilgisayar tarafından analiz edilmesi sağlanır. Kütle spektrometreleri esas olarak bir numunedeki atomik veya moleküler bileşenleri kütlelerine göre analiz etmek için kullanılır.

Spektroskopi yöntemleri özelliklerine göre aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Kızılötesi (IR) spektroskopisi: Kızılötesi spektroskopisi, absorpsiyon spektroskopisi prensibi ile çalışmakta olup kızılötesi bölgede yer alan elektromanyetik spektrumla ilgilidir. Genellikle, analiz edilen maddelerin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılır. Kızılötesinin elektromanyetik spektrumu temel olarak yakın kızılötesi (Near Infra Red (NIR)), uzak kızılötesi ve orta kızılötesi (Mid Infra Red (MIR)) olmak üzere üç tipte sınıflandırılır. Yakın kızılötesi, $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır ve overtone veya harmonik titreşimleri incelemek amacıyla kullanılır. Orta kızılötesi, $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Temel titreşimleri ve ilgili dönme-titreşim yapısını incelemeyi sağlar. Uzak kızılötesi, $400-10\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır ve düşük enerjiye sahip mikrodalga bölgelerin incelenmesine yardımcı olur ve rotasyonel spektroskopi için kullanılabilir.
- FTIR Spektroskopisi: Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometreleri esas olarak IR spektroskopisi tekniklerini kullanır. Bu teknik, bir katı, sıvı veya gazın kızılötesi absorpsiyon veya emisyon spektrumu ile elde edilir.
- Raman Spektroskopisi: Raman spektroskopisi, fotonların soğurulması prensibine bağlı olarak çalışır. Fotonların daha yüksek veya daha düşük bir frekansta saçılmasına dayalı olarak numuneyi analiz etmektedir. Fotonlar moleküllere veya atomlara çarparken, moleküllerin titreşimine veya dönmesine bağlı olarak enerji kazanabilir veya enerji kaybedebilir. Gelen

fotonların çoğu, frekansta değişiklik olmaksızın numune tarafından saçılırsa, saçılma işlemi Rayleigh saçılması olarak bilinir. Genellikle, Raman spektrumları monokromatik görünür lazer şeklindedir. Radyasyonu analiz etmek için fototüplü taramalı optik monokromatör bir detektör olarak kullanılır.

- UV Spektroskopisi: Ultraviyole spektroskopisi, absorpsiyon spektroskopisi veya yansıma spektroskopisi olarak da bilinir. Ultraviyole bölgenin elektromanyetik spektrumu, kızılötesi bölgeye bitişiktir.
- Kütle Spektroskopisi: Kütle spektroskopisi esas olarak protein-protein etkileşimini incelemek için kullanılır. Bu nedenle, biyolojik numunelerde bulunan biyomolekülleri veya proteinleri tanımlamak için kütle spektroskopisi kullanılabilir. Kütle spektroskopisinin detektörü maddeyi kütle ve yük oranına göre analiz etmektedir. Burada iyon sapması temel olarak kütle, hız ve yüke bağlıdır.
- Floresan Spektroskopisi: Floresans Spektroskopisi, elektromanyetik spektroskopinin türlerinden biri olup UV ışınları kullanılır. Floresan spektroskopisi genellikle organik bileşenleri analiz etmek için kullanılır.

Çalışma kapsamında, NIR Spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi ve Raman Spektroskopisi yöntemleri ile coğrafi orijin tespitine yönelik metotların belirlenmesi amacıyla analizler gerçekleştirildiğinden literatürde bu yöntemlerle gerçekleştirilen coğrafi orijin tespitine yönelik yapılan çalışmalara yoğunlaşılması olup, diğer spektroskopik yöntemler hakkında detaylı bilgi verilmemiştir.

1.5.1 Yakın Kızılötesi (NIR) spektroskopisi

Kızılötesi spektroskopisi, bir numune tarafından kızıl ötesi ışığın absorpsiyonunun, dalga boyunun ve yoğunluğunun ölçülmesidir. Kızılötesi bölge geniş bir enerji aralığı ($800 \text{ nm}^{-1} \text{ mm}$, $12500-10 \text{ cm}^{-1}$) içermektedir. Spektrofotometreler, NIR ($800-2500 \text{ nm}$, $12500-4000 \text{ cm}^{-1}$), MIR ($2,5-25 \text{ }\mu\text{m}$, $4000-400 \text{ cm}^{-1}$) ve uzak kızılötesi ($25-1000 \text{ }\mu\text{m}$, $400-10 \text{ cm}^{-1}$) gibi dalga boyunun yalnızca bir bölgesini değerlendirmektedir[22]. NIR bölgesi, organik moleküllerin birincil yapısal bileşenleri olan C–H, N–H ve O–H bağlarının nispi oranları hakkında bilgi içeren dalga boyu aralığını kapsar [23].

NIR spektroskopisi de dahil olmak üzere farklı spektrofotometri yöntemlerinin arkasındaki ana ilke Beer-Lambert Yasasıdır. Bu yasaya göre, bir çözeltideki belirli bir kimyasal bileşiğin konsantrasyonu, bu çözeltinin ne kadar ışık emeceğini belirler. Konsantrasyon ne kadar yüksek olursa, belirli bir dalga boyundaki radyasyon o kadar fazla emilir [24].

Bir elektron radyasyonu emdiğinde, normal (temel) durumundan daha fazla enerji ile yüklendiği sözde uyarılmış duruma girer. Bununla birlikte, elektronlar uzun süre uyarılmış durumda kalmazlar ve kısa bir süre sonra emdikleri eşdeğer miktarda enerjiyi serbest bırakarak temel hallerine bozunurlar. Bu süreç aynı zamanda elektronik geçiş olarak da bilinir. Ve farklı kimyasal elementlerin elektronları uyarılmış duruma girmek için farklı miktarlarda enerji gerektirir. NIR, yakın kızılötesi radyasyonun madde ile sahip olduğu benzersiz etkileşim nedeniyle farklı çalışır. Yakın kızılötesi radyasyon, bir kimyasal elementin atomlarındaki elektronları uyarmak yerine tüm molekülleri etkiler. Daha spesifik olarak bir molekül içindeki atomların birbirine yapışmasını sağlayan bağları etkileyerek moleküllerin titreşim hareketini tetikler. Bir molekül yakın kızılötesi radyasyona maruz kaldığında elektromanyetik fotonları emer ve titreşimsel geçiş olarak bilinen süreci başlatır; esneme, büzülme, bükülme, ileri geri sallanma vb. Bu mekanizma nedeniyle, NIR spektroskopisine genellikle titreşim soğurma spektroskopisi de denir [24].

Bir molekülün titreşime geçişi sırasında nasıl davrandığına yani molekülleri oluşturan kimyasal elementlere bağlı olarak, belirli titreşim şekline sahip olmaktadır. Bir molekülün kızılötesi radyasyona maruz kaldığında hangi titreşim şekline girdiğinin yanı sıra molekülü daha yüksek bir titreşim durumuna getirmek için gerekli radyasyon frekansının belirlenmesi, NIR'in arkasındaki çalışma prensibidir [24].

Genel olarak, bir NIR sistemi, bir ışık kaynağı, ışık yalıtma mekanizmaları, dedektörler ve örnekleme cihazları dahil olmak üzere dört bileşenden oluşur. NIR'in temel prensibi, C-H, N-H, O-H ve S-H bağları gibi kimyasal bağların, farklı karakteristik pik noktalarına karşılık gelen belirli dalga sayılarında kızılötesi radyasyonu absorbe edebilmesidir [20]. Bir molekülün her bir fonksiyonel grubu veya yapısal özelliği, bir numunede hangi fonksiyonel grupların olduğunu belirlemek için kullanılacak benzersiz bir titreşim frekansına sahiptir [16]. Tüm

farklı fonksiyonel grupların etkileri birlikte alındığında, bir numunenin kimliğini doğrulamak için kullanılabilen benzersiz bir moleküler "parmak izi" elde edilir [16], [25]. Numunelerin kimyasal bileşenleri, ilgili bilgilerin kemometrik yöntemlerle spektral profillerden çıkarılmasıyla doğrulanabilir. Kimyasal bağların NIR radyasyonuna verdiği titreşim tepkilerine dayanan model, coğrafi kökenleri ayırt edebilir veya tanımlayabilir [23].

NIR spektroskopisinin hem diğer kimyasal analiz türlerine hem de diğer spektroskopi türlerine kıyasla çeşitli avantajları vardır. NIR spektroskopisi ile katı ve sıvı numunelerin spektrumları ıslak kimyasal yöntemlere göre düşük maliyetle, solventsiz, yüksek hızda, invaziv olmayan, herhangi bir ön işleme gerek duymadan çok parametrelili ve tahribatsız bir şekilde kalitatif ve kantitatif analizler gerçekleştirmek için uygundur [16], [20], [22], [23]. Bu yöntem, kemometri ile birleştiğinde parmak izi analizi için kullanılan popüler bir araç haline gelmiştir [22]. Genel olarak, NIR spektroskopisi (yansıtma veya geçirgenlik modunda), daha az numune hazırlama gerektirdiğinden ve kullanımı kolay olduğundan gıdalarda MIR spektroskopisinden daha sık kullanılır [22]. Ayrıca, NIR, overtone veya harmonik titreşimleri harekete geçirebildiğinden MIR'dan daha karmaşık yapısal bilgiler sağlayabilmektedir [16]. Bunlara ilave olarak diğer spektroskopi yöntemleri ve özellikle UV-Vis spektroskopisi ile karşılaştırıldığında, NIR spektroskopisi daha yüksek doğruluk ve hassasiyet özelliğine sahiptir.

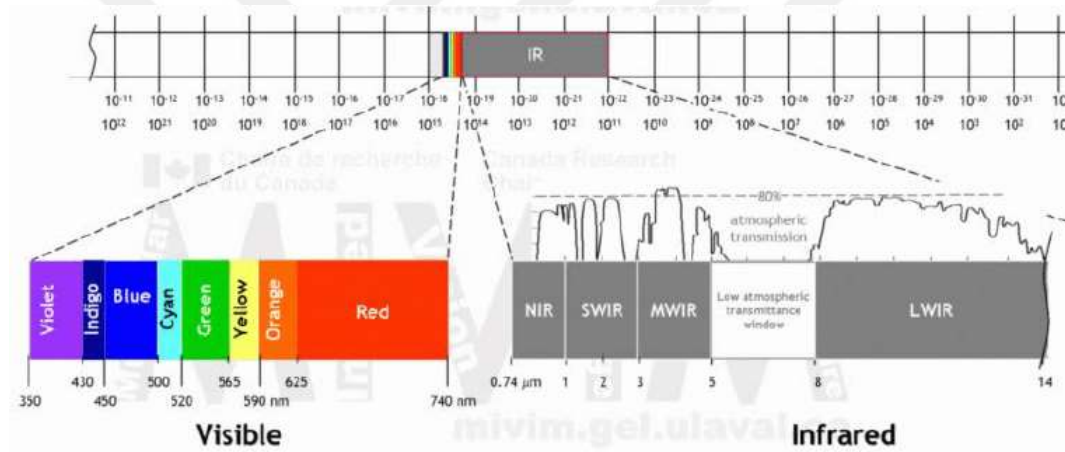
Yukarıda belirtilen avantajların yanında NIR spektroskopisinin bazı dezavantajları da mevcuttur. NIR bölgesinde, bir analit birden fazla dalga boyunda absorpsiyon yapabilir ve belirli bir dalga boyundaki absorbans çeşitli analitlerden kaynaklanıyor olabilir. NIR absorpsiyon bantlarının bu özelliğine bağlı olarak bantların örnek bileşenlere atanması kolay olmadığından geleneksel bir spektral analizi yapılmasını zorlaştırır. Bu nedenle, NIR spektrumlarından yararlı bilgiler çıkarmak için çok değişkenli analiz yöntemleri gerektirir [26].

Bununla birlikte, NIR spektroskopisi kullanmanın bazı avantajları yine aynı özelliklerden kaynaklanmaktadır. Düşük absorpsiyon katsayısı, yüksek penetrasyon derinliğine izin verir ve böylece daha yüksek kalınlıktaki numuneler (daha uzun yol uzunluğu) analiz edilebilir. Ayrıca, geçirgenlik veya yansıtma modunda bulanık sıvılar veya katılar gibi güçlü bir şekilde absorbe eden ve oldukça saçılan numunelerin herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan analizine izin verir [26].

Gıda alanında coğrafi orijinin tespiti amacıyla NIR spektroskopisi çeşitli gıdalarda araştırılmıştır: zeytinyağı [27]–[36], süt [37], [38], peynir [39], [40], şarap [41]–[43], bal [44]–[46], buğday [23], [47]–[49], ırmık [50], üzüm [51], [52], pirinç [53]–[56], soya sosu [57], badem [58], [59], kuşkonmaz [60], antepfıstığı [61], nişasta [62], elma [63], safran [64], çay [65]–[72], mercimek [73], [74], mısır [75], ginseng [76], mandalina kabuğu [77], goji meyvesi [78], [79], kahve [80]–[88], ceviz [89], kestane [90], levrek [91], susam [92], çam fıstığı [93], vanilya [94], maş fasulyesi [95].

Fındıkta da NIR spektroskopisi ile coğrafi orijin tespitine yönelik bazı çalışmalar [96]–[99] mevcut olmakla birlikte, Giresun Tombul Fındığı'na ait coğrafi orijinin NIR spektroskopisi ile tespitine yönelik bir çalışma tespit edilmemiştir.

1.5.2 Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)



Şekil 1.4 Görünür ve kızılötesi dalga boyu aralıklarını gösteren elektromanyetik spektrum [100]

FT-IR Analizi, görünür ışıktan daha uzun bir dalga boyuna ve daha düşük bir frekansa sahip olan elektromanyetik radyasyon spektrumunun kızılötesi bölgesini ölçer. Bu yöntemin temeli, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulmasına dayanır. Numunenin kızılötesi ışığın enerjisini çeşitli dalga boylarında emme yeteneği, malzemenin moleküler bileşimini ve yapısını belirlemek için ölçülür.

Bir FT-IR spektrometresi, önce tüm kızılötesi frekansları aynı anda ölçen bir interferometre ile bir örnek sinyalin bir interferogramını toplayarak kızılötesi spektrumları elde eder. İnterferometre adı verilen cihaz, içine kodlanmış tüm IR frekansları ile bir optik sinyal üreterek numuneleri tanımlamak için kullanılır.

Üretilen sinyal daha sonra Fourier Transform algoritmaları kullanılarak sinyal oluşturan frekanslara ayrıştırılabilir. Başka bir deyişle, Fourier dönüşümü, zamana karşı yoğunluğa ilişkin elde edilen interferogramları, frekansa karşı yoğunluğa ilişkin bir IR spektrumuna dönüştürür [101]. Bu şekilde teknik, bileşenlerin çok hızlı bir şekilde taranmasına ve miktarının belirlenmesine ve dolayısıyla yüksek bir numune verimine olanak tanır. Genellikle, IR spektroskopisi, daha ayrıntılı laboratuvar analizlerine olan ihtiyacı ortadan kaldırmaz, ancak daha fazla inceleme gerektiren numunelerin taranmasına yardımcı olabilir [16].

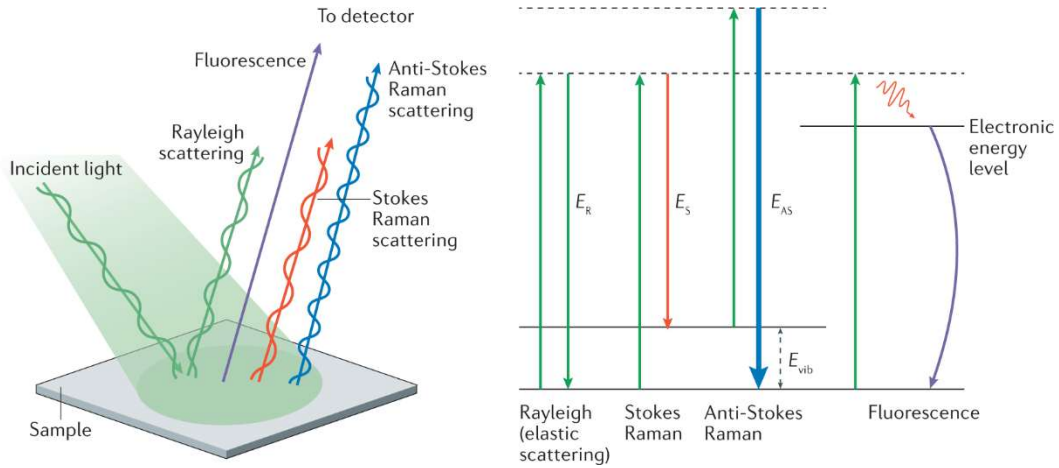
FT-IR spektrumları, çok değişkenli veri analizleri kullanılarak kemometriyle birleştirildiğinde, veri kümeleri arasındaki sınıf farklılıklarını belirlemek için değerli bir bilgi kaynağı sağlar. Aynı zamanda özgünlüğün, kalite kontrolün veya coğrafi menşenin belirlenmesine olanak tanır [102].

FT-IR, farklı numune türlerinin spektral parmak izlerini elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Hızlı olması, minimum numune hazırlığı gerektirmesi ve tahribatsız bir yöntem olması ile gıdaların bileşimi hakkında bilgi elde etmek için başarıyla uygulanmaktadır [103]. FT-IR analizlerinin, kısa süreli olmasının yanında elde edilen detaylı bilgiler, analizleri gerçekleştirmek için herhangi bir sarf malzeme maliyetinin olmaması gibi avantajlara sahiptir. Ancak, gıda ürünleri analiz edildiğinde benzer IR spektral bölgelerine sahip bileşenler arasındaki olası girişime dikkat edilmesi gerekir [16].

Gıda alanında coğrafi orijinin tespiti amacıyla FTIR spektroskopisi çeşitli gıdalarda araştırılmıştır: zeytinyağı [35], [104]–[111], tereyağı [112], palm yağı [113], tahıl mısır [114], keçiyoynuzu [115], bal [116]–[120], çilek [102], pirinç [56], kahve [87], [121], [122], kırmızı sarımsak [123], mercimek [124], safran [125], [126], sirke [127], yeşil çay [128].

Bunun yanında fındıkta da FT-IR spektroskopisi ile coğrafi orijin tespitine yönelik çalışmalar sınırlıdır [14].

1.5.3 Raman Spektroskopisi (RS)



Şekil 1.5 Raman saçılımının grafiksel gösterimi [129]

Bir örnek üzerine yollanan monokromatik (tek dalga boyunda) ışığın dalga boyunun bu örneğin kimyasal yapısına göre farklı dalga boylarına saçılmasına Raman etkisi denmektedir. Raman spektroskopisinde numune, bir lazerden gelen tek renkli görünür veya yakın kızılötesi ışıkla ışınlanır. Bu, moleküldeki titreşimsel enerji seviyelerini kısa ömürlü, yüksek enerjili bir çarpışma durumuna getirir, bu da bir foton emisyonu ile daha düşük bir enerji durumuna geri döner. Normalde foton, lazer ışığından (Stokes Raman saçılması) daha düşük bir frekansa sahiptir ve lazerin frekansı ile saçılan fotonun frekansı arasındaki frekans farkına (ters santimetre olarak verilir) Raman saçılması (RS) denir [130]. RS; elektriksel polarizabilite (kutuplaşabilirlik) değişimi esnasındaki vibrasyonları algılamaktadır. Bu durum; iki tarafında benzer yapıda moleküllerin bulunduğu bağların raman aktivitesinin daha yüksek olma eğiliminde olmasına neden olmaktadır. Buna örnek olarak C=C bağının RS'de genellikle güçlü sinyal vermesi gösterilebilir [131].

Raman saçılmasında, gelen fotonun incelenen numunenin molekülü ile etkileşiminin bir enerji alışverişi ile sonuçlanması ve dolayısıyla saçılan fotonun enerjisi gelen fotonun enerjisinden daha yüksek veya daha düşük olabilir. Foton enerjisindeki bu değişim, fotonun etkileştiği molekülün dönme veya titreşim enerjilerindeki değişimle doğrudan bağlantılıdır. Bu titreşimsel veya dönme enerjileri, gelen fotonun etkileştiği molekülün kimyasal bir bağına veya kimyasal bileşenine özgü olduğundan, o molekülün benzersiz bir "imzasını" sağlayabilir [130]. Başka bir deyişle, bu karmaşık raman sinyalleri o örneğin raman parmak izi

olarak değerlendirilmekte ve istatistiksel analizler ile bu karmaşık parmak izlerinden sonuçlar çıkarılmaya çalışılmaktadır.

Raman spektroskopisi, titreşim (vibrational) spektroskopisi alanında önemli bir araçtır ve IR spektroskopisini tamamlayıcı özelliktedir. Raman spektroskopisi esnek olmayan bir saçılma sürecini temel alırken, IR spektroskopisi bir absorpsiyon sürecini temel alır. Raman spektroskopisi, polarize edilebilirlikte bir değişiklik içeren titreşimleri tespit ederken, IR spektroskopisi, dipol momentinde bir değişiklik içeren titreşimleri tespit eder. Bununla bağlantılı olarak, Raman spektroskopisi genellikle sulu çözeltilerle uygulanabilirken, IR spektroskopisinde suyun aşırı soğurulması nedeniyle kullanımı sınırlıdır [132].

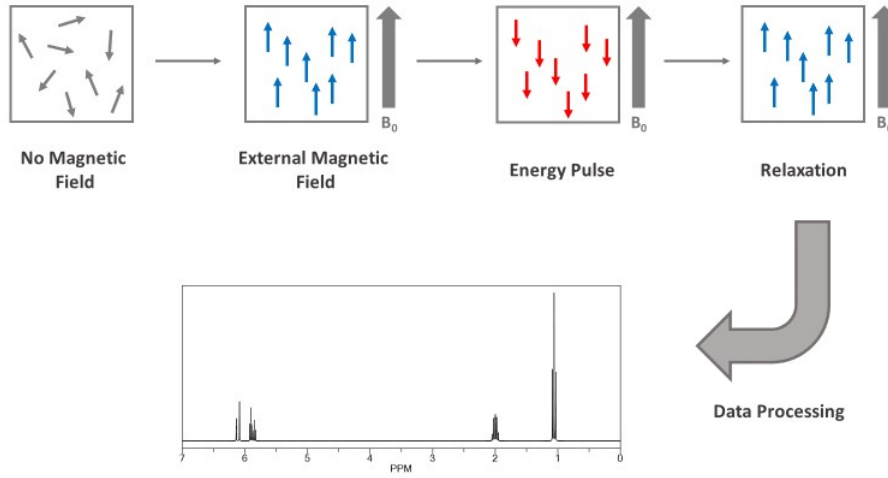
Raman, örnekleme kolaylığı, daha yüksek çözünürlüğü ve konfokal ölçüm olasılığı gibi avantajlara sahiptir. Ancak daha düşük sinyal gürültü oranı, numuneye lazerle zarar verme riski ve özellikle numunenin otofloresansı uygulanabilirliğini engelleyebilir [131].

NIR ve FT-IR'a kıyasla Raman'ın avantajlarından biri, bu tür spektroskopinin sudan kaynaklanan girişim göstermemesidir. Bununla birlikte, IR dedektörlerine kıyasla görünür uyarımı kullanan Raman spektroskopisinin en büyük dezavantajı, algılamanın zayıf bir floresan sinyaline dayanması ve dolayısıyla güçlü ve pahalı bir uyarım kaynağı gerektirmesidir [133]. Ek olarak, floresan sinyali uyarım altındaki enerjilerde meydana geldiğinden, genellikle numune analizine müdahale eder ve bu nedenle Raman spektroskopisi genellikle FTIR'a kıyasla daha az hassastır [19].

Gıda alanında coğrafi orijinin tespiti amacıyla Raman spektroskopisi çeşitli gıdalarda araştırılmıştır: bal [134], [135], pirinç [136]–[143], şarap [43], [144]–[147], zeytinyağı [148]–[152], yer fıstığı [153], [154], vanilya [94], ginseng [155], maş fasulyesi [95], tahıl unları [156].

Ancak, orijin tespitine yönelik çalışmalar arasında fındık kabuğu, fındık içi ve fındık yağında Raman spektroskopisi kullanımına rastlanmamıştır.

1.5.4 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)



Şekil 1.6 NMR Spektroskopisine ait çalışma prensibinin grafiksel gösterimi [157]

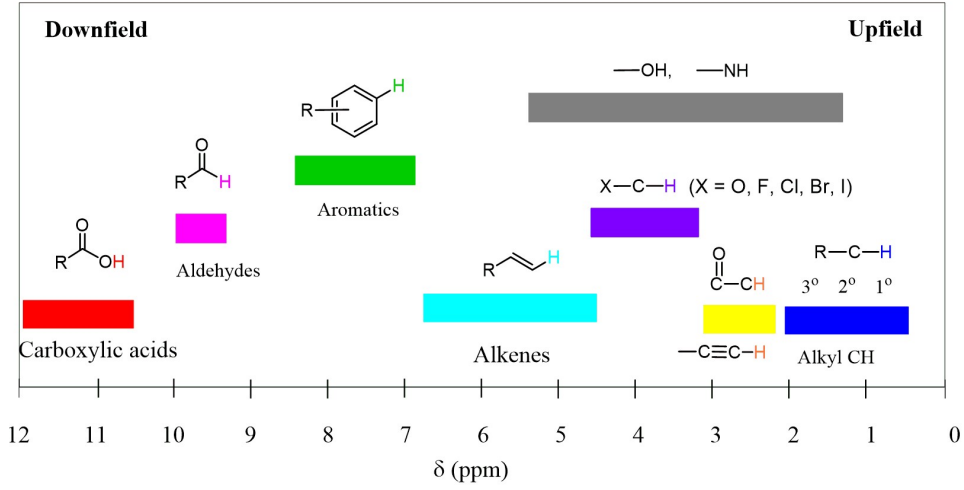
NMR, güçlü bir manyetik alanda sıfır olmayan dönüşlere sahip atom çekirdekleri tarafından radyofrekans radyasyon emiliminin ölçülmesine dayanır. Elde edilen ölçümde, absorpsiyon bantları olan piklere karşı frekansların gösterildiği grafik, NMR spektrumu, elde edilir. UV ve IR spektroskopilerinde organik molekülün fonksiyonel grupları incelenirken, elementel analizde moleküldeki C, H, O, N, S atomlarının yüzdeleri belirlenmektedir. Diğer spektroskopi yöntemlerinden farklı olan NMR Spektroskopisi, atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak, molekülün iskeleti hakkında bilgi verir. Elektronlarla ilgilenen diğer spektroskopik yöntemlerden farklı olarak NMR spektroskopisi çekirdekle ilgilidir. NMR için, kuvvetli bir manyetik alan ve elektromanyetik spektrumun çok uzun dalga boyulu ışınları olan radyo dalgaları gerekmektedir. NMR Spektroskopisi molekülü parçalamaya yönelik bir yöntem olmadığı için, analiz örnekleri UV ve IR spektroskopilerinde olduğu gibi tekrar kullanılabilir.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisinin temeli, çekirdeğin manyetik özelliklerine dayanır. Çekirdeğin manyetizmasında, atomik çekirdek küresel bir gövde olarak kabul edilebilir ve merkezin eksenini etrafında döner. Proton çekirdekte bulunur, bu nedenle çekirdek pozitif yüklüdür. Çekirdek etrafında döndüğü için, pozitif yük eksen etrafında bulunan dairesel yörüngelerde hareket etmektedir [158]. Bu harekete spin hareketi denir. Çekirdeğin kendi eksenini etrafında dönmesinden kaynaklanan açısal momentumu vardır. Spin hareketi sonucunda eksen boyunca

manyetik bir dipol ve bir manyetik alan meydana gelir. Oluşan dipolün büyüklüğü nükleer manyetik moment, yükün açıl momentleri ise spin kuantum sayısı olarak belirtilir. Bir elementin NMR ile analiz edilebilmesi için, manyetik momentleri sıfırdan farklı ve spin kuantum sayısı sıfırdan büyük olmalıdır.

Atom çekirdeğinin spin kuantum sayısı, çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir. Spin sayısı çekirdekteki nötron ve protonlara bağlı olarak 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2 olabilir. Spin kuantum sayısı sıfır ise spin yoktur. Bir çekirdekte proton ve nötronların kendi spinleri vardır ve çekirdeğin spin sayısı bu spinlerin toplamıdır. Bir elementin izotopları farklı spin kuantum sayısına sahiptir. Sıfır olmayan spinli çekirdekler arasında, hidrojen-1 (spin = 1/2) ve karbon-13'ün (spin = 1/2) izotopları NMR'de en çok kullanılanlardır, ancak nitrojen-15 (spin = 1/2) gibi diğer izotoplar, oksijen-17 (spin = 5/2), flor-19 (spin = 1/2) veya fosfor-31 (spin = 1/2) de sıklıkla kullanılır [158].

NMR spektrometreleri temel olarak kutup uçlarında oldukça homojen manyetik alan içeren mıknatıs, çok kararlı bir radyo frekansı vericisi, radyo frekansı alıcısı ve kaydedici (monitör) bölümlerinden oluşur. NMR spektrumunda pik sayısı farklı çekirdek türlerini gösterirken, pikin yeri, çekirdeğin tipi ve kimyasal ortamı hakkında bilgi verir. Piklerin bağlı alanları, her bir çekirdek tipinin göreceli sayısını verir. Piklerdeki bozulma, çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir [158].



$R-CH_3$	0.7 - 1.3	$I-C-H$	2.0 - 4.0	<p>NH ve OH pikleri genellikle geniştir veya numune çok kuru değilse tamamen kaybolabilir.</p> <p>Bu, hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahip herhangi bir proton için de geçerlidir:</p>
$R-CH_2-R$	1.2 - 1.4	$Br-C-H$	2.7 - 4.1	
R_3CH	1.4 - 1.7	$Cl-C-H$	3.1 - 4.1	
$R-C=C-CH_3$	1.6 - 2.6	$RO-C-H$	3.2 - 3.8	
$R=H$ or alkyl $R-C(=O)-CH_3$	2.1 - 2.5	$R=H$ or alkyl		
$RO-C(=O)-CH_3$	2.1 - 2.6	$R-C(=O)-O-C-H$	3.5 - 4.8	
$N\equiv C-CH_3$	2.1 - 3.0	O_2N-C-H	4.1 - 4.3	
C_6H_5-C-H	2.3 - 2.7	$F-C-H$	4.2 - 4.8	
$R-C\equiv C-H$	1.7 - 2.7	$R-C=C-H$	4.5 - 6.5	
$R-N-C-H$	2.2 - 2.9	C_6H_6	6.5 - 8.0	
$R-S-C-H$	2.0 - 3.0	$R-C(=O)-H$	9.0 - 10	<p>$R-SH$ 1.0 - 5.0</p> <p>R = alkyl or aryl</p> <p>$R-NH_2$ 1.0 - 5.0</p> <p>1°, 2°</p> <p>$R-OH$ 1.0 - 5.0</p> <p>1°, 2°, 3°</p> <p>C_6H_5-OH 4.0 - 7.0</p> <p>$R-C(=O)-N-R$ 5.0 - 9.0</p> <p>1°, 2° H</p> <p>$R-C(=O)-OH$ 11 - 12</p>

Şekil 1.7 1H NMR spektrumundaki ana bölgeler ve spesifik fonksiyonel gruplardaki protonlar için ppm değerleri [159]

NMR spektrometresi, herhangi bir ayırma ve saflaştırma adımı kullanılmadan gerçekleştirilmesi, analizin tahribatsız karakteri, yüksek doğruluğu ve tekrarlanabilirliği özellikleri ile gıdalar gibi çok bileşenli sistemlerin analizinde yüksek potansiyele sahiptir [160]. Ayrıca, NMR, numuneyi değiştirmeden ve tehlikeli atıklar üretmeden gıda izlenebilirliği ve özgünlüğü araştırmalarında uygulanan güçlü bir teknolojidir [161]. NMR'ın istatistiksel analizlerle birleşimi,

gıdaların otansitesi ile ilgili araştırmalarda önemli sayıda uygulanan bir yöntem haline gelmiştir.

Manyetik alanın gücüne göre NMR teknolojisi, yüksek alanlı NMR ($\geq 1,0$ Tesla, T: bir mıknatısın büyüklüğünü gösteren birim) (HF-NMR), orta alanlı NMR (0,5-1 T) ve düşük alanlı NMR ($\leq 0,5$ T) (LF-NMR) olarak sınıflandırılabilir. Yüksek alanlı NMR teknolojisi, yüksek hassasiyet, yüksek çözünürlük ve yüksek sinyal-gürültü oranı avantajlarına sahiptir. Ancak, yüksel alanlı NMR cihazları pahalıdır ve sıvı nitrojenin periyodik olarak yenilenmesini gerektirir. Yüksek alanlı NMR teknolojisi ile karşılaştırıldığında, LF-NMR düşük cihaz maliyetinin yanında kurulum için özel alanlar gerektirmez. Aynı zamanda cihaz içinde kalkanlar bulunur ve soğutmaya ihtiyaç duymaz [162]. LF-NMR cihazları küçük, ve kullanımı kolay olmaları ile hızlı ve tekrarlanabilir ölçümler yapmaya uygundur [163]. Ancak LF-NMR, kantitatif analiz yapmak için referans yöntemler gerektirir ve çoğu durumda bu tür referans yöntemlerin kesinliği sınırlayıcı bir faktördür.

HF-NMR teknolojisi, LF-NMR'dan gıdaların otansite çalışmalarında çok daha fazla uygulanmıştır [164]. HF-NMR'ın LF-NMR'a göre avantajı, bir gıda numunesinin moleküler yapısı hakkında çok daha detaylı bilgi elde edilebilmesidir. En büyük dezavantajı ise hem ilk sermaye harcaması hem de çalıştırma maliyetleri açısından kullanılması en pahalı analitik tekniklerden biri olmasıdır [16]. Ayrıca, HF-NMR'ın hassasiyeti oldukça zayıf olduğundan, çalışılan bileşiği zenginleştirmek için ekstraksiyon prosedürleri gerekli olabilir [163].

LF-NMR, HF-NMR'daki kadar keskin piklere sahip olmayan ve sinyaller arasında daha fazla örtüşen spektrumlar üretmesine rağmen belirli bölgeler spesifik bileşiklerle ilişkilendirilebilir. Ayrıca, kemometri ile birleştirildiğinde gıdaların kalitatif analizi için kullanılabilir [165]. NMR parmak izi ile gelişmiş kemometrik yöntemlerin kombinasyonu, bir gıda ürününün coğrafi kökenine göre profilini incelemek için orijinal bir yaklaşım sağlar [16].

Gıda alanında coğrafi orijinin tespiti amacıyla NMR spektroskopisi çeşitli gıdalarda araştırılmıştır: Zeytinyağı [166]–[190], zeytin [191], pirinç [192]–[195], kahve [87], [196]–[199], şeftali [200], şarap [201]–[217], kuş üzümü [218], bal [46], [219]–[225], propolis [226], [227], arı sütü [228], elma [229], dana eti [230]–[232], kuzu eti [233], papatya çayı [234], süt [235], [236], peynir [235], [237]–[240],

buğday [241], yeşil çay [242], kakao [243]–[245], kuşkonmaz [246], çay [247], tatlı kiraz [248], mercimek [249], ceviz [250]–[253], antep fıstığı [254], soya [255], kereviz [256], susam tohumu [257], tatlı portakal [258], lahana [259], domates [260]–[262], soğan ve sarımsak [263], kara biber [264], ton balığı [265], morina karaciğeri yağı [266], Atlantik somonu [267], safran [268], [269], çikolata [270]

Bunun yanında fındıkta da NMR spektroskopisi ile coğrafi orijin tespitine yönelik çalışmalar sınırlıdır [271]–[273].

1.6 Kemometri

Kemometri, kimyasal deneylerde üretilen çok boyutlu karmaşık verilerden ilgili kimyasal bilgileri çıkarmak amacıyla veri setinin boyutsallığını azaltan çok değişkenli analiz tekniklerinin kullanılmasına dayanır [103], [274].

Kemometrik yöntemler, denetimli ve denetimsiz yöntemler olarak ikiye ayrılır. Keşif analizi olarak da bilinen denetimsiz yöntemler, önceden korelasyon bilgisi olmadan verileri doğal gruplar halinde kümeleyen algoritmaları içerir. En yaygın denetimsiz yöntemler temel bileşen analizi (PCA) ve hiyerarşik küme analizidir (HCA)[275].

Denetimli yöntemler, daha sonra bağımsız bir veri kümesi tarafından doğrulanması gereken bir matematiksel modelin oluşturulması için temsili bir eğitim kümesindeki nesnelerin sınıflandırılmasına dayanır. Bundan sonra, modeller bir test setine ait bilinmeyen örnekleri sınıflandırır ve/veya tahmin eder[275]. En popüler denetimli yöntemlerden bazıları, kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonu [274], PLS-diskriminant analizi (PLS-DA) [276], Support Vector Machine (SVM), gizli yapılara ortogonal projeksiyonlar (OPLS) [274] ve sınıf analojilerinin yumuşak bağımsız modellemesidir (SIMCA) [276].

Ayrıca, veri birleştirme yaklaşımları, sınıflandırma yeteneğini geliştirmek için iki veya daha fazla analitik teknikten gelen verileri birleştirir. Bu kombinasyon, veri işleme sürecinin farklı noktalarında (çok değişkenli tekniği uygulamadan önce veya sonra) yapılabilir ve bu da farklı düzeylerde veri birleştirme sağlar [275].

Çalışma kapsamında uygulanan Temel Bileşen Analizi (PCA), Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu Diskriminant Analizi (PLS-DA) ve Support Vector Machine (SVM) yöntemleri aşağıda açıklanmaktadır.

1.6.1 Temel Bileşen Analizi (PCA)

Temel bileşen analizi (PCA), amacı verilerdeki varyans bilgisini en üst düzeye çıkarmak ve bunu görsel olarak mümkün olduğunca az bileşenle göstermek olan değerli bir istatistiksel araçtır. Esas olarak, nesnelerin/örneklerin doğal gruplandırmaları hakkında bilgi sağlamak ve sistemi temsil etmek için gerekli değişken sayısını azaltmak için kullanılır ve 'temel bileşenler' olarak bilinen yeni bir gizli değişkenler kümesi sağlar [276].

Bir PCA modeli, veri tablosundaki tüm gözlemlerin veya örneklerin bir özetini veya genel bakışını sağlar. Ayrıca gruplamalar, trendler ve aykırı değerler de bulunabilir. Bu nedenle, izdüşüm tabanlı olan bu yöntem, kemometrik analiz için sağlam bir temel oluşturur.

Bir PCA'nın amacı, mümkün olduğunca az değişken kullanarak yeni değişkenler oluşturmak için orijinal değişkenlerin doğrusal bir kombinasyonunu kullanarak bir veri kümesindeki en fazla değişkenliği göstermektir [277]. Analizin çıktısı, bir PCA'in, her numunenin konumunun sıfır etrafında merkezleştirilmiş temel bileşenlerin (PC'ler) değerlerine göre konumlandırıldığı bir dağılım grafiğinde görselleştirilebilir.

İlk temel bileşen (PC-1), en çok açıklanan varyansı (daha fazla veri bilgisi) elinde tutan temel bileşen iken, ikinci temel bileşen, ilk temel bileşen tarafından modellenmeyen bilgileri açıklar. Keşif tekniği olarak kullanıldığında, ilk iki veya üç temel bileşenden gelen bilgiler çizilir. Böylece örneklem ve değişken dağılımı gösterilebilir [277].

PCA'de öncelikle veriler farklı ölçü birimlerinden oluşabileceği için merkezleştirilerek standartlaştırılır [278]. Veri setindeki her bir özelliğin ortalaması çıkarılarak veri merkezi etrafında toplanır, bir başka deyişle her bir değişkenin ortalaması sıfıra getirilir.

Eğitim kümesi veri matrisi (X), her biri $N \times 1$ boyutunda M adet gözlem vektöründen oluşuyorsa, bu matrisi denklem (1.1) ile gösterilebilir.

$$X_{centered} = X - \mu \quad (1.1)$$

Burada, X veri matrisi ve μ her bir özelliğin ortalamasıdır. Sıfır ortalamalı merkezleştirilmiş gözlem verisetinin kovaryans matrisi de denklem (1.2)'ye göre hesaplanır.

$$C = \frac{1}{n-1} X_{centered}^T X_{centered} \quad (1.2)$$

Burada C kovaryans matrisi, n ise örnek sayısıdır. Sonraki aşamada kovaryans matrisinin özdeğer-özvektör (eigen value-eigen vector) ayrıştırması gerçekleştirilir.

$$Cv_i = \lambda_i v_i \quad (1.3)$$

λ_i özdeğerler, v_i ise özvektörlerdir. Özdeğerler ve özvektörler kullanılarak veri setini yeni bileşenlere dönüştürülür. En büyük özdeğere sahip özvektörler, en fazla varyansı açıklayan bileşenlerdir.

$$Z = X_{centered} V \quad (1.4)$$

Burada, V özvektörlerden oluşan matris ve Z yeni bileşen matrisidir. Böylece çok boyutlu veri daha düşük boyutlu bir uzaya projekte edilmiş olur. Elde edilen yeni bileşenlerden, genellikle en büyük özdeğerlere sahip olan ilk birkaç bileşen seçilir. Bu bileşenler, verinin en büyük kısmını açıklayan bileşenlerdir. Seçilen bileşenler veri setinin boyutunu azaltmak için kullanılır. Bu, veri setinin daha yönetilebilir hale gelmesini sağlar [278].

Bir PCA yaklaşımı genel olarak, tağşiş şüphesi olan gıdalar ile orijinal gıdalar arasındaki farkı görselleştirmek için kullanılır ve sonuçta ortaya çıkan dağılım grafiğinde ikisinin ayrı kümeler göstermesi beklenir. Çıktı kolayca görselleştirildiğinden bu yöntem tarama işlemleri için büyük ölçüde yararlıdır. Bununla birlikte, PCA'nın önemli bir dezavantajı, bu yöntemin denetimsiz bir şekilde PC'ler üretmesidir. Bu denetimsiz öğrenme, veri setinde genel kalıpları bulmak için yaygın olarak kullanılan, spesifik olarak tahmin edilen bir hedef değişken olmadığı anlamına gelir [19].

1.6.2 Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu Diskriminant Analizi (PLS-DA)

Çok değişkenli istatistiksel tekniklerden biri olan Kısmi En Küçük Kareler Diskriminant Analizi (PLS-DA), kısmi en küçük kareler regresyonunun özelliklerini bir sınıflandırma tekniğinin ayırt etme gücüyle birleştiren

lineer(doğrusal) bir sınıflandırma yöntemidir [279]. Bu analiz, özellikle ayırt edici değişkenlerin (özelliklerin) sayısının örnek sayısına göre büyük olduğu ve bu değişkenlerin yüksek düzeyde korelasyona sahip olabileceği durumlarda kullanılır.

PLS-DA analizi, sınıf etiketlerinin bilindiği boyutsal azalma sağlayan Temel Bileşen Analizi (PCA)'nin denetimli bir versiyonu olarak düşünülebilir. Boyut azaltma amaçlı kullanımının yanı sıra, sınıflandırma ya da özellik seçimi için de kullanılabilir [280].

PLS-DA, hem tahmin edici değişkenlerin (X) hem de yanıt değişkeninin (Y) olduğu yapılandırılmış veri kümeleriyle çalışır. PLS-DA'nın ana amacı, yanıt değişkeni (Y) tarafından temsil edilen farklı sınıflar veya gruplar arasında en iyi şekilde ayırım yapabilen tahmin edici değişkenlerin (X) lineer bir kombinasyonunu bulmaktır [281].

Kısmi En Küçük Kareler (PLS) yöntemi, birçok tahmin edici değişkenin olduğu, bunların bazılarının korelasyonlu olabileceği ve tahmin edicilerin örnek sayısını aşabileceği durumlarda en küçük kareler regresyonunu genişleten bir regresyon tekniğidir. PLS, X ve Y arasındaki maksimum kovaryansı yakalayan latent variables (LV) (ayrıca bileşenler veya faktörler olarak da adlandırılır) bulur. PLS ile LVler türetildikten sonra, bir sonraki adım bu LVleri kullanarak yeni gözlemleri önceden tanımlanmış sınıflara veya gruplara sınıflandırabilen bir diskriminant modeli oluşturmaktır [282].

PLS-DA, en küçük kareler regresyonu yönteminin sınıflandırma problemine uyarlanmış halidir.

$$Y = XB + F \quad (1.5)$$

Burada X gözlem matrisidir ve $n \times J$ (n gözlem sayısı, J değişken sayısı) boyutundadır. B ise $j \times 1$ regresyon katsayısı matrisi, F ise $n \times 1$ hata terimi vektörü, Y ise $n \times 1$ yanıt vektörüdür. Bu yaklaşımda, en küçük kareler çözümü denklem (1.6)'da verilmiştir.

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (1.6)$$

Buradaki temel problem $X^T X$ matrisinin tekilliğidir. Hem kısmi en küçük kareler regresyonu hem de PLS-DA, bu sorunu X veri matrisini P ortogonal skorları T

$(n \times P)$ ve yükleme matrisi \mathbf{P} ($J \times P$) ve yanıt vektörü Y 'nin P ortogonal skorları T ($n \times P$) ve yükleme matrisi \mathbf{Q} 'ya ($1 \times P$) ayrıştırarak dönüştürülür. Sonrasında E ve F , sırasıyla X veri matrisi ve Y yanıt vektörü ile ilişkili $n \times J$ ve $n \times 1$ hata matrisleri olsun. PLS-DA modelinde iki temel denklem vardır:

$$X = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + E \quad (1.7)$$

$$Y = \mathbf{T}\mathbf{Q}^T + F \quad (1.8)$$

Bu aşamada bir $J \times P$ ağırlıklar matrisi W 'i tanımlarsak, skorlar matrisini şu şekilde yazabiliriz:

$$\mathbf{T} = XW(\mathbf{P}^T W)^{-1} \quad (1.9)$$

Denklem (1.9)'u PLS-DA modeline koyduğumuzda (1.10) elde edilir.

$$Y = XW(\mathbf{P}^T W)^{-1}\mathbf{Q}^T + F \quad (1.10)$$

Burada regresyon katsayısı vektörü B denklem (1.11)'dir.

$$\tilde{\mathbf{B}} = W(\mathbf{P}^T W)^{-1}\mathbf{Q}^T \quad (1.11)$$

Bu şekilde bilinmeyen bir örneğe ait Y tahmin değeri denklem (1.12)'e göre belirlenir.

$$\tilde{Y} = XW(\mathbf{P}^T W)^{-1}\mathbf{Q}^T \quad (1.12)$$

Sonrasında PLS-DA algoritması W , T , P ve Q matrislerini tahmin eder [283].

PLS-DA'nın avantajı, ilgili veri değişkenliği kaynaklarının, orijinal değişkenlerin doğrusal kombinasyonları olan LV'ler tarafından modellenmesi ve sonuç olarak, LV puanları ve yüklemelerle farklı veri modellerinin ve ilişkilerinin grafiksel olarak görselleştirilmesine ve anlaşılmasına olanak sağlamasıdır [279].

PLS-DA modelinin performansını değerlendirmek ve aşırı tahmin etmeyi önlemek için genellikle çapraz doğrulama (cross validation) teknikleri kullanılır. Çapraz doğrulama genellikle örneklerin çapraz doğrulama gruplarına (iptal grupları olarak da bilinir) bölünmesiyle gerçekleştirilir. Her çapraz doğrulama grubu, birer birer eğitim setinden çıkarılır. Her seferinde model kalan eğitim örnekleri üzerinde

kalibre edilir ve daha sonra çapraz doğrulama grubunun örneklerini tahmin etmek için kullanılır.

PLS-DA analizi sonucunda LV'lerin loading ve skor grafikleri ve modelin tahmin performansını gösteren doğruluk, duyarlılık, özgüllük ve alıcı işletim karakteristiği (Receiver Operating Characteristic- ROC) eğrileri elde edilir. Skor grafikleri, PLS-DA'dan elde edilen azaltılmış boyutta verilerin grafiksel temsilleridir. Skor grafikleri, veri kümesindeki farklı sınıfların veya grupların ayrımını veya kümeleşmesini görselleştirmeye yardımcı olur. Aynı sınıfa ait örnekler genellikle bir araya kümeleşirken, farklı sınıflardan örnekler genellikle iyi bir şekilde ayrılmış olur.

Değişkenlerin Projeksiyondaki Önemi (VIP) skorları ise, PLS-DA modelindeki her bir değişkenin (tahmin edici) farklı sınıflar veya gruplar arasındaki ayrımı sağlamadaki önemini ölçer. VIP skorları, her bir değişkenin modelin öngörü performansına katkısına dayanarak hesaplanır ve hem tahmin ediciler arasındaki kovaryansı hem de sınıf üyeliğini dikkate alır [284]. Daha yüksek VIP skorları, ilgili değişkenlerin sınıflar arasındaki ayrımı sağlamadaki önemini gösterir. VIP skorları, değişken seçimi için kullanılabilir, yüksek VIP skorlarına sahip değişkenler, sınıflandırma için daha önemli kabul edilir. Genellikle, VIP skoru 1'in üzerinde olan değişkenler ayrım için önemli kabul edilir [285].

PLS-DA, spektroskopik verilerin analizinde, veri kümelerinin düşük boyutlu, kolayca yorumlanabilir skor grafikleri aracılığıyla görsel bir yorumunu sağlar ve farklı gruplar arasındaki ayrımı gösterir. Loading ve skor grafiklerinin karşılaştırılması, karmaşık veri kümelerinden ilgili bilgiyi çıkarmak ve tahminlerde bulunmak için güçlü bir araç sunar.

1.6.3 Support Vector Machine (SVM)

Support Vector Machine (SVM), sınıflandırma ve regresyon analizlerinde kullanılan bir makine öğrenimi (machine learning) algoritmasıdır. SVM, bir veri kümesini iki sınıfa ayırmak için kullanılır. Ancak, veri seti genellikle doğrusal olarak ayrılamaz. Bu durumda, SVM, verileri daha yüksek boyutlu uzaylara taşıyarak bu verilerin sınıflarını ayırmak için bir hiperdüzlem oluşturur [286].

SVM'nin temel amacı, veri noktalarını iki sınıfa ayıran bir hiperdüzlem bulmaktır, bu hiperdüzlem iki sınıf arasında bir marjin oluşturur ve bu marjini maksimize

etmeye çalışır. SVM, sınıflandırma hatası en aza indirgenmiş veya marjini maksimize edilmiş bir hiperdüzlem bulmaya çalışırken, bazı durumlarda veri setinin gürültüye karşı daha dirençli olmasını sağlar [287].

SVM'nin sınıflandırma hiperdüzlemi, support vektörlerin etrafında bulunur. Support vektörler, hiperdüzlemi belirleyen ve sınıflandırma kararını etkileyen veri noktalarıdır.

SVM-C (Support vector machine classifier) ise SVM'nin sınıflandırma problemine uyarlanmış halidir. Amaç, iki sınıfta yer alan eğitim vektörlerini kullanarak doğru sınıflandırma yapacak bir model bulmaktır.

İki sınıfta eğitim vektörleri x_i (1.13)'de ve y vektörü (1.14)'de, verildiğinde amacı tahminlerin çoğu örnek için doğru olduğu w (1.15) ve b (1.16)'yi bulmaktır.

$$x_i \in \mathbb{R}^P, i = 1, \dots, n \quad (1.13)$$

$$y \in \{1, -1\}^n \quad (1.14)$$

$$w \in \mathbb{R}^P \quad (1.15)$$

$$b \in \mathbb{R} \quad (1.16)$$

Buradaki çözülecek ilk problem denklem (1.17), denklem (1.18)'e tabidir.

$$\min_{w,b,\zeta} \frac{1}{2} w^T w + C \sum_{i=1}^n \zeta_i \quad (1.17)$$

$$y_i(w^T \Phi(x_i) + b) \geq 1 - \zeta_i \quad (1.18)$$

Sezgisel olarak, bir numune yanlış sınıflandırıldığında veya marj sınırı içinde olduğunda bir cezaya maruz kalırken, marjı en üst düzeye çıkarmaya çalışır. İdeal durumda mükemmel bir tahmine işaret eden (1.17) denklemi tüm numuneler için 1 ve 1'den büyük olacaktır. Ancak problemler genellikle bir hiperdüzlemlerle her zaman mükemmel bir şekilde ayrılamaz, bu nedenle bazı örneklerin doğru kenar sınırlarından ζ_i kadar uzakta olmasına izin verilir. "c" ceza terimi bu cezanın gücünü kontrol eder ve sonuç olarak ters bir düzenleme parametresi olarak görev yapar.

İlkenin ikinci problemi denklem (1.19), denklem (1.20) ve (1.21)'e tabidir.

$$\min_{\alpha} \frac{1}{2} \alpha^T Q \alpha - e^T \alpha \quad (1.19)$$

$$y^T \alpha = 0 \quad (1.20)$$

$$0 \leq \alpha_i \leq C, i = 1, \dots, n \quad (1.21)$$

Burada e hepsinin vektörü, Q , $n \times n$ boyutlu pozitif yarı tanımlı matristir (1.22). K ise kerneldir (1.23).

$$Q_{ij} \equiv y_i y_j K(x_i x_j) \quad (1.22)$$

$$K(x_i, x_j) = \Phi(x_i)^T \Phi(x_j) \quad (1.23)$$

α_i terimlerine ikili katsayılar adı verilir ve bunların üst sınırı C 'dir. Bu ikili gösterim, eğitim vektörlerinin, Φ fonksiyonu tarafından örtülü olarak daha yüksek (belki de sonsuz) boyutlu bir uzaya eşlendiği gerçeğini vurgulamaktadır. Optimizasyon problemi çözüldükten sonra belirli bir örnek için karar fonksiyonunun çıktısı (1.23) olur ve tahmin edilen sınıf onun işaretine karşılık gelir.

$$\sum_{i \in SV} y_i \alpha_i K(x_i, x) + b \quad (1.24)$$

Diğer örnekler için ikili katsayılar sıfır olduğundan yalnızca destek vektörlerinin toplanması gerekir [288].

SVM algoritmalarında kernel fonksiyonları, SVM'nin doğrusal olmayan ayrılabilen verileri işleyebilmesini sağlayan temel bileşenlerdir [287].

- Linear Kernel: En temel kernel fonksiyonudur. Girdi özellikleri arasında nokta çarpımı yaparak, orijinal özellik uzayında doğrusal bir ayırım gerçekleştirir.

- Polynomial Kernel: Girdi özelliklerinin polinom fonksiyonunu kullanarak daha yüksek boyutlu bir uzaya çarpımını hesaplar. Polinom kernel, verideki doğrusal olmayan ilişkileri yakalamak için etkilidir.

- Radial Basis Function (RBF) Kernel: Gauss fonksiyonunu kullanarak girdi özelliklerini sonsuz boyutlu bir uzaya dönüştürür. RBF kernel, verideki karmaşık ilişkileri yakalamak için çok yönlü ve etkilidir.

- Sigmoid Kernel: Girdi özelliklerinin nokta çarpımına bir sigmoid fonksiyonu uygular. İkili sınıflandırma görevleri için kullanışlı olabilir, ancak diğer çekirdeklerle karşılaştırıldığında daha az yaygın olarak kullanılır.

Genel olarak SVM, çok boyutlu veri setlerinde iyi performans gösterir. Aşırı öğrenmeye karşı dirençlidir. Hiperparametrelerin optimize edilmesi sayesinde esneklik sağlar [289].

1.7 Fındıkta Coğrafi Orijin Belirlemenin Önemi

Halihazırda piyasada bulunan fındıklar, yetiştirme koşullarına ve yetiştirme bölgelerine bağlı olarak farklı nitelikler sergilemektedir. Çeşit farklılıkları, hastalık direnci, ekolojik gereksinim, kullanım, verim ve tat profilleri açısından önem kazanmaktadır [290]. Bu farklı özelliklere bağlı olarak farklı coğrafi kökene ait fındıklar farklı fiyatlarla piyasaya sunulmaktadır. Fındığın dünya pazarındaki fiyatları esas olarak menşe ülke tarafından belirlenmektedir. Örneğin, Azerbaycan veya Gürcistan'dan gelen fındıklar, Türk veya İtalyan fındıklarından %50 daha ucuzdur [290]. Ayrıca, korunan coğrafi menşe işaretlerine ilişkin iddialar da fiyatı etkiler. Bu fiyat farklılığı ve tüketicilerin daha fazla bölgesel gıda tüketme isteği, AB programı Korumalı Menşe Tanımı (PDO) veya Korumalı Coğrafi İşaret (PGI) kapsamında tescil edilen ürünlerin ve AB dışında üretilen ve satılan ürünler için diğer korunan tanımlamaların artan sayısına da yansımaktadır [272]. Fındığın her biri kendine has özelliklere ve iklim ortamlarına, coğrafi özelliklere ve üretim koşullarına göre coğrafi dağılıma sahip 25'ten fazla ekonomik açıdan önemli çeşit mevcuttur. İlgili çeşitler arasında Tonda Gentile Trilobata (Piedmont, İtalya), Tombul (Giresun, Türkiye), Ata Baba (Zaqatala, Azerbaycan) veya Barselona (Oregon, ABD; Fransa) bulunmaktadır [272]. Ekonomik açıdan farklı öneme sahip olduğundan, biyolojik kimlik, fındık ticaret ve üretim zincirinde yer alan tüm paydaşlar için giderek daha önemli bir rol oynamaktadır [291].

Fındıkların yaklaşık %90'ı gıda endüstrisi tarafından işlenmekte olup fındık şekli ve boyutu, aroma profili veya ağartma karakteri gibi uygun özelliklere sahip yüksek kaliteli fındıklar talep edilmektedir. Ticari bahçelerde yetiştirilen ve her birinin kendine has özellikleri olan çok sayıda çeşidi vardır. Fındık bitkisinin genotipinin yanı sıra kültürel teknikleri, hasat sonrası yönetimi ve özellikle coğrafi konumu

(toprak, güneşe maruz kalma, yağış, sıcaklık, yükseklik vb.) fındık verimini ve morfolojik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkiler [292].

Fındık kalitesi ve dolayısıyla sağlık etkisi, esas olarak yağ asidi ve antioksidatif bileşikler bakımından bileşimine bağlıdır ve bu bileşimin belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu bileşim genellikle botanik, çevresel ve antropojenik faktörlerin karmaşık bir kombinasyonunun sonucudur. Bunun yanında, fındık gibi önemli tarım ürünlerinin karakteristik özelliklerinin oluşumunda, hasat alanının meyvelerin kimyasal bileşiminde küçük değişiklikler yaparak kalitelerini etkileyebileceği gösterilmiştir [97]. Hasat alanının coğrafi konumuna bağlı olarak toprak ve iklim özelliklerinin, belirli metabolitlerin ya da metabolit desenlerinin ortaya çıkmasına neden olduğu, dolayısıyla ürünlerin fiziksel, biyokimyasal ve duyuşal bileşimleri açısından farklılıklar oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu özelliklerin tüketiciler tarafından olumlu algılanması durumunda, belirli bir bölgenin ürünleri diğer bölgelerde üretilen ürünlere tercih edilebilir [16]. Bu yüksek tüketici talebi beraberinde önemli bir ekonomik fayda sağlar ve kırsal kalkınmaya katkıda bulunur [293]. Ancak, ortaya çıkan ekonomik değer, tüketicilerin talep ettiği yerel ürünleri taklit ederek hileli uygulamalara yol açar. Yerel üreticiler için tüketici yanıltıcı ve ekonomik kayıplara neden olan bu tür uygulamaları önlemek için, yerel ürünlerin coğrafi kökenini önemlidir.

Çekirdek boyutu, şekli, soyulabilirlik vb. teknolojik özellikler fındık çeşitlerinin endüstriyel işlemler için uygunluğunu etkiler [294]. Fındık çeşitleri arasında Tombul fındık, özellikle Giresun bölgesinde yetiştirilenler, yüksek zar salım oranı, yüksek lipit içeriği ve duyuşal özellikler gibi üstün kaliteleri nedeniyle gıda endüstrisi tarafından en çok tercih edilenlerdir [11]. Giresun bölgesi dışında yetiştirilen Tombul fındıkları “Levant Kalite” fındıkları olarak adlandırılmaktadır. Ancak “Levant Kalite” fındıkların, “Giresun Tombul” olarak ticarileştirilmesi tüketicileri yanlış yönlendirmekte ve bu fındıkların üretildiği bölgede ekonomik zarara yol açmaktadır. Bu nedenle, bu tür hileli faaliyetleri önlemek için coğrafi köken gıdaların otansitelerinin önemli bir unsurudur ve otansiteyi saptamak için coğrafi kökenini belirleyebilmek esastır. Otansiteyi korumak amacıyla, “Giresun Tombul Fındığı” da 2001 yılında Fiskobirlik başvurusu üzerine Türk Patent ve Marka Enstitüsünden “Menşe Adı” sertifikası almıştır. Ayrıca, “Giresun Tombul

Fındığı” 2022 yılında Avrupa Komisyonu tarafından Protected Designation of Origin (PDO) olarak onaylanmıştır.

Bununla birlikte, diğer birçok gıda ürününde olduğu gibi, ürünün coğrafi kökeninin tescili, bu ürünleri hileli uygulamalardan korumak için yeterli değildir. Bu tür uygulamalardan kaçınmak için, tescil sonrasında etkili kontrol ve denetim mekanizmaları oluşturulmalı ve uygulanmalıdır. Üretici veri tabanının oluşturulması, uzmanlar tarafından yapılan denetimler, ambalaj üzerinde belirli logoların kullanılması ve tescilli ürünü diğerlerinden ayırabilen analitik testler alınacak en anlamlı önlemler arasındadır. Bu amaçla, fındık çeşitlerinin kimliğinin güvence altına alınması için sağlam, hızlı ve kolay uygulanabilir yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır [291].

