

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEREYAĞ VE MARGARİN TAĞŞIŞININ
NEAR İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ İLE
TAYİN EDİLMESİ

AYLA KAVAKÇIOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE
2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEREYAĞ VE MARGARİN TAĞŞIŞININ
NEAR-İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ İLE
TAYİN EDİLMESİ

AYLA KAVAKÇIOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR

GEBZE
2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21.02.2011 tarih ve 2011/1.09... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06.05.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ayşe KAVAK ÇİDOĞLU.'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR

M. Özdemir

ÜYE

: Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU

H. Sadıkoğlu

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Tunahan ÇAKIR

T. Çakır

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: TEREYAĞ VE MARGARİN TAĞŞIŞININ NEAR-İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ İLE TAYİN EDİLMESİ

YAZAR ADI: AYLAKAVAKÇIOĞLU

Gıda tağşışlerinin hızlı ve güvenilir bir şekilde belirlenmesi için yeni analitik metotlara ihtiyaç vardır. Tereyağ ve margarinin yapılarının birbirine çok benzemesi tereyağı tağşışini kolaylaştırmaktadır. Bu çalışmada, yakın infrared (NIR) spektroskopisi kullanarak tereyağının margarin ile tağşışinin tespiti ve miktarının belirlenmesi için metot geliştirilmiştir.

NIR absorbans ölçümleri saf tereyağı ve değişik oranlarda margarinle tağşış edilmiş (0-100% w/w) tereyağı karışımları ile 800-2500 nm dalgaboyları arasında yapılmıştır. Margarin ile tağşış edilmiş tereyağının NIR spektrumları kaydedilip kısmi en küçük kareler regresyon (PLS) yöntemi kullanılarak kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda kalibrasyon modeli için determinasyon katsayısı (coefficient of determination) $R^2 = 1$ ve RMSEE (root mean square error of estimation) değeri 0.176 olan model en uygun model olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon işlemi yapıldıktan sonra uygulanan optimizasyon işlemi sonucunda doğru sonuca en yakın değeri veren veri ön işleme yönteminin vektör normalizasyonu olduğu görülmüştür.

PLS yöntemi ile yapılan validasyon işlemi sonucunda determinasyon katsayısı 0.9994 ve RMSECV (root mean square error of cross validation) değeri 0.736 olan model en uygun model olarak belirlenmiştir. Tahminsel veriler ile gerçek verilere karşı çizilen tereyağı ve margarin ağırlıkları arasında yüksek bir korelasyon ($R^2 > 0.999$) olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre tereyağı ve margarinin ağırlıkça yüzdelilerinin 0-100 arasında değiştiği aralıkta metodun çok iyi tahmin yaptığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar NIR spektroskopinin tereyağı-margarin tağşışinde hızlı ve güvenilir olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: NEAR-INFRARED DETERMINATION OF BUTTER ADULTERATION WITH MARGARINE

AUTHOR: AYL A KAVAKCIOGLU

There is a need for new analytical methods that determine the adulteration of foods. Butter can be adulterated easily because of the structural similarities between butter and margarine. In this study, a method was generated for detection and quantification of adulteration of butter with margarine using near infrared (NIR) spectroscopy.

NIR absorbance measurements were made at wavelengths in the range 800–2500 nm on pure butter and butter adulterated with varying concentrations (0-100% w/w) of margarine. NIR spectra were saved and calibration models were generated using partial least squares (PLS) regression method. For the calibration model, the model with a coefficient of determination $R^2 = 1$ and the root mean squares error of estimation RMSEE = 0.176 is determined as the best model. As a result of optimization done after the calibration process, the closest value to the correct result of data pre-processing method is found to be vector normalization.

As a result of the validation with the PLS method, the model with a coefficient of determination value of 0.9994 and RMSECV value of 0.736 is found to be the most appropriate model. It has been observed that there is a high correlation ($R^2 > 0.999$) between the weights of butter and margarine plotted based on the predictive and actual values. Based on this result, it has been determined that the method predicts for the butter and margarine in which their weight percentages change between 0-100. These results show that NIR spectroscopy can be used as a rapid and reliable method in determination of butter adulteration with margarine.

TEŞEKKÜR

Başlamış olduğum bu yolda en başından sonuna dek bilgi ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan, değerli katkı ve eleştirileri ile bana yol gösteren, emeğini ve zamanını esirgemeyen, gerek bilime gerek hayata karşı düşünceleri ile herkese örnek olan; ben ve benim gibi etrafındaki pek çok kişiye ışık tutan değerli danışmanım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Murat ÖZDEMİR'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Kıymetli zamanlarını ayırarak tez savunmama katılan, önemli yorum ve değerlendirmeleri ile bana katkıda bulunan jüri üyeleri Sayın Doç. Dr. Hasan SADIKOĞLU'na ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Tunahan ÇAKIR'a içtenlikle teşekkür ederim.

Bugüne kadar zorluklara karşı yılmadan mücadeleyi öğreten, her zaman doğruluğu savunan ve özverili davranışlarını örnek almamı sağlayan, maddi ve manevi her konuda yardımcım olan ve her zaman gösterdikleri sevgi, anlayış ve güvenle yanımda olarak bana destek olan sevgili AİLEM'e içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bilgisini, desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşım Arş. Grv. Meltem KASAPOĞLU'na içtenlikle teşekkür ederim.

Sevgisini ve desteğini yanımda hissettiğim ismini yazamadığım tüm dostlarıma, arkadaşlarıma ve bu dönemimde bana karşı anlayış ve sabır gösteren tüm sevdiklerime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Hipotez	2
1.2. Amaç	2
2. NIR SPEKTROSKOPİSİNİN TARİHSEL GELİŞİM	3
3. NIR SPEKTROSKOPİSİNİN TEORİSİ VE ÖZELLİKLERİ	4
3.1. NIR Cihazının Çalışma Prensibi	4
3.2. NIR Cihazı ve Kısımları	7
4. NIR SPEKTROSKOPİSİNİN UYGULAMA ALANLARI	9
4.1. Tahıl ve Tahıl Ürünleri	9
4.2. Süt ve Süt Ürünleri	10
4.3. Et ve Et Ürünleri	11
4.4. Meyve-Sebze ve Meyve-Sebze Ürünleri	11
4.5. Diğer Kullanım Alanları	12
5. NIR SPEKTROSKOPİSİ İLE YAPILAN ÖLÇÜM METOTLARININ ESASLARI	13
5.1. Kalibrasyon Geliştirme	13
5.1.1. Kemometrik Modeller ve Validasyon	13
5.1.1.1. Cross Validasyon	13
5.1.1.2. Test Set Validasyon	14
5.1.2. Veri Ön İşleme	15
5.1.3. Modeli Doğrulama Teorisi	15
5.1.4. Kısmi En Küçük Kareler Regresyon (PLS) Yöntemi ile Veri Analizi	16

6. MATERYAL – METOT	20
6.1. Materyal ve Örnek Hazırlama	20
6.2. Yakın Kızılötesi Spektroskopi Ölçümleri	22
6.3. En Küçük Kareler (PLS) Yöntemi İle Veri Analizi	23
7. BULGULAR ve TARTIŞMA	25
7.1. NIR Spektrumlarının Karakterizasyonu	25
7.2. Margarin Tağşış Oranlarının Belirlenmesi	28
8. SONUÇLAR	30
9. ÖNERİ VE TAVSİYELER	31
KAYNAKLAR	32
ÖZGEÇMİŞ	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. NIR cihazının ölçüm ilkelerine örnekler. a) Yayınık yansıma. b) Işığın geçirme. c) Işığın geçirme ve yansıtma.	4
3.2. Elektromagnetik spektrum 800-2500 nm [Foss NIR Systems Inc., 2006].	5
3.3. a) Karbon ve hidrojen atomları arasındaki titreşimli bağlar, dalgaların belirli dalga boylarını absorbe eder ve diğer tüm dalgaları yansıtır. b) NIR ışınlarının bir kısmı moleküller arası bağlar tarafından absorbe edilir, bir kısmı yansıtılır, bir kısmı ise örnek boyunca ilerleyerek içinden geçer [Groenewald and Koster, 2006].	5
3.4. NIR spektrumda absorbsiyon yapan spesifik bağlar [Foss NIR Systems Inc., 2008].	6
3.5. NIR spektroskopi sistemi (1. Işık kaynağı, 2. Işık ayırıcı sistem, 3. Reflektör, 4. Numune yatağı/ Detektör girişi, 5. Difüze yansıma detektörü, 6. İletim detektörü, 7. Kontrol ve bilgileri işleyen analiz sistemi, 8. Yazıcı).	7
5.1. Cross validasyon [OPUS, 2003].	14
5.2. Test set validasyon [OPUS, 2003].	14
6.1. Çalışmada kullanılan Multi Purpose Analyzer (MPA) Fourier Transform Near Infrared spektrometre cihazı.	23
6.2. Tereyağının asıl konsantrasyonlarına karşı çizilen tahmin grafiği.	24
6.3. Margarinin asıl konsantrasyonlarına karşı çizilen tahmin grafiği	24
7.1. Tereyağ, margarin ve bunların ikili karışımlarının 800-2500 nm dalgaboyları arasında elde edilen absorbans spektrumları.	25
7.2. Tereyağı ve margarinin NIR spektrumları.	26
7.3. Tereyağı ve margarinin NIR spektrumlarının ikinci türevlerinin karşılaştırılması (a) 1650-1950 nm ve (b) 2000-2500 nm aralığında.	27
7.4. NIR cihazının tahmin ettiği tereyağı ve margarin ağırlıklarına karşılık margarin (A) ve tereyağının (B) gerçek ağırlık değerleri.	29

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Farklı dalgaboylarındaki fonksiyonel gruplar ve vibrasyon modları [Osborne and Fearn, 1986].	6
6.1. Kalibrasyon setinde kullanılan tereyağı ve margarinin ağırlıkça yüzde kompozisyonları.	21
6.2. Tahmin setinde kullanılan tereyağın ve margarinin ağırlıkça yüzde kompozisyonları.	22
7.1. Tahmin Seti Değerleri ile Cihazın Tahmin Ettiği Değerlerin Karşılaştırılması.	28

1. GİRİŞ

Gıdaların tağşiş edilmesinin ardındaki tetikleyici sebep üründe bir kısım veya tamamen düşük fiyatlı bileşenler kullanıp pahalı olan bir ürünü ucuza mal ederek yüksek kar sağlamak [Arvaniyoyannis and Tzoruros, 2005] ve kanunların ceza konusunda yetersiz kalmasıdır. Margarin, tereyağı gibi ağırlık olarak yaklaşık %80 oranında katı yağ içermektedir [FDA, 1993, 1998]. Bu bileşimsel benzerlik ve aralarındaki fiyat farkından dolayı, gelişmekte olan ülkelerde tereyağının margarin ile tağşişi tüketiciler için bir tehdit olmayı sürdürmektedir. Tüketicilerin gıda güvenliği ve kalitesi konusunda gittikçe bilinçlenmesiyle, gıda ürünlerinin tağşişi için yeni ve gelişen ileri tekniklerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu kandırma olayını gerçekleştiren gıda üreticilerinin ileri teknikleri kullanmasından dolayı tağşiş ve yanıltmayı klasik analiz teknikleri ile belirlemek oldukça zorlaşmıştır.

Son yıllarda gıdaların üretim aşamasında veya analizlerinde hızlı, güvenilir ve çevre dostu teknolojilere olan ilgi gittikçe artmakta, buna bağlı olarak da geleneksel metotlara alternatif çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir. Çoğu zaman cihaza bağımlı ve kimyasallara ihtiyaç duyan geleneksel metotlar zaman alıcı metotlar olup, uzman analiste ihtiyaç duyarlar. Günümüzde geleneksel metotlara alternatif yaygın kullanım alanı olan teknolojilerden biri de yakın kızılötesi (NIR) spektroskopisidir [Cen and He, 2007]. Gıda örneklerinin kalite özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan hızlı ve gıdayı tahrip etmeyen NIR spektroskopisi, 800-2500 nm ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$) dalga boyu aralığındaki elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu temeline dayanan ve gıdalarda analiz amaçlı kullanılan bir tekniktir. Bahsedilen dalga boyu aralığındaki elektromanyetik spektrumdaki absorpsiyon ile gıda örneklerindeki kalite özelliklerinin korelasyon halinde olması ve bu korelasyonun NIR spektroskopisi ile belirlenerek çözülmesi NIR cihazının özellikle gıda ve tarımsal ürünlerin fiziksel ve kimyasal analizlerinde rutin olarak kullanılabilmesine imkan sağlamıştır [Davies and Grant, 1987; Osborne et al., 1993]. NIR tekniği kullanımının kolay olmasından dolayı endüstriyel kurulumu uygun olup, ekipman temini ve çalışması bakımından diğer tekniklere oranla daha kolaydır. NIR spektroskopisi genellikle gıda analizlerinde kullanılmakla beraber tarım, kimya sanayisi ve eczacılık gibi alanlarda

da kullanılabilmektedir. NIR cihazlarının ülkemizde en yaygın kullanıldığı yerler süt ve un fabrikalarıdır.

NIR spektroskopisi ile bitkisel yağlarda oksidasyonun belirlenmesi ile zeytinyağının ayçiçeği ve mısır yağı ile tağışışının tespiti konusunda akademik çalışmalar yapılmıştır. Ancak katı yağlarda özellikle tereyağının margarin ile tağışışı konusunda NIR spektroskopisi ile yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır.

1.1. Hipotez

Uygun ölçüm metotları ve kalibrasyon teknikleri kullanılarak tereyağ-margarin tağışışı NIR spektroskopisi ile miktarsal olarak belirlenebilir.

1.2. Amaç

Bu tez çalışmasının amacı, uygun ölçüm metotları ve kalibrasyon teknikleri kullanarak NIR spektroskopisi ile hızlı ve doğru olarak tereyağ-margarin tağışışını belirlemektir.

2. NIR SPEKTROSKOPİSİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

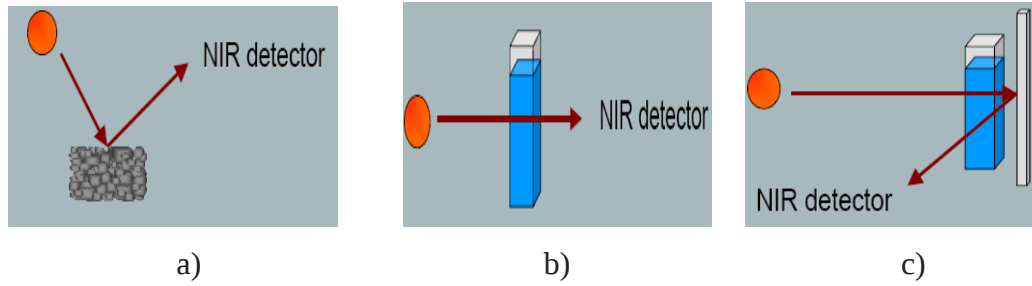
Yakın kızılötesi enerjisinin keşfi Herschel tarafından 19. yüzyılda gerçekleşmesine rağmen, 20. yüzyılın ikinci çeyreğine kadar herhangi bir somut kullanımı olmamıştır. Daha sonraları NIR spektrumlarının, bağların titreşim davranışlarından yola çıkarak moleküller arası bağlar hakkında ve daha da önemlisi mevcut moleküllerin türleri hakkında bilgi sağlamada kullanılabileceği görülmüş [Blanco and Villarroya, 2002] ve bileşen analizlerinde kullanılabilirliği araştırılmaya başlanmıştır. NIR'in ilk analitik uygulamaları 1950'lerin ortalarında çeşitli çözeltilerde nem miktarının analiz edilmesine yöneliktir. 1960'ların başlarına gelindiğinde bazı gıdalarda (tahıllar, bitki tohumları, kurutulmuş meyve ve sebze) saf suyun NIR bölgesinde absorpsiyon pikleri verdiği dalga boyları kullanılarak gıdalarda nem analizine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Aynı yıllarda numunelere ait absorpsiyon spektralarının çizilmeye başlanmasıyla birlikte NIR spektroskopisi kullanılarak numuneden direkt nem analizi fikri gündeme gelmiştir [Osborne and Fearn, 1986].

Norris et al. (1989) tarafından ilk olarak 1968 yılında NIR spektroskopi verileri soya fasulyelerinin analizinde kullanılmıştır. Fakat en önemli uygulamaların başında buğdayda protein içeriğinin başarılı bir şekilde belirlenmesi gelmektedir. Daha sonraları dünyanın birçok ülkesinde rutin olarak kullanılan bir metot olarak yaygınlaşmaya başlamıştır. Geleneksel analiz yöntemlerine göre oldukça pratik ve avantajlı olan bu metodun gelişmesi zaman almış, fakat kemometri ve ileri bilgisayar teknolojisinin gelişmesine paralel olarak hem gıda biliminde hem de diğer bilim dallarındaki kullanım alanları hızla artmıştır [Cen and He, 2007; Davies and Grant, 1987].

3. NIR SPEKTROSKOPİSİNİN TEORİSİ VE ÖZELLİKLERİ

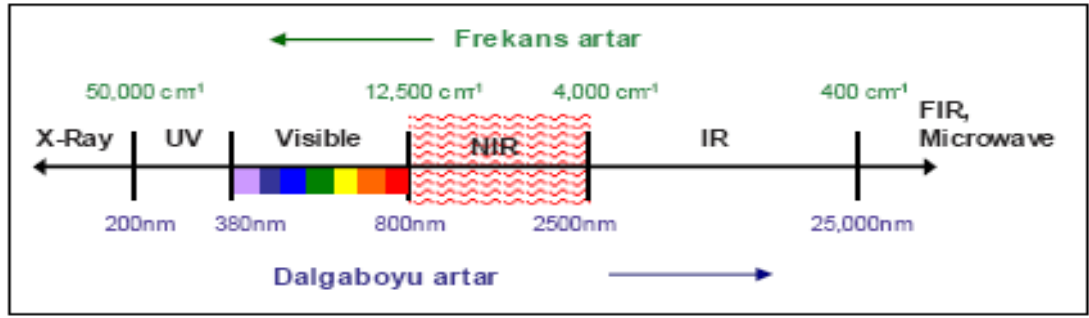
3.1. NIR Cihazının Çalışma Prensibi

Genel olarak spektroskopik analizler, çözeltilerin ışığı absorbe etmesi, geçirmesi veya yansıtması gibi özelliklerinin ölçülmesine dayanan aletli analizlerdir (Şekil 3.1).



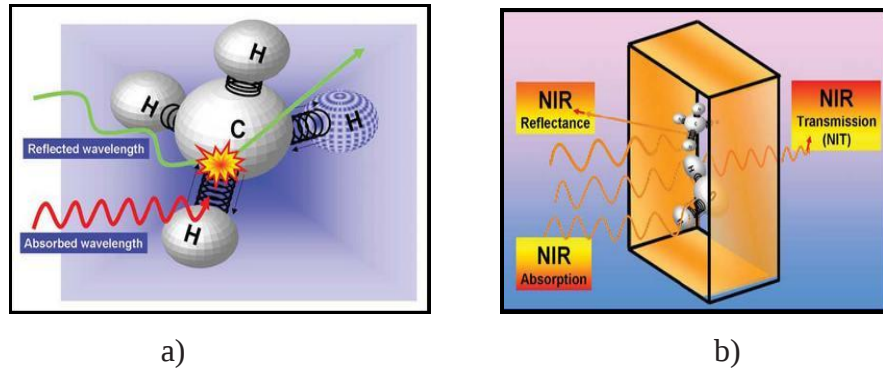
Şekil 3.1. NIR cihazının ölçüm ilkelerine örnekler. a) Yayınlık yansıma. b) Işığı geçirme. c) Işığı geçirme ve yansıtma.

Bir maddenin belli bir dalga boyundaki bir ışını absorbe etmesi, onun diğer fiziksel veya kimyasal özellikleri gibi karakteristik bir özelliğidir. NIR spektroskopisi elektromanyetik spektrumun 800 ile 2500 nm ($12500-4000\text{ cm}^{-1}$) dalga boyu aralığındaki bölgesini kapsamakta (Şekil 3.2.) ve yapı içerisindeki O-H, C-H, C-O ve N-H gibi moleküler bağların titreşimleri (Şekil 3.3.) ile ilgili olarak absorpsiyon bantları oluşturmaktadır (Şekil 3.4.). Söz konusu bölgede analiz edilecek olan örnek yakın kızılötesi ışınları ile karşılaştığı zaman, bu bağlar titreşimsel enerji değişikliklerine maruz kalmakta ve bunun sonucu olarak da moleküller titreştiği zaman NIR bölgesindeki organik moleküllerin enerji absorpsiyonu meydana gelmektedir.



$$\odot \text{ Frekans} = 1 / \text{dalga boyu}$$

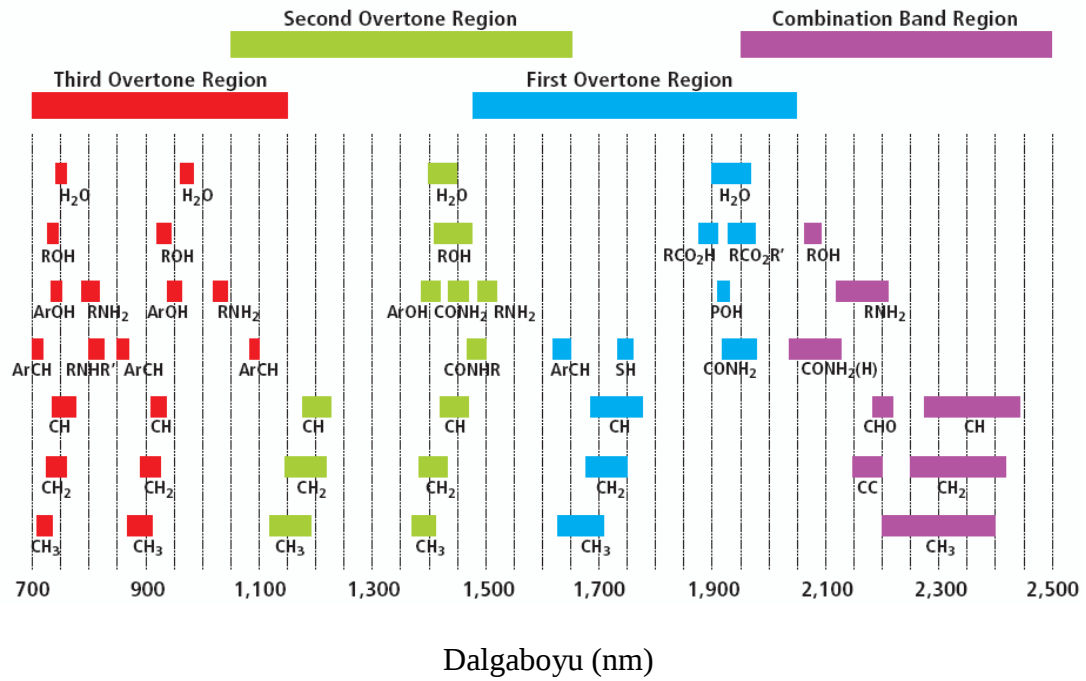
Şekil 3.2. Elektromagnetik spektrum 800-2500 nm [Foss NIR Systems Inc., 2006].