Ayrıca, PDO kaydında belirtildiği gibi, PDO adı, Giresun ilinde (Piraziz, Bulancak, Dereli, Keşap, Espiye, Yağlıdere, Tirebolu, Güce, Doğankent, Görele, Çanakçı, Eynesil, Giresun ilçelerini kapsayan) ve Trabzon ilinde (Beşikdüzü ve Vakfikebir ilçelerini kapsayan) yetiştirilen fındıklara verilmektedir. Ancak, Tombul çeşidi Türkiye'nin hemen hemen tüm fındık yetiştirme bölgelerinde ekilmiş olup, bu durum PDO olmayan fındıkların PDO olarak ticarileştirilme riskini beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, "Giresun Tombul" fındıklarının coğrafi kökenini belirlemek için objektif, sağlam, hızlı ve kolay uygulanabilir yöntemlere acil bir ihtiyaç vardır.

1.8 Fındıkta Coğrafi Orijin Belirleme Amaçlı Yapılan Çalışmalar

Literatürde, fındığın coğrafi ve botanik kökeninin belirlenmesi için bugüne kadar farklı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, farklı ülke/ bölge fındıkları elementel analizlerle ve uçucu bileşen ve çeşitli metabolitlerin kromatografik ve/veya spektroskopik analiz teknikleri ile sınıflandırılmıştır.

Moscetti vd. [96]'nin yaptıkları çalışmada, Korumalı Menşe Adı (PDO) ile tescillenen bir İtalyan fındığının sınıflandırılması için yakın kızılötesi (NIR) spektroskopisi kullanmıştır.

Biancolillo vd. [97] tarafından yapılan çalışmada, farklı fındık örnekleri yakın kızılötesi (NIR) spektroskopisi ile analiz edilmiştir. PDO meyveleri ile belirlenen

bölgeden gelmeyen fındıkları ayırt etmek için kemometrik çalışmalar ile sınıflandırma modelleri oluşturulmuştur ve oluşturulan modellerin doğrulaması için harici testler gerçekleştirilmiştir.

Shakiba vd. [98] beş farklı ülkeden (Almanya, Fransa, Gürcistan, İtalya, Türkiye) farklı çeşitlere ait 233 fındık örneğinin coğrafi orijinini belirlemek için Fourier Dönüşümü Yakın Kızılötesi (FT-NIR) spektroskopisini kullanmıştır. Çalışmada, ayrıca, daha önce gerçekleştirilen ^1H NMR modeli sonuçları da kullanılarak, iki yöntemin birbirini ne kadar iyi tamamladığını değerlendirmek için düşük düzeyli bir veri birleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Veri birleştirme, bireysel NIR ve NMR modellerine dayalı sınıflandırma sonuçlarının ortaklaşa incelendiği tamamlayıcı bir yaklaşımla karşılaştırılmıştır.

NIR tekniğinin uygulandığı diğer bir çalışmada İtalyan fındıkların ‘fındık zinciri’ (taze fındık, kavrulmuş fındık ve fındık ezmesi) boyunca yanlış menşei beyanı sahtekarlıklarına karşı kullanılabilirliğine odaklanmıştır. Kullanılan analitik tekniğin, hızlı, doğrudan, tahribatsız ve uygun maliyetli bir yaklaşım olduğu ve coğrafi köken değerlendirmesinde stratejik bir rol oynayabileceği değerlendirilmiştir [99].

Farklı bir çalışmada, çiğ fındığın sınıflandırılması için taşınabilir bir FTIR spektrometresinin kullanımı ile çok değişkenli istatistiksel analizi birleştirmiştir. Geliştirilen yöntem IR spektrumlarının sinyal yoğunluklarındaki farklılıklara dayalı olarak farklı kökenlerden/çeşitlerden gelen fındıkların ayırt edilmesini sağlamaktadır. Çok değişkenli sınıflandırma yöntemleri kullanılarak gruplar arasında çok iyi bir ayırım yapılması sağlanmıştır [14].

Fındıkta coğrafi orijin tespiti için yapılan farklı bir çalışmada fındığın sınıflandırılması için hem çiğ hem de kavrulmuş fındığın polar ekstreleri üzerinde ^1H NMR analizleri yapılmış ve veriler çok değişkenli istatistiksel yöntemlerle analiz edilmiştir [271].

Farklı bir çalışmada, hasat yılları 2013-2016 arası olan ve beş ülkeden (Almanya, Fransa, Gürcistan, İtalya ve Türkiye) örnekleri kapsayan 262 otantik fındık (*Corylus avellana* L.) numunesi coğrafi ayırım için ^1H NMR spektroskopisi ile analiz edilmiştir [272].

Bunlara ilave olarak, üç İtalyan fındık çeşidi üzerinde yüksek çözünürlüklü proton NMR spektroskopisi uygulanarak metabolik profillerinin tanımlanması gerçekleştirilmiştir [273]. Çalışmada farklı kimyasal sınıflara (amino asitler, organik asitler, karbonhidratlar, lipitler ve çeşitli bileşikler) ait metabolitler tanımlanarak miktarları belirlenmiştir. Üç çeşit fındık, tek değişkenli (ANOVA) ve çok değişkenli (PCA) istatistiksel analiz yoluyla ayırt edilmiştir [273].

Türk fındığının, kemometrik analiz ile sınıflandırılması için triaçilgliserol ve yağ asidi kompozisyonları belirlenmiştir. Bu maksatla 2009 ve 2010 hasat sezonlarında 19 fındık çeşidinden (Fosa, Sivri, Mincane, Kalınkara, Kara, Yassıbadem, Tombul, Allahverdi, Kuş, Çakıldak, Uzunmusa, Kargalak, Acı, Yuvarlakbadem, Kan, Cavcava, İncekara, Palaz ve Bolu) olmak üzere Giresun, Trabzon, Ordu ve Bolu illerinden 50 adet örnek toplanmıştır [295].

Farklı bir çalışma, Türkiye'deki yuvarlak tipli fındığın (*Corylus avellana* L.) coğrafi kökeninin belirlenmesinde yağ asidi bileşimine odaklanmıştır[296].

Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi'nde yetiştirilen sekiz farklı fındığın vitamin ve mineral kompozisyonu üzerine çeşit ve coğrafi orijinin etkileri de araştırılmıştır[297].

Farklı bir çalışmada, 4 farklı Türk fındık çeşidinde yağ asidi kompozisyonunun rakıma göre değişimini değerlendirme amacıyla alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış gaz kromatografisi (GC) kullanılmıştır [298].

Fındıkların farklı çeşit ve/veya farklı coğrafi kökenini diğer fındıklardan ayırt etmek için kimyasal ve genetik özellikleri temelinde de yaklaşımlar mevcuttur. Locatelli vd. [299] tarafından yapılan çalışmada, fındık örneklerinin orijin tespiti için besin kompozisyonu, yağ asidi profili, polifenol içeriği, antioksidan aktivite ve protein parmak izi analizleri ile genetik olarak farklı örneklerdeki polimorfizmleri tespit etmek için Random Amplified Polymorphism DNA (RAPD) tekniği kullanılmıştır. Farklı fındık çeşitleri ve coğrafi orijin tespitinde kavurmanın fındığın bileşimindeki etkisini görmek için de benzer şekilde bir çalışma gerçekleştirilmiştir [300]. Bu çalışmada, çiğ ve kavurulmuş fındıkların kimyasal parametreleri (yaklaşık bileşim, yağ asitleri, toplam polifenoller, antioksidan aktivite ve SDS-PAGE ile protein parmak izi) kemometrik değerlendirilmiş, farklı çeşitlere ait ve farklı

coğrafi kökenli fındıkların kavurma sonrasında da tanımlanabileceği gösterilmiştir[300].

Krol ve Gantner [7], farklı coğrafi kökenlerden (Şili, Hırvatistan, İran, İtalya, Oregon (ABD), Polonya, Portekiz, Sırbistan, İspanya ve Türkiye; toplam 22 çeşit) fındıkların morfolojik özellikler, besin değeri, yağ asidi kompozisyonu ve tokoferollerini derlemiştir.

Bunların dışında, 75 farklı fındık örneğinin yağ asitleri ve tokoferol profilleri analiz edilerek Avrupa germplazmı tanımına katkıda bulunacak geleneksel Avrupa ekim alanlarındaki fındık kalitesi incelenmiştir. Bu çalışmada, hasat yılı ile hasat edilen bölgenin etkisi de araştırılmıştır [301].

Fındıkların coğrafi orijin ayrımı için kullanılan diğer bir yöntem ultra performans sıvı kromatografisi dört kutuplu uçuş süresi kütle spektrometrisi yöntemidir. Bu çalışmada, polar ve polar olmayan metabolitler için dört farklı LC-MS yöntemi değerlendirilmiş ve önemli farklılıklar gösteren 20 anahtar metabolit (5 fosfatidilkolin, 3 fosfatidiletanolamin, 4 diaçilgliseroller, 7 triaçilgliseroller ve y-tokoferol) belirlenmiştir [292].

Altı ülkeden (Türkiye, İtalya, Gürcistan, İspanya, Fransa ve Almanya) 2014 ve 2015 hasat yıllarında elde edilen fındıkların coğrafi orijin tespiti için 20 apolar metabolite dayalı hedeflenmiş bir metabolomik uygulama gerçekleştirilmiş, kılavuzlara uygunluğu valide edilmiş ve iç standartlar kullanılarak kararlı izotop yoluyla miktar tayini yapılmıştır [302].

Farklı bir çalışmada, farklı fındık çeşitlerini ayırt etmek ve coğrafi kökenlerini izlemek için metabolomik temelli bir yaklaşım kullanılmıştır. Fenolik ve sterol bileşiklerinin profilini çıkarmak için dört kutuplu uçuş süresine bağlı ultra yüksek basınçlı sıvı kromatografisi kütle spektrometrisi kullanılmıştır [294].

Kavrulmuş fındık ve fındık ezmesinin coğrafi orijinin tespiti için İzotop Oranı Kütle Spektrometrisi (IRMS) kullanıldığı çalışmada, karbon, azot ve oksijenin nispi izotop oranları Elementel Analyzer ve Termal Dönüşüm İzotop Oranı Kütle spektrometrisi aracılığıyla analiz edilmiştir [303].

Fındığın coğrafi işaretinin belirlenmesinde fındığın inorganik bileşeni, olası bir işaret olarak kabul edilen bir çalışmada, 13 elementin konsantrasyonu endüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektroskopisi ile belirlenmiştir [304].

Benzer bir çalışmada, farklı ülke fındıklarının sınıflandırılması için eser elementlerin dağılımı temelinde bir ayırım yapma olasılığını göstermiş ve bu ayırımı lantanitlere özel vurgu yapmıştır. Element analizleri endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi ile gerçekleştirilmiştir [305].

Fındıkta coğrafi orijin tespiti için yapılan çalışmaların yanında zeytinyağının fındık yağı ile yapılan tağışını tespit etmek için de çeşitli çalışmalar mevcuttur. NMR [306]–[311], FTIR [312], [313], FT-MIR [314], Raman Spektroskopisi [314]–[316], HPLC [317], GC-MS [318] ve SPE-TLC-GC [319] yöntemleri kullanılan bazı yöntemlerdir. Farklı bir çalışmada, buğday unu, ceviz unu ve fındık ununun ayrılmasının hızlı tespiti için GC-MS verileri ile kemometrik analizleri gerçekleştirilmiştir [320].

Bu çalışmada, FT-IR ve FT-NIR spektroskopi analizi ile birlikte, literatürde ilk kez, RAMAN spektroskopisi ve düşük alan NMR (80 Mhz) spektroskopisi teknikleri de fındıkların coğrafi ve botanik menşeinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Bu çok teknikli yaklaşım, Giresun Tombul fındığının mevcut literatürün ötesinde tanımlanmasını sağlayacaktır.

Bu çalışmada, FT-NIR, FT-IR, RAMAN, düşük alan NMR ve kemometrik teknikler kullanılarak Giresun Tombul fındığının coğrafi ve botanik kökenini belirlemek için kullanılabilir objektif test yöntemlerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmanın, genellikle farklı ülkeler ve geniş coğrafi bölgelere yayılmış farklı çeşitlerin coğrafi orijinlerini belirlemeyi amaçlayan çalışmalardan farkı, tek bir çeşidin (Giresun Tombul) nispeten küçük bir coğrafi alandaki coğrafi orijininin belirlenmesidir.

Ayrıca, Türkiye'de Karadeniz bölgesinde yer alan fındık bahçelerinin rakım farklılıkları, fındıkların olgunlaşma takvimlerinde değişikliklere neden olur ve bu da hasatın Ağustos ayı başından Eylül ayı başına kadar uzanan bir aylık bir süreçte yapılmasına yol açar. Bu iki faktör, fındığın coğrafi orijininin yanı sıra biyokimyasal ve fiziksel özelliklerini de önemli ölçüde etkiler. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında, "Giresun Tombul" fındık çeşidinin numuneleri farklı rakımlardan ve çeşitli hasat tarihlerinden toplanarak bu etkiler göz önüne alınmıştır.

1.9 Çalışmanın Amacı

Çalışmanın ana amacı farklı spektroskopik (FT-NIR, FT-IR, RAMAN, LF-NMR), kromatografik (GC, HPLC) ve fiziksel ölçümlerle elde edilen biyokimyasal ve fiziksel parametrelere ait verilerin kemometrik tekniklerle incelenerek Giresun Tombul Fındığının coğrafi orijinin belirlenmesinde kullanılabilecek objektif test yöntemlerinin geliştirilmesidir. Belirlenen temel hedefe ulaşmak için aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

- a) Giresun Tombul Fındığı Coğrafi İşaret Bölgesi ve bu bölge dışındaki diğer fındık üretimi yapılan bölgelerden 2021 yılında 52 adet ve 2022 yılında 66 adet fındık örneği temin edilmiştir.
- b) Tüm fındık örneklerinden fındık yağı ekstrakte edilmiştir.
- c) Ekstraksiyondan önce, fındıklar görüntü analiz cihazı ile fotoğraflanmış ve CIE L*a*b* renk parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca fındıkların nem içerikleri ve fiziksel özellikleri (ağırlık, genişlik, uzunluk, kalınlık) ölçülmüştür.
- d) Fındık yağlarında yağ asitleri, tokoferol ve sterol kompozisyon analizleri gerçekleştirilmiştir.
- e) Fındık yağlarının FT-NIR, FT-IR, RAMAN, ¹H LF-NMR spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca ekstraksiyondan önce kabuklu ve iç fındıklarda FT-NIR ve RAMAN analizleri yapılmıştır.
- f) Elde edilen veriler temel (t-test, ANOVA vb.) ve çok değişkenli istatistiksel analiz yöntemleri (PCA, PLS-DA, SNV-C) ile birlikte işlenerek ve istatistiksel ayırım modelleri oluşturulmuştur. Bu işlemler sonucunda coğrafi işaret bölgesinde yetiştirilen Giresun Tombul Fındığı'nın diğer bölgelerde yetiştirilen tombul fındıklardan ayrıştırılmasına olanak sağlayan özellikler ve yöntemler tespit edilmiştir.

2.1 Fındık numunelerinin temini

Fındık numuneleri 2021 hasat döneminde Giresun Ticaret Borsası uzman personeli tarafından Giresun, Ordu ve Trabzon ili sınırları içerisinde yer alan farklı rakımlardaki fındık bahçelerinden toplanmıştır. Fındık numuneleri alınırken numune takip çizelgeleri doldurulmuştur. İlk hasat (2021) yılında 52 fındık numunesi toplanmıştır. Tablo 2.1’de rakım, Tablo 2.2’de il bazında dağılım verilmiştir.

Tablo 2.1 2021 yılında hasat edilen fındık numunelerinin rakım bazında dağılımı.

Düşük rakım (0-200 m)	Orta rakım (201-400 m)	Yüksek rakım (401+ m)	Toplam
17	19	16	52

Tablo 2.2 2021 yılında hasat edilen fındık numunelerinin il bazında dağılımı.

Giresun	Ordu	Trabzon	Toplam
40	3	9	52

Fındık numuneleri 2022 hasat döneminde Giresun Ticaret Borsası uzman personeli tarafından Giresun, Düzce, Sakarya, Kocaeli, Samsun ve Zonguldak ili sınırları içerisinde yer alan farklı rakımlardaki fındık bahçelerinden toplanmıştır. Fındık numuneleri alınırken numune takip çizelgeleri doldurulmuştur. İkinci hasat yılında (2022) toplam 66 adet fındık numunesi toplanmıştır. Tablo 2.3 ve 2.4’de numunelerin rakım ve il bazında dağılımı verilmiştir.

Tablo 2.3 2022 yılında hasat edilen fındık numunelerinin rakım bazında dağılımı.

Düşük rakım (0-200 m)	Orta rakım (201-400 m)	Yüksek rakım (401+ m)	Toplam
33	25	8	66

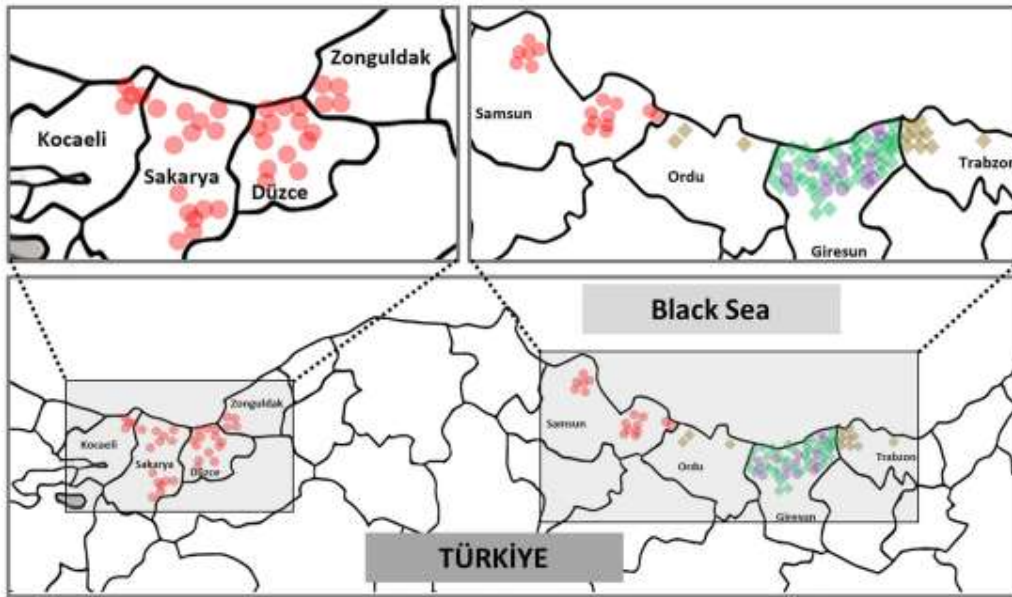
Tablo 2.4 2022 yılında hasat edilen fındık numunelerinin il bazında dağılımı.

Giresun	Düzce	Sakarya	Kocaeli	Samsun	Zonguldak	Toplam
15	13	14	4	16	4	66

Fındık numunelerinin temininde çalışmanın destekleyici kuruluşu olan Giresun Ticaret Bölgesi tarafından örneklem seçimi gerçekleştirilmiştir. Örneklem yapılacak bahçelerin çok geniş bir alana yayılması ve personel sıkıntısı nedeniyle ulaşılabilen bahçe sayısı yıllar içerisinde farklılık göstermiştir.

Fındık numuneleri bahçelerden toplandıktan sonra güneşte kurutularak züruflarından ayrılmıştır. Kurutulmuş numuneler (500 g – 1 kg kabuklu fındık) etiketlenerek küçük jüt torbalara alınmıştır. Numuneler gelir gelmez +5 °C sıcaklığa sabitlenmiş soğuk odaya yerleştirilmiştir.

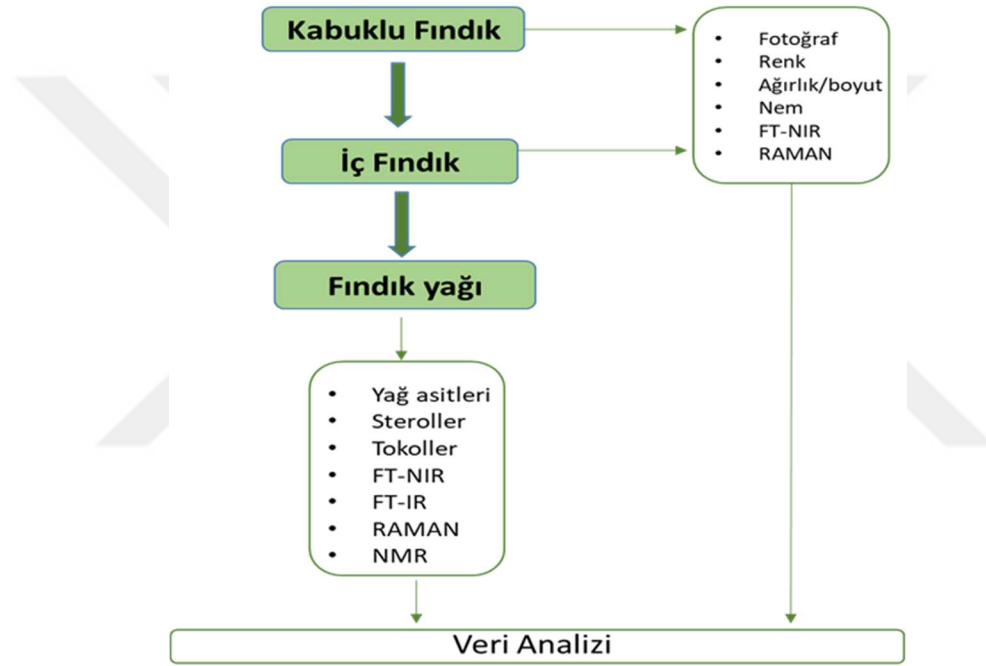
Bu örneklerin toplandığı bahçelerin harita üzerindeki dağılımları GPS lokasyon verileri kullanılarak Harita 2.1’de verilmiştir.



Harita 2.1 Numunelerin toplandığı bahçelerin harita üzerindeki dağılımlarının GPS lokasyon verileri. Yeşil renkli elmaslar (2021 sezonu) ve mor halkalar (2022 sezonu) PDO bölgesinden fındık örnekleri, ve altın pırlantalarla (2021 sezonu) kırmızı daireler (2022 sezonu) PDO bölgesi dışından fındık örneklerini göstermektedir.

2.2 Analizler

Fındık numuneleri üzerinde yapılan analizler Şekil 2.1’de şematik olarak verilmiştir. Çalışma kapsamında öncelikle kabuklu fındıklar üzerinde analizler gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön çalışmalar ile fındık büyüklüğünün ve iç fındık zarının FT-NIR ölçümlerini etkilediği görülmüştür. Bu nedenle fiziksel etkiden bertaraf edilerek rakım ve coğrafi orijin farklılıklarının ortaya çıkarılması için her bir numune torbasından 5 adet benzer boyutta fındık seçilerek fiziksel olarak homojen örnek grupları oluşturulmuştur.



Şekil 2.1 Çalışma kapsamında gerçekleştirilen analizlerin iş akış şeması.

Her bir fındığın ağırlık, genişlik, uzunluk ve kalınlığı (Şekil 2.3) ölçüldükten sonra görüntü analiz yöntemiyle fındıkların fotoğrafları alınmış ve CIE Lab renk parametreleri ölçülmüştür. Daha sonra kabuk üzerinden FT-NIR ve RAMAN spektrumları elde edilmiştir. Kabuklu fındıklar üzerindeki işlemler bittikten sonra her bir fındık kırılarak içleri çıkarılmıştır. Kabuklu fındık üzerinde gerçekleştirilen tüm analizler iç fındıklar üzerinde de gerçekleştirilmiştir. Son olarak fındık kabukları ve içlerinin ayrı ayrı nem içerikleri ölçülmüştür. Fındık numunelerinden fındık yağı elde etmek amacıyla numune torbalarından yaklaşık 100 g fındık alınmış ve kabukları kırıldıktan sonra elde edilen iç fındıklar öğütücüden geçirilerek petrol eteri ile ekstrakte edilerek fındık yağı elde edilmiştir. Elde edilen

ekstraktlar viallere alınarak analizler gerçekleştirilinceye kadar $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilmiştir. Fındık yağları üzerinde yağ asitleri, sterol ve tokol kompozisyonlarının yanı sıra FT-NIR, FT-IR, RAMAN ve LF-NMR (^1H) analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm veriler istatistiksel veri analizine tabi tutularak coğrafi işaret bölgesi içinden ve dışından temin edilen Giresun Tombul çeşidi fındıkları ayrıştırmaya olanak sağlayan istatistiksel modeller oluşturulmaya çalışılmıştır.

2.2.1 Fiziksel Analizler



Şekil 2.2 Fındık boyut parametreleri.

Öncelikle her bir numune torbasından 5 adet benzer boyutta fındık seçilerek fiziksel olarak homojen örnek grupları oluşturulmuştur. Ardından, her bir fındığın ağırlık, genişlik, uzunluk ve kalınlığı Şekil 2.2'de gösterildiği biçimde kumpas kullanılarak ölçülmüştür.

2.2.2 Renk Tayini

Fındık örneklerini daha iyi karakterize etmek için, fındık içlerinin rengi Özdemir [321] tarafından açıklanan yöntemle göre görüntü analiz sistemi (CVS) (VeriVide, UK) kullanılarak ölçülmüştür. CVS, dağınık modda yansıtıcı plakalar aracılığıyla iki D65 lamba ile aydınlatılan kapalı bir dolaptan oluşmaktadır. Fındık örneklerinin fotoğrafı, dijital kamera (Nikon D90 + lens 35 mm Nikkor, Japonya) bir kullanılarak kabinin üstünden çekilmiştir. Görüntüyü çekmeden önce, kameranın beyaz dengesi, CVS üreticisi tarafından sağlanan bir renk tablosu kullanılarak kalibre edilmiştir. Görüntüler 6,3 diyafram açıklığı ve 200 hassasiyetle 1/10 deklanşör hızında çekilmiştir. Çekilen ham görüntü, DigiEye (VeriVide, İngiltere) yazılımının renk kümeleme özelliği kullanılarak renk ölçümü için bilgisayara aktarılmıştır. Yazılım, görüntünün her pikselinin ortalama CIE L^* , a^* ve b^* değerlerini alarak seçilen yüzeyin rengini hesaplar. L^* değeri; parlaklığı ve

koyuluğu temsil eder, a* değeri; değer negatiften pozitive yükseldikçe yeşillik ve kızarıklık gösterir ve b * değeri ise mavimsi ve sarımtıraklığı temsil eder.

2.2.3 Nem Tayini

Nem tayini için fındık kabukları ve fındık içleri etüvde 100°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Desikatörde soğutulup ve tartıldıktan sonra etüv öncesi ve sonrası tartım farkı kullanılarak % nem içerikleri hesaplanmıştır.

2.2.4 Fındık Yağı Ekstraksiyonu

Fındıkların biyokimyasal içeriğini oluşturan temel bileşen, lipit bileşenleri ve lipitte çözünen fitokimyasallar olduğundan fındık yağı elde etmek için aşağıdaki şekilde ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3 Ekstraksiyon işleminin şematik gösterimi

Ekstraksiyon yöntemi olarak, Solvent Ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde göre, ilk olarak, 1 kg fındık örneğinden 100 gramlık örnek öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Daha sonra her örnekten 2 paralelli olacak şekilde 10 g'lık homojen fındık numunesi alınmış ve Şekil 2.3'de gösterildiği üzere ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Ekstraksiyon için her 10 g'lık homojen fındık örneği üzerine 100 mL petrol eteri eklenmiştir. Çalkalayıcılı (140 RPM) su banyosunda 40°C'de 1 saat süre ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra vakum altında nuçe erleni ile 4D Gooch'tan süzölmüştür. Süzöntü 50°C'deki rotary evaporatörde (Buchi, Rotavapor R-100, İsviçre) kuruluğa kadar uçurulmuştur. Elde edilen fındık yağları viallenerek analizler gerçekleştirilinceye kadar -20 °C'de muhafaza edilmiştir.

2.2.5 Yağ Asidi Kompozisyonu Analizi

Fındık çeşitlerinin yağ asidi metil esterlerinin (YAME) belirlenmesi için ISO 12966-2: 2011 yöntemi uygulanmıştır. YAME bileşiminin belirlenmesi, bir Flame Ionization Detector (FID) sahip gaz kromatografi sistemi (Perkin Elmer, Auto systemGLX, Shelton, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. YAME'lerin kromatografik olarak ayrılması, 100 m x 0,25 mm X 0,2 µm silika kapiler kolon (SP™ -2380, Supelco'dan Bellefonte, ABD) ile gerçekleştirilmiştir.

Santrifüj tüpünün içerisine 1 g örnek tartılıp üzerine 0,5 mL 2,0 N KOH ve 5 mL heptan eklenerek 1 dk süreyle vortekslenmiştir. Yağ asidi metil esterleri karışımını içeren standart çözeltisi GC-FID'ye enjekte edilip yağ asidi metil esterleri alıkonulma sürelerine göre kontrol edilmiştir. Daha sonra örnek enjeksiyonu iki paralel olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Örnekteki yağ asidi kompozisyonu bağıl yüzde olarak hesaplanmıştır.

2.2.6 Tokol Kompozisyonu Analizi

Fındık örneklerinin tokol kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla ISO 9936: 2006 yöntemi ve [322] takip edilerek floresan detektörü ve ile donatılmış HPLC sistemi (Agilent Series 1100, Waldbronn, Almanya) kullanılmıştır. Bu analizde, 0,5 g fındık yağı 5 mL'lik balon jöjeye tartılmış ve n-heptan ile hacmine tamamlanmıştır. Daha sonra çözelti, 10 dakika boyunca vortekslenmiştir. Nihai ekstrakt, HPLC sistemine enjekte edilmeden önce 0,45 µm gözenek boyutlu şırınga filtresinden süzülmüştür. Tokoferol (α , β , γ ve δ) izomerlerinin ayrılması ve miktarının belirlenmesi için, normal faz 5 µm LiCrosorb Si60 25 cm x 4,6 mm i.d. kapiler kolon ve 1 mL/dk akış hızı ile n-heptan içinde %3,5 (hacim fraksiyonu) THF'den oluşan izokratik mobil faz kullanılmıştır. İzomerleri tanımlamak için, uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 270 nm ve 310 nm'ye ayarlanmıştır.

2.2.7 Sterol Kompozisyonu Analizi

Fındık örneklerinin sterol bileşimi ISO 12228: 199924 yöntemine göre analiz edilmiştir. İlk olarak 0,25 g yağ, vidalı cam kapaklı tüp içine tartılmış, daha sonra 0,5 mL iç standart 5 α -kolestan-3 β -ol ve betulin (1000 mg/kg) eklenmiştir. Üzerine 5 mL doymuş KOH eklenmiş ve 2 dakika süreyle vortekslenmiştir. 60 °C' lik su banyosunda her 15 dakikada bir vortekslenerek bir saat boyunca sabunlaştırılmıştır. Sabunlaşma işleminden sonra soğuyan tüp içerisine 1,5 mL saf su ve 1,5 mL hekzan

eklenmiştir. Üç kez hekzan ile ekstraksiyon işlemi tekrar edilmiştir. Susuz sodyum tiyosülfat ile kurutma işlemi uygulanarak her bir ekstraktın hacmi azot gazı altında 5 mL'ye düşürülmüştür. Her bir 0,5 mL ekstrakt, 250 µL bis(trimetilsilil)trifloroasetamit/trimetilklorosilan (4:1) (silil karışımı) ve 250 µL kuru piridin çözeltisi kullanılarak 60°C'de 15 dakika boyunca silillenmiştir. Silillenmiş numune son olarak, SE-54 (%5-fenil-%1-vinilmetilpolisiloksan, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm) analitik kolonu kullanılarak bir Flame Ionization Detector (FID) ile donatılmış gaz kromatografisi (Perkin Elmer, Autosystem GLX, Shelton, ABD) sistemi ile analiz edilmiştir. Gaz kromatografisi cihazının çalışma koşulları şu şekildedir: Taşıyıcı gaz; helyum, taşıyıcı gazın akış hızı; 0,8 mL/dakika, enjektör sıcaklığı, 280°C; dedektör sıcaklığı, 300°C; fırın sıcaklığı programında, başlangıç sıcaklığı 2 dakika boyunca 60°C ve 4°C/dk'da 220°C'ye yükseltip ve 1 dakika boyunca tutulduktan daha sonra 30 dakika boyunca tutulan 5°C/dk'da 310°C'ye yükseltilmiştir. Her bir sterol, 5α-kolestan-3p-ol ve betulinin alıkonma zamanı kullanılarak tanımlanmıştır [322].

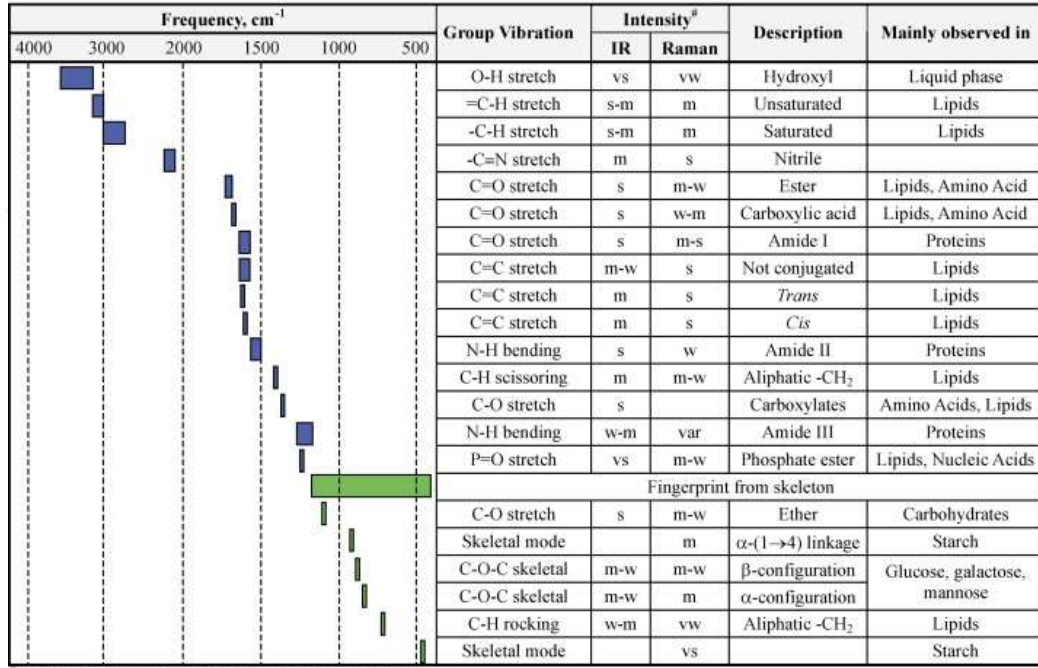
2.2.8 FT-NIR Analizleri

Kabuklu fındık, iç fındık ve fındık yağlarının FT-NIR analizi, Özdemir tarafından tarif edilen yöntemle göre yapılmıştır [323]. Sıvı formdaki fındık yağlarının FT-NIR spektrum okuması öncesinde, örnekler 8 mm yol uzunluğundaki viallere yerleştirilmiş ve iklimlendirme kabiniinde 20 dakika boyunca 40°C'de sıcaklık dengelenmesine izin verilmiştir. Daha sonra vialler, InGaAs detektörü ile donatılmış ve 40°C sıcaklığa sabitlenen FT-NIR spektrometresinin (BrukerOptics MPA, Ettlingen, Almanya) numune portuna yerleştirilmiştir. FT-NIR spektrumları, 8 cm⁻¹ çözünürlük ve 10 kHz tarayıcı hızı ile 12000 (833 nm) ila 4000 (2500 nm) cm⁻¹ absorpsiyon modunda elde edilmiştir. Spektrumlar 64 tarama ile elde edilmiştir. Tüm kabuklu ve iç fındık numuneleri için, cihazın PbS detektörü kullanılarak dağınık yansıtma modu kullanılmıştır.

2.2.9 RAMAN Analizleri

Bir örnek üzerine yollanan monokromatik (tek dalga boyunda) ışığın dalga boyunun bu örneğin kimyasal yapısına göre farklı dalga boylarına saçılmasına Raman etkisi denmektedir. Raman spektroskopisinde (RS), bir örnek üzerine tek dalga boyuna sahip bir lazer ışını yollanması sonucu oluşan raman saçılmasının

ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. RS; elektriksel polarizabilite (kutuplaşabilirlik) değişimi esnasındaki vibrasyonları algılamaktadır. Bu durum; iki tarafında benzer yapıda moleküllerin bulunduğu bağların raman aktivitesinin daha yüksek olma eğiliminde olmasına neden olmaktadır. Buna örnek olarak C=C bağının RS'de genellikle güçlü sinyal vermesi gösterilebilir [131]. Şekil 2.4'de moleküllerde bulunan bazı grupların verdiği sinyal gücü ve sinyalin gözlemlendiği dalga boyu sapması cm^{-1} üzerinden verilmektedir.



Şekil 2.4 Moleküllerde bulunan bazı grupların verdiği raman sinyalleri [131].

Tablo 2.5 Raman mikroskopi çalışma koşulları

Örnek	Ölçülen aralık	Dalga boyu	Lazer gücü	Ölçüm süresi	Ölçüm sayısı	Objektif
Fındık kabuğu	200-3200 cm^{-1}	532 nm	%1	0,1	100	50x
Fındık içi	200-3200 cm^{-1}	532 nm	%50	0,05 s	100	20x
Fındık yağı	200-3200 cm^{-1}	532 nm	%100	1s	20	5x

Her farklı kimyasal grup farklı bir raman sinyali verdiği için pek çok farklı molekülü içeren gıda örnekleri çok karmaşık ve üst üste geçmiş raman sinyalleri vermektedir. Bu karmaşık raman sinyalleri o örneğin raman parmak izi olarak

değerlendirilmekte ve istatistiksel analizler ile bu karmaşık parmak izlerinden sonuçlar çıkarılmaya çalışılmaktadır.

Giresun Tombul Fındıklarının kabukları, fındık içeri ve yağları Renishaw Invia Raman Mikroskobu (Renishaw InVia, Wotton-under-Edge, İngiltere) ile Tablo 2.5’de verilen koşullarda analiz edilmiştir. Cihaz kontrolü ve data eldesi WIRE 3.4 (Renishaw, İngiltere) yazılı ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.10 FT-IR Analizleri

Fındık yağlarının kızılötesi spektrumları, bir fourier transform kızılötesi spektrometresi (VERTEX 70v, Bruker GmbH, Ettlingen, Almanya) kullanılarak 4000 ila 800 cm^{-1} IR aralığında elde edilmiştir. Her spektrum için 4 cm^{-1} çözünürlük ve 1 cm.s^{-1} tarama hızında 16 tarama ile elde edilmiştir. Her ölçümden önce arka plan spektrumları toplanmıştır.

2.2.11 NMR Analizleri

Fındık yağlarından 0,4 mL alınarak 0,4 mL Chloroform-D1 içinde çözüldürüldükten sonra vortekslenmiş ve sonrasında 0,6 mL’si 5 mm NMR tüpüne aktarılmış ve NMR cihazının (Fourier 80 MHz, Bruker, Almanya) örnek portuna yerleştirilmiştir. ^1H ölçümleri için kullanılan cihaz parametreleri Tablo 2.6’daki gibidir.

Tablo 2.6 ^1H NMR cihazı çalışma koşulları

Number of scan	32
Dummy Scan	2
Spektrum width	20,1252 ppm
Excitation frequency	6,175 ppm
Relaxation delay	10 sec.
Number of data point	3224
Acquisition time	0,9994400 sec

2.3 Kemometrik analizler

Kabuklu ve iç fındıklara ait fiziksel ölçüm (ağırlık, uzunluk, genişlik, kalınlık renk ve nem) ortalamaları arasındaki farkların anlamlı olup olmadığını belirlemek için

t-test ($p<0,05$) uygulanmıştır. Fındık örneklerinin kabuk ağırlığı ve iç oranlarının hasat yılı bazında karşılaştırılması da t-test ($p=0,05$) ile gerçekleştirilmiştir. Bu istatistiksel analizler XLStat yazılımı (Sürüm 2023.2.1414, Addinsoft, Paris, Fransa) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneydeki faktörler, fındıkların coğrafi orijini, hasat sezonu ve hasat tarihi olarak belirlenmiştir. Bir satır içinde farklı harfler veya kalın olarak belirtilenler, $p<0,05$ seviyesinde anlamlı farklılıkları göstermektedir.

FT-NIR, FT-IR, Raman ve LF-NMR analizlerinden elde edilen spektral veri, coğrafi köken, hasat sezonu, hasat günü ve rakıma göre kümelenme eğiliminde olup olmadığını değerlendirmek amacıyla Unscrambler-X yazılımı (sürüm 10.3, CAMO, Oslo, Norveç) kullanılarak öncelikle temel bileşen analizi (PCA) ile analiz edilmiştir. FT-NIR veri setlerinin (hem kabuklu fındıklar hem de iç fındıklar) istatistiksel analizi için 12000 ile 10000 cm^{-1} arasındaki bilgilendirici olmayan spektral bölge çıkarılmış ve analiz için 10000 ile 4000 cm^{-1} arasındaki spektral aralık kullanılmıştır. Analizden önce ham FT-NIR spektrumları, eklenmiş ve çarpan saçılma etkilerinden kaynaklanan bilgilendirici olmayan varyansı ortadan kaldırmak için standart normal varyant (SNV) yöntemi ile ön işleme tabi tutulmuştur. Raman spektrumlarına gelince, ham spektrumlar (hem kabuklu fındıklar hem de iç fındıklar) öncelikle fluoresan etkisini ortadan kaldırmak için taban çizgisi düzeltilmiş ve ardından 7 nokta üzerinde hareketli ortalama ile yumuşatılmış ve karşılaştırılabilir spektrumlar elde etmek için birim vektör ile normalize edilmiştir.

Coğrafi kökene göre PCA analizinin ortaya koyduğu kümelenme eğilimleri, PLS-DA ve SVM-C yöntemleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. PLS-DA yöntemi, ayırıcı özellikleri doğrusal bir model aracılığıyla incelemeyi sağlarken, SVM-C yöntemi farklı çekirdekler kullanarak doğrusal ve doğrusal olmayan modeller oluşturmayı sağlar. PLS-DA analizi XLStat yazılımı (Sürüm 2023.2.1414, Addinsoft, Paris, Fransa) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve SVM-C analizi RStudio'nun (sürüm 1.4.1717) e1071 paketi (Dimitriadou ve diğerleri 2009) kullanılarak yapılmıştır.

Sınıflandırma modellerinin kurulumu için veri setlerini oluşturan gözlemlerin 1/3'ü (197) doğrulama örnekleri olarak ayrılmış ve kalan 2/3 örnekler (393) kalibrasyon modeli oluşturmak için kullanılmıştır. PLS-DA modelleri Q2cum istatistikleri ve

karışıklık matrisi kullanılarak hesaplanan tahmin doğrulukları temelinde değerlendirilmiştir. Model üzerinde en yüksek etkiye sahip spektral absorpsiyon bantları (değişkenler), projeksiyondaki değişken önemi (VIP) puanlarına göre belirlenmiştir. VIP puanları 1'den yüksek olan absorpsiyon bantları seçilmiş ve PLS-DA analizi bu veri seti üzerinde tekrarlanmış ve sonuçlar rapor edilmiştir. SVM-C modelleri de bu veri seti ile oluşturulmuştur. SVM-C modellerinin kurulmasında farklı çekirdekler (Radial, polinomial, lineer ve sigmoid) model doğruluklarına göre karşılaştırılmıştır. SVM-C modellerinin hiperparametreleri (C, γ , ϵ , polinomial derece, coef0), e1071 R paketinin ayar fonksiyonu kullanılarak optimize edilmiştir.

Yağ asidi, sterol ve tokoferol bileşimleri, kompozisyon verilerinin coğrafi orijin, hasat sezonu, hasat günü ve rakıma göre kümelenme eğiliminde olup olmadığını değerlendirmek amacıyla Unscrambler-X yazılımı (sürüm 10.3, CAMO, Oslo, Norveç) kullanılarak temel bileşen analizi (PCA) ile analiz edilmiştir. Hasat sezonuna ve coğrafi orijine göre karşılaştırma yapabilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p < 0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Mann-Whitney testi ($p < 0,05$) gerçekleştirilmiştir. Rakım göre karşılaştırma yapabilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p < 0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Kruskal-Wallis testi ($p < 0,05$) gerçekleştirilmiştir.

NMR analizinde PCA öncesi 0-14 ppm kimyasal kayma aralığı ortalama 0,04 ppm genişliğinde kutucuklara ayrılmış ve spektrumun altında kalan alan tek tek pikler için değil kutucuğun tümü için hesaplanmıştır. Bu işlemin ana amacı farklı numunelere ait spektrumlardaki piklerde görülen kaymaların pik alan hesaplamalarında hatalara yol açmasını önlemektir. Literatürde “Bucketing” veya “binning” adı verilen bu işlemde işlemi gerçekleştiren program (ACD/LAB) algoritmasında kutucukları oluştururken %50 tolerans tanınmıştır. Bu işlem sonrasında numuneler arası konsantrasyon farklılıklarını gidermek amacıyla tüm değerler 0,00 ppm deki çözgen (TMS) pik'ine göre normalize edilmişlerdir.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

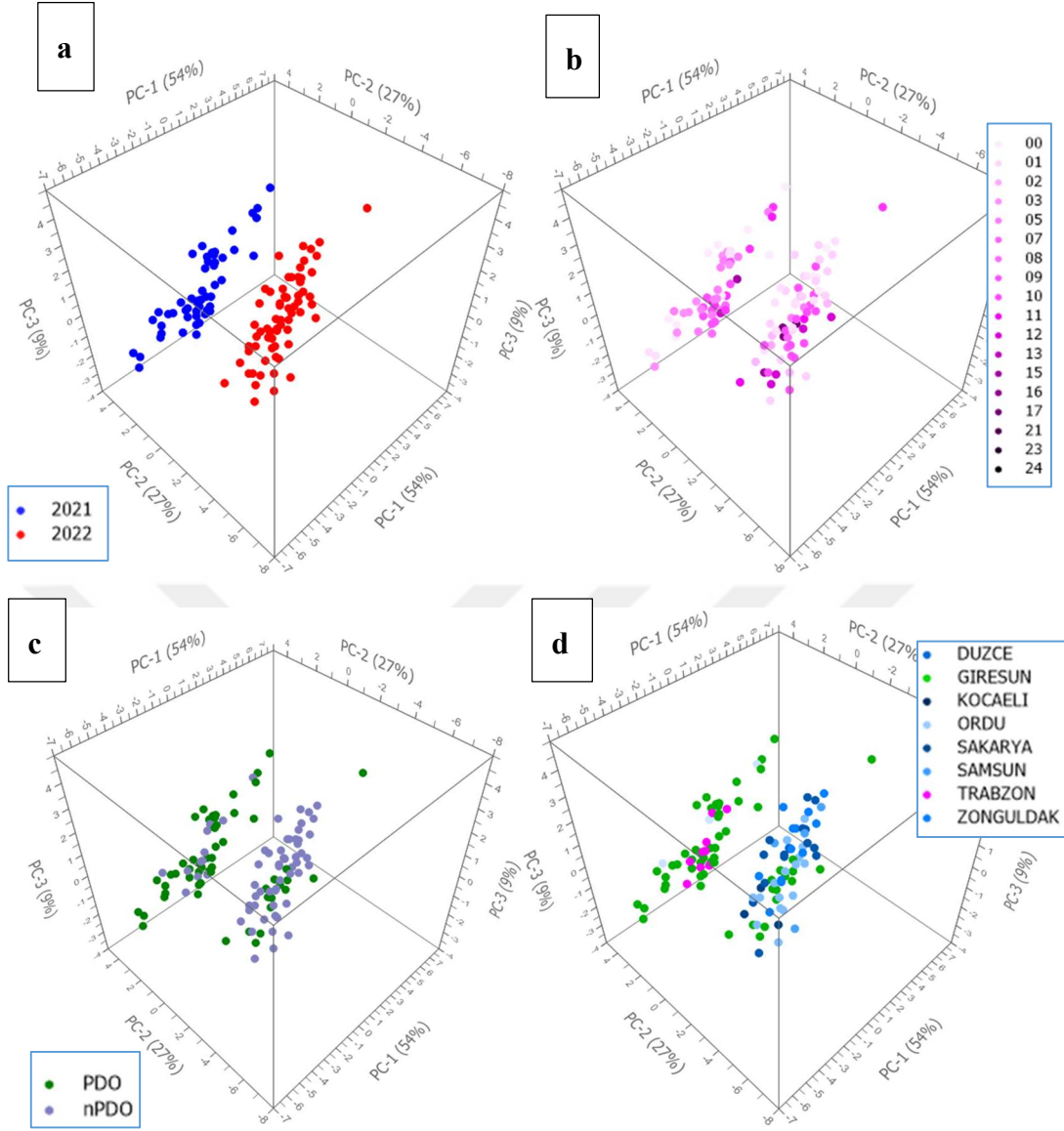
3.1 Fiziksel Analiz Sonuçları

3.1.1 Kabuklu Fındık

Kabuklu fındıklara ait fiziksel ölçüm (ağırlık, uzunluk, genişlik, kalınlık renk ve nem) sonuçları Tablo 3.1 'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar 2021 ve 2022 yıllarına ait fındıkların uzunluk hariç diğer tüm fiziksel özelliklerinde istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0,05$) farklılıklar olduğunu göstermektedir. Genel olarak 2022 yılına ait numunelerin 2021 yılına ait numunelere kıyasla daha ağır, geniş, uzun ve kalın olduğu görülmüştür. İstatistiksel olarak anlamlı olsa dahi gruplar arası farkların pratik anlamda kayda değer olmadığı düşünülmüştür. Diğer taraftan 2022 yılı örneklerinin nem içeriklerinin 2021 yılı örneklerinden belirgin şekilde daha düşük olduğu görülmüştür. Fındıklar hasat edildikten sonra güneş altında doğal yöntemle kurutulmuştur. Dolayısıyla kurutma dönemindeki hava sıcaklığı ve nemindeki farklılıkların fındıkların kurutma sonrası nem içeriğinde etkili olduğu düşünülmüştür.

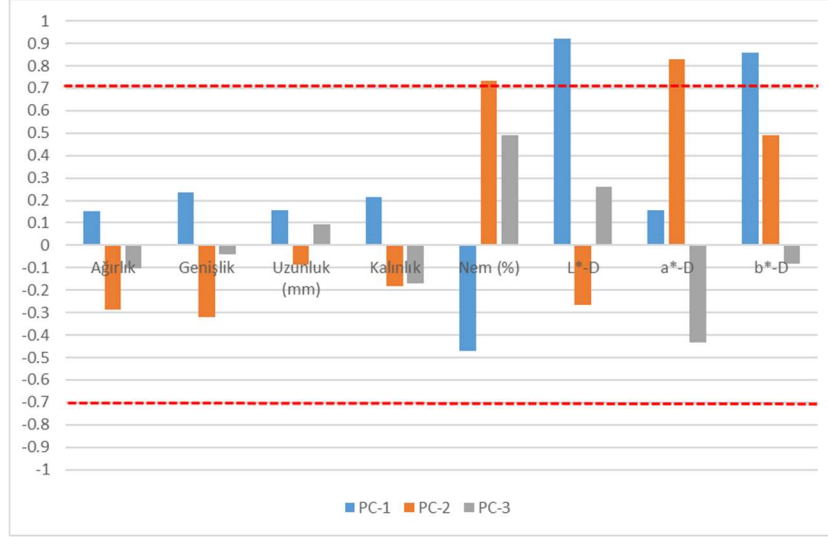
Tablo 3.1 Kabuklu fındıklarda yapılan fiziksel analiz sonuçlarının hasat yılı bazında karşılaştırılması (t-test, $p=0,05$).

	2021	2022	<i>p</i>
Ağırlık (g)	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,2	<0,0001
Genişlik (mm)	16,8 ± 0,5	17,1 ± 0,6	<0,0001
Uzunluk (mm)	18,6 ± 0,7	18,7 ± 0,7	0,085
Kalınlık (mm)	15,5 ± 0,5	15,7 ± 0,5	0,001
Nem (%)	13,6 ± 0,5	11,8 ± 1,7	<0,0001
L*	49,7 ± 1,9	52,0 ± 1,8	<0,0001
a*	21,5 ± 0,9	20,6 ± 1,4	<0,0001
b*	26,8 ± 1,9	27,2 ± 2,5	0,427



Şekil 3.1 Kabuklu fındıkların fiziksel özellikleri (ağırlık, uzunluk, genişlik, kalınlık renk ve nem) üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmiştirlerdir.

Her iki yıla ait veriler üzerinde yapılan PCA analizinden de görüleceği üzere (Şekil 3.1) kabuklu fındık örnekleri coğrafi orijin ve hasat tarihine bağlı olarak fiziksel özellikleri üzerinden ayrışma eğilimi göstermemiştir. Buna karşın PC-2 düzleminde 2021 ve 2022 yılı örneklerinin belirgin şekilde ayrıştığı görülmektedir (Şekil 3.1a). Bu ayrışmaya neden olan bileşenler loading plot grafiğinden (Şekil 3.2) bakıldığında nem içeriğinin ve parlaklığı ve koyuluğu temsil eden a^* değerinin PC-2’de ayrışmaya neden olduğu tespit edilmiştir.



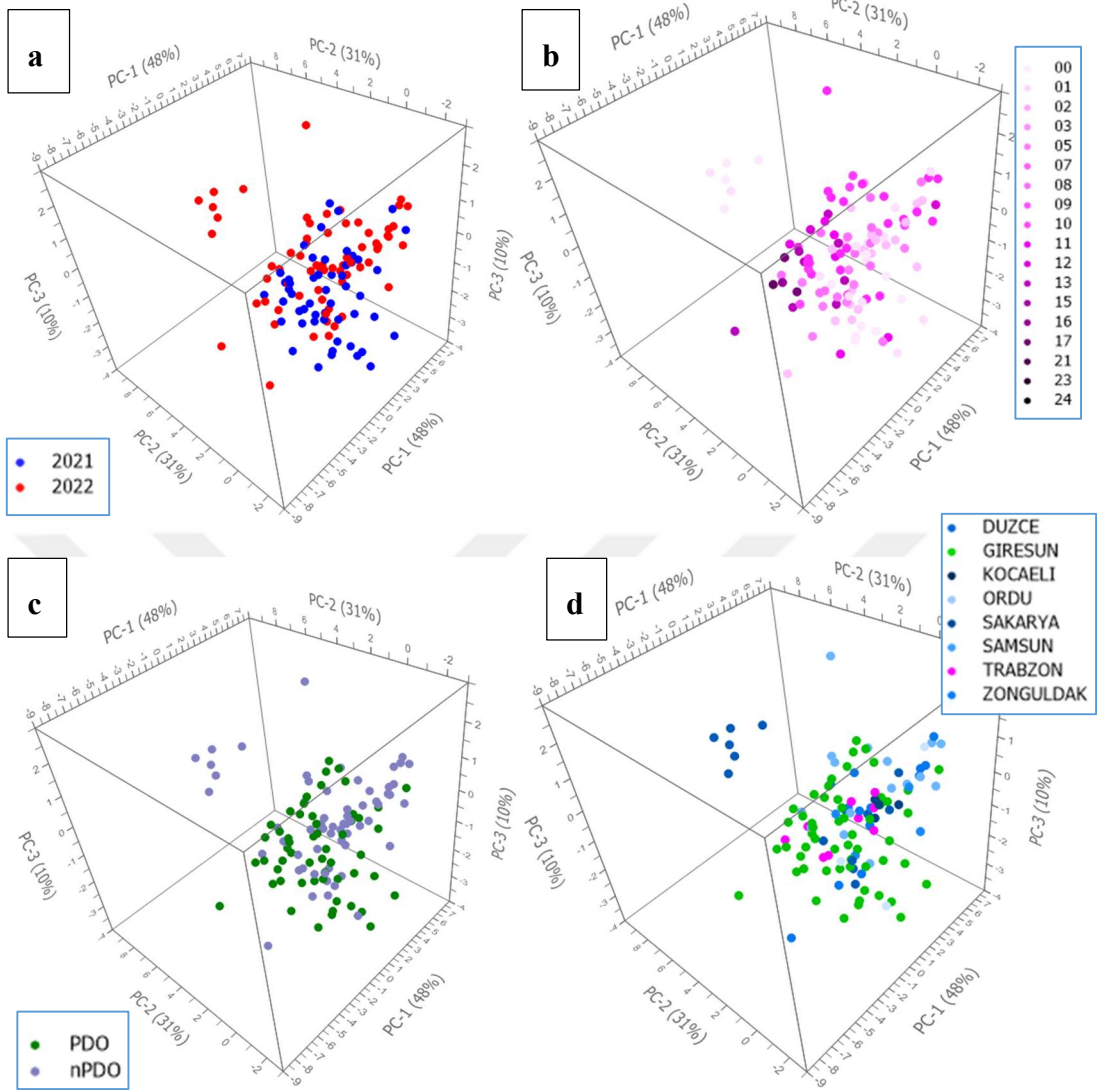
Şekil 3.2 Kabuklu fındığa ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.

3.1.2 İç Fındık

Genel olarak 2022 yılına ait iç fındık numunelerinin 2021 yılına ait numunelere kıyasla ağırlık, genişlik, uzunluk ve kalınlık değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Fakat fındıkların ağırlık ve nem içeriği hariç diğer tüm fiziksel özelliklerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık tespit edilmemiştir ($p>0,05$). Nem içerikleri açısından 2022 yılı örneklerinin 2021 yılı örneklerinden belirgin şekilde daha düşük olduğu görülmüştür ve kabuk nem içeriğiyle paralellik göstermektedir.

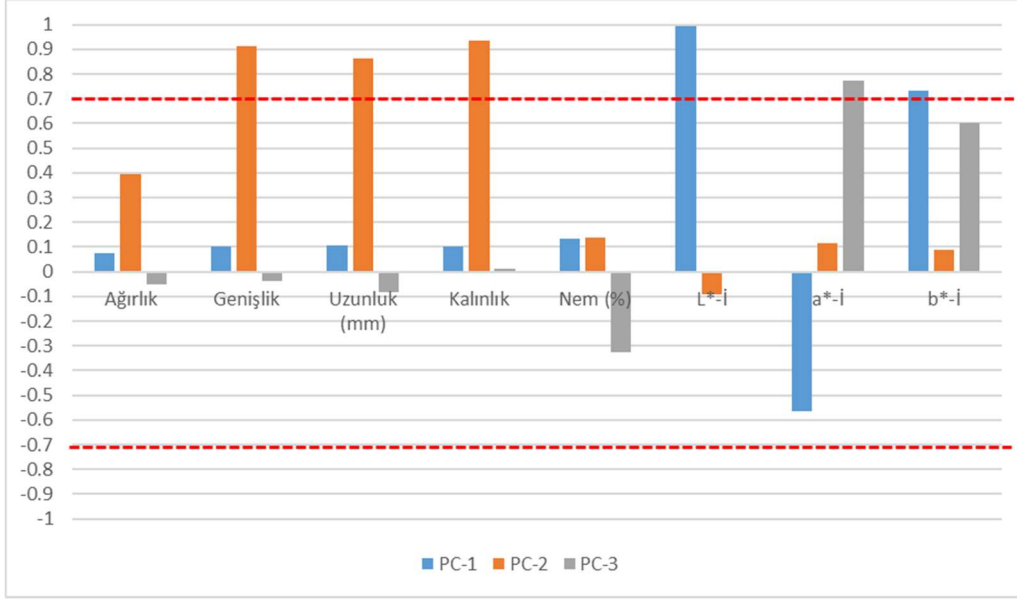
Tablo 3.2 İç fındıklarda yapılan fiziksel analiz sonuçlarının hasat yılı bazında karşılaştırılması (t-test, $p=0,05$).

	2021	2022	<i>p</i>
Ağırlık (g)	1,03 ± 0,09	1,09 ± 0,10	0,000
Genişlik (mm)	12,75 ± 0,65	12,99 ± 0,69	0,068
Uzunluk (mm)	14,50 ± 0,63	14,63 ± 0,79	0,284
Kalınlık (mm)	12,34 ± 0,45	12,49 ± 0,84	0,266
Nem (%)	4,55 ± 0,61	3,67 ± 0,69	<0,0001
L*	46,7 ± 1,8	47,4 ± 2,8	0,107
a*	16,3 ± 1,3	16,4 ± 1,1	0,722
b*	21,1 ± 1,0	21,8 ± 1,3	0,001



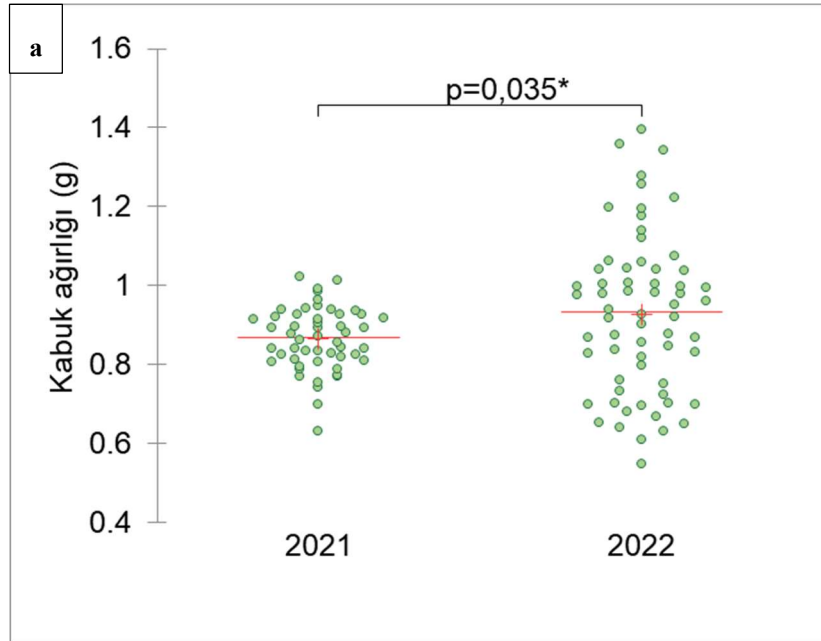
Şekil 3.3 İç fındıkların fiziksel özellikleri (ağırlık, uzunluk, genişlik, kalınlık renk ve nem) üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmiştir.

Her iki yıla ait veriler üzerinde yapılan PCA analizinden de görüleceği üzere (Şekil 3.3) iç fındık örnekleri hasat yılı, coğrafi orijin ve hasat tarihine bağlı olarak fiziksel özellikleri üzerinden ayırma eğilimi göstermemiştir.

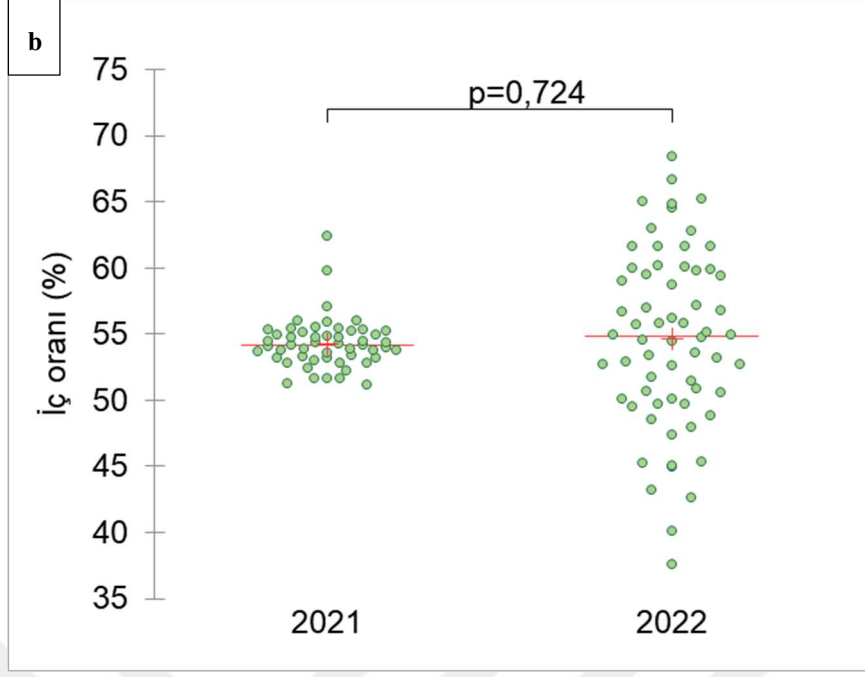


Şekil 3.4 Kabuklu fındığa ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.

Fındıkların kabuk ağırlıkları ve buna bağlı olarak iç oranı incelendiğinde 2021 yılı örneklerinin 2022 yılına kıyasla daha homojen olduğu ve yıl bazında örneklerin iç oranları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir ($p>0,05$) (Şekil 3.5b). Buna karşın 2022 yılı örneklerine ait kabukların 2021 yılı örneklerine ait kabuklardan daha ağır olduğu ($p<0,05$) tespit edilmiştir (Şekil 3.5a).

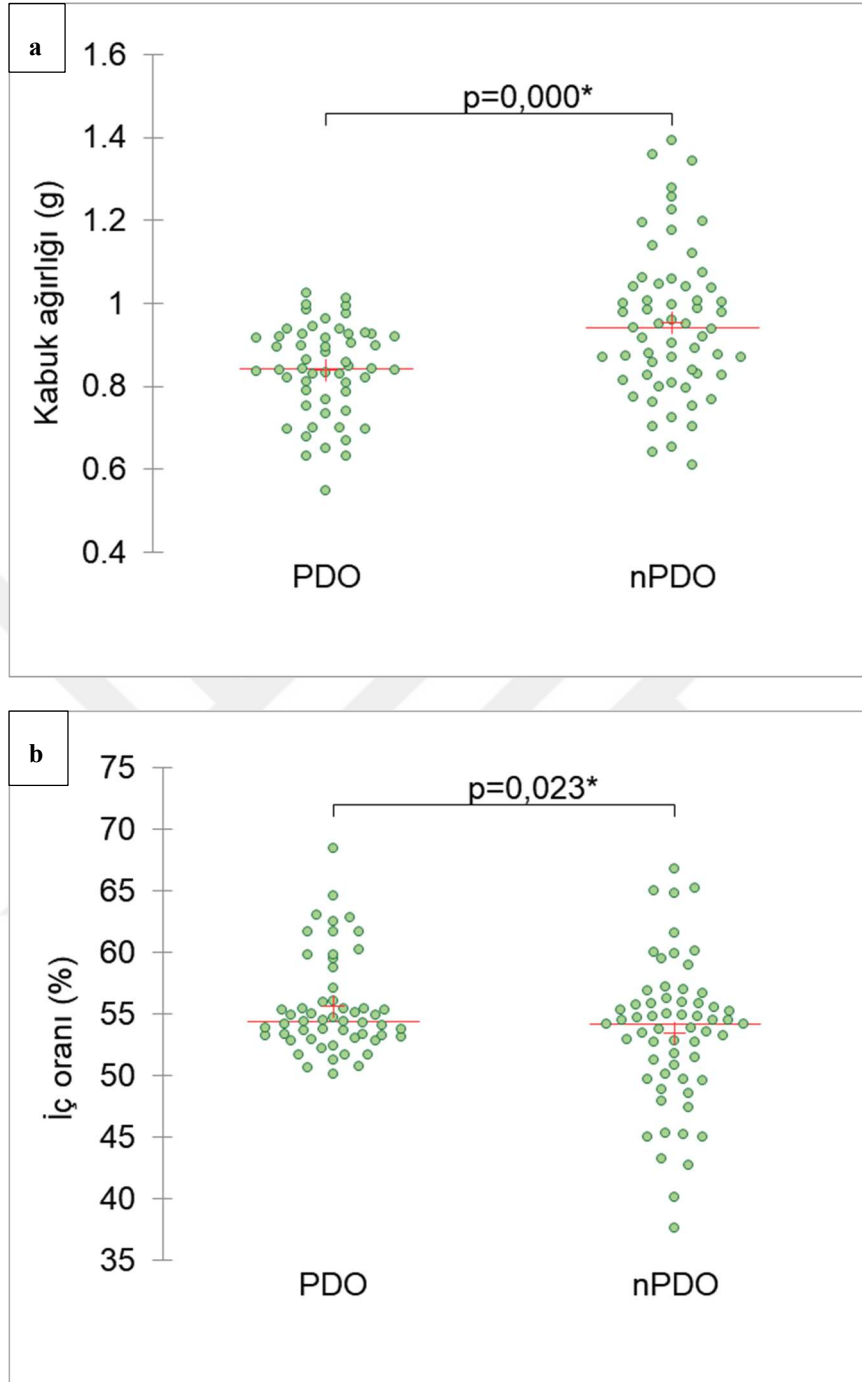


Şekil 3.5 Fındık örneklerinin a) kabuk ağırlığı ve b) iç oranlarının hasat yılı bazında karşılaştırılması (t-test, $p=0.05$).



Şekil 3.5 Fındık örneklerinin a) kabuk ağırlığı ve b) iç oranlarının hasat yılı bazında karşılaştırılması (t-test, $p=0.05$) (devamı)

Coğrafi işaret bölgesi içi (PDO) ve dışı (nPDO) örneklerin iç oranı ve kabuk ağırlıkları karşılaştırılmış ve coğrafi işaret bölgesi dışından gelen örneklerin coğrafi işaret bölgesi içinden gelen örneklere kıyasla iç oranlarının daha düşük ($p < 0,05$) (Şekil 3.6b) ve kabuklarının daha ağır (Şekil 3.6a) olduğu tespit edilmiştir. Fakat bu farkın 2022 yılı içerisinde toplanan örneklerde daha belirgin olduğu görülmüştür. Coğrafi işaret bölgesi dışı örnekler 2021 yılında sadece Ordu ve Trabzon illerinden toplanabilmiş 2022 yılında ise sadece Samsun, Zonguldak, Düzce, Sakarya ve Kocaeli illerinden temin edilebilmiştir. Dolayısıyla iç oranı ve kabuk ağırlıklarında PDO ve nPDO örnekleri arasında tespit edilen farklılığın temel olarak Samsun, Zonguldak, Düzce, Sakarya ve Kocaeli illerinden toplanan örneklerle Ordu, Giresun, Trabzon örnekleri arasındaki farktan kaynaklandığı görülmüştür. Diğer bir deyişle Ordu ilinin doğu ve batısından temin edilen örneklerin iç oranı ve kabuk ağırlıklarının farklılık gösterdiği sonucuna varılmıştır.



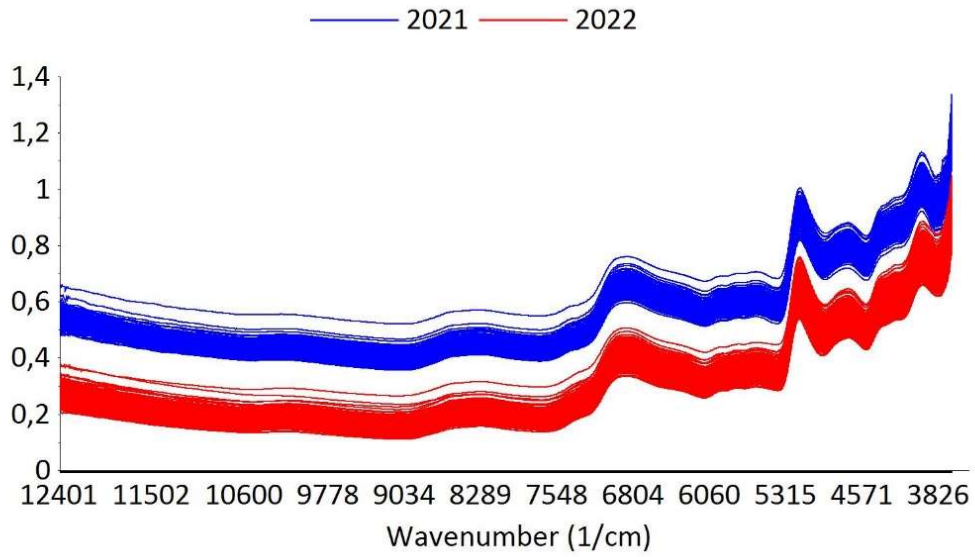
Şekil 3.6 Fındık örneklerinin a) kabuk ağırlığı ve b) iç oranlarının coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (t-test, $p=0,05$).

3.2 Yakın Kızılötesi Spektroskopisi (FT-NIR) Analiz Sonuçları

3.2.1 Kabuklu Fındık

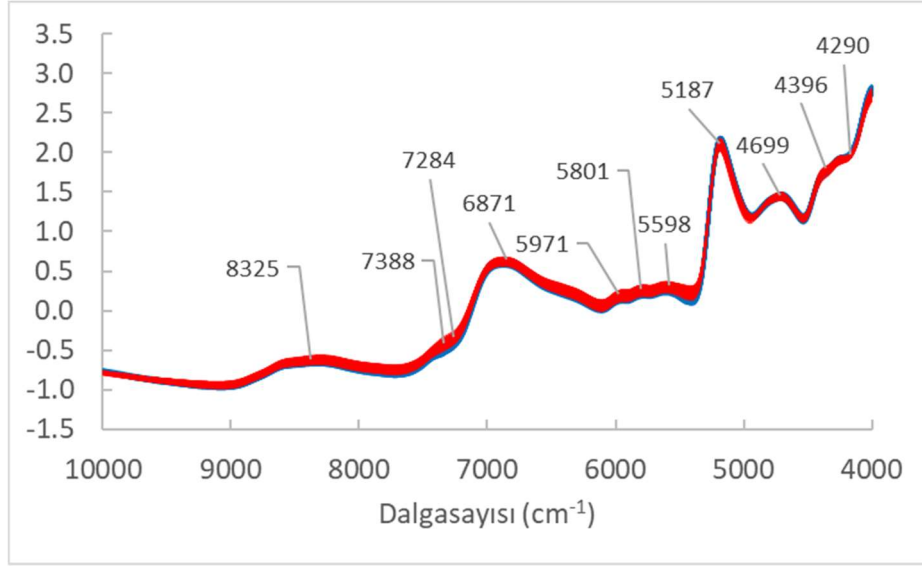
Bu çalışmaya dahil edilen “Giresun Tombul” çeşidine ait her birinden alınan 5’er adet fındık üzerinde FT-NIR spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Her bir

örnekten elde edilen 5 adet NIR spektrumun ortalaması alınmıştır. FT-NIR analizinden elde edilen ham spektrumlar Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7 Fındık kabuklarının 800-2500 nm aralığındaki ham FT-NIR spektrumları.

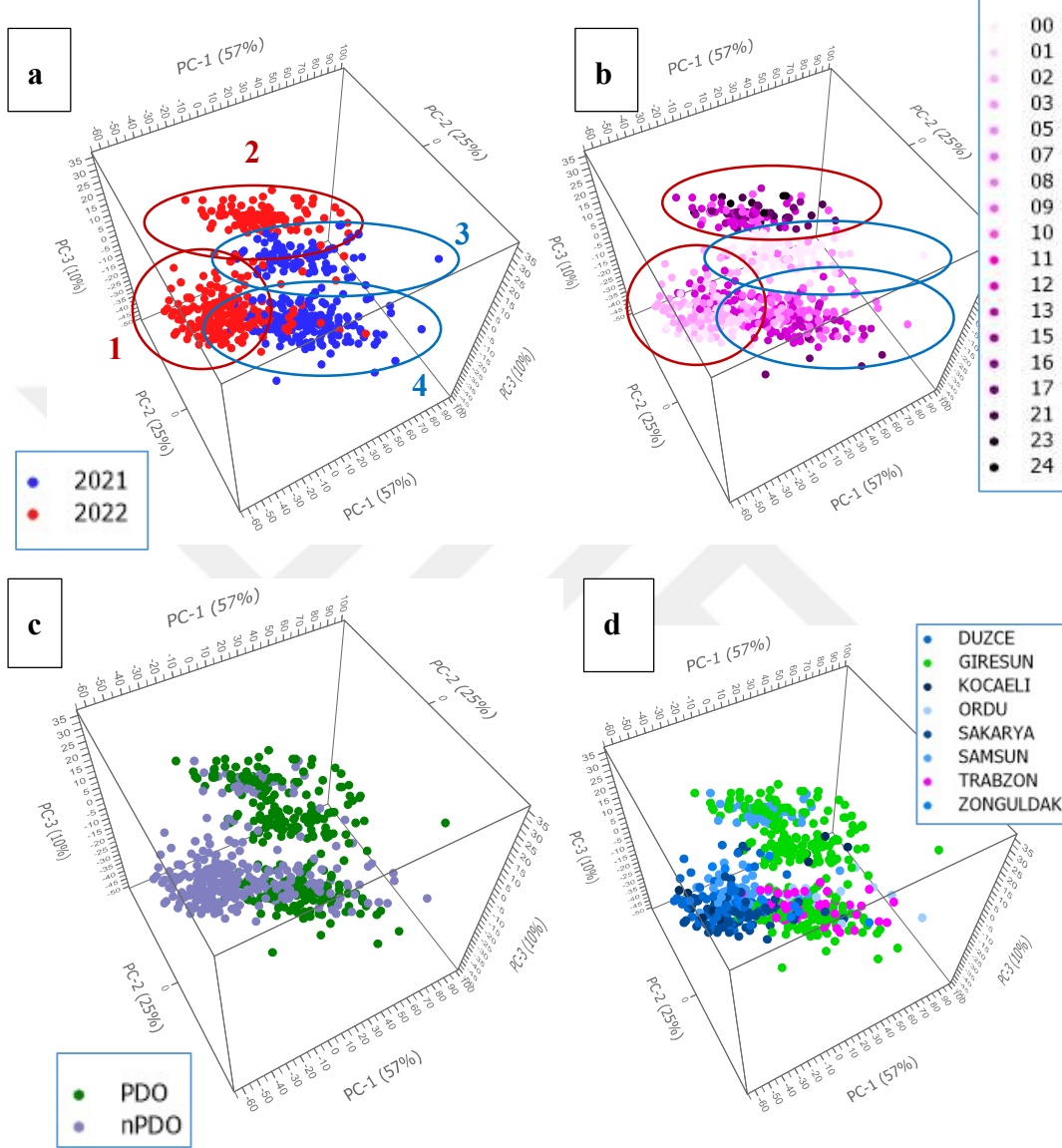
Farklı numunelerin NIR spektrumları ölçüm sırasında numunelerin ışık kaynağına olan uzaklıkları, yüzey farklılıkları ve cihaza bağlı diğer nedenlerden dolayı bir bütün olarak (additive scattering) veya dalga boyuna bağlı (multiplicative scattering) y ekseninde saçınım (kaymalar) gösterebilmektedirler. Farklı numunelere ait spektrumların karşılaştırılabilir olması için bu tür saçınımların matematiksel ön işlemlerle spektrumlardan ayıklanması gerekmektedir. Fındık kabuklarına ait spektrumların daha çok “additive scattering” gösterdiği yani dalga boyundan bağımsız olarak y ekseninde saçıldıkları görülmektedir. Bu tür saçınımları gidermek için SNV-Moving average düzleştirme (smoothing) ön işlemi uygulanmıştır. Ön işleme tabi tutulan spektrumlar PCA yöntemiyle incelenerek kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarının hasat yılı, coğrafi orijin ve hasat tarihi gibi özellikleri temelinde gruplaşma eğilimi gösterip göstermedikleri belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.8 Fındık numuneleri kabuklarının 800-2500 nm aralığındaki ön-işlem görmüş (SNV-Moving average) FT-NIR spektrumları.

Fındık kabuğunun SNV algoritmasıyla işlenmiş NIR spektrumu, farklı kimyasal bileşiklere atfedilebilen çeşitli belirgin absorbands pikleri sergilemektedir (Şekil 3.8). Fındık kabuklarının çoğunlukla liften (%90'ı kuru biyoküttele) oluştuğu ve geri kalan kısmının, her biri %2-3 oranında olmak üzere, sırasıyla yağ, protein ve kül içerdiği rapor edilmiştir [324]. Toplam lifin sadece küçük bir kısmı çözünebilir (%3) ve çözünmez fraksiyonun önemli bir kısmı lignin (%40-51), hemiselüloz (%13-32) ve selüloz (%17-27) oluşmaktadır [324], [325]. Bu bağlamda, fındık kabuğunun NIR absorbands spektrumu, diğer lignoselülozik biyokütlelerden elde edilen NIR spektrumlarının yapısıyla benzerlik göstermektedir [326]–[329]. Bu bağlamda, 8325 cm⁻¹ (1201 nm) civarındaki pik, C–H germe (2. overtone) titreşimlerinden kaynaklanmakta olup hem lignin [330] hem de selüloz [331] ile ilişkilendirilebilir. 7388 cm⁻¹ (1354 nm) ve 7284 cm⁻¹ (1373 nm) civarındaki absorpsiyonlar, hemiselüloz, selüloz ve lignin tarafından paylaşılan C–H germe ve –CH₃ deformasyonlarına bağlıdır [332]. 6871 cm⁻¹ (1455 nm) ve 5971 cm⁻¹ (1675 nm) civarındaki pikler, hemiselüloz ve selülozun O–H germe (1. overtone) titreşimlerine atfedilebilir [333]. 5801 cm⁻¹ (1724 nm) ve 5598 cm⁻¹ (1786 nm) civarındaki sinyaller, hemiselüloz, selüloz ve ligninin karakteristik –CH₂ C–H germe (1. overtone) titreşimleriyle ilişkilidir [334]. Suyu ait O–H germe ve deformasyon titreşimlerinin birleşimi ile ilişkilendirilen güçlü emilim pikleri 5187 cm⁻¹ (1928 nm) görülmektedir. Hemiselüloz, selüloz ve lignin kaynaklı O–H ve C–H germe titreşimlerinin birleşimi 4699 cm⁻¹ (2128 nm) sinyaline yol açmaktadır

[333]. Yaklaşık olarak 4396 cm^{-1} (2275 nm) ve 4290 cm^{-1} (2331 nm) civarındaki sinyaller ise hemiselüloz, selüloz ve lignine ait C–H germe ve deformasyon grup frekanslarına atfedilir [332].

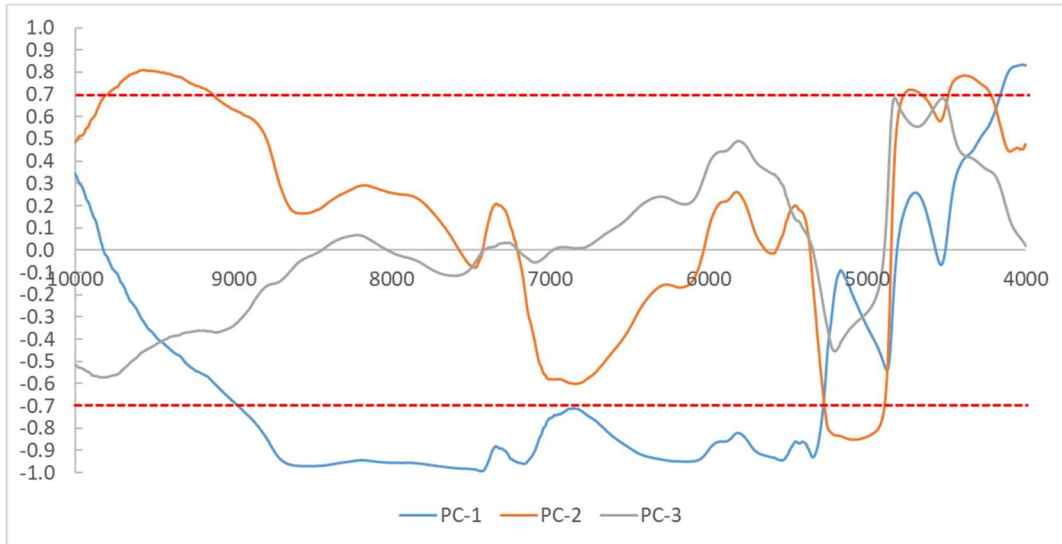


Şekil 3.9 Kabuklu fındıkların FT-NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

Fındık örneklerinin NIR spektrumlarının yapısına bağlı olarak gruplaşma eğilimi öncelikle PCA analizi ile incelenmiştir. PCA analizi sonucunda elde edilen “score” grafikleri Şekil 3.9’da verilmiştir.

Skor grafiğinden (Şekil 3.9) görülebileceği üzere, PCA analizi ile elde edilen ilk üç ana bileşen (PC1, PC2 ve PC3) toplam NIR veri setindeki varyansın %92'sini

açıklamaktadır. Bu üç temel bileşen üzerine yansıtılan fındık örneklerinin belirgin şekilde dört grup oluşturduğu görülmektedir. Birinci grup örnekler diğer gruplardan PC1 üzerinde negatif yönde ayrılmaktadır. Değişkenlerin (farklı dalgalı boylarındaki absorpsiyon değerleri) yük değerleri (loading values) açısından incelendiğinde bu örneklerin $8956-5280\text{ cm}^{-1}$ ($1117-1894\text{ nm}$) aralığındaki absorpsiyon değerlerinin diğer gruplara kıyasla daha yüksek ve $4154-4000\text{ cm}^{-1}$ ($2407-2500\text{ nm}$) absorpsiyon aralığındaki değerlerinin ise daha düşük olduğu görülmüştür. İkinci, üçüncü ve dördüncü gruplar, PC2 ekseninde birbirinden ayrılmaktadır. PC2'de pozitif yönde en yüksek yük değerlerine sahip olan absorpsiyon bantlarının $9786-9145\text{ cm}^{-1}$ ($1022-1093\text{ nm}$), $4759-4674\text{ cm}^{-1}$ ($2101-2140\text{ nm}$) ve $4485-4231\text{ cm}^{-1}$ ($2230-2364\text{ nm}$) ve negatif yönde ise $5272-4894\text{ cm}^{-1}$ ($1897-2043\text{ nm}$) aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu ayrıma temel oluşturan absorpsiyon bantlarının hepsinin selüloz, hemiselüloz ve ligninden gelen ortak sinyaller içerdiği rapor edilmiştir [334]. Bu nedenle, fındık örneklerinin NIR spektrumlarına dayalı kümelenme eğilimlerinin, selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriklerindeki farklılıklardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, kümelenmeye sebep olan absorpsiyon bantları selüloz, hemiselüloz ve lignin tarafından paylaşıldığından, örneklerin ayrımını belirli bir lignoselülozik bileşenle kesin olarak ilişkilendirmek mümkün olmamıştır.



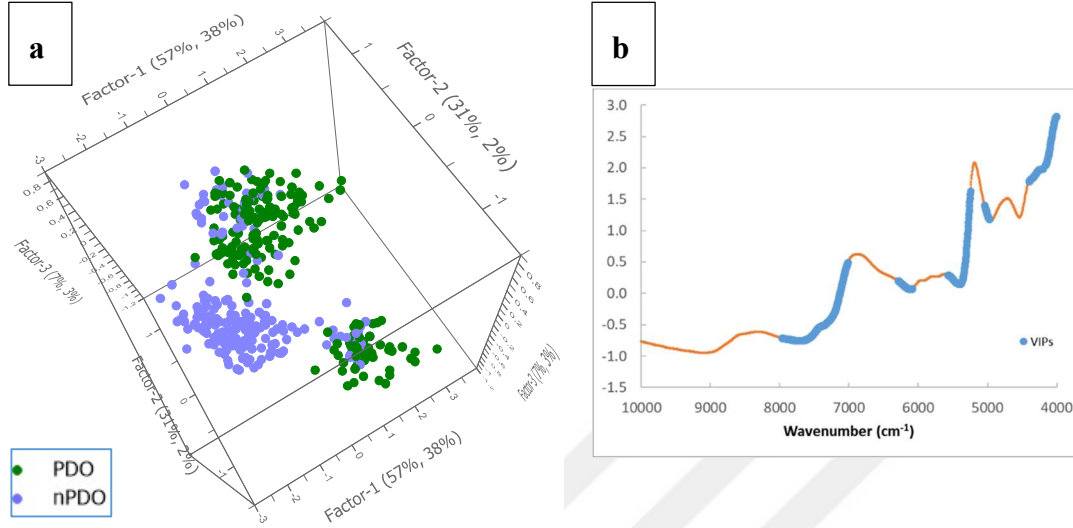
Şekil 3.10 Kabuklu fındığa ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.

PCA analizine ait “score” grafikleri üzerinde örnekler hasat mevsimine göre renklendirildiğinde, 2021 ve 2022 hasat mevsimlerinden gelen örneklerin net bir şekilde birbirinden ayrıldığı görülmektedir (Şekil 3.9a). Bu ayırım, örnekler hasat tarihine göre renklendirildiğinde daha anlamlı hale gelmiştir (Şekil 3.9b). Bu bağlamda, birinci grup, hasat mevsiminin ilk 10 gününde hasat edilen 2022 örneklerinden oluşurken, ikinci grup, 2022'nin 10. gününden sonra hasat edilen örneklerden oluşmaktadır. Üçüncü grup, hasat mevsiminin ilk 10 gününde hasat edilen 2021 örneklerinden oluşurken, dördüncü grup, 2021'in 10. gününden sonra hasat edilen örneklerden oluşmaktadır.

Örneklerin coğrafi kökeni de kümelenme eğilimi üzerinde etkilidir. Coğrafi işaret bölgesinden gelen örnekler coğrafi işaret bölgesi dışındaki örneklerden büyük oranda PC1 aksı üzerinde ayrılmaktadır (Şekil 3.9c). Örneklerin coğrafi konumu daha detaylı bir şekilde şehir düzeyinde değerlendirildiğinde, Samsun'un batısından gelen örneklerin, Samsun'un doğusundaki Ordu, Giresun ve Trabzon'daki örneklerden net bir şekilde ayrıldığı görülmektedir (Şekil 3.9d).

Literatürde, fındık kabuğunun lignoselülozik bileşenlerinde fındık gelişimi sırasında büyüme koşullarına ve konuma bağlı olarak meydana gelen değişikliklere dair yalnızca birkaç çalışma bulunmaktadır. Yakın tarihli bir çalışmada, [335] Toillon ve ark., “Barcelona” çeşidinin lignifikasyon sürecini görsel olarak incelemiş ve fındık kabuklarının meyvelerin ilk ortaya çıkışından sonraki 6 hafta içinde tamamen lignifiye olduğunu bildirmiştir. Bu aşamada çekirdeğin sadece 5 mm uzunluğunda olduğu ve tam lignifikasyondan 3 hafta sonra maksimum boyutuna ulaştığı bildirilmiştir. Lignifikasyon sürecinin ve çekirdek gelişiminin zaman aralığı, [336] tarafından bildirildiği gibi büyük oranda çeşide bağlıdır. Cevizler üzerinde yapılan çalışmalar, hem lignin hem de selüloz içeriğinin ceviz gelişimi sırasında arttığını ve farklı coğrafi kökenlere sahip cevizler arasında önemli farklılıklar olduğunu göstermiştir [337]. Ayrıca, kuraklık, ışık, hava sıcaklığı, hava kirliliği, UV-ışınları ve ağır metaller gibi çeşitli abiyotik streslerin bitki hücre duvarı metabolizmasını etkilediği ve dolayısıyla selüloz, lignin ve hemiselüloz içeriğini etkilediği bilinmektedir [338]. Tüm bu faktörler mevsim ve coğrafi konuma göre değişimler gösterebileceğinden, farklı coğrafi kökenler ve mevsimlerde fındık lignoselülozik bileşiminde de farklılıklarının gözlemlenmesi oldukça olasıdır. Bu bağlamda çalışma kapsamında fiziksel ölçümler ve NIR

analizinden elde edilen bulgular fındık kabuğunun lignoselülozik içeriğinin coğrafi orijin belirlemede kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktadır.



Şekil 3.11 Fındık kabuklarına ait NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PLS-DA a) score grafiği ve b) ayrıştırma modeline ait 1 üzerinde VIP (variable importance projection) değerine sahip spectral aralıklar.

PCA analiziyle ortaya çıkarılan kümelenme yapısını derinlemesine inceleyebilmek için iki farklı ayrıştırma analizi (discriminat analysis) yöntemi kullanılmıştır. Bu analizlerden PLS-DA yöntemi lineer bir model üzerinden ayrışma özelliklerinin incelenmesine olanak sağlarken SVM (support vector machine) yöntemi non-lineer bir model oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Bu işlemler öncesinde öncelikle NIR veri setini oluşturan gözlemlerin 1/3'lük bölümü (197 adet) validasyon örneği olarak ayrılmış geri kalan 2/3'lük (393 adet) numune ise kalibrasyon modeli oluşturmak için kullanılmıştır.

Tablo 3.3 Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait performans değerleri.

	Comp1	Comp2	Comp3	Comp4	Comp5
Q ² cum	0,400	0,405	0,425	0,445	0,444
R ² Y cum	0,402	0,410	0,441	0,462	0,478
R ² X cum	0,763	0,925	0,949	0,973	0,994

Tablo 3.4 Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait “confusion matrix” tabloları.

Kalibrasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	158	26	184	85,9
nPDO	50	159	209	76,1
Toplam	208	185	393	80,7

Validasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	82	9	91	90,1
nPDO	27	79	106	74,5
Toplam	109	88	197	81,7

Oluşturulan PLS-DA modelinde her iki grubun PCA analizine kıyasla daha fazla ayırım gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.11). Modelin kalibrasyon örneklerini (training set) NIR spektrumları temelinde %80,66 oranında validasyon için kullanılan örnekleri ise %81,73 oranında doğru ayrıştırabildiği görülmüştür (Tablo 3.4). PLS-DA yönteminin avantajlarından biri, değişken önemini belirlemeye izin vermesidir. Bu, projeksiyon değişken için önemi (VIP) değerlerinin hesaplanmasıyla örnekleri ayırt etmede en etkili değişkenleri belirlemeyi sağlar. Kural olarak, VIP değeri 1'den yüksek olan değişkenler önemli değişkenler olarak kabul edilir. Bununla beraber PLS-DA modeline ait istatistiksel kalite ölçütü olan Q^2_{cum} parametresinin 4 temel bileşen için 0,445 değere sahip olması modelin bu veri seti için güven aralığının kabul edilebilir seviye olan 0,5'e yakın olduğunu göstermektedir (Tablo 3.3). Diğer bir deyişle oluşturulan ayrıştırma modelinin yeni örnekleri tanımlamada kabaca kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Şekil 3.10 b'de ayrıca ayrıştırma modelinde kullanılabilecek absorpsiyon bantları mavi ile işaretlenmiştir. Buna göre 7953-7016, 6291-6094, 5562-5264, 5037-4971 ve 4441-4015 cm^{-1} aralığındaki sinyallerin fındık numunelerinin ayrıştırılmasında en etkili sinyaller olduğu görülmüştür.

Veri seti yukarıda da belirtildiği üzere SVM algoritması kullanılarak da incelenmiştir. SVM-C algoritmasının avantajı, farklı çekirdek fonksiyonlarını kullanarak veri setindeki doğrusal olmayan ilişkilerin daha yüksek boyutlu uzaya yansıtılabilmesidir. Bu çalışmada test edilen farklı çekirdekler arasında en yüksek ayırma doğruluğu, radyal baz fonksiyonu (Radial Basis Function-RBF) kullanılarak elde edilmiştir. RBF çekirdeğinin hiper-parametreleri için optimize edilmiş değerler, sırasıyla, düzenleme parametresi (C) ve gama (γ) olarak 1000 ve 0,001'dir. Tablo 3.5 ve 3.6'dan da anlaşılacağı üzere SVM ayrıştırma modeli PLS-DA modeline kıyasla örnekleri coğrafi orijinlerine göre ayrıştırmada daha başarılı sonuç vermiştir. Buna göre kalibrasyon veri setindeki örneklerin %98,2'sini validasyon örneklerinin ise %90,9'sini doğru şekilde ayrıştırılabilmektedir.

Tablo 3.5 Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait performans değerleri.

	Training set	Validation set
Accuracy	0,827	0,817
Precision	0,738	0,720
Recall	0,978	0,989
F-score	0,841	0,833
Specificity	0,694	0,670
FPR	0,306	0,330
Prevalence	0,468	0,462
Cohen's kappa	0,659	0,642
NER	0,532	0,538
AUC	0,919	0,869

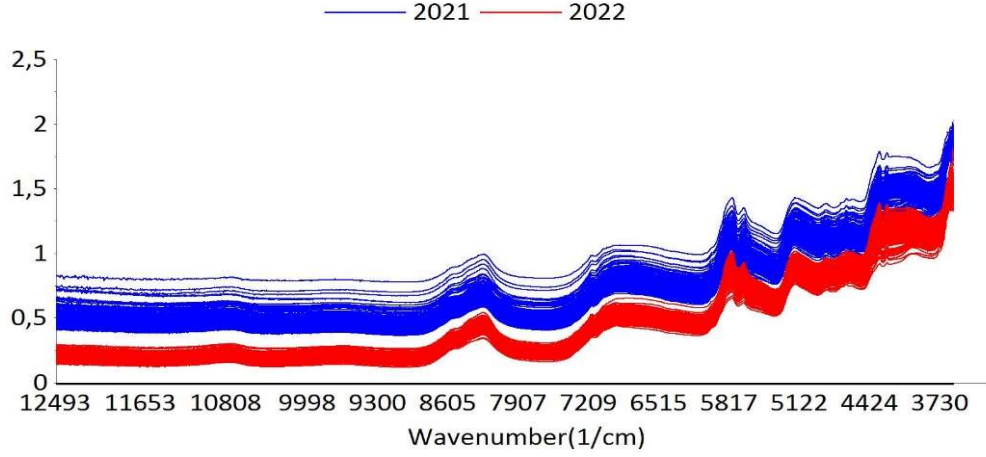
Tablo 3.6 Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait “confusion matrix” tabloları.

Kalibrasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	181	3	184	98,4
nPDO	4	205	209	98,1
Toplam	185	208	393	98,2

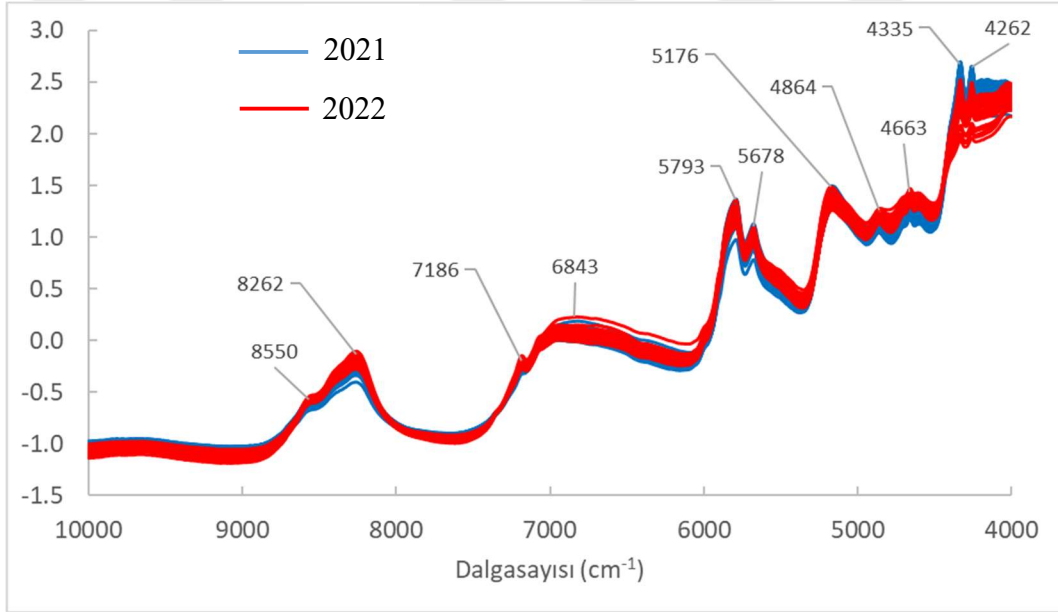
Validasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	86	5	91	94,5
nPDO	13	93	106	87,7
Toplam	99	98	197	90,9

3.2.2 İç Fındık

İç fındıklar üzerinde gerçekleştirilen FT-NIR analizinden elde edilen spektrumlar Şekil 3.12’de verilmiştir. Ham FT-NIR spektrumlarının belirgin şekilde y ekseninde saçınım (additive scattering) gösterdiği görülmüştür. Bu saçınımı gidermek için spektrumlar üzerinde SNV (Sinus normal variate) ön işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.13).



Şekil 3.12 İç fındığın 800-2500 nm aralığındaki ham FT-NIR spektrumları(n=590).



Şekil 3.13 İç fındık örneklerinin ön işleme (SNV) tabi tutulmuş FT-NIR spektrumları.

İç fındıkların FT-NIR spektrumları (Şekil 3.13), fındık kabuklarının spektrumlarına kıyasla daha belirgin absorpsiyon pikleri göstermiştir. İç fındıkların FT-NIR spektrumlarına esas olarak yağlar, proteinler ve karbonhidratlardan gelen sinyaller hakimdir. İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarında 8550 cm^{-1} 'de görülen pikin doymamış yağ asitlerinin yapısında bulunan $\text{HC}=\text{CH}$ (C-H ikinci ton) bağlarıyla ilgili olduğu bildirilmiştir [339]. Lipitlerle ilişkilendirilebilecek diğer sinyaller, 8500 ile 8000 cm^{-1} arasındaki C-H (C-H, C-H₂, C-H₃) germe titreşimlerinin ikinci üst tonu, 5900 ile 5600 arasındaki C-H'nin ilk üst tonudur. Ayrıca metilenik CH₂'nin kombinasyon bantları 4500 ile 4000 cm^{-1} arasındadır[98]. Fındık

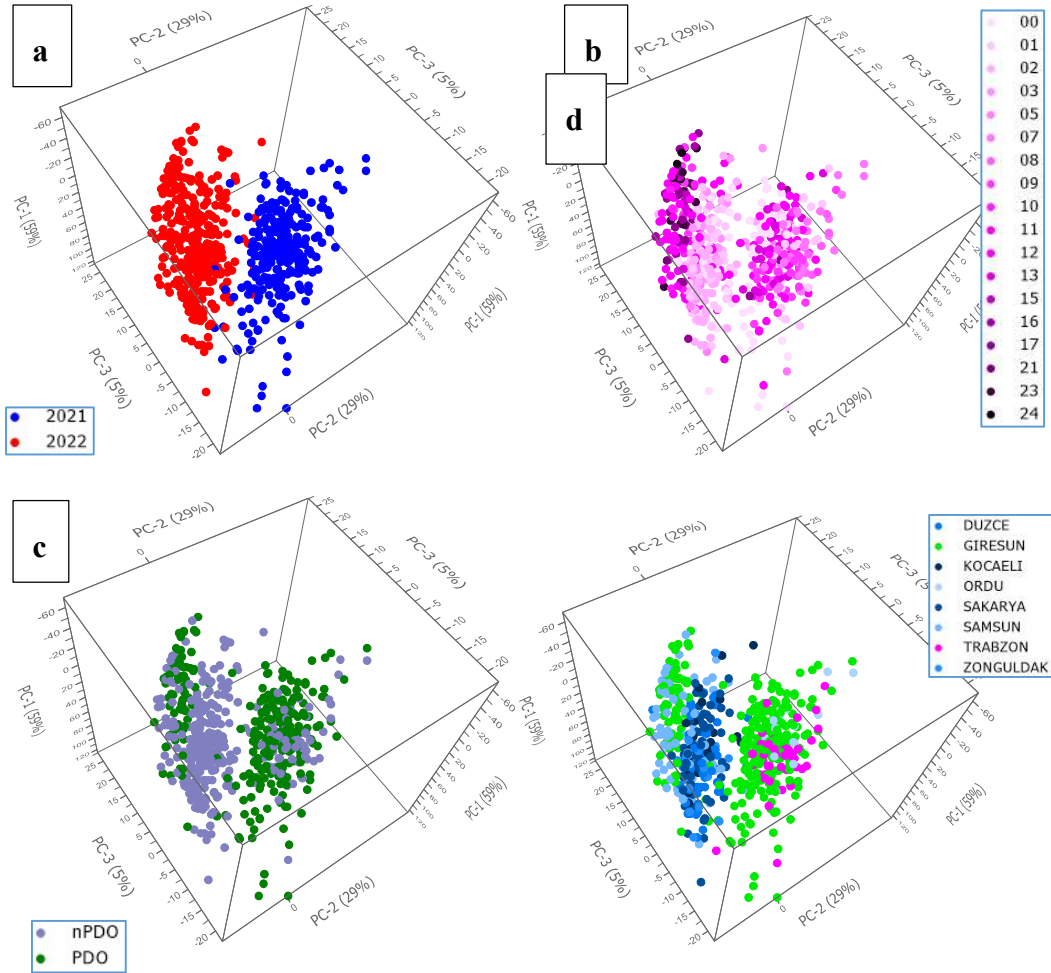
proteinlerindeki N–H ve O–H'nin ilk üst tonu 7100 ile 6100 cm^{-1} arasındaki bölgede gözlemlenebilir [98]. Proteinlerle ilgili bir diğer bölge ise peptid bağlarının kombinasyon bandından kaynaklanan sinyallerin bulunduğu 4900 ile 4600 cm^{-1} spektral aralıktır [98], [340].

Ön işleme tabi tutulan spektrumlar PCA yöntemiyle incelenerek iç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarının hasat yılı, coğrafi bölge ve hasat gününe bağlı ayrışma eğilimi gösterip göstermediği belirlenmeye çalışılmıştır. PCA analiz sonucunda elde edilen ilk üç temel bileşenin (PC1, PC2 ve PC3) verisetindeki toplam varyasyonun %93'ünü açıkladığı görülmektedir. PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenlerinden oluşan koordinat sistemine ait “score plot” grafiklerinden de görüleceği üzere (Şekil 3.14) 2021 ve 2022 yılına ait iç fındıklar FT-NIR spektrumları üzerinden belirgin şekilde ayrılmaktadır. PC1'in en yüksek varyansa sahip temel bileşen olmasına karşın farklı yıllara ait fındık örneklerinin kümelenmesinde PC2 ve PC3'ün daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Loading value değerleri analiz edildiğinde (Şekil 3.15), 8651-8049, 7286-7170 ve 5924-5380 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bantlarının PC2'ye pozitif yönde önemli ölçüde katkıda bulunduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu absorpsiyon bantlarının lipitlerin HC=CH bağları ile ilişkili olduğu göz önüne alındığında, çoğunlukla PC2 ve PC3'ün pozitif yönü boyunca konumlandırılan 2022 örneğinin, 2021 örneğine göre daha yüksek doymamış yağ asidi içeriğine sahip olduğu sonucuna varılabilir. Farklı büyüme mevsimleri boyunca yağ asidi bileşimindeki bu değişiklik, fındığın değişen iklim koşullarına uyum sağlama stratejisine bağlayan Cristofori vd. [341] tarafından bildirilen bulgularla uyumludur. Çeşitli bitki türlerinde, membran akışkanlığını korumak için doymamış yağ asidi kompozisyonunun azalan sıcaklıklarla birlikte artma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir [342].

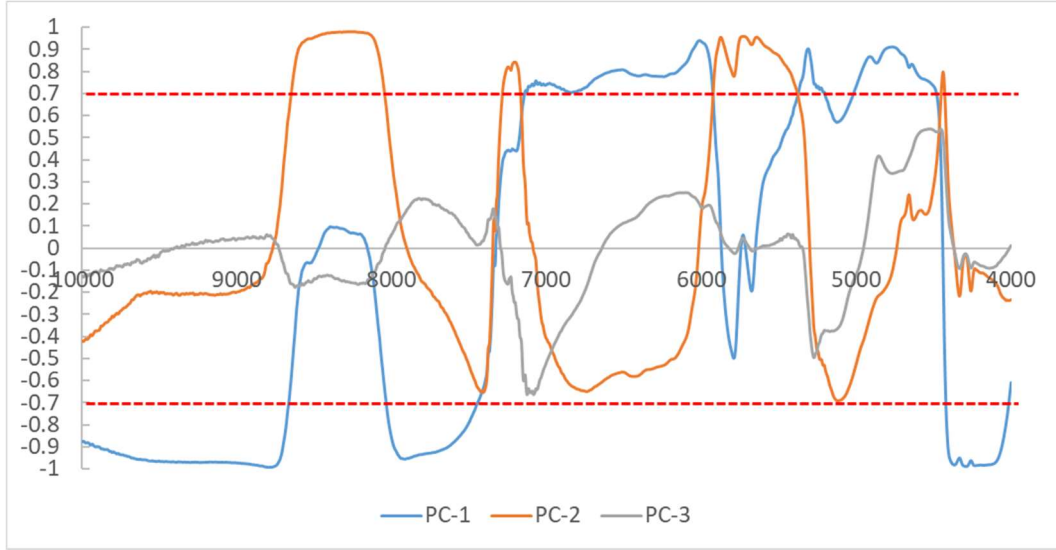
İç fındıkların FT-NIR spektrumları hem hasat mevsiminden hem de hasat tarihinden etkilenmiştir. Şekil 3.14b, 2022 yetiştirme sezonunun ilk 10 gününde hasat edilen fındık numunelerinin daha sonra hasat edilenlerden PC2 ve PC3 düzleminde belirgin bir şekilde ayrıldığını göstermektedir. Buna karşın, hasat tarihi açısından karışıklık sergileyen 2021 örnekleri için böyle bir ayırım belirgin değildir (Şekil 3.14b). 2022 numuneleri için loading value değerlerinin analizi, geç hasat numunelerinde 8651-8049, 7286-7170 ve 5924-5380 cm^{-1} absorpsiyon bantlarında erken hasat numunelerine kıyasla daha yüksek sinyaller ortaya çıkarmıştır. Bu

durum geç hasat fındıklarda doymamış yağ asidi içeriği daha yüksek sinyal vermesinin göstergesidir. Bu bulgu, fındığın gelişimi sırasında doymamış/doymuş oranında tutarlı bir artış olduğunu belirten [341]'nin gözlemleriyle uyumludur.

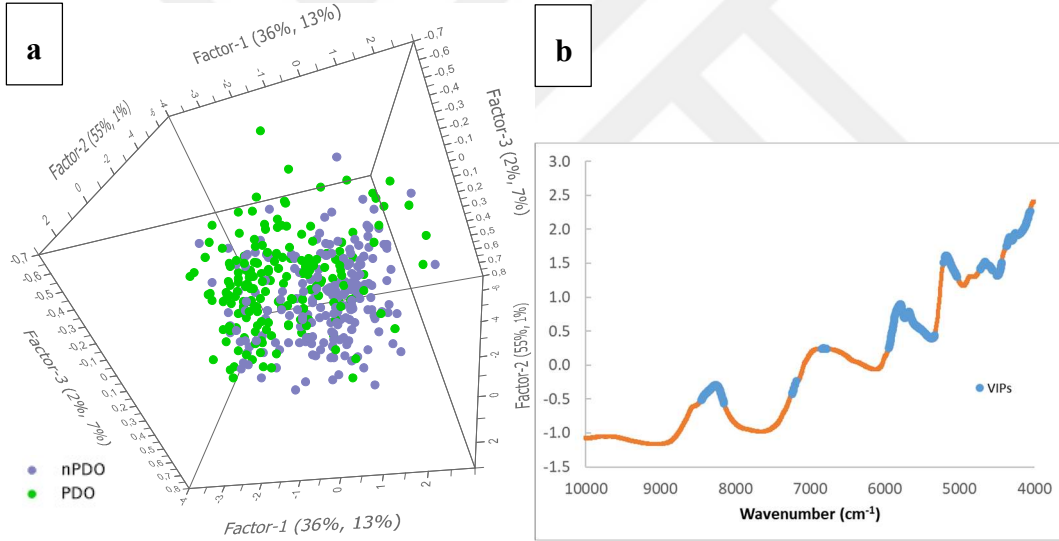
Fındık numuneleri hasat tarihine göre de kısmen kümelenme eğilimi göstermektedir (Şekil 3.14b). 2022 yılın ait örneklerden Samsun, Zonguldak, Düzce, Sakarya ve Kocaeli örnekleri Giresun örneklerinden belirgin şekilde ayrılmaktadır. Fakat bu örnekler aynı zamanda hasat sezonunun ilk 10 günü içerisinde toplanmışlardır. Dolayısıyla tespit edilen ayrımın coğrafi orijin veya hasat tarihi kaynaklı mı olduğu kesin olarak anlaşılamamaktadır. Benzer bir durum 2021 yılı örneklerinde de söz konusudur.



Şekil 3.14 İç fındıkların FT-NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.



Şekil 3.15 İç fındığa ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.



Şekil 3.16 İç fındığa ait NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PLS-DA a) score grafiği ve b) ayrıştırma modeline ait 1 üzerinde VIP değerine sahip spectral aralıklar.

FT-NIR spektrumları kullanılarak iç fındıkların coğrafi orijinleri üzerinden ayrıştırılabilir olup olmadıkları PLS-DA ve SVM-C algoritmaları kullanılarak daha detaylı ele alınmıştır. PLS-DA analizine ait score grafiğinden de anlaşılacağı üzere farklı coğrafi orijine ait fındıklar belirgin bir ayrışma göstermemektedir. Yedi temel bileşen kullanılarak oluşturulan PLS-DA ayrıştırma modelinin ise Q^2 cum değerinin oldukça düşük (0,267) olduğu yani tahmin kapasitesinin yeterli olmadığı görülmektedir. Bunu sonucu olarak oluşturulan “confusion matrix” tablolarında

verildiği üzere kalibrasyon ve validasyon örnekleri ancak %77,4 ve %76,1 oranında doğru sınıflandırılabilir.

Tablo 3.7 İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait performans değerleri.

	Comp1	Comp2	Comp3	Comp4	Comp5	Comp6	Comp7
Q ² cum	0,113	0,121	0,135	0,149	0,240	0,266	0,267
R ² Y cum	0,116	0,132	0,177	0,228	0,345	0,395	0,418
R ² X cum	0,554	0,909	0,927	0,963	0,981	0,987	0,993

Tablo 3.8 İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait “confusion matrix” tabloları.

Kalibrasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	163	21	184	88,6
nPDO	68	141	209	67,5
Toplam	231	162	393	77,4
Validasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	83	8	91	91,2
nPDO	39	67	106	63,2
Toplam	122	75	197	76,1

Buna karşın, non-lineer RBF fonksiyonu kullanılarak oluşturulan SVM-C ayırma modelinde PLS-DA modelinden daha yüksek düzeyde doğru sınıflandırma oranları, kalibrasyon için %89,1% validasyon örnekleri için %82,2 elde edilmiştir. Ancak, hem PLS-DA hem de SVM-C modellerinin PDO olmayan örnekleri doğru bir şekilde sınıflandırma konusunda önemli ölçüde sıkıntı yaşandığı dikkat çekmektedir.

Tablo 3.9 İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM-C modeline ait “confusion matrix” tabloları.

Kalibrasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	182	2	184	98,9
nPDO	41	168	209	80,4
Toplam	223	170	393	89,1

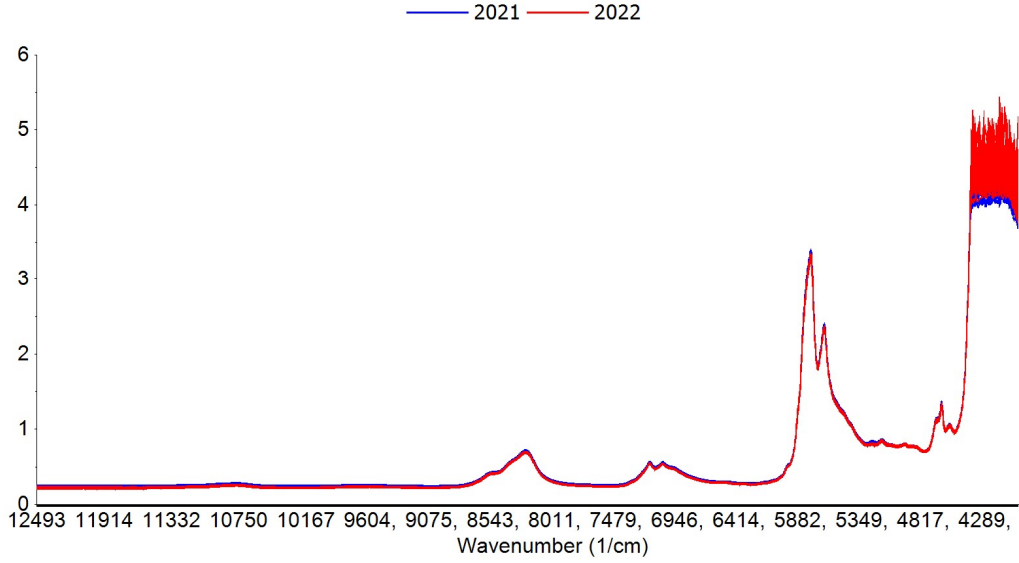
Validasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	83	8	91	91,2
nPDO	27	79	106	74,5
Toplam	110	87	197	82,2

Tablo 3.10 İç fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait performans değerleri.

	Training set	Validation set
Accuracy	0,783	0,761
Precision	0,747	0,714
Recall	0,809	0,815
F-score	0,777	0,761
Specificity	0,761	0,714
FPR	0,239	0,286
Prevalence	0,467	0,467
Cohen's kappa	0,567	0,525
NER	0,533	0,533
AUC	0,841	0,818

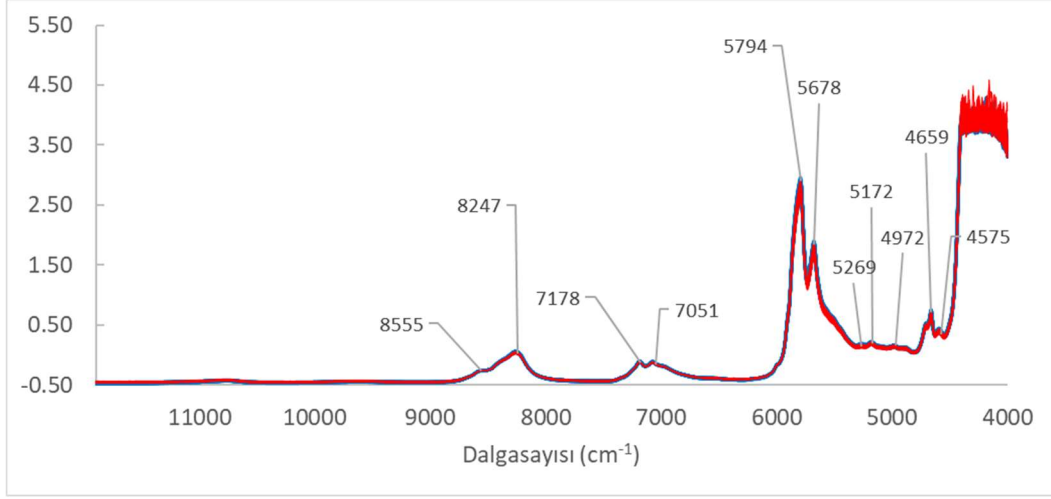
3.2.3 Fındık Yağı

Fındık numunelerinden elde edilen yağların 800-2500 nm aralığındaki ham FT-NIR spektrumlar Şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.17 Fındık yağlarının 800-2500 nm aralığındaki ham FT-NIR spektrumları

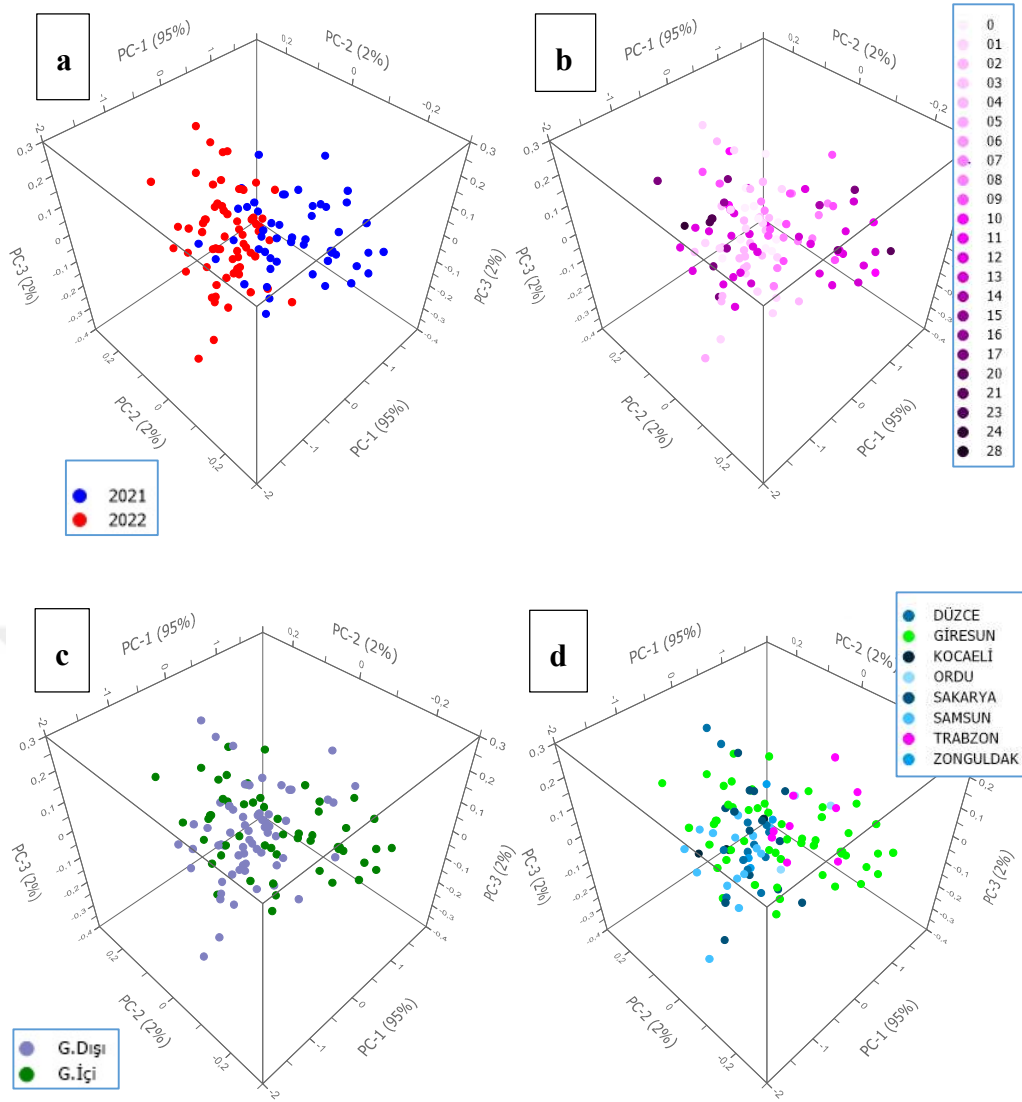
FT-NIR spektrumlarında 1217, 1423, 1726, 1762 ve 2146 nm dalga boylarında belirgin absorbans pikleri görülmüştür. Bunun yanı sıra 1850-2000 nm aralığında daha küçük pikler de görülmektedir. Literatür verileri ışığında değerlendirildiğinde fındık yağına ait FT-NIR spektrumları diğer bitkisel yağlara ait spektrumlarla benzerlik göstermektedir. Bu piklerden 1217 nm C-H (2. Overtone-stretching), 1412 nm CH (stretching+bending), 1726 ve 1762 nm CH (1. Overstone-stretching) titreşimleri ilişkili oldukları ve yağ asidi zincirlerinin doymamışlık oranları ile ilgili bilgi sağladıkları bildirilmiştir [343]. [344]'a göre fındık yağı gibi tekli doymamış yağ asitlerince (örn; oleik asit) zengin yağlarda 1725 nm civarında pik verdiği raporlanmıştır. 1850-2000 nm aralığındaki küçük piklerin C=O bağlarının, 2000-2200 nm aralığındaki piklerin ise =CH ve C=C bağlarının titreşimiyle ilintili olduğu bildirilmiştir [344], [345]. Diğer taraftan 2210-2500 nm aralığındaki sinyaller ise daha çok gürültü şeklindedir. Dolayısıyla numuneler arasında çok fazla farklılık göstermeyen 800-1100 nm ve gürültü bölgesi olan 2210-2500 nm aralığındaki kısımlar çıkarılarak spektrumlar olası saçınımları gidermek için SNV ön işlemine tabi tutulmuşlardır. Ön işlem görmüş spektrumlar Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.18 Fındık yağlarının ön işleme (SNV) tabii tutulmuş FT-NIR spektrumları.