Şekil 3.3. a) Karbon ve hidrojen atomları arasındaki titreşimli bağlar, dalgaların belirli dalga boylarını absorbe eder ve diğer tüm dalgaları yansıtır. b) NIR ışınlarının bir kısmı moleküller arası bağlar tarafından absorbe edilir, bir kısmı yansıtılır, bir kısmı ise örnek boyunca ilerleyerek içinden geçer [Groenewald and Koster, 2006].

NIR tekniğinin çalışması özetle şu şekilde olmaktadır;

- NIR spektroskopisi, NIR bölgesindeki enerjinin moleküller tarafından absorpsiyonu ilkesine dayanır.
- NIR bölgesinde absorpsiyon elde etmek için, maddenin O-H, C-H, N-H veya S-H bağlarını içermesi gerekmektedir.
- Organik maddelerin hepsi NIR enerjisini absorblarlar. İnorganik maddelerin (NaCl, Ca, P vb.) NIR ile tespiti oldukça güçtür.
- Fonksiyonel gruplar NIR bölgesinde ve farklı dalga boylarında, farklı moleküler titreşimlerle tekrarlamalar yaparlar (Çizelge 3.1).



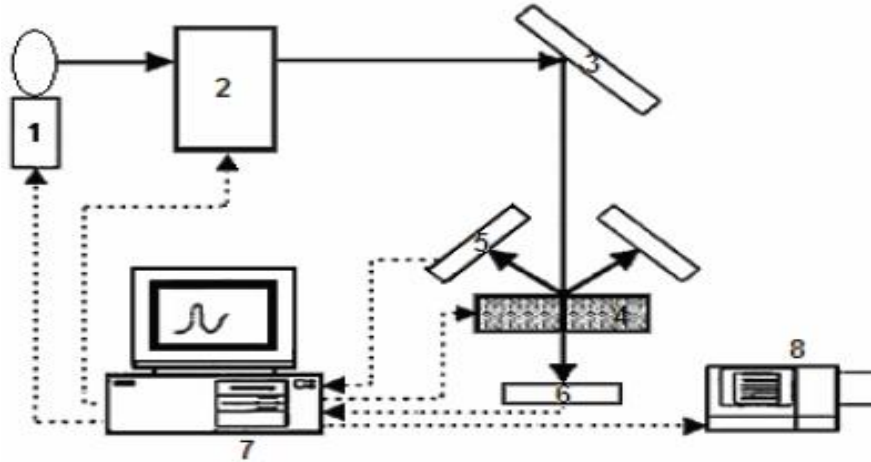
Şekil 3.4. NIR spektrumda absorpsiyon yapan spesifik bağlar [Foss NIR Systems Inc., 2008].

Çizelge 3.1. Farklı dalga boylarındaki fonksiyonel gruplar ve vibrasyon modları [Osborne and Fearn, 1986].

Dalgaboyu, nm	Fonksiyonel grup	Vibrasyon modu
1168	CH ₃ -	C-H gerilme ve 2. Overtone
1210	-CH ₂ -	C-H gerilme ve 2. Overtone
1391	CH ₃ -	2 C-H gerilme
1413	-CH ₂ -	2 C-H gerilme
1663	cisR1CH=CHR ₂ CH ₃ -	cis CH
1727	-CH ₂ -	C-H 1. Overtone
1761		C-H 1. Overtone
1901	C=O gerilme	2. Overtone
1930	C=O gerilme	2. Overtone ester
2124	-COOR	C-H gerilme + C=O gerilme
2145	-HC=CH-	=C-H gerilme + C=C gerilme
2176	-HC=CH-	CH gerilme + C=C gerilme

3.2. NIR Cihazı ve Kısımları

Bir NIR spektroskopi sistemi (Şekil 3.5.) genel olarak ışık kaynağı, ışık ayırıcı sistem, örnek detektörü, optik detektör ve bilgileri işleyen analiz ünitesinden meydana gelmektedir [Cen and He, 2007].



Şekil 3.5. NIR spektroskopi sistemi (1. Işık kaynağı, 2. Işık ayırıcı sistem, 3. Reflektör, 4. Numune yatağı/Detektör girişi, 5. Difüze yansıma detektörü, 6. İletim detektörü, 7. Kontrol ve bilgileri işleyen analiz sistemi, 8. Yazıcı).

NIR cihazlarının kullanım amacı ürünler içindeki parametrelerin hızlı ve aynı anda ölçülmesi sayesinde kalite kontrolü sağlamak, prosesi yönlendirmek ve laboratuvar maliyetlerini azaltmaktır. NIR cihazlarında geleneksel kimyasal metotların aksine;

- Hızlı ve numune yapısı bozulmadan analiz yapılabilir.
- Tek bir numunede birden çok parametre analiz edilebilir.
- Numune hazırlama işlemi yoktur veya çok azdır.
- Analizlerin tekrarlanabilirliği yüksektir.
- Analizler için kimyasal gerektirmez.
- Kullanıcı hatası minimum seviyededir.
- Birden fazla işletme olması durumunda kurulacak ağ ile analizlerin standardizasyonu sağlanır [Cen and He, 2007].

NIR spektroskopisi ile kalibrasyon modeli geliştirilmesi yavaş ve zor olmakla beraber uygulamada çok hızlı sonuç vermekte, birçok bileşen ve kalite özelliklerinin analizi eşzamanlı olarak birkaç dakikada yapılabilmektedir. Analiz sonuçları referans analizlere bağımlı olduğu için güvenilir kalibrasyon modellerinin oluşturulması çok önemlidir. Son zamanlarda NIR uygulamalarında kemometriyle birleştirilen birçok kalibrasyon modeli geliştirilmiştir. Adımsal çoklu lineer regresyon (SMLR), temel bileşen regresyonu (PCR), kısmi en küçük kareler (PLS) ve yapay nöral ağ (ANN) literatürde geçen başlıca analiz metotlarıdır [Cen and He, 2007; Aske et al., 2001; Sirieix and Downey, 1993]. Bu başlıca analiz metotlarından PLS, kalibrasyon geliştirmede dalga boylarının lineer kombinasyonunu kullanır. Temelde PLS, örnek sayısının sınırlı olduğu ve ilgilenilen parametre ile spektrum arasında lineer bir ilişkinin olduğu sistemler için kullanılır. Bazı doğal örnek tipleri hem orijin hem de kombinasyon bakımından çok çeşitlilik gösterir. Bu da ilgilenilen parametre ile spektrum arasında lineer olmayan (non-lineer) bir ilişkiye sebep olur. Bu gibi durumlarda ANN kalibrasyonu uygundur ve ANN'nin çekirdeği non-lineer matematiğine dayalı olduğu için iyi sonuç verir. ANN tekniğini doğru ve uygun olarak çalıştırmak için fazla sayıda (genelde 1000'den fazla) örneğe ihtiyaç vardır. Bu durum ANN kalibrasyonların neden çok sağlıklı ve transfer edilebilir olduğunu açıklamaktadır. Diğer yandan çok fazla sayıdaki örnek ihtiyacı olması bu tekniğin daha küçük veri setlerinde kullanılmasını engellemektedir [Foss NIR Systems Inc., 2006].

4. NIR SPEKTROSKOPİSİNİN UYGULAMA ALANLARI

NIR spektroskopisi geleneksel metotlara göre sahip olduğu önemli avantajlarından dolayı hammaddede, üretimin çeşitli aşamalarında ve son ürün kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır [Barton et al., 2000; Frankhuizen, 1992]. Süt, tahıl, et, meyve ve sebzelerin kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi [Kays et al., 2000; Ding and Xu, 2000] ve bazı gıdalarda tağşişin tespit edilmesi başlıca kullanım alanlarını oluşturmaktadır.

4.1. Tahıl ve Tahıl Ürünleri

1974'te Kanada Tahıl Komisyonu tarafından buğdaydaki proteini belirlemede Kjeldahl metoduna alternatif olarak [Davies and Grant, 1987] ve 1980'lerin başında da bazı Avrupa ülkelerinde un değirmencileri tarafından protein esaslı buğday alımında kullanılmaya başlanmıştır. Aynı dönemde NIR protein testleri Amerika Federal Tahıl Denetim Servisi'nce (FGIS) resmi metot kabul edilmiş ve bu tarihten sonra ABD'de buğday sınıflandırmada rutin olarak kullanılmıştır [Blazek et al., 2005].

NIR spektroskopisi ile tahılların öğütme özelliği [Osborne and Fearn, 1983], yaş ve kuru gluten [Hruskova and Famera, 2003], Zeleny sedimantasyon [Delwiche et al., 1998], renk [Dowell et al., 2006], kül [Osborne and Douglas, 2006], nişasta zedelenmesi [Osborne and Douglas, 2006], fermente hamurun kalite özellikleri [Jirsa and Hruskova, 2005] ve hamurun reolojik özelliklerinin belirlenmesi [Alava et al., 2001] yanında, çeşitli tahıl ürünlerinin enerjilerinin belirlenmesi [Kays and Barton, 2002], ekmeğin depolanması sırasındaki yapısal değişikliklerin izlenmesi [Xie et al., 2003], buğday çeşitlerinin belirlenmesi [Carlos, 2008] ve ekmekte kalite analizi gibi birçok konuda araştırma yapılmış ve pratiğe uygulanabilir veriler elde edilmiştir.

Ekinler ve tohumlar uzun süre NIR çalışmalarının konusu olmuştur. Başlangıçta NIR spektra öğütülmüş ürünlerde kullanılmış daha sonra bütün halindeki ürünler için de kullanılmaya başlanmıştır. NIR ile buğday ve arpanın protein ve yağ içeriği belirlenebilmektedir. Buğday tanesinin sertlik veya yumuşaklık derecesinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. 1680-2230 nm aralığı kantitatif analizler için referans dalga boyudur. Pirinçte bir kalite faktörü olan beyazlık tespitinde de kullanılabilir. Pirincin protein, yağ, amiloz, yağ asidi ve mineral içeriğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [Siesler et al., 2006].

NIR spektroskopisi nişastanın zarar görme derecesinin tayininde, bisküvilerde ve bisküvi hamurunun kalitesinin belirlenmesinde, buğdayın α -amilaz aktivitesinin tespitinde, çikolatanın yağ içeriğinin belirlenmesinde, soya sosu üretiminde ara ve son ürün kalite kontrolünde, balların şekerle taşımasının tayininde, ekmekte protein, yağ, şeker, doymuş yağ asidi, nem vb. içerik belirlenmesinde de kullanılabilir [Siesler et al., 2006].

4.2. Süt ve Süt Ürünleri

Orta kızılötesi (MIR) spektroskopisi 1960'lerden beri süt ürünlerinin analizinde kullanılmakta olup, süt ürünlerinin proses kontrolünde ve analizlerinde anahtar rol oynayan NIR spektroskopisi son zamanlarda uygulanmaya başlanmıştır. Özellikle süt ve süt ürünlerinde yağ ve protein [Sasic and Ozaki, 2001], laktoz [Sasic and Ozaki, 2001] ve şeker [He et al., 2007] analizleri, süt tozu [Maraboli et al., 2002] ve yoğurt fermentasyonunun online olarak izlenmesi ve işlem kalitesinin kontrolü [Navratil et al., 2004; Cimander et al., 2002] gibi konularda NIR kullanımı araştırılmış ve uygun kalibrasyon modelleri elde edilmiştir.

4.3. Et ve Et Ürünleri

NIR spektroskopisi hayvansal ürünlerde protein, yağ, laktoz ve sütte toplam katı maddenin belirlenmesinde AOAC (Association of Official Analytical Chemists) tarafından standart metot olarak kabul edilmiştir.

NIR spektroskopisi et sanayinde özellikle kimyasal içeriğin belirlenmesinde yaygın olarak uygulanmakla birlikte, et ürünlerinin duyu analizlerinde de kullanılmaktadır. Özellikle et ve et ürünlerinde yağ, protein, nem [Ortiz-Somovilla et al., 2007], renk, tekstür analizleri [Liu et al., 2003], hamburger köftelerinde yağın belirlenmesi [Ding and Xu, 2000] ve kanguru etinin sığır etinden ayrımının yapılması [Ding and Xu, 1999] gibi konularda başarılı kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur. Jambon ve sosiste sodyum klorür, çekilmiş sığır etinde soya, et suyundaki nişasta içeriği, çığ domuz ve sığır etindeki kalori ve jambonun pH miktarı ölçümünde kullanılmaktadır.

NIR spektroskopisi balıklarda kimyasal kompozisyonun belirlenmesinde kullanılmaktadır [Isaksson et al., 2006]. Özellikle ham yağ, nem ve protein miktarının tespitinde ve balığın etli kısmındaki suyun durumunun (serbest ve bağlı su) belirlenmesinde NIR cihazından faydalanılmaktadır [Siesler et al., 2006].

4.4. Meyve-Sebze ve Meyve-Sebze Ürünleri

Meyve ve sebzeler oldukça fazla nem içerdikleri ve büyük boyutlara sahip olduklarından NIR spektroskopi ölçümleri için elverişli değildir. Gelişen yüksek performanslı NIR aletleri, aktarım ve etkileşim modunda fiber optik kullanımı, işlenmemiş meyve ve sebzelerin ölçümlerinde popüler olmuştur [Siesler et al., 2006].

NIR spektroskopi tekniği, analiz edilen örneğin yapısında herhangi bir hasar meydana getirmemesinden dolayı taze meyve ve sebzelerde yapılan analizlerde özellikle tercih edilmektedir. Bu teknik, çeşitli meyvelerde şeker [Lu et al., 2000],

çözünür katı madde miktarı, sertlik [Gomez et al., 2006] ve kalite analizi [He et al., 2005] gibi birçok analizde kullanılmaktadır. Bu teknik, meyve sularında asitlik ve briks [Jha and Matsuoka, 2004], şeker [Lanza and Li, 1984], bazı organik asitlerin belirlenmesi [Chen et al., 2006], tağşişin tespit edilmesine [Lorenzo et al., 2005; Twomey et al., 1995] yönelik çalışmalarda uygulanmış ve kalibrasyon modelleri elde edilmiştir. NIR spektroskopisi kullanılarak meyve püresi [Contal et al., 2002] ve bal [Downey et al., 2004] gibi gıdalardaki tağşiş belirlenebilmekte, üzüm çeşitlerine dayanılarak şarapların tanımlanmasında %100 doğrulukla tanımlama işlemi yapılabilmektedir [Reid et al., 2006].

4.5. Diğer Kullanım Alanları

NIR spektroskopisi gıda ürünlerinin yanı sıra petrokimya, eczacılık ve çevre alanlarında da kullanılmaktadır. Petrol ürünlerinin analiz edilmesinde ve rafineride üretimin etkinliğinin kontrol edilmesinde, eczacılıkta ürünlerin üretim aşamasında veya ambalajlanmış formda el değmeden üretilmesinde ve hammaddenin analiz edilmesinde kullanılmaktadır. Çevre sektöründe ise ambalajların geri dönüşümünde ve toprağın kirlilik analizi gibi konularda kullanılabilir olduğu bildirilmiştir [Blanco and Villarroya, 2002]. Biyoreaktör içindeki hücre yoğunluğunun izlenebilmesi amacıyla da NIR spektroskopisi ile çalışmalar yapılmaktadır [Carvell and Dowd, 2006].

5. NIR SPEKTROSKOPİSİ İLE YAPILAN ÖLÇÜM METOTLARININ ESASLARI

5.1. Kalibrasyon Geliştirme

5.1.1. Kemometrik Modeller ve Validasyon

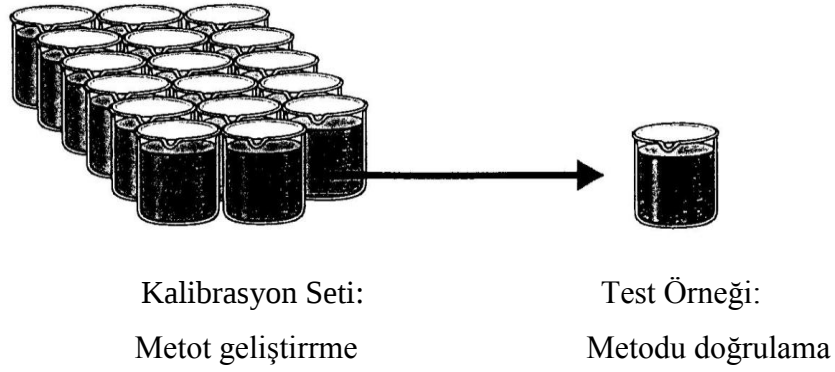
QUANT yazılımının amacı, bilinmeyen çok bileşenli örneklerin kantitatif analizini yapmaktır. Bununla birlikte, analizi gerçekleştirmek için öncelikle sistemi temsil eden, kompozisyonu bilinen birkaç kalibrasyon örneği kullanılarak bir kemometrik model geliştirilmesi gerekir. Bu örneklerin kızılötesi spektrumları QUANT yazılımı tarafından kalibrasyon fonksiyonu için kullanılır ki, bu esasen daha sonra bilinmeyen örneklerin analizinde kullanılan bir modeldir. Bununla birlikte model kendi tahmininin güvenilirliğini hesaplamak yani valide etmek zorundadır.

İki çeşit validasyon (doğrulama) çeşidi vardır: “Cross Validasyon” ve “Test Set Validasyon”. Kalibrasyon ve validasyon için test set validasyon iki farklı tip örnek seti, cross validasyon ise aynı çeşit örnek setleri kullanır.

5.1.1.1. Cross Validasyon

Çok değişkenli sistem için sadece tek bir temsilci örnek seti, sistemi kalibre ve valide etmekte kullanılır (Şekil 5.1). Kalibrasyon başlamadan önce örneklerden bir tanesi diğerlerinden ayrılır ve validasyon için kullanılır. Bunun dışındaki diğer örnekler ise sistemi kalibre etmek için kullanılır. Validasyon için kullanılan örnek, kalibrasyon setinde olmamalıdır. Örneğin kompozisyonu bilinen 100 adet örnek seçildiğinde bu örneklerden bir örnek alınırsa geri kalan 99 örnek kalibrasyon setini oluşturur ve bunlar kemometrik modeli oluşturmak için kullanılır. Bu işlemler bittikten sonra oluşturulan model, ayrılan örneğe karşı test edilir. Daha sonra bu

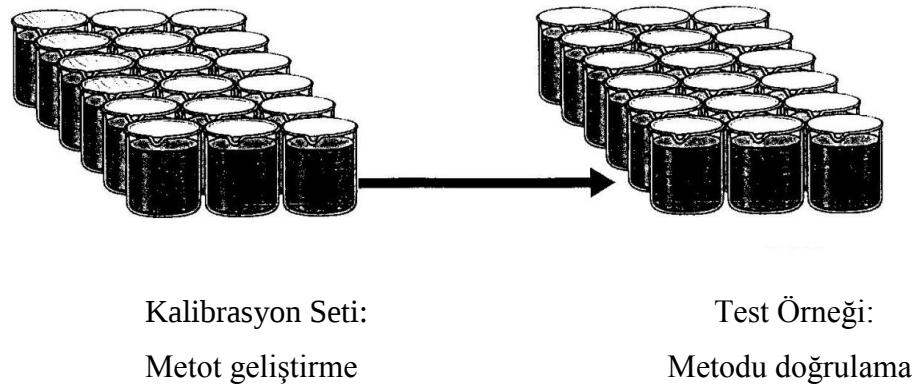
işlem ilk örnekten başlamak üzere tüm örneklerin validasyonu için yapılır. Böylece bu işlem her örnek için defalarca tekrarlanmış olur. Cross validasyonun avantajı daha az örnek takımına ihtiyaç duymasıdır. Yani örnek sayısı az olduğunda cross validasyon kullanmak daha uygundur.



Şekil 5.1. Cross validasyon [OPUS, 2003].

5.1.1.2. Test Set Validasyon

Test set validasyon sistemi bağımsız iki örnek seti kullanır. Biri sistemi kalibre etmek için diğeri modeli valide etmek için kullanılır. Her iki set de aynı sayıda örnek içermeli ve her set sistemin tüm konsantrasyon serilerini kapsamalıdır. Bir örnek her iki örnek setinde bulunmamalıdır.



Şekil 5.2. Test set validasyon [OPUS, 2003].

5.1.2. Veri Ön İşleme

Veri ön işleme kalibrasyon oluşturmada önemli bir aşamadır. Çoklu spektraller genel anlamda her kalibrasyon örneğinin tekrarlanabilirliğini belirlemek için gereklidir. Veri ön işleme yapılarak spektral veri ile konsantrasyon değerleri arasında iyi bir korelasyon sağlanması istenir. Veri ön işleme olarak aşağıdaki metotlar uygulanabilir:

- Linear Offset Subtraction
- Straight Line Subtraction
- Vector Normalization
- Min-max Normalization
- Multiplicative Scatter Correction
- First Derivative
- Second Derivative

Genel olarak verilere uygun olarak yapılması önerilebilecek veri ön işleme metotları yoktur. Bu seçimi yapmanın en iyi yolu verilere uygulanan birkaç farklı ön işlem arasında karşılaştırma yaparak en iyi sonuç elde edilen yöntemi uygulamaktır.

5.1.3. Modeli Doğrulama Teorisi

Model oluşturulduktan sonra doğrulanmaya ihtiyaç duyar. Kalibrasyon setinin spektrum verilerinden bir matris oluşturulur. Bu matris PLS 1 algoritma ile sadece eigen vektörleri (özgün vektör, faktörler) içeren bir sonuç matrisine dönüştürülür. Bu vektörler spektral özelliklere katkılarına göre azalan bir sırayla dizilirler. Başlıca spektral gürültüleri ve dalgalanmaları yansıtan faktörler alt satırlara doğru listelenirken spektruma büyük katkısı olan faktörler matrisin üst satırlarında bulunurlar. Böylece bütün faktörlerin bileşenlerinin spektral özelliklerini açıklama ihtiyacı duyulmaz. Kemometrik modelin kalitesi, ihtiyaç duyulan faktörlerin

sayısının doğru seçimine de bağlı olup, buna modelin rankı denir. Tüm özelliklerin model tarafından açıklanması için mümkün olduğunca küçük rank sonucu seçilir.

Sonuç olarak her sistem için optimum bir rank vardır. Bu optimum rankı belirlemenin kriteri test set veya cross validasyon analizinin sonucundan elde edilen tahminin ortalama karesel hatasına (RMSEP) bakmaktır. Eğer RMSEP (root mean square error of prediction), kullanılan her modelde ranka karşılık betimlenirse çizelgedeki optimum rankı belirten en küçük değer gözlemlenebilir. Cross validasyon kullanıldığında RMSEP değeri RMSECV (root mean square error of cross validation) değeri olur ve bu değer rank ile ters orantılı olan ilişkisine bakılır [OPUS, 2003].

5.1.4. Kısmi En Küçük Kareler Regresyon (PLS) Yöntemi ile Veri Analizi

Kısmi en küçük kareler, Herman Wold tarafından 1960'lı yıllarda, bağımsız değişkenlerin çok sayıda ve ilişkili olması durumunda tahmine yönelik modeller elde etmek için yeni bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Kısmi en küçük kareler yönteminde amaç, bağımsız X değişkenleri ve bağımlı Y değişkenlerinin oluşturduğu iki veri bloğu için elde edilmiş gizli değişkenler kullanarak, bu iki veri bloğu arasında ilişki bulmaktır.