FT-NIR spektrumlarında 8555, 8247, 7178, 7051, 5794, 5678, 5269, 5172, 4972, 4659 ve 4575 cm^{-1} dalga boylarında belirgin absorbanans pikleri görülmüştür. Literatür verileri ışığında değerlendirildiğinde fındık yağına ait FT-NIR spektrumları diğer bitkisel yağlara ait spektrumlarla benzerlik göstermektedir. Bu piklerden 8247 cm^{-1} C-H (2. Overtone-stretching), 7051 cm^{-1} CH (stretching +bending), 5794 ve 5678 cm^{-1} CH (1.Overstone-stretching) titreşimleri ilişkili oldukları ve yağ asidi zincirlerinin doymamışlık oranları ile ilgili bilgi sağladıkları bildirilmiştir [343]. 5300-4900 cm^{-1} aralığındaki küçük piklerin C=O bağlarının, 4700-4500 cm^{-1} aralığındaki piklerin ise =CH ve C=C bağlarının titreşimiyle ilintili olduğu bildirilmiştir [344], [345]. Diğer taraftan 4500-4000 cm^{-1} aralığındaki sinyaller ise daha çok spektral gürültü şeklindedir.

Fındık yağlarının FT-NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analizi sonucunda elde edilen ilk üç temel bileşenin (PC1, PC2 ve PC3) verisetindeki toplam varyasyonun sırasıyla %95, %2 ve %2'sini toplamda ise %99'unu açıkladığı görülmektedir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19 Fındık yağlarının FT-NIR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

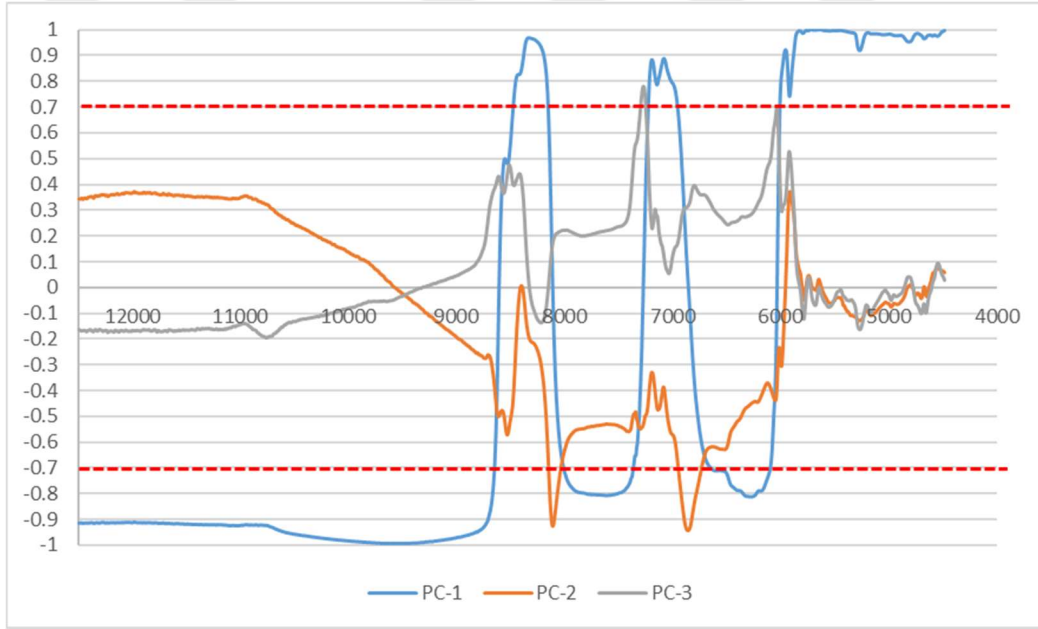
Fındık yağı örneklerinde elde edilen FT-NIR spektrumları PCA analizi ile incelenmiştir. PCA analizine ait “score” grafiğinden (Şekil 3.19) görüleceği üzere fındık numuneleri hasat yılına göre belirgin bir kümelenme eğilimi göstermektedir.

Şekil 3.19 a'ya bakıldığında 2021 hasat edilen fındıkların 2022 yılı hasat edilen fındıklardan net bir şekilde ayrılmamakla birlikte PC-1/PC-2 düzleminde gruplaşma eğiliminde olduğu görülmekte olup, mevsimsel farklılıkların fındık yağlarının FT-NIR spektrumu üzerinde hafif bir etkisinin olduğu değerlendirilmektedir. Loading value (Şekil 3.20) değerlerinin analizi, 8408-8181, 7101-7043 ve 5874 cm^{-1} absorpsiyon bantlarında 2022 yılı fındıklarında daha yüksek sinyaller ortaya çıkarmıştır. Bu sinyallerden 8500 ile 8000 cm^{-1} arasındaki

C–H (C–H, C-H2, C-H3) germe titreşimlerinin ikinci üst tonu, 7100 ile 7040 cm^{-1} arasındaki CH (stretching +bending), 5900 ile 5600 arasındaki C–H'nin ilk üst tonudur[343].

Şekil 3.19b'ye göre fındıkların hasat tarihinin etkisi incelendiğinde de bir farklılaşma ve ayrışma gözlenmemektedir.

Şekil 3.19c'ye göre coğrafi işaret bölgesi olan Giresun İçi fındıklar ile Giresun Dışı fındıkların birbirlerinden net olarak ayrılmadığı görülmektedir. Bu grupların iller bazında ayrışma gösterip göstermediği incelendiğinde (Şekil 3.19d) PC-1 aksı üzerinde net bir ayırım ya da gruplaşma olmamakla birlikte batı-doğu illerinin ayrılmasına yönelik hafif bir eğilim görülmektedir. Hasat ilinin fındık yağlarının FT-NIR spektrumu üzerinde hafif bir etkisinin olduğu değerlendirilmektedir.

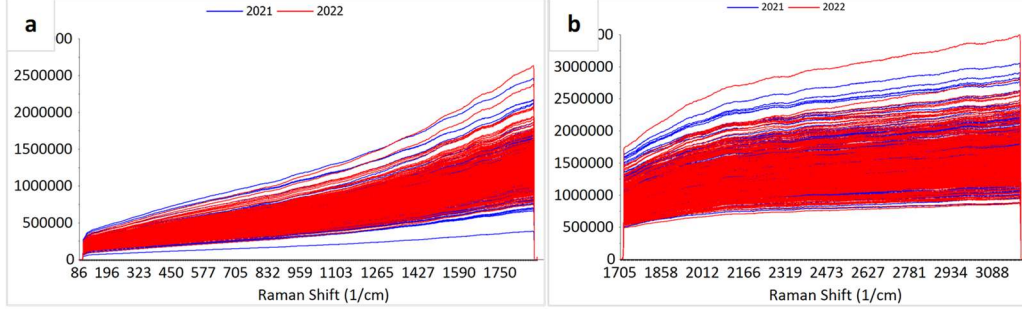


Şekil 3.20 Fındık yağına ait FT-NIR üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.

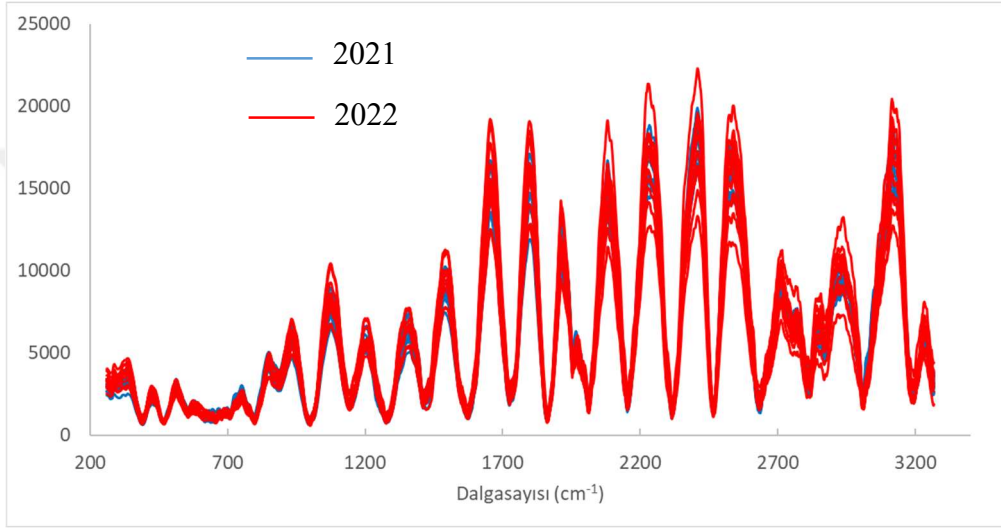
3.3 Raman Analiz Sonuçları

3.3.1 Kabuklu Fındık

Kabuklu fındık örneklerinin ham Raman spektrumları Şekil 3.21’de gösterilmiştir.



Şekil 3.21 Kabuklu fındık örneklerinin a) 80-1800 cm^{-1} ve b) 1700-3200 cm^{-1} aralığındaki ham Raman spektrumları (n=590).

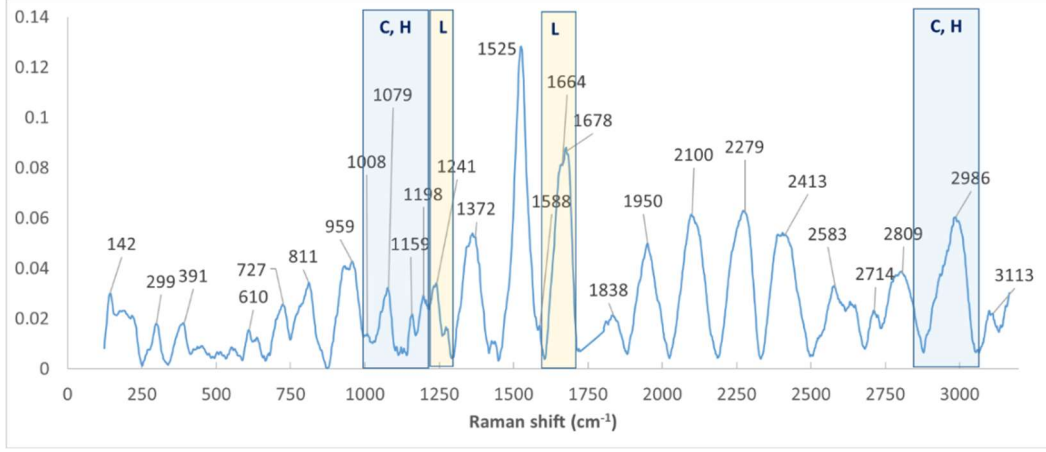


Şekil 3.22 Kabuklu fındık örneklerinin ön işleme (baseline correction) tabi tutulmuş RAMAN spektrumları.

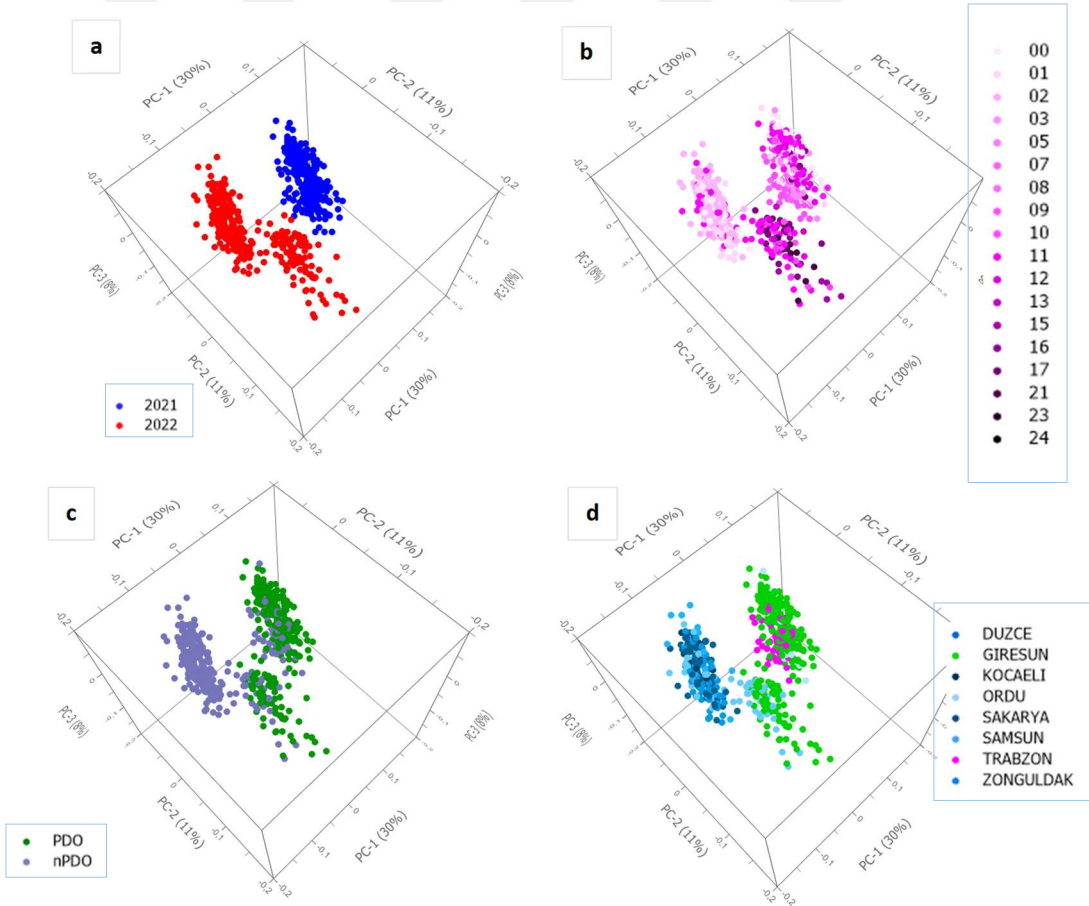
Birçok biyolojik materyalde olduğu gibi fındık kabuğunun RAMAN spektrumlarında da flüoresans etki oldukça belirgindir. Ağaçsı yapılardaki ligninin RAMAN analizlerinde flüoresans etkiye sebep olduğu bildirilmiştir [346]. Fındık kabuğu %42 oranında oldukça yüksek lignin içerdiğinden çalışmada gerçekleştirilen RAMAN analizlerinde de flüoresans etki gözlemlenmiştir. Bu sorunun üstesinden gelmek için lignoselülozik yapılarda daha farklı dalgaboyunda (1064 nm) lazere sahip RAMAN cihazları kullanılmaktadır. Fakat laboratuvar altyapımızda 1064 nm lazer kaynağı bulunmadığından çalışma kapsamındaki tüm RAMAN analizleri 532 nm lazer ışık kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Düşük dalga boylu lazer kaynağı kullanılarak yapılan RAMAN analizlerinde ölçüm hassasiyeti yüksek olurken flüoresans etki de artmaktadır. Bu nedenle fındikkabuğu yapısında bulunan lignin, selüloz ve hemiselüloza ait karakteristik sinyaller görünür değildir. Buna karşın spektrumların yapısında bulunan bazı geniş tepelik şeklindeki

absorbans bantları baseline correction işleminde belirgin pikler haline gelmiştir. Fakat bu pikler literatürde lignin, selüloz ve hemiselülozla ilişkili piklerle tam olarak eşleşmemektedir. Dolayısıyla fındık kabuğunun biyokimyasal yapısıyla ilgili güvenilir bir çıkarım yapmak mümkün değildir. Diğer taraftan farklı ağaç türlerini sınıflandırmak için Gerasimov vd. [347] tarafından yapılan çalışmada yüksek flüoresans etkiye sahip RAMAN spektrumlarının eğimi ve altında kalan alanın ağaç türlerini başarılı şekilde ayırmaya olanak verecek derecede bilgi içerdiği bildirilmiştir. Bir başka çalışmada ise yine bu türden yüksek flüoresans etkiye sahip RAMAN spektrumlarının ikili lazer kaynağı kullanarak ağaç türlerini ayırmada etkili olduğu gösterilmiştir [348].

Yukarıda belirtilen literatür çalışmaları ışığında fındık kabuğundan elde edilen RAMAN spektrumları “baseline correction”, “moving average smoothing over 7 points” ve “unit vector normalization” ön işlemlerine tabi tutulmuş, Şekil 3.23'de gösterildiği gibi çeşitli sinyaller seçilebilir hale gelmiştir. Bugüne kadar, fındık kabuklarının Raman spektroskopisi analizi ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmadığından, pik atamaları, diğer lignoselülozik biyoküteller ve odunlar üzerinde yapılan çalışmalara dayanarak önerilmiştir [346], [349], [350]. Bu bağlamda lignin ile ilgili en güçlü sinyallerin 1600 cm^{-1} (baskın lignin aromatik iskelet titreşimleri) ve $1634\text{-}1656\text{ cm}^{-1}$ (ikame C=C gerilmesi) civarında yer aldığı rapor edilmiştir. Selüloz C–C ve C–O gerilmelerine atfedilen en karakteristik pikler 1094 ve 1119 cm^{-1} 'de tanımlanmış olup, C–H gerilmesi 2985 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Karotenoidlere atfedilen 1525 cm^{-1} seviyesindeki keskin pikin [346], [351] fındık kabuklarında oldukça yoğun olması dikkat çekicidir. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada [352], fındık kabuklarında lutein içeriğinin $2,57\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ olduğunu bildirmiştir, bu da gözlemi doğrulamaktadır.

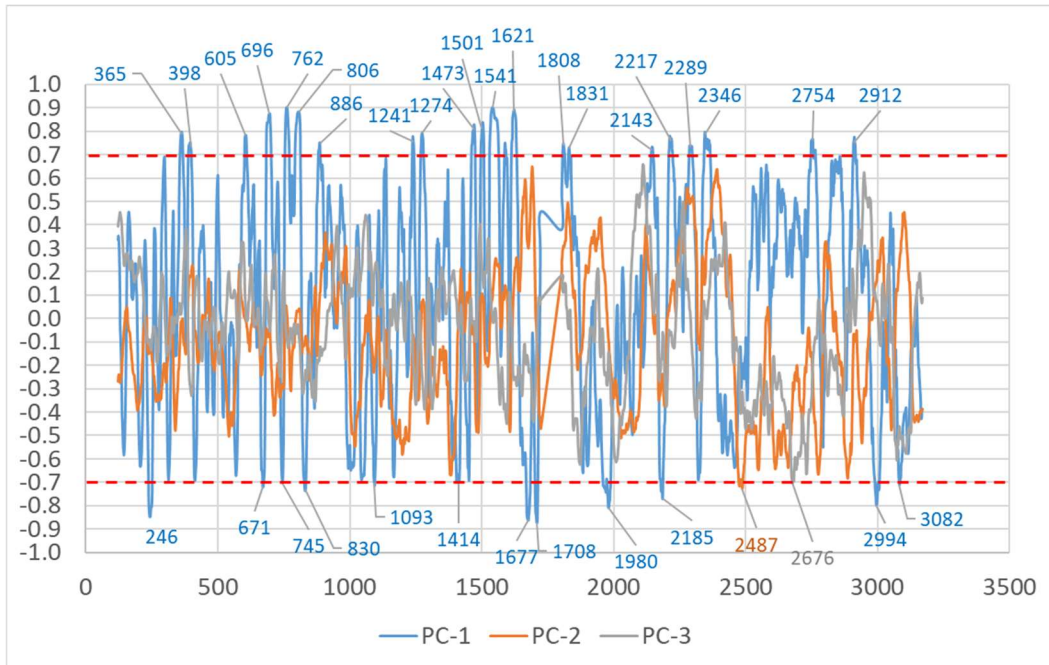


Şekil 3.23 Kabuklu fındık örneğine ait örnek olarak ön işleme tabi tutulmuş (baseline correction + moving average smoothing over 7 points + unit vector normalization) bir Raman spektrumu. Mavi ve sarı kutular, sırasıyla selüloz (C), hemiselüloz (H) ve lignin (L) ile ilişkilendirilen Raman kaymalarını göstermektedir [349], [353]



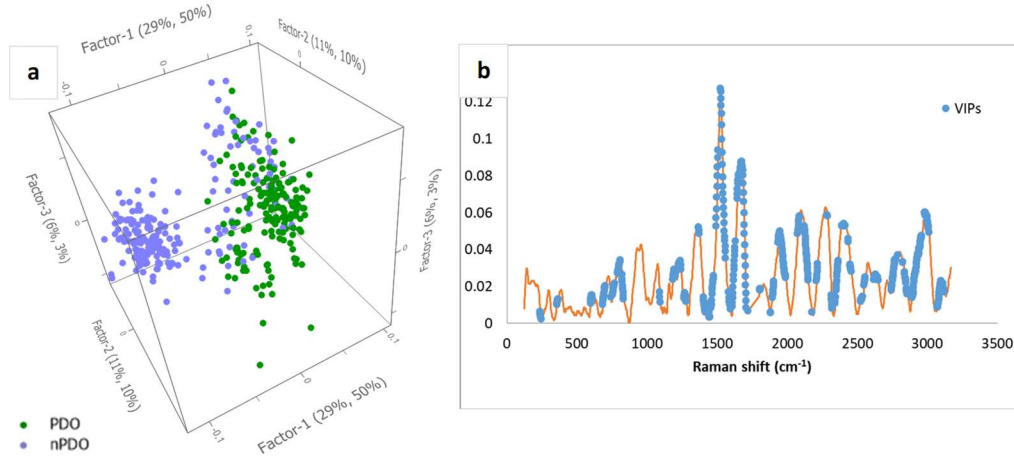
Şekil 3.24 Kabuklu fındıklardan elde edilen RAMAN spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

Yukarıda belirtilen literatür çalışmaları ışığında fındık kabuğundan elde edilen RAMAN spektrumları ön işlemler sonrası PCA analiziyle incelenmiştir. İlk üç temel bileşenin, veri setindeki toplam varyasyonun %49'unu açıkladığı görülmüştür. PCA analizi sonucunda fındık örneklerinin hasat mevsimi, coğrafi orijin ve hasat tarihine göre belirgin kümeleşme eğilimleri gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 3.24). Örneklerin hasat mevsimine göre en fazla PC1 temel bileşeni üzerinde kümelendiği görülmüştür. Bu bağlamda 2021 ve 2022 yılı örnekleri PC1 üzerinde net bir şekilde ayrılmaktadır, 2021 yılı örnekleri pozitif alanda, 2022 yılı örnekleri negatif alanda gruplanmıştır. Loading plot grafiğine göre (Şekil 3.25), esas olarak lignine atfedilen [349] 500-700 ve 1400-1650 cm^{-1} arasındaki sinyallerin yoğunluğu, 2021 büyüme mevsimi fındık örneklerinde daha yüksektir (pozitif PC1 yönü). Öte yandan 1093 ve 2984 cm^{-1} 'deki selülozla ilgili Raman sinyalleri [353], 2021 örneğinde (negatif PC1 yönü) 2022 örneğine göre daha belirgindir. Özellikle 2022 örnekleri PC2 boyunca iki ayrı kümeye ayrılmıştır. Bu kümeler içerisinde, negatif PC2 yönünde konumlananlar öncelikle Samsun'un doğusundan alınan örnekleri içermektedir (Giresun'un PDO örnekleri dahil), bu da kabuklu fındık örneklerinin Raman spektrumları üzerinde coğrafi kökenin belirgin bir etkisine işaret etmektedir.



Şekil 3.25 Kabuklu fındık RAMAN spektrumları üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.

2487 cm^{-1} 'de gözlenen sinyal bu yönde en yüksek loading değerine sahip olduğundan en etkili Raman sinyali olmuştur. 2022 hasat sezonunun ilk 10 gününde hasat edilen pozitif PC2 yönünde bulunan numunelerde olduğu gibi, 2022 örneklerinin kümelenmesinin hasat tarihinden de etkilendiği görülmektedir.



Şekil 3.26 Fındık kabuklarına ait Raman spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PLS-DA: a) skor grafiği ve b) ayırım modelinin 1'i üzerinden projeksiyon (VIP) skorlarında değişken öneme sahip spektral aralıklar (mavi).

RAMAN spektrumları kullanılarak kabuklu fındıkların coğrafi orijinleri üzerinden ayrıştırılabilir olup olmadıkları PLS-DA ve SVM-C algoritmaları kullanılarak daha detaylı ele alınmıştır. PLS-DA analizine ait score grafiğinden de anlaşılacağı üzere farklı coğrafi orijine ait fındıklar belirgin bir ayrışma göstermektedir. Üç temel bileşen kullanılarak oluşturulan PLS-DA ayrıştırma modelinin Q^2 cum değerinin 0,582 olduğu yani tahmin kapasitesinin kabul edilebilir seviye olan 0,5'in üzerinde olduğu görülmektedir. Yine oluşturulan “confusion matrix” tablolarında verildiği üzere kalibrasyon ve validasyon örnekleri PLS-DA modeliyle %89,8 ve %88,3 oranında doğru sınıflandırılabilir.

Tablo 3.11 Kabuklu fındıklara ait Raman spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait performans değerleri.

	Comp1	Comp2	Comp3	Comp4	Comp5
Q^2 cum	0,397	0,562	0,582	0,532	0,466
R^2Y cum	0,401	0,577	0,610	0,624	0,628
R^2X cum	0,511	0,607	0,646	0,684	0,728

Tablo 3.12 Kabuklu fındıklara ait Raman spektrumlarından oluşturulmuş PLS-DA modeline ait “confusion matrix” tabloları.

Kalibrasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	180	4	184	97,8
nPDO	36	173	209	82,8
Toplam	216	177	393	89,8

Validasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	86	5	91	94,5
nPDO	18	88	106	83,0
Toplam	104	93	197	88,3

Fındık kabuklarına ait RAMAN veri seti ayrıca non-lineer ayrıştırma analizi olan SVM-C metodu ile de incelenmiştir. 3. derece polinom kernel fonksiyonu kullanılan SVM-C modeliyle kalibrasyon ve validasyon veri setleri için sırasıyla %92,9 ve %86,3 sınıflandırma doğruluğu sağlanarak daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 3.13 Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait “confusion matrix” tabloları.

Kalibrasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	183	1	184	99,5
nPDO	27	182	209	87,1
Toplam	184	209	393	92,9

Validasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	87	4	91	95,6
nPDO	23	83	106	78,3
Toplam	120	77	197	86,3

Tablo 3.14 Kabuklu fındıklara ait FT-NIR spektrumlarından oluşturulmuş SVM modeline ait performans değerleri.

	Training set	Validation set
Accuracy	1,000	0,832
Precision	1,000	0,742
Recall	1,000	0,978
F-score	1,000	0,844
Specificity	1,000	0,708
FPR	0,000	0,292
Prevalence	0,468	0,462
Cohen's kappa	1,000	0,670
NER	0,532	0,538
AUC	1,000	0,894

Fındık gelişimi sırasında fındık kabuğunun lignoselülozik bileşenlerinde, büyüme koşulları ve konumun etkisi hakkında literatür sınırlıdır. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, "Barcelona" çeşidinin lignifikasyon sürecini görsel olarak incelemiş ve meyvelerin ilk ortaya çıkışından sonraki 6 hafta içinde fındık kabuklarının tamamen odunlaştığını bildirmişlerdir [335]. Çekirdeğin tam lignifikasyondan 3 hafta sonra maksimum boyutuna ulaştığı kaydedilmiştir. Valentini vd. [336] tarafından tanımlandığı gibi, lignifikasyon sürecinin süresi ve çekirdek gelişimi çeşitler arasında oldukça değişkendir.

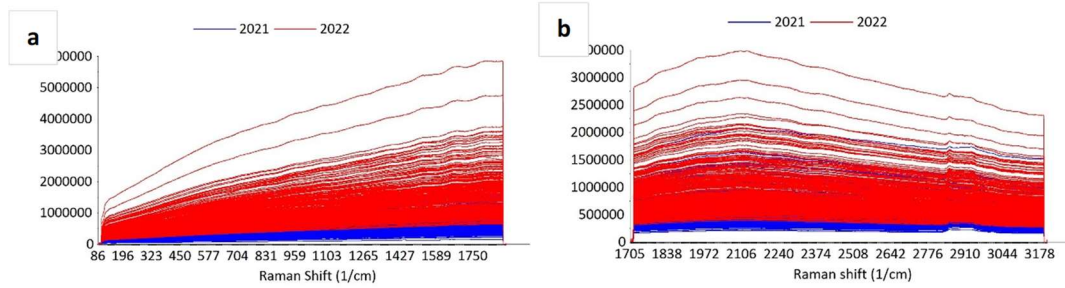
Ceviz üzerinde yapılan araştırmalar, cevizin gelişimi sırasında hem lignin hem de selüloz içeriğinde artış olduğunu ve farklı coğrafi kökenlerden gelen cevizler arasında dikkate değer farklılıkların gözlemlendiğini göstermiştir [337]. Bunlara ilave olarak, kuraklık, ışık, hava sıcaklığı, hava kirliliği, UV ışınları ve ağır metaller gibi çeşitli abiyotik faktörlerin bitki hücre duvarı metabolizmasını etkilediği ve dolayısıyla selüloz, lignin ve hemiselüloz içeriğini etkilediği bilinmektedir [338].

Farklı tür ve coğrafi kökene sahip odunların lignoselülozik bileşimindeki farklılıklar, kemometrik sınıflandırma araçlarının geliştirilmesine olanak sağlayan FT-NIR ve Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir [299], [347], [348]. Tüm bu çalışmalar, büyüme mevsimi, hasat tarihi ve coğrafi kökene bağlı olarak

findık kabuklarının lignoselülozik bileşimindeki değişikliklerin hem FT-NIR hem de Raman spektrumlarını etkilediğini göstermekte olup, FT-NIR ve Raman analizinden elde edilen sonuçlarla uyumludur. Bu bulgular findık kabuğunun FT-NIR spektrumunu kullanarak İtalyan PDO çeşidi “Nocciola Romana”nın coğrafi köken tahmini için başarılı bir PLS-DA modeli oluşturan [97]'in sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

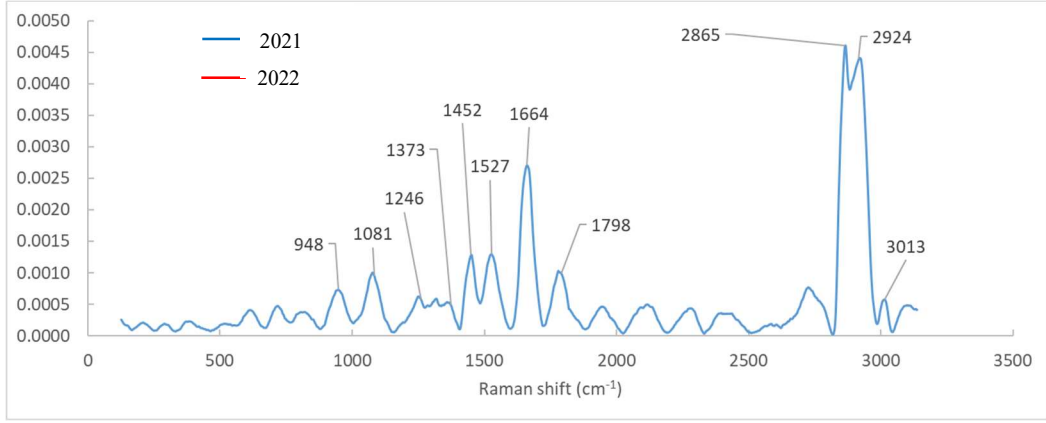
3.3.2 İç findık

İç findık örneklerinin ham Raman spektrumları Şekil 3.27’de gösterilmiştir.

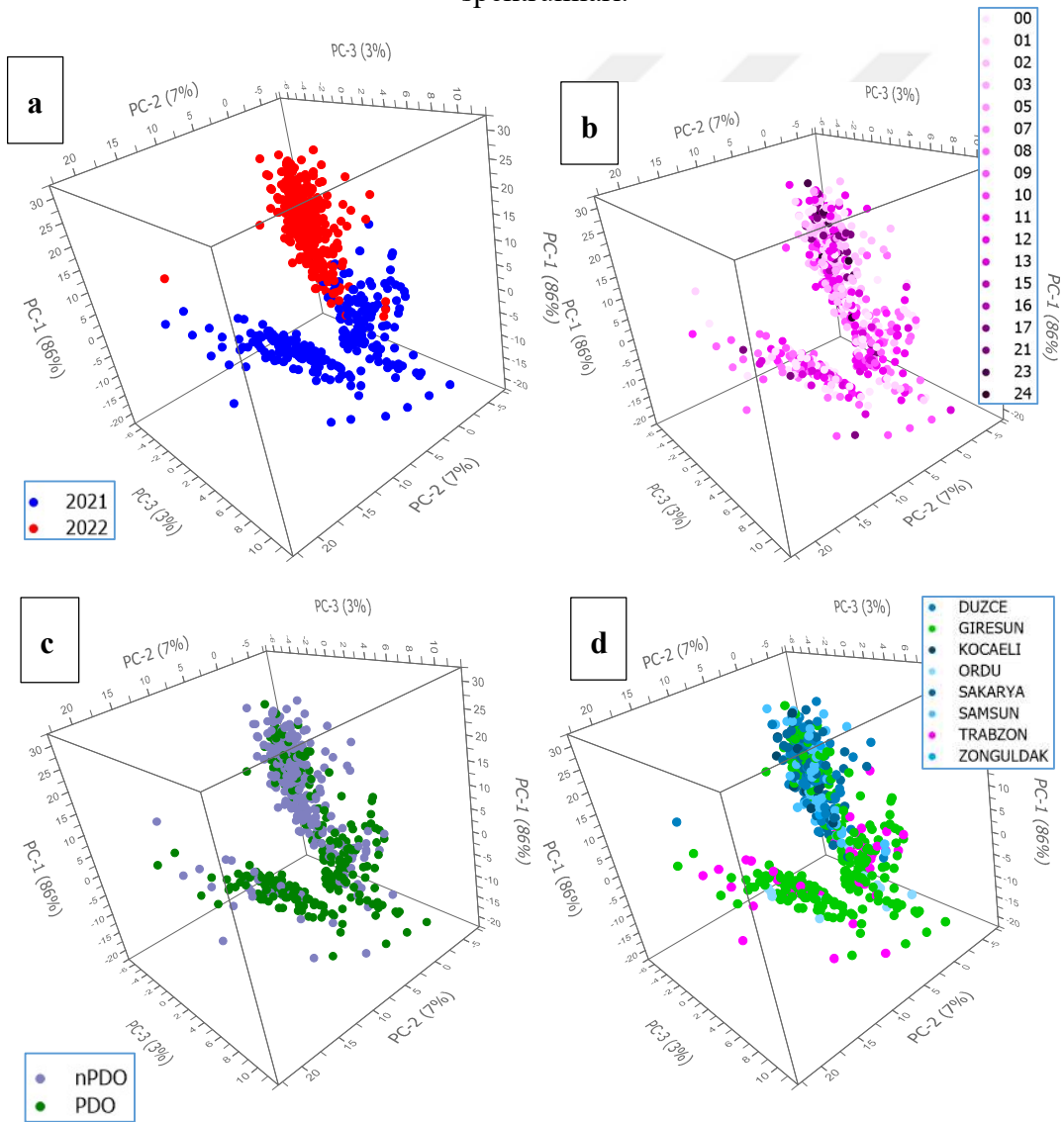


Şekil 3.27 İç findık örneklerinin a) 80-1800 cm^{-1} ve b) 1700-3200 cm^{-1} aralığındaki ham Raman spektrumları (n=590).

FT-NIR spektrumlarına benzer şekilde iç findıkların Raman spektrumları da yağ, protein ve karbonhidrat bileşenlerinden kaynaklanan sinyallerle karakterize edilmektedir (Şekil 3.28). Literatüre göre [354]–[356] spesifik pikler çeşitli moleküler titreşimlere atfedilmiştir: 948 cm^{-1} ’de gözlenen pik karbonhidratların simetrik CCC uzanımları ile, 1081 cm^{-1} lipidlerin ve karbonhidratların C–O gerilme titreşimiyle, 1246 cm^{-1} lipidlerin konjuge olmayan cis çift bağının =C–H simetrik kayasıyla, 1373 cm^{-1} C=C–H ve C–OH ile karbonhidratların deformasyon modları, proteinlerin ve lipidlerin metil δ (CH₂) kayma eğilme titreşimi ile, 1452 cm^{-1} karotenoidlerin –C=C– gerilmesi ile, 1527 cm^{-1} C=C gerilme titreşimi ile, 1664 cm^{-1} cis olefinlerin, 1798 cm^{-1} lipidlerin ester C=O gerilme titreşimi ile, 2865 cm^{-1} lipidlerin C–H gerilme titreşimi (CH₃) ile, 2924 cm^{-1} lipidler, proteinler ve karbonhidratların C–H gerilme titreşimi (CH₂) ile, 3013 cm^{-1} lipidlerin simetrik (=C–H) gerilme titreşimi ile ilişkilendirilmektedir.

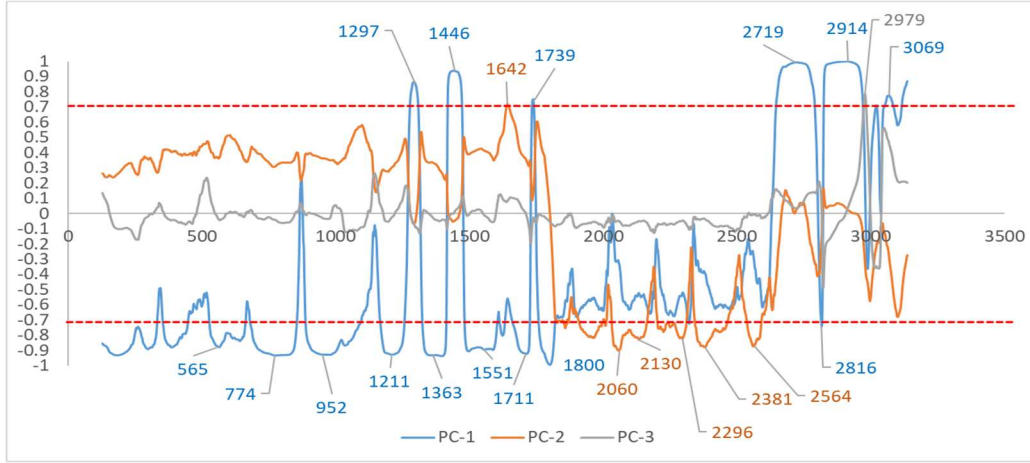


Şekil 3.28 İç fındık örneklerinin ön işleme (baseline correction + moving average smoothing over 7 points + unit vector normalization) tabi tutulmuş RAMAN spektrumları.



Şekil 3.29 İç fındıklardan elde edilen RAMAN spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

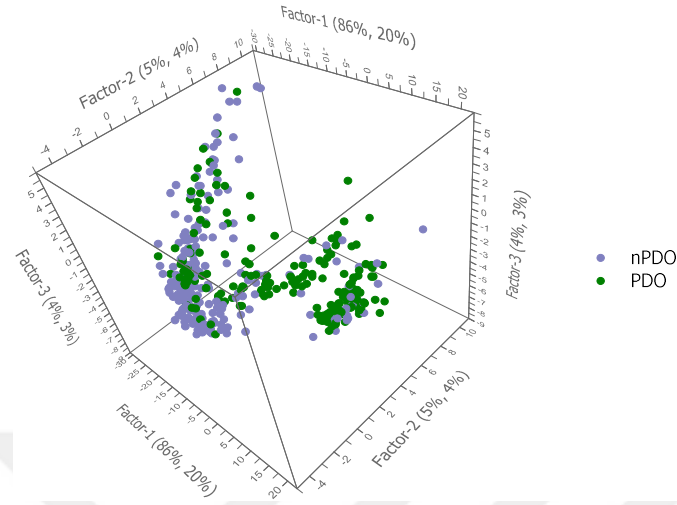
İç fındık RAMAN spektrumu profilleri üzerinden fındık numunelerinin kümelenme eğilimleri PCA analizi ile incelenmiştir. PCA analizi sonucunda elde edilen ilk üç temel bileşenin veri setindeki varyansı %96 oranında açıkladığı görülmüştür (Şekil 3.29). PCA analizinin sonuçları, 2021 ve 2022 hasat sezonlarına ait fındık tanelerinin Raman spektrumunda farklı desenler ortaya çıkarmış; bu da fındık örneklerinin skor grafiğinde, özellikle toplam varyasyonun %86'sını açıklayan PC1 boyunca net bir şekilde ayrılmasına yol açmıştır (Şekil 3.29). Loading value değerleri arasında 1297, 1446, 1739, 2648-2778, 2826-2958 ve 3069 cm^{-1} 'deki Raman sinyalleri, pozitif PC1 yönüne en yüksek etkiyi göstermekte; bu da 2022 hasat sezonundaki numuneler için 2021'deki numunelerden daha yüksek yoğunluklara işaret etmektedir (Şekil 3.30). Bu sinyaller ağırlıklı olarak doymamış lipitlerle ilişkili olup; bu da 2022 hasat yılındaki fındık numunelerinde 2021 yılına kıyasla daha yüksek doymamış yağ asitleri içeriğine işaret etmektedir. Bununla birlikte, hasat tarihi veya coğrafi orijine dayalı olarak belirgin bir kümelenme eğilimi gözlemlenmemiştir.



Şekil 3.30 İç fındık RAMAN spektrumları üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.

Fındık örneklerinin coğrafi kökenini tahmin etmek için ayırım modelleri oluşturmak amacıyla spektral veri seti PLS-DA ve SVM-C kullanılarak incelenmiştir. Ancak PLS-DA modeli, üç bileşenli model için 0,233 gibi son derece düşük bir Q^2 cum değeriyle, kalibrasyon ve validasyon numuneleri için sırasıyla yalnızca %76,8 ve %76,7 doğru sınıflandırma oranlarına ulaşmıştır (Tablo 3.16). Radial basis function kullanılarak uygulanan SVM-C modelinde, kalibrasyon ve validasyon numuneleri için sırasıyla %81,9 ve %73,6'lık biraz daha iyi toplam sınıflandırma doğruluğu

sağlamıştır (Tablo 3.17). Ancak, SVM-C, PDO numunelerini doğru bir şekilde tahmin etmede yetersiz seviyede kalmıştır. Kalibrasyon numunelerinin yalnızca %77,2'sini ve validasyon numunelerinin %67,0'sini doğru şekilde sınıflandırmıştır.



Şekil 3.31 İç findıklara ait RAMAN spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PLS-DA score grafiği.

Tablo 3.15 PLS-DA modeline ait performans değerleri.

	Comp1	Comp2	Comp3	Comp4	Comp5
Q ² cum	0,194	0,229	0,233	0,208	0,158
R ² Y cum	0,195	0,237	0,279	0,296	0,320
R ² X cum	0,918	0,950	0,963	0,973	0,981

Tablo 3.16 PLS-DA modeline ait “confusion matrix” tabloları.

Kalibrasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	139	45	184	75,5
nPDO	46	163	209	78,0
Toplam	185	208	393	76,8

Validasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	68	23	91	74,7
nPDO	23	83	106	78,3
Toplam	91	106	197	76,7

Tablo 3.17 SVM modeline ait “confusion matrix” tabloları.

Kalibrasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	142	42	184	77,2
nPDO	29	180	209	86,1
Toplam	171	222	393	81,9

Validasyon				
	PDO	nPDO	Toplam	% doğru
PDO	61	30	91	67,0
nPDO	22	84	106	79,3
Toplam	83	114	197	73,6

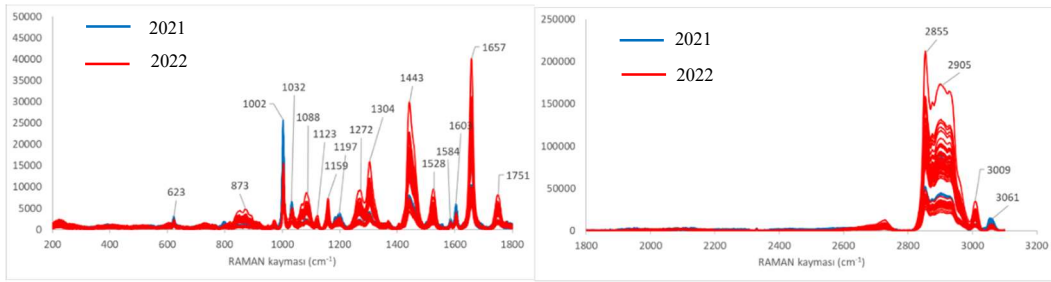
Tablo 3.18 SVM modeline ait performans değerleri.

	Training set	Validation set
Accuracy	0,819	0,736
Precision	0,830	0,735
Recall	0,772	0,670
F-score	0,800	0,701
Specificity	0,861	0,792
FPR	0,139	0,208
Prevalence	0,468	0,462
Cohen's kappa	0,636	0,466
NER	0,532	0,538
AUC	0,943	0,814

Elde edilen iç fındıkların NIR ve Raman spektral özellikleri, “Giresun Tombul” fındık çeşidinin coğrafi orijine dayalı olarak güvenilir bir şekilde ayırt edilmesine izin vermemiştir. Bulgular, FT-NIRS kullanarak İtalyan "Nocciola Romana" PDO fındıklarının etkili sınıflandırmasını (%90'ın üzerinde doğruluk ile) elde eden

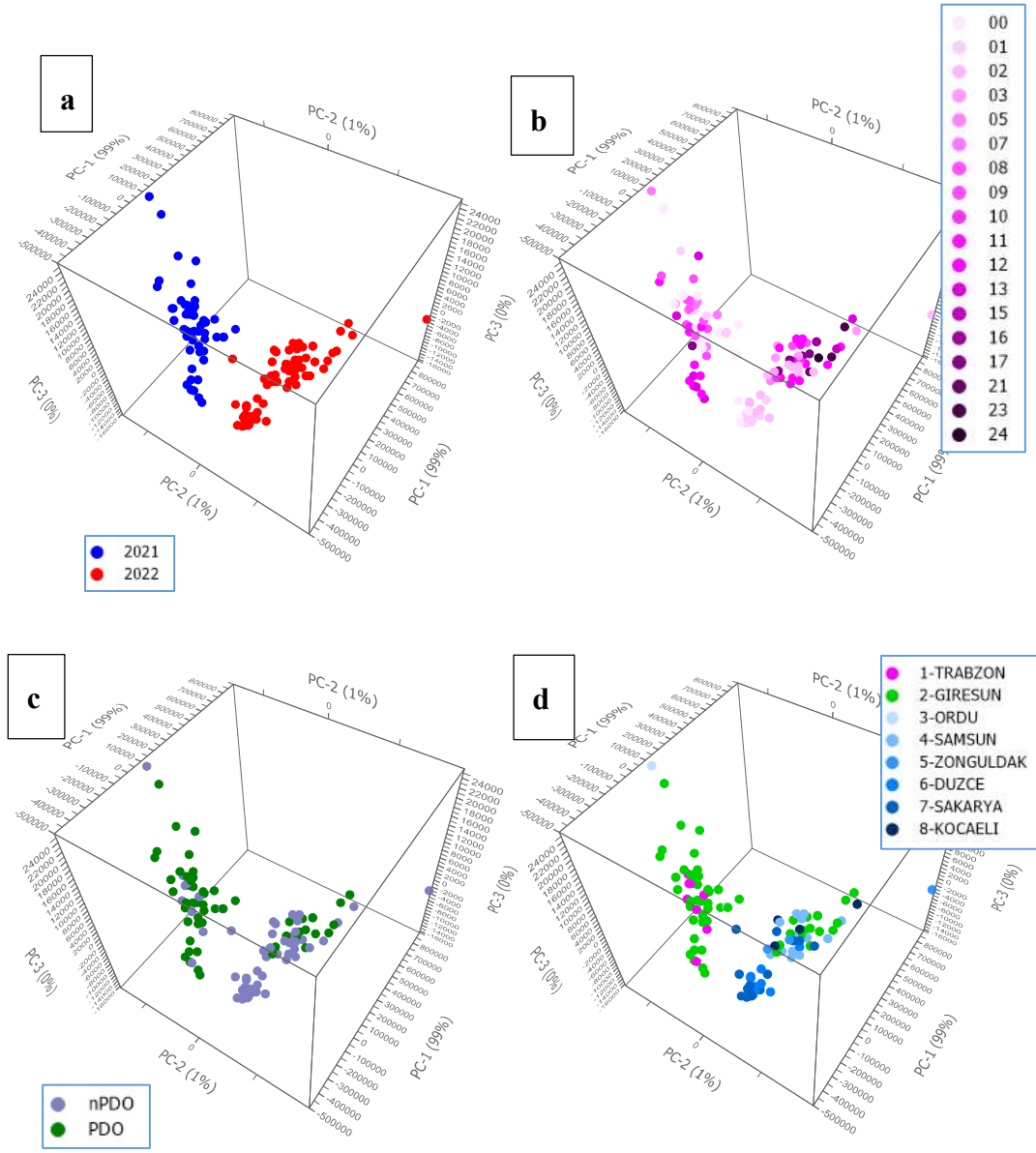
Moscetti vd. [96] tarafından bildirilen sonuçlarla kısmi bir çelişki içindedir. Ancak şunu da belirtmek gerekir ki “Nocciola Romana” fındığı hem “Tonda Gentile Romana” hem de “Nocchione” çeşidini içermektedir. Moscetti vd. [96] bu çeşitleri, farklı coğrafi orijinlerden PDO olmayan diğer türle karşılaştırmıştır. Sonuç olarak, FT-NIR spektrumundaki hem tür hem de coğrafi orijindeki farklılıkların ayırıştırma(discrimination) sonuçlarını etkilediği düşünülmüştür. Buna karşılık, mevcut çalışma, büyüme mevsimi ve hasat tarihiyle ilişkili varyasyonların da dikkate alındığı, tek fındık türüne odaklanan bir araştırma olarak tasarlanmıştır.

3.3.3 Fındık Yağı



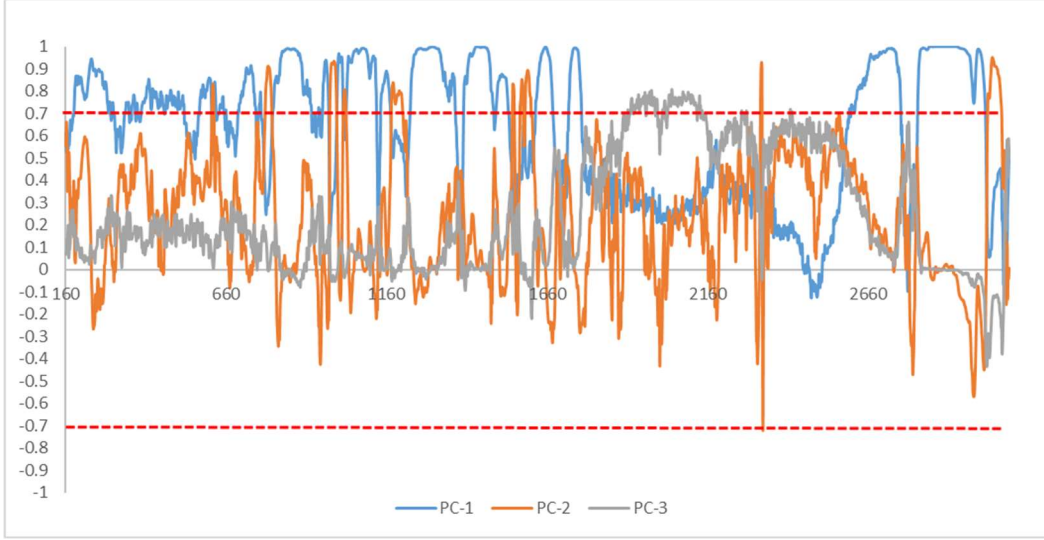
Şekil 3.32 Fındık örneklerinden elde edilen yağların 200-3200 cm^{-1} spektral aralığındaki RAMAN spektrumları. Spektrumlar “baseline correction” ön işlemlerine tabi tutulmuştur.

Fındık yağları üzerinde gerçekleştirilen RAMAN analizinden elde edilen spektrumlar Şekil 3.32’de verilmiştir. Yağlara ait spektrumların büyük ölçüde iç fındık RAMAN spektrumlarıyla benzerlik taşıdığı ve benzer konumdaki piklerin daha belirgin ve keskin olduğu görülmektedir. Şekil 3.32’de verilen bilgiler ışığında değerlendirildiğinde 3000-3500 cm^{-1} aralığındaki sinyallerin yağ asitlerinin içerdiği OH ve =CH- bağları ile, 2500-3000 cm^{-1} aralığındaki sinyallerin yine yağ asitlerine ait C-H ve C=C bağ yapılarıyla, 1500-2000 cm^{-1} aralığındaki sinyallerin protein ve yağ asitlerinin yapılarında bulunan C=O ve C=C doymamış çift bağlarla ilişkili olduğu, 1000-1500 cm^{-1} aralığındaki sinyallerin protein ve yağların yapısındaki C-H, N-H bağlarıyla ve 500-1000 cm^{-1} aralığındaki sinyallerin ise karbonhidratların yapısındaki C-O-C bağlarıyla ilişkili olduğu görülmektedir.



Şekil 3.33 Fındık yağından elde edilen RAMAN spektral veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

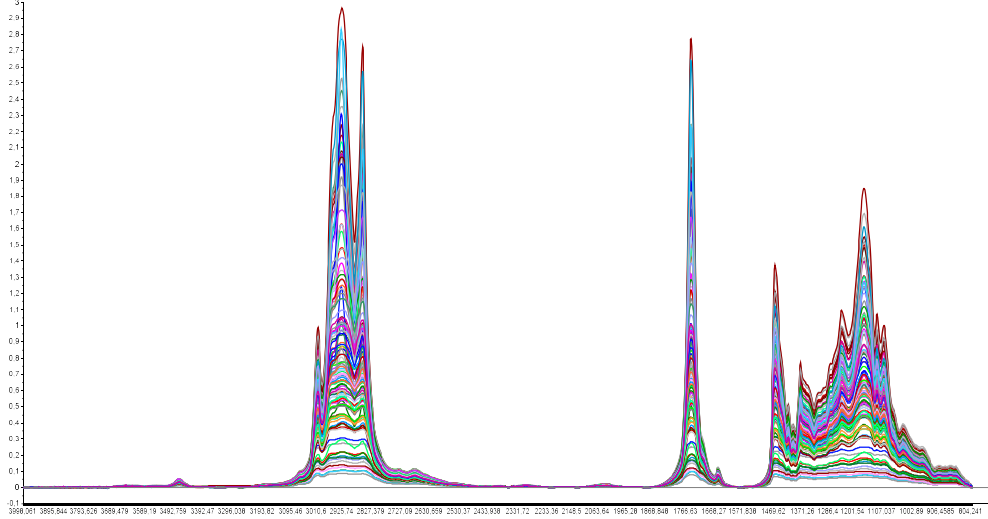
Şekil 3.33’de “score plot” grafikleri verilen PCA analizi ile fındık yağlarının RAMAN spektral profillerinin hasat yılı, coğrafi orijin ve hasat günü ile ilişkisi irdelenmiştir. 2021 ve 2022 yılına ait fındık örneklerinden elde edilen yağların RAMAN spektral profillerinin belirgin bir farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan grafiklerden de görülebileceği üzere RAMAN spektral profillerinin fındık numunelerini coğrafi orijin ve hasat gününe bağlı ayırt edici bir özellik taşımadığı görülmüştür.



Şekil 3.34 Fındık yağı RAMAN spektrumları üzerinde yapılan PCA analizinin ilk üç temel bileşenine (PC) ait “loading plot” grafiği.

3.4 FT-IR Analiz Sonuçları

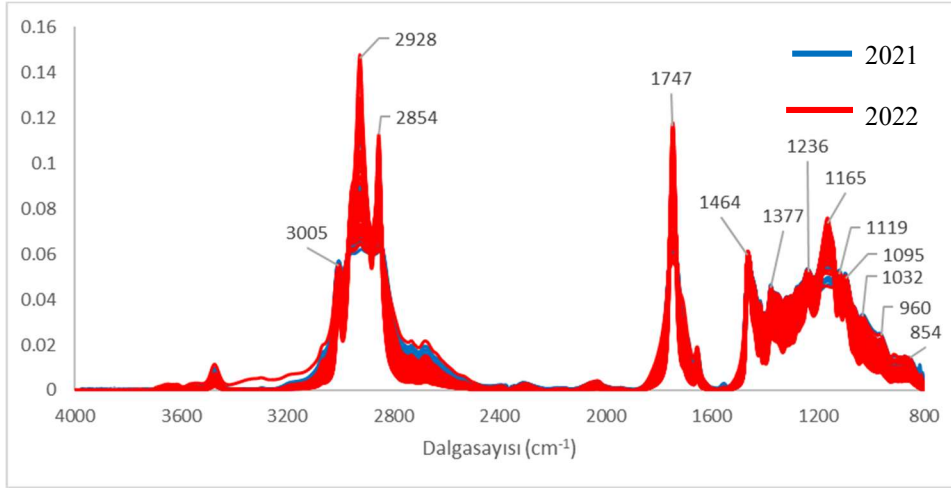
Fındık yağlarına ait FT-IR spektrumları Şekil 3.35’de verilmiştir.



Şekil 3.35 Fındık yağlarının 4000-400 cm^{-1} spektral aralığındaki ham FT-IR spektrumları.

Beklendiği üzere FT-NIR spektrumlarına kıyasla daha çok sayıda ve keskin pikler gözlenmektedir. Özellikle “parmak izi” bölgesi olarak adlandırılan 2000-400 cm^{-1} spektral aralığında birçok absorbanlı piki mevcuttur. Daha önceki spektral analizlerde olduğu gibi PCA analizi öncesinde FT-IR spektrumları numuneler arası

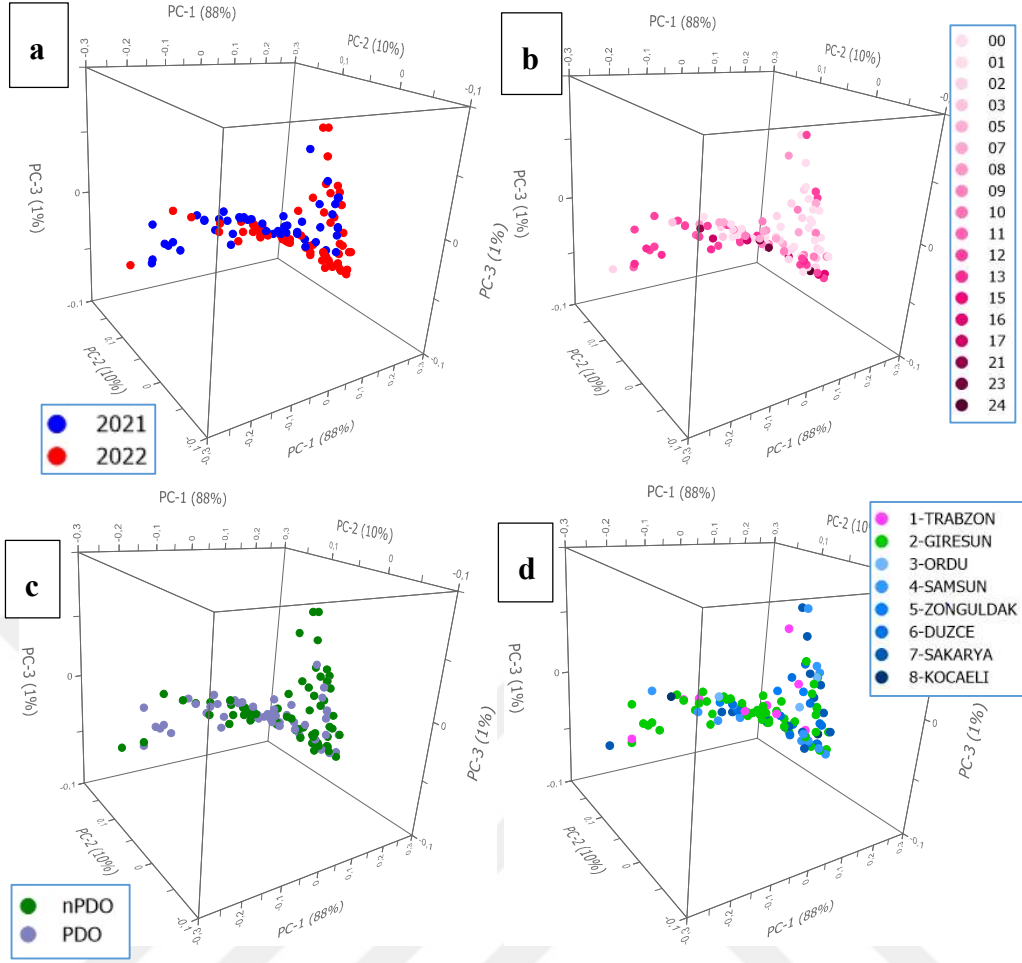
ölçüm koşullarına bağlı saçınımı azaltmak için “baseline correction” ve “normalizasyon ön işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde elde edilen spektrumlar Şekil 3.36’da verilmiştir. Tespit edilen belirgin piklerin ilişkili olduğu moleküler bağlar Tablo 3.19’da verilmiştir.



Şekil 3.36 Fındık örneklerinden elde edilen yağların 4000-800 cm^{-1} spektral aralığındaki FT-IR spektrumları. Spektrumlar “baseline correction” ve “normalizasyon” ön işlemlerine tabi tutulmuştur.

Tablo 3.19 Fonsiyonel grupların kızılötesi (IR) absorpsiyon dalga boyları [33], [345], [357].