Kalibrasyon fonksiyonu b , deneysel olarak görülen X ile sistemin Y değeri arasında korelasyon kurar.

$$Y = X \cdot \vec{b} \quad (5.1)$$

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Spektrum 1} \\ \text{Spektrum 2} \\ \dots \\ \text{Spektrum 3} \end{bmatrix} \cdot \vec{b} \quad (5.2)$$

Y değeri, referans ölçümlerle belirlendiği için bileşen değerlerini içerir. X matrisinin satır vektörleri kalibrasyon spektrumundan meydana getirilir. Amaç b vektörünü belirlemektir. Bu b vektörü bilindiğinde bilinmeyen değerler Y_n için de tahmin edilebilir.

Yukarıdaki eşitlikler sisteminin çözümü şu şekilde verilebilir:

$$b = \frac{Y}{X} \quad (5.3)$$

$$b = \frac{Y \cdot X^T}{X \cdot X^T} \quad (5.4)$$

$$b = X^T \cdot [X]^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad (5.5)$$

PLS regresyon boyunca, X matrisleri sadece bazı faktörlere çevrilirler. Zorluk $X^T X$ matrisinin tersine çevrilmesindedir. PLS metot bütün yerine sınırlı bir dönüşüm hesabını içerir. PLS regresyon X matrisini bi-diagonallaştırmaya ihtiyaç duyar:

$$X = UBV^T \quad (5.6)$$

U matrisleri ve V ortonormal, B bi-diagonal biçimdedir. Bu aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$X = TV^T \quad (5.7)$$

T matrisinin elemanları “skor” olarak bilinirler. PLS vektörlerine bazen “yük” de denilmektedir.

PLS analizi için seçilen başlangıç vektörü v_1 aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$v_1 = \frac{X^T Y}{\|X^T Y\|} \quad (5.8)$$

Birinci PLS vektörü, bileşen değerleri ve kalibrasyon spektrumunun spektral yoğunlukları arasındaki ilişkiyi gösterir. Eğer bileşen değerleri Y'ler, b vektörünün yardımı ile uygun bir yolla türetilirlerse (regresyon) PLS analizi sonlandırılabilir.

Rank PLS vektörlerinin sayısıdır. Kullanılan PLS vektörlerin sayısı “rank”ın boyutu ile QUANT programında tanımlanır. Optimum PLS rank, kalibrasyon spektrumunun sayısının yeterli çoklukta olması ile hesaplanabilir. PLS faktörlerin, bileşen değerleri tahminine uygunluklarına göre düzgün bir sırada dizilmeleri PLS regresyonu için bir avantajdır. Birinci faktör spektrumdaki en büyük değişiklikleri tanımlar.

Asıl değer ve yerleştirilmiş değer arasındaki farka “residual (artık)” denir. Bu değerlerin kareleri toplamı, hataların karesi toplamına (SSE, sum of squared errors) eşittir.

$$SSE = \sum [Res_i]^2 \quad (5.9)$$

Tahminin ortalama karesel hatası RMSEE, standart sayısı (M) ve rank (R) ile bu toplamdan hesaplanır.

$$RMSEE = \sqrt{\frac{1}{M - R - 1} SSE} \quad (5.10)$$

Fark, örneğin gerçek konsantrasyon değeri ile tahmin edilen konsantrasyon değeri arasındaki farktır.

$$Fark = Y_i^{gerçek} - Y_i^{tahmin} \quad (5.11)$$

Gerçek konsantrasyon değeri ile tahmin edilen konsantrasyon değerleri arasındaki tüm farkların karelerinin toplamı PRESS değerini verir.

$$PRESS = \sum_{i=1}^M (Fark)^2 \quad (5.12)$$

Metodu valide etme esnasında cross validasyon kullanıldığı durumda RMSECV (root mean square error of cross validation) değeri doğrulamanın kriteridir.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Fark)^2} = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot PRESS} \quad (5.13)$$

Metodu valide etme esnasında cross validasyon yerine test set validasyon kullanıldığı durumda RMSEP (root mean square error of prediction) değeri doğrulamanın kriteri olur.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum (Fark)^2} \quad (5.14)$$

Regresyonda türetilen determinasyon katsayısı (R^2) asıl bileşen değerleri içinde mevcut olan sapmanın yüzdesini verir. Yerleştirilen konsantrasyon değerleri asıl değerlere yaklaştıkça R^2 değeri %100'e yaklaşır.

$$R^2 = \left(1 - \frac{SSE}{\sum ([y_i - y_m])^2} \right) \times 100 \quad (5.15)$$

R^2 negatif olabilir. Artıklar (residuals) asıl değerlerdeki (y_i) sapmadan daha büyük olduğunda çok düşük ranklar için (bazı durumlarda) negatiflik söz konusu olabilir. SSE değeri, artan rank ile düşer. Böylece R^2 değeri %100 sınırına yaklaşır [OPUS, 2003].

6. MATERİYAL – METOT

6.1. Örnek Hazırlama

Tereyağı Balçık Köyü Gebze Kocaeli’ndeki yerel bir marketten, hafif margarin olarak adlandırılan margarin ise Gebze Kocaeli’nde bulunan yerel bir marketten satın alınmıştır. Tereyağı ve hafif margarin örnekleri analizler süresince buzdolabı koşullarında ($+4^{\circ}\text{C}$) muhafaza edilmiştir.

Tereyağı ve margarin ağırlıkça belli oranlarda karıştırılarak 30 adet tereyağı-margarin karışımı ile %100 tereyağı ve %100 margarinden oluşan toplam 32 adet numune hazırlanmıştır (Çizelge 6.1). Bu numuneler kalibrasyon amacıyla kullanılmıştır. Kalibrasyon setinin doğruluğunu test etmek için tereyağı ve margarin numuneleri ağırlıkça belli oranlarda karıştırılarak 20 adet daha karışım hazırlanmıştır (Çizelge 6.2). Bu karışımlar tahmin seti olarak kullanılmıştır. Örneklerin hazırlanması oda sıcaklığında ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$) yapılmıştır. Örnekler tartıldıktan sonra 25°C sıcaklıktaki su banyosu içinde tutularak homojen bir karıştırma işlemi yapılmasına uygun kıvama gelmeleri sağlanmıştır. Daha sonra örnekler ıspatula yardımıyla cam kaplar içine alınarak homojen bir şekilde karıştırılmıştır.

Çizelge 6.1. Kalibrasyon setinde kullanılan tereyağı ve margarinin ağırlıkça yüzde kompozisyonları.

Kalibrasyon seti		
Örnek	Tereyağı (%)	Margarin (%)
1	38.300	61.700
2	8.085	91.915
3	52.080	47.920
4	28.215	71.785
5	13.065	86.935
6	53.335	46.665
7	72.075	27.925
8	61.175	38.825
9	100	-
10	84.140	15.860
11	35.020	64.980
12	76.005	23.995
13	16.215	83.785
14	90.025	9.975
15	97.565	2.435
16	7.590	92.410
17	45.235	54.765
18	24.100	75.900
19	55.395	44.605
20	87.775	12.225
21	11.615	88.385
22	47.295	52.705
23	65.585	34.415
24	33.675	66.325
25	5.065	94.935
26	63.030	36.970
27	-	100
28	44.025	55.975
29	70.150	29.850
30	39.750	60.250
31	95.100	4.900
32	94.155	5.845

Çizelge 6.2. Tahmin setinde kullanılan tereyağının ve margarinin ağırlıkça yüzde kompozisyonları.

Tahmin Seti		
Örnek	Tereyağı (%)	Margarin (%)
1	48.2	51.800
2	9.315	90.685
3	10.29	89.710
4	32.155	67.845
5	69.39	30.610
6	50.07	49.930
7	14.445	85.555
8	55.835	44.165
9	32.875	67.125
10	15.775	84.225
11	74.65	25.350
12	40.64	59.360
13	25.085	74.915
14	85.835	14.165
15	53.09	46.910
16	49.51	50.490
17	23.19	76.810
18	38.6	61.400
19	80.425	19.575
20	60.8	39.200

6.2. Yakın Kızılötesi Spektroskopi Ölçümleri

Tüm yakın kızılötesi spektrumlar 800-2500 nm ($4000-12500\text{ cm}^{-1}$) arasında 8 cm^{-1} çözünürlükte Multi Purpose Analyzer (MPA) Fourier Transform Near Infrared Analyzer spektrometre (Bruker Optics, Ettlingen, Almanya) cihazı ile elde edilmiştir (Şekil 6.1.). Kullanılan spektrometre TE-InGaAs dedektör ve 20 W tungsten-halojen lambası ile donatılmıştır. Cihaz her bir örnek spektrumu için 25 kez tarama yapacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir örnek; çapı 8 cm ve derinliği ise 5 cm olan cam kaplar içine konularak spektrumlar cihazın fiberoptik probu (tip IN 261) ile alınmıştır. Her yeni ölçüm alınırken prob ucu %96'lık (v/v) saf etil alkol ile iyice temizlenmiştir. Ölçümler sırasında prob örneğin yarısına kadar daldırılmıştır. Ölçümler sırasında

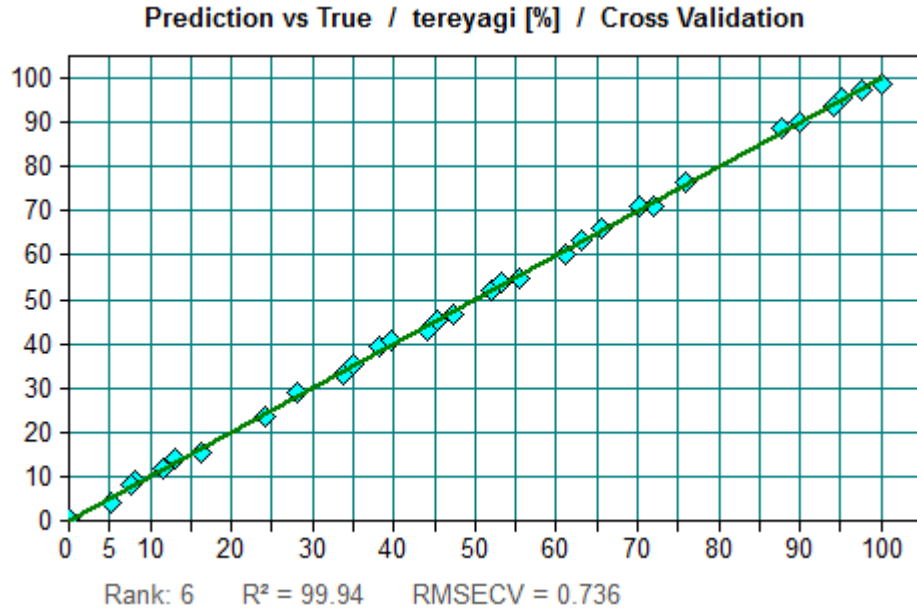
probun örneğin içine daldırıldığında ölçüm yapılan kabın tabanına değmemesine ve örneğin yüzeyinde kalarak havayla temas etmemesine özen gösterilmiştir.



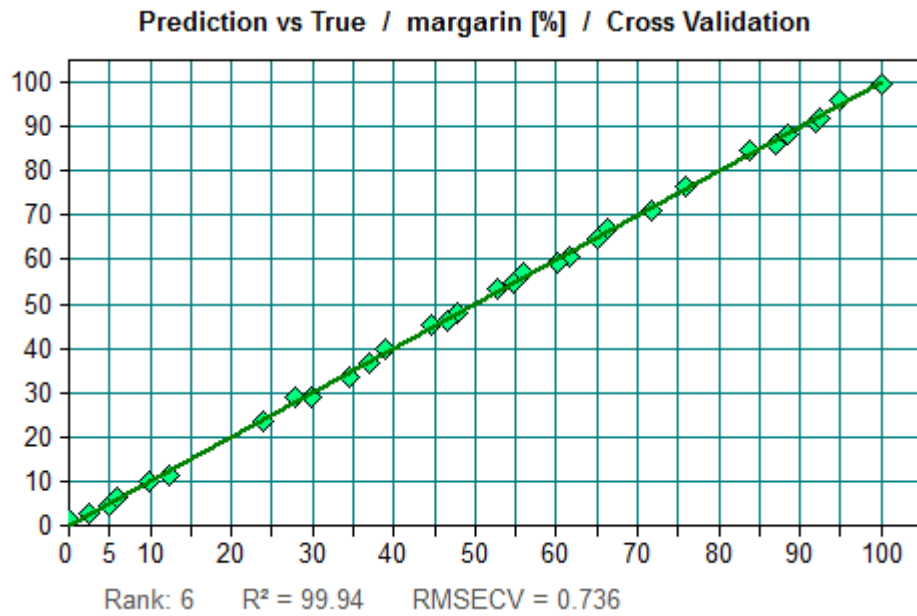
Şekil 6.1. Çalışmada kullanılan Multi Purpose Analyzer (MPA) Fourier Transform Near Infrared spektrometre cihazı.

6.3. En Küçük Kareler (PLS) Yöntemi İle Veri Analizi

Çizelge 6.1’deki 32 adet kalibrasyon seti değerlerinin NIR spektrumları fiber optik prob ile okunmuştur. Elde edilen değerler kısmi en küçük kareler regresyon (PLS) yöntemi ile analiz edilerek kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur. Kalibrasyon işlemi tamamlandıktan sonra validasyon işlemine geçilmiştir. Doğrulama yöntemi olarak cross validasyon yöntemi kullanılmıştır. Validasyon işlemi yapılırken düzgün pikler içeren ve bu piklerin en iyi gözlemlenebildiği dalga boyu aralıklarına bakılmıştır. Gürültü içeren ve bir veri ifade etmeyen kısımlar devre dışı bırakılarak en iyi sonuç alınan 1101-1190 nm, 1657.6-1877 nm ve 2049.4-2204.5 nm (9075.8-8397 cm^{-1} , 6032.5-5326.7 cm^{-1} ile 4879.3-4536 cm^{-1}) dalga boyu aralıkları değerlendirilmeye alınmıştır. Bu dalga boyu aralıkları optimizasyon işlemi sonucunda belirlenmiştir. Optimizasyon işlemi sonucunda bu dalga boyu aralıklarında uygulanan veri ön işleme yöntemlerinden ‘vector normalization’ yönteminin en uygun veri ön işleme yöntemi olduğu gözlenmiştir. Tereyağı ve margarin için elde edilen validasyon sonuçları Şekil 6.2. ve Şekil 6.3.’te gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Tereyağının asıl konsantrasyonlarına karşı çizilen tahmin grafiği.



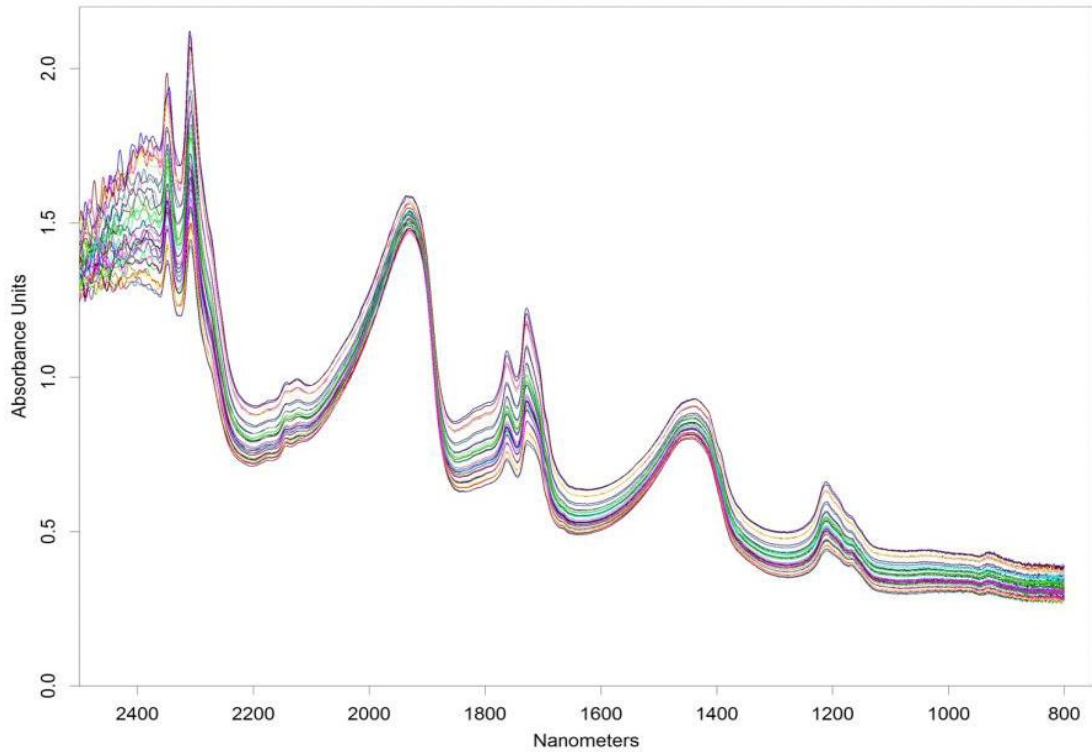
Şekil 6.3. Margarinin asıl konsantrasyonlarına karşı çizilen tahmin grafiği.

Kalibrasyon modellerinin oluşturulmasında ve validasyon işleminin gerçekleştirilmesinde OPUS software (Versiyon 4.2, Bruker Optics, Ettlingen, Almanya) kullanılmıştır. OPUS software kullanılarak yapılan analiz sonucunda kalibrasyon modeli için determinasyon katsayısı $R^2 = 1$ ve RMSEE değeri 0.176 olan model, validasyon modeli için ise determinasyon katsayısı 0.9994 ve RMSECV değeri 0.736 olan model en uygun model olarak belirlenmiştir.

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

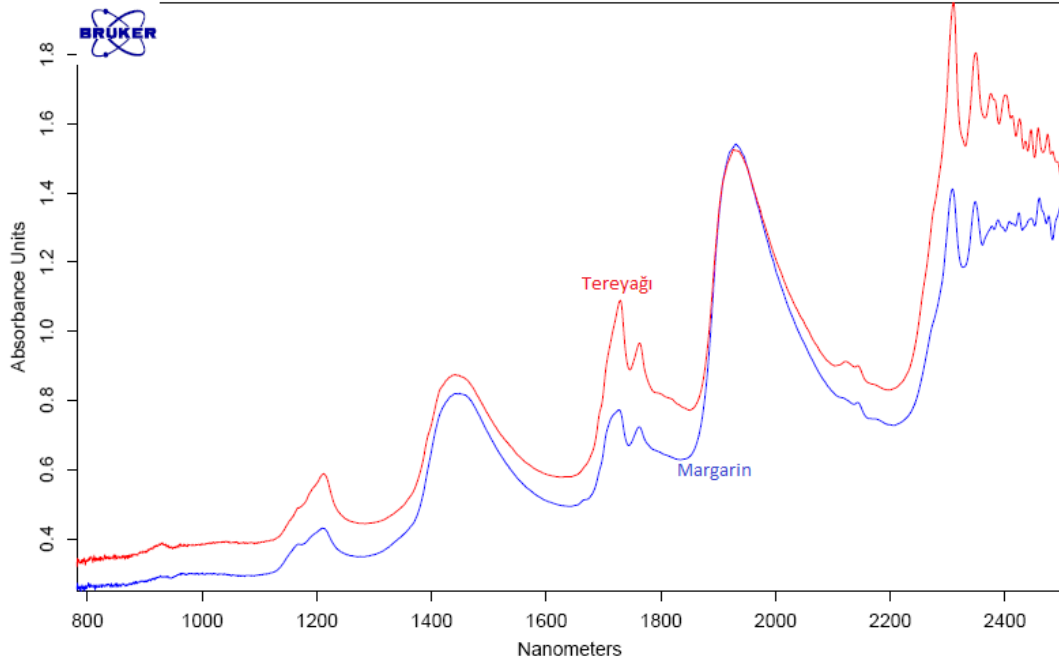
7.1. NIR Spektrumlarının Karakterizasyonu

Çizelge 6.1.'de ağırlıkça yüzde kompozisyonları verilen 32 adet örneğin NIR spektrumları Şekil 7.1.'de gösterilmiştir. Tereyağ, margarin ve tereyağ-margarin karışımlarının NIR spektrumlarının birbirine oldukça benzer olduğu görülmüştür.



Şekil 7.1. Tereyağ, margarin ve bunların ikili karışımlarının 800-2500 nm dalga boyları arasında elde edilen absorbans spektrumları.

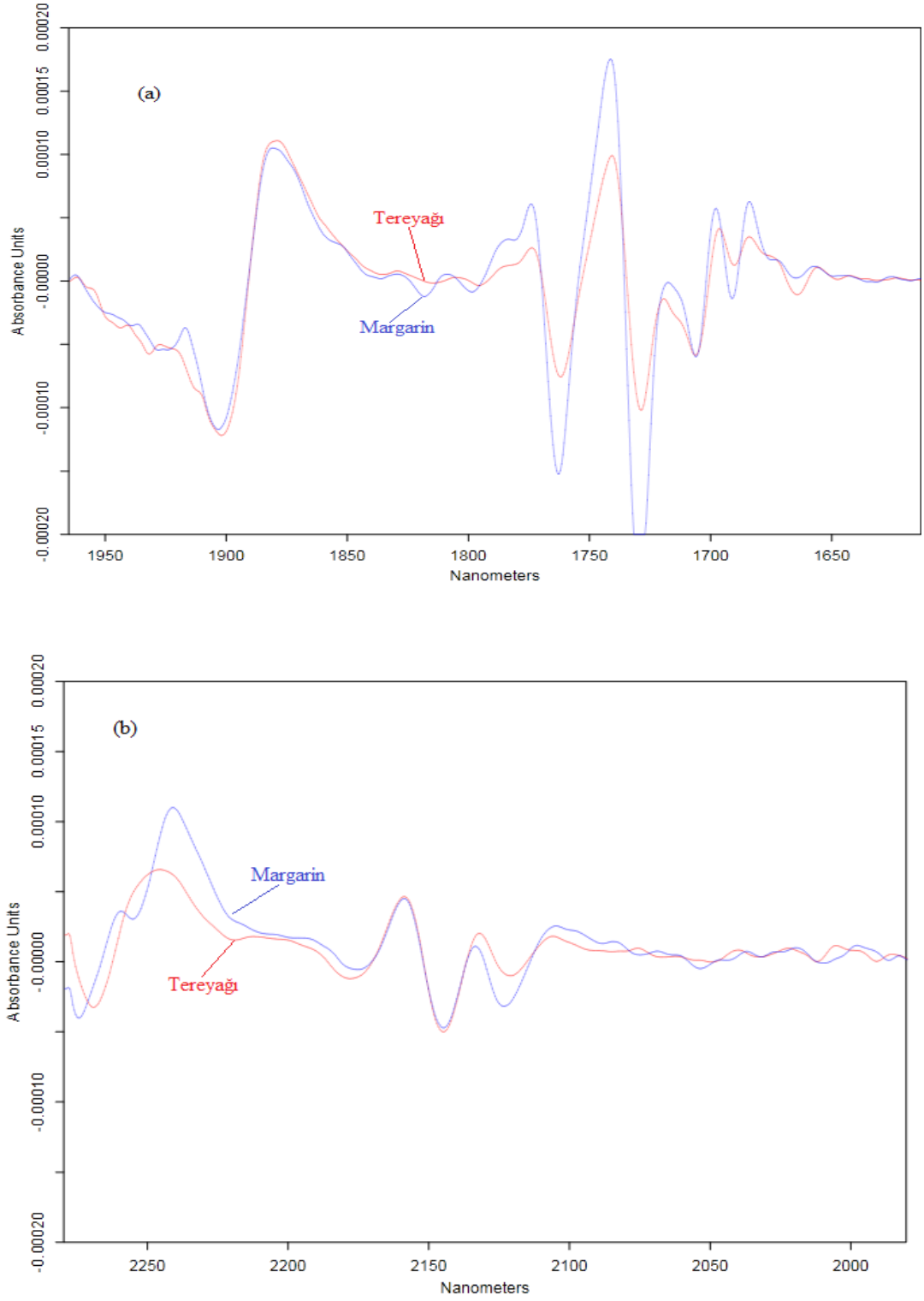
Tereyağı ve margarinin karakteristik spektrumları Şekil 7.2.'de gösterilmiştir. Tereyağı ve margarinin karakteristik spektrumlarının çok benzer olması dolayısıyla ve karakteristik pikleri gözlemlemek amacıyla tereyağı ve margarinin NIR spektrumlarının ikinci türev dönüşümü yapılmıştır (Şekil 7.3.).