Dalga boyu	Fonksiyonel grup
3005	(=CH)
2928	CH_3
2854	-
1747	Ester karbonil (Trigliserit)
1654	$\text{C}=\text{C}$
1464	CH_2 , CH_3
1377	CH_2
1236	C-O stretching
1165	C-O stretching
1119	C-O stretching
1095	C-O stretching
1032	C-O stretching
960	Bending vibration of CH
854	double bond CH_2 wagging



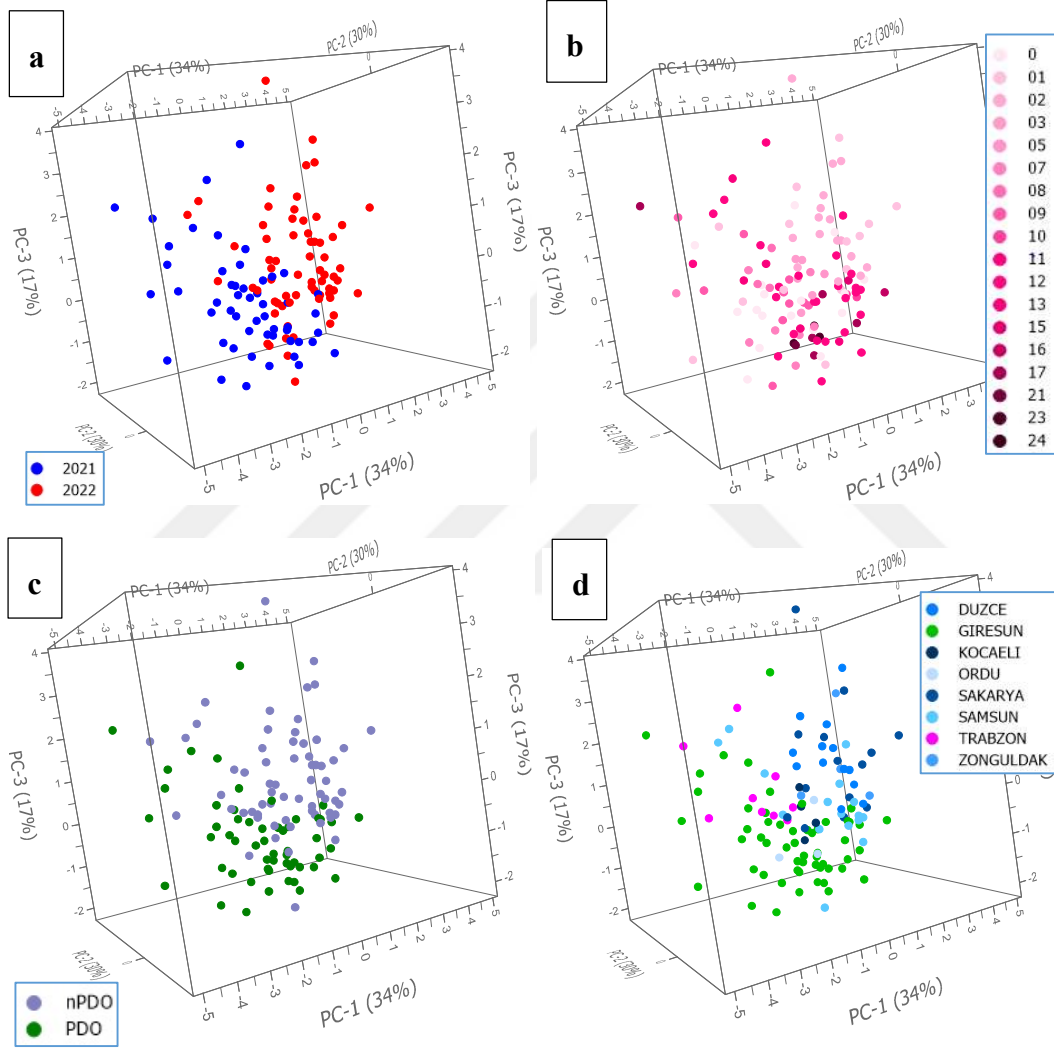
Şekil 3.37 Fındık yağından elde edilen FT-IR spectral veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

FT-IR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analizinden elde edilen “score plot” grafikleri Şekil 3.37’de verilmiştir. PCA analizi sonucunda elde edilen ilk üç temel bileşenin (PC1, PC2 ve PC3) verisetindeki toplam varyasyonun sırasıyla %88, %10 ve %1’ini toplamda ise %99’unu açıkladığı görülmektedir. Şekil 3.37’de de gösterildiği üzere fındık yağlarının FT-IR spektrumları üzerinden mevsimsel (hasat yılı), coğrafi orijin ve hasat gününe bağlı herhangi bir kümeleme eğilimi sergilememişlerdir.

3.5 Yağ Asidi Kompozisyonu

Fındık yağı örneklerinin gruplanma eğilimi ilk olarak PCA analizi ile incelenmiştir. PCA analizi sonucunda elde edilen "score plot" grafiği Şekil 3.38'de verilmektedir.

Skor plot grafiğinden görülebileceğı gibi, PCA analizi ile elde edilen ilk üç temel bileşen (PC1, PC2 ve PC3) toplam veri setindeki varyans %81'ini açıklamaktadır. Elde edilen sonuçlar, literatürde daha önce Türk ve yabancı fındık çeşitleri için bildirilen yağ asidi kompozisyonları ve miktarları ile benzerlik göstermektedir [2], [295], [298], [301], [358], [359]. Taş ve Gökmen, fındıkta en çok bulunan yağ asidinin oleik asit olduğunu, bunu linoleik asit, palmitik asit ve stearik asidin hasat yılına bakılmaksızın azalan sırada takip ettiğini bildirmiştir [360].



Şekil 3.38 Yağ asitleri kompozisyonu veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

Fındıkların hasat tarihinin yağ asidi bileşimi üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, herhangi bir gruplaşma veya ayrışma eğilimi gözlemlenmemiştir. Bu sonuç, Kırılan vd. [295] bildirdiğı sonuçlarla benzerdir. Ancak, daha önce yapılan çalışmalar, fındıkların olgunluk ve hasat aşamasının yağ asidi bileşimini

etkileyebileceğini öne sürmüştür [341], [361]. Balık vd. [362], fındık çeşitlerinde hasat zamanının oleik asit seviyesini değişken bir desende önemli ölçüde etkilediğini raporlamıştır. Farklı bir çalışmada, badem ve ceviz yağlarının bileşimlerinin, yağ asitleri, tokoferoller ve steroller dahil olmak üzere, farklı hasat dönemlerinden etkilendiği belirtilmiştir [363]. Batun vd. [351] ile Pakrah vd. [352] cevizlerin doymamış yağ asidi içeriklerinin olgunlaşma sırasında arttığını bildirmiştir.

Çalışma kapsamında öncelikle hasat yılına bağlı olarak fındık numunelerinin yağ asitleri içerikleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p < 0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Mann-Whitney testi ($p < 0,05$) gerçekleştirilmiştir. Yağ asidi bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırıldığı Şekil 3.39'da palmitik, palmitoleik, stearik ve doymuş yağ asitleri miktarlarının normal bir dağılım sergilediği, diğer yağ asidi bileşenlerinin ise normal dağılım sergilemediği görülmüştür. Tablo 3.20'den de görülebileceği üzere linoleik ve α -linolenik asit haricindeki tüm yağ asitleri hasat yılına bağlı olarak anlamlı farklılıklar göstermiştir. Bacchetta vd. [301] tarafından yapılan çalışmada, linoleik asit hariç, iki hasat yılı arasında yağ asidi içeriği bakımından önemli farklar gözlemlendiğini ortaya koymuştur. Taş ve Gökmen [360] ise Tombul Fındık'taki en az bir yağ asidi konsantrasyonunun hasat yılına bağlı olarak belirgin şekilde değiştiğini bildirmiştir. Buna göre 2021 yılı örneklerinin palmitik, stearik ve araşidik asit içeriklerinin 2022 yılı örneklerinden yüksek, oleik, linoleik ve eikoseneik asit içeriklerinin ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bu farklılıklar PCA analizi sonucunda elde edilen "score" grafiği üzerinde 2021 ve 2022 yılı örneklerinin belirgin şekilde ayrışmasına yol açmıştır.

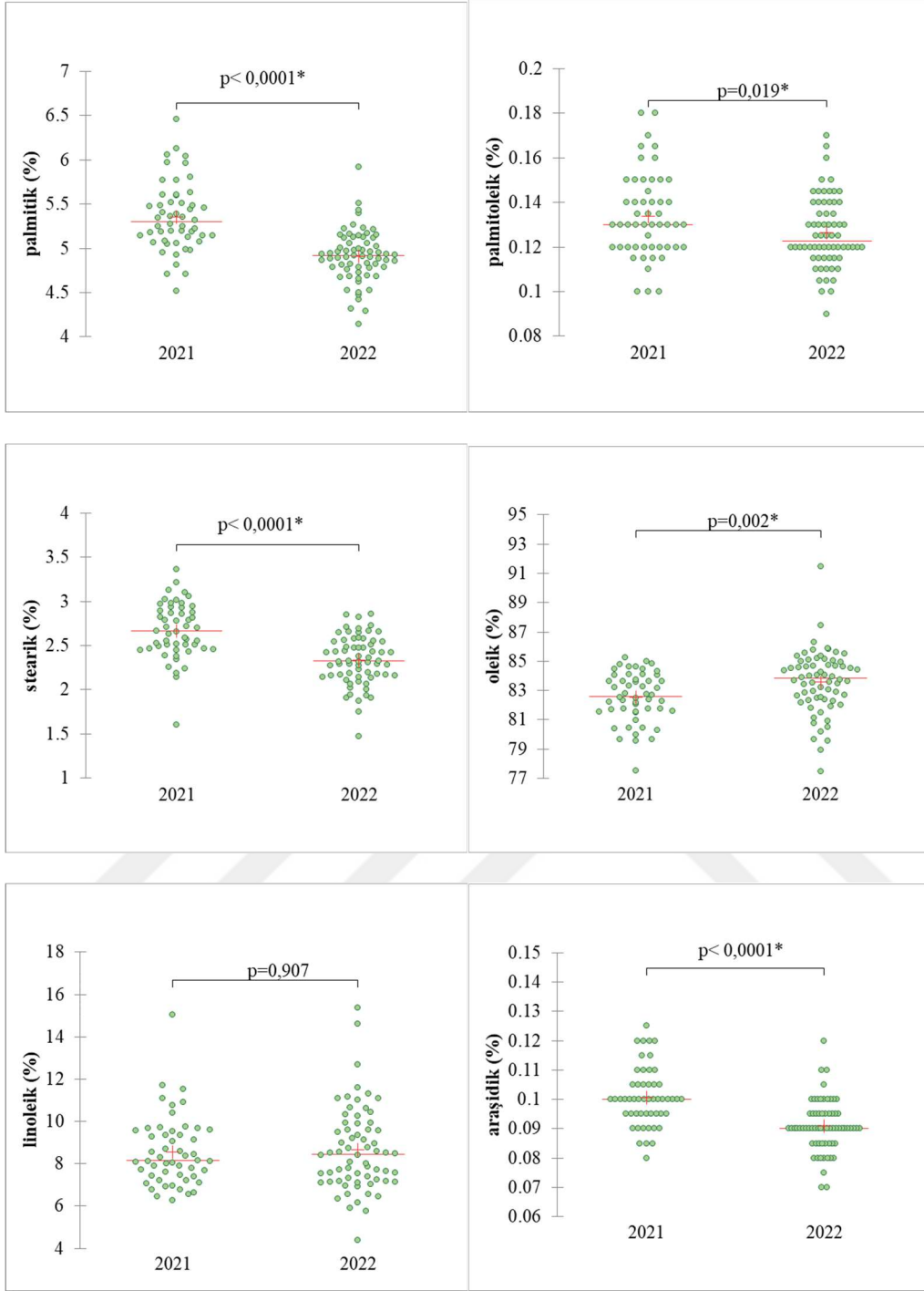
Fındık örneklerinin yağ asidi bileşenleri bakımından ortalamaları istatistiksel olarak farklı olsa dahi gerçekleşen standart sapmalarının yüksek olmasına bağlı olarak pratik anlamda birbirinden ayırmak net olarak mümkün değildir. Ortalama değerlerden uzakta kalan bir ya da birkaç örnek standart sapmanın yüksek olmasına neden olmaktadır. Palmitik asit ve palmitoleik asit içeriğinin 2021 yılı örneklerinde,

2022 yılı örneklerine göre daha yüksek saçınımlar gösterdiği görülmüştür. Benzer etki diğer yağ asitlerinde de gözlenmiştir.

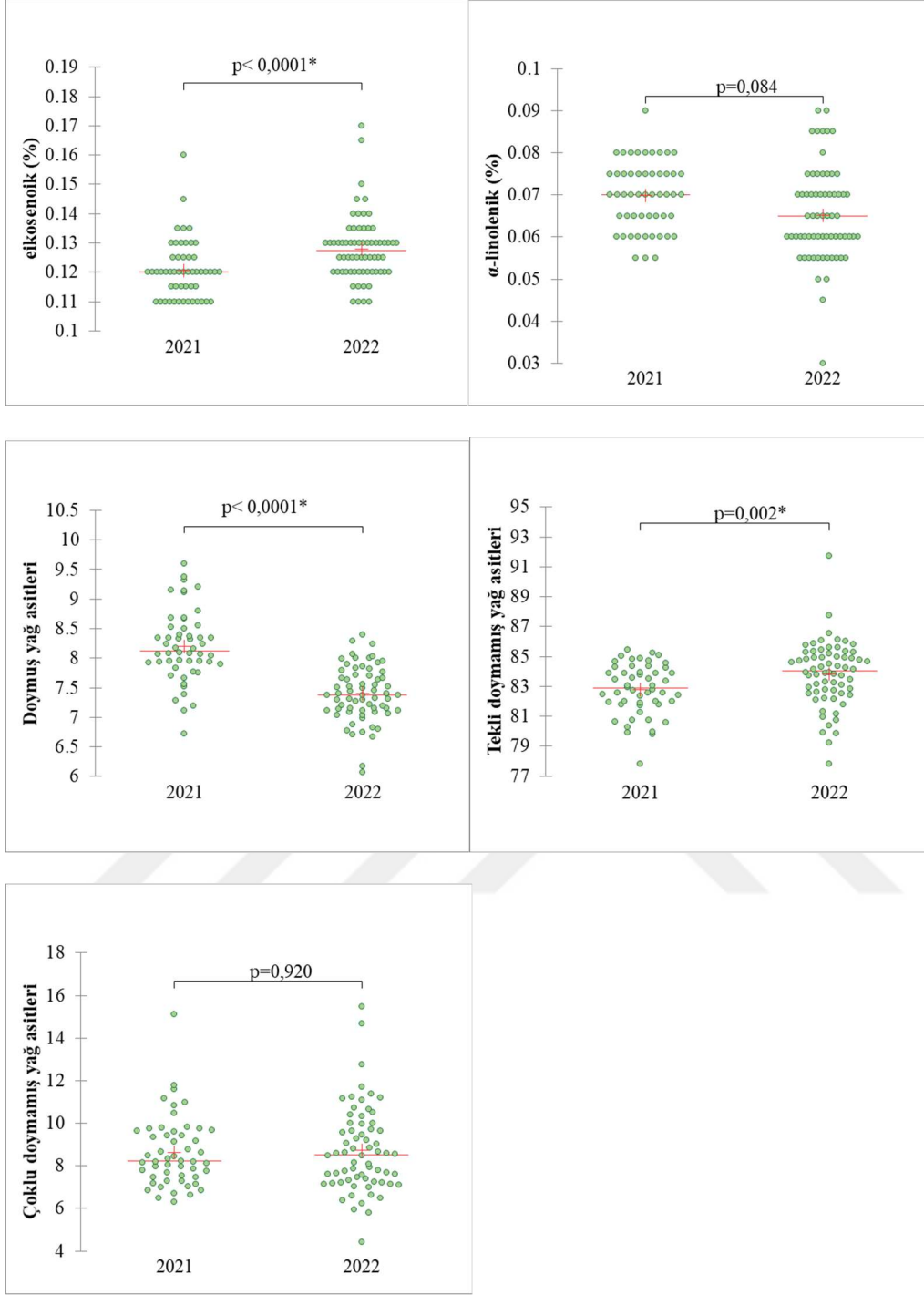
Tablo 3.20 2021 ve 2022 yılına ait fındıkların yağlarında tespit edilen yağ asitleri bileşenlerinin miktarları (%).

	2021	2022	<i>p</i>
Palmitik	5,354 ± 0,389	4,912 ± 0,293	<0,0001*
Palmitoleik	0,134 ± 0,019	0,126 ± 0,016	0,019*
Stearik	2,668 ± 0,315	2,332 ± 0,278	<0,0001*
Oleik	82,543 ± 1,695	83,583 ± 2,150	0,002**
Linoleik	8,561 ± 1,644	8,660 ± 1,997	0,907**
Araşidik	0,101 ± 0,010	0,091 ± 0,009	<0,0001**
Eikoseneik	0,121 ± 0,010	0,128 ± 0,010	<0,0001**
α-Linolenik	0,070 ± 0,008	0,065 ± 0,011	0,084**
Doymuş yağ asitleri	8,200 ± 0,597	7,398 ± 0,466	<0,0001*
Tekli doymamış yağ asitleri	82,798 ± 1,681	83,837 ± 2,147	0,002**
Çoklu doymamış yağ asitleri	8,631 ± 1,65	8,725 ± 2,006	0,920**

*Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde t-test ile karşılaştırılmıştır. ** Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Mann-Whitney ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen p değerleri istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.39 Yağ asidi bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)



Şekil 3.39 Yağ asidi bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)

Ayrıca coğrafi işaret bölgesi içinden ve coğrafi işaret bölgesi dışından temin edilen örnekler gruplandırılarak yağ asitleri içerikleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler

arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p<0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Mann-Whitney testi ($p<0,05$) gerçekleştirilmiştir. Yağ asidi bileşenlerinin coğrafi işaret bölgesi bazında karşılaştırıldığı Şekil 3.40'da stearik ve doymuş yağ asitleri miktarlarının normal bir dağılım sergilediği, diğer yağ asidi bileşenlerinin ise normal dağılım sergilemediği görülmüştür. Coğrafi işaret bölgesi içinden temin edilen fındıkların stearik, linoleik, araşidik ve α -linolenik asit içeriklerinin coğrafi işaret bölgesi dışından temin edilen örneklerle kıyasla daha yüksek buna karşın oleik ve eikoseneik asit içeriğinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir ($p<0,05$). Ayrıca, doymuş yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitleri içeriğinin coğrafi işaret bölgesi içinden temin edilen fındıkların coğrafi işaret bölgesi dışından temin edilen fındıklara kıyasla daha yüksek, tekli doymamış yağ içeriğinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu bağlamda örneklerin PCA score grafiği üzerinde coğrafi orijinlerine bağlı olarak kısmen ayrıştıkları görülmektedir.

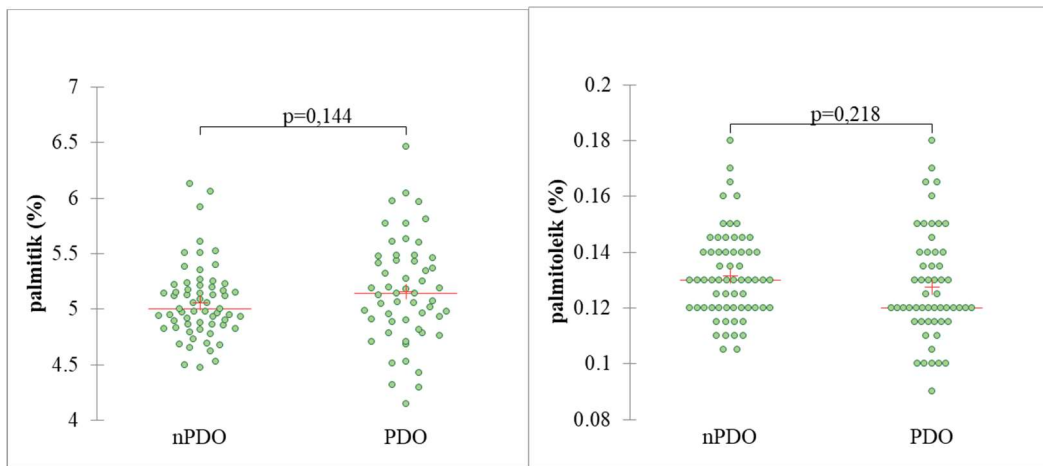
Farklı bölgelerde yetiştirilen ve üç yıl boyunca yıllık olarak örneklenen fındıkları karşılaştıran bir çalışmada, neredeyse tüm yağ asitleri için yıllar arasında önemli farklılıkların olduğu ve stearik, oleik ve linoleik asitler açısından bölgeler arasında dikkate değer farklılıkların bulunduğu gözlemlenmiştir [364]. Arjantin'den gelen fındıklardaki oleik asit seviyelerinin farklı coğrafi bölgelerde hafif dalgalanmalar gösterdiğini, bu çalışmada elde edilen sonuçların aksine, coğrafi konuma bağlı değişen değerlerin belirgin olduğu belirtilmektedir [365]. Benzer şekilde, Türk fındık çeşitlerinin coğrafi kökenini belirlemek için doymuş yağ asitleri ve çoklu doymamış yağ asitleri konsantrasyonlarındaki farklılıkların potansiyel olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir [296].

Cevizlerde, farklı bölgelerden toplanan çeşitli örnekler arasında bireysel yağ asitlerinin bileşimi ve miktarında önemli farklılıklar gözlenmiştir [366].

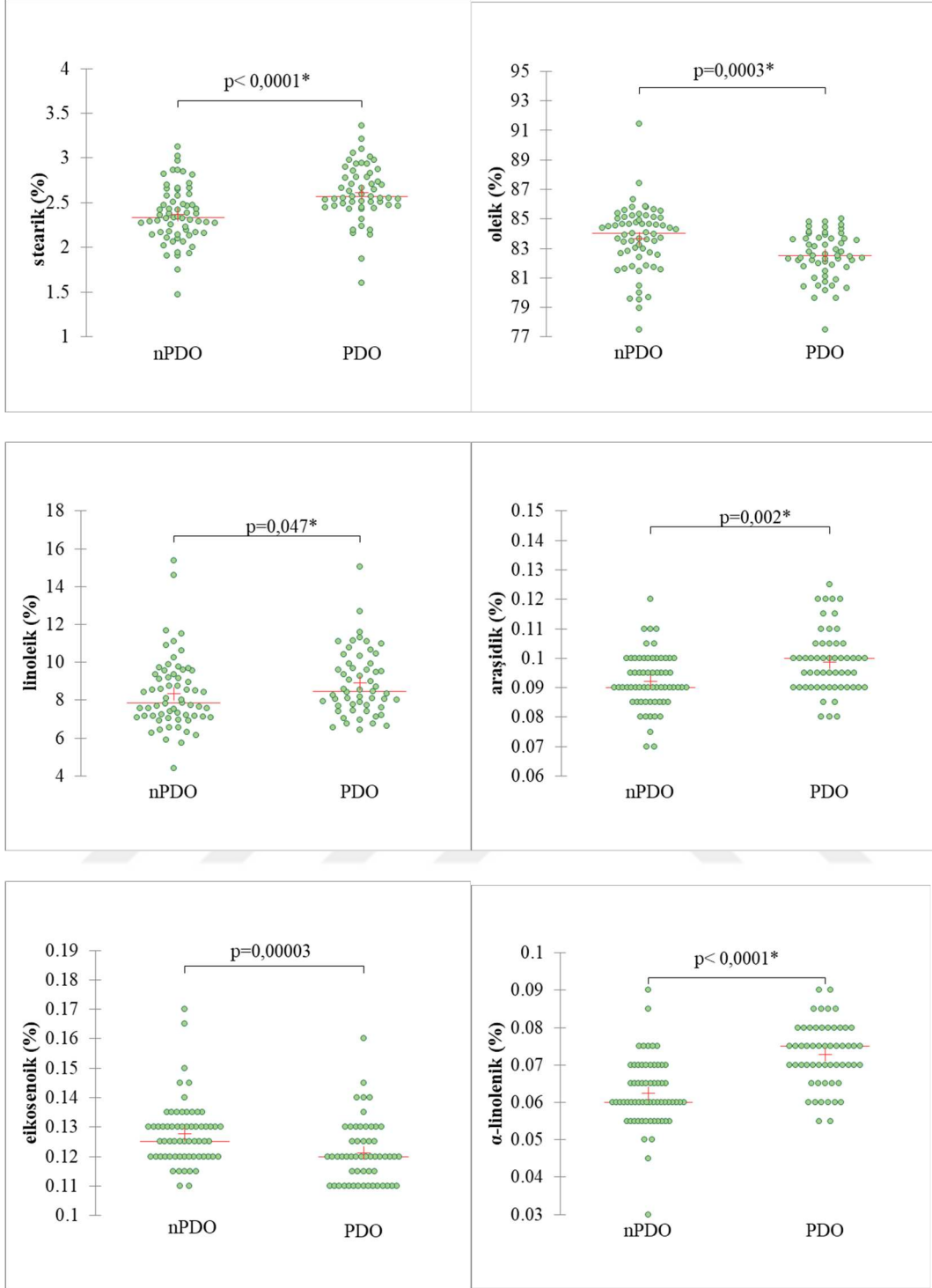
Tablo 3.21 Coğrafi işaret bölgesi içi (PDO) ve dışından (nPDO) temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen yağ asitleri bileşenlerinin miktarları (%).

	PDO	nPDO	<i>p</i>
Palmitik	5,160 ± 0,468	5,060 ± 0,334	0,144**
Palmitoleik	0,128 ± 0,019	0,132 ± 0,016	0,218**
Stearik	2,611 ± 0,315	2,366 ± 0,317	<0,0001*
Oleik	82,501 ± 1,563	83,669 ± 2,223	0,0003**
Linoleik	8,912 ± 1,727	8,358 ± 1,915	0,047**
Araşidik	0,099 ± 0,011	0,092 ± 0,009	0,002**
Eikosenik	0,121 ± 0,011	0,128 ± 0,011	0,000**
α-Linolenik	0,073 ± 0,008	0,062 ± 0,009	< 0,0001**
Doymuş yağ asitleri	7,944 ± 0,707	7,583 ± 0,571	0,003*
Tekli doymamış yağ asitleri	82,750 ± 1,553	83,928 ± 2,215	0,000**
Çoklu doymamış yağ asitleri	8,985 ± 1,731	8,420 ± 1,921	0,044**

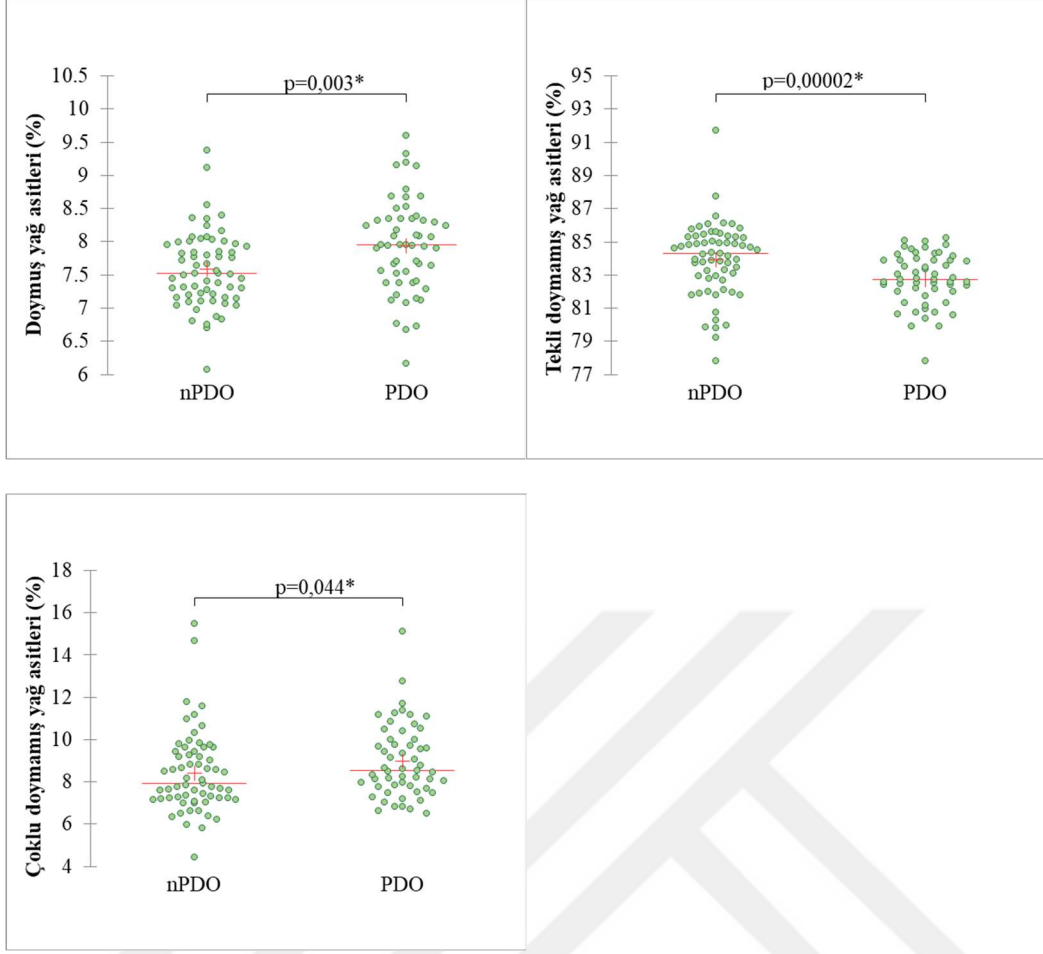
*Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde t-test ile karşılaştırılmıştır. ** Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Mann-Whitney ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen p değerleri istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.40 Yağ asidi bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)



Şekil 3.40 Yağ asidi bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)



Şekil 3.40 Yağ asidi bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)

Coğrafi orijinin fındıkların yağ asidi bileşimine etkisinin görüldüğü Şekil 3.40’da coğrafi orijin açısından yağ asidi bileşenlerinin saçınımlarının yüksek olduğu ve standard sapmanın yüksek olduğu belirlenmiştir. Palmitik ve palmitoleik asit miktarları dışındaki tüm yağ asidi bileşenlerinin coğrafi orijin bazında farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir.

Bahçe rakımının yağ asitleri kompozisyonu üzerinde etkili olduğu görülmüştür (Tablo 3.22). Rakım göre karşılaştırma yapabilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p<0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Kruskal-Wallis ($p<0,05$) gerçekleştirilmiştir. Palmitik, stearik ve doymuş yağ

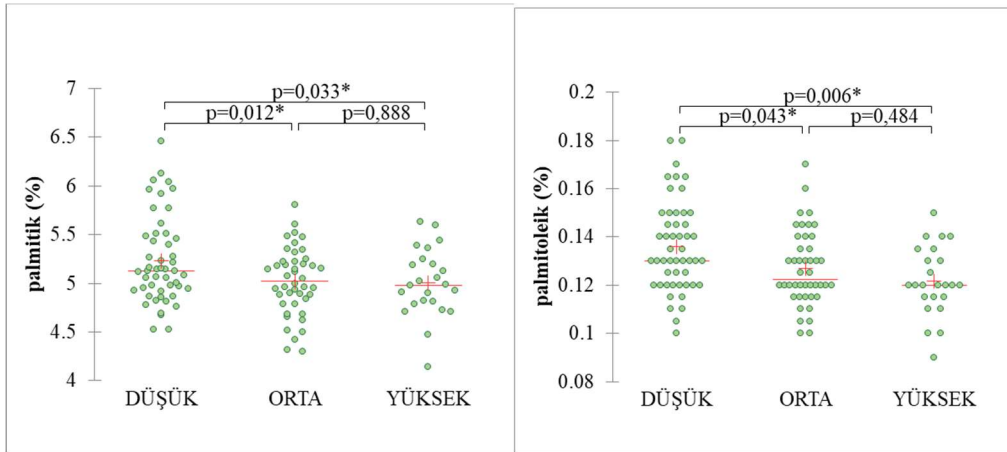
asitlerinin normal dağılım sergilediği, diğer yağ asidi bileşenlerinin ise normal dağılım göstermediği tespit edilmiştir.

Rakım arttıkça doymuş yağ asitleri olan palmitik, stearik ve araşidik asit içeriklerinde azalma gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarıyla uyumlu olarak, incelenen fındık çeşitlerinde doymuş yağ asidi kompozisyonunun rakımla birlikte azaldığı rapor edilmiştir [298]. Rakımdaki artışla birlikte çoklu doymamış yağ asitleri olan linoleik ve α -linolenik asit içeriklerinde ise artış olduğu görülmektedir. Diğer bir çoklu doymamış yağ asidi olan eikoseneik asit içeriğinde ise rakımdaki artışa bağlı bir azalma belirlenmiştir. Tespit edilen bu farklılıkların stearik, oleik ve linoleik asit dışındaki yağ asitleri için istatistiksel olarak anlamlı olduğu ($p<0,05$) belirlenmiştir. Farklı rakımlarda yetiştirilen beş farklı fındık çeşidinin yağ asidi kompozisyonu üzerindeki etkisini araştırılmış ve Çakıldak çeşidi dışında tüm çeşitlerde rakımdaki artışa bağlı oleik asidin artma eğilimi gösterdiğini rapor edilmiştir [367]. Benzer sonuçlar elde edilen farklı bir çalışmada, Sivri, Yomra ve Karayağlı çeşitlerinde oleik asit konsantrasyonunun yükseklikle önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir [298]. Mevcut çalışmanın bulgularından farklı olarak, incelenen tüm çeşitler için tekli ve çoklu doymamış yağ asitlerinin rakıma bağlı değişken sonuçlar elde edildiği rapor edilmiştir [367]. Bu doğrultuda, fındıkların yüksekliğe tepkisinin belirli bir çeşide ve bu tepkinin karmaşıklığına bağlı olarak değiştiğini ve bu nedenle sonucun genellikle doğrusal olmadığını açıklamışlardır [367].

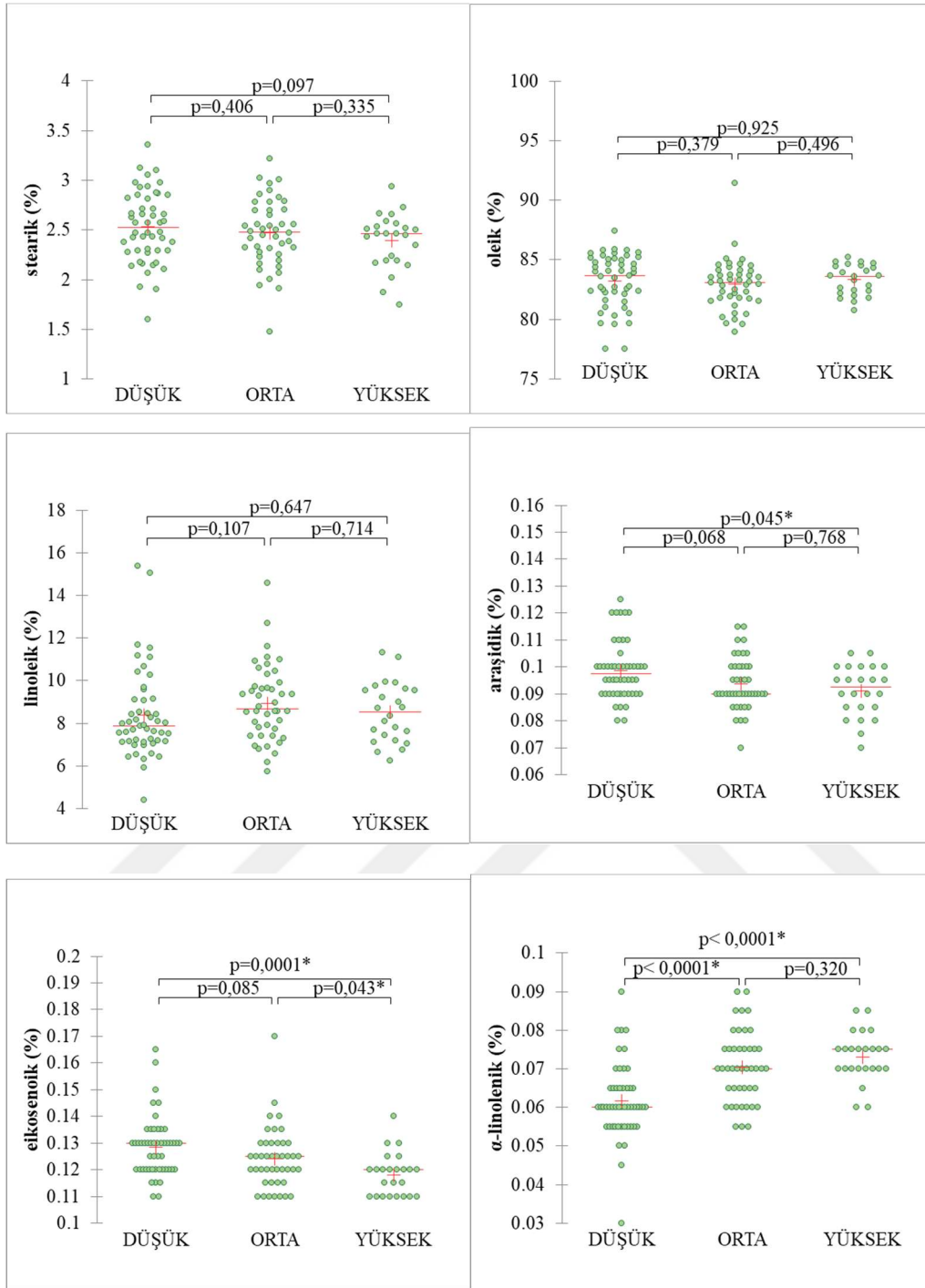
Tablo 3.22 Düşük (0-200 m), Orta (201-400 m) ve Yüksek (401+ m) rakımlı bahçelerden temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen yağ asitleri bileşenlerinin miktarları (%).

	Düşük	Orta	Yüksek	<i>p</i>
Palmitik	5,232 ± 0,448 a	5,019 ± 0,343 ab	5,006 ± 0,348 b	0,014*
Palmitoleik	0,136 ± 0,019 a	0,127 ± 0,015 b	0,122 ± 0,014 b	0,004**
Stearik	2,531 ± 0,358 a	2,470 ± 0,342 a	2,391 ± 0,275 a	0,246*
Oleik	83,197 ± 2,235 a	82,936 ± 2,124 a	83,318 ± 1,266 a	0,333**
Linoleik	8,379 ± 2,063 a	8,942 ± 1,779 a	8,513 ± 1,399 a	0,127**
Araşidik	0,099 ± 0,011 a	0,094 ± 0,010 ab	0,091 ± 0,009 b	0,021**
Eikoseneik	0,128 ± 0,011 a	0,124 ± 0,011 b	0,118 ± 0,008 b	0,000**
α -Linolenic	0,062 ± 0,010 a	0,070 ± 0,09 b	0,073 ± 0,006 b	<0,0001**
Doymuş yağ asitleri	7,932 ± 0,0732 a	7,651 ± 0,595 b	7.557 ± 0.537 b	0,032*
Tekli doymamış yağ asitleri	83,462 ± 2,225 a	83,187 ± 2,119 a	83.558 ± 1.263 a	0,324**
Çoklu doymamış yağ asitleri	8,441 ± 2,070 a	9,012 ± 1,783 a	8.586 ± 1.402 a	0,120**

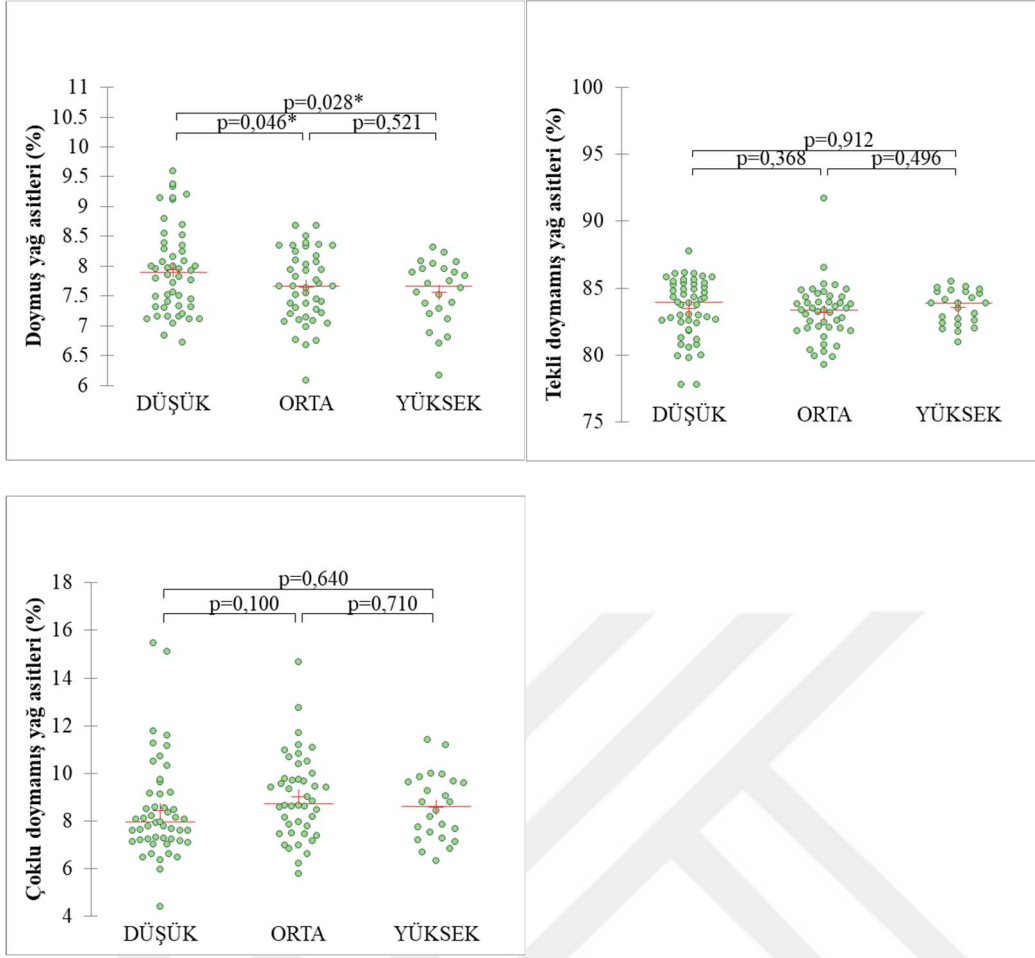
*Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde t-test ile karşılaştırılmıştır. ** Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Kruskal-Wallis ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen p değerleri istatistiksel farklılıkları göstermektedir. a, b: Aynı satırdaki farklı harfler $p<0,05$ düzeyinde istatistiksel farklılıkları göstermektedir.



Şekil 3.41 Yağ asidi bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)



Şekil 3.41 Yağ asidi bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)

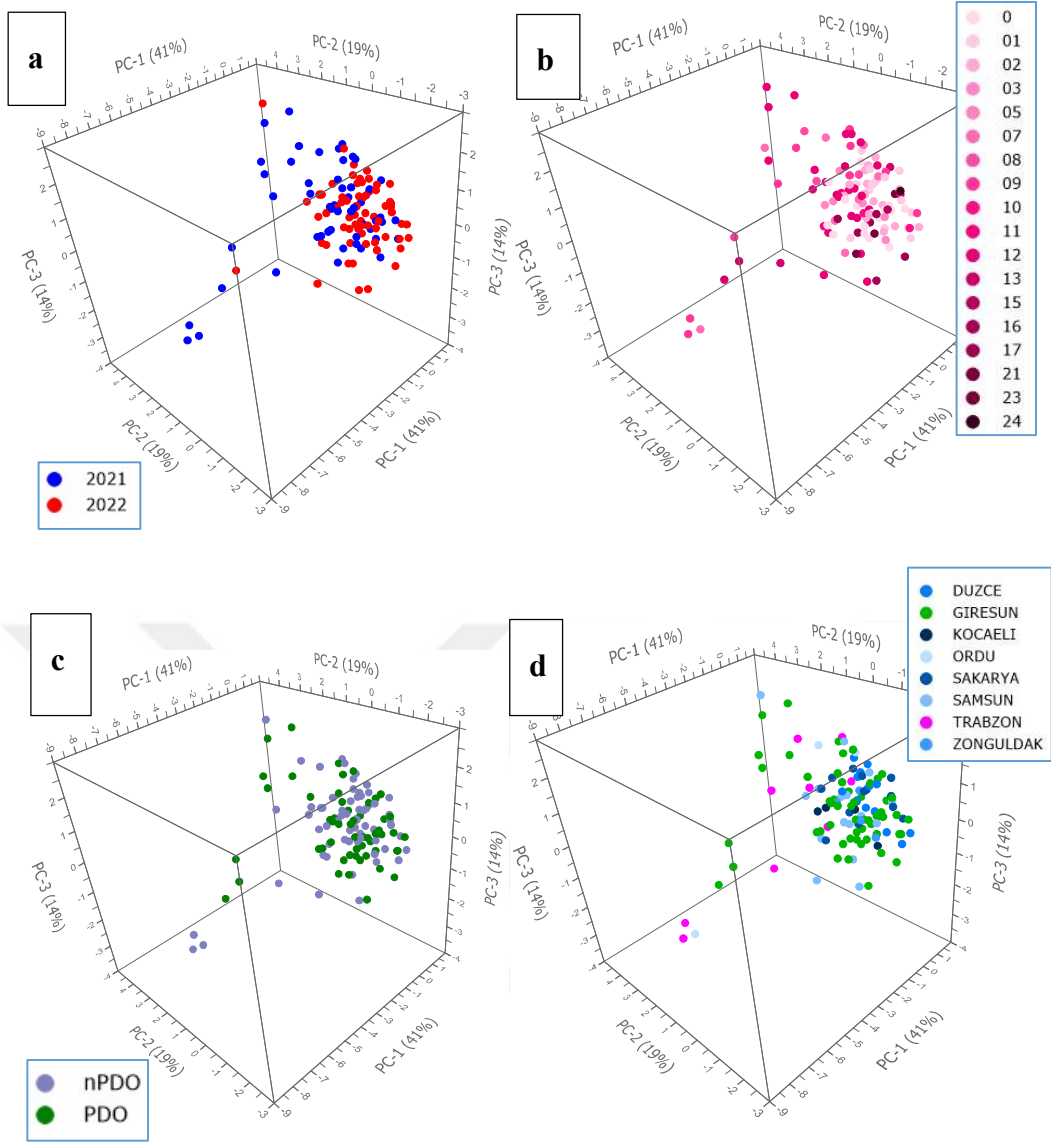


Şekil 3.41 Yağ asidi bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)

Fındıkların hasat sezonu, coğrafi orijin ve rakıma bağlı yağ asidi bileşimine etkisinin görüldüğü Şekil 3.39, 3.40 ve 3.41’de görüleceği gibi yağ asidi bileşenlerinde çok fazla saçınım mevcuttur. Bu doğrultuda, fındıkların yağ asidi kompozisyonunun iç ve dış pek çok faktöre bağlı olduğu söylenebilir.

3.6 Sterol Kompozisyonu

Sterol kompozisyonu bir bütün olarak PCA analizi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.42’de verilmiştir. Veri setindeki toplam varyasyonun %74’ünü açıklayan ilk üç temel bileşen üzerinden değerlendirildiğinde örnekler arasında hasat yılı, coğrafi orijin ve hasat gününe bağlı ayrışma tespit edilmemiştir.



Şekil 3.42 Sterol kompozisyonu veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

Fındık yağlarında 8 farklı sterol tespit edilmiştir (Tablo 3.23). Konsantrasyonu en yüksek sterol β -sitosterol'dür ve onu campesterol, $\Delta 7$ -avenasterol ve $\Delta 7$ -stigmastenol takip etmektedir. Alasalvar vd. [359] tarafından yapılan çalışmada, Türk Tombul fındık örneklerinde kolesterol, campesterol, stigmasterol, clerosterol, β -sitosterol, $\Delta 5$ -avenasterol+ β -sitostanol, $\Delta 7$ -stigmastenol ve $\Delta 7$ -avenasterol olmak üzere 9 farklı sterol tanımlanmıştır. Amaral vd. [2], 19 farklı fındık çeşidinde benzer miktarda sterol tespit etmiştir. Bu çalışmadan farklı olarak, kolesterol ve clerosterol tespit edilirken ve yapılan çalışmalarda sitostanol belirlenmemiştir. Farklı bir çalışmada, çeşitli kaynaklardan alınan 15 fındık yağında 10 sterol tespit edilmiştir [368]. Mevcut çalışma ile benzer şekilde, çalışmalarında kolesterol

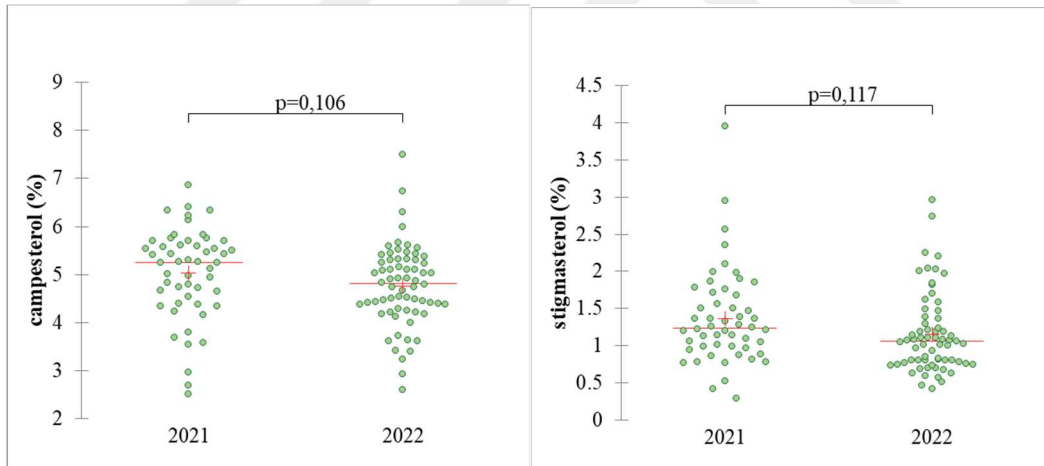
bulunmamakla birlikte, campestanol ve $\Delta 5$ -stigmastadienol izleri tespit edilmiştir. Bu farklılıkların, farklı analitik yöntemler veya cihazlar, ekstraksiyon yöntemleri ve saflaştırma adımları gibi örnek hazırlama tekniklerindeki varyasyonlara bağlı olduğu değerlendirilmiştir. Tüm çalışmalarda ortak olarak, incelenen tüm fındık yağları arasında β -sitosterol, en yüksek miktarda bulunan sterol bileşeni olarak ortaya çıkmıştır.

Hasat sezonunun sterol bileşimine etkisini inceleyebilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p < 0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Mann-Whitney testi ($p < 0,05$) gerçekleştirilmiştir. Campesterol ve $\Delta 5$ -avenasterol bileşenlerinin normal dağılım sergilediği diğer sterol bileşenlerinin ise normal dağılım sergilemediği tespit edilmiştir. İlk hasat yılında (2021) fındıkları toplam sterol içeriğinin, ikinci yıl hasat edilenlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak, 2021 yılında ortalamanın çok üzerinde elde edilen birkaç örnek nedeniyle saçınım yüksek olduğundan standart sapmalar da yüksektir (Şekil 3.43). Hasat sezonunun etkisi incelendiğinde, $\Delta 7$ -campesterol, β -sitosterol, $\Delta 5$ -avenasterol ve $\Delta 7$ -avenasterol içeriklerinde istatistiksel olarak anlamlı önemli farklıklar gözlemlenmiştir. Cevizlerde hasat yılı ve coğrafi konumun etkisinin incelendiği çalışmada, sterol seviyelerindeki önemli varyasyonların, hasat yılı ve coğrafi konumla değişen, aylık yağış ve sıcaklık gibi çevresel faktörlerdeki farklılıklara atfedildiğini belirtmiştir [369].

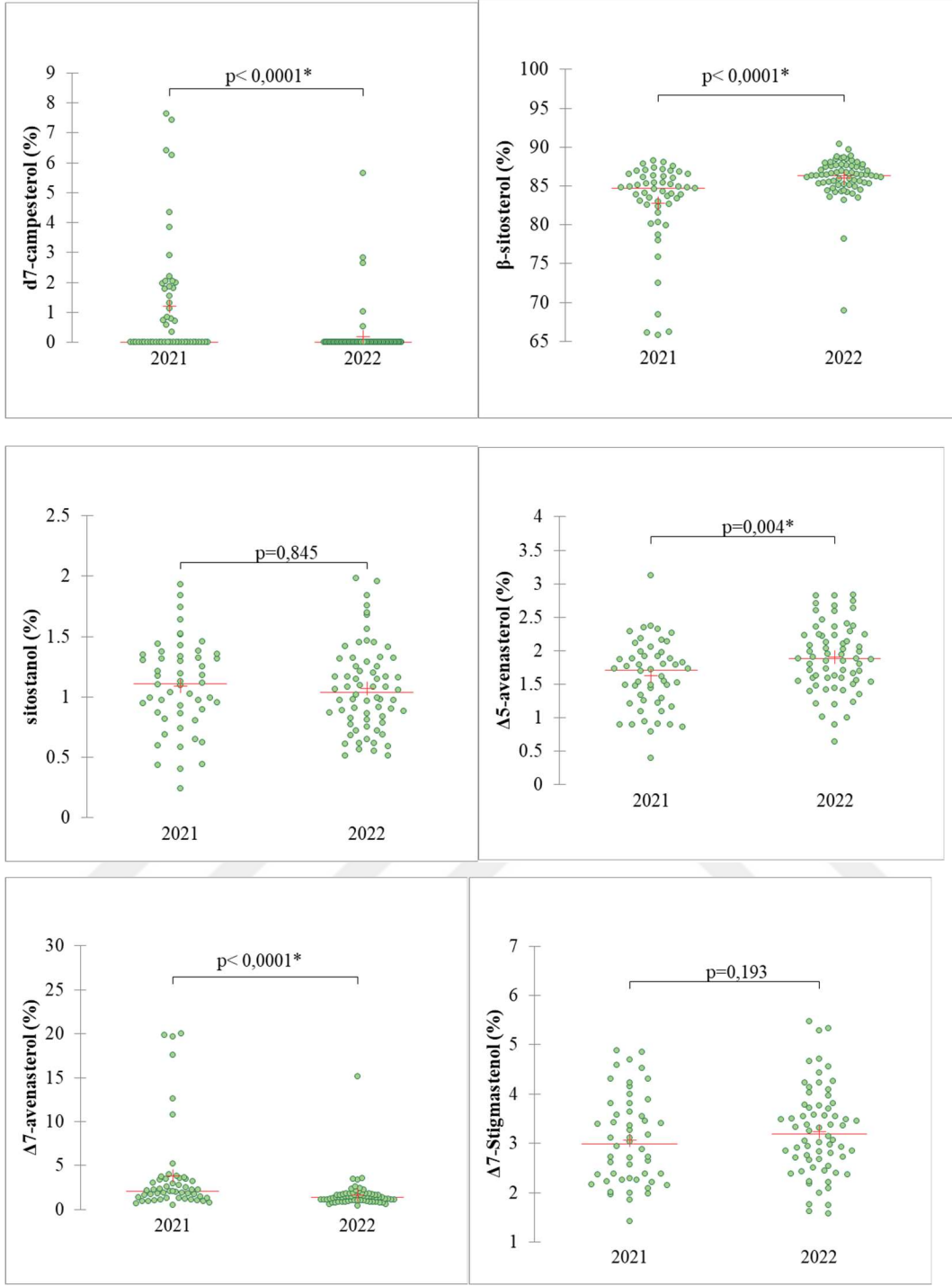
Tablo 3.23 2021 ve 2022 yılına ait findıkların yağlarında tespit edilen sterol bileşenlerinin miktarları (%).

	2021	2022	<i>p</i>
Campesterol	5,032 ± 0,943	4,764 ± 0,846	0,106*
Stigmasterol	1,370 ± 0,639	1,154 ± 0,537	0,117**
Δ7-campesterol	1,201 ± 1,977	0,192 ± 0,840	<0,0001**
β-sitosterol	82,787 ± 5,631	86,023 ± 2,829	<0,0001**
Sitostanol	1,092 ± 0,372	1,068 ± 0,357	0,845**
Δ5-avenasterol	1,622 ± 0,519	1,898 ± 0,504	0,004*
Δ7-avenasterol	3,820 ± 4,985	1,662 ± 1,804	<0,0001**
Δ7-Stigmastenol	3,070 ± 0,898	3,236 ± 0,892	0,193**
T.Sterol (mg/kg)	1255,481 ± 275,669	1244,848 ± 110,611	0,002**

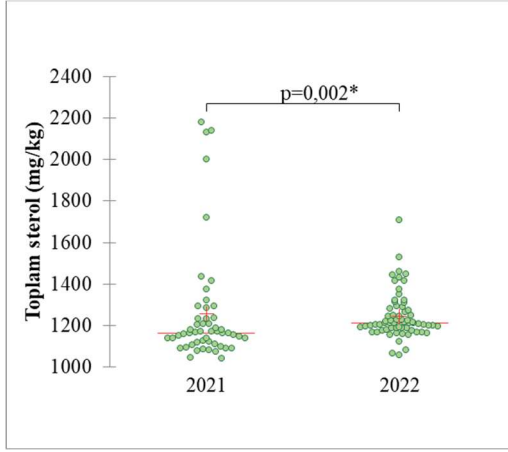
*Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde t-test ile karşılaştırılmıştır. ** Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Mann-Whitney ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen p değerleri istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.43 Sterol bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)



Şekil 3.43 Sterol bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)
(devamı)



Şekil 3.43 Sterol bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)

Sterol bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırıldığı Şekil 3.43’de bazı fındık örneklerinin ortalama değerlerden çok yüksek ve çok düşük sterol bileşeni içermesi nedeniyle saçınımlar çok yüksektir. Özellikle $\Delta 7$ -campesterol ve $\Delta 7$ -avenasterol bileşenlerinde bu durum ön plana çıkmaktadır. Örneklerdeki bu saçınımlar standart sapmanın, örneklerin ortlamasından daha yüksek olmasına neden olmaktadır (Tablo 3.23).

Coğrafi orijinin sterol bileşimine etkisini inceleyebilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p<0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Mann-Whitney testi ($p<0,05$) gerçekleştirilmiştir. Campesterol, sitostanol ve $\Delta 5$ -avenasterol bileşenlerinin normal dağılım sergilediği diğer sterol bileşenlerinin ise normal dağılım sergilemediği tespit edilmiştir. $\Delta 5$ -avenasterol ve $\Delta 7$ -stigmastenol bileşenlerinin coğrafi işaret bölgesi içerisinde gelen fındıklar ile coğrafi işaret bölgesi dışından gelen fındıklar açısından farklılıklar olduğu diğer sterol bileşenlerinde ise coğrafi orijinin sterol içeriği açısından anlamlı farklılıklar taşımadığı görülmüştür.

Gancedo vd. [368], İspanya'nın farklı bölgelerinden alınan dokuz farklı fındık çeşidi incelemiş ve sterol kompozisyonu açısından örnekler arasında önemli bir fark tespit edilmemiştir. Yorulmaz vd. [370], Türkiye'nin farklı bölgelerinden gelen 17 farklı fındık çeşidinin β -sitosterol ve toplam sterol içeriğini araştırmış ve farklı

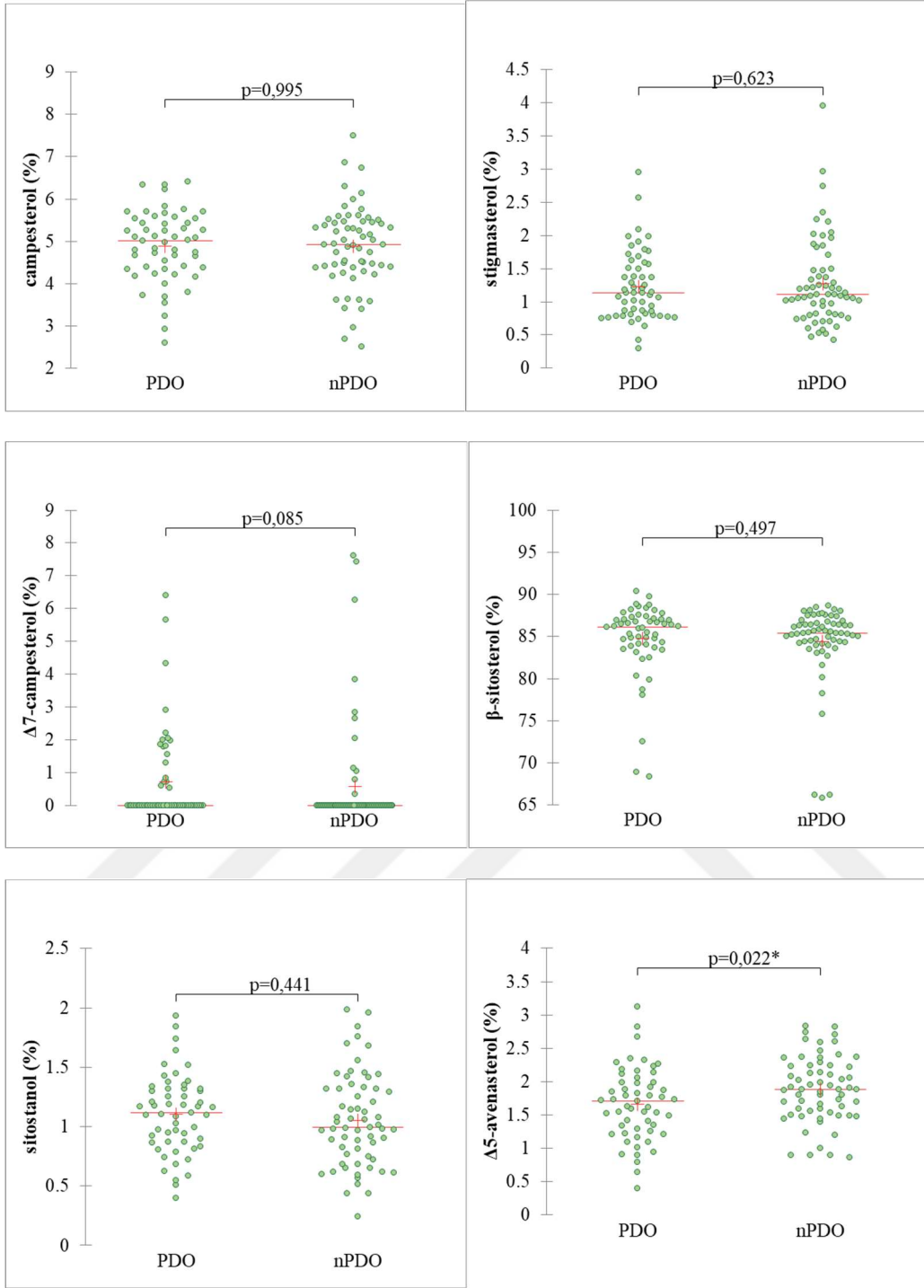
bölgelerden gelen çeşitlerin toplam sterol içeriklerinin karşılaştırılabilir olduğunu, genellikle benzer bir aralıkta yer aldığını, bölge ve çeşit x bölge etkileşimi açısından önemli bir fark olmadığını raporlamıştır. Çalışma sonucunda, sterol içeriği ile kullanılan spesifik çeşit arasında güçlü bir ilişki olduğunu öne sürmüşlerdir [370]. Parcerisa vd. [371], coğrafi kökene bağlı olarak sterol içeriği açısından önemli bir fark tespit edilmediğini bildirmiştir. Bu bulgular, coğrafi köken açısından β -sitosterol ve toplam sterol kompozisyonunda önemli bir fark olmadığı yönündeki bu çalışma sonuçlarını doğrulamaktadır.

Ceviz yağlarında, farklı bölgelerden gelen çeşitli ceviz türleri arasında sterol içeriğinde önemli bir değişkenlik gözlemlenmiştir [372]. Bu çalışmanın aksine, Gong vd. [373] cevizlerin orijininin İngiliz cevizlerinin sterol kompozisyonları üzerinde minimal bir etkiye sahip olduğunu bildirmiştir.

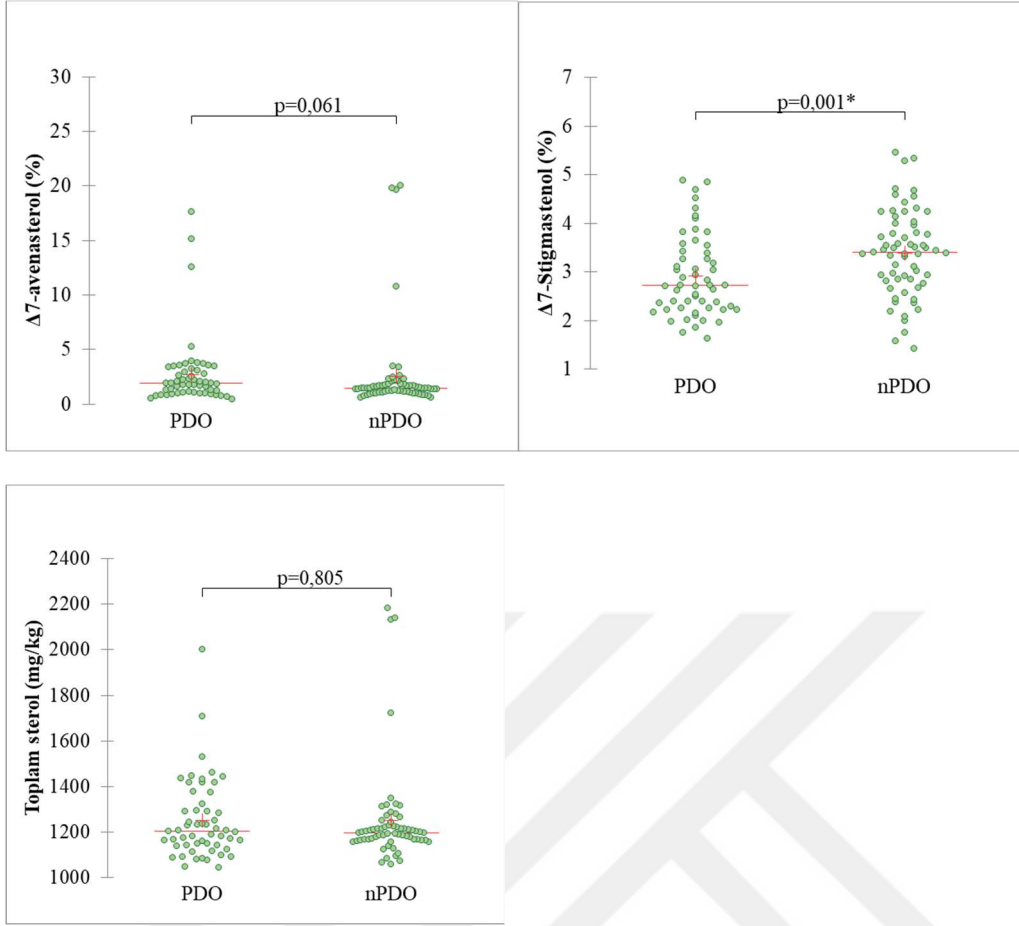
Tablo 3.24 Coğrafi işaret bölgesi içi (PDO) ve dışından (nPDO) temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen sterol bileşenlerinin miktarları (%).

	PDO	nPDO	<i>p</i> *
Campesterol	4,883 ± 0,840	4,882 ± 0,949	0,995*
Stigmasterol	1,227 ± 0,517	1,269 ± 0,652	0,623**
Δ 7-campesterol	0,713 ± 1,396	0,571 ± 1,650	0,085**
β -sitosterol	84,772 ± 4,413	84,444 ± 4,731	0,497**
Sitostanol	1,106 ± 0,329	1,054 ± 0,390	0,441*
Δ 5-avenasterol	1,658 ± 0,543	1,879 ± 0,493	0,022*
Δ 7-avenasterol	2,727 ± 3,226	2,514 ± 4,117	0,061**
Δ 7-Stigmastenol	2,908 ± 0,831	3,386 ± 0,895	0,001**
T.Sterol (mg/kg)	1249,710 ± 172,849	1249,380 ± 222,191	0,805**

*Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde t-test ile karşılaştırılmıştır. ** Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Mann-Whitney ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen p değerleri istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.44 Sterol bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)



Şekil 3.44 Sterol bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)

Sterol bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırıldığı Şekil 3.44’de hasat yılı bazında yapılan karşılaştırmaya benzer şekilde bazı fındık örneklerinin ortalama değerlerden çok yüksek ve çok düşük sterol bileşeni içermesi nedeniyle saçınımlar çok yüksektir. Özellikle $\Delta 7$ -campesterol ve $\Delta 7$ -avenasterol bileşenlerinde bu durum ön plana çıkmaktadır. Örneklerdeki bu saçınımlar standart sapmanın, örneklerin ortlamasından daha yüksek olmasına neden olmaktadır (Tablo 3.24).

Tablo 3.25 Düşük (0-200 m), Orta (201-400 m) ve Yüksek (401+ m) rakımlı bahçelerden temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen sterol bileşenlerinin miktarları (%).

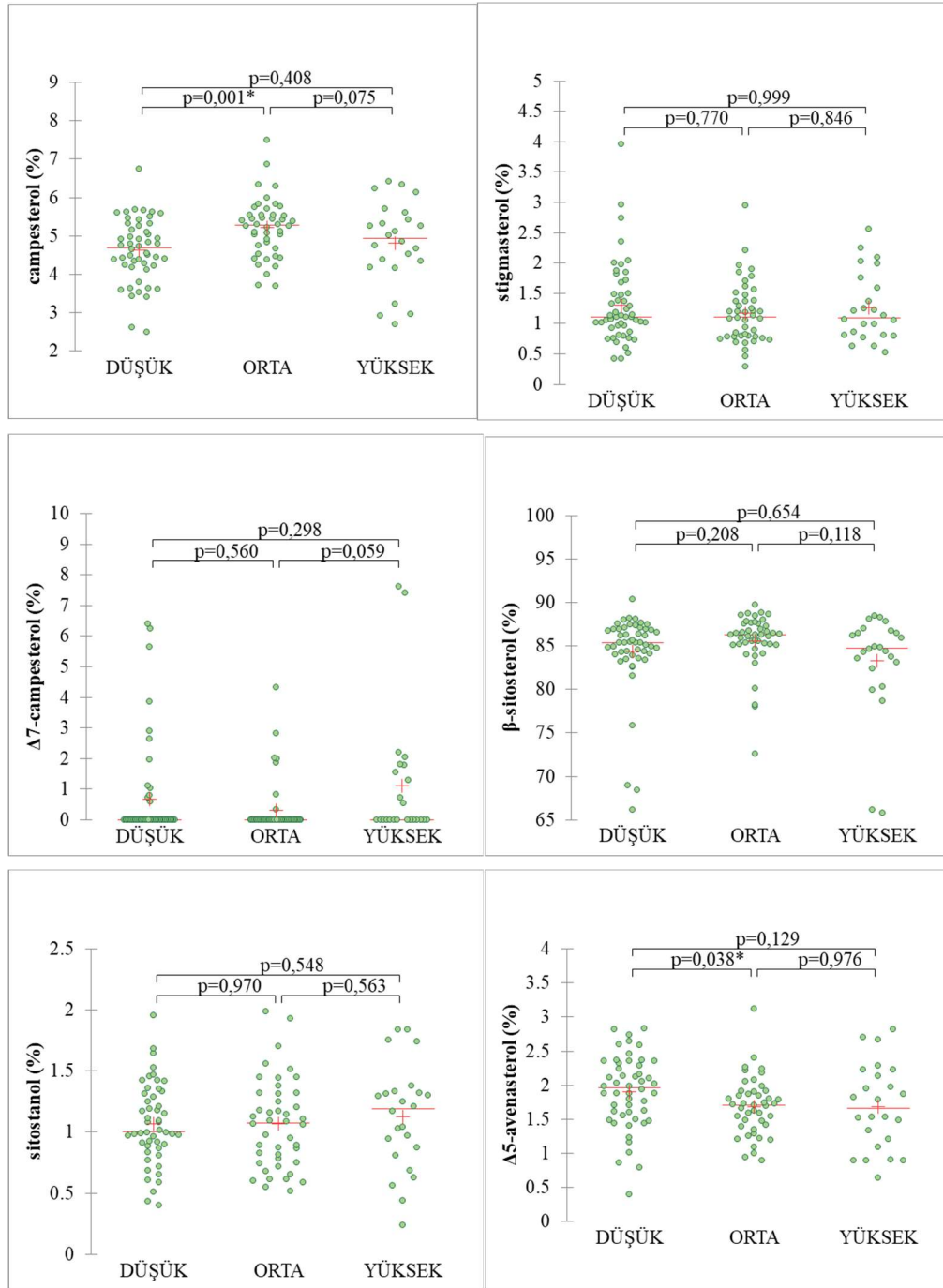
	Yüksek	Orta	Düşük	<i>p</i>
Campesterol	4,811 ± 1,072 a	5,217 ± 0,765 ab	4,622 ± 0,832 b	0,004*
Stigmasterol	1,268 ± 0,569 a	1,176 ± 0,510 a	1,305 ± 0,668 a	0,757**
Δ7-campesterol	1,125 ± 2,118 a	0,323 ± 0,896 a	0,678 ± 1,609 a	0,068**
β-sitosterol	83,244 ± 5,922 a	85,591 ± 3,164 a	84,372 ± 4,770 a	0,081**
Sitostanol	1,123 ± 0,433 a	1,066 ± 0,364 a	1,068 ± 0,329 a	0,798*
Δ5-avenasterol	1,683 ± 0,628 a	1,687 ± 0,428 a	1,900 ± 0,537 a	0,092*
Δ7-avenasterol	3,630 ± 5,070 ab	1,879 ± 1,877 a	2,772 ± 4,095 ab	0,048**
Δ7-Stigmastenol	3,106 ± 0,976 a	3,059 ± 0,792 a	3,282 ± 0,943 a	0,459*
T.Sterol (mg/kg)	1302,664 ± 303,935 a	1218.048 ± 112.064 a	1251,739 ± 196,808 a	0,708**

*Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde t-test ile karşılaştırılmıştır. **Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Kruskal-Wallis ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen p değerleri istatistiksel farklılıkları göstermektedir. a, b: Aynı satırdaki farklı harfler $p<0,05$ düzeyinde istatistiksel farklılıkları göstermektedir.

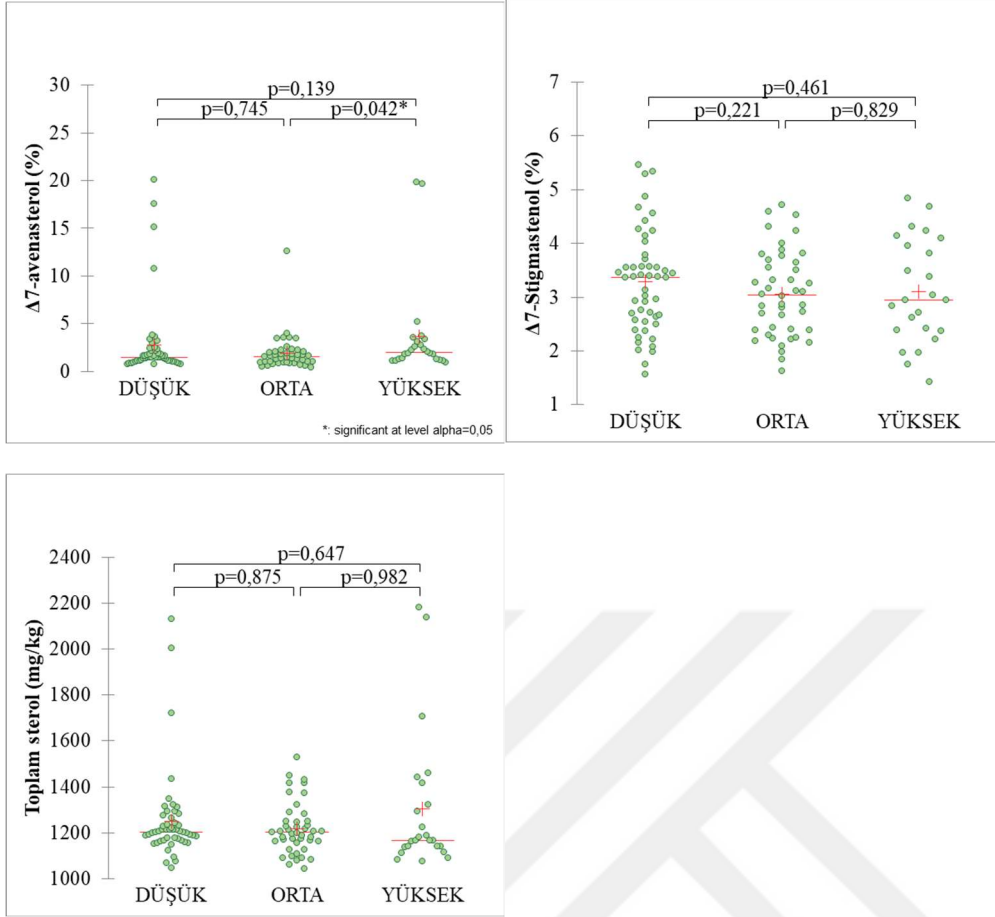
Rakıma göre karşılaştırma yapabilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p<0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Kruskal-Wallis testi ($p<0,05$) gerçekleştirilmiştir. Campesterol, sitostanol, Δ5-avenasterol ve Δ7-Stigmastenol içeriklerinin normal dağılım sergilediği, diğer sterol bileşenlerinin ise normal dağılım göstermediği tespit edilmiştir. Rakımın fındık yağlarının sterol kompozisyonuna etkisi incelendiğinde campesterol ve Δ7-avenasterol kompozisyonundaki etkisinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüş ancak diğer sterol bileşenlerinde rakımın etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Sterol bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırıldığı Şekil 3.45’de hasat yılı ve coğrafi orijin bazında yapılan karşılaştırmaya benzer şekilde bazı fındık örneklerinin ortalama değerlerden çok yüksek ve çok düşük sterol bileşeni içermesi nedeniyle saçınımlar çok yüksektir. Özellikle Δ7-campesterol ve Δ7-avenasterol bileşenlerinde bu durum ön plana çıkmaktadır. Örneklerdeki bu saçınımlar standart

sapmanın, örneklerin ortalamasından daha yüksek olmasına neden olmaktadır (Tablo 3.25).



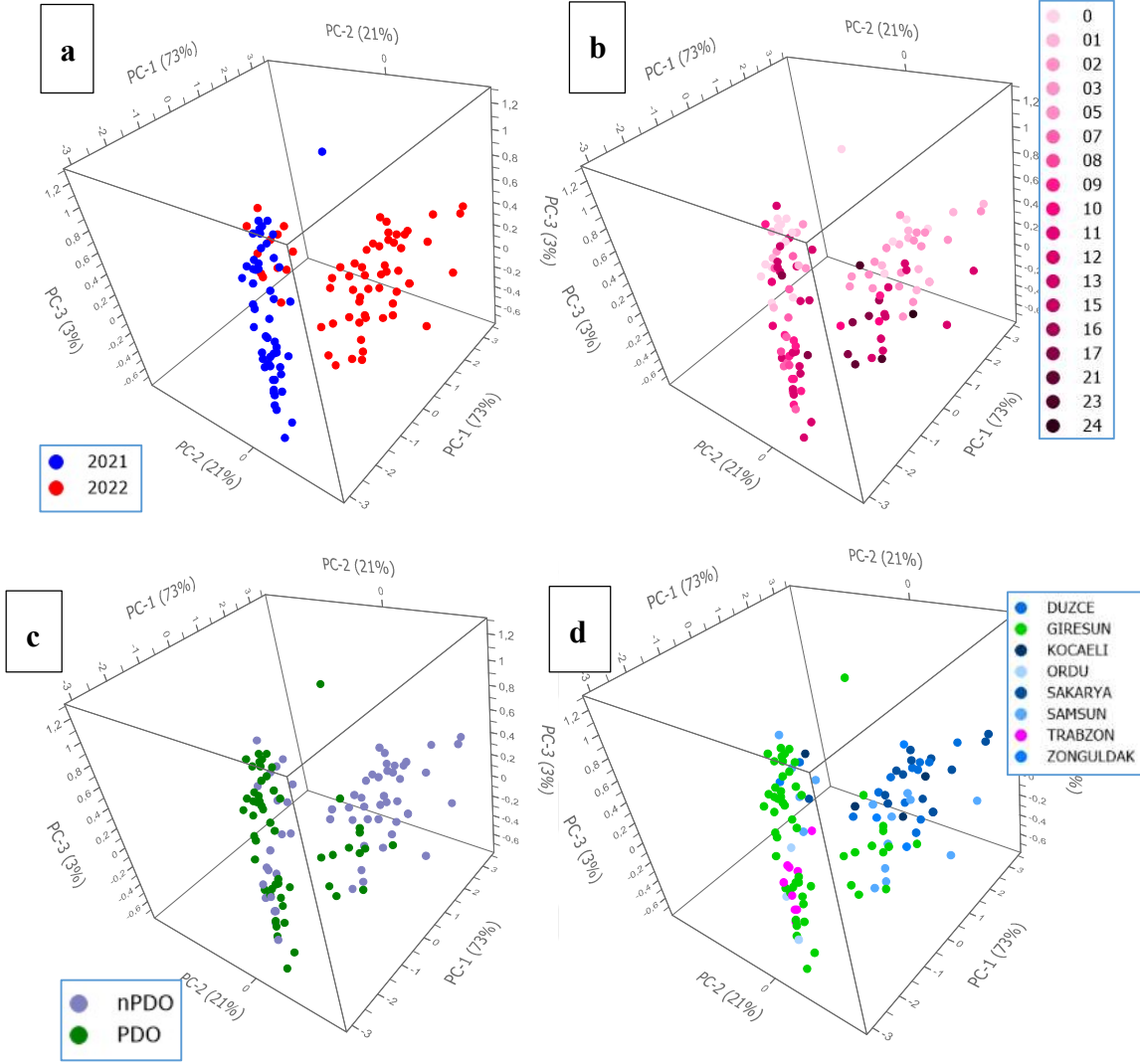
Şekil 3.45 Sterol bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA (p=0.05) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi (p=0.05) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)



Şekil 3.45 Sterol bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA ($p=0.05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi ($p=0.05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)

3.7 Tokol Bileşenleri

Fındık yağlarında tespit edilen tokoferol bileşenleri Tablo 3.26’da verilmiştir. Fındık örneklerinin tokol verileri üzerinde gerçekleştirilen PCA analizi sonucunda elde edilen ‘score plot’ grafikleri Şekil 3.46’da verilmiştir. Fındıkların hasat yılına bağlı olarak PC1 üzerinde belirgin şekilde gruplaştıkları görülmektedir.



Şekil 3.46 Tokol kompozisyonu veriseti üzerinde gerçekleştirilen PCA analize ait PC1, PC2 ve PC3 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Fındık örnekleri hasat yılı (a), hasat günü (b) ve coğrafi orijine (c, d) göre renklendirilmişlerdir.

Hasat sezonunun tokol bileşimine etkisini inceleyebilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p < 0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Mann-Whitney testi ($p < 0,05$) gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen tüm tokol bileşenlerinin normal dağılım sergilemediği tespit edilmiştir. Tüm tokol bileşenleri açısından 2022 örneklerinin içeriklerinin 2021 yılı örneklerine kıyasla belirgin şekilde yüksek olduğu ($p < 0,05$) görülmüştür. Taş ve Gökmen [360] ve Ebrahim vd. [374], çalışmalarında farklı hasat yılları arasında toplam tokoferol

seviyelerinde dikkate değer değışiklikler olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmaların aksine, Król vd. [375], hasat yılının incelenen örneklerin tokoferol kompozisyonunu etkilemediğini ve Bacchetta vd. [301] ise iki hasat yılı arasında α -tokoferol açısından önemli bir farklılık gözlemlenmediğini bildirmiştir.

Tokol bileşenleri arasında en dikkat çekici farkın δ -tokoferol içeriğinde olduğu belirlenmiştir. δ -tokoferol 2021 yılı örneklerinde sadece birkaç örnekte tespit edilmişken 2022 örneklerinde ortalama $4,1 \pm 3,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ düzeyinde δ -tokoferol tespit edilmiştir. Bu farklılıklar Şekil 3.47’de daha net bir şekilde görülmektedir.

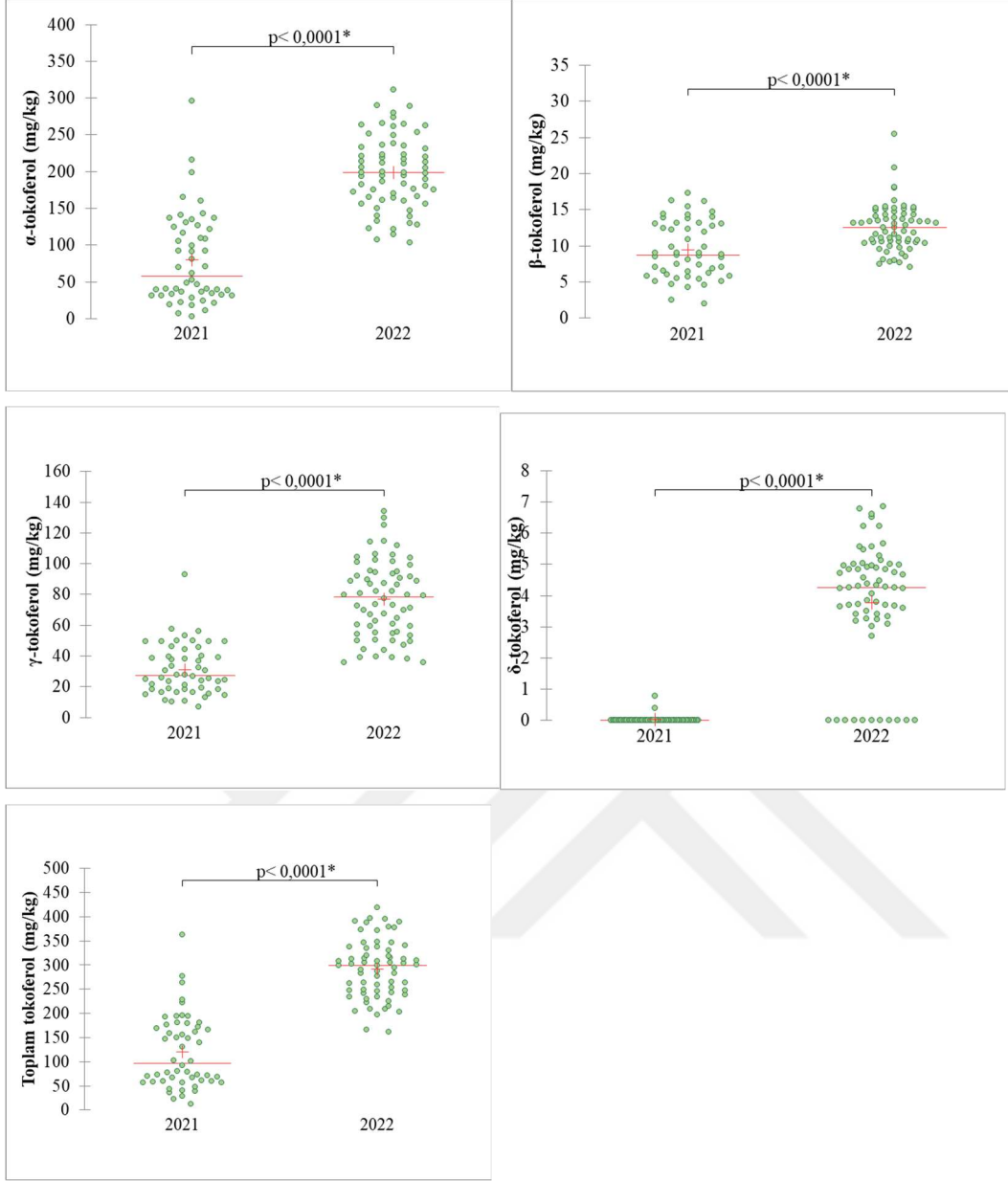
Hasat gününe bağlı olarak da fındıkların tokol içeriklerinde farklılıklar olduğu görülmüştür. Daha az belirgin olmakla beraber örneklerin PC2 temel bileşeni üzerinde ise hasat gününe bağlı olarak kümeleşme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle hasat sezonunun ilk 7 günü toplanan fındıkların bu tarihin sonrasında hasat edilen fındıklardan daha fazla tokoferol içerdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, Crews vd. [377] tarafından bildirilen çalışmaya benzemektedir; bu çalışmada, çekirdek geliştikçe α -tokoferol miktarının arttığı, buna karşılık β - ve δ -tokoferol seviyelerinin azaldığı belirtilmiştir. Buna karşılık, γ -tokoferol seviyeleri başlangıçta çekirdek gelişiminin erken döneminde artmakta, ancak daha sonra azalmaktadır.

Matthäus vd. [363], çeşitli hasat dönemlerinin badem ve ceviz yağlarının yağ içeriği, yağ asidi bileşimi, tokoferol seviyeleri ve sterol içerikleri üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu bildirmiştir.

Tablo 3.26 2021 ve 2022 yılına ait fındıkların yağlarında tespit edilen tokol bileşenlerinin miktarları (mg/kg).

	2021	2022	<i>p</i>
α -tokoferol	79,587 \pm 60,978	198,620 \pm 49,213	<0,0001*
β -tokoferol	9,454 \pm 3,913	12,536 \pm 3,208	<0,0001*
γ -tokoferol	31,213 \pm 16,340	76,689 \pm 24,850	<0,0001*
δ -tokoferol	0,022 \pm 0,117	3,780 \pm 1,939	<0,0001*
Toplam	120,277 \pm 75,121	291,625 \pm 60,213	<0,0001*
VITE	86,49	212,52	

*Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Mann-Whitney ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen p değerleri istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.47 Tokol bileşenlerinin hasat yılı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)

Hasat sezonunun tokol bileşimine etkisini inceleyebilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p < 0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Mann-Whitney testi ($p < 0,05$) gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen tüm tokol bileşenlerinin normal dağılım sergilemediği tespit edilmiştir.

Coğrafi işaret bölgesi içerisinde gelen fındıklarla coğrafi işaret bölgesi dışından gelen fındıkların β-tokoferol içeriği dışında tokol bileşenlerinin ortalamalarının

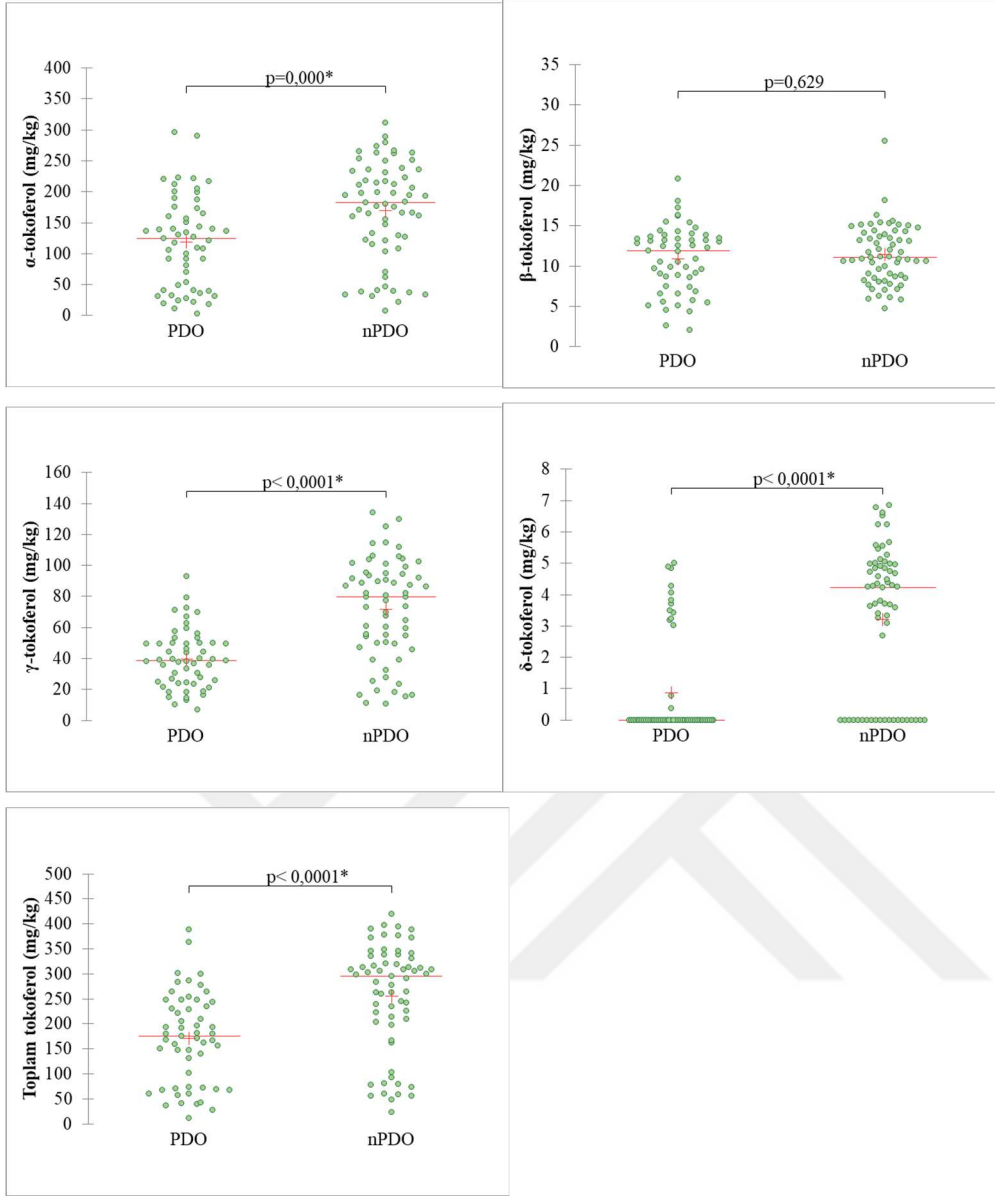
farklı olduğu görülmüştür. Şekil 3.48’de görüldüğü gibi tüm tokol bileşenlerinde saçınımlar görüldüğü için tokol bileşenlerinin standart sapmaları da yüksektir. Hasat yılı 2022 olan örneklerde çok daha fazla coğrafi işaret bölgesi dışı örnek temin edilebildiğinden coğrafi işaret bölgesi dışı örneklerin tokol içeriklerinin de coğrafi işaret bölgesi içi örneklerden daha yüksek olmasına yol açmıştır. Buna bağlı olarak fındık örneklerinin PC1 üzerinde coğrafi orijinlerine bağlı olarak kısmen ayrıştığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, coğrafi kökene bağlı olarak tokoferol içeriğinde önemli bir fark tespit edilmediğini bildiren Parcerisa vd. [371] ile uyumlu değildir. Bazı çalışmalarda [360], [377] fındık yağlarında δ -tokoferol tespit edilmemiştir. Bununla birlikte, [359], [378] tarafından incelenen fındık yağlarında küçük miktarlarda δ -tokoferol tespit edilmiştir.

Lavedrine vd. [376], cevizlerde bulunan tokoferol içeriğini etkileyen birincil faktör olarak coğrafi konumun öne çıktığını ve coğrafi kökenin etkisinin çeşitsel faktörlere kıyasla daha belirgin olduğunu belirtmiştir.

Tablo 3.27 Coğrafi işaret bölgesi içi (PDO) ve dışından (nPDO) temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen tokol bileşenlerinin miktarları (mg/kg).

	PDO	nPDO	<i>p</i>
α -tokoferol	119,227 \pm 73,496	169,682 \pm 79,587	0,000*
β -tokoferol	10,917 \pm 4,106	11,406 \pm 3,612	0,629*
γ -tokoferol	39,708 \pm 18,761	71,439 \pm 32,461	<0,0001*
δ -tokoferol	0,874 \pm 1,654	3,215 \pm 2,367	<0,0001*
Toplam	170,726 \pm 90,632	255,741 \pm 107,884	<0,0001*
VITE	127,57	182,18	

* Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Mann-Whitney ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen *p* değerleri istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar olduğunu göstermektedir.

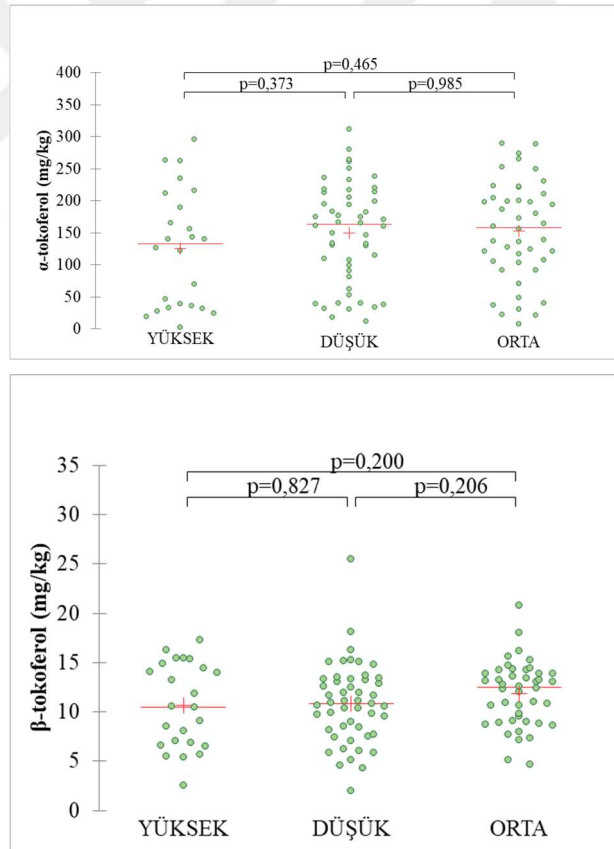


Şekil 3.48 Tokol bileşenlerinin coğrafi orijin bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda t-test ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Mann-Whitney testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)

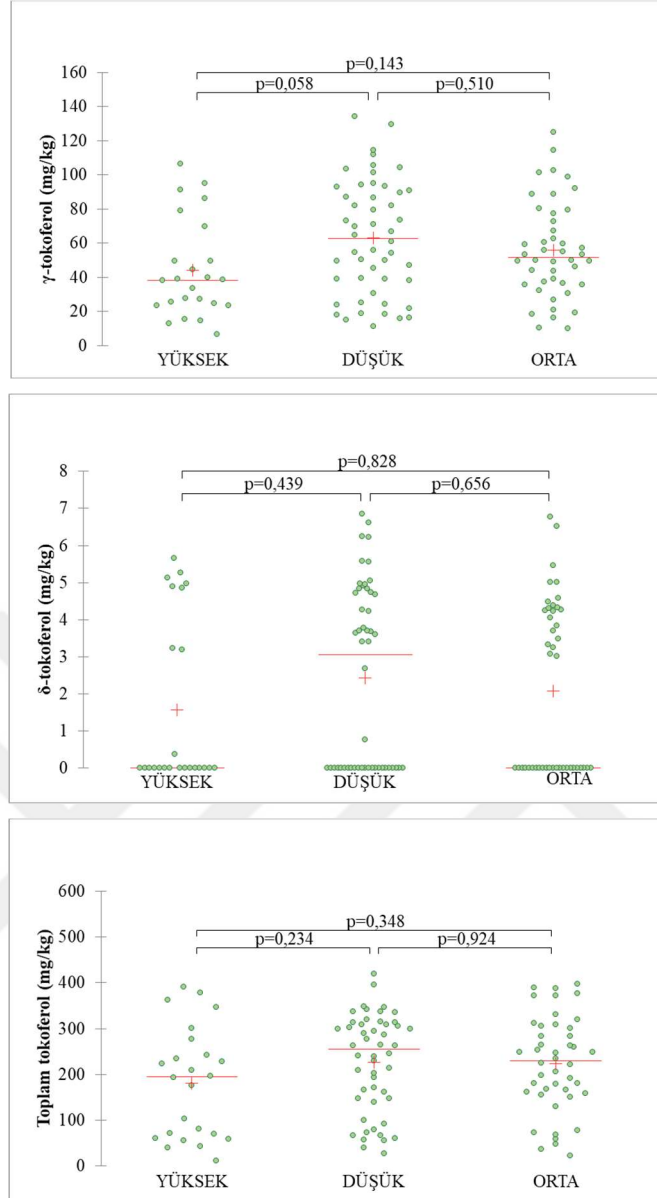
Tablo 3.28 Düşük (0-200 m), Orta (201-400 m) ve Yüksek (401+ m) rakımlı bahçelerden temin edilen fındıkların yağlarında tespit edilen tokol bileşenlerinin miktarları (mg/kg).

	Düşük	Orta	Yüksek	<i>p</i>
α -tokoferol	149,958 \pm 78,012 a	153,386 \pm 77,347 a	125,024 \pm 90,878 a	0,378**
β -tokoferol	10,859 \pm 4,056 a	11,838 \pm 3,283 a	10,633 \pm 4,300 a	0,348*
γ -tokoferol	63,240 \pm 33,555 a	55,884 \pm 28,152 a	44,318 \pm 28,595 a	0,044**
δ -tokoferol	2,433 \pm 2,456 a	2,077 \pm 2,302 a	1,565 \pm 2,286 a	0,415**
Toplam	226,491 \pm 106,272 a	223,185 \pm 103,040 a	181,541 \pm 120,000 a	0,235**
VITE	160,65	163,73	133,68	

*Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde t-test ile karşılaştırılmıştır. **Veriler $p=0,05$ anlamlık düzeyinde Kruskal-Wallis ile karşılaştırılmıştır. Koyu ile belirtilen p değerleri istatistiksel farklılıkları göstermektedir. a, b: Aynı satırdaki farklı harfler $p<0,05$ düzeyinde istatistiksel farklılıkları göstermektedir.



Şekil 3.49 Tokol bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.)



Şekil 3.49 Tokol bileşenlerinin bahçe rakımı bazında karşılaştırılması (*Normal dağılım olduğu durumda ANOVA ($p=0,05$) sonucu, normal dağılım olmadığı durumda Kruskal-Wallis testi ($p=0,05$) sonucu farklılık olduğunu göstermektedir.) (devamı)

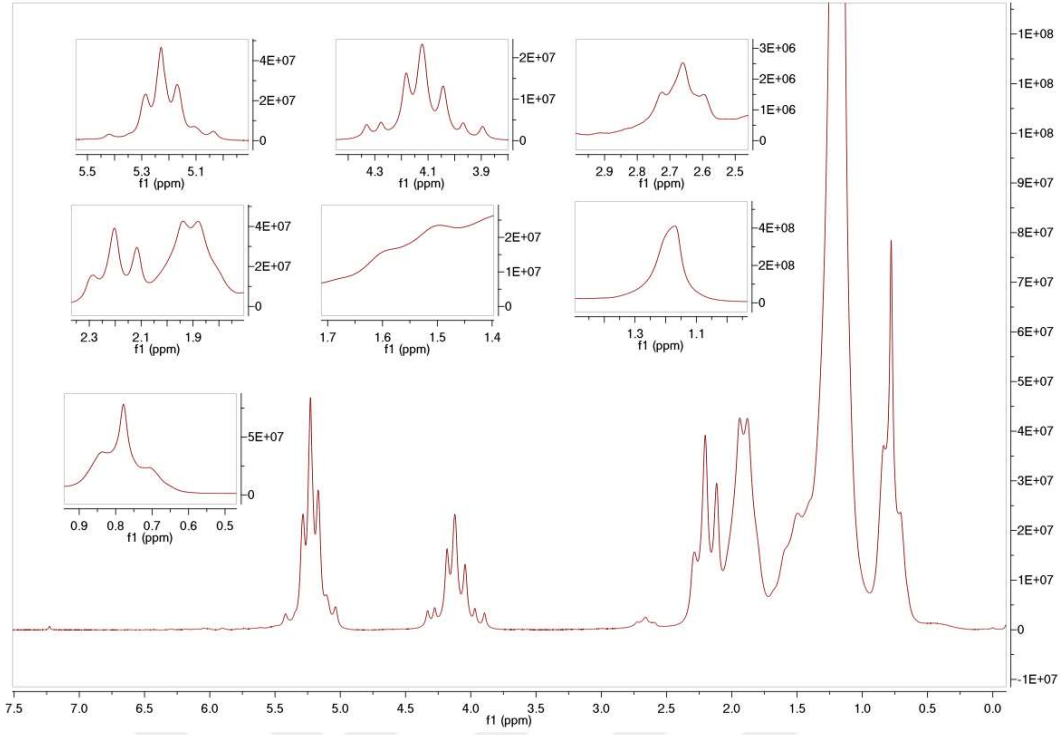
Rakım göre karşılaştırma yapabilmek için öncelikle Spairo-Wilk testi ile örneklerin normal dağılım gösterip göstermediği incelenmiştir. Normal dağılım gösterdiği durumda ortalama değerler arasındaki farklılıkların anlamlı olup olmadığını test etmek için t-testi ($p<0,05$), normal dağılım göstermediği durumda ise Kruskal-Wallis testi ($p<0,05$) gerçekleştirilmiştir. β -tokoferol içeriğinin normal dağılım sergilediği, diğer tokol bileşenlerinin ise normal dağılım göstermediği tespit edilmiştir. Tokol bileşenlerinden α -tokoferol, γ -tokoferol ve δ -tokoferol içeriklerinin rakımdaki artışa bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. γ -tokoferol

içeriğindeki rakıma bağlı değişimin istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür ($p<0,05$). Diğer taraftan istatistiksel olarak anlamlı olmamakla beraber β -tokoferol içeriğinin rakım artışına bağlı olarak artış eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

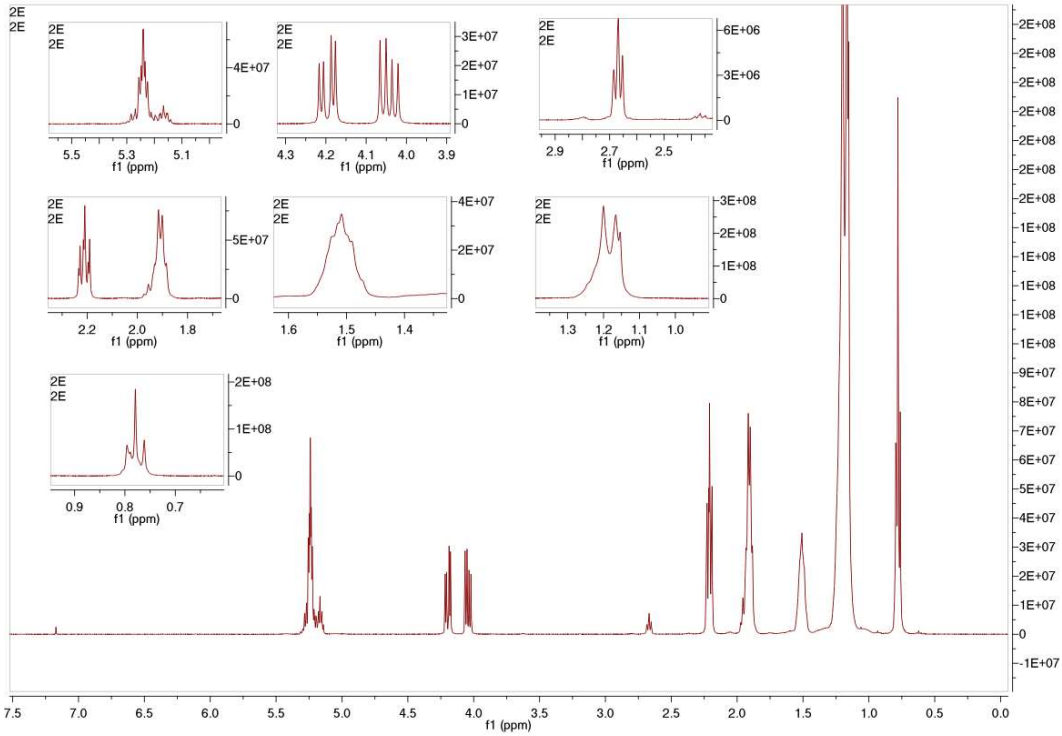
Şekil 3.49’da verilen rakıma bağlı tokol bileşenlerinin karşılaştırmasında tüm tokol bileşenlerinin saçınımlarının çok yüksek olduğu görülmekte buna bağlı olarak da standart sapmaları yüksek olmaktadır. Coğrafi konum, iklim, hasat yılı, depolama koşulları, yetiştirme uygulamaları, toprak tipi ve diğer çeşitli faktörlerin de fındık yağlarındaki tokoferol bileşimlerini ve seviyelerini etkileyebileceği bildirilmiştir [359]. Bu nedenle ortaya çıkan saçınımlar olağan olarak değerlendirilmiştir.

3.8 LF-NMR Analizleri

Fındık yağlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları LF-NMR (Fourier 80 MHz, Bruker, Almanya) ile gerçekleştirilmiştir. Bir örnek için bu cihazdan elde edilen spektrumlar karşılaştırma amaçlı HF-NMR (Avance NEO 400 MHz, Bruker, Almanya) ile de analiz edilmiştir. LF-NMR ve HF-NMR ölçümlerine ait örnek spektrumlar Şekil 3.50 ve 3.51’de verilmektedir. Beklenildiği üzere HF-NMR analizine ait spektrumlar daha yüksek çözünürlüğe, daha keskin piklere sahipken, LF-NMR analizinde ana piklerin kimyasal kaymaları HF-NMR’la aynı olmakla beraber spesifitesi düşük pikler elde edilmektedir. Buna karşın, LF-NMR ölçümlerinin kriyojenik soğutmaya ihtiyaç duyulmaması nedeniyle düşük maliyetli olması, cihaz için özel kurulum alanı gerektirmemesi, küçük ve kullanımı kolay olması, hızlı ve tekrarlanabilir ölçümler yapmaya uygun olması nedeniyle bu çalışmada LF-NMR cihazı kullanılmıştır.

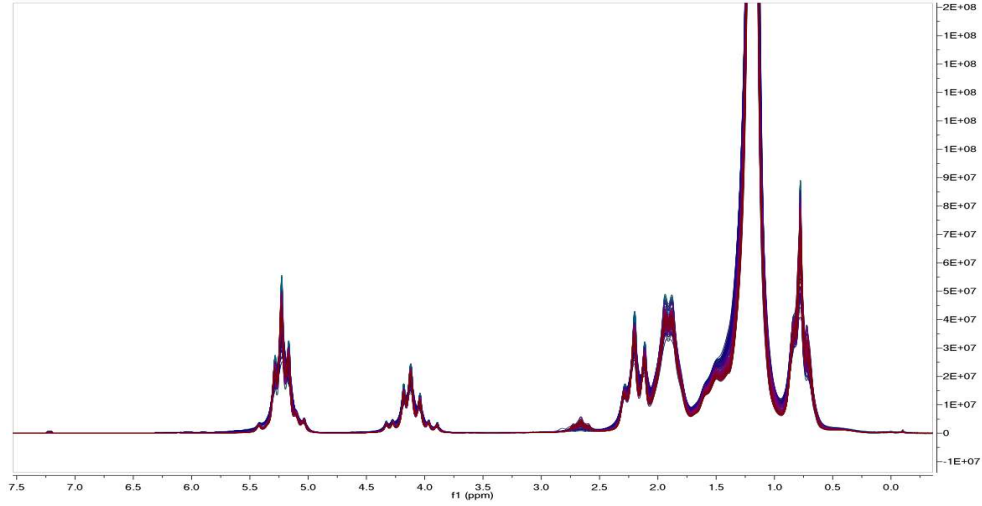


Şekil 3.50 LF NMR ile yapılan ölçüme ait örnek bir spektrum.



Şekil 3.51 HF NMR ile yapılan ölçüme ait örnek bir spektrum.

Fındık yağlarından elde edilen ^1H -NMR spektrumları Şekil 3.52’de verilmiştir. Genel yapısı itibariyle fındık yağına ait ^1H -NMR spektrumları literatürde diğer bitkisel yağlar için bildirilen spektrumlarla benzer bir yapı göstermektedir [174], [189], [323].



Şekil 3.52 Fındık yağlarına ait ^1H -NMR spektrumları.

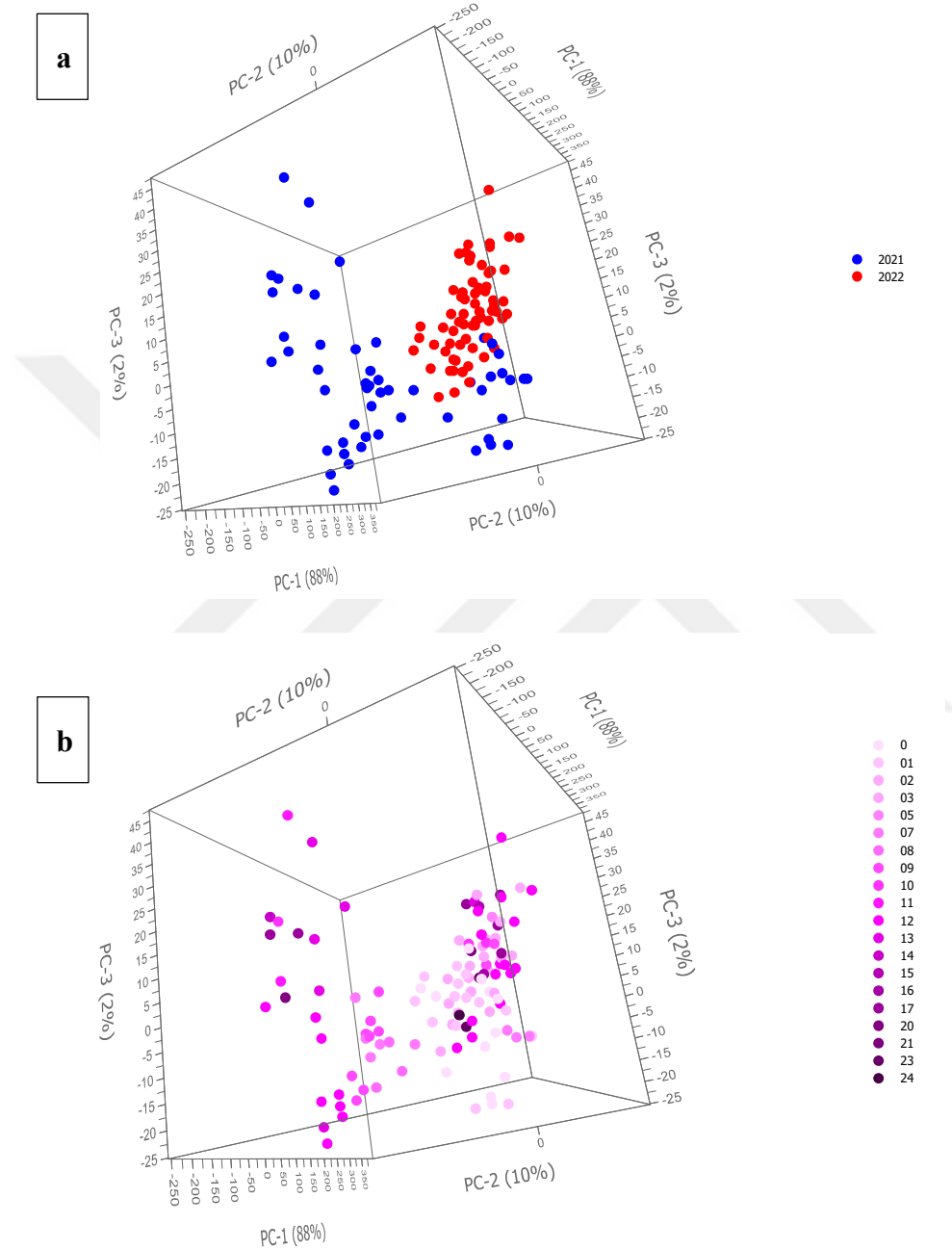
Şekil 3.52’de görülen belirgin piklerin ait olduğu moleküler yapılar Tablo 3.29’da verilmiştir. Bu ana pikler dışında daha düşük yoğunluklu birçok sinyal de elde edilmiştir.

Tablo 3.29 Fındık yağlarına ait ^1H -NMR spektrumlarında görülen ana pikler ve molekül aidiyetleri.

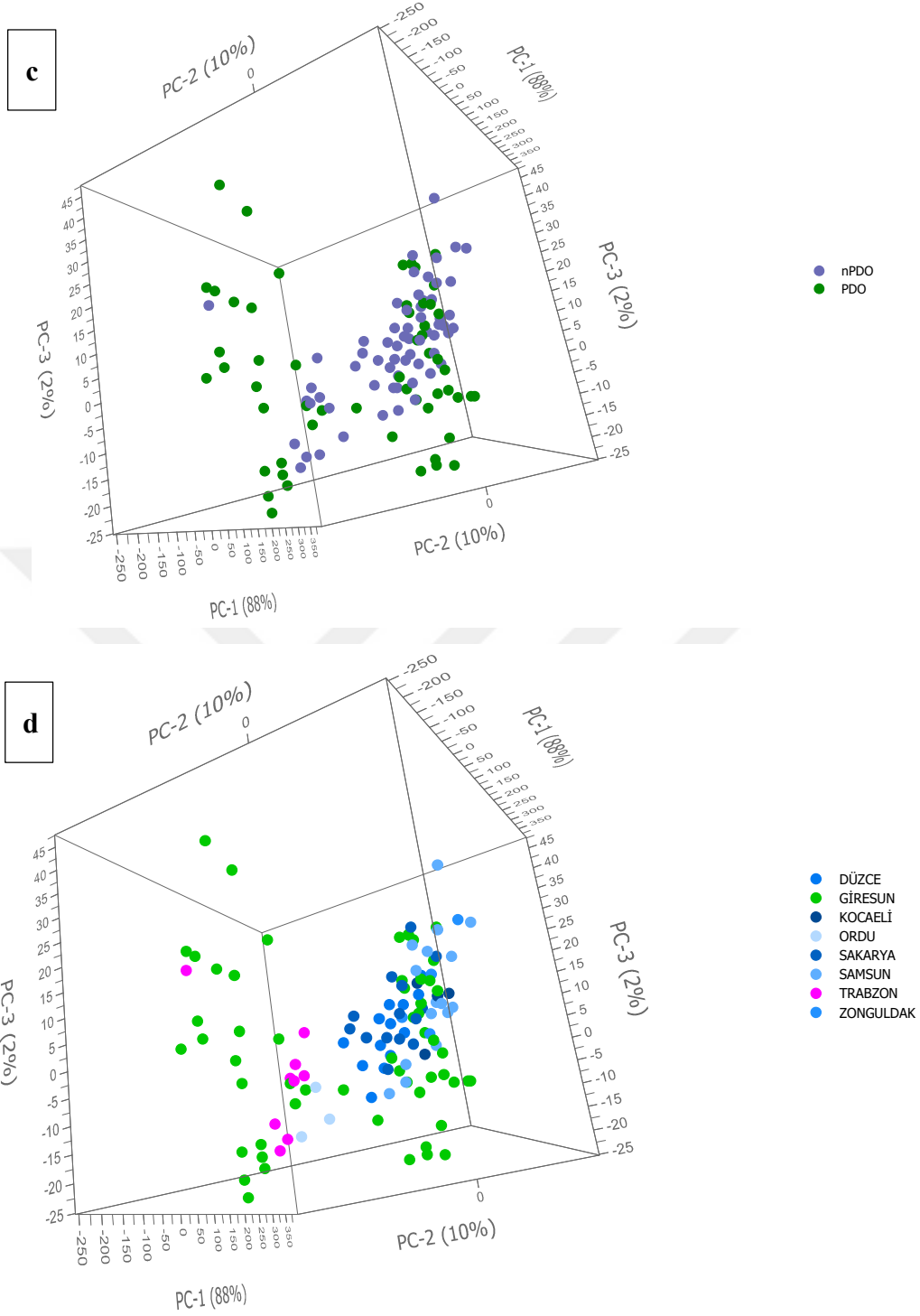
Pik	Kimyasal kayma (ppm)	Ait olduğu bileşik
1	7,26	Kloroform (Çözgen)
2	5,34	Tüm doymamış yağ asitlerinin olefinik protonları
3	5,27	Triaçilgliserollerin gliserol protonları
4	4,29	Triaçilgliserollerin gliserol protonları
5	2,76	Linoleik ve linolenik asitlerin diaçil protonları
6	2,31	Tüm açıl zincirlerinin α -karboksil protonları
7	2,01	Tüm doymamış yağ asitlerinin asetil metil protonları
8	1,61	Tüm açıl zincirlerinin β -Karboksil protonları
9	1,26	Tüm açıl zincirlerinin metilenik protonları
10	0,97	Linolenik açıl zincirlerinin metil protonları
11	0,88	Linolenik dışındaki tüm açıl zincirlerinin metil protonları

Fındık numunelerinden elde edilen yağların ^1H -NMR sinyalleri temelinde coğrafi orijin, rakım ve hasat gününe bağlı olarak kümeleşme eğilimleri PCA ile incelenmiştir. PCA analizi öncesinde 0-14 ppm kimyasal kayma aralığı ortalama 0,04 ppm genişliğinde kutucuklara ayrılmış ve spektrumun altında kalan alan tek tek pikler için değil kutucuğun tümü için hesaplanmıştır. Bu işlemin ana amacı farklı numunelere ait spektrumlardaki piklerde görülen kaymaların pik alan hesaplamalarında hatalara yol açmasını önlemektir. Literatürde “Bucketing” veya “binning” adı verilen bu işlemde işlemi gerçekleştiren program (ACD/LAB) algoritmasında kutucukları oluştururken %50 tolerans tanınmıştır. Bu işlem

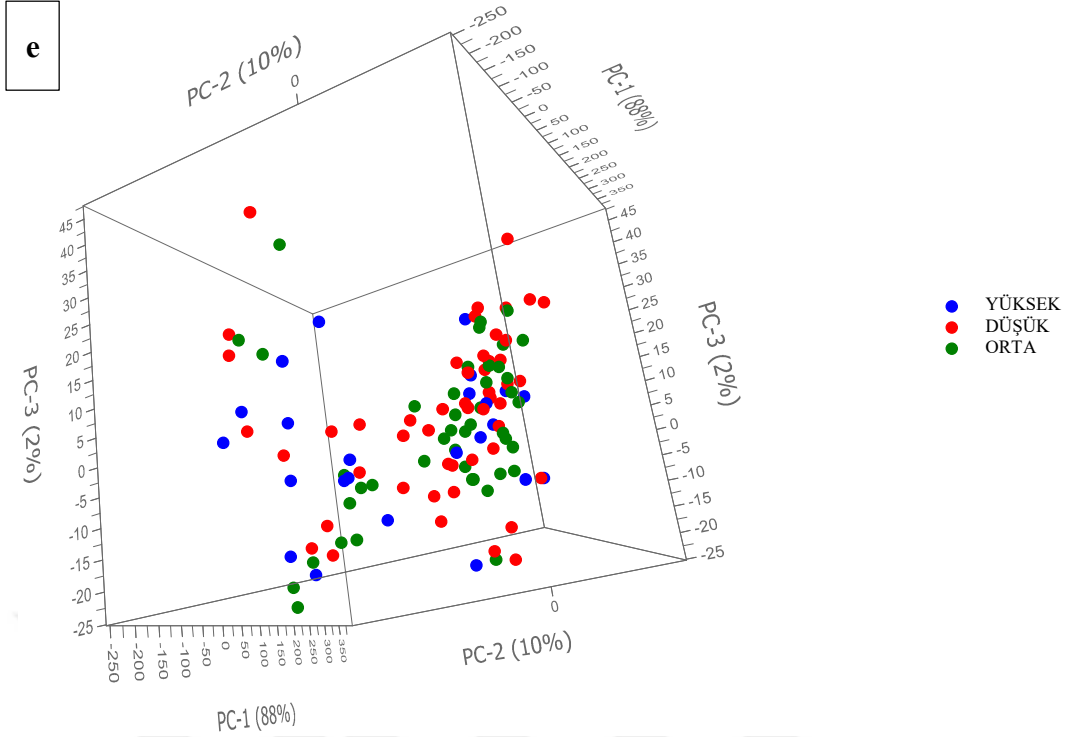
sonrasında numuneler arası konsantrasyon farklılıklarını gidermek amacıyla tüm değerler 0,00 ppm deki çözgen TMS (Tetrametilsilan) pik'ine göre normalize edilmişlerdir. Ayrıca büyük ve küçük değerlere sahip piklerin ağırlıklarının dengelenmesi amacıyla “alan normalizasyonu” uygulanmıştır.



Şekil 3.53 Fındık yağlarına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak gerçekleştirilen PCA analize ait PC1 ve PC2 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Grafikler üzerindeki noktalar her bir fındık numunesini ifade etmektedir ve hasat yılı (a), hasat günü (b), coğrafi orijine (c, d) ve rakım (e) göre renklendirilmişlerdir.



Şekil 3.53 Fındık yağlarına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak gerçekleştirilen PCA analize ait PC1 ve PC2 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Grafikler üzerindeki noktalar her bir fındık numunesini ifade etmektedir ve hasat yılı (a), hasat günü (b), coğrafi orijine (c, d) ve rakım (e) göre renklendirilmişlerdir. (devamı)



Şekil 3.53 Fındık yağlarına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak gerçekleştirilen PCA analize ait PC1 ve PC2 temel bileşenleri kullanılarak oluşturulan “score plot” grafikleri. Grafikler üzerindeki noktalar her bir fındık numunesini ifade etmektedir ve hasat yılı (a), hasat günü (b), coğrafi orijine (c, d) ve rakım (e) göre renklendirilmişlerdir. (devamı)

Ön işleme tabi tutulmuş NMR spektrumları üzerinde gerçekleştirilen PCA analizden elde edilen birinci (PC1), ikinci (PC2) ve üçüncü (PC3) temel bileşenler kullanılarak oluşturulan “score plot” grafiği Şekil 3.44’de verilmiştir. PCA analizi sonucunda hesaplanan ilk üç temel bileşenin verisetindeki toplam varyasyonun %100’ünü açıkladığı tespit edilmiştir. Şekillerden de görüldüğü üzere fındık numunelerinin NMR spektrum profillerinin hasat mevsimine göre belirgin bir şekilde ayrıştığı görülmektedir. Ancak, coğrafi orijin, hasat tarihi ve rakıma bağlı belirgin kümeleşme eğilimi göstermediği belirlenmiştir.

Hasat mevsimine bağlı kümelenme incelendiğinde kümelenmenin daha çok ikinci (PC2) temel bileşen ve kısmen birinci temel bileşen (PC1) üzerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. 2021 yılı örnekleri büyük oranda pozitif PC2 yönünde kümelenme gösterirken 2022 yılı örnekleri ve bir kısım 2021 yılı örneği ise negatif PC2 yönünde kümelenme eğilimi göstermiştir. Bu iki gruptan ise 2022 yılı örnekleri pozitif PC3 yönünde ve daha az sayıda örnekten oluşan 2021 yılı örnekleri ise negatif PC3 yönünde kümelenmişlerdir. Tablo 3.30’da ve Şekil 3.54’de ilk üç temel bileşen üzerinde 0,7 üzerinde korelasyon ağırlığı olan kimyasal kayma aralıkları

listelenmiştir. Buna göre hasat mevsimine bağlı kümelenmenin tespit edildiği PC2 ve PC1 temel bileşeni üzerinde kimyasal kayma aralığında gelen sinyallere ait olan bileşikler Tablo 3.30'da görülmektedir. ¹H-NMR spektrumlarının büyük ölçüde yağ asitleri ve mono, di ve triaçilgliserol içeriklerindeki protonlardan gelen sinyalleri yansıtması nedeniyle yağ asitleri kompozisyonu verileri üzerinde gerçekleştirilen PCA analizi sonuçlarıyla benzer sonuçlar elde edilmiştir. Hasat mevsiminin ¹H LF-NMR spektrumu üzerindeki etkisi yağ asidi kompozisyonu üzerindeki etkisi ile paralellik göstermektedir. Hasat mevsimine bağlı farklılıklar, doymamış yağ asitleri ve tekli doymamış yağ asitleri kompozisyonu ile ilişkilendirilmiştir. Buna karşın, coğrafi orijinin yağ asidi kompozisyonu üzerinde etkisi olmasına rağmen benzer etki ¹H LF-NMR spektrumunda gözlenmemiştir. Yağ asidi kompozisyonu dışındaki bileşiklerin bu farklılığa neden olduğu değerlendirilmiştir.

İtalyan zeytin yağı bileşimi üzerinde hasat mevsiminin etkisini araştıran Girelli ve ark. tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde mevsimsel farklılıklara bağlı değişikliklerin doymuş yağ asitleri (δ H 1,26, doymuş açil grupların metileni) ile ilişkili olduğu değerlendirilmiştir [379].

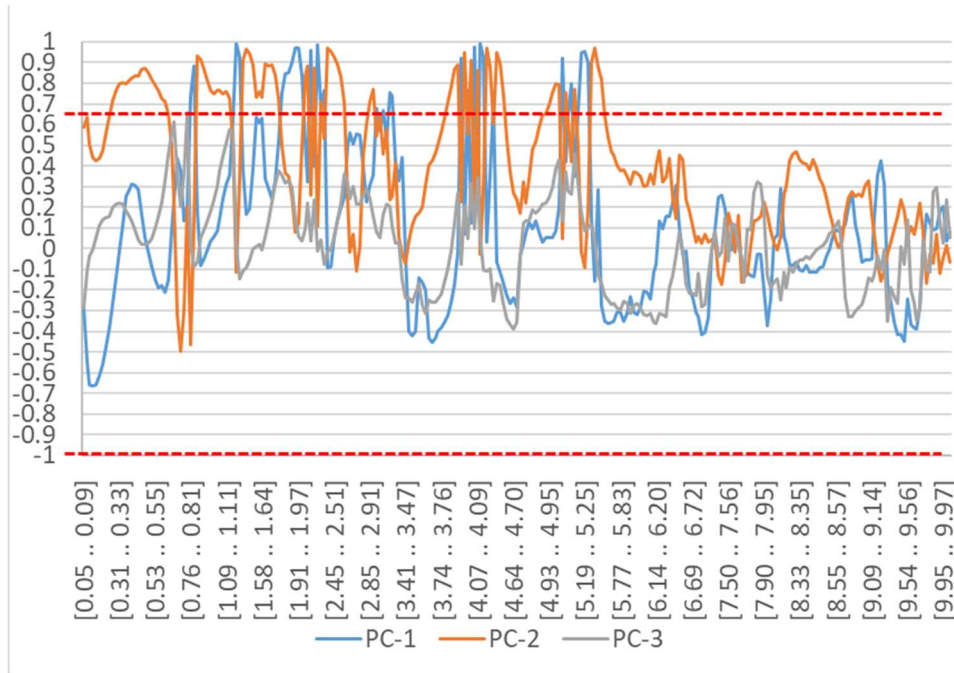
Tablo 3.30 Fındık yağlarına ait ¹H-NMR spektrumları kullanılarak gerçekleştirilen PCA analizi temel bileşenleriyle 0,7 değeri üstü korelasyona sahip kimyasal kayma aralıkları ve molekül aidiyetleri [177], [187].

Temel Bileşen	Kimyasal kayma aralığı (ppm)	Ait olduğu bileşik
PC-2	[0,27 .. 0,61]	CH ₂ -(cyclopropanic ring) cycloartenol Linolenik dışındaki tüm açil zincirlerinin metil protonları
PC-2	[0,87 .. 1,13]	Tüm açil zincirlerinin metilenik protonları
PC-2	[1,26 .. 1,77]	Tüm doymamış yağ asitlerinin asetil metil protonları
PC-2	[2,03 .. 2,09]	Tüm doymamış yağ asitlerinin asetil metil protonları
PC-2	[2,15 .. 2,17]	CH-CH ₂ -CH=(açil grup)
PC-2	[2,23 .. 2,28]	CH-CH ₂ -CH=(açil grup)
PC-2	[2,34 .. 2,57]	Tüm açil zincirlerinin α -karboksil protonları
PC-2	[2,85 .. 2,96]	CH-CH ₂ -CH=(açil grup)
PC-2	[3,79 .. 3,87]	CH ₂ OCOR (gliseril grup)
PC-2	[3,92 .. 3,94]	CH ₂ OCOR (gliseril grup)
PC-2	[3,99 .. 4,01]	CH ₂ OCOR (gliseril grup)
PC-2	[4,07 .. 4,09]	CH ₂ OCOR (gliseril grup)
PC-2	[4,20 .. 4,30]	CH ₂ OCOR (gliseril grup)
PC-2	[4,36 .. 4,53]	Terpenler

PC-2 [4,93 .. 5,01] Terpenler

Tablo 3.30 Fındık yağlarına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak gerçekleştirilen PCA analizi temel bileşenleriyle 0,7 değeri üstü korelasyona sahip kimyasal kayma aralıkları ve molekül aidiyetleri [177], [187]. (devamı)

Temel Bileşen	Kimyasal kayma aralığı (ppm)	Ait olduğu bileşik
PC-2	[5,05 .. 5,07]	Triaçilgliserollerin gliserol protonları
PC-2	[5,11 .. 5,13]	Triaçilgliserollerin gliserol protonları
PC-2	[5,31 .. 5,51]	Tüm doymamış yağ asitlerinin olefinik protonları
PC-1	[0,76 .. 0,87]	Linoleik
PC-1	[1,15 .. 1,26]	Palmitik, stearik (metilik) ve doymamış yağ asitleri
PC-1	[1,77 .. 2,03]	Açıl grupları
PC-1	[2,09 .. 2,15]	$\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ -(açıl grup)
PC-1	[2,17 .. 2,23]	$\text{CH-CH}_2\text{-CH}$ -(açıl grup)
PC-1	[2,28 .. 2,34]	$\text{CH-CH}_2\text{-CH}$ -(açıl grup)
PC-1	[3,16 .. 3,28]	$\text{CH-CH}_2\text{-CH}$ -(açıl grup)
PC-1	[3,87 .. 3,92]	CH_2OCOR (gliseril grup)
PC-1	[3,94 .. 3,99]	CH_2OCOR (gliseril grup)
PC-1	[4,01 .. 4,07]	Triaçilgliserol
PC-1	[4,09 .. 4,20]	Triaçilgliserol
PC-1	[4,30 .. 4,36]	Triaçilgliserol
PC-1	[5,01 .. 5,05]	Triaçilgliserol
PC-1	[5,09 .. 5,11]	Triaçilgliserol
PC-1	[5,15 .. 5,31]	Triaçilgliserol



Şekil 3.54 Fındık yağlarına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak gerçekleştirilen PCA analizi "correlation loadings" grafiği.

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma kapsamında “Giresun Tombul” çeşidi fındıkların coğrafi orijini belirlemeye olanak tanıyan objektif test metotları geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmanın literatürdeki benzerlerinden en önemli farkı, birden fazla analitik tekniğin birlikte kullanılması ve hasat mevsimi, hasat tarihi ve rakımla ilişkili varyasyonların da dikkate alındığı tek fındık çeşidine odaklanan bir araştırma olarak tasarlanmasıdır. Bu çalışmada, FT-IR ve FT-NIR spektroskopi analizi ile birlikte, literatürde ilk kez, RAMAN spektroskopisi ve düşük alan NMR (80 Mhz) spektroskopisi teknikleri de fındıkların coğrafi menşeinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

Bununla birlikte, tek bir çeşidin (Giresun Tombul) nispeten küçük bir coğrafi alandaki coğrafi orijini belirleme hedefi, genellikle farklı ülkeler ve geniş coğrafi bölgelere yayılmış farklı çeşitlerin coğrafi orijinlerini belirlemeyi amaçlayan çalışmalara kıyasla oldukça zorlayıcı bir hedeftir.

Türkiye'de Karadeniz bölgesinde yer alan fındık bahçelerinin rakım farklılıkları, fındıkların olgunlaşma takvimlerinde değişikliklere neden olur ve bu da hasatın Ağustos ayı başından Eylül ayı başına kadar uzanan bir aylık bir süreçte yapılmasına yol açar. Bu iki faktör, fındığın coğrafi orijininin yanı sıra biyokimyasal ve fiziksel özelliklerini de önemli ölçüde etkiler. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında, "Giresun Tombul" fındık çeşidinin numuneleri farklı rakımlardan ve çeşitli hasat tarihlerinden toplanarak bu etkiler göz önüne alınmıştır.

Fiziksel analizler sonucunda elde edilen sonuçlar Coğrafi işaret bölgesi içi (PDO) ve dışı (nPDO) örneklerin iç oranı ve kabuk ağırlıklarının farklı olduğu, coğrafi işaret bölgesi dışından gelen örneklerin coğrafi işaret bölgesi içinden gelen örneklerle kıyasla iç oranlarının daha düşük ($p < 0,05$) ve kabuklarının daha ağır olduğu tespit edilmiştir. Özellikle fındık kabuklarının fiziksel özellikleri açısından mevsimsel etkinin belirgin olduğu görülmüştür.

Fındık kabukları ve iç fındıklarda yapılan FT-NIR ve Raman spektroskopisi analizlerinden elde edilen sonuçlar, FT-NIR ve Raman spektroskopisinin "Giresun Tombul" fındıklarının kabuk özelliklerine dayanarak coğrafi orijinini belirlemede başarılı ayırım modelleri oluşturma konusundaki etkinliğini göstermektedir. FT-NIR ve Raman spektroskopisi sonuçları, fındık numunelerinin, spektroskopi tekniği ve numune türü (kabuk veya iç) fark etmeksizin, hasat sezonuna dayalı belirgin gruplaşma eğilimleri sergilediğini göstermiştir. Fındık kabuklarından elde edilen spektral bilgilerin, coğrafi orijini belirlemede fındık içlerinden elde edilenlerden daha yüksek ayırt edici güce sahip olduğu görülmüştür. FT-NIR ve Raman spektrumları kullanılarak fındık kabukları için oluşturulan PLS-DA modelleri, doğrulama numunelerinin sırasıyla %81,7 ve %88,3'ünü doğru bir şekilde tanımlamıştır. SVM-C modelleri ise sırasıyla %90,9 ve %86,3 oranında doğru tanımlama yapmıştır.

Ancak, bu spektroskopik teknikler fındık içleri üzerinde uygulandığında coğrafi orijini ayırt etmede aynı derecede etkili olmamıştır. İç fındıklarda yapılan FT-NIR ve Raman sonuçları, mevsimsel farklılıkların fındık yağlarının FT-NIR ve Raman spektrumları üzerinde bir etkisinin olduğunu göstermekle birlikte, coğrafi orijin ve hasat tarihi açısından herhangi bir ayırma ve gruplaşma etkisinin olmadığını göstermiştir.

FT-IR analizleri sonuçları değerlendirildiğinde, fındık yağlarının FT-IR spektrumları açısından mevsimsel (hasat yılı), coğrafi orijin ve hasat gününe bağlı herhangi bir kümeleme eğilimi sergilememişlerdir.

Fındık yağında yapılan analizler, yağ asitleri ve tokoferol bileşimlerinin coğrafi orijinden önemli ölçüde etkilendiği, özellikle oleik asit, doymuş yağ asitleri, tekli doymamış yağ asitleri ve α -tokoferol üzerinde belirgin etkiler gösterdiği tespit edilmiştir. Coğrafi işaret bölgesi (PDO) içindeki fındıklarda daha yüksek palmitik, stearik, linoleik ve α -linolenik asit içerikleri tespit edilirken, oleik ve eikosenik asit içerikleri coğrafi işaret bölgesi dışındaki (non-PDO) fındıklara kıyasla daha düşük bulunmuştur ($p < 0.05$). $\Delta 5$ -avenasterol ve $\Delta 7$ -stigmastenol dışında, sterol bileşiminin genel olarak coğrafi orijinden etkilenmediği belirlenmiştir.

Yağ asidi (linoleik asit hariç), sterol (kamperesterol, sitostanol ve $\Delta 7$ -stigmastenol hariç) ve tokoferol bileşimleri hasat yılından önemli ölçüde etkilenmiştir. Nitekim,

2021 yılındaki numunelerin, 2022 numunelerine göre daha yüksek seviyelerde palmitik, palmitoleik, stearik ve araşidik asit içerdiği, ancak daha düşük seviyelerde oleik, linoleik ve eikosenik asit içerdiği kaydedilmiştir. Ayrıca, 2022 numunelerindeki tüm tokoferol bileşenlerinin 2021 numunelerine göre önemli ölçüde daha yüksek olduğu ($p < 0,05$) belirlenmiştir.

Rakımın, yağ asitlerinin bileşimini, özellikle doymuş yağ asidi bileşimini etkilediği, ancak sterol (kampersterol hariç) ve tokoferol bileşimleri üzerinde minimal etkiler gösterdiği belirlenmiştir. Rakım arttıkça doymuş yağ asitlerinin (palmitik, stearik ve araşidik asitler) içeriklerinde azalma, çoklu doymamış yağ asitlerinin (linoleik ve α -linolenik asitler) içeriklerinde ise artış görülmüştür. Bu çalışma, fındıkların yağ bileşiminin coğrafi orijin, hasat sezonu ve belirli bir ölçüde rakım gibi faktörlere bağlı olarak, tek bir çeşit içinde bile değişiklik gösterdiğini vurgulamaktadır.

^1H LF-NMR analizleri sonuçları değerlendirildiğinde, fındık yağlarının ^1H LF-NMR spektrumları açısından mevsimsel (hasat yılı) bir kümelenme eğilimi görülürken, coğrafi orijin, hasat günü ve rakıma bağlı herhangi bir kümeleme eğilimi sergilememişlerdir.

Tüm sonuçları özetlemek gerekirse, FT-NIR ve Raman spektroskopisinin kemometrik analiz ile entegrasyonu, Giresun Tombul fındıklarının coğrafi orijini belirlemede tahribatsız, hızlı ve kolay bir yöntem olarak kullanılabilmesi ve fındık değer zinciri boyunca doğrulama için değerli bir araç sunacağı değerlendirilmektedir.

İleriye dönük olarak, fındıkların lignin ve selüloz bileşimini coğrafi orijin, çeşit, hasat sezonu ve olgunlaşma gibi çeşitli faktörleri göz önünde bulundurarak daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile fındık özellikleri ve kalitesi hakkında daha derinlemesine bilgiler elde edilebilir. Fındık kabuğunun ligno-selülozik içeriğinin fındık çeşitleri, olgunluk ve coğrafi orijine bağlı değişimleri ile ilgili literatürde bildirilmiş bir çalışma yoktur ve araştırılmaya açık bir konu olarak görülmektedir.

Rakım farklılıklarının etkisinin özellikle sıcaklık başta olmak üzere iklim koşullarının fındıkların biyokimyasal içeriklerini derinden etkilediğini işaret etmektedir. Benzer şekilde hasat sezonu ve buna bağlı fındık olgunluğundaki farklılıklar da fındıkların coğrafi orijinlerinden kaynaklı ayırt edici özellikleri

maskeleyebilecek düzeydedir. Dolayısıyla, bu çalışmanın takip eden yıllar içinde de tekrarlanması ve mevsimsel etkilerin analiz edilen parametreler üzerindeki etkilerinin belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca daha fazla sayıdaki hasat dönemiyle beraber verisetindeki numune sayısının artması istatistiksel ayırım modellerinin de tahmin gücünü ve güvenilirliğini arttıracaktır.



KAYNAKÇA

- [1] M. Pedrotti *et al.*, “Quality control of raw hazelnuts by rapid and non-invasive fingerprinting of volatile compound release,” *LWT*, vol. 143, p. 111089, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.lwt.2021.111089.
- [2] J. Amaral, S. Casal, I. Citová, A. Santos, R. Seabra, and B. Oliveira, “Characterization of several hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars based in chemical, fatty acid and sterol composition,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 222, pp. 274–280, Feb. 2006, doi: 10.1007/s00217-005-0068-0.
- [3] “2020 Yılı Fındık Sektör Raporu,” *Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü*.
<https://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/sektorraporlari/findik2020.pdf>
(accessed May 01, 2024).
- [4] T. Bars, “Ürün Raporu Fındık 2023,” Ankara, 2023. [Online]. Available: https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF_Ürün_Raporlari/2023_Ürün_Raporlari/Fındık_Ürün_Raporu_2023-376_TEPGE.pdf
- [5] Ö. MustafaÖmür, “Türkiye’de Fındığın Önemi Ve Fındığa Yapılan Alan Bazlı Gelir Desteğinin Rekolte Ve Üretim Alanı İle İlişkisi: Seçilmiş İller Kapsamında Panel Veri Analizi,” *Karadeniz Araştırmaları*, vol. 20, no. 77, pp. 309–329, 2023.
- [6] A. Hosseinpour, E. Seifi, D. Javadi, S. Ramezanzpour, and T. Molnar, “Nut and kernel characteristics of twelve hazelnut cultivars grown in Iran,” *Sci. Hort. (Amsterdam)*, vol. 150, pp. 410–413, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.scienta.2012.11.028.
- [7] K. Król and M. Gantner, “Morphological Traits and Chemical Composition of Hazelnut from Different Geographical Origins: A Review,” *Agriculture*, vol. 10, no. 9. 2020. doi: 10.3390/agriculture10090375.
- [8] A. İ. Köksal, N. Artik, A. Şimşek, and N. Güneş, “Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey,” *Food Chem.*, vol. 99, no. 3, pp. 509–515, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.08.013>.
- [9] “Tombul Fındık,” *Fındık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü*.
<https://arastirma.tarimorman.gov.tr/findik/Sayfalar/Detay.aspx?SayfaId=17>
(accessed Jun. 12, 2024).
- [10] A. Külahcılar, “Tombul Fındık Çeşidinde Mini Yağmurlama Sulama Yönteminde Farklı Su Seviyesi Uygulamalarının Verim ve Kaliteye Etkisi,” Ordu Üniversitesi, 2016.
- [11] C. Alasalvar, J. S. Amaral, G. Satır, and F. Shahidi, “Lipid characteristics and essential minerals of native Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana*

- L.),” *Food Chem.*, vol. 113, no. 4, pp. 919–925, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.019>.
- [12] A. Islam, “Hazelnut cultivation in Turkey,” *Akad. Ziraat Derg.*, pp. 251–258, Oct. 2018, doi: 10.29278/azd.476665.
- [13] K. Katerinopoulou, A. Kontogeorgos, C. E. Salmas, A. Patakas, and A. Ladavos, “Geographical Origin Authentication of Agri-Food Products: A Review,” *Foods (Basel, Switzerland)*, vol. 9, no. 4, Apr. 2020, doi: 10.3390/foods9040489.
- [14] M. Manfredi, E. Robotti, F. Quasso, E. Mazzucco, G. Calabrese, and E. Marengo, “Fast classification of hazelnut cultivars through portable infrared spectroscopy and chemometrics,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 189, pp. 427–435, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.saa.2017.08.050.
- [15] “Tescilli Coğrafi İşaretlerin Ürün Gruplarına Göre Dağılımı.” <https://ci.turkpatent.gov.tr/Statistics/ProductGroup> (accessed Jun. 12, 2023).
- [16] D. M. A. M. Luykx and S. M. van Ruth, “An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products,” *Food Chem.*, vol. 107, no. 2, pp. 897–911, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.09.038>.
- [17] F. Z. HandanGiray HülyaOran, “Yerel ürünlerin ekonomik kalkınmadaki önemi,” *Veriml. Derg.*, no. 4, pp. 109–115, 2012.
- [18] N. N. Beypınar, “Coğrafi işaret tescilinin antep fıstığı uluslararası rekabet gücü üzerindeki etkisinin ölçülmesi,” Akdeniz Üniversitesi, 2018.
- [19] R. Valand, S. Tanna, G. Lawson, and L. Bengtström, “A review of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy used in food adulteration and authenticity investigations,” *Food Addit. Contam. Part A, Chem. Anal. Control. Expo. risk Assess.*, vol. 37, no. 1, pp. 19–38, Jan. 2020, doi: 10.1080/19440049.2019.1675909.
- [20] L. Feng, B. Wu, S. Zhu, Y. He, and C. Zhang, “Application of Visible/Infrared Spectroscopy and Hyperspectral Imaging With Machine Learning Techniques for Identifying Food Varieties and Geographical Origins,” *Front. Nutr.*, vol. 8, 2021, doi: 10.3389/fnut.2021.680357.
- [21] “Why FT-NIR spectroscopy?,” 2024. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-nir-spectrometers/what-is-ft-nir-spectroscopy.html> (accessed Apr. 01, 2024).
- [22] M. Cardin, B. Cardazzo, J. Mounier, E. Novelli, M. Coton, and E. Coton, “Authenticity and Typicity of Traditional Cheeses: A Review on Geographical Origin Authentication Methods,” *Foods*, vol. 11, no. 21, 2022, doi: 10.3390/foods11213379.
- [23] H. Zhao, B. Guo, Y. Wei, and B. Zhang, “Near infrared reflectance spectroscopy for determination of the geographical origin of wheat,” *Food Chem.*, vol. 138, no. 2, pp. 1902–1907, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.037>.
- [24] “What Is NIR Spectroscopy? [How It Works, Benefits & Applications].” <https://www.tec5usa.com/nir-spectroscopy/> (accessed Dec. 15, 2023).

- [25] A. F. El Sheikha, "How to Determine the Geographical Origin of Food by Molecular Techniques," in *Molecular Techniques in Food Biology*, 2018, pp. 1–26. doi: 10.1002/9781119374633.ch1.
- [26] J. C. Menezes, A. P. Ferreira, L. O. Rodrigues, L. P. Brás, and T. P. Alves, "4.10 - Chemometrics Role within the PAT Context: Examples from Primary Pharmaceutical Manufacturing," S. D. Brown, R. Tauler, and B. B. T.-C. C. Walczak, Eds., Oxford: Elsevier, 2009, pp. 313–355. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-044452701-1.00012-0>.
- [27] M. Casale, C. Casolino, P. Oliveri, and M. Forina, "The potential of coupling information using three analytical techniques for identifying the geographical origin of Liguria extra virgin olive oil," *Food Chem.*, vol. 118, no. 1, pp. 163–170, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.091>.
- [28] O. Galtier *et al.*, "Geographic origins and compositions of virgin olive oils determined by chemometric analysis of NIR spectra.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 595, no. 1–2, pp. 136–144, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.aca.2007.02.033.
- [29] G. Downey, P. McIntyre, and A. N. Davies, "Geographic classification of extra virgin olive oils from the eastern Mediterranean by chemometric analysis of visible and near-infrared spectroscopic data.," *Appl. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 158–163, Feb. 2003, doi: 10.1366/000370203321535060.
- [30] P. Lin, Y. Chen, and Y. He, "Identification of Geographical Origin of Olive Oil Using Visible and Near-Infrared Spectroscopy Technique Combined with Chemometrics," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 235–242, 2012, doi: 10.1007/s11947-009-0302-z.
- [31] E. Bertran, M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. Maspocho, and I. Montoliu, "Near Infrared Spectrometry and Pattern Recognition as Screening Methods for the Authentication of Virgin Olive Oils of Very Close Geographical Origins," *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 8, no. 1, pp. 45–52, Jan. 2000, doi: 10.1255/jnirs.263.
- [32] M. Bragolusi, A. Massaro, C. Zacometti, A. Tata, and R. Piro, "Geographical identification of Italian extra virgin olive oil by the combination of near infrared and Raman spectroscopy: A feasibility study," *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 29, no. 6, pp. 359–365, 2021, [Online]. Available: <https://opg.optica.org/jnirs/abstract.cfm?URI=jnirs-29-6-359>
- [33] N. Sinelli, E. Casiraghi, D. Tura, and G. Downey, "Characterisation and Classification of Italian Virgin Olive Oils by Near- and Mid-Infrared Spectroscopy," *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 16, no. 3, pp. 335–342, 2008, [Online]. Available: <https://opg.optica.org/jnirs/abstract.cfm?URI=jnirs-16-3-335>
- [34] A. M. Jiménez-Carvelo, V. A. Lozano, and A. C. Olivieri, "Comparative chemometric analysis of fluorescence and near infrared spectroscopies for authenticity confirmation and geographical origin of Argentinean extra virgin olive oils," *Food Control*, vol. 96, pp. 22–28, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.08.024>.
- [35] O. Devos, G. Downey, and L. Duponchel, "Simultaneous data pre-processing and SVM classification model selection based on a parallel

- genetic algorithm applied to spectroscopic data of olive oils.,” *Food Chem.*, vol. 148, pp. 124–130, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.10.020.
- [36] C. Gertz, A. Gertz, B. Matthäus, and I. Willenberg, “A Systematic Chemometric Approach to Identify the Geographical Origin of Olive Oils,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 121, no. 12, p. 1900281, Dec. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900281>.
- [37] M. Coppa *et al.*, “Authentication of cow feeding and geographic origin on milk using visible and near-infrared spectroscopy,” *J. Dairy Sci.*, vol. 95, no. 10, pp. 5544–5551, 2012, doi: <https://doi.org/10.3168/jds.2011-5272>.
- [38] T. Zhang, X. Wu, B. Wu, C. Dai, and H. Fu, “Rapid authentication of the geographical origin of milk using portable near-infrared spectrometer and fuzzy uncorrelated discriminant transformation,” *J. Food Process Eng.*, vol. 45, no. 8, p. e14040, Aug. 2022, doi: <https://doi.org/10.1111/jfpe.14040>.
- [39] R. Karoui *et al.*, “The potential of combined infrared and fluorescence spectroscopies as a method of determination of the geographic origin of Emmental cheeses,” *Int. Dairy J.*, vol. 15, pp. 287–298, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.idairyj.2004.07.005.
- [40] L. K. R. Silva, J. C. Jesus, R. R. V Onelli, D. G. Conceição, L. S. Santos, and S. P. B. Ferrão, “Discriminating Coalho cheese by origin through near and middle infrared spectroscopy and analytical measures. Discrimination of Coalho cheese origin,” *Int. J. Dairy Technol.*, vol. 74, no. 2, pp. 393–403, May 2021, doi: <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12767>.
- [41] L. Liu, D. Cozzolino, W. U. Cynkar, M. Gishen, and C. B. Colby, “Geographic classification of spanish and Australian tempranillo red wines by visible and near-infrared spectroscopy combined with multivariate analysis.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 18, pp. 6754–6759, Sep. 2006, doi: 10.1021/jf061528b.
- [42] L. Liu *et al.*, “Preliminary study on the application of visible–near infrared spectroscopy and chemometrics to classify Riesling wines from different countries,” *Food Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 781–786, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.06.015>.
- [43] C. A. Teixeira dos Santos *et al.*, “Merging vibrational spectroscopic data for wine classification according to the geographic origin,” *Food Res. Int.*, vol. 102, pp. 504–510, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.09.018>.
- [44] T. Woodcock, G. Downey, and C. P. O’Donnell, “Near infrared spectral fingerprinting for confirmation of claimed PDO provenance of honey.,” *Food Chem.*, vol. 114, no. 2, pp. 742–746, 2009, doi: 10.1016/j.foodchem.2008.10.034.
- [45] A. M. C. Davies, B. Radovic, T. Fearn, and E. Anklam, “A Preliminary Study on the Characterisation of Honey by near Infrared Spectroscopy,” *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 10, no. 2, pp. 121–135, 2002, [Online]. Available: <https://opg.optica.org/jnirs/abstract.cfm?URI=jnirs-10-2-121>
- [46] A. Nunes *et al.*, “Characterization of Brazilian floral honey produced in the states of Santa Catarina and São Paulo through ultraviolet–visible (UV–vis), near-infrared (NIR), and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy,”

- Food Res. Int.*, vol. 162, p. 111913, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111913>.
- [47] A. De Girolamo *et al.*, “Tracing the Geographical Origin of Durum Wheat by FT-NIR Spectroscopy,” *Foods*, vol. 8, no. 10, 2019, doi: 10.3390/foods8100450.
- [48] M. I. González-Martín *et al.*, “Chilean flour and wheat grain: Tracing their origin using near infrared spectroscopy and chemometrics,” *Food Chem.*, vol. 145, pp. 802–806, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.103>.
- [49] S. A. Wadood, B. Guo, X. Zhang, and Y. Wei, “Geographical origin discrimination of wheat kernel and white flour using near-infrared reflectance spectroscopy fingerprinting coupled with chemometrics,” *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 54, no. 6, pp. 2045–2054, Jun. 2019, doi: <https://doi.org/10.1111/ijfs.14105>.
- [50] P. Firmani, A. Nardecchia, F. Nocente, L. Gazza, F. Marini, and A. Biancolillo, “Multi-block classification of Italian semolina based on Near Infrared Spectroscopy (NIR) analysis and alveographic indices,” *Food Chem.*, vol. 309, p. 125677, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125677>.
- [51] R. Ferrer-Gallego, J. M. Hernandez-Hierro, J. Rivas-Gonzalo, and T. Escribano, “A comparative study to distinguish the vineyard of origin by NIRS using entire grapes, skins and seeds,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 93, Mar. 2013, doi: 10.1002/jsfa.5842.
- [52] I. Arana and S. Arazuri, “Maturity, Variety and Origin Determination in White Grapes (*Vitis Vinifera* L.) Using near Infrared Reflectance Technology,” *J. Near Infrared Spectrosc. - J NEAR INFRARED SPECTROSC.*, vol. 13, Dec. 2005, doi: 10.1255/jnirs.566.
- [53] S. Kim, M. Rhyu, J. Kim, and S.-H. Lee, “Authentication of Rice Using Near-Infrared Reflectance Spectroscopy,” *Cereal Chem. - Cereal CHEM.*, vol. 80, pp. 346–349, May 2003, doi: 10.1094/CCHEM.2003.80.3.346.
- [54] E. Teye, C. L. Y. Amuah, T. McGrath, and C. Elliott, “Innovative and rapid analysis for rice authenticity using hand-held NIR spectrometry and chemometrics,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 217, pp. 147–154, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.03.085.
- [55] T. Peijin *et al.*, “Rapid identification of the variety and geographical origin of Wuyou No.4 rice by fourier transform near-infrared spectroscopy coupled with chemometrics,” *J. Cereal Sci.*, vol. 102, p. 103322, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2021.103322>.
- [56] W. Srinuttrakul *et al.*, “Geographical Differentiation of Hom Mali Rice Cultivated in Different Regions of Thailand Using FTIR-ATR and NIR Spectroscopy,” *Foods*, vol. 10, no. 8. 2021. doi: 10.3390/foods10081951.
- [57] K. Iizuka and T. Aishima, “Soy Sauce Classification by Geographic Region Based on NIR Spectra and Chemometrics Pattern Recognition,” *J. Food Sci.*, vol. 62, pp. 101–104, 1997.
- [58] M. Arndt *et al.*, “Food authentication: Determination of the geographical

- origin of almonds (*Prunus dulcis* Mill.) via near-infrared spectroscopy,” *Microchem. J.*, vol. 160, p. 105702, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105702>.
- [59] P. Firmani, R. Bucci, F. Marini, and A. Biancolillo, “Authentication of ‘Avola almonds’ by near infrared (NIR) spectroscopy and chemometrics,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 82, p. 103235, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103235>.
- [60] B. Richter, M. Rurik, S. Gurk, O. Kohlbacher, and M. Fischer, “Food monitoring: Screening of the geographical origin of white asparagus using FT-NIR and machine learning,” *Food Control*, vol. 104, pp. 318–325, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.04.032>.
- [61] R. Vitale, M. Bevilacqua, R. Bucci, A. D. Magrì, A. L. Magrì, and F. Marini, “A rapid and non-invasive method for authenticating the origin of pistachio samples by NIR spectroscopy and chemometrics,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 121, pp. 90–99, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2012.11.019>.
- [62] H. Zhang, H. Jiang, G. Liu, C. Mei, and Y. Huang, “Identification of *Radix puerariae* starch from different geographical origins by FT-NIR spectroscopy,” *Int. J. Food Prop.*, vol. 20, pp. 1567–1577, 2017, doi: [10.1080/10942912.2017.1283325](https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1283325).
- [63] M. Schmutzler and C. W. Huck, “Automatic sample rotation for simultaneous determination of geographical origin and quality characteristics of apples based on near infrared spectroscopy (NIRS),” *Vib. Spectrosc.*, vol. 72, pp. 97–104, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.02.010>.
- [64] A. Zalacain *et al.*, “Near-Infrared Spectroscopy in Saffron Quality Control: Determination of Chemical Composition and Geographical Origin,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 24, pp. 9337–9341, Nov. 2005, doi: [10.1021/jf050846s](https://doi.org/10.1021/jf050846s).
- [65] P. Firmani, S. Luca, R. Bucci, F. Marini, and A. Biancolillo, “Near Infrared (NIR) spectroscopy-based classification for the authentication of Darjeeling black tea,” *Food Control*, vol. 100, Feb. 2019, doi: [10.1016/j.foodcont.2019.02.006](https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.006).
- [66] W. Meng *et al.*, “Geographical Origin Discrimination of Oolong Tea (*TieGuanYin*, *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze) Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Near-Infrared Spectroscopy,” *Food Anal. Methods*, vol. 10, no. 11, pp. 3508–3522, 2017, doi: [10.1007/s12161-017-0920-4](https://doi.org/10.1007/s12161-017-0920-4).
- [67] Q. Chen, J. Zhao, and H. Lin, “Study on discrimination of Roast green tea (*Camellia sinensis* L.) according to geographical origin by FT-NIR spectroscopy and supervised pattern recognition,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 72, no. 4, pp. 845–850, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.12.002>.
- [68] G. Ren *et al.*, “Quantitative analysis and geographical traceability of black tea using Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIRS),” *Food Res. Int.*, vol. 53, no. 2, pp. 822–826, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.011>.

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.032>.

- [69] G. Jin *et al.*, “Rapid identification of the geographic origin of Taiping Houkui green tea using near-infrared spectroscopy combined with a variable selection method,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 102, no. 13, pp. 6123–6130, Oct. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.11964>.
- [70] S.-M. Yan *et al.*, “Rapid Discrimination of the Geographical Origins of an Oolong Tea (Anxi-Tieguanyin) by Near-Infrared Spectroscopy and Partial Least Squares Discriminant Analysis,” *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2014, p. 704971, 2014, doi: 10.1155/2014/704971.
- [71] W. He *et al.*, “Validation of origins of tea samples using partial least squares analysis and Euclidean distance method with near-infrared spectroscopy data,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 86, pp. 399–404, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.10.056>.
- [72] P. Liu *et al.*, “A novel strategy of near-infrared spectroscopy dimensionality reduction for discrimination of grades, varieties and origins of green tea,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 105, p. 102984, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102984>.
- [73] I. Revilla *et al.*, “Predicting the physicochemical properties and geographical ORIGIN of lentils using near infrared spectroscopy,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 77, pp. 84–90, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.01.012>.
- [74] V. Innamorato *et al.*, “Tracing the Geographical Origin of Lentils (*Lens culinaris* Medik.) by Infrared Spectroscopy and Chemometrics,” *Food Anal. Methods*, vol. 12, no. 3, pp. 773–779, 2019, doi: 10.1007/s12161-018-1406-8.
- [75] D. Schütz, J. Riedl, E. Achten, and M. Fischer, “Fourier-transform near-infrared spectroscopy as a fast screening tool for the verification of the geographical origin of grain maize (*Zea mays* L.),” *Food Control*, vol. 136, p. 108892, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.108892>.
- [76] H. Chen, C. Tan, and Z. Lin, “Identification of ginseng according to geographical origin by near-infrared spectroscopy and pattern recognition,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 110, p. 103149, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103149>.
- [77] S. Pan, X. Zhang, W. Xu, J. Yin, H. Gu, and X. Yu, “Rapid On-site identification of geographical origin and storage age of tangerine peel by Near-infrared spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 271, p. 120936, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.120936>.
- [78] L. Yahui, Z. Xiaobo, S. Tingting, S. Jiyong, Z. Jiewen, and M. Holmes, “Determination of Geographical Origin and Anthocyanin Content of Black Goji Berry (*Lycium ruthenicum* Murr.) Using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics,” *Food Anal. Methods*, vol. 10, no. 4, pp. 1034–1044, 2017, doi: 10.1007/s12161-016-0666-4.
- [79] S. Tingting *et al.*, “Determination Geographical Origin and Flavonoids Content of Goji Berry Using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics,” *Food Anal. Methods*, vol. 9, no. 1, pp. 68–79, 2016, doi:

10.1007/s12161-015-0175-x.

- [80] A. Giraud, S. Grassi, F. Savorani, G. Gavoci, E. Casiraghi, and F. Geobaldo, “Determination of the geographical origin of green coffee beans using NIR spectroscopy and multivariate data analysis,” *Food Control*, vol. 99, pp. 137–145, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.12.033>.
- [81] I. Marquetti, J. V. Link, A. L. G. Lemes, M. B. dos S. Scholz, P. Valderrama, and E. Bona, “Partial least square with discriminant analysis and near infrared spectroscopy for evaluation of geographic and genotypic origin of arabica coffee,” *Comput. Electron. Agric.*, vol. 121, pp. 313–319, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compag.2015.12.018>.
- [82] Q. Nguyen Minh *et al.*, “Authenticity green coffee bean species and geographical origin using near-infrared spectroscopy combined with chemometrics,” *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 57, no. 7, pp. 4507–4517, Jul. 2022, doi: <https://doi.org/10.1111/ijfs.15786>.
- [83] P. I. Monteiro *et al.*, “Comparison between proton transfer reaction mass spectrometry and near infrared spectroscopy for the authentication of Brazilian coffee: A preliminary chemometric study,” *Food Control*, vol. 91, pp. 276–283, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.04.009>.
- [84] N. Phuangajai, P. Theanjumol, and S. Kittiwachana, “Performance Optimization of a Developed Near-Infrared Spectrometer Using Calibration Transfer with a Variety of Transfer Samples for Geographical Origin Identification of Coffee Beans,” *Molecules*, vol. 27, no. 23, 2022, doi: [10.3390/molecules27238208](https://doi.org/10.3390/molecules27238208).
- [85] J. Medina, D. Caro Rodríguez, V. A. Arana, A. Bernal, P. Esseiva, and J. Wist, “Comparison of Attenuated Total Reflectance Mid-Infrared, Near Infrared, and ¹H-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies for the Determination of Coffee’s Geographical Origin,” *Int. J. Anal. Chem.*, vol. 2017, p. 7210463, 2017, doi: [10.1155/2017/7210463](https://doi.org/10.1155/2017/7210463).
- [86] L. Munyendo, D. Njoroge, Y. Zhang, and B. Hitzmann, “Novel method for the detection of adulterants in coffee and the determination of a coffee’s geographical origin using near infrared spectroscopy complemented by an autoencoder,” *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 58, no. 3, pp. 1284–1298, Mar. 2023, doi: <https://doi.org/10.1111/ijfs.16283>.
- [87] M. R. Baqueta, F. Marini, R. B. Rocha, P. Valderrama, and J. A. L. Pallone, “Authentication and discrimination of new Brazilian Canephora coffees with geographical indication using a miniaturized near-infrared spectrometer,” *Food Res. Int.*, vol. 172, p. 113216, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113216>.
- [88] C. de Carvalho Couto, O. Freitas-Silva, E. M. Morais Oliveira, C. Sousa, and S. Casal, “Near-Infrared Spectroscopy Applied to the Detection of Multiple Adulterants in Roasted and Ground Arabica Coffee,” *Foods*, vol. 11, no. 1. 2022. doi: [10.3390/foods11010061](https://doi.org/10.3390/foods11010061).
- [89] M. Arndt, A. Drees, C. Ahlers, and M. Fischer, “Determination of the Geographical Origin of Walnuts (*Juglans regia* L.) Using Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics,” *Foods*, vol. 9, no. 12. 2020. doi: [10.3390/foods9121860](https://doi.org/10.3390/foods9121860).

- [90] A. Nardecchia, R. Presutto, R. Bucci, F. Marini, and A. Biancolillo, "Authentication of the Geographical Origin of 'Vallerano' Chestnut by Near Infrared Spectroscopy Coupled with Chemometrics," *Food Anal. Methods*, vol. 13, no. 9, pp. 1782–1790, 2020, doi: 10.1007/s12161-020-01791-7.
- [91] S. Ghidini, M. O. Varrà, C. Dall'Asta, A. Badiani, A. Ianieri, and E. Zanardi, "Rapid authentication of European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) according to production method, farming system, and geographical origin by near infrared spectroscopy coupled with chemometrics," *Food Chem.*, vol. 280, pp. 321–327, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.075>.
- [92] Y. K. "Kwon and R. K. [Kyongbuk N. U. "Cho Taegu (Korea, Republic of)]," "Identification of geographical origin of sesame seeds by near infrared spectroscopy," vol. 41, 1998, doi: <https://doi.org/>.
- [93] V. Loewe, R. M. Navarro-Cerrillo, J. García-Olmo, C. Riccioli, and R. Sánchez-Cuesta, "Discriminant analysis of Mediterranean pine nuts (*Pinus pinea* L.) from Chilean plantations by near infrared spectroscopy (NIRS)," *Food Control*, vol. 73, pp. 634–643, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.09.012>.
- [94] A. M. Jiménez-Carvelo, M. Tonolini, O. McAleer, L. Cuadros-Rodríguez, D. Granato, and A. Koidis, "Multivariate approach for the authentication of vanilla using infrared and Raman spectroscopy," *Food Res. Int.*, vol. 141, p. 110196, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110196>.
- [95] M. Wu, Y. Li, Y. Yuan, S. Li, X. Song, and J. Yin, "Comparison of NIR and Raman spectra combined with chemometrics for the classification and quantification of mung beans (*Vigna radiata* L.) of different origins," *Food Control*, vol. 145, p. 109498, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109498>.
- [96] R. Moschetti, E. Radicetti, D. Monarca, M. Cecchini, and R. Massantini, "Near infrared spectroscopy is suitable for the classification of hazelnuts according to Protected Designation of Origin," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 95, no. 13, pp. 2619–2625, Oct. 2015, doi: 10.1002/jsfa.6992.
- [97] A. Biancolillo *et al.*, "Authentication of an Italian PDO hazelnut ('Nocciola Romana') by NIR spectroscopy," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11356-018-1755-2.
- [98] N. Shakiba *et al.*, "Determination of the geographical origin of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) by Near-Infrared spectroscopy (NIR) and a Low-Level Fusion with nuclear magnetic resonance (NMR)," *Microchem. J.*, vol. 174, p. 107066, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107066>.
- [99] G. Sammarco, C. Dall'Asta, and M. Suman, "Near infrared spectroscopy and multivariate statistical analysis as rapid tools for the geographical origin assessment of Italian hazelnuts," *Vib. Spectrosc.*, vol. 126, p. 103531, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2023.103531>.
- [100] M. Akhloufi and A. Bendada, *Fusion of active and passive infrared images for face recognition*, vol. 8705. 2013. doi: 10.1117/12.2017942.
- [101] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh, *Handbook of spectroscopy*. Weinheim: Wiley-

VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

- [102] E. Mellado-Mojica, O. Calvo-Gómez, A. E. Jofre-Garfias, P. A. Dávalos-González, Y. Desjardins, and M. G. López, “Fructooligosaccharides as molecular markers of geographic origin, growing region, genetic background and prebiotic potential in strawberries: A TLC, HPAEC-PAD and FTIR study,” *Food Chem. Adv.*, vol. 1, p. 100064, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100064>.
- [103] L. E. Rodriguez-Saona and M. E. Allendorf, “Use of FTIR for rapid authentication and detection of adulteration of food.,” *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 467–483, 2011, doi: [10.1146/annurev-food-022510-133750](https://doi.org/10.1146/annurev-food-022510-133750).
- [104] A. Bendini, L. Cerretani, F. Di Virgilio, P. Belloni, M. Bonoli-Carbognin, And G. Lercker, “Preliminary Evaluation Of The Application Of The Ftir Spectroscopy To Control The Geographic Origin And Quality Of Virgin Olive Oils,” *J. Food Qual.*, vol. 30, no. 4, pp. 424–437, Aug. 2007, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2007.00132.x>.
- [105] H. S. Tapp, M. Defernez, and E. K. Kemsley, “FTIR Spectroscopy and Multivariate Analysis Can Distinguish the Geographic Origin of Extra Virgin Olive Oils,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 21, pp. 6110–6115, Oct. 2003, doi: [10.1021/jf030232s](https://doi.org/10.1021/jf030232s).
- [106] N. Rodrigues *et al.*, “Geographical discrimination of olive oils from Cv. ‘Galega Vulgar,’” *Food Chem.*, vol. 398, p. 133945, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133945>.
- [107] M. Bevilacqua, R. Bucci, A. Magrì, A. Magrì, and F. Marini, “Tracing the origin of extra virgin olive oils by infrared spectroscopy and chemometrics: A case study,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 717, pp. 39–51, Jan. 2011, doi: [10.1016/j.aca.2011.12.035](https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.035).
- [108] S. Hennessy, G. Downey, and C. O’Donnell, “Confirmation of Food Origin Claims by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Chemometrics: Extra Virgin Olive Oil from Liguria,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, pp. 1735–1741, Mar. 2009, doi: [10.1021/jf803714g](https://doi.org/10.1021/jf803714g).
- [109] C. G. Soh, Y. Zhu, and T. L. Toh, “A regularised logistic regression model with structured features for classification of geographical origin in olive oils,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 237, p. 104819, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2023.104819>.
- [110] G. Gurdeniz, B. Ozen, and F. Tokatli, “Classification of Turkish olive oils with respect to cultivar, geographic origin and harvest year, using fatty acid profile and mid-IR spectroscopy,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 227, no. 4, pp. 1275–1281, 2008, doi: [10.1007/s00217-008-0845-7](https://doi.org/10.1007/s00217-008-0845-7).
- [111] A. Laouni, A. El Orche, O. Elhamdaoui, K. Karrouchi, M. el Karbane, and M. Bouatia, “A preliminary study on the potential of FT-IR spectroscopy and chemometrics for tracing the geographical origin of Moroccan virgin olive oils,” *J. AOAC Int.*, Nov. 2022, doi: [10.1093/jaoacint/qsac136](https://doi.org/10.1093/jaoacint/qsac136).
- [112] M. Bassbasi, M. De Luca, G. Ioele, A. Oussama, and G. Ragno, “Prediction of the geographical origin of butters by partial least square discriminant

- analysis (PLS-DA) applied to infrared spectroscopy (FTIR) data,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 33, no. 2, pp. 210–215, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.11.010>.
- [113] N. L. Rozali *et al.*, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy approach combined with discriminant analysis and prediction model for crude palm oil authentication of different geographical and temporal origins,” *Food Control*, vol. 146, p. 109509, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109509>.
- [114] E. Achten, D. Schütz, M. Fischer, C. Fauhl-Hassek, J. Riedl, and B. Horn, “Classification of Grain Maize (*Zea mays* L.) from Different Geographical Origins with FTIR Spectroscopy—a Suitable Analytical Tool for Feed Authentication?,” *Food Anal. Methods*, vol. 12, no. 10, pp. 2172–2184, 2019, doi: [10.1007/s12161-019-01558-9](https://doi.org/10.1007/s12161-019-01558-9).
- [115] C. Christou, A. Agapiou, and R. Kokkinofa, “Use of FTIR spectroscopy and chemometrics for the classification of carobs origin,” *J. Adv. Res.*, vol. 10, pp. 1–8, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.12.001>.
- [116] N. F. Ismail *et al.*, “Classification of stingless bee honey based on species, dehumidification process and geographical origins using physicochemical and ATR-FTIR chemometric approach,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 104, p. 104126, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104126>.
- [117] K. Ruoff *et al.*, “Authentication of the botanical and geographical origin of honey by mid-infrared spectroscopy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 18, pp. 6873–6880, 2006, doi: [10.1021/jf060838r](https://doi.org/10.1021/jf060838r).
- [118] F. Guyon, E. Logodin, D. A. Magdas, and L. Gaillard, “Potential of FTIR-ATR diamond in discriminating geographical and botanical origins of honeys from France and Romania,” *Talanta Open*, vol. 3, p. 100022, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2020.100022>.
- [119] J. R. Grabato, K. E. Pilario, J. R. L. Micor, and E.-R. E. Mojica, “Geographical and entomological differentiation of Philippine honey by multivariate analysis of FTIR spectra,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 114, p. 104853, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104853>.
- [120] A. G. Ioannou *et al.*, “Highlighting the Potential of Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy to Characterize Honey Samples with Principal Component Analysis (PCA),” *Anal. Lett.*, vol. 56, no. 5, pp. 789–806, Mar. 2023, doi: [10.1080/00032719.2022.2103143](https://doi.org/10.1080/00032719.2022.2103143).
- [121] S. M. Obeidat, A. Y. Hammoudeh, and A. A. Alomary, “Application of FTIR Spectroscopy for Assessment of Green Coffee Beans According to Their Origin,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 84, no. 6, pp. 1051–1055, 2018, doi: [10.1007/s10812-018-0585-9](https://doi.org/10.1007/s10812-018-0585-9).
- [122] N. Wang, Y. Fu, and L.-T. Lim, “Feasibility Study on Chemometric Discrimination of Roasted Arabica Coffees by Solvent Extraction and Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 7, pp. 3220–3226, Apr. 2011, doi: [10.1021/jf104980d](https://doi.org/10.1021/jf104980d).
- [123] A. Biancolillo, F. Marini, and A. A. D’Archivio, “Geographical

- discrimination of red garlic (*Allium sativum* L.) using fast and non-invasive Attenuated Total Reflectance-Fourier Transformed Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy combined with chemometrics,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 86, p. 103351, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103351>.
- [124] A. Biancolillo, M. Foschi, M. Di Micco, F. Di Donato, and A. A. D’Archivio, “ATR-FTIR-based rapid solution for the discrimination of lentils from different origins, with a special focus on PGI and Slow Food typical varieties,” *Microchem. J.*, vol. 178, p. 107327, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107327>.
- [125] E. Anastasaki *et al.*, “Differentiation of saffron from four countries by mid-infrared spectroscopy and multivariate analysis,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 230, pp. 571–577, Feb. 2009, doi: [10.1007/s00217-009-1197-7](https://doi.org/10.1007/s00217-009-1197-7).
- [126] O. Elhamdaoui *et al.*, “Tracing the Geographical Origin of Moroccan Saffron by Mid-Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis,” *Brazilian J. Anal. Chem.*, vol. 9, Jun. 2022, doi: [10.30744/brjac.2179-3425.AR-23-2022](https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.AR-23-2022).
- [127] R. Ríos-Reina, R. Callejón, C. Oliver-Pozo, J. Amigo, and D. Gonzalez, “ATR-FTIR as a potential tool for controlling high quality vinegar categories,” *Food Control*, vol. 78, pp. 230–237, Aug. 2017, doi: [10.1016/j.foodcont.2017.02.065](https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.02.065).
- [128] M. M. Aboulwafa *et al.*, “Authentication and discrimination of green tea samples using UV–vis, FTIR and HPLC techniques coupled with chemometrics analysis,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 164, pp. 653–658, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.11.036>.
- [129] S. Mosca, C. Conti, N. Stone, and P. Matousek, “Spatially offset Raman spectroscopy,” *Nat. Rev. Methods Prim.*, vol. 1, no. 1, p. 21, 2021, doi: [10.1038/s43586-021-00019-0](https://doi.org/10.1038/s43586-021-00019-0).
- [130] A. K. Adya and E. Canetta, “Chapter 14- Nanotechnology and Its Applications to Animal Biotechnology,” A. S. Verma and A. B. T.-A. B. Singh, Eds., San Diego: Academic Press, 2014, pp. 247–263. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416002-6.00014-6>.
- [131] L. Thygesen, M. Løkke, E. Micklander, and S. Engelsen, “Vibrational microspectroscopy of food. Raman vs. FT-IR,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 50–57, Feb. 2003, doi: [10.1016/S0924-2244\(02\)00243-1](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00243-1).
- [132] D. D. Le Pevelen, “NIR FT-Raman,” J. C. Lindon, G. E. Tranter, and D. W. B. T.-E. of S. and S. (Third E. Koppenaal, Eds., Oxford: Academic Press, 2017, pp. 98–109. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12150-X>.
- [133] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. New Jersey (NJ): JohnWiley & Sons Ltd., 2005.
- [134] F. Corvucci, L. Nobili, D. Melucci, and F.-V. Grillenzoni, “The discrimination of honey origin using melissopalynology and Raman spectroscopy techniques coupled with multivariate analysis,” *Food Chem.*, vol. 169, pp. 297–304, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.122>.
- [135] D. A. Magdas, F. Guyon, C. Berghian-Grosan, and C. Muller Molnar,

- “Challenges and a step forward in honey classification based on Raman spectroscopy,” *Food Control*, vol. 123, p. 107769, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107769>.
- [136] L. Zhu *et al.*, “Identification of rice varieties and determination of their geographical origin in China using Raman spectroscopy,” *J. Cereal Sci.*, vol. 82, pp. 175–182, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2018.06.010>.
- [137] Y. Kim, S. Lee, H. Chung, H. Choi, and K. Cha, “Improving Raman spectroscopic differentiation of the geographical origin of rice by simultaneous illumination over a wide sample area,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 2, pp. 191–196, Feb. 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.2105>.
- [138] J. Hwang, S. Kang, K. Lee, and H. Chung, “Enhanced Raman spectroscopic discrimination of the geographical origins of rice samples via transmission spectral collection through packed grains,” *Talanta*, vol. 101, pp. 488–494, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.10.001>.
- [139] M. Sha *et al.*, “Evaluation of sample pretreatment method for geographic authentication of rice using Raman spectroscopy,” *J. Food Meas. Charact.*, vol. 13, no. 3, pp. 1705–1712, 2019, doi: 10.1007/s11694-019-00087-7.
- [140] Y. Wang and F. Tan, “Extraction and classification of origin characteristic peaks from rice Raman spectra by principal component analysis,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 114, p. 103249, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2021.103249>.
- [141] F. Li *et al.*, “Rapid Screening of Cadmium in Rice and Identification of Geographical Origins by Spectral Method,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 15, no. 2, 2018. doi: 10.3390/ijerph15020312.
- [142] F. Tian, F. Tan, and H. Li, “An rapid nondestructive testing method for distinguishing rice producing areas based on Raman spectroscopy and support vector machine,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 107, p. 103017, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.103017>.
- [143] M. Sha *et al.*, “Enhanced Raman and Mid-Infrared Spectroscopic Discrimination of Geographical Origin of Rice by Data Mining and Data Fusion,” *Spectroscopy*, vol. 36, no. 3, pp. 34–43, 2021, [Online]. Available: <https://cdn.sanity.io/files/0vv8moc6/spectroscopy/0840ec76c70e3cceed504951acb10d2665fd0942.pdf>
- [144] D. A. Magdas, B. I. Cozar, I. Feher, F. Guyon, A. Dehelean, and S. Cinta Pinzaru, “Testing the limits of FT-Raman spectroscopy for wine authentication: Cultivar, geographical origin, vintage and terroir effect influence,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 19954, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-56467-y.
- [145] L. Mandrile, G. Zeppa, A. M. Giovannozzi, and A. M. Rossi, “Controlling protected designation of origin of wine by Raman spectroscopy,” *Food Chem.*, vol. 211, pp. 260–267, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.011>.
- [146] D. A. Magdas, F. Guyon, I. Feher, and S. C. Pinzaru, “Wine discrimination based on chemometric analysis of untargeted markers using FT-Raman

- spectroscopy,” *Food Control*, vol. 85, pp. 385–391, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.10.024>.
- [147] B. Lu *et al.*, “Identification of Chinese red wine origins based on Raman spectroscopy and deep learning,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 291, p. 122355, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122355>.
- [148] E. Sánchez-López *et al.*, “Chemometric study of Andalusian extra virgin olive oils Raman spectra: Qualitative and quantitative information,” *Talanta*, vol. 156–157, pp. 180–190, Aug. 2016, doi: [10.1016/j.talanta.2016.05.014](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.05.014).
- [149] R. Korifi, Y. Le Dréau, J. Molinet, J. Artaud, and N. Dupuy, “Composition and authentication of virgin olive oil from French PDO regions by chemometric treatment of Raman spectra,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 7, pp. 1540–1547, Jul. 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.2891>.
- [150] R. Kontzedaki *et al.*, “Verifying the Geographical Origin and Authenticity of Greek Olive Oils by Means of Optical Spectroscopy and Multivariate Analysis,” *Molecules*, vol. 25, no. 18, 2020. doi: [10.3390/molecules25184180](https://doi.org/10.3390/molecules25184180).
- [151] A. Fort, I. Ruisánchez, and M. P. Callao, “Chemometric strategies for authenticating extra virgin olive oils from two geographically adjacent Catalan protected designations of origin,” *Microchem. J.*, vol. 169, p. 106611, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106611>.
- [152] N. Tena, R. Aparicio, V. Baeten, D. L. García-González, and J. A. Fernández-Pierna, “Assessment of Vibrational Spectroscopy Performance in Geographical Identification of Virgin Olive Oils: A World Level Study,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 121, no. 12, p. 1900035, Dec. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900035>.
- [153] T. Sun *et al.*, “Identification of the Geographic Origin of Peanut Kernels by Raman Spectroscopy Fingerprinting with Chemometrics,” *Anal. Lett.*, pp. 1–12, Jun. 2023, doi: [10.1080/00032719.2023.2220843](https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2220843).
- [154] P. ZHU, Q. YANG, and H. ZHAO, “Identification of peanut oil origins based on Raman spectroscopy combined with multivariate data analysis methods,” *J. Integr. Agric.*, vol. 21, no. 9, pp. 2777–2785, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jia.2022.07.026>.
- [155] H. G. M. Edwards, T. Munshi, and K. Page, “Analytical discrimination between sources of ginseng using Raman spectroscopy,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 389, no. 7, pp. 2203–2215, 2007, doi: [10.1007/s00216-007-1605-4](https://doi.org/10.1007/s00216-007-1605-4).
- [156] J. Kniese, A. M. Race, and H. Schmidt, “Classification of cereal flour species using Raman spectroscopy in combination with spectra quality control and multivariate statistical analysis,” *J. Cereal Sci.*, vol. 101, p. 103299, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2021.103299>.
- [157] “Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy,” 2024. <https://emerypharma.com/solutions/analytical-services/nmr-spectroscopy/> (accessed Mar. 15, 2024).

- [158] Y. Parlak and N. Güzeler, “Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Applications In Foods,” *Curr. Res. Nutr. Food Sci. J.*, vol. 4, pp. 161–168, 2016.
- [159] “Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy NMR Chemical Shift Values Table.” <https://www.chemistrysteps.com/nmr-chemical-shift-values-table/> (accessed Mar. 16, 2024).
- [160] E. Hatzakis, “Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy in Food Science: A Comprehensive Review.,” *Compr. Rev. food Sci. food Saf.*, vol. 18 1, pp. 189–220, 2018.
- [161] W.-H. Su, H.-J. He, and D.-W. Sun, “Non-Destructive and rapid evaluation of staple foods quality by using spectroscopic techniques: A review.,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 57, no. 5, pp. 1039–1051, Mar. 2017, doi: 10.1080/10408398.2015.1082966.
- [162] X.-Y. Wang, J. Xie, and X.-J. Chen, “Applications of Non-invasive and Novel Methods of Low-Field Nuclear Magnetic Resonance and Magnetic Resonance Imaging in Aquatic Products,” *Front. Nutr.*, vol. 8, 2021, doi: 10.3389/fnut.2021.651804.
- [163] E. Ibañez and A. Cifuentes, “New analytical techniques in food science.,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 41, no. 6, pp. 413–450, Sep. 2001, doi: 10.1080/20014091091878.
- [164] L. M. Reid, C. P. O’Donnell, and G. Downey, “Recent technological advances for the determination of food authenticity,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 17, no. 7, pp. 344–353, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.01.006>.
- [165] D. McDowell, M. Defernez, E. K. Kemsley, C. T. Elliott, and A. Koidis, “Low vs high field 1h Nmr spectroscopy for the detection of adulteration of cold pressed rapeseed oil with refined oils,” *LWT*, vol. 111, pp. 490–499, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.065>.
- [166] A. D. Shaw *et al.*, “Discrimination of the variety and region of origin of extra virgin olive oils using ¹³C NMR and multivariate calibration with variable reduction,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 348, no. 1, pp. 357–374, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00037-8).
- [167] L. Mannina, M. Patumi, N. Proietti, D. Bassi, and A. L. Segre, “Geographical Characterization of Italian Extra Virgin Olive Oils Using High-Field ¹H NMR Spectroscopy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 6, pp. 2687–2696, Jun. 2001, doi: 10.1021/jf001408i.
- [168] R. Sacchi, F. Addeo, and L. Paolillo, “¹H and ¹³C NMR of virgin olive oil. An overview,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 35, no. 13, pp. S133–S145, Dec. 1997, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-458X\(199712\)35:13<S133::AID-OMR213>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-458X(199712)35:13<S133::AID-OMR213>3.0.CO;2-K).
- [169] P. V Petrakis, A. Agiomyrgianaki, S. Christophoridou, A. Spyros, and P. Dais, “Geographical Characterization of Greek Virgin Olive Oils (Cv. Koroneiki) Using ¹H and ³¹P NMR Fingerprinting with Canonical Discriminant Analysis and Classification Binary Trees,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 9, pp. 3200–3207, May 2008, doi: 10.1021/jf072957s.

- [170] R. M. Alonso-Salces *et al.*, “Multivariate analysis of NMR fingerprint of the unsaponifiable fraction of virgin olive oils for authentication purposes,” *Food Chem.*, vol. 118, no. 4, pp. 956–965, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.061>.
- [171] F. Angilè *et al.*, “Proton Nuclear Magnetic Resonance (1H NMR) Metabolic Profiles Discriminate Two Monovarietal Extra Virgin Olive Oils, Cultivars Arbequina and Koroneiki, with Different Geographical Origin,” *Horticulturae*, vol. 9, no. 1, 2023, doi: [10.3390/horticulturae9010066](https://doi.org/10.3390/horticulturae9010066).
- [172] M. D’Imperio *et al.*, “NMR and statistical study of olive oils from Lazio: A geographical, ecological and agronomic characterization,” *Food Chem.*, vol. 105, no. 3, pp. 1256–1267, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.02.045>.
- [173] D. Rongai *et al.*, “1H NMR and Multivariate Analysis for Geographic Characterization of Commercial Extra Virgin Olive Oil: A Possible Correlation with Climate Data,” *Foods*, vol. 6, no. 11, 2017, doi: [10.3390/foods6110096](https://doi.org/10.3390/foods6110096).
- [174] L. Mannina, F. Marini, M. Gobino, A. P. Sobolev, and D. Capitani, “NMR and chemometrics in tracing European olive oils: The case study of Ligurian samples,” *Talanta*, vol. 80, no. 5, pp. 2141–2148, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.11.021>.
- [175] F. Camin *et al.*, “The use of IRMS, 1H NMR and chemical analysis to characterise Italian and imported Tunisian olive oils,” *Food Chem.*, vol. 196, pp. 98–105, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.132>.
- [176] C. R. Girelli *et al.*, “Traceability of ‘Tuscan PGI’ Extra Virgin Olive Oils by 1H NMR Metabolic Profiles Collection and Analysis,” *Metabolites*, vol. 8, no. 4, 2018, doi: [10.3390/metabo8040060](https://doi.org/10.3390/metabo8040060).
- [177] F. Lia, B. Vella, M. Zammit Mangion, and C. Farrugia, “Application of 1H and 13C NMR Fingerprinting as a Tool for the Authentication of Maltese Extra Virgin Olive Oil,” *Foods*, vol. 9, no. 6, 2020, doi: [10.3390/foods9060689](https://doi.org/10.3390/foods9060689).
- [178] F. Calò, C. R. Girelli, S. C. Wang, and F. P. Fanizzi, “Geographical Origin Assessment of Extra Virgin Olive Oil via NMR and MS Combined with Chemometrics as Analytical Approaches,” *Foods*, vol. 11, no. 1, 2022, doi: [10.3390/foods11010113](https://doi.org/10.3390/foods11010113).
- [179] N. Culeddu *et al.*, “Classification of Monovarietal Sardinian Extra Virgin Olive Oils by 1H NMR Metabolomic,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 119, no. 12, p. 1700035, Dec. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700035>.
- [180] C. Ingallina *et al.*, “Extra-Virgin Olive Oils from Nine Italian Regions: An 1H NMR-Chemometric Characterization,” *Metabolites*, vol. 9, no. 4, 2019, doi: [10.3390/metabo9040065](https://doi.org/10.3390/metabo9040065).
- [181] R. Lamanna, G. Imperato, P. Tano, A. Braca, M. D’Ercole, and G. Ghianni, “Territorial origin of olive oil: representing georeferenced maps of olive oils by NMR profiling,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 55, no. 7, pp. 639–647, Jul. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/mrc.4566>.
- [182] R. Consonni and L. R. Cagliani, “NMR Studies on Italian PDO Olive Oils

- and their Potential in Olive-Tree-Derived Products Characterization,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 121, no. 3, p. 1800174, Mar. 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800174>.
- [183] A. Sayago, R. González-Domínguez, J. Urbano, and Á. Fernández-Recamales, “Combination of vintage and new-fashioned analytical approaches for varietal and geographical traceability of olive oils,” *LWT*, vol. 111, pp. 99–104, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.009>.
- [184] F. Longobardi *et al.*, “Classification of olive oils according to geographical origin by using ¹H NMR fingerprinting combined with multivariate analysis,” *Food Chem.*, vol. 130, no. 1, pp. 177–183, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.06.045>.
- [185] A. Agiomyrghianaki, P. V Petrakis, and P. Dais, “Influence of harvest year, cultivar and geographical origin on Greek extra virgin olive oils composition: A study by NMR spectroscopy and biometric analysis,” *Food Chem.*, vol. 135, no. 4, pp. 2561–2568, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.050>.
- [186] G. Vlahov, C. Schiavone, and N. Simone, “Quantitative ¹³C NMR method using the DEPT pulse sequence for the determination of the geographical origin (DOP) of olive oils,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 39, no. 11, pp. 689–695, Nov. 2001, doi: <https://doi.org/10.1002/mrc.929>.
- [187] R. M. Alonso-Salces *et al.*, “¹H-NMR and isotopic fingerprinting of olive oil and its unsaponifiable fraction: Geographical origin of virgin olive oils by pattern recognition,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 117, no. 12, pp. 1991–2006, Dec. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400243>.
- [188] G. Vlahov, P. Del Re, and N. Simone, “Determination of Geographical Origin of Olive Oils Using ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. I – Classification of Olive Oils of the Puglia Region with Denomination of Protected Origin,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 19, pp. 5612–5615, Sep. 2003, doi: [10.1021/jf0207124](https://doi.org/10.1021/jf0207124).
- [189] R. Sacchi *et al.*, “Characterization of Italian Extra Virgin Olive Oils Using ¹H-NMR Spectroscopy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 3947–3951, Oct. 1998, doi: [10.1021/jf970666l](https://doi.org/10.1021/jf970666l).
- [190] S. Rezzi, D. E. Axelson, K. Héberger, F. Reniero, C. Mariani, and C. Guillou, “Classification of olive oils using high throughput flow ¹H NMR fingerprinting with principal component analysis, linear discriminant analysis and probabilistic neural networks,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 552, no. 1, pp. 13–24, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.07.057>.
- [191] İ. ÖZDEMİR and S. Bekiroglu, “Authentication of Gemlik olive cultivar using ¹H NMR spectroscopy and chemometric analysis,” *Turkish J. Agric. For.*, vol. 43, pp. 299–306, Jun. 2019, doi: [10.3906/tar-1805-81](https://doi.org/10.3906/tar-1805-81).
- [192] Y. Huo *et al.*, “¹H NMR-based metabolomics for discrimination of rice from different geographical origins of China,” *J. Cereal Sci.*, vol. 76, pp. 243–252, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.07.002>.
- [193] Y. K. Chae and S. H. Kim, “Discrimination of Rice Products by Geographical Origins and Cultivars by Two-Dimensional NMR

- Spectroscopy,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 37, no. 10, pp. 1612–1617, Oct. 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/bkcs.10914>.
- [194] M. Saeed *et al.*, “Differentiation of Geographical Origin of White and Brown Rice Samples Using NMR Spectroscopy Coupled with Machine Learning Techniques,” *Metabolites*, vol. 12, no. 11, 2022, doi: [10.3390/metabo12111012](https://doi.org/10.3390/metabo12111012).
- [195] Y. B. Monakhova *et al.*, “Determination of rice type by ¹H NMR spectroscopy in combination with different chemometric tools,” *J. Chemom.*, vol. 28, no. 2, pp. 83–92, Feb. 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/cem.2576>.
- [196] R. Consonni, L. R. Cagliani, and C. Cogliati, “NMR based geographical characterization of roasted coffee.,” *Talanta*, vol. 88, pp. 420–426, Jan. 2012, doi: [10.1016/j.talanta.2011.11.010](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.010).
- [197] C. Finotello, C. Forzato, A. Gasparini, S. Mammi, L. Navarini, and E. Schievano, “NMR quantification of 16-O-methylcafestol and kahweol in *Coffea canephora* var. *robusta* beans from different geographical origins,” *Food Control*, vol. 75, pp. 62–69, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.12.019>.
- [198] F. Wei *et al.*, “¹³C NMR-Based Metabolomics for the Classification of Green Coffee Beans According to Variety and Origin,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 40, pp. 10118–10125, Oct. 2012, doi: [10.1021/jf3033057](https://doi.org/10.1021/jf3033057).
- [199] A. T. Toci, M. V. de Moura Ribeiro, P. R. A. B. de Toledo, N. Boralle, H. R. Pezza, and L. Pezza, “Fingerprint and authenticity roasted coffees by ¹H-NMR: the Brazilian coffee case,” *Food Sci. Biotechnol.*, vol. 27, no. 1, pp. 19–26, 2018, doi: [10.1007/s10068-017-0243-7](https://doi.org/10.1007/s10068-017-0243-7).
- [200] G. Tamasi *et al.*, “Varietal and Geographical Origin Characterization of Peaches and Nectarines by Combining Analytical Techniques and Statistical Approach,” *Molecules*, vol. 26, no. 14, 2021, doi: [10.3390/molecules26144128](https://doi.org/10.3390/molecules26144128).
- [201] M. A. Brescia, I. J. Kosir, V. Caldarella, J. Kidric, and A. Sacco, “Chemometric classification of Apulian and Slovenian wines using ¹H NMR and ICP-OES together with HPICE data.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 1, pp. 21–26, Jan. 2003, doi: [10.1021/jf0206015](https://doi.org/10.1021/jf0206015).
- [202] R. Godelmann *et al.*, “Targeted and Nontargeted Wine Analysis by ¹H NMR Spectroscopy Combined with Multivariate Statistical Analysis. Differentiation of Important Parameters: Grape Variety, Geographical Origin, Year of Vintage,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 23, pp. 5610–5619, Jun. 2013, doi: [10.1021/jf400800d](https://doi.org/10.1021/jf400800d).
- [203] Y.-Y. Du, G.-Y. Bai, X. Zhang, and M.-L. Liu, “Classification of Wines Based on Combination of ¹H NMR Spectroscopy and Principal Component Analysis,” *Chinese J. Chem.*, vol. 25, no. 7, pp. 930–936, Jul. 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/cjoc.200790181>.
- [204] M. Horacek, H. Nieuwoudt, F. F. Bauer, B. Bagheri, and M. E. Setati, “Differentiation of Geographic Origin of South African Wines from Austrian Wines by IRMS and SNIF-NMR,” *Foods*, vol. 12, no. 6, 2023, doi: [10.3390/foods12061175](https://doi.org/10.3390/foods12061175).

- [205] Y. B. Monakhova, R. Godelmann, T. Kuballa, S. P. Mushtakova, and D. N. Rutledge, “Independent components analysis to increase efficiency of discriminant analysis methods (FDA and LDA): Application to NMR fingerprinting of wine,” *Talanta*, vol. 141, pp. 60–65, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.03.037>.
- [206] I. Le Mao, G. Da Costa, C. Bautista, G. de Revel, and T. Richard, “Application of ¹H NMR metabolomics to French sparkling wines,” *Food Control*, vol. 145, p. 109423, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109423>.
- [207] E. López-Rituerto, F. Savorani, A. Avenzoza, J. H. Busto, J. M. Peregrina, and S. B. Engelsen, “Investigations of La Rioja Terroir for Wine Production Using ¹H NMR Metabolomics,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 13, pp. 3452–3461, Apr. 2012, doi: 10.1021/jf204361d.
- [208] L. Viggiani and M. A. C. Morelli, “Characterization of Wines by Nuclear Magnetic Resonance: A Work Study on Wines from the Basilicata Region in Italy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 18, pp. 8273–8279, Sep. 2008, doi: 10.1021/jf801513u.
- [209] H.-S. Son *et al.*, “¹H Nuclear Magnetic Resonance-Based Metabolomic Characterization of Wines by Grape Varieties and Production Areas,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 17, pp. 8007–8016, Sep. 2008, doi: 10.1021/jf801424u.
- [210] W. Jiang, J. Xue, X. Liu, D. Wang, Y. Guo, and L. Wang, “The application of SNIF-NMR and IRMS combined with C, H and O isotopes for detecting the geographical origin of Chinese wines,” *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 50, no. 3, pp. 774–781, Mar. 2015, doi: <https://doi.org/10.1111/ijfs.12686>.
- [211] N. Ogrinc, I. J. Košir, M. Kocjančič, and J. Kidrič, “Determination of Authenticity, Regional Origin, and Vintage of Slovenian Wines Using a Combination of IRMS and SNIF-NMR Analyses,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 3, pp. 1432–1440, Mar. 2001, doi: 10.1021/jf000911s.
- [212] Y. B. Monakhova *et al.*, “Synergistic effect of the simultaneous chemometric analysis of ¹H NMR spectroscopic and stable isotope (SNIF-NMR, ¹⁸O, ¹³C) data: Application to wine analysis,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 833, pp. 29–39, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.005>.
- [213] L. Gougeon, G. da Costa, F. Guyon, and T. Richard, “¹H NMR metabolomics applied to Bordeaux red wines,” *Food Chem.*, vol. 301, p. 125257, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125257>.
- [214] M. Anastasiadi, A. Zira, P. Magiatis, S. A. Haroutounian, A. L. Skaltsounis, and E. Mikros, “¹H NMR-Based Metabonomics for the Classification of Greek Wines According to Variety, Region, and Vintage. Comparison with HPLC Data,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 23, pp. 11067–11074, Dec. 2009, doi: 10.1021/jf902137e.
- [215] A. Mannu, I. K. Karabagias, M. E. Di Pietro, S. Baldino, V. K. Karabagias, and A. V. Badeka, “¹³C NMR-Based Chemical Fingerprint for the Varietal and Geographical Discrimination of Wines,” *Foods*, vol. 9, no. 8, 2020, doi: 10.3390/foods9081040.

- [216] G. Papotti *et al.*, “Application of One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy for the Characterization of Protected Designation of Origin Lambrusco Wines of Modena,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 8, pp. 1741–1746, Feb. 2013, doi: 10.1021/jf302728b.
- [217] D. A. Magdas, A. Pirnau, I. Feher, F. Guyon, and B. I. Cozar, “Alternative approach of applying ¹H NMR in conjunction with chemometrics for wine classification,” *LWT*, vol. 109, pp. 422–428, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.04.054>.
- [218] M.-E. Dimitrakopoulou, K. Matzarapi, S. Chasapi, A. Vantarakis, and G. A. Spyroulias, “Nontargeted ¹H NMR fingerprinting and multivariate statistical analysis for traceability of Greek PDO Vostizza currants,” *J. Food Sci.*, vol. 86, no. 10, pp. 4417–4429, Oct. 2021, doi: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15873>.
- [219] R. Consonni and L. R. Cagliani, “Geographical characterization of polyfloral and acacia honeys by nuclear magnetic resonance and chemometrics,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 16, pp. 6873–6880, Aug. 2008, doi: 10.1021/jf801332r.
- [220] J. Zhang, H. Chen, C. Fan, S. Gao, Z. Zhang, and L. Bo, “Classification of the botanical and geographical origins of Chinese honey based on ¹H NMR profile with chemometrics,” *Food Res. Int.*, vol. 137, p. 109714, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109714>.
- [221] D. Gerginova, S. Simova, M. Popova, M. Stefova, J. P. Stanoeva, and V. Bankova, “NMR Profiling of North Macedonian and Bulgarian Honeys for Detection of Botanical and Geographical Origin,” *Molecules*, vol. 25, no. 20, 2020, doi: 10.3390/molecules25204687.
- [222] C. Spiteri, F. Lia, and C. Farrugia, “Determination of the Geographical Origin of Maltese Honey Using ¹H NMR Fingerprinting,” *Foods*, vol. 9, no. 10, 2020, doi: 10.3390/foods9101455.
- [223] E. Schievano, M. Stocchero, V. Zuccato, I. Conti, and L. Piana, “NMR assessment of European acacia honey origin and composition of EU-blend based on geographical floral markers,” *Food Chem.*, vol. 288, pp. 96–101, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.062>.
- [224] X. Zheng, Y. Zhao, H. Wu, J. Dong, and J. Feng, “Origin Identification and Quantitative Analysis of Honeys by Nuclear Magnetic Resonance and Chemometric Techniques,” *Food Anal. Methods*, vol. 9, no. 6, pp. 1470–1479, 2016, doi: 10.1007/s12161-015-0325-1.
- [225] G. B. Lemus Ringele, S. Beteinakis, A. Papachristodoulou, E. Axiotis, E. Mikros, and M. Halabalaki, “NMR Metabolite Profiling in the Quality and Authentication Assessment of Greek Honey & Exploitation of STOCSY for Markers Identification,” *Foods*, vol. 11, no. 18, 2022, doi: 10.3390/foods11182853.
- [226] D. G. Watson *et al.*, “Application of principal components analysis to ¹H-NMR data obtained from propolis samples of different geographical origin,” *Phytochem. Anal.*, vol. 17, no. 5, pp. 323–331, Sep. 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/pca.921>.

- [227] M.-I. Stavropoulou *et al.*, “NMR metabolic profiling of Greek propolis samples: Comparative evaluation of their phytochemical compositions and investigation of their anti-ageing and antioxidant properties,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 194, p. 113814, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113814>.
- [228] P. Mazzei, A. Piccolo, M. Brescia, and E. Caprio, “Assessment of geographical origin and production period of royal jelly by NMR metabolomics,” *Chem. Biol. Technol. Agric.*, vol. 7, no. 1, p. 24, 2020, doi: [10.1186/s40538-020-00190-8](https://doi.org/10.1186/s40538-020-00190-8).
- [229] S. Tomita *et al.*, “A NMR-based, non-targeted multistep metabolic profiling revealed L-rhamnitol as a metabolite that characterised apples from different geographic origins.,” *Food Chem.*, vol. 174, pp. 163–172, May 2015, doi: [10.1016/j.foodchem.2014.11.028](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.028).
- [230] Y. Jung, J. Lee, J. Kwon, K.-S. Lee, D. H. Ryu, and G.-S. Hwang, “Discrimination of the geographical origin of beef by (1)H NMR-based metabolomics.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 19, pp. 10458–10466, Oct. 2010, doi: [10.1021/jf102194t](https://doi.org/10.1021/jf102194t).
- [231] J.-P. Renou, G. Bielicki, C. Deponge, P. Gachon, D. Micol, and P. Ritz, “Characterization of animal products according to geographic origin and feeding diet using nuclear magnetic resonance and isotope ratio mass spectrometry. Part II: Beef meat,” *Food Chem.*, vol. 86, no. 2, pp. 251–256, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.08.021>.
- [232] L. Shintu, S. Caldarelli, and B. M. Franke, “Pre-selection of potential molecular markers for the geographic origin of dried beef by HR-MAS NMR spectroscopy,” *Meat Sci.*, vol. 76, no. 4, pp. 700–707, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.02.010>.
- [233] D. Sacco, M. A. Brescia, A. Buccolieri, and A. Caputi Jambrenghi, “Geographical origin and breed discrimination of Apulian lamb meat samples by means of analytical and spectroscopic determinations,” *Meat Sci.*, vol. 71, no. 3, pp. 542–548, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2005.04.038>.
- [234] Y. Wang *et al.*, “Metabolomic Strategy for the Classification and Quality Control of Phytomedicine: A Case Study of Chamomile Flower (*Matricaria recutita* L.),” *Planta Med.*, vol. 70, pp. 250–255, Apr. 2004, doi: [10.1055/s-2004-815543](https://doi.org/10.1055/s-2004-815543).
- [235] M. A. Brescia, M. Monfreda, A. Buccolieri, and C. Carrino, “Characterisation of the geographical origin of buffalo milk and mozzarella cheese by means of analytical and spectroscopic determinations,” *Food Chem.*, vol. 89, no. 1, pp. 139–147, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.016>.
- [236] D. Sacco *et al.*, “Discrimination between Southern Italy and foreign milk samples using spectroscopic and analytical data,” *Food Chem.*, vol. 114, pp. 1559–1563, May 2009, doi: [10.1016/j.foodchem.2008.11.056](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.056).
- [237] R. Consonni and L. R. Cagliani, “Ripening and geographical characterization of Parmigiano Reggiano cheese by 1H NMR spectroscopy.,” *Talanta*, vol. 76, no. 1, pp. 200–205, Jun. 2008, doi: [10.1016/j.talanta.2008.04.010](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.04.010).

10.1016/j.talanta.2008.02.022.

- [238] L. Shintu and S. Caldarelli, "Toward the Determination of the Geographical Origin of Emmental(er) Cheese via High Resolution MAS NMR: A Preliminary Investigation," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 12, pp. 4148–4154, Jun. 2006, doi: 10.1021/jf060532k.
- [239] P. Mazzei and A. Piccolo, "1H HRMAS-NMR metabolomic to assess quality and traceability of mozzarella cheese from Campania buffalo milk," *Food Chem.*, vol. 132, no. 3, pp. 1620–1627, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.11.142>.
- [240] E. Ralli and A. Spyros, "A Study of Greek Graviera Cheese by NMR-Based Metabolomics," *Molecules*, vol. 28, no. 14, 2023, doi: 10.3390/molecules28145488.
- [241] R. Lamanna, L. Cattivelli, M. L. Miglietta, and A. Troccoli, "Geographical origin of durum wheat studied by 1H-NMR profiling," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–5, Jan. 2011, doi: <https://doi.org/10.1002/mrc.2695>.
- [242] J.-E. Lee *et al.*, "Geographical and climatic dependencies of green tea (*Camellia sinensis*) metabolites: a (1)H NMR-based metabolomics study.," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 19, pp. 10582–10589, Oct. 2010, doi: 10.1021/jf102415m.
- [243] A. Marseglia, D. Acquotti, R. Consonni, L. R. Cagliani, G. Palla, and A. Caligiani, "HR MAS 1H NMR and chemometrics as useful tool to assess the geographical origin of cocoa beans – Comparison with HR 1H NMR," *Food Res. Int.*, vol. 85, pp. 273–281, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.05.001>.
- [244] A. Caligiani, L. Palla, D. Acquotti, A. Marseglia, and G. Palla, "Application of 1H NMR for the characterisation of cocoa beans of different geographical origins and fermentation levels," *Food Chem.*, vol. 157, pp. 94–99, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.116>.
- [245] S. G. Bindereif, F. Brauer, J.-M. Schubert, S. Schwarzinger, and G. Gebauer, "Complementary use of 1H NMR and multi-element IRMS in association with chemometrics enables effective origin analysis of cocoa beans (*Theobroma cacao* L.)," *Food Chem.*, vol. 299, p. 125105, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125105>.
- [246] J. Klare *et al.*, "Determination of the Geographical Origin of *Asparagus officinalis* L. by 1H NMR Spectroscopy," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 68, no. 49, pp. 14353–14363, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.jafc.0c05642.
- [247] C. Cui *et al.*, "Machine learning applications for identify the geographical origin, variety and processing of black tea using 1H NMR chemical fingerprinting," *Food Control*, vol. 148, p. 109686, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109686>.
- [248] F. Longobardi *et al.*, "Non-targeted 1H NMR fingerprinting and multivariate statistical analyses for the characterisation of the geographical origin of Italian sweet cherries," *Food Chem.*, vol. 141, no. 3, pp. 3028–3033, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.135>.
- [249] F. Longobardi *et al.*, "Geographical origin discrimination of lentils (*Lens*

- culinaris Medik.) using ^1H NMR fingerprinting and multivariate statistical analyses,” *Food Chem.*, vol. 237, pp. 743–748, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.159>.
- [250] S. Watermann, C. Schmitt, T. Schneider, and T. Hackl, “Comparison of Regular, Pure Shift, and Fast 2D NMR Experiments for Determination of the Geographical Origin of Walnuts,” *Metabolites*, vol. 11, no. 1, 2021, doi: [10.3390/metabo11010039](https://doi.org/10.3390/metabo11010039).
- [251] C. Schmitt, T. Schneider, L. Rumask, M. Fischer, and T. Hackl, “Food Profiling: Determination of the Geographical Origin of Walnuts by ^1H NMR Spectroscopy Using the Polar Extract,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 68, no. 52, pp. 15526–15534, Dec. 2020, doi: [10.1021/acs.jafc.0c05827](https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c05827).
- [252] R. Popescu *et al.*, “ ^1H -NMR Profiling and Carbon Isotope Discrimination as Tools for the Comparative Assessment of Walnut (*Juglans regia* L.) Cultivars with Various Geographical and Genetic Origins—A Preliminary Study,” *Molecules*, vol. 24, no. 7, 2019, doi: [10.3390/molecules24071378](https://doi.org/10.3390/molecules24071378).
- [253] W. Jin, J. Pei, S. Wang, X. Chen, R. Gao, and M. Tan, “Effect of continuous and intermittent drying on water mobility of fresh walnuts (*Juglans regia* L.): A LF-NMR study,” *Dry. Technol.*, vol. 40, no. 2, pp. 254–264, Jan. 2022, doi: [10.1080/07373937.2020.1784925](https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1784925).
- [254] F. Sciubba, G. Capuani, M. E. Di Cocco, D. Avanzato, and M. Delfini, “Nuclear magnetic resonance analysis of water soluble metabolites allows the geographic discrimination of pistachios (*Pistacia vera*),” *Food Res. Int.*, vol. 62, pp. 66–73, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.02.039>.
- [255] Y. Zhou *et al.*, “Discrimination of the Geographical Origin of Soybeans Using NMR-Based Metabolomics,” *Foods*, vol. 10, no. 2, 2021, doi: [10.3390/foods10020435](https://doi.org/10.3390/foods10020435).
- [256] H. Lau, A. K. C. Laserna, and S. F. Y. Li, “ ^1H NMR-based metabolomics for the discrimination of celery (*Apium graveolens* L. var. dulce) from different geographical origins,” *Food Chem.*, vol. 332, p. 127424, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127424>.
- [257] S.-Y. Kim *et al.*, “NMR-based metabolic profiling discriminates the geographical origin of raw sesame seeds,” *Food Control*, vol. 112, p. 107113, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107113>.
- [258] H. Lin, C. He, H. Liu, G. Shen, F. Xia, and J. Feng, “NMR-based quantitative component analysis and geographical origin identification of China’s sweet orange,” *Food Control*, vol. 130, p. 108292, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108292>.
- [259] J. Kim *et al.*, “Discrimination of cabbage (*Brassica rapa* ssp. *pekinensis*) cultivars grown in different geographical areas using ^1H NMR-based metabolomics,” *Food Chem.*, vol. 137, no. 1, pp. 68–75, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.012>.
- [260] O. Masetti, A. Ciampa, L. Nisini, P. Sequi, and M. T. Dell’Abate, “A multifactorial approach in characterizing geographical origin of Sicilian cherry tomatoes using ^1H -NMR profiling,” *Food Res. Int.*, vol. 100, pp. 623–630, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.07.059>.

- [261] O. Masetti, L. Nisini, A. Ciampa, and M. T. Dell'Abate, "1H NMR spectroscopy coupled with multivariate analysis was applied to investigate Italian cherry tomatoes metabolic profile," *J. Chemom.*, vol. 34, no. 1, p. e3191, Jan. 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/cem.3191>.
- [262] D. Mallamace *et al.*, "A multivariate statistical analysis coming from the NMR metabolic profile of cherry tomatoes (The Sicilian Pachino case)," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 401, pp. 112–117, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2013.12.054>.
- [263] S. Jo, Y. Song, J.-H. Jeong, J. Hwang, and Y. Kim, "Geographical discrimination of Allium species (garlic and onion) using 1H NMR spectroscopy with multivariate analysis," *Int. J. Food Prop.*, vol. 23, no. 1, pp. 241–254, Jan. 2020, doi: [10.1080/10942912.2020.1722160](https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1722160).
- [264] A. Rivera-Pérez, R. Romero-González, and A. Garrido Frenich, "A metabolomics approach based on 1H NMR fingerprinting and chemometrics for quality control and geographical discrimination of black pepper," *J. Food Compos. Anal.*, vol. 105, p. 104235, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104235>.
- [265] N. Bodin *et al.*, "NMR-based metabolic profiling and discrimination of wild tropical tunas by species, size category, geographic origin, and on-board storage condition," *Food Chem.*, vol. 371, p. 131094, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131094>.
- [266] I. Standal, A. Praël, L. Mcevoy, D. Axelson, and M. Aursand, "Discrimination of Cod Liver Oil According to Wild/Farmed and Geographical Origins by GC and 13C NMR," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 85, Feb. 2008, doi: [10.1007/s11746-007-1174-x](https://doi.org/10.1007/s11746-007-1174-x).
- [267] M. Aursand, I. B. Standal, A. Praël, L. McEvoy, J. Irvine, and D. E. Axelson, "13C NMR Pattern Recognition Techniques for the Classification of Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) According to Their Wild, Farmed, and Geographical Origin," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 9, pp. 3444–3451, May 2009, doi: [10.1021/jf8039268](https://doi.org/10.1021/jf8039268).
- [268] L. R. Cagliani, N. Culeddu, M. Chessa, and R. Consonni, "NMR investigations for a quality assessment of Italian PDO saffron (*Crocus sativus* L.)," *Food Control*, vol. 50, pp. 342–348, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.09.017>.
- [269] A. P. Sobolev *et al.*, "Saffron Samples of Different Origin: An NMR Study of Microwave-Assisted Extracts," *Foods*, vol. 3, no. 3, pp. 403–419, 2014, doi: [10.3390/foods3030403](https://doi.org/10.3390/foods3030403).
- [270] A. Le Gresley and J.-M. R. Peron, "A semi-automatic approach to the characterisation of dark chocolate by Nuclear Magnetic Resonance and multivariate analysis," *Food Chem.*, vol. 275, pp. 385–389, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.089>.
- [271] A. Caligiani *et al.*, "Application of 1H NMR for the characterisation and authentication of "Tonda Gentile Trilobata" hazelnuts from Piedmont (Italy).," *Food Chem.*, vol. 148, pp. 77–85, Apr. 2014, doi: [10.1016/j.foodchem.2013.10.001](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.001).

- [272] R. Bachmann, S. Klockmann, J. Haerdter, M. Fischer, and T. Hackl, “¹H NMR Spectroscopy for Determination of the Geographical Origin of Hazelnuts.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 66, no. 44, pp. 11873–11879, Nov. 2018, doi: 10.1021/acs.jafc.8b03724.
- [273] F. Sciubba *et al.*, “Metabolic profile of different Italian cultivars of hazelnut (*Corylus avellana*) by nuclear magnetic resonance spectroscopy.,” *Nat. Prod. Res.*, vol. 28, no. 14, pp. 1075–1081, 2014, doi: 10.1080/14786419.2014.905936.
- [274] J. Trygg, E. Holmes, and T. Lundstedt, “Chemometrics in Metabonomics,” *J. Proteome Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 469–479, Feb. 2007, doi: 10.1021/pr060594q.
- [275] E. Belmonte-Sánchez, R. Romero-González, and A. Garrido Frenich, “Applicability of high-resolution NMR in combination with chemometrics for the compositional analysis and quality control of spices and plant-derived condiments,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 101, no. 9, pp. 3541–3550, Jul. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.11051>.
- [276] A. M. Jiménez-Carvelo, A. González-Casado, M. G. Bagur-González, and L. Cuadros-Rodríguez, “Alternative data mining/machine learning methods for the analytical evaluation of food quality and authenticity – A review,” *Food Res. Int.*, vol. 122, pp. 25–39, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.03.063>.
- [277] M. P. Callao and I. Ruisánchez, “An overview of multivariate qualitative methods for food fraud detection,” *Food Control*, vol. 86, pp. 283–293, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.11.034>.
- [278] İ. Yazar, H. S. Yavuz, and M. A. Çay, “No Title,” *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, vol. 22, no. 1. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi WT - DergiPark, pp. 49–63, 2009. [Online]. Available: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/ogummf/issue/30154/325402>
- [279] D. Ballabio and V. Consonni, “Classification tools in chemistry. Part 1: linear models. PLS-DA,” *Anal. methods*, vol. 5, no. 16, pp. 3790–3798, 2013.
- [280] D. Ruiz-Perez, H. Guan, P. Madhivanan, K. Mathee, and G. Narasimhan, “So you think you can PLS-DA?,” *BMC Bioinformatics*, vol. 21, no. 1, p. 2, 2020, doi: 10.1186/s12859-019-3310-7.
- [281] E. Robotti and E. Marengo, “Chemometric Multivariate Tools for Candidate Biomarker Identification: LDA, PLS-DA, SIMCA, Ranking-PCA BT - 2-D PAGE Map Analysis: Methods and Protocols,” E. Marengo and E. Robotti, Eds., New York, NY: Springer New York, 2016, pp. 237–267. doi: 10.1007/978-1-4939-3255-9_14.
- [282] L. C. Lee, C.-Y. Liong, and A. A. Jemain, “Partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) for classification of high-dimensional (HD) data: a review of contemporary practice strategies and knowledge gaps,” *Analyst*, vol. 143, no. 15, pp. 3526–3539, 2018.
- [283] M. Fordellone, A. Bellincontro, and F. Mencarelli, “Partial least squares

- discriminant analysis: A dimensionality reduction method to classify hyperspectral data.” 2018.
- [284] M. Farrés, S. Platikanov, S. Tsakovski, and R. Tauler, “Comparison of the variable importance in projection (VIP) and of the selectivity ratio (SR) methods for variable selection and interpretation,” *J. Chemom.*, vol. 29, no. 10, pp. 528–536, Oct. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/cem.2736>.
- [285] I.-G. Chong and C.-H. Jun, “Chong I-G, Jun C-H.. Performance of some variable selection methods when multicollinearity is present. Chemometr Intell Lab Syst 78: 103-112,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 78, pp. 103–112, Jul. 2005, doi: [10.1016/j.chemolab.2004.12.011](https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2004.12.011).
- [286] P. S. Gromski *et al.*, “A tutorial review: Metabolomics and partial least squares-discriminant analysis – a marriage of convenience or a shotgun wedding,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 879, pp. 10–23, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.012>.
- [287] H. Bhavsar and M. H. Panchal, “A review on support vector machine for data classification,” *Int. J. Adv. Res. Comput. Eng. Technol.*, vol. 1, no. 10, pp. 185–189, 2012.
- [288] “Support Vector Machines.” <https://scikit-learn.org/stable/modules/svm.html> (accessed Feb. 12, 2024).
- [289] J. Cervantes, F. Garcia-Lamont, L. Rodríguez-Mazahua, and A. Lopez, “A comprehensive survey on support vector machine classification: Applications, challenges and trends,” *Neurocomputing*, vol. 408, pp. 189–215, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.neucom.2019.10.118>.
- [290] C. Lang *et al.*, “Genetic authentication: Differentiation of hazelnut cultivars using polymorphic sites of the chloroplast genome,” *Food Control*, vol. 130, p. 108344, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108344>.
- [291] C. Felbinger, F. Kutzsche, S. Mönkediek, and M. Fischer, “Genetic profiling: Differentiation and identification of hazelnut cultivars (*Corylus avellana* L.) using RAPD-PCR,” *Food Control*, vol. 107, p. 106791, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106791>.
- [292] S. Klockmann, E. Reiner, R. Bachmann, T. Hackl, and M. Fischer, “Food Fingerprinting: Metabolomic Approaches for Geographical Origin Discrimination of Hazelnuts (*Corylus avellana*) by UPLC-QTOF-MS.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 64, no. 48, pp. 9253–9262, Dec. 2016, doi: [10.1021/acs.jafc.6b04433](https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04433).
- [293] A. Olgun and G. Sevilmiş, “Uluslararası Düzeyde Coğrafi İşaretler, Yaratılan Ekonomik Değer ve Türkiye’deki Sistemin Değerlendirilmesi,” *Tarım Ekon. Derg.*, vol. 23, pp. 205–213, Dec. 2017, doi: [10.24181/tarekoder.364953](https://doi.org/10.24181/tarekoder.364953).
- [294] S. Ghisoni *et al.*, “Untargeted metabolomics with multivariate analysis to discriminate hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars and their geographical origin.,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 100, no. 2, pp. 500–508, Jan. 2020, doi: [10.1002/jsfa.9998](https://doi.org/10.1002/jsfa.9998).
- [295] S. Kıralan, A. Yorulmaz, A. Şimşek, and A. Tekin, “Classification of Turkish hazelnut oils based on their triacylglycerol structures by chemometric

- analysis,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 240, pp. 679–688, Apr. 2014, doi: 10.1007/s00217-014-2371-0.
- [296] F. Tüfekci and Ş. Karataş, “Determination of geographical origin Turkish hazelnuts according to fatty acid composition,” *Food Sci. Nutr.*, vol. 6, no. 3, pp. 557–562, May 2018, doi: 10.1002/fsn3.595.
- [297] F. Açıktur, M. Özdemir, G. Biringen Löker, and M. Löker, “Effects of geographical origin and variety on vitamin and mineral composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey,” *Food Chem.*, vol. 65, pp. 309–313, May 1999, doi: 10.1016/S0308-8146(98)00201-5.
- [298] Ö. Beyhan, M. Elmastaş, N. Genç, and H. Aksit, “Effect of altitude on fatty acid composition in Turkish hazelnut (*Coryllus avellana* L.) varieties,” *African J. Biotechnol.*, vol. 10, Nov. 2011, doi: 10.5897/AJB11.2424.
- [299] A. Sandak, J. Sandak, and M. Negri, “Relationship between near-infrared (NIR) spectra and the geographical provenance of timber,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 45, no. 1, pp. 35–48, 2011, doi: 10.1007/s00226-010-0313-y.
- [300] M. Locatelli, J. D. Coisson, F. Travaglia, M. Bordiga, and M. Arlorio, “Impact of Roasting on Identification of Hazelnut (*Corylus avellana* L.) Origin: A Chemometric Approach,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 63, no. 32, pp. 7294–7303, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.jafc.5b03201.
- [301] L. Bacchetta *et al.*, “Fatty acids and alpha-tocopherol composition in hazelnut (*Corylus avellana* L.): A chemometric approach to emphasize the quality of European germplasm,” *Euphytica*, vol. 191, May 2013, doi: 10.1007/s10681-013-0861-y.
- [302] S. Klockmann, E. Reiner, N. Cain, and M. Fischer, “Food Targeting: Geographical Origin Determination of Hazelnuts (*Corylus avellana*) by LC-QqQ-MS/MS-Based Targeted Metabolomics Application,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 65, no. 7, pp. 1456–1465, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.jafc.6b05007.
- [303] G. Sammarco, M. Rossi, M. Suman, D. Cavanna, C. Dall’Asta, and P. Iacumin, “Hazelnut products traceability through Isotope Ratio Mass Spectrometry approach,” in *EGU General Assembly Conference Abstracts*, in EGU General Assembly Conference Abstracts. 2021, pp. EGU21-4554. doi: 10.5194/egusphere-egu21-4554.
- [304] P. Inaudi *et al.*, “The Inorganic Component as a Possible Marker for Quality and for Authentication of the Hazelnut’s Origin,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 17, no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/ijerph17020447.
- [305] M. Oddone, M. Aceto, M. Baldizzone, D. Musso, and D. Osella, “Authentication and traceability study of hazelnuts from piedmont, Italy,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 9, pp. 3404–3408, May 2009, doi: 10.1021/jf900312p.
- [306] C. Fauhl, F. Reniero, and C. Guillou, “¹H-NMR as a tool for the analysis of mixtures of virgin olive oils of different botanical origin,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 38, pp. 436–443, Jun. 2000, doi: 10.1002/1097-458X(200006)38:6<436::AID-MRC672>3.0.CO;2-X.
- [307] L. Mannina *et al.*, “¹H NMR-based protocol for the detection of

- adulterations of refined olive oil with refined hazelnut oil.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 24, pp. 11550–11556, Dec. 2009, doi: 10.1021/jf902426b.
- [308] G. Vlahov, “¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Detection of the Adulteration of Extra Virgin Olive Oils Extracted from Different Cultivars with Cold-Pressed Hazelnut Oil,” *J. AOAC Int.*, vol. 92, no. 6, pp. 1747–1754, Nov. 2009, doi: 10.1093/jaoac/92.6.1747.
- [309] A. Agiomyrgianaki, P. V Petrakis, and P. Dais, “Detection of refined olive oil adulteration with refined hazelnut oil by employing NMR spectroscopy and multivariate statistical analysis.,” *Talanta*, vol. 80, no. 5, pp. 2165–2171, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2009.11.024.
- [310] D. Šmejkalová and A. Piccolo, “High-power gradient diffusion NMR spectroscopy for the rapid assessment of extra-virgin olive oil adulteration,” *Food Chem.*, vol. 118, no. 1, pp. 153–158, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.088>.
- [311] T. Parker, E. Limer, A. D. Watson, M. Defernez, D. Williamson, and E. K. Kemsley, “60MHz ¹H NMR spectroscopy for the analysis of edible oils,” *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 57, pp. 147–158, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.02.006>.
- [312] L. Akbari, Z. Rabiei, S. Tahmasebi Enferadi, and S. Vanaii, “Single Base Extension and Fourier-Transform Infra-Red Spectroscopy Techniques; Further Approaches in Discriminating Hazelnut-Adulterated Olive Oil,” *Iran. J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 3, pp. 175–181, 2013, doi: 10.5812/ijb.12971.
- [313] S. A. O. A.-S. A. O. A.-O. Ö. A.-M. Z. Tsimidou, “Detection of ternary mixtures of virgin olive oil with canola, hazelnut or safflower oils via non-targeted ATR-FTIR fingerprinting and chemometrics,” *Food Control*, vol. v. 142, pp. 109240--2022 v.142, 2022, doi: 10.1016/j.foodcont.2022.109240.
- [314] V. Baeten, J. A. Fernández Pierna, P. Dardenne, M. Meurens, D. L. García-González, and R. Aparicio-Ruiz, “Detection of the presence of hazelnut oil in olive oil by FT-Raman and FT-MIR spectroscopy.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 16, pp. 6201–6206, Aug. 2005, doi: 10.1021/jf050595n.
- [315] E. C. López-Díez, G. Bianchi, and R. Goodacre, “Rapid quantitative assessment of the adulteration of virgin olive oils with hazelnut oils using Raman spectroscopy and chemometrics.,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 21, pp. 6145–6150, Oct. 2003, doi: 10.1021/jf034493d.
- [316] V. Baeten, P. Dardenne, and R. Aparicio, “Interpretation of Fourier Transform Raman Spectra of the Unsaponifiable Matter in a Selection of Edible Oils,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, no. 11, pp. 5098–5107, Nov. 2001, doi: 10.1021/jf010146x.
- [317] M. H. Gordon, C. Covell, and N. Kirsch, “Detection of pressed hazelnut oil in admixtures with virgin olive oil by analysis of polar components,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 78, no. 6, pp. 621–624, 2001, doi: 10.1007/s11746-001-0315-y.
- [318] S. A. Damirchi, G. P. Savage, and P. C. Dutta, “Sterol fractions in hazelnut

- and virgin olive oils and 4,4'-dimethylsterols as possible markers for detection of adulteration of virgin olive oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 82, no. 10, pp. 717–725, 2005, doi: 10.1007/s11746-005-1133-y.
- [319] L. Cercaci, M. Rodriguez-Estrada, and G. Lercker, "Solid phase extraction – thin layer chromatography-gas chromatography method for the detection of Hazelnut oil in olive oil by determination of esterified sterols," *J. Chromatogr. A*, vol. 985, pp. 211–220, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(02)01397-3.
- [320] K. Pastor, M. Ačanski, D. Vujic, and P. Kojić, "A rapid discrimination of wheat, walnut and hazelnut flour samples using chemometric algorithms on GC/MS data," *J. Food Meas. Charact.*, vol. 13, pp. 2961–2969, Dec. 2019, doi: 10.1007/s11694-019-00216-2.
- [321] I. S. Özdemir, "Effect of light treatment on the ripening of banana fruit during postharvest handling," *Fruits*, vol. 71, no. 2, 2016, doi: 10.1051/fruits/2015052.
- [322] C. Dag, I. Demirtas, I. Ozdemir, S. Bekiroglu, and E. Ertas, "Biochemical Characterization of Turkish Extra Virgin Olive Oils from Six Different Olive Varieties of Identical Growing Conditions," *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 92, no. 9, 2015, doi: 10.1007/s11746-015-2691-7.
- [323] İ. S. Özdemir, Ç. Dağ, G. Özinanç, Ö. Suçsoran, E. Ertaş, and S. Bekiroğlu, "Quantification of sterols and fatty acids of extra virgin olive oils by FT-NIR spectroscopy and multivariate statistical analyses," *LWT*, vol. 91, pp. 125–132, May 2018, doi: 10.1016/j.lwt.2018.01.045.
- [324] A. Fuso *et al.*, "Hazelnut (*Corylus avellana* L.) shells as a potential source of dietary fibre: impact of hydrothermal treatment temperature on fibre structure and degradation compounds," *J. Sci. Food Agric.*, vol. 103, no. 15, pp. 7569–7579, Dec. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/jsfa.12837>.
- [325] S. Uzuner, R. R. Sharma Shivappa, and D. Cekmecelioglu, "Bioconversion of Alkali Pretreated Hazelnut Shells to Fermentable Sugars for Generation of High Value Products," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 2, pp. 407–416, 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9607-0.
- [326] S. Hou and L. Li, "Rapid Characterization of Woody Biomass Digestibility and Chemical Composition Using Near-infrared Spectroscopy Free Access," *J. Integr. Plant Biol.*, vol. 53, no. 2, pp. 166–175, Feb. 2011, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7909.2010.01003.x>.
- [327] N. Labbé, S.-H. Lee, H.-W. Cho, M. K. Jeong, and N. André, "Enhanced discrimination and calibration of biomass NIR spectral data using non-linear kernel methods," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 8445–8452, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.052>.
- [328] C. J. Lomborg, M. H. Thomsen, E. S. Jensen, and K. H. Esbensen, "Power plant intake quantification of wheat straw composition for 2nd generation bioethanol optimization – A Near Infrared Spectroscopy (NIRS) feasibility study," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 4, pp. 1199–1205, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.027>.
- [329] F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, and D. Wang, "Qualitative and quantitative

- analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review,” *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 801–809, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.019>.
- [330] A. Alves *et al.*, “A common near infrared—based partial least squares regression model for the prediction of wood density of *Pinus pinaster* and *Larix × eurolepis*,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 157–175, 2012, doi: [10.1007/s00226-010-0383-x](https://doi.org/10.1007/s00226-010-0383-x).
- [331] M. Ali, A. M. Emsley, H. Herman, and R. J. Heywood, “Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 7, pp. 2893–2900, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00691-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00691-1).
- [332] W. He and H. Hu, “Prediction of hot-water-soluble extractive, pentosan and cellulose content of various wood species using FT-NIR spectroscopy,” *Bioresour. Technol.*, vol. 140, pp. 299–305, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.115>.
- [333] X. Li, C. Sun, B. Zhou, and Y. He, “Determination of Hemicellulose, Cellulose and Lignin in Moso Bamboo by Near Infrared Spectroscopy,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 17210, 2015, doi: [10.1038/srep17210](https://doi.org/10.1038/srep17210).
- [334] M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, and K. Fackler, “A Review of Band Assignments in near Infrared Spectra of Wood and Wood Components,” *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 19, no. 5, pp. 287–308, Jan. 2011, doi: [10.1255/jnirs.955](https://doi.org/10.1255/jnirs.955).
- [335] J. Toillon, J. Robin, M. Thomas, and R. Hamidi, “Study on Nut Shell Lignification Progress in Hazelnut (*Corylus avellana* L.) cv. Segorbe,” *J. Nuts*, vol. 14, no. 3, pp. 191–199, 2023, doi: [10.22034/jon.2022.1970774.1200](https://doi.org/10.22034/jon.2022.1970774.1200).
- [336] N. Valentini, S. T. Moraglio, L. Rolle, L. Tavella, and R. Botta, “Nut and kernel growth and shell hardening in eighteen hazelnut cultivars (*Corylus avellana* L.),” *Hortic. Sci.*, vol. 42, pp. 149–158, Aug. 2015, doi: [10.17221/327/2014-HORTSCI](https://doi.org/10.17221/327/2014-HORTSCI).
- [337] S. Zhao *et al.*, “The Relationship among the Structural, Cellular, and Physical Properties of Walnut Shells,” *HortScience horts*, vol. 54, no. 2, pp. 275–281, 2019, doi: [10.21273/HORTSCI13381-18](https://doi.org/10.21273/HORTSCI13381-18).
- [338] H. Le Gall, F. Philippe, J.-M. Domon, F. Gillet, J. Pelloux, and C. Rayon, “Cell Wall Metabolism in Response to Abiotic Stress,” *Plants (Basel, Switzerland)*, vol. 4, no. 1, pp. 112–166, Feb. 2015, doi: [10.3390/plants4010112](https://doi.org/10.3390/plants4010112).
- [339] H. Ayvaz *et al.*, “Rapid discrimination of Turkish commercial hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties using Near-Infrared Spectroscopy and chemometrics,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 119, p. 103353, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2022.103353>.
- [340] A. Christy, S. Kasemsumran, Y. Du, and Y. Ozaki, “The Detection and Quantification of Adulteration in Olive Oil by Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics,” *Anal. Sci.*, vol. 20, pp. 935–940, Jul. 2004, doi: [10.2116/analsci.20.935](https://doi.org/10.2116/analsci.20.935).
- [341] V. Cristofori, G. Bertazza, and C. Bignami, “Changes in kernel chemical

- composition during nut development of three Italian hazelnut cultivars,” *Fruits*, vol. 70, pp. 311–322, Sep. 2015, doi: 10.1051/fruits/2015025.
- [342] J.-L. Zhang, S.-B. Zhang, Y.-P. Zhang, and K. Kitajima, “Effects of phylogeny and climate on seed oil fatty acid composition across 747 plant species in China,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 63, pp. 1–8, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.10.045.
- [343] M. Mossoba *et al.*, “Rapid FT-NIR analysis of edible oils for total SFA, MUFA, PUFA, and trans FA with comparison to GC,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 90, pp. 757–770, Jun. 2013, doi: 10.1007/s11746-013-2234-z.
- [344] P. Hourant, V. Baeten, M. T. Morales, M. Meurens, and R. Aparicio, “Oil and Fat Classification by Selected Bands of Near-Infrared Spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, no. 8, pp. 1168–1174, Aug. 2000, doi: 10.1366/0003702001950733.
- [345] H. Yang, J. Irudayaraj, and M. M. Paradkar, “Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy,” *Food Chem.*, vol. 93, no. 1, pp. 25–32, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.039>.
- [346] J. S. Lupoi and E. A. Smith, “Characterization of woody and herbaceous biomasses lignin composition with 1064 nm dispersive multichannel Raman spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 8, pp. 903–910, Aug. 2012, doi: 10.1366/12-06621.
- [347] V. A. Gerasimov *et al.*, “Raman spectroscopy for identification of wood species,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 741, no. 1, p. 12131, 2016, doi: 10.1088/1742-6596/741/1/012131.
- [348] K. Sowoidnich, M. Towrie, and P. Matousek, “Shifted Excitation Raman Difference Spectroscopy Combined with Wide Area Illumination and Sample Rotation for Wood Species Classification,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 77, p. 37028231168405, May 2023, doi: 10.1177/00037028231168405.
- [349] U. Agarwal, “Raman spectroscopy of Lignin,” 1992, pp. 162–176.
- [350] U. Agarwal and S. Ralph, “FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea Mariana*),” *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, pp. 1648–1655, Nov. 1997, doi: 10.1366/0003702971939316.
- [351] H. Schulz and M. Baranska, “Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 43, pp. 13–25, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.vibspec.2006.06.001.
- [352] M. E. Şeker, A. Erdoğan, E. Ay, D. Efe, and R. HÜSEYİNOĞLU, “Chemical Composition and Antibacterial Activities of *Corylus avellana* L. Bioproducts Grown in Giresun-Türkiye,” *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilim. Derg.*, vol. 19, pp. 289–299, Sep. 2023, doi: 10.18466/cbayarfb.1346393.
- [353] J. H. Wiley and R. H. Atalla, “Band assignments in the Raman spectra of celluloses,” *Carbohydr. Res.*, vol. 160, pp. 113–129, 1987, [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:73656580>
- [354] A. Rodriguez and D. Kourouski, “Raman spectroscopy enables non-invasive and quantitative assessment of macronutrients in baked foods,” *J. Raman*

Spectrosc., vol. 54, no. 9, pp. 899–904, Sep. 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.6528>.

- [355] T. Sun *et al.*, “Identification of the Geographic Origin of Peanut Kernels by Raman Spectroscopy Fingerprinting with Chemometrics,” *Anal. Lett.*, vol. 57, no. 4, pp. 628–639, Mar. 2024, doi: 10.1080/00032719.2023.2220843.
- [356] H. T. Temiz, S. D. Velioglu, K. G. Guner, and H. M. Velioglu, “The use of Raman spectroscopy and chemometrics for the discrimination of lab-produced, commercial, and adulterated cold-pressed oils,” *LWT*, vol. 146, p. 111479, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111479>.
- [357] O. Uncu and B. Ozen, “Prediction of various chemical parameters of olive oils with Fourier transform infrared spectroscopy,” *LWT- Food Sci. Technol.*, vol. 63, no. 2, pp. 978–984, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.lwt.2015.05.002.
- [358] F. Seyhan, G. Ozay, S. Saklar, E. Ertaş, G. Satır, and C. Alasalvar, “Chemical changes of three native Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) during fruit development,” *Food Chem.*, vol. 105, no. 2, pp. 590–596, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.016>.
- [359] C. Alasalvar, J. S. Amaral, and F. Shahidi, “Functional lipid characteristics of Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.),” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 26, pp. 10177–10183, Dec. 2006, doi: 10.1021/jf061702w.
- [360] N. G. Taş and V. Gökmen, “Profiling triacylglycerols, fatty acids and tocopherols in hazelnut varieties grown in Turkey,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 44, pp. 115–121, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2015.08.010>.
- [361] G. Rao, J. Sui, and J. Zhang, “Metabolomics reveals significant variations in metabolites and correlations regarding the maturation of walnuts (*Juglans regia* L.),” *Biol. Open*, vol. 5, no. 6, pp. 829–836, Jun. 2016, doi: 10.1242/bio.017863.
- [362] H. İ. Balık, S. Kayalak Balık, O. Karakaya, and B. Ozturk, “How does harvest time affect the major fatty acids and bioactive compounds in hazelnut cultivars (*Corylus avellana* L.)?,” *Grasas y Aceites*, vol. 75, no. 1 SE-Research, p. 2024, Mar. 2024, doi: 10.3989/gya.0971231.2024.
- [363] B. Matthäus *et al.*, “Effect of the Harvest Time on Oil Yield, Fatty Acid, Tocopherol and Sterol Contents of Developing Almond and Walnut Kernels,” *J. Oleo Sci.*, vol. 67, pp. 39–45, Jan. 2018, doi: 10.5650/jos.ess17162.
- [364] J. Parcerisa *et al.*, “Influence of variety and geographical origin on the lipid fraction of hazelnuts (*Corylus avellana* L.) from Spain: I. Fatty acid composition,” *Food Chem.*, vol. 48, no. 4, pp. 411–414, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(93\)90326-B](https://doi.org/10.1016/0308-8146(93)90326-B).
- [365] M. Cittadini *et al.*, “Evaluation of hazelnut and walnut oil chemical traits from conventional cultivars and native genetic resources in a non-traditional crop environment from Argentina,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 246, pp. 1–11, Apr. 2020, doi: 10.1007/s00217-020-03453-8.
- [366] X. Ma *et al.*, “Quality Evaluation of Walnuts from Different Regions in China,” *Foods*, vol. 12, no. 22, 2023, doi: 10.3390/foods12224123.

- [367] E. Gülsoy *et al.*, “The Effect of Altitude on Phenolic, Antioxidant and Fatty Acid Compositions of Some Turkish Hazelnut (*Coryllus avellana* L.) Cultivars,” *Molecules*, vol. 28, no. 13, 2023, doi: 10.3390/molecules28135067.
- [368] J. C. B. Gancedo, M. L. Camacho, M. M. P. González, and L. A. López, “Characterization of oils of hazelnuts from Asturias, Spain.” 2004. doi: 10.1002/ejlt.200300922.
- [369] T. H. D. Nguyen and D. C. Vu, “A Review on Phytochemical Composition and Potential Health-promoting Properties of Walnuts,” *Food Rev. Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 397–423, Jan. 2023, doi: 10.1080/87559129.2021.1912084.
- [370] A. Yorulmaz, Y. S. Velioglu, A. Tekin, A. Simsek, J. C. G. Drover, and J. Ates, “Phytosterols in 17 Turkish hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 111, no. 4, pp. 402–408, Apr. 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800187>.
- [371] J. Parcerisa, D. G. Richardson, M. Rafecas, R. Codony, and J. Boatella, “Fatty acid, tocopherol and sterol content of some hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) harvested in Oregon (USA),” *J. Chromatogr. A*, vol. 805, no. 1, pp. 259–268, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00049-1).
- [372] P. Gao, R. Liu, Q. Jin, and X. Wang, “Comparative study of chemical compositions and antioxidant capacities of oils obtained from two species of walnut: *Juglans regia* and *Juglans sigillata*,” *Food Chem.*, vol. 279, pp. 279–287, May 2019, doi: 10.1016/j.foodchem.2018.12.016.
- [373] Y. Gong, R. B. Pegg, E. C. Carr, D. R. Parrish, M. E. Kellett, and A. L. Kerrihard, “Chemical and nutritive characteristics of tree nut oils available in the U.S. market,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 119, no. 8, p. 1600520, Aug. 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600520>.
- [374] K. S. Ebrahim, D. G. Richardson, and R. M. Tetley, “Changes In Oil Content, Fatty Acid, And Vitamin E Composition In Developing Hazelnut Kernels,” in *Acta Horticulturae*, International Society for Horticultural Science (ISHS), Leuven, Belgium, Jan. 1994, pp. 669–676. doi: 10.17660/ActaHortic.1994.351.74.
- [375] K. Król, M. Gantner, A. Piotrowska, and E. Hallmann, “Effect of Climate and Roasting on Polyphenols and Tocopherols in the Kernels and Skin of Six Hazelnut Cultivars (*Corylus avellana* L.),” *Agriculture*, vol. 10, no. 2, 2020, doi: 10.3390/agriculture10020036.
- [376] F. Lavedrine, A. Ravel, A. Poupard, and J. Alary, “Effect of geographic origin, variety and storage on tocopherol concentrations in walnuts by HPLC,” *Food Chem.*, vol. 58, no. 1, pp. 135–140, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(96\)00232-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(96)00232-4).
- [377] C. Crews *et al.*, “Study of the Main Constituents of Some Authentic Hazelnut Oils,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 12, pp. 4843–4852, Jun. 2005, doi: 10.1021/jf047836w.
- [378] P. Benitez-Sánchez, M. León-Camacho, and R. Aparicio, “A comprehensive study of hazelnut oil composition with comparisons to other vegetable oils, particularly olive oil,” *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 218, pp. 13–19, Dec.

2003, doi: 10.1007/s00217-003-0766-4.

- [379] C. R. Girelli, L. Del Coco, P. Papadia, S. A. De Pascali, and F. P. Fanizzi, "Harvest year effects on Apulian EVOOs evaluated by (1)H NMR based metabolomics.," *PeerJ*, vol. 4, p. e2740, 2016, doi: 10.7717/peerj.2740.



TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Önder Firat, E. et al. 2024. Effects of Growing Region, Year of Harvest and Altitude on Fatty Acid, Sterol and Tocopherol Compositions of Giresun Tombul Hazelnut Oil, International Food Innovation and Sustainability Congress, 16-18 May 2024, Istanbul, Türkiye

Makaleler

1. Özdemir, İ.S., Önder Firat, E., Öztürk, T., Zomp, G., Arıcı, M., 2024. Determination of the Geographical Origin of the PDO Hazelnut (cv. Giresun Tombul) by Chemometric Analysis of FT-NIR and Raman Spectra Acquired from Shell and Kernel, Journal of Food Science, 10.1111/1750-3841.17214

Projeler

1. Giresun Tombul Fındığının Coğrafi Orijini ve Çeşidinin Tespitine Yönelik Objektif Test Metotlarının Belirlenmesi- Türkiye Cumhuriyeti Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Doğu Karadeniz Kalkınma Ajansı (Hibe No: 20200228 (TR90/20/Cİ/0006)) ve Giresun Ticaret Borsası (Hibe No: 5214106)-Proje Yürütücü Yardımcısı