Şekil 7.2. Tereyağı ve margarinin NIR spektrumları.

Hem tereyağı hem de margarin için bantların kuvvetli absorpsiyonu 1836-1638 nm ve 1225-1132 nm dalga boylarında gözlenmiştir. Tereyağı ve margarin örnekleri ~1200 nm, ~1750 nm ve ~2200 nm dalga boylarında $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ gerilme gruplarının cis-doymamışlıklarıyla ilişkili olarak farklı pikler göstermiştir. 2000 ve 2400 nm arasında C-H kombinasyonları da yer almaktadır. Birinci overtone 1600 ve 1800 nm, ikinci overtone ise 1000 ve 1200 nm arasında meydana gelmektedir. Buna dayanarak, bu aralıkta C-H kombinasyon ve birinci ile ikinci overtone bantlarının bulunduğu söylenebilir. Yine bu bölgede 1180, 1680, 2150 ve 2190 nm dalga boylarında spesifik $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (cis) vibrasyonlarına ait spesifik NIR absorpsiyonları vardır. 1000-1400 nm arasında O-H gerilme vibrasyonları ve 2000 nm civarında da O-H bantlarının hem gerilme hem de eğilme salınımlarının olduğu söylenebilir. Tereyağı ve margarinin 1200 nm dalga boyu civarında farklı pik vermesi CH_2 fonksiyonel grubunun C-H gerilmesi ve ikinci overtone olmasından, 1750 nm dalga boyu civarında tereyağı ve margarine ait farklı pikler gözlenmesi C-H birinci overtone olmasından kaynaklandığı söylenebilir. 2200 nm dalga boyu civarında tereyağı ve margarinin farklı pikler vermesine COOR fonksiyonel grubunun C-H gerilmesi ile $\text{C}=\text{O}$ gerilmesinin olması, $\text{HC}=\text{CH}$ fonksiyonel grubunun $=\text{C}-\text{H}$

gerilmesi ile C=C gerilmesi ve C-H gerilmesi ile C=C gerilmesinin olmasının sebep olduğu düşünülebilir [Osborne and Fearn, 1986].



Şekil 7.3. Tereyağı ve margarinin NIR spektrumlarının ikinci türevlerinin karşılaştırılması (a) 1650-1950 nm ve (b) 2000-2500 nm aralığında.

Tereyağı ve margarinin belirgin pikleri arasındaki farkın temel sebebi zincir uzunluğu, doymamışlık derecesi ve kısmen hidrojenize edilmiş yağlardaki trans yağ asitlerinin kompozisyonları arasındaki farklılıklardır.

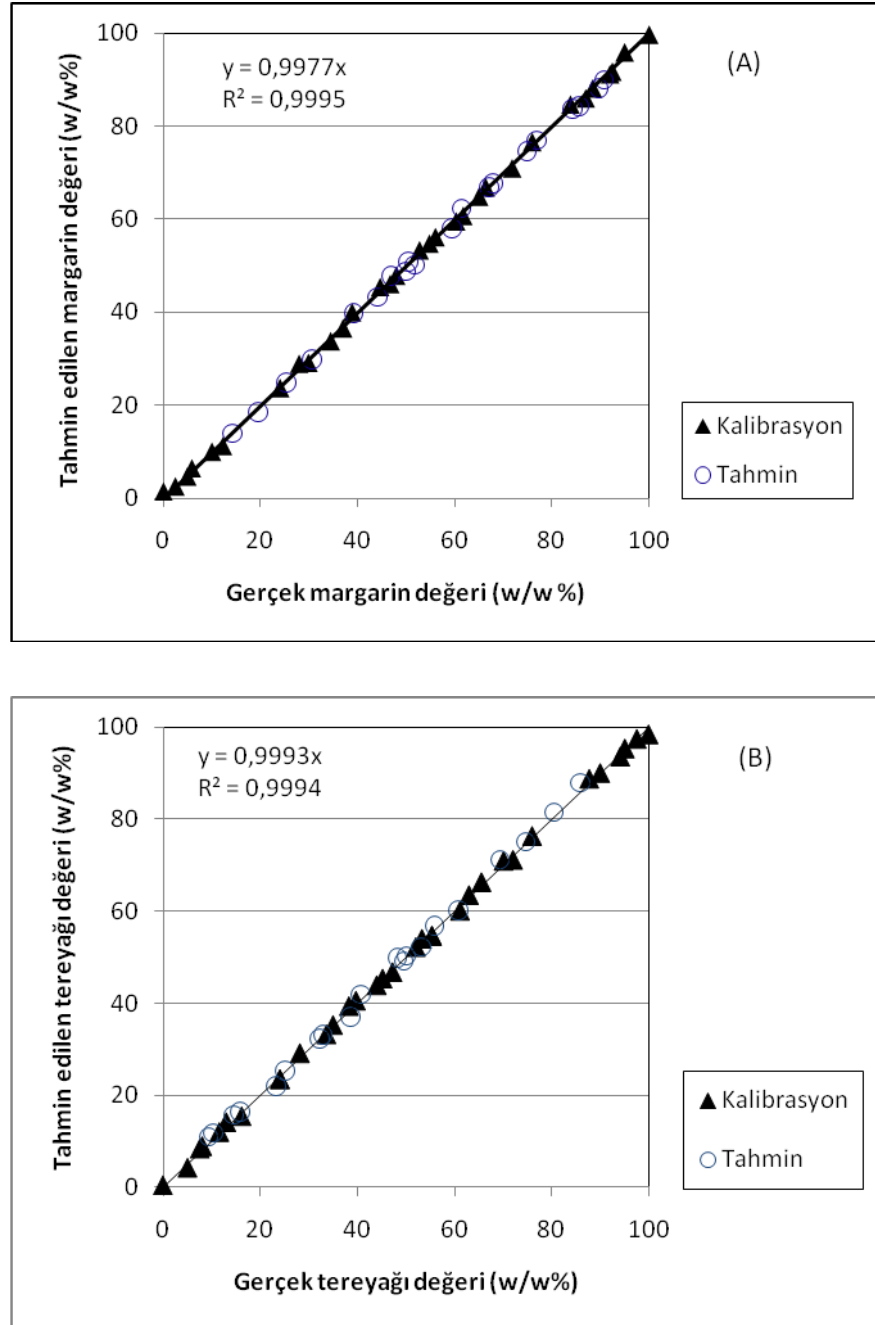
7.2. Margarin Tağış Oranlarının Belirlenmesi

Kalibrasyon modeli kullanılarak Çizelge 6.2.'de gösterilen tahmin seti verileri cihaza okutulmuş ve cihazın tahmin ettiği değerler Çizelge 7.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.1. Tahmin Seti Değerleri ve Cihazın Tahmin Ettiği Değerlerin Karşılaştırılması.

Tahmin Seti			Cihazın Tahmin Ettiği Değerler	
Örnek	Tereyağı (%)	Margarin (%)	Tereyağı (%)	Margarin (%)
1	48.2	51.800	49.787	50.213
2	9.315	90.685	11.039	89.961
3	10.29	89.710	11.777	88.225
4	32.155	67.845	32.351	67.649
5	69.39	30.610	71.201	29.798
6	50.07	49.930	50.255	48.745
7	14.445	85.555	15.699	84.301
8	55.835	44.165	56.758	43.242
9	32.875	67.125	33.125	66.875
10	15.775	84.225	16.339	83.671
11	74.65	25.350	75.121	24.879
12	40.64	59.360	41.943	58.057
13	25.085	74.915	25.405	74.595
14	85.835	14.165	87.88	14.002
15	53.09	46.910	52.233	47.767
16	49.51	50.490	49.133	50.867
17	23.19	76.810	22.066	76.984
18	38.6	61.400	37.06	62.337
19	80.425	19.575	81.52	18.480
20	60.8	39.200	60.146	39.854

Cihazın reflektans modu ile yapılan taşıyış ölçümlerinde elde edilen tahminsel veriler gerçek verilere karşı çizilerek aradaki korelasyon belirlenmiştir (Şekil 7.4). Gerçek tereyağı ve margarin değerleri arasında yüksek bir korelasyon ($R^2 > 0.999$) olduğu görülmüştür. Kullanılan metot tereyağı ve margarin ağırlıklarının %0-100 arasında değiştiği aralıkta çok iyi tahmin yapma kabiliyetine sahiptir.



Şekil 7.4. NIR cihazının tahmin ettiği tereyağı ve margarin ağırlıklarına karşılık margarin (A) ve tereyağının (B) gerçek ağırlık değerleri.

8. SONUÇLAR

NIR absorbans ölçümleri saf tereyağı ve değişik oranlarda margarinle tağış edilmiş (0-100% w/w) tereyağı karışımları ile 800-2500 nm dalgaboyları arasında yapılmıştır. Margarin ile tağış edilmiş tereyağının NIR spektrumları kaydedilip kısmi en küçük kareler regresyon (PLS) yöntemi kullanılarak kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur.

Bu çalışmada çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri ve yakın kızılötesi spektroskopisi ile tereyağının margarinle tağışının kantitatif olarak belirlenebileceği gösterilmiştir. OPUS software kullanılarak yapılan analiz sonucunda kalibrasyon modeli için determinasyon katsayısı $R^2 = 1$ ve RMSEE değeri 0.176 olan model, validasyon modeli için ise determinasyon katsayısı 0.9994 ve RMSECV değeri 0.736 olan model en uygun model olarak belirlenmiştir.

Tahminsel veriler ile gerçek verilere karşı çizilen tereyağı ve margarin ağırlıkları arasındaki korelasyon katsayısının ($R^2 > 0.999$) yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre tereyağı ve margarinin ağırlıkça yüzdelerinin 0-100 arasında değiştiği aralıkta metodun çok iyi tahmin yaptığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar NIR spektroskopinin tereyağı-margarin tağışinde etkili ve güvenilir olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu metodun sanayide veya tağış belirlemede analiz metodu olarak kullanılmasıyla tereyağı-margarin tağışi miktarsal olarak hızlı ve doğru bir şekilde belirlenebilir.

9. ÖNERİ VE TAVSİYELER

Kalibrasyonun yeniden yapılabilir olması, işlemlerin tekrarlanabilir olması ve hızlı sonuç vermesi geleneksel metotlara göre oldukça avantaj sağlamaktadır. Tereyağı ve margarindeki yağ asitlerinin tayininde de NIR metodunun kullanılabilirliğinin araştırılmasının yerinde olacağı düşünülmektedir.

1970’lerde gıda analizlerinde kullanılmaya başlayan NIR teknolojisi kısa bir süre içinde birçok ülke tarafından yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Şu anda geçerliliği kanıtlanmış bir metot olarak kabul edilen ve birçok ülkede bazı klasik metotların yerini almış olan NIR teknolojisi, ülkemizdeki çalışmaların sınırlı ve uzman sayısının az olmasından dolayı yeterince anlaşılamamış ve bu bakımdan verimli olarak kullanılamamaktadır.

Geleneksel metotlarla saatler süren analizlerin birçoğunun aynı anda ve sadece birkaç dakikada yapılabilmesine olanak sağlayan NIR teknolojisinin ülkemizde yaygınlaşması gıda sanayine önemli katkılar sağlayacaktır. Bu yöntemin endüstride taşışın tespitinde kullanılması ile hızlı sonuç alınması, üretici ve tüketici açısından büyük kolaylık sağlamakla birlikte her iki taraf için zamandan da tasarruf sağlayacaktır. Ayrıca FT-NIR cihazı ölçümleri hızlı ve kolay olduğundan, bu teknik kalite kontrol için de ideal bir cihaz olarak kullanılabilecektir. Elde edilen sonuçların hızlı olması sebebiyle FT-NIR cihazının proses hattında veya proses hattı civarında proses kontrol analizlerinde kullanılabilirliği için gerekli deneysel çalışmaların yapılması önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

Alava, J.M., Millar, S.J., Salmon, S.E. 2001. A determination of wheat breadmaking performance and bread dough mixing time by NIR spectroscopy for high speed mixers. *Journal of Cereal Science*, 33(1): 71-81.

Arvaniyoyannis, I.O., Tzouros, N.E. 2005. Implementation of quality control methods in conjunction with chemometrics toward authentication of dairy products. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45: 231–249.

Aske, N., Kallevik, H., Sjoblom, J. 2001. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near infrared spectroscopy. *Energy Fuels*, 15(5): 1304-1312.

Barton II, F.E., Shenk, J.S., Westerhaus, M.O., Funk, D.B. 2000. A development of near infrared wheat quality models by locally weighted regressions. *Journal Near Infrared Spectroscopy* 8(3): 201-208.

Blanco, M., Villarroya, I. 2002. NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool. *Trac-Trend Analytica Chimica*, 21(4): 240-250.

Blazek, J., Jirsa, O., Hruskova, M. 2005. Prediction of wheat milling characteristics by near-infrared reflectance spectroscopy. *Czech Journal of Food Sciences*, 23(4): 145-151.

Carlos, M. 2008. Discrimination of European wheat varieties using near infrared reflectance spectroscopy. *Food Chemistry*, 106(1): 386-389.

Carvell, J., Dowd, J. 2006. On-line measurement and control of viable cell density in cell culture manufacturing processes using radio-frequency impedance. *Cytotechnology*, 50: 35-48.

Cen, H., He, Y. 2007. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food Science and Technology*, 18(2): 72-83.

Chen, J.Y., Han, Z., Ryuji, M. 2006. Rapid determination of the main organic acid composition of raw Japanese apricot fruit juices using near-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(26): 9652-9657.

Cimander, C., Carlsson, M., Mandenius, C.F. 2002. Sensor fusion for on-line monitoring of yoghurt fermentation. *Journal of Biotechnology*, 99(3): 237-248.

Contal, L., Leon, V., Downey, G. 2002. Detection and quantification of apple adulteration in strawberry and raspberry purees using visible and near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 10(4): 289–299.

Davies, A.M.C., Grant, A. 1987. Review: Near-Infrared Analysis of Foods. *International Journal of Food Science Technology*, 22(3): 191-207.

Delwiche, S.R., Graybosch, R.A., Peterson, C.J. 1998. Predicting protein composition, biochemical properties, and dough-handling properties of hard red winter wheat flour by near-infrared reflectance. *Cereal Chemistry*, 75(4): 412-416.

Ding, H.B., Xu, R.J. 1999. Differentiation of beef and kangaroo meat by visible/near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Food Science*, 64(5): 814-817.

Ding, H.B., Xu, R.J. 2000. Near-infrared spectroscopic technique for detection of beef hamburger adulteration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6): 2193-2198.

Dowell, F.E., Maghirang, E.B, Xie, F., Lookhart, G.L., Pierce, R.O., Seabourn, B.W., Bean, S.R., Wilson, J.D., Chung, O.K. 2006. Predicting wheat quality characteristics and functionality using near-infrared spectroscopy. *Cereal Chemistry*, 83(5): 529-536.

Downey, G., Fouratier, V., Kelly, J.D. 2004. Detection of honey adulteration by addition of fructose and glucose using near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11(6): 447–456.

FDA, 1993. Code of Federal Regulations, 21 CFR 101.67, 58 FR 2455. January 1993.

FDA, 1998. Code of Federal Regulations, 21 CFR 166.10, 42 FR 14478. March 1998.

FOSS NIR Systems Inc., 2006. A Guide to Near-Infrared spectroscopic analysis solutions from FOSS.

FOSS NIR Systems Inc., 2008. A Guide to Near-Infrared Spectroscopic Analysis of Industrial Manufacturing Process.

Frankhuizen, R., 1992. Handbook of Near-Infrared Analysis, Marcel Dekker Inc, New York.

Gomez, A.H., He, Y., Pereira, A.G. 2006. Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR-spectroscopy techniques. *Journal of Food Engineering*, 77(2): 313-319.

Groenewald, T., Koster, H. 2006. Near Infrared (NIR) Spectroscopy-The rapid analyses technique of the future. *Afma Matrix*, 27: 18-27.

He, Y., Zhang, Y., Pereira, A.G., Gomez, A.H., Wang, J. 2005. Nondestructive determination of tomato fruit quality characteristics using VIS/NIR spectroscopy technique. *International Journal of Information Technology*, 11(11): 97-108.

He, Y., Wu, D., Feng, S., Li, X. 2007. Fast measurement of sugar content of yogurt using VIS/NIR spectroscopy. *International Journal of Food Properties*, 10(1): 1-7.

Hruskova, M., Famera, O. 2003. Prediction of wheat and flour Zeleny sedimentation value using NIR technique. *Czech Journal of Food Sciences*, 21(3): 91-96.

Isaksson, T., Togersen, G., Iversen, A., Hildrum, K.I. 2006. Non-destructive determination of fat, moisture and protein in salmon fillets by use of near-infrared diffuse spectroscopy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 69(1): 95-100.

Jha, S.N., Matsuoka, T. 2004. Non-destructive determination of acid-brix ratio of tomato juice using near infrared spectroscopy. *International Journal of Food Science and Technology*, 39(4): 425-430.

Jirsa, O., Hruskova, M. 2005. Characteristics of fermented dough predicted by using the NIR technique. *Czech Journal of Food Sciences*, 23(5): 184-189.

Kays, S.E., Barton II, F.E., Windham, J. 2000. Predicting protein content by near infrared reflectance spectroscopy in diverse cereal food products. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 8(1): 35-43.

Kays, S.E., Barton II, F.E. 2002. Rapid prediction of gross energy and utilizable energy in cereal food products using near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(5): 1284-1289.

Lanza, E., Li, B.W. 1984. Application for near infrared spectroscopy for predicting the sugar content of fruit juices. *Journal of Food Science*, 49(4): 995-998.

Liu, Y., Lyon, B.G., Windham, W.R., Realini, C.E., Pringle, T.D.D., Duckett, S. 2003. Prediction of color, texture, and sensory characteristics of beef steaks by visible and near infrared reflectance spectroscopy. A feasibility study. *Meat Science*, 65(3): 1107-1115.

Lorenzo, L., Kelly, J.D., Downey, G. 2005. Detection of apple juice adulteration using near-infrared transilectance spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 59(5): 593-599.

Lu, R., Guyer, D.E., Beaudry, R.M. 2000. Determination of firmness and sugar content of apples using near-infrared diffuse reflectance. *Journal of Texture Studies*, 31(6): 615- 630.

Maraboli, A., Cattaneo, T.M.P., Giangiacomo, R. 2002. Detection of vegetable proteins from soy, pea and wheat isolates in milk powder by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 10(1): 63–69.

Navratil, M., Cimander, C., Mandenius, C.F. 2004. On-line multisensor monitoring of yogurt and filmjöl原因 fermentations on production scale. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(3): 415-420.

Norris, K.H., Hruschka, W.R., Bean, M.M., Slaughter, D.C. 1989. A definition of wheat hardness using near infrared reflectance spectroscopy. *Cereal Food World*, 34(9): 696-705.

OPUS, 2003. Spectroscopic Software Version 4.2, Bruker Inc., Almany.

Ortiz-Somovilla, V., Espana-Espana, F., Gaitan-Jurado, A.J., Perez-Aparicio, J., De Pedro-Sanz, E.J. 2007. Proximate analysis of homogenized and minced mass of pork sausages by NIRS. *Food Chemistry*, 101(3): 1031-1040.

Osborne, B.G., Douglas, S. 2006. Measurement of the degree of starch damage in flour by near infrared reflectance analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 32(4): 328-332.

Osborne, B.G., Fearn, T. 1983. Collaborative evaluation of universal calibrations for the measurement of protein and moisture in flour by near infrared reflectance. *International Journal of Food Science Technology*, 18(4): 453-460.

Osborne, B.G., Fearn, T. 1986. *Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis*. Longman Scientific and Technical, Harlow, UK.

Osborne, B.G., Fearn, T., Hindle, P.H. 1993. Practical Near Spectroscopy. Longman Scientific and Technical, Harlow, UK.

Reid, L.M., O'Donnell, C.P., Downey, G. 2006. Recent technological advances for the determination of food authenticity. Trends in Food Science and Technology, 17(7): 344-353.

Sasic, S., Ozaki, Y. 2001. Short-wave near-infrared spectroscopy of biological fluids. 1. Quantitative analysis of fat, protein, and lactose in raw milk by partial least-squares regression and band assignment. Analytical Chemistry, 73(1): 64-71.

Siesler, H.W., Ozaki, Y., Kawata, S., Heise, H.M. 2006. Near Infrared Spectroscopy Principles, Instruments, Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH, Germany.

Sirieux, A., Downey, G. 1993. Commercial wheat flour authentication by discriminant analysis of near infrared reflectance spectra. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1(4): 187-197.

Twomey, M., Downey, G., McNulty, P.B. 1995. A potential of NIR spectroscopy for the detection of the adulteration of orange juice. Journal of the Science of Food and Agriculture, 67(1): 77-84.

Xie, F., Dowell, F.E., Sun, X.S. 2003. Comparison of near-infrared reflectance spectroscopy and texture analyzer for measuring wheat bread changes in storage. Cereal Chemistry, 80(1): 25-29.

ÖZGEÇMİŞ

Ayla KAVAKÇIOĞLU, 1984 yılında Bulgaristan’da doğdu. İlköğrenimini 50. Yıl Chrysler İlkokulu’nda yaptıktan sonra orta ve lise öğrenimini Yahya Kaptan Anadolu Lisesi’nde 2004 yılında tamamladı. Aynı yıl Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2007 yılında Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi Halkla İlişkiler Bölümü’nden ve 2010 yılında da Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi İşletme Bölümü’nden mezun oldu. 2006 yılında 4 ay süre ile ABD Florida’da bulundu. 2008-2009 yılları arasında Mertçe Yemek firmasında Kalite Güvence Uzmanı olarak çalıştı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2009 yılında Gıda Mühendisi olarak Gebze Öğretmenevi ve Akşam Sanat Okulu Müdürlüğü’nde çalışmaya başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir.