



**10. GIDA  
MÜHENDİSLİĞİ  
KONGRESİ**

**9-10-11 Kasım 2017  
Antalva**



# **HUBUBAT ANALİZLERİNDE LAZER İNDÜKLÜ PLAZMA SPEKTROSKOPİSİ KULLANIMI**

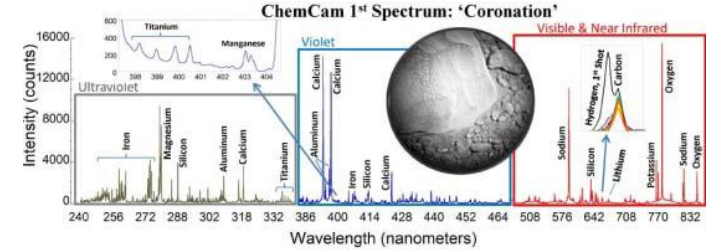
*Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI  
Hacettepe Gıda Mühendisliği Bölümü  
Ankara/Türkiye*



- **Lazer İndüklü Plazma Spektroskopisi (LIBS)**
  - LIBS tarihçe ve teorisine giriş
  - Hububat ürünlerinde LIBS uygulamaları
    - Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini
    - Unda Ca ilavesinin belirlenmesi
    - Buğday ve farklı öğütme ürünlerinde kül tayini
    - Hububat ürünlerinde protein analizi
  - LIBS sisteminin gıda analizlerindeki diğer uygulamaları
    - Ette tür tayini ve tağşışın belirlenmesi
    - Süt tozunda peynir altı suyu tozu tağşışının belirlenmesi
    - Beyaz leblebide  $TiO_2$  miktarının tayini
    - Et ürünlerinde  $LiCl_2$  miktarının saptanması
- **Sonuçlar ve Yorum**
- **Teşekkürler**

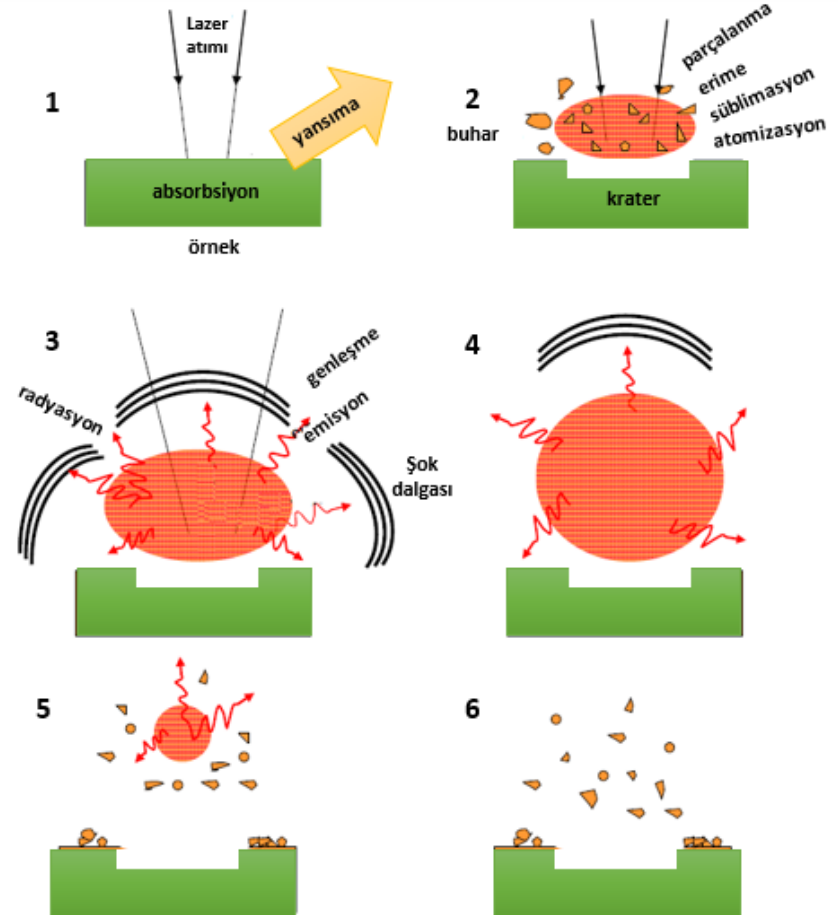
# Lazer İndüklü Plazma Spektroskopisi (LIBS)...

- 1960** İlk lazerin icadı
- 1962** Yüzyeyle ilk defa lazer indüklü plazma oluşturulması
- 1963** Gazda lazer plazmasının ilk defa raporlanması
- 1964** Zaman çözünürlüklü lazer plazma spektroskopisinin gerçekleştirilmesi
- 1970** Q-anahtarlamalı ve Q-anahtarlamalı olmayan lazerlerin kullanımı
- 1984** Sıvı örneklerin analizi
- 1993** Çift atımlı LIBS ile atık su analizi
- 1995** LIBS'te fiber optik kabloların kullanımı
- 1997** Yağlı boya tablolarında LIBS'in boya analizi için kullanımı
- 2000** **LIBS'in NASA'nın Mars'a gönderilen uzay aracında kullanımı**
- 2012** **LIBS ile Mars'tan ilk verinin alınması**



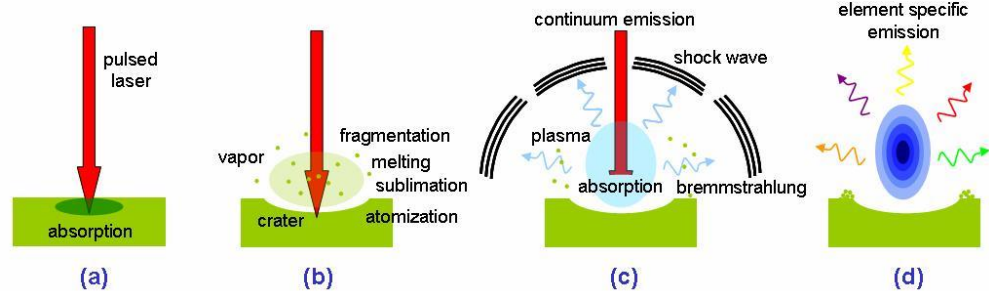
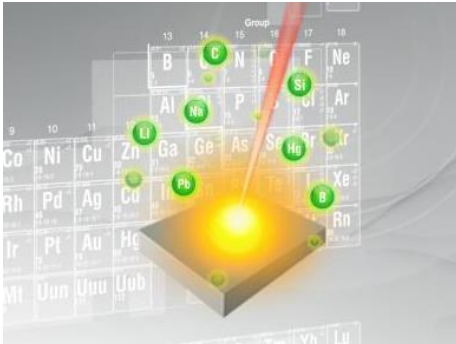
# Lazer İndüklü Plazma Spektroskopisi (LIBS)...

- LIBS, yüksek enerjili atımlı bir lazer kaynağının örnek yüzeyinde plazma oluşumuna neden olduktan sonra yayılan karakteristik ışığın toplayıcı lens ile spektrometreye iletilerek toplam elemental kompozisyonun belirlenmesini sağlayan bir sistemdir. LIBS sinyali, plazma oluşumundan mikrosaniye mertebesinde sonra tespit edilmektedir.
- LIBS ile katı, sıvı ve gazlarda kalitatif ve kantitatif elemental analiz yapabilmektedir.



# Lazer İndüklü Plazma Spektroskopisi (LIBS)...

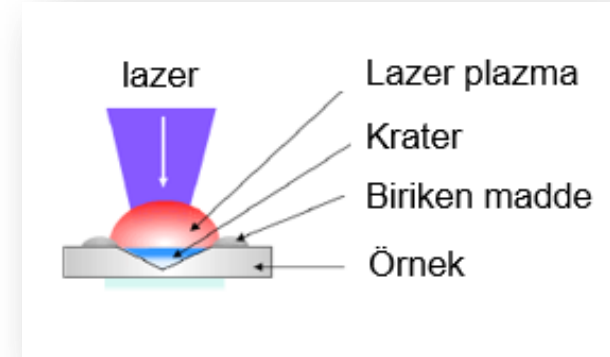
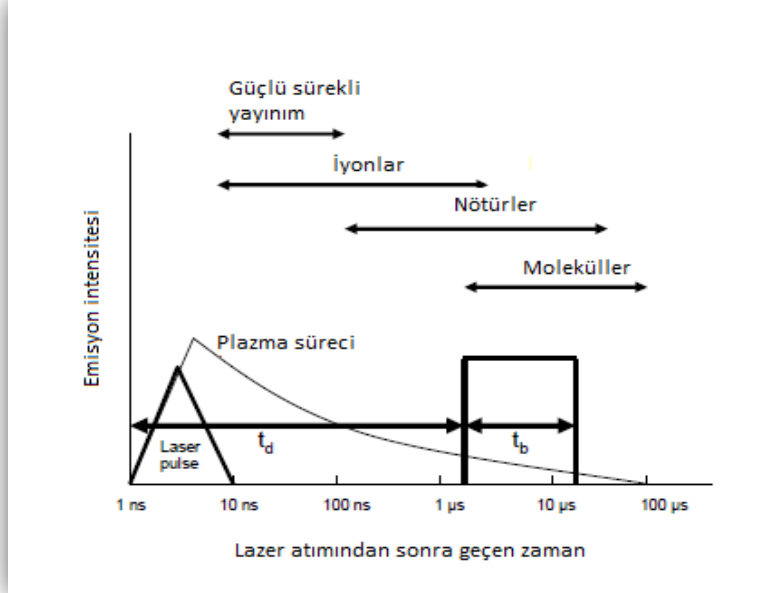
- LIBS optik tabanlı bir spektroskopi tekniği olup elementlerin atomik ve moleküler emisyon sinyallerinin algılanması gerçekleştirilmektedir.
- Farklı matriks formlarında elementel kompozisyonunu hem kalitatif hem de kantitatif sonuçların alınmasına olanak sağlamaktadır.



Schematic of the laser-induced breakdown process.

# Lazer İndüklü Plazma Spektroskopisi (LIBS)...

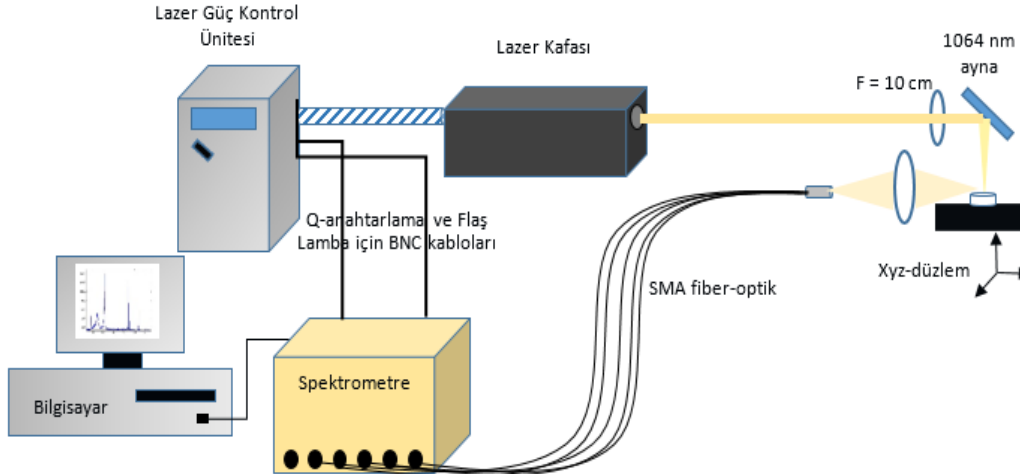
- LIBS'i diğer atomik emisyon spektroskopisi yöntemlerinden ayıran, örneğin plazma kaynağına taşınmadan direkt olarak örnek yüzeyinde plazma oluşturulmasıdır. Böylece tek bir lazer atışı ile örnek yüzeyinde ablayon ve eksitasyon gerçekleştirilmekte ve yöntem basitleştirilmektedir.



# Lazer İndüklü Plazma Spektroskopisi (LIBS)...

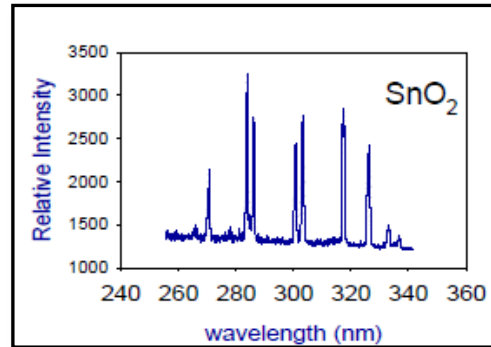


# Lazer İndüklü Plazma Spektroskopisi (LIBS)...



## LIBS Bileşenleri

- Atımlı lazer
- Odaklayıcı sistem
  - Hedef
- Toplama sistemi
- Dedeksiyon sistemi
  - -Spektrograf
  - -Dedektör
- Bilgisayar ve elektronikler

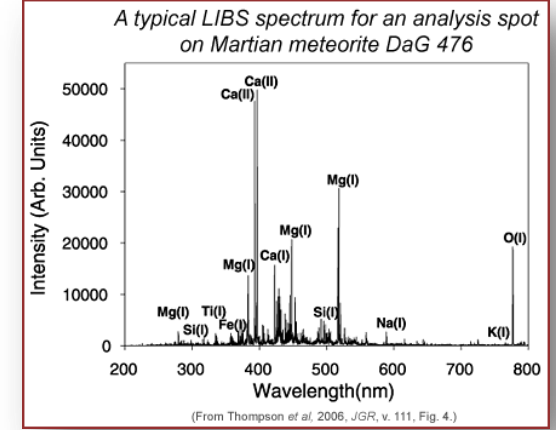




# Lazer İndüklü Plazma Spektroskopisi (LIBS)...

## LIBS Sisteminin Avantajları

- Bütün elementleri analiz edebilme özelliği,
- Simultane çoklu element tespit kapasitesi,
- Basit, hızlı ve gerçek zamanlı analiz,
- Minimum örnek hazırlama prosedürü,
- Katı, sıvı ve gazlarda örnek fazından bağımsız analiz,
- Az miktarda örnek buharlaştırıldığı için zarar vermeden analiz imkanı,
- Klasik AES ile analizi zor elementlerde yüksek hassasiyet,
- Farklı ortamlarda analize olanak sağlama (sualtı, uzay vb.).
- İnce film örnek analizlerine olanak sağlama
- Derinlik ve yüzey profili analizlerine olanak sağlama
- Uzaktan analize olanak sağlama.



# Hububat Ürünlerinde LIBS Uygulamaları

- Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini

Food Chemistry 181 (2015) 186–190



Analytical Methods

Analysis of bakery products by laser-induced breakdown spectroscopy

Gonca Bilge<sup>a</sup>, İsmail Hakkı Boyacı<sup>a,b,\*</sup>, Kemal Efe Eseller<sup>c</sup>, Uğur Tamer<sup>d</sup>, Serhat Çakır<sup>e</sup>



- Unda Ca ilavesinin belirlenmesi

European Food Research and Technology

October 2016, Volume 242, Issue 10, pp 1685–1692 | [Cite as](#)



Determination of Ca addition to the wheat flour by using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)

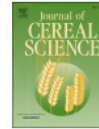
Authors

[Authors and affiliations](#)

Gonca Bilge, Banu Sezer, Kemal Efe Eseller, Halil Berberoğlu, Hamit Köksel, İsmail Hakkı Boyacı

- Buğday ve farklı öğütme ürünlerinde kül tayini

JOURNAL OF CEREAL SCIENCE XXX (2017) 1–0



A novel method for ash analysis in wheat milling fractions by using laser-induced breakdown spectroscopy

Banu Sezer<sup>a</sup>, Gonca Bilge<sup>b</sup>, Turgay Sanal<sup>c</sup>, Hamit Köksel<sup>a</sup>, İsmail Hakkı Boyacı<sup>a,\*</sup>

- Hububat ürünlerinde protein analizi

JOURNAL OF  
AGRICULTURAL AND  
FOOD CHEMISTRY

Article

[pubs.acs.org/JAFC](http://pubs.acs.org/JAFC)

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Based Protein Assay for Cereal Samples

Banu Sezer, Gonca Bilge, and İsmail Hakkı Boyacı<sup>a,\*</sup>

Department of Food Engineering, Hacettepe University, Beytepe 06800, Ankara, Turkey

# Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini

Food Chemistry 181 (2015) 186–190



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Food Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodchem](http://www.elsevier.com/locate/foodchem)



Analytical Methods

## Analysis of bakery products by laser-induced breakdown spectroscopy

Gonca Bilge<sup>a</sup>, İsmail Hakkı Boyacı<sup>a,b,\*</sup>, Kemal Efe Eseller<sup>c</sup>, Uğur Tamer<sup>d</sup>, Serhat Çakır<sup>e</sup>



# Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini

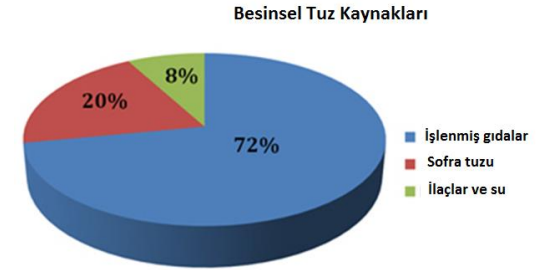
İnsan beslenmesinde gerekli olan toplam NaCl miktarının % 70-75'i işlenmiş gıdalardan bunun da % 30'u hububatlar ve hububat ürünlerinden sağlanmaktadır.

## NaCl, pastacılık ürünlerinde,

- fermentasyon hızını ayarladığı,
- hamurun direncini arttırdığı
- tat verdiği için önemli bir bileşendir.

Fazla Na tüketimi **yüksek kan basıncı, felç, koroner kalp hastalıklarına** sebep olmaktadır.

Ancak fırıncılar hamur direncini azalttığı ve duysal özellikleri olumsuz etkilediği gerekçeyle ekmekteki tuz oranının azaltılması konusunda istekli değillerdir.



Ek-1  
Ekmek, Ekmek Çeşitleri ve Diğer Ekmek Çeşitlerinin Kimyasal Özellikleri

Ürün	Rutubet % (m/m) en çok	Tuz % (m/m) en çok (kuru maddede)
Ekmek	38	1,5
Tam Buğday Ekmeği	42	1,5
Tam Buğday Unlu Ekmek	42	1,5
Çavdarlı Ekmek	43	1,5
Kepekli Ekmek	43	1,5
Yulafli Ekmek	43	1,5
Mısırlı Ekmek	42	1,5
Diğer Ekmek Çeşitleri	----	1,5

# Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini

NaCl tayinine dayalı yöntemlerin bir kısmı Na ölçümüne dayanırken bir kısmı da Cl iyonlarının ölçümü prensibine dayanır

- **Potansiyometrik metot**, iyon seçici Na ya da Cl elektrotları kullanılır
- **Mohr ya da Volhard titrasyon metodu** Cl iyonu ölçümü yapılır.
- **Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi** Na içeriğinin ölçümüne dayanır.



## Klasik yöntemler,

- Zaman alan,
- Kompleks,
- Örnek hazırlama prosedürü içeren
- Noktasal analiz yapamayan,
- Kimyasal kullanımı gerektiren yöntemlerdir.

# Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini

## Standart Ekmek Örneklerinin ve Ticari Örneklerin Hazırlanması



## LIBS Ölçümü

% 0,025 - % 3,5 oranında NaCl içeren 12 standart ekmek, 8 ticari pastacılık ürünü



## Veri Analizi



589 nm'deki ortalama Na intensitelerinin normal dağılım grafiğinde  $\pm\%5$  sapmalar ihmal edilmiştir.

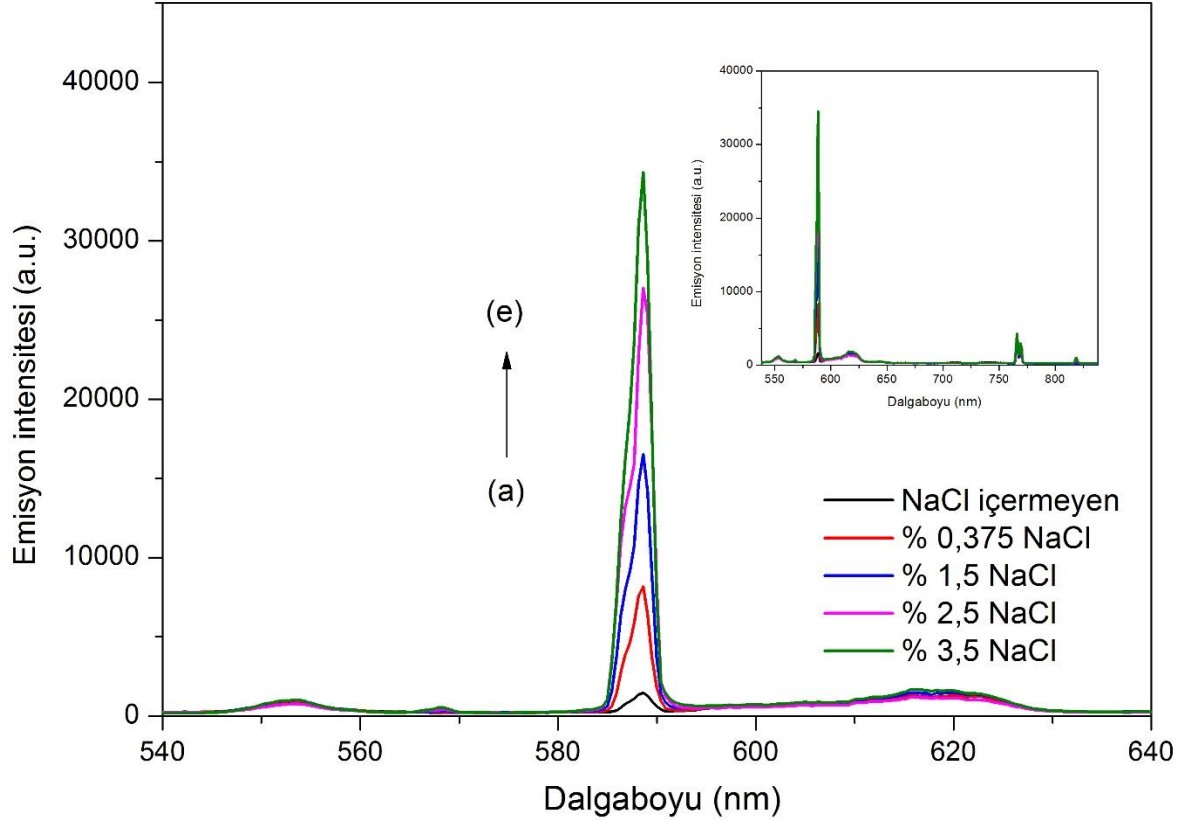
## Titrasyon Yöntemi (Mohr titrasyon yöntemi) ile NaCl Tayini

standart ekmek örnekleri ve marketten toplanan ticari bisküvi, kraker ve çeşitli ekmek örnekleri



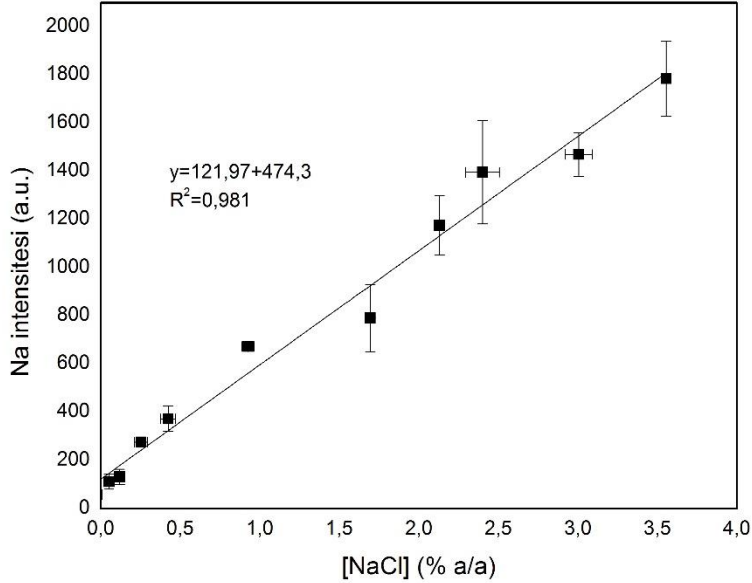
## Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Yöntemi ile Na Tayini

# Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini

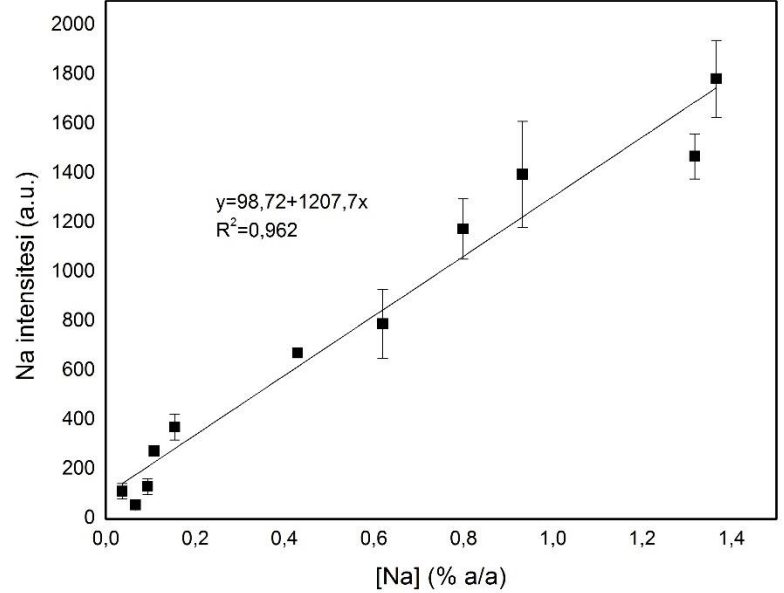


Standart ekmek örneklerinin LIBS spektrumları

# Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini



(a)



(b)

Standart ekmek örneklerinin (a) NaCl kalibrasyonu, (b) Na kalibrasyonu



# Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini

Örnekler	LIBS ve AAS karşılaştırması		RA (%)	Standart sapma (%)	LIBS ve titrasyon metodu karşılaştırması		RA (%)	Standart Sapma (%)
	LIBS (% Na)	AAS (% Na)			LIBS (% NaCl)	Titrasyon (% NaCl)		
Örnek 1	0,63	0,61	0,18	0,16	1,56	1,46	0,13	0,16
Örnek 2	0,51	0,41	0,42	0,12	1,25	0,95	0,39	0,12
Örnek 3	0,73	0,81	0,17	0,12	1,82	1,61	0,17	0,12
Örnek 4	1,23	1,29	0,13	0,19	3,07	2,73	0,17	0,19
Örnek 5	0,16	0,15	0,15	0,02	0,35	0,26	0,39	0,02
Örnek 6	0,50	0,46	0,13	0,02	1,23	1,31	0,07	0,02
Örnek 7	0,74	0,79	0,21	0,20	1,82	1,64	0,18	0,20
Örnek 8	0,81	0,79	0,15	0,19	2,02	1,95	0,09	0,19

# Ekmek ve pastacılık ürünlerinde NaCl tayini

- Ticari örnekler için AAS sonuçlarına ait RA değerleri ortalama %0,19 olarak hesaplanmıştır.
- Ticari örnekler için titrasyon sonuçlarına ait RA değerleri ortalama %0,21 olarak hesaplanmıştır.
- LOD değerleri NaCl için 175 ppm, Na için 69 ppm olarak hesaplanmıştır.
- LOQ değerleri ise NaCl için 875 ppm, Na için 345 ppm olarak hesaplanmıştır.
- LIBS ekmek ve pastacılık ürünlerinde Na ve NaCl tayini için kullanılabilir hızlı, ucuz, kimyasal kullanımı gerektirmeyen alternatif bir yöntemdir.
- Geliştirilen yöntemin hassasiyetine bakıldığında yöntem sadece ekmek için değil diyet ürünlerdeki tuz oranlarını ölçmek için bile uygundur.
- Referans yöntemlerden farklı olarak minimum seviyede örnek hazırlama prosedürü içeren ve 1 dakikadan daha az bir sürede sonuç üretebilen bir sistemdir.
- Ayrıca titrasyonda yanlış sonuç verebilen renkli bisküvi, kraker gibi ürünler bile LIBS sistemi ile hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir.

# Unda Ca İlavesinin Belirlenmesi




[European Food Research and Technology](#)

October 2016, Volume 242, [Issue 10](#), pp 1685–1692 | [Cite as](#)

## Determination of Ca addition to the wheat flour by using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)

[Authors](#)

[Authors and affiliations](#)

Gonca Bilge, Banu Sezer, Kemal Efe Eseller, Halil Berberoğlu, Hamit Köksel, İsmail Hakkı Boyacı 

# Unda Ca İlavesinin Belirlenmesi

- Yetersiz Ca alımının önüne geçebilmek amacıyla un ve ekmeklere Ca tuzları katılarak **zenginleştirme işlemi** yapılmaktadır. Bu işlemin amacı un yapımında kaybolan minerallerin geri kazandırılarak rafine edilmemiş un kadar Ca minerali içermesini sağlamaktadır.
- Ca ilavesinin diğeri bir sebebi ise **besinsel liflerde tağşiş** yapmaktır.

Türk Gıda Kodeksi Ekmek ve Ekmek ve Ekmek Çeşitleri Tebliği'nde yapılan yeni revizyon sonrası ekmeklik undaki minimum kül miktarı % 0,70'e, tam buğday unundaki minimum kül miktarı ise % 1,20'ye çıkartılmıştır

Undaki randıman oranı arttıkça pişme kalitesi ve pişmiş ekmek hacmi azalmaktadır. Ayrıca yüksek randımanlı un ve tam buğday unu daha fazla enzimatik aktivite, lipid ve antioksidan içermektedir. Bundan dolayı da depolamadaki stabiliteyi azalmakta, duyu özellikleri, besinsel değerleri ve fonksiyonel kalitelerini kaybetmektedirler.



# Unda Ca İlavesinin Belirlenmesi

Fırıncılar yüksek randımanlı un ve tam buğday unu kullanmak istememektedirler. Bunun yerine undaki kül oranını arttıran  $\text{CaCO}_3$  gibi tuzlar katılmış unları tercih etmektedirler.

- Toplam besinsel lif (total dietary fiber, TDF) analizi için standart AOAC 985.29 yöntemi uygulanmaktadır.
- Kül analizi de toplam besinsel lif ve unun mineral içeriği hakkında bilgi veren bir analizdir. Kül analizi, toplam mineral madde miktarını belirlemeye yarar ancak spesifik olarak Ca miktarını belirleyemez.



Ürün	Nem% (m/m) En çok	%Kül Km'de (m/m)
Özel Amaçlı Buğday Unu	14,5	Aranmaz
Ekmeklik Buğday Unu	14,5	$0,7 < \%Kül \leq 0,8$
Tam Buğday Unu	14,5	En az 1,2
Gıda Amaçlı Buğday Kepeği	12	Aranmaz

**ICP-MS ve AAS**, örnek hazırlama prosedürü içeren, kimyasal kullanımı gerektiren ve zaman alan yöntemlerdir.

# Unda Ca İlavesinin Belirlenmesi

## Un Örneklerinin Hazırlanması

CaCO<sub>3</sub> (% 0,01-% 1,1) ilave edilip homojenize hale gelene kadar karıştırılmıştır.



**LIBS Ölçümü**



1064 nm temel dalgaboyunda, Q-anahtarlamalı modda, 4 Hz lazer tekrarlama hızında, spektrometre ise 300 ns gecikme süresi ve 1.05 ms veri toplama süresinde çalıştırılmıştır. Lazer enerjisi çalışma boyunca 38 mJ/atım'dır.

**Atomik absorpsiyon spektroskopisi**

**ile Ca ve K ölçümü**



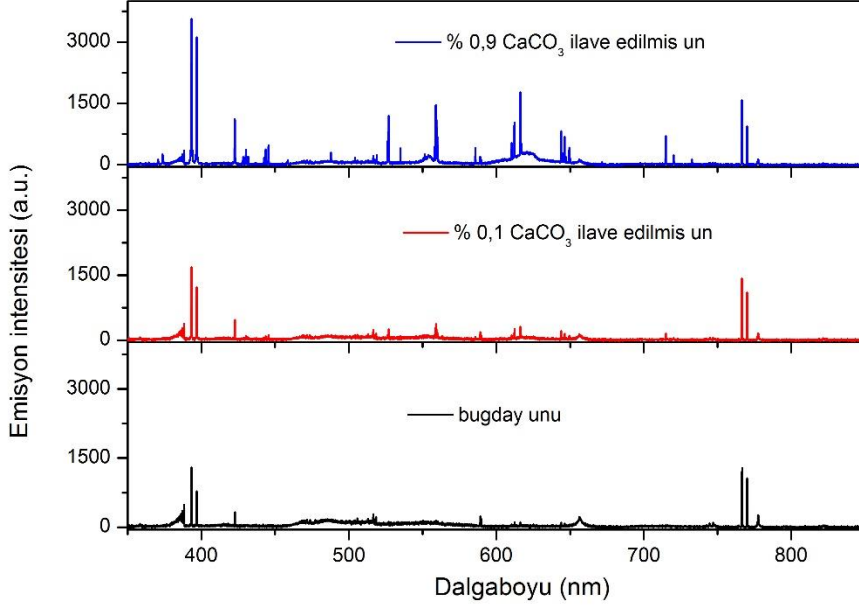
**Veri Analizi**

# Unda Ca İlavesinin Belirlenmesi

Doğal un örneklerinin Ca ve K içerikleri (AAS)

<b>Buğday unu örnekleri</b>	<b>Ca miktarı (ppm)</b>	<b>K miktarı (ppm)</b>	<b>Ca/K oranı</b>
<b>Örnek 1</b>	210	934	0,225
<b>Örnek 2</b>	249	1218	0,204
<b>Örnek 3</b>	306	2248	0,136
<b>Örnek 4</b>	228	2549	0,089
<b>Örnek 5</b>	127	1243	0,102
<b>Örnek 6</b>	188	1385	0,136
<b>Örnek 7</b>	259	1240	0,209
<b>Örnek 8</b>	199	1054	0,188
<b>Örnek 9</b>	161	1265	0,127
<b>Örnek 10</b>	173	949	0,182
<b>Örnek 11</b>	226	1046	0,216
<b>Örnek 12</b>	201	1470	0,136
<b>Örnek 13</b>	216	1270	0,170
<b>Örnek 14</b>	218	1157	0,188

# Un da Ca ilavesinin Belirlenmesi

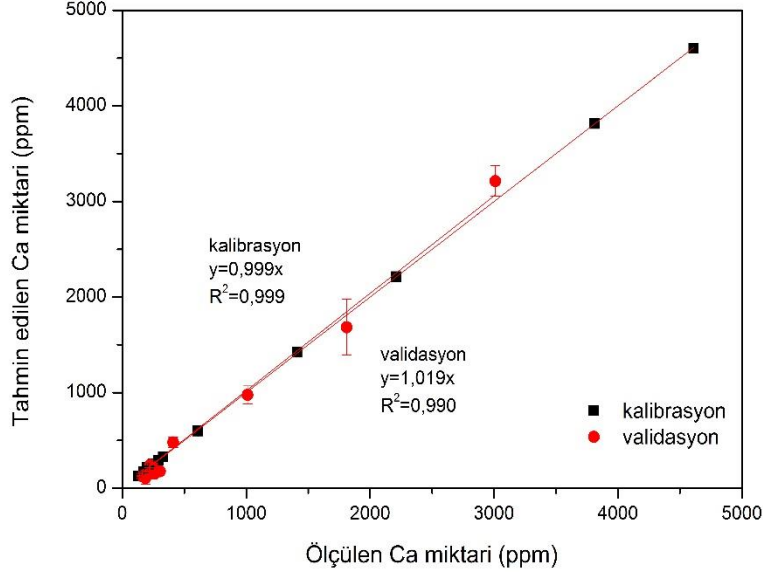


Buğday unu ve CaCO<sub>3</sub> eklenmiş buğday unları LIBS spektrumu

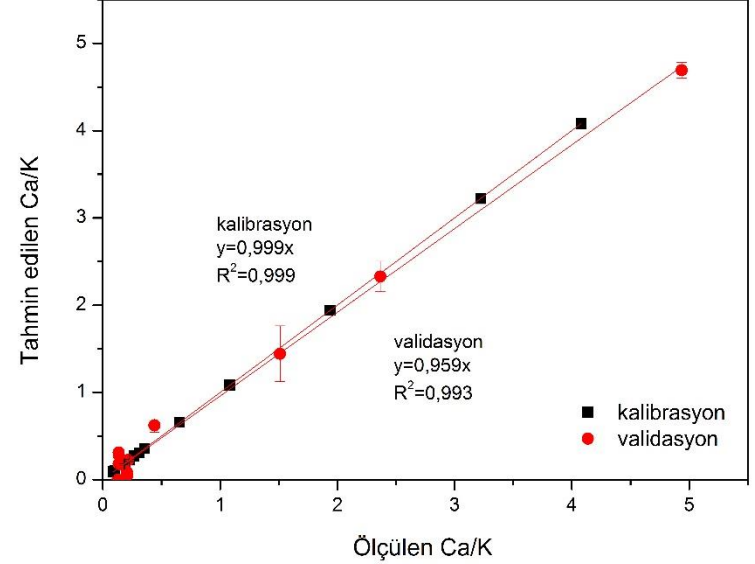
Dalgaboyu (nm)	En muhtemel element
393,360	Ca II (393,366), Ca I (393,529)
396,821	Ca II (396,8469)
422,700	Ca I (422,672), Ca II (422,815)
430,206	Ca III (430,280)
445,517	Ca I (445,478)
487,884	Ca I (487,813)
504,259	Ca I (504,1618)
534,988	Ca I (534,947)
558,909	Ca III (557,9076)
585,815	Ca I (585,7451)
610,298	Ca I (610,272),
612,231	Ca III (612,011), Ca I (612,221)
616,26	Ca I (616,217)
643,982	Ca I (643,907)
646,268	Ca I (646,256)
714,785	Ca I (714,815)
720,239	Ca I (720,219)
732,614	Ca II (732,389)
766,568	K I (766,489)
769,893	K I (769,896)
777,224	Ca III (777,710)



# Unda Ca ilavesinin Belirlenmesi



CaCO<sub>3</sub> ilave edilmiş buğday unlarının Ca PLS kalibrasyon-validasyon grafiği



CaCO<sub>3</sub> ilave edilmiş buğday unlarının Ca/K PLS kalibrasyon- validasyon grafiği

# Unda Ca İlavesinin Belirlenmesi

- Doğal unlarda Ca/K oranı 0,089-0,225, CaCO<sub>3</sub> ilave edilmiş unlarda ise bu oran 0,268-4,936 aralığındadır.
- Bu çalışmada una Ca takviyesi yapıldığını söyleyebilmek için Ca/K oranı 0,230 olarak belirlendi.
- Ca modeli için LOD değeri 25,9 ppm, Ca/K modeli için 0,011, LOQ değeri ise Ca modeli için 129,5, Ca/K modeli için 0,055 olarak hesaplanmıştır.
- Referans yöntemler olarak kullanılan AAS ve ICP-MS yöntemleri örnek hazırlama prosedürü gerektiren ve toplam analiz süresi saatler alan analizlerken geliştirilen LIBS yöntemiyle birkaç saniye içerisinde sonuç almak mümkün olmaktadır.

# Buğday ve Farklı Öğütme Ürünlerinde Kül Tayini

Journal of Cereal Science xxx (2017) 1–6



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cereal Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jcs](http://www.elsevier.com/locate/jcs)

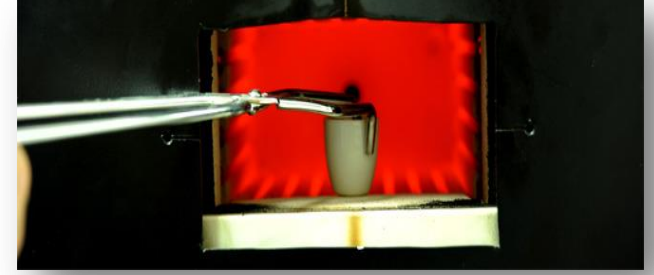


A novel method for ash analysis in wheat milling fractions by using laser-induced breakdown spectroscopy

Banu Sezer <sup>a</sup>, Gonca Bilge <sup>b</sup>, Turgay Sanal <sup>c</sup>, Hamit Koksel <sup>a</sup>, Ismail Hakki Boyaci <sup>a,\*</sup>

# Buğday ve Farklı Öğütme Ürünlerinde Kül Tayini

Bir gıdanın yüksek sıcaklıklarda yandıktan sonra kalan inorganik kısmına kül denir.



Çeşitli gıdaların ortalama kül oranları yaş ağırlıkları üzerinden % 0,1 ile % 2,5 arasında değişmektedir. Kül, gıdalarda hem teknolojik özellikleri etkileyen hem de gıdanın besinsel kalitesini belirleyen önemli bir parametredir



**Kül miktarı özellikle unlarda öğütme sırasında kepeğin ve tohumun çekirdekten ayrılma oranını belirlemede bir indeks olarak kullanılmaktadır.**

# Buğday ve Farklı Öğütme Ürünlerinde Kül Tayini

Kül oranının belirlenmesi için kullanılan klasik **yakma metodunda** iyi karıştırılmış un örneği yumuşak unlar için 550°C'de, sert unlar için ise 575–590°C'de bir havalı fırın içerisine konular ve açık gri kül elde edilene kadar ya da tartım sabit ağırlığa gelene kadar yakılır.

- ☹ Uzun analiz süresi (5-6 saat)
- ☹ Elektrik sarfiyatı
- ☹ Sınırlı sayıda numune analizi

$$\%Kül = \frac{Külün\ kuru\ ağırlığı}{Örnek\ ağırlığı} \times 100$$

	Ca/ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Cu/ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Fe/ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	K/ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Mg/ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Mn/ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	P/ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Zn/ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Flour								
Mean	170.4	1.9	30.0	1.622	0.346	8.3	1.179	9.5
Median	163.2	1.9	30.3	1.682	0.344	7.6	1.167	9.0
Std. Dev.	38.7	0.4	11.3	0.531	0.065	2.6	0.157	2.3

# Buğday ve Farklı Öğütme Ürünlerinde Kül Tayini

## Örnek Hazırlama

Farklı kül oranlarına sahip örnekler:

- Ekmeklik buğday unu
  - Kırma
  - İrmik



## Kül Analizi



## LIBS Ölçümü



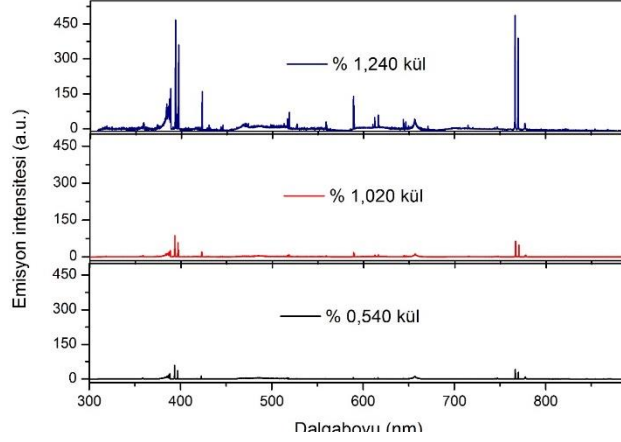
## Veri Analizi



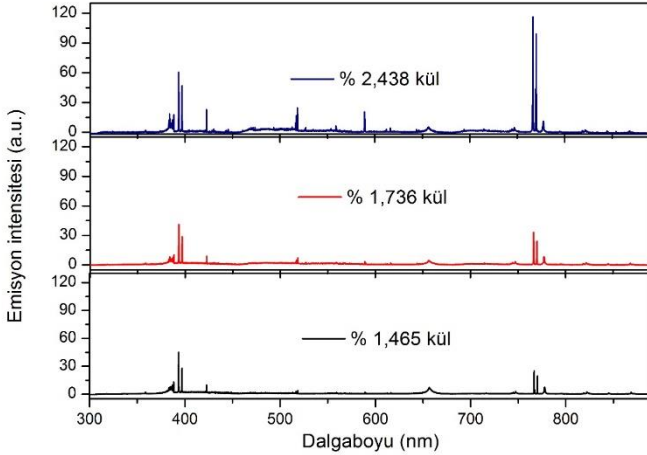
## Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Analizi

Lazer 1064 nm temel dalgaboyunda, Q-anahtarlamalı modda ve 4 Hz lazer atım tekraralama hızında, spektrometre ise 300 ns gecikme süresi ve 1.05 ms veri toplama süresi çalıştırılmıştır. Çalışma boyunca lazer enerjisi 38 mJ/atım olarak ayarlanmıştır.

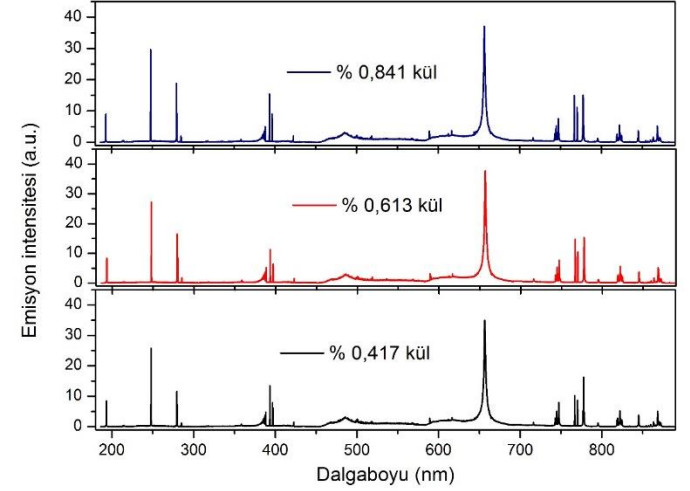
# Buğday ve Farklı Öğütme Ürünlerinde Kül Tayini



Ekmeklik buğday unu örneklerine ait LIBS spektrum

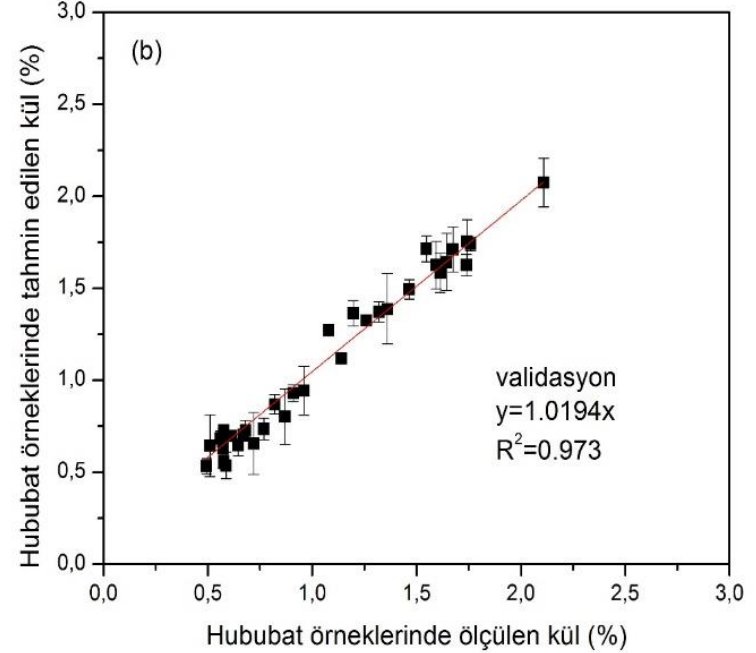
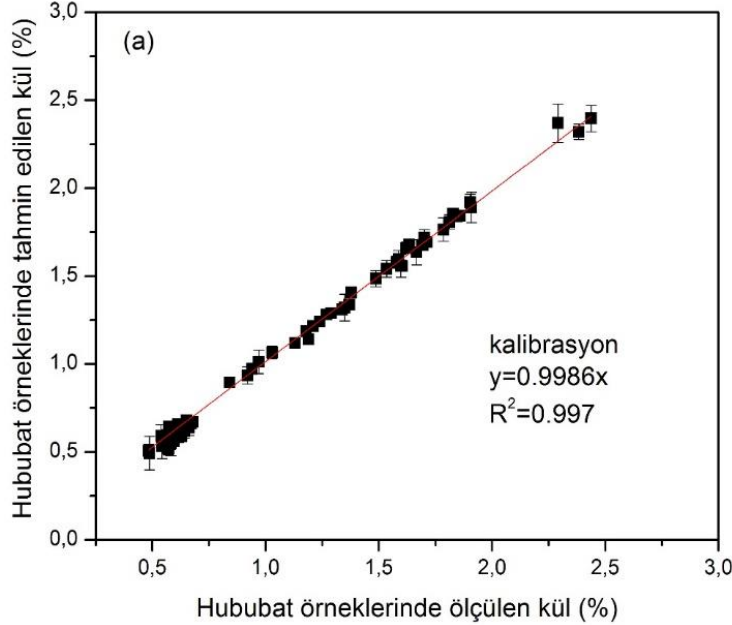


Kırma örneklerine ait LIBS spektrum



İrmik örneklerine ait LIBS spektrum

# Buğday ve Farklı Öğütme Ürünlerinde Kül Tayini



Farklı kül değerlerine sahip buğday unu, kırma ve irmik örneklerine ait kalibrasyon (a) ve validasyon (b) grafikleri



# Buğday ve Farklı Öğütme Ürünlerinde Kül Tayini

Ekmeklik buğday unu, kırma ve irmik örneklerinde LIBS sistemi ile kül analizi sonuçları

Sonuç Parametreleri	Değerler
Kalibrasyon R <sup>2</sup>	0,997
Validasyon R <sup>2</sup>	0,973
RSD (%)	8,01
REP (%)	9,53
LOD (%)	0,073
LOQ (%)	0,365
RMSEC	0,048
RMSECV	0,175
RMSEP	0,162
Gizli Değişken	10

# Buğday ve Farklı Öğütme Ürünlerinde Kül Tayini

- Klasik kül analizi metodu gravimetrik bir analiz metodudur ve yalnızca toplam mineral miktarı hakkında bilgi vermektedir. Fakat LIBS hem toplam mineral miktarı hem de mineral kompozisyonu açısından bilgi vermesi dolayısıyla klasik metoda üstünlük sağlamaktadır.
- Ayrıca, endüstriyel uygulamalar açısından değerlendirildiğinde klasik metot oldukça uzun analiz süresi içeren, porselen kroze kullanımı nedeniyle, düzenli kullanılan krozelerde çatlakların meydana gelmesi analiz esnasında numune kaybı ve eksik analiz sonucuna neden olan ve krozelerin doğru olarak temizlenmemesi durumunda kalıntı külün bir sonraki analiz için hatalı sonuçlar doğurduğu bir yöntemdir.
- LIBS C, H ve O elementlerini ölçmesine rağmen bu elementler spektrumda çok minimal düzeylerde kalmakta ve kalibrasyon, validasyon grafiklerinde de görüldüğü gibi yüksek belirleme katsayısına sahip grafikler elde edilmektedir.
- Geliştirilen yeni yöntem, konvansiyonel metoda kıyasla birden fazla elementi aynı anda analiz edebilen, hızlı ve basit bir spektroskopik metottur.
- Sonuçlar, buğday unu, kırma ve irmik örneklerinde LIBS sisteminin güvenilir bir metot olarak rutin kül analizinde kullanılabileceğinin bir kanıtıdır.


# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi

JOURNAL OF  
AGRICULTURAL AND  
FOOD CHEMISTRY

Article

[pubs.acs.org/JAFC](https://pubs.acs.org/JAFC)

## Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Based Protein Assay for Cereal Samples

Banu Sezer, Gonca Bilge, and Ismail Hakki Boyaci\*

Department of Food Engineering, Hacettepe University, Beytepe 06800, Ankara, Turkey

# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi

## Protein Analizinin Önemi

- Besinsel içeriğin etiketlenmesi,
- Kalite-kontrol,
- Ürünün fiyatlandırılması,
- Fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi,
- Biyolojik aktivenin belirlenmesi,
- Buğdayın yarayışlılığının tayin edilmesi,
- Ekmeklik buğday unlarında kalite düzeyini en fazla etkileyen ve ürünün kullanım amacını belirleyen özellik olması.

## Kullanılan Yöntemler

- **Kjeldahl Metodu**
- **Dumas Metodu**
- **İnfrared Spektroskopi Metodu**

Parçalama  
Nötralizasyon  
Titrasyon

Yüksek sıcaklıkta saf O<sub>2</sub> akışında yakma  
N içeren bileşik ve serbest azot oluşumu  
Saf Helyum ile taşınma (TCD)  
Gaz kromatografide kuantifiye

Peptid bağına karakteristik olarak yakın ve orta infrared bölgede ışımaya absorplama özelliği

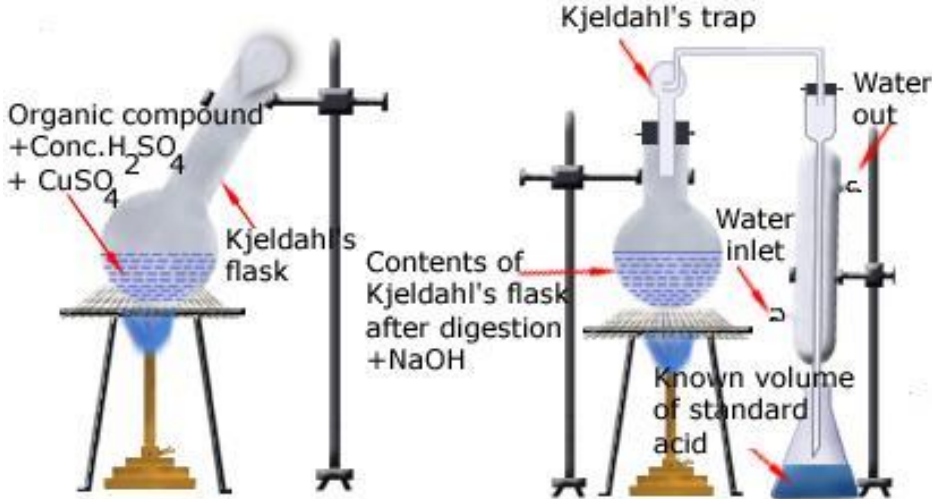
# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi

## Kjeldahl Metodu

- ✗ Analiz süresi uzunluğu
- ✗ Korozyif kimyasal
- ✗ Titrasyona bağlı düşük hassasiyet

## Dumas Metodu

- ✗ Analiz süresi
- ✗ Yüksek saflıkta taşıyıcı gaz bağımlılığı
- ✗ Pahalı ekipman gereksinimi
- ✗ Yüksek yağ içeriği alev alma sorunu



# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi

Ekmeklik buğday unu ve kırma örneklerinde protein tayini için kullanılan örneklem

Örnek Adı	Protein Miktarı (% , km'de)	Örnek Sayısı (adet)
Ekmeklik buğday unu	7,86-16,85	93
Kırma	12,25-20,98	50
2lü grup	7,86-20,98	143

# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi

## Örnek Hazırlama

### Glutork Formu:

3 g örnek  
+  
2 mL deiyonize  
su

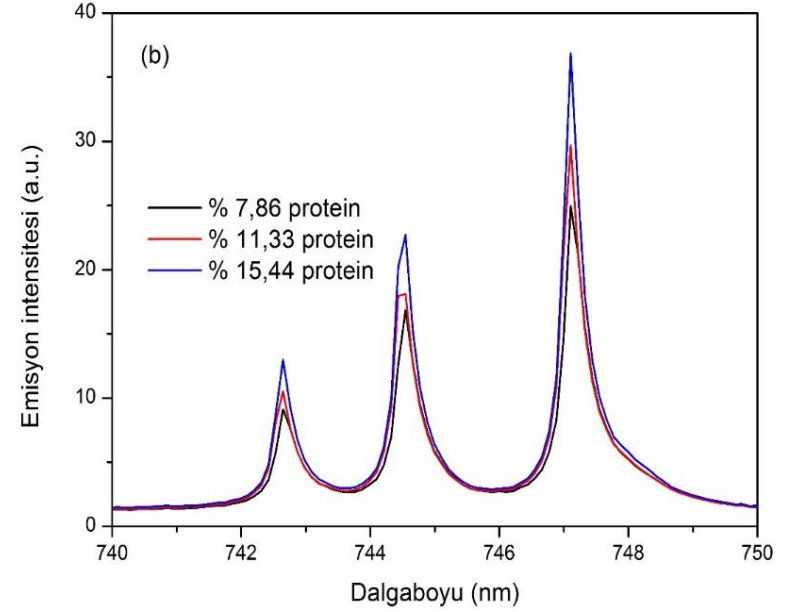
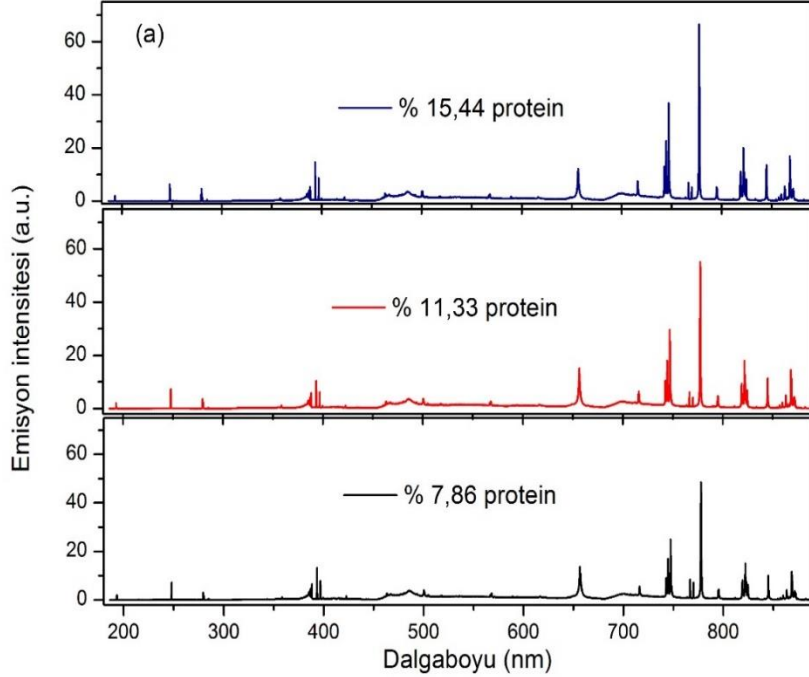


Karıştırma ve  
basit hamur  
kıvamı



4 dk

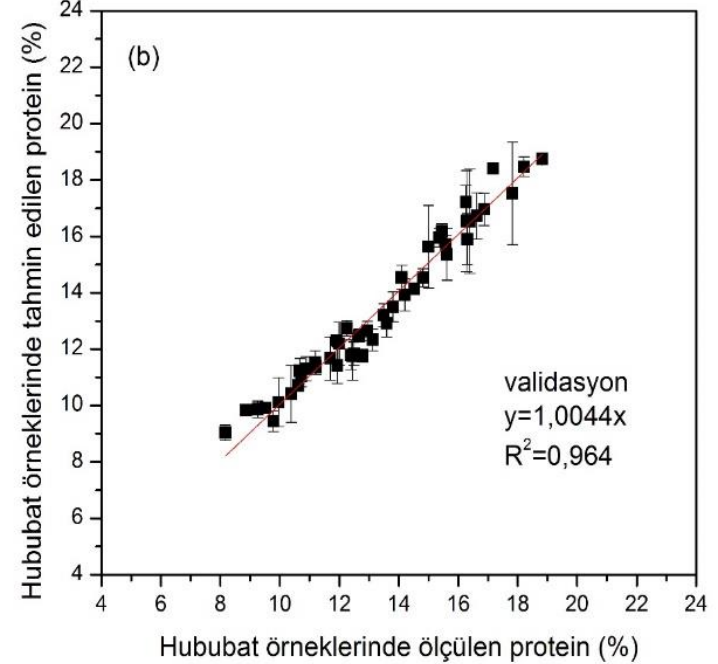
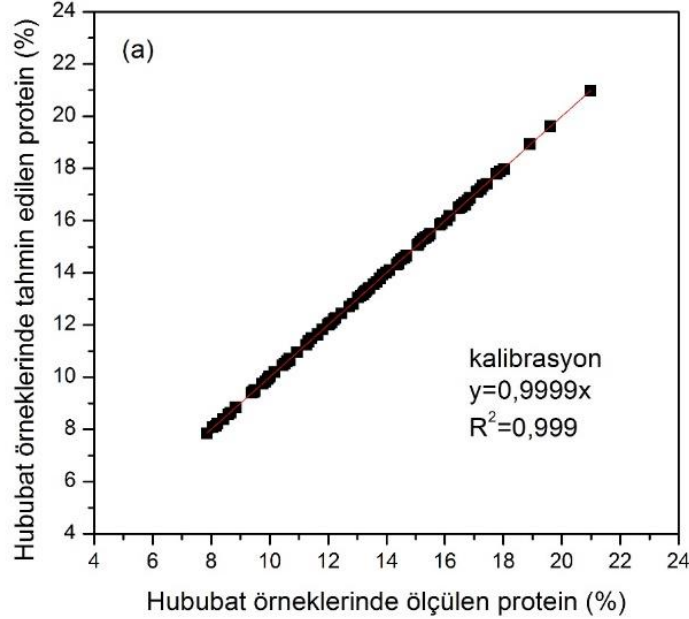
# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi



Ekmeklik buğday unu örneklerine ait tüm spektrum (a) ve üç temel azot piki (b) azot piki



# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi



Farklı protein değerlerine sahip ekmeçlik buğday unu ve kırma örneklerine ait kalibrasyon (a) ve validasyon (b) garfikleri

# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi

Ekmeklik buğday unu ve kırma örneklerinde LIBS ile protein analizi

Sonuç Parametreleri	Kırma
Kalibrasyon R <sup>2</sup>	0,999
Validasyon R <sup>2</sup>	0,964
RSD (%)	3,98
REP (%)	4,57
LOD (%)	0,127
LOQ (%)	0,625
RMSEC	0,041
RMSECV	1,680
RMSEP	0,969
Gizli Değişken	7

# Hububat Ürünlerinde Protein Analizi

- Kjeldahl metodu uzun yıllardır kullanılmasına karşın titrimetrik bir metot olması, hataya açık olması, uzun süre alması, yoğun ve korozif kimyasal kullanımı ve hassasiyet açılarından değerlendirildiğinde birçok dezavantaj barındırmaktadır.
- Dumas metodunda ise taşıyıcı gaz ve pahalı ekipman gereksinimi ve analiz süresinin LIBS'e kıyasla uzun olması bu sistemin dezavatajları arasında yer almaktadır.
- Fakat LIBS sistemi ile oldukça hızlı, hassas ve örnek hazırlama prosedürü gerektirmeksizin protein analizi gerçekleştirilmektedir.
- Ekmeklik buğday unu ve kırma örneklerinde LIBS sistemi ile gerçekleştirilen protein analizi gıda endüstrisinde hayvansal yemler, süt ürünleri ve et ürünleri açısından gelecek vaat eden bir çalışmadır. Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen analiz sistemi güvenilir, hızlı, ekonomik ve in-situ olması sebebiyle gıda endüstrisi açısından oldukça ilgi çekicidir.

# LIBS Sisteminin Gıda Analizlerindeki Diğer Uygulamaları

- Ette tür tayini ve tağışışın belirlenmesi



Identification of meat species by using laser-induced breakdown spectroscopy



Gonca Bilge<sup>a</sup>, Hasan Murat Velioglu<sup>b</sup>, Banu Sezer<sup>a</sup>, Kemal Efe Eseller<sup>c</sup>, Ismail Hakki Boyaci<sup>a,d,\*</sup>

- Beyaz leblebide TiO<sub>2</sub> miktarının tayini



Analytical Methods

A rapid tool for determination of titanium dioxide content in white chickpea samples



Banu Sezer<sup>a</sup>, Gonca Bilge<sup>b</sup>, Aysel Berkkan<sup>c</sup>, Ugur Tamer<sup>c</sup>, Ismail Hakki Boyaci<sup>a,\*</sup>

- Süt tozunda peynir altı suyu tozu tağışışının belirlenmesi



Analytical Methods

Determination of whey adulteration in milk powder by using laser induced breakdown spectroscopy



Gonca Bilge<sup>a</sup>, Banu Sezer<sup>a</sup>, Kemal Efe Eseller<sup>b</sup>, Halil Berberoglu<sup>c</sup>, Ali Topcu<sup>a</sup>, Ismail Hakki Boyaci<sup>a,d,\*</sup>

- Et ürünlerinde LiCl<sub>2</sub> miktarının saptanması



Detection and quantification of a toxic salt substitute (LiCl) by using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)



Banu Sezer<sup>a</sup>, Hasan Murat Velioglu<sup>b</sup>, Gonca Bilge<sup>c</sup>, Aysel Berkkan<sup>d</sup>, Nese Ozdinc<sup>b</sup>, Ugur Tamer<sup>d</sup>, Ismail Hakki Boyaci<sup>a,\*</sup>

# Ette Tür Tayini ve Tağışın Belirlenmesi

Meat Science 119 (2016) 118–122



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Meat Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/meatsci](http://www.elsevier.com/locate/meatsci)



Identification of meat species by using laser-induced  
breakdown spectroscopy



Gonca Bilge <sup>a</sup>, Hasan Murat Velioglu <sup>b</sup>, Banu Sezer <sup>a</sup>, Kemal Efe Eseller <sup>c</sup>, Ismail Hakki Boyaci <sup>a,d,\*</sup>

# Ette Tür Tayini ve Tağşışın Telirlenmesi

Et yüksek besleyici değeri ve önemli bir protein kaynağı olmasıyla insan beslenmesi için oldukça önemlidir. Ancak et ürünlerinin yüksek fiyatı sebebiyle ulaşılabilirliği sınırlıdır.



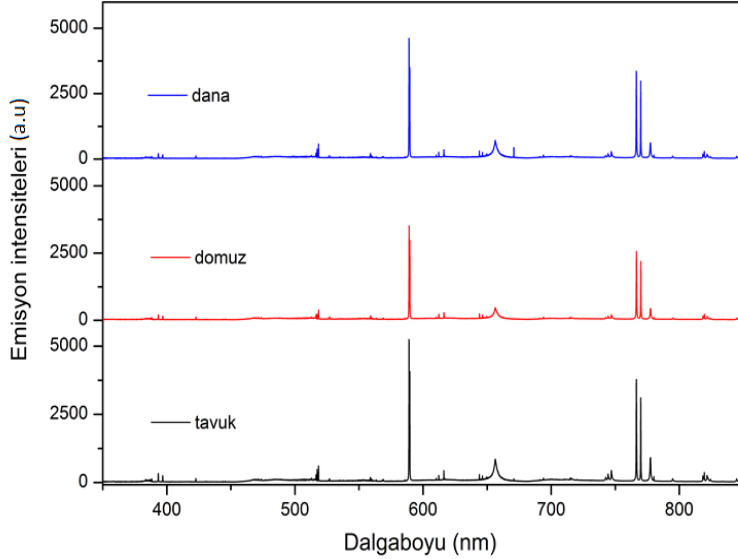
Domuz, at gibi ucuz et türlerinin koyun, dana gibi pahalı et türlerine katılarak ya da onların yerine satılması en çok uygulanan tağşış yöntemlerindedir.

Ette tağşış dünya çağında bir problem olup tağşışın belirlenmesi **sağlık, ürün kalitesi ve kodeklere uygunluk** açısından oldukça önemlidir

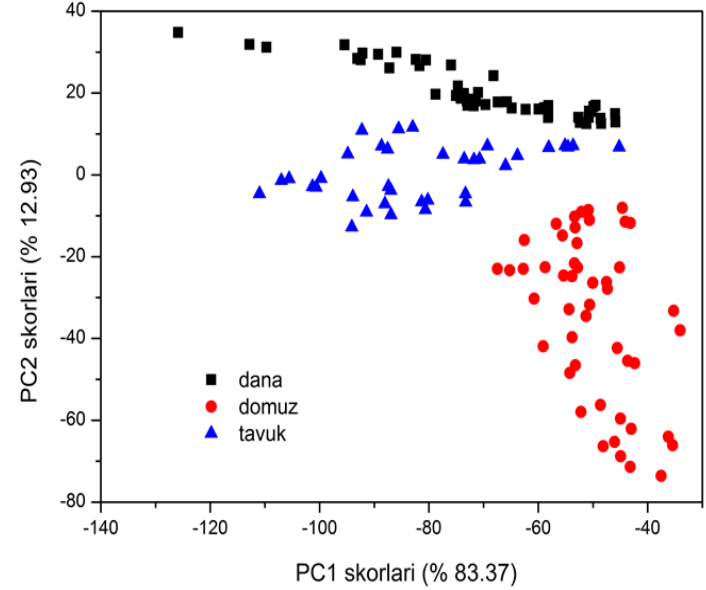


**Ekonomik problemler,  
Etik problemler,  
Sağlık problemleri,  
Allerjik reaksiyonlar,  
Dini inançlar açısından  
problemler**

# Ette Tür Tayini ve Tağışın Telirlenmesi

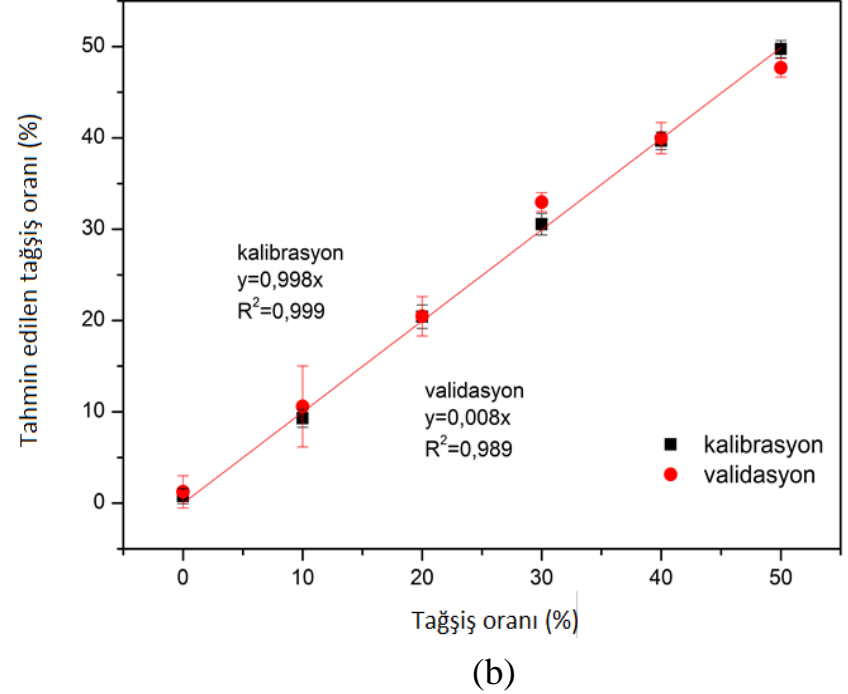
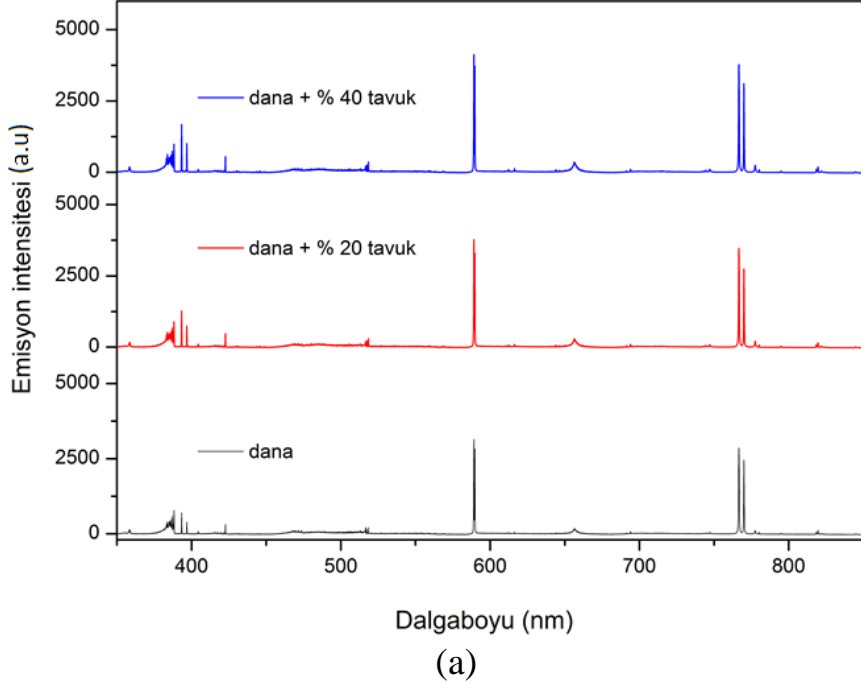


Et örneklerinin LIBS spektrumları



Dana, domuz ve tavuk örneklerinin kalitatif ayırımı için PCA grafiği

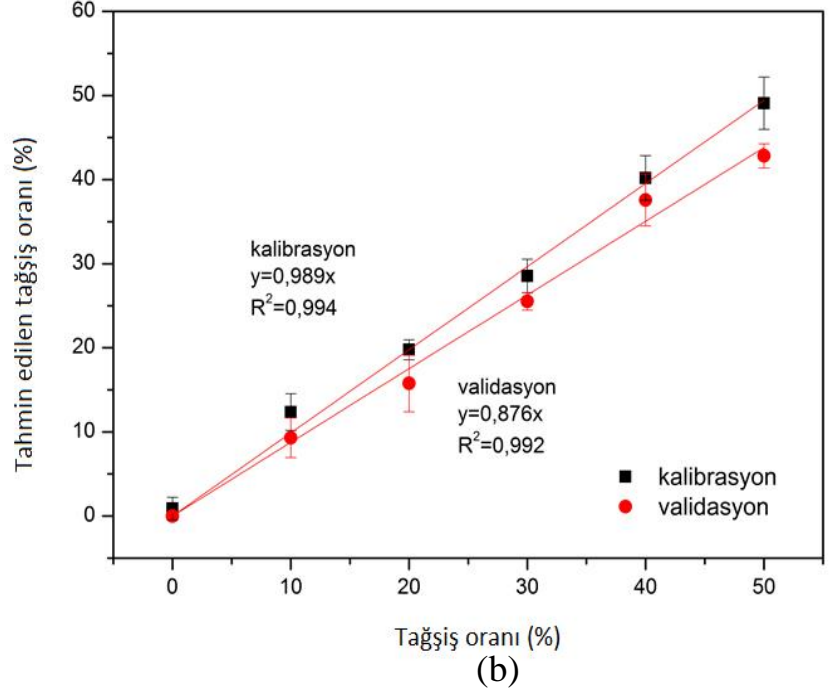
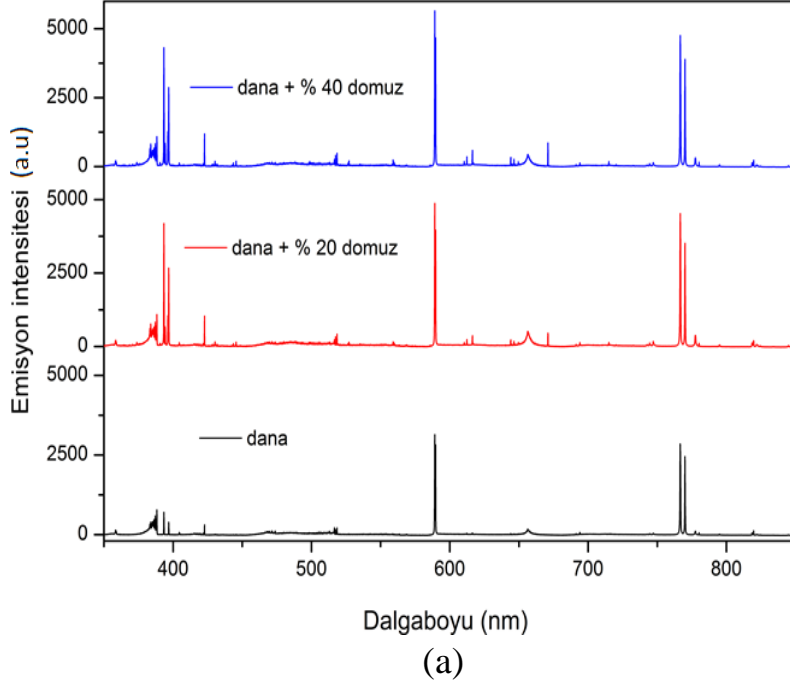
# Ette Tür Tayini ve Tağışın Telirlenmesi



Tavukla tağış yapılmış dana etine ait LIBS spektrumu (a), tavukla tağış yapılmış dana etinin PLS kalibrasyon-validasyon grafiği (b) domuzla tağış yapılmış dana etine ait LIBS spektrumu



# Ette Tür Tayini ve Tağışın Telirlenmesi



Domuzla tağış yapılmış dana etine ait LIBS spektrumu (a),  
domuzla tağış yapılmış dana etinin PLS kalibrasyon-validasyon  
grafığı (b)

# Ette Tür Tayini ve Tağışışın Telirlenmesi

Tavuk ve domuz etiyle tağışış yapılmış dana etleri PLS kalibrasyon modeli performans değerleri.

	Dana etinde tavuk eti tağışış	Dana etinde domuz eti tağışış
<b>Kalibrasyon R<sup>2</sup></b>	0,999	0,994
<b>Validasyon R<sup>2</sup></b>	0,989	0,992
<b>RSD</b>	% 12,4	% 12,5
<b>LOD</b>	% 2	% 4,4
<b>LOQ</b>	% 10	% 22

# Süt Tozunda Peynir Altı Suyu (PAS) Tozu Tağışışının Belirlenmesi

Food Chemistry 212 (2016) 183–188



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Food Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodchem](http://www.elsevier.com/locate/foodchem)



Analytical Methods

Determination of whey adulteration in milk powder by using laser induced breakdown spectroscopy



Gonca Bilge<sup>a</sup>, Banu Sezer<sup>a</sup>, Kemal Efe Eseller<sup>b</sup>, Halil Berberoglu<sup>c</sup>, Ali Topcu<sup>a</sup>, Ismail Hakki Boyaci<sup>a,d,\*</sup>

# Süt Tozunda Peynir Altı Suyu (PAS) Tozu Tağışının Belirlenmesi

Süt ürünleri yüksek besleyici değeri ile en çok tüketilen gıda grupları arasında yer almaktadır.

## En çok uygulanan tağış yöntemleri

- Süte su katılması,
- Farklı türden sütlerin karıştırılması,
- Süt yağının alınıp yerine bitkisel yağların kullanılması,
- Peynir altı suyu (PAS)/tozu kullanımı

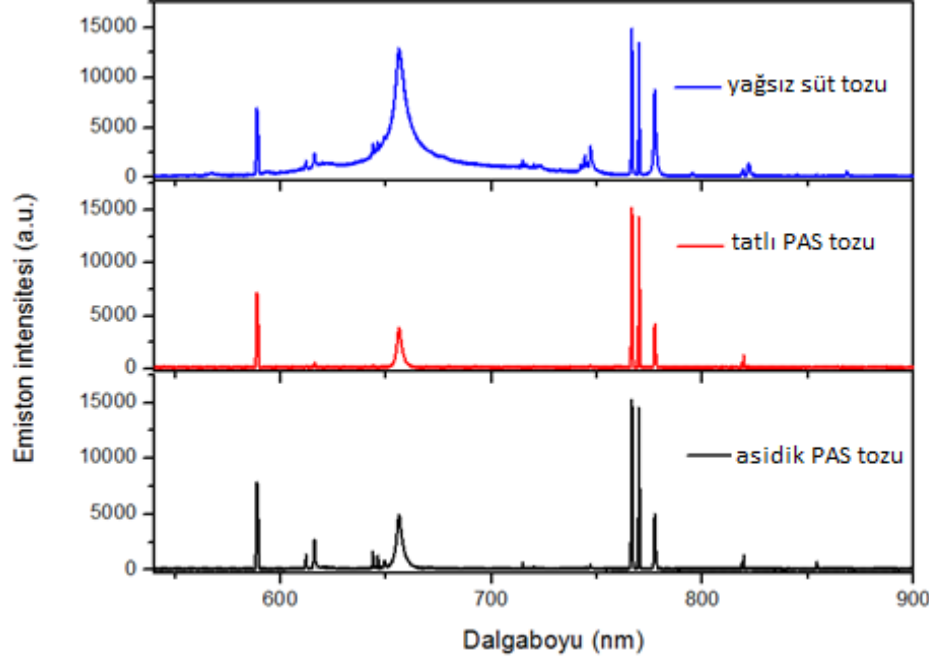


Süte PAS katılması birçok ürün formülasyonunda kullanılan ve sağlık açısından zararı olmayan bir uygulamadır. **Ancak ekonomik, besinsel ve hukuki açıdan uygun değildir.**

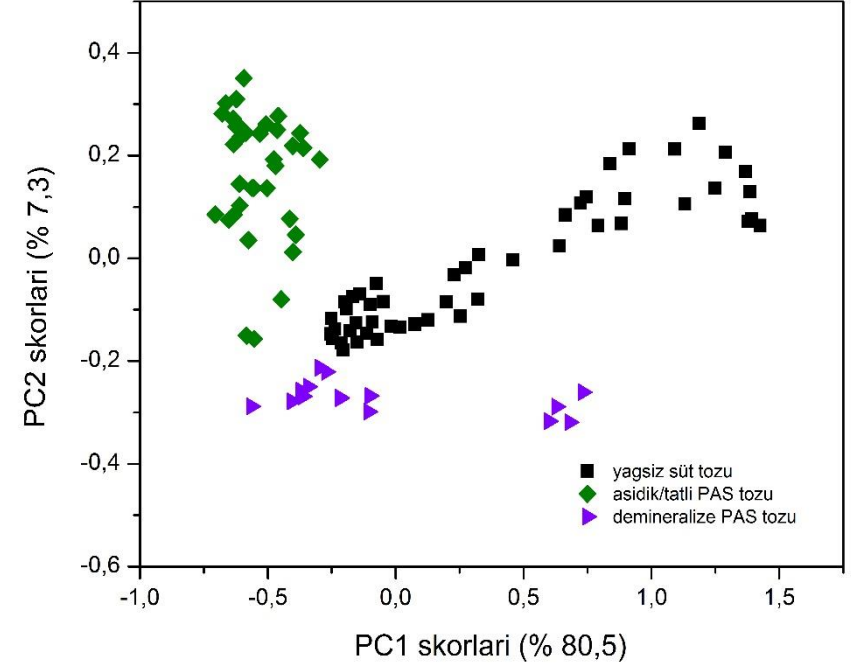
- Süt, peynir üretim sürecinde kimozen enzimi ile etkileştiğinde k-kazein iki petide hidrolize olur. Bunlardan biri peynir pıhtısında kalan **para-k-kazeindir**. Diğeri ise PAS'ta kalan çözünebilir **GMP'dir**. **Bu peptidin ortaya çıkması sütte PAS ile tağış yapıldığını doğrulamaktadır**



# Süt Tozunda Peynir Altı Suyu (PAS) Tozu Tağışının Belirlenmesi

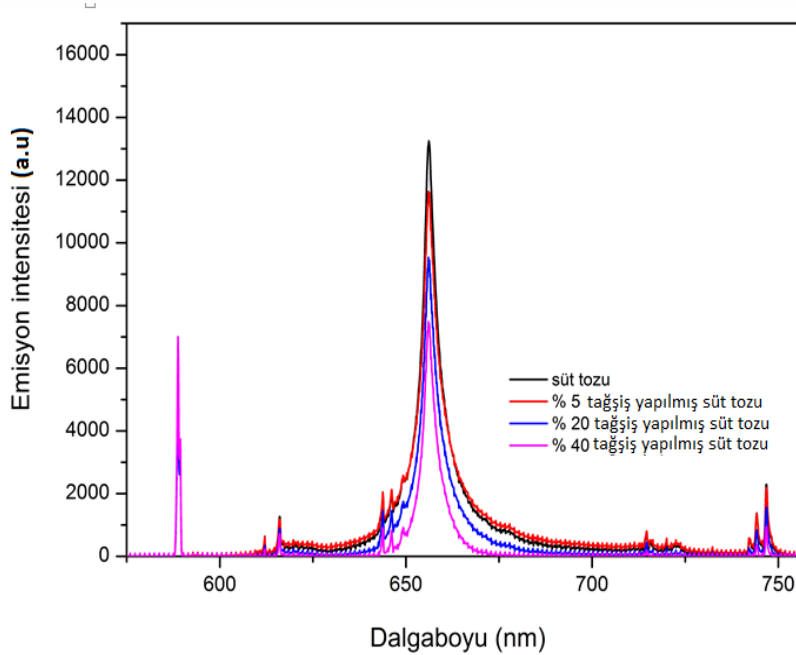


Yağsız süt tozu, tatlı ve asidik PAS tozuna ait LIBS spektrumları

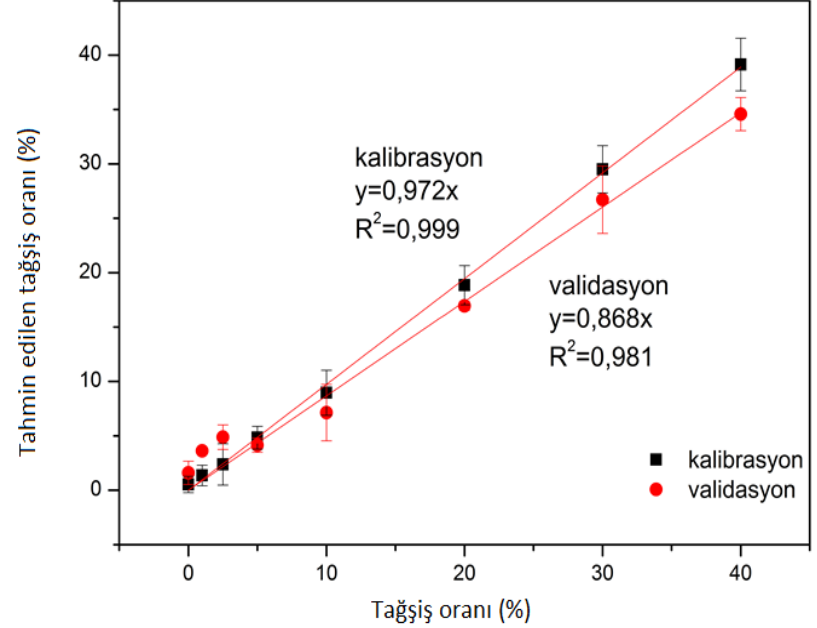


Yağsız süt tozu, tatlı/asidik PAS tozu ve demineralize PAS tozunun PCA grafiği

# Süt Tozunda Peynir Altı Suyu (PAS) Tozu Tağışının Belirlenmesi



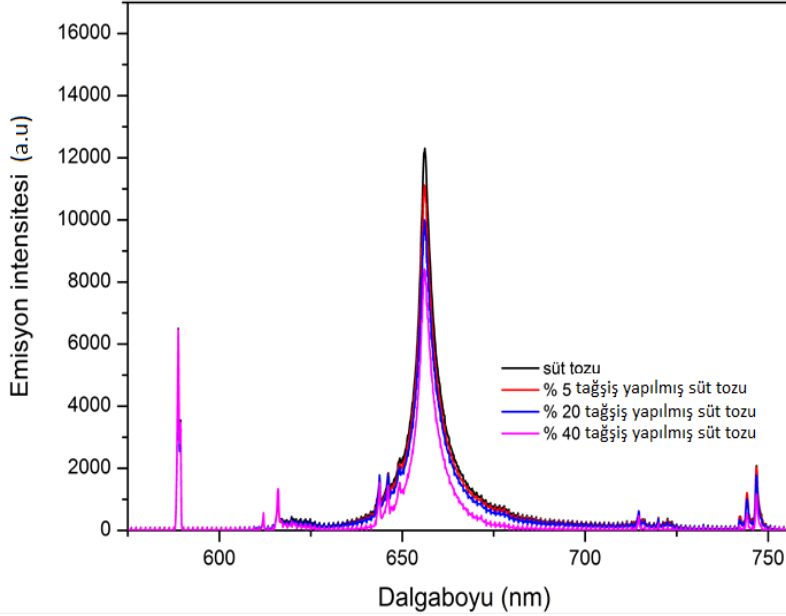
(a)



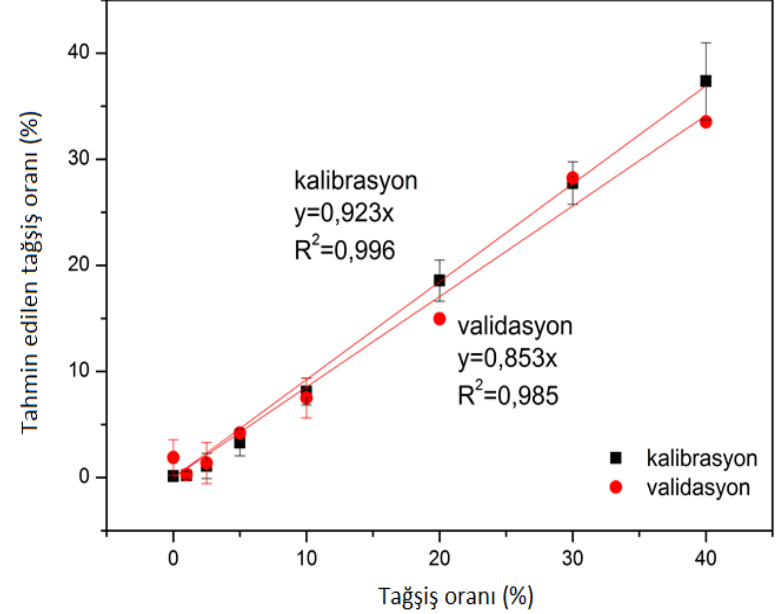
(b)

Tatlı PAS tozu ile tağış yapılmış yağsız süt tozuna ait LIBS spektrumları (a) tatlı PAS tozu ile tağış yapılmış yağsız süt tozu PLS kalibrasyon-validasyon grafiği (b)

# Süt Tozunda Peynir Altı Suyu (PAS) Tozu Tağışının Belirlenmesi



(a)



(b)

Asidik PAS tozu ile tağış yapılmış yağsız süt tozu LIBS spektrumları (c), asidik PAS tozu ile tağış yapılmış yağsız süt tozu PLS kalibrasyon-validasyon grafiği

# Süt Tozunda Peynir Altı Suyu (PAS) Tozu Tağşışının Belirlenmesi

Tatlı/asidik PAS tozu ile tağşış yapılmış yağsız süt tozu PLS kalibrasyon modeli performans değerleri

	Süt tozunda tatlı PAS tağşış	Süt tozunda asidik PAS tağşış
<b>Kalibrasyon R<sup>2</sup></b>	0,999	0,996
<b>Validasyon R<sup>2</sup></b>	0,981	0,985
<b>RSD</b>	% 13,93	% 6,37
<b>REP</b>	% 22,64	% 16,57
<b>LOD</b>	% 1,5	% 0,55
<b>LOQ</b>	% 7,5	% 2,75



# Beyaz Leblebide $TiO_2$ Miktarının Tayini

Food Chemistry 240 (2018) 84–89

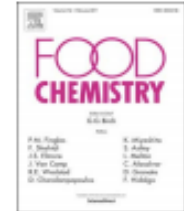


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodchem](http://www.elsevier.com/locate/foodchem)



Analytical Methods

**A rapid tool for determination of titanium dioxide content in white chickpea samples**



Banu Sezer<sup>a</sup>, Gonca Bilge<sup>b</sup>, Aysel Berkkan<sup>c</sup>, Ugur Tamer<sup>c</sup>, Ismail Hakki Boyaci<sup>a,\*</sup>

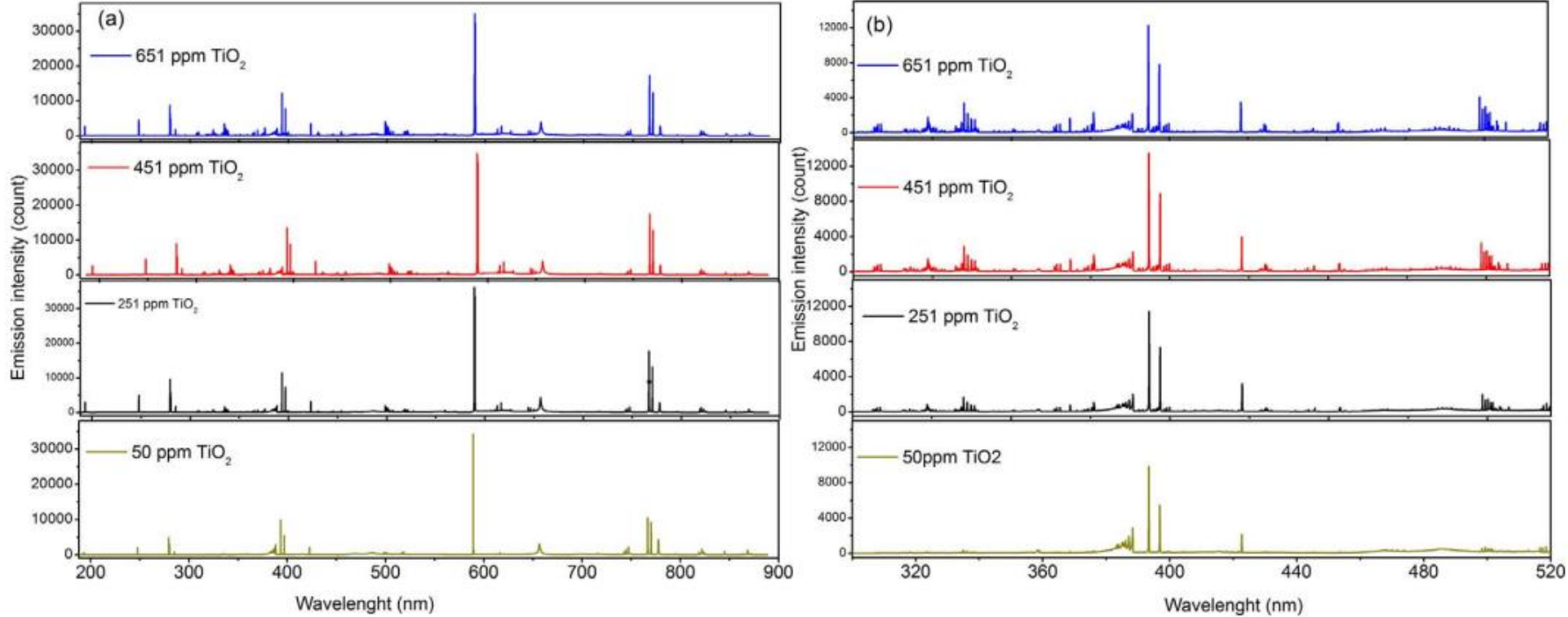
# Beyaz Leblebide $TiO_2$ Miktarının Tayini

- Titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) is kişisel bakım ürünlerinde ve gıdalarda sıklıkla kullanılan bir pigmenttir
- Gıdalarda kullanıma uygun titanyum dioksit (E171) *quantum satis* olarak kullanıma izin verilmiştir.



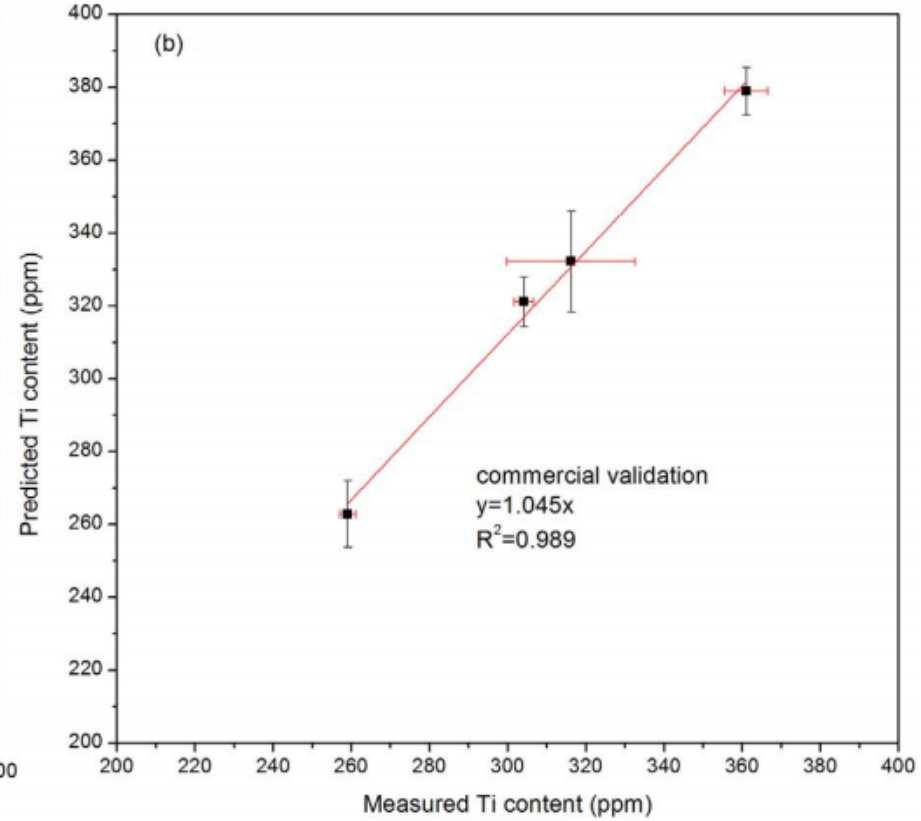
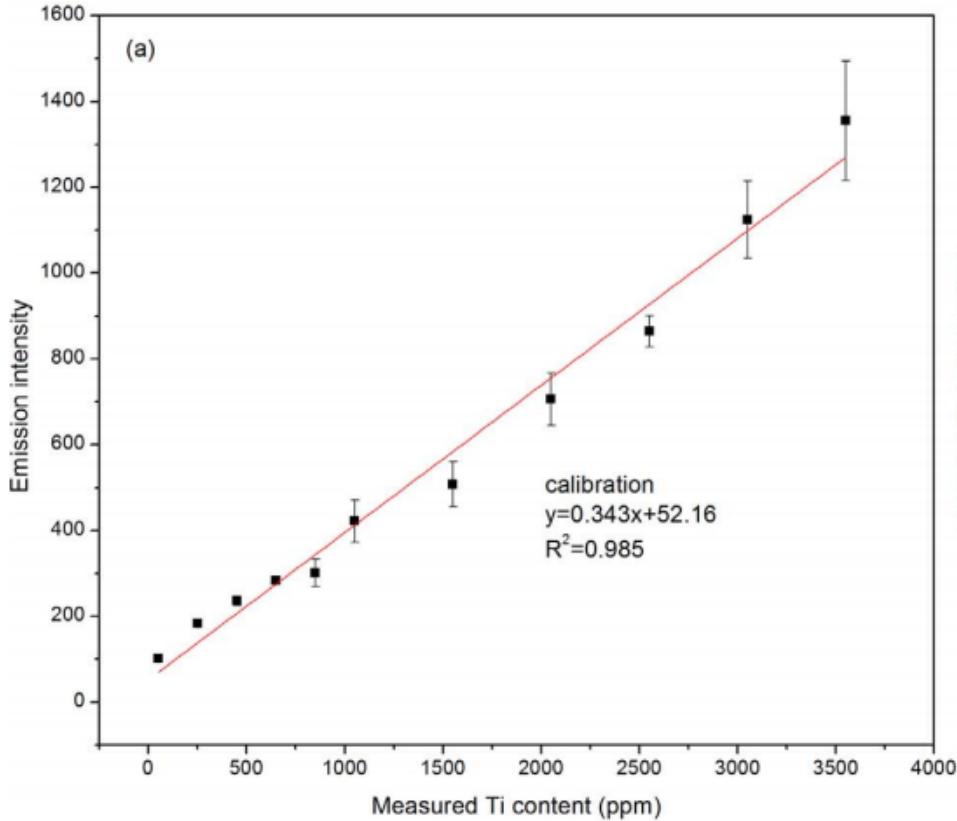
- $TiO_2$  içeren tipik gıda ürünleri içecekler, şekerlemeler, beyaz renkli soslar, salata sosları, mozzarella gibi süt ürünleri, toz şeker ve donut gibi fırın ürünleri.
- International Agency for Research on Cancer (IARC)  $TiO_2$  2010 yılında potansiyel kanserojen sınıfına (2B) dahil etmiştir.
- Bu sebeple gıda ürünlerinde  $TiO_2$  hızlı tespiti yüksek önem kazanmıştır.

# Beyaz Leblebide $TiO_2$ Miktarının Tayini



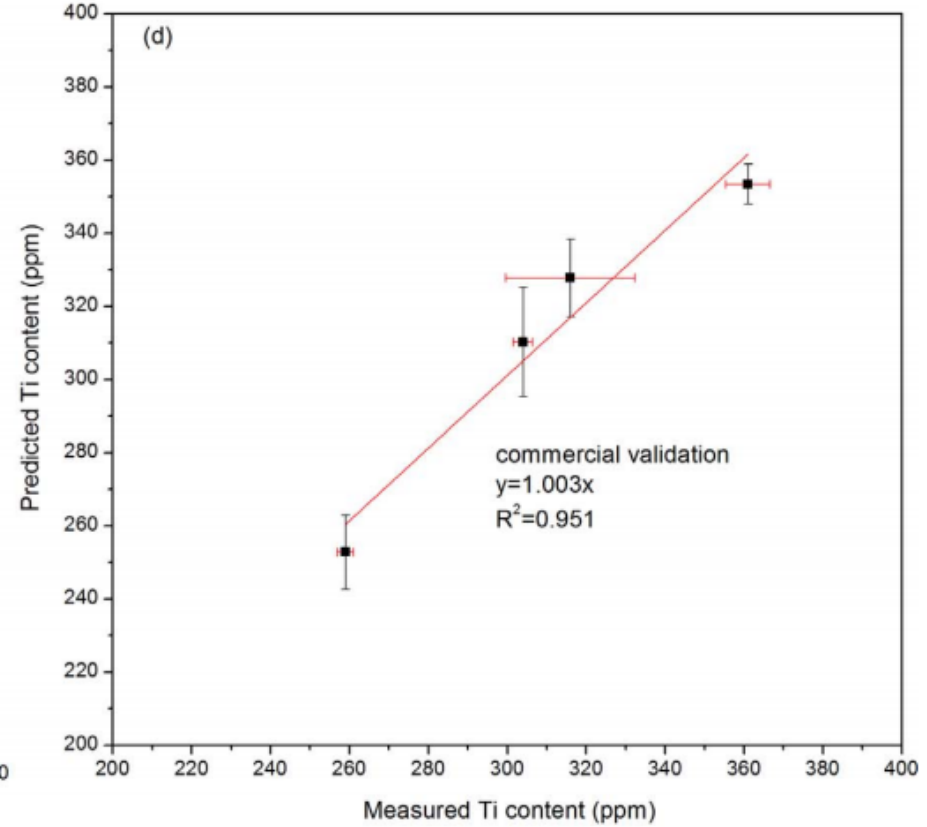
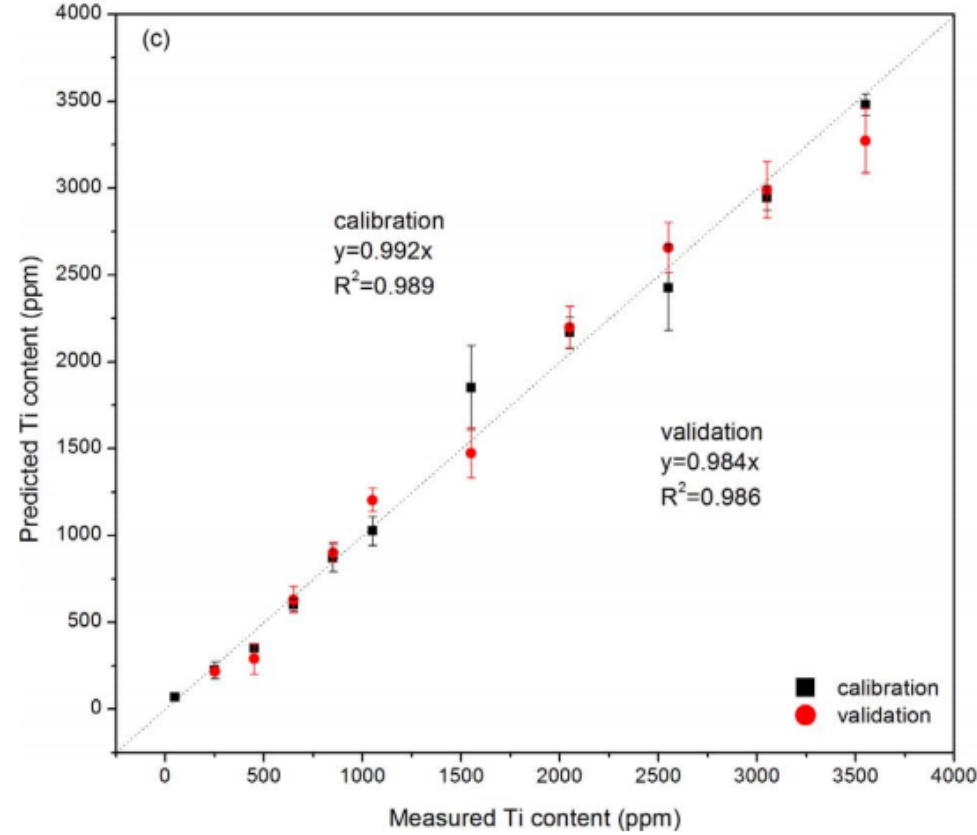
Farklı miktarda  $TiO_2$  içeren beyaz leblebi tozuna ait LIBS spektrumları

# Beyaz Leblebide $TiO_2$ Miktarının Tayini



Standart kalibrasyon yöntemine göre (a) kalibrasyon ve (b) validasyon grafikleri

# Beyaz Leblebide $TiO_2$ Miktarının Tayini



PLS yöntemine göre (a) kalibrasyon ve (b) validasyon grafikleri

# Beyaz Leblebide $TiO_2$ Miktarının Tayini

$TiO_2$  içeren beyaz leblebi örneklerine ait standart kalibrasyon ve PLS kalibrasyon modeli performans değerleri

	Standart Kalibrasyon Eğrisi	PLS Kalibrasyon Eğrisi
<b>Kalibrasyon Çalışması</b>		
LOD	33,9	60,9
LOQ	102,9	184,8

# Et Ürünlerinde LiCl<sub>2</sub> Miktarının Saptanması

Meat Science 135 (2018) 123–128



Contents lists available at ScienceDirect

Meat Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/meatsci](http://www.elsevier.com/locate/meatsci)



Detection and quantification of a toxic salt substitute (LiCl) by using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)



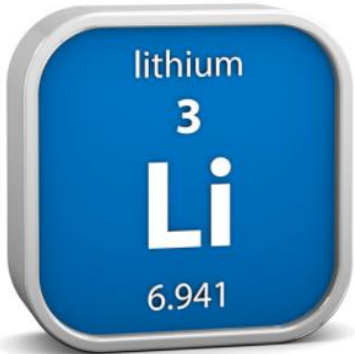
Banu Sezer<sup>a</sup>, Hasan Murat Velioglu<sup>b</sup>, Gonca Bilge<sup>c</sup>, Aysel Berkkan<sup>d</sup>, Nese Ozdinc<sup>b</sup>, Ugur Tamer<sup>d</sup>,  
Ismail Hakki Boyaci<sup>a,\*</sup>

# Et Ürünlerinde LiCl<sub>2</sub> Miktarının Saptanması

- Tüm Dünya'da yüksek miktarda sodyum tüketimine bağlı bir endişe giderek artmaktadır.
- Avrupa, Kuzey Amerika ve Avustralya gibi ülkelerde tüketilen tuzun yaklaşık %70'i işlenmiş gıda ürünlerinde kaynaklanmakta ve bunun %20'si et ürünlerinden oluşmaktadır.

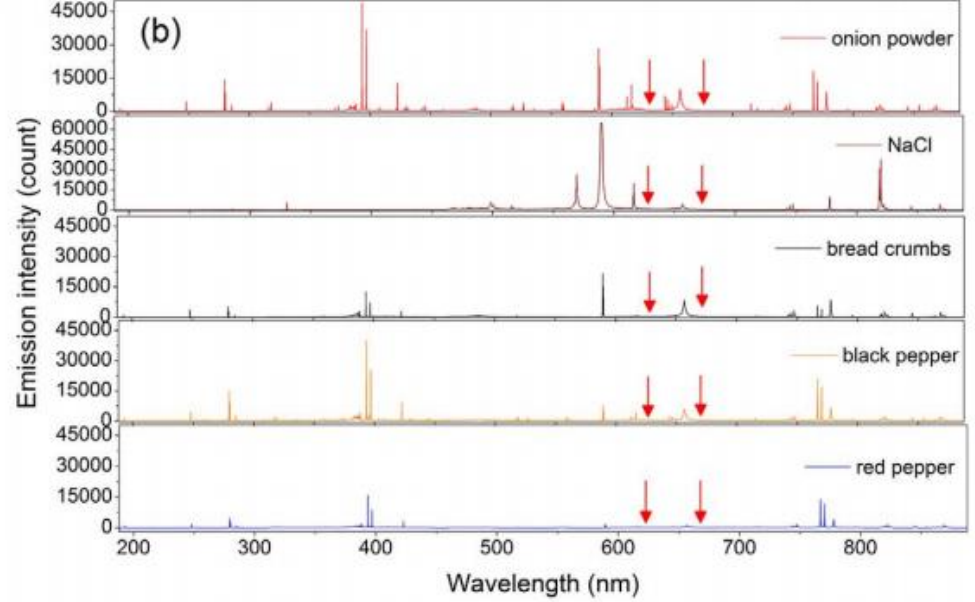
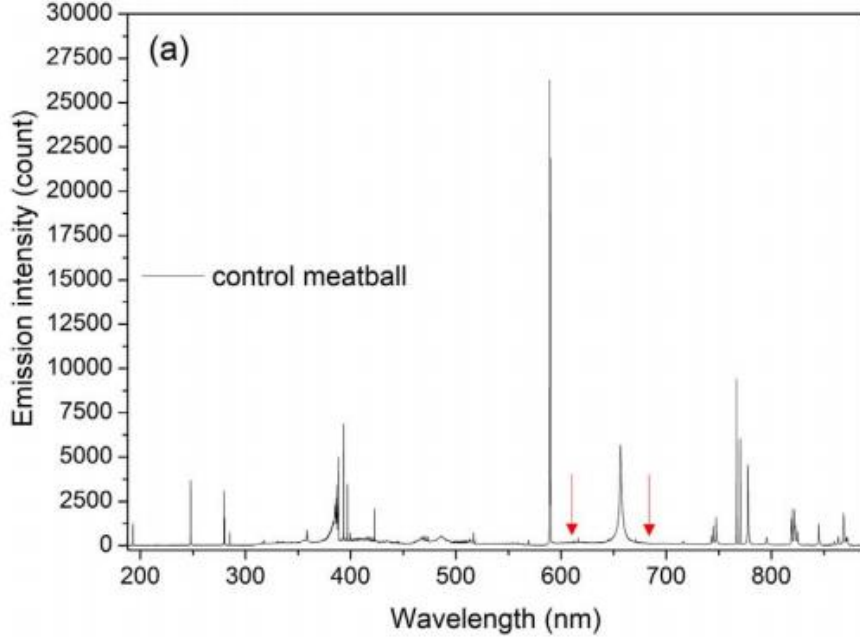


- The Food Standard Agency (FSA) veUK gıda endüstrisi insan sağlığına etkileri nedeniyle tuz kullanımının azaltılması ile ilgili yasal çalışmalar başlatmıştır.
- Bu sebeple NaCl yerine LiCl kullanımı gündeme gelmiş ve özellikle köfte gibi ürünlerde uygulama alanı bulmuştur.
- LiCl, gıda ürünlerinde kullanım izni olmayan ve aynı zaman belirli dozlarla toksik olarak nitelendirilen bir kimyasaldır.
- Bu sebeple gıda ürünlerinde hızlı ve yüksek hassasiyette tayini oldukça önem taşımaktadır.



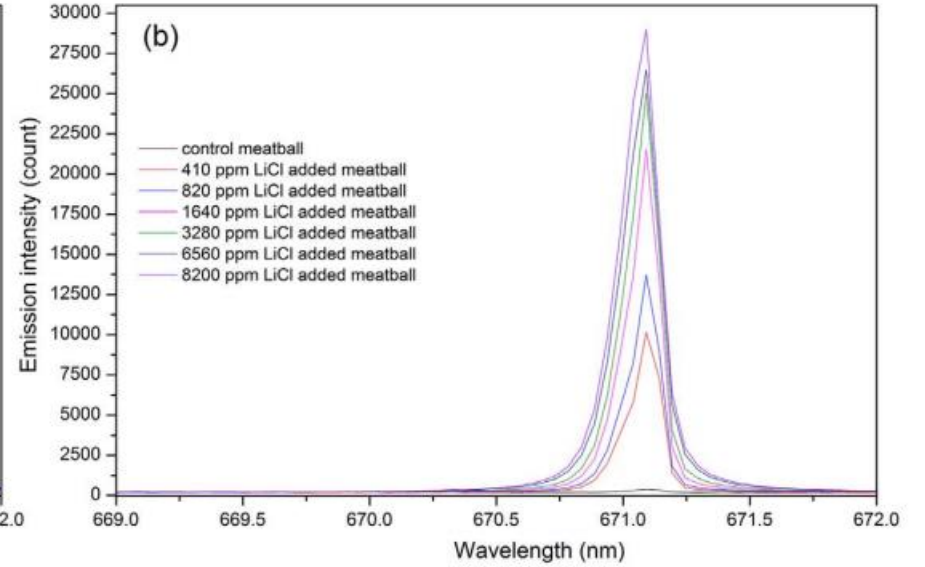
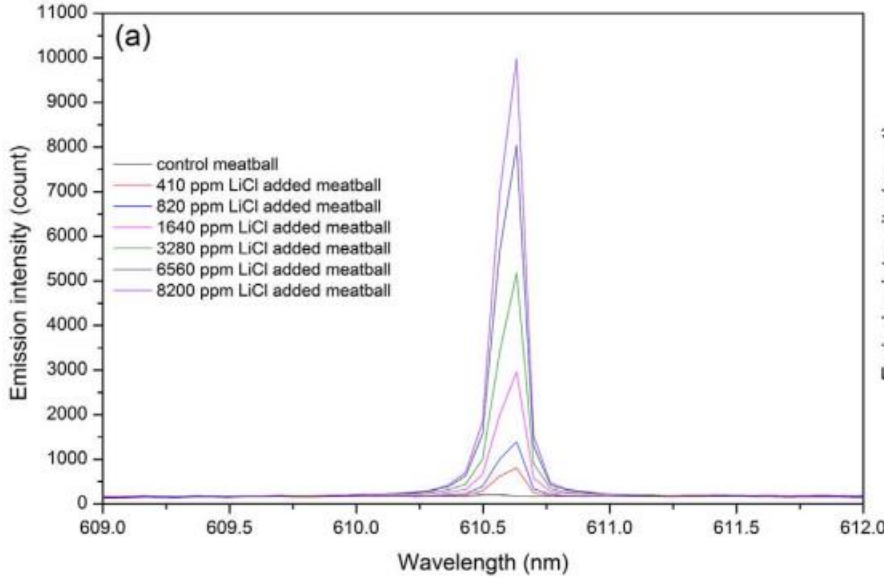


# Et Ürünlerinde LiCl<sub>2</sub> Miktarının Saptanması



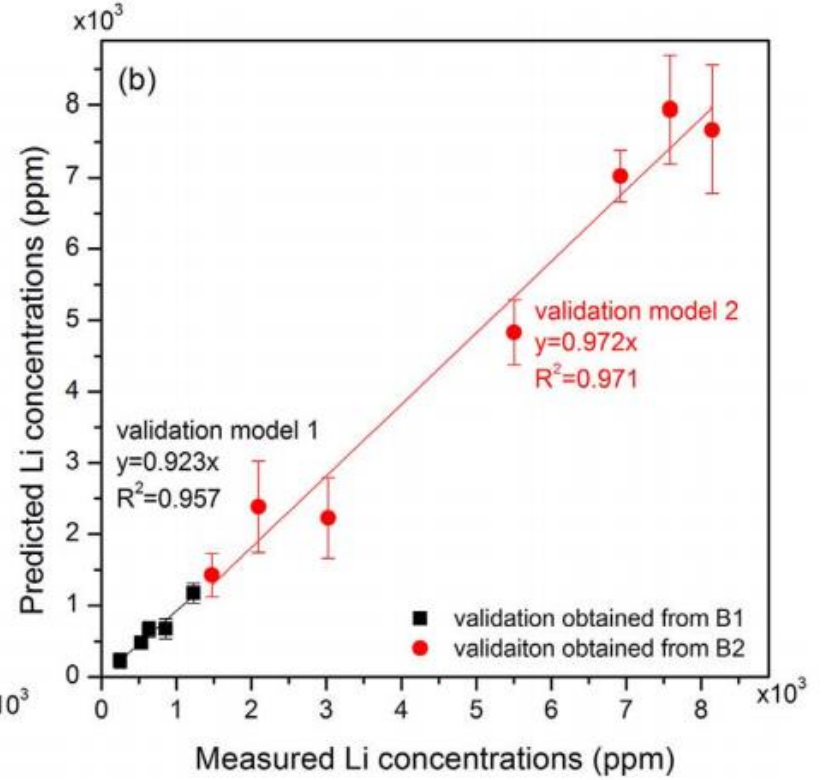
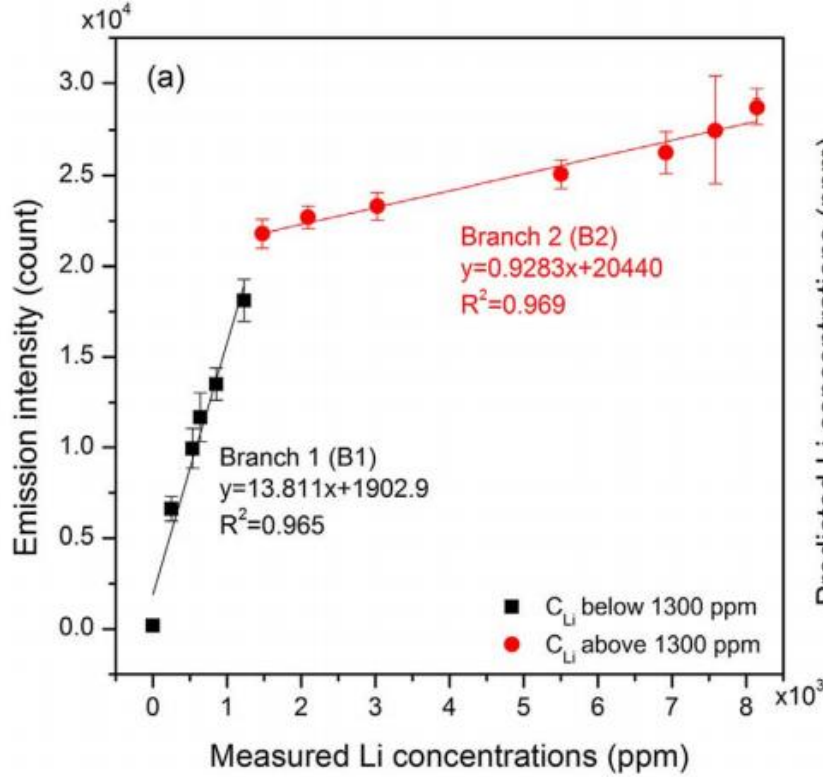
Köfte (a) ve köfte harcını oluşturan malzemelerin (b) LIBS spektrumları

# Et Ürünlerinde LiCl<sub>2</sub> Miktarının Saptanması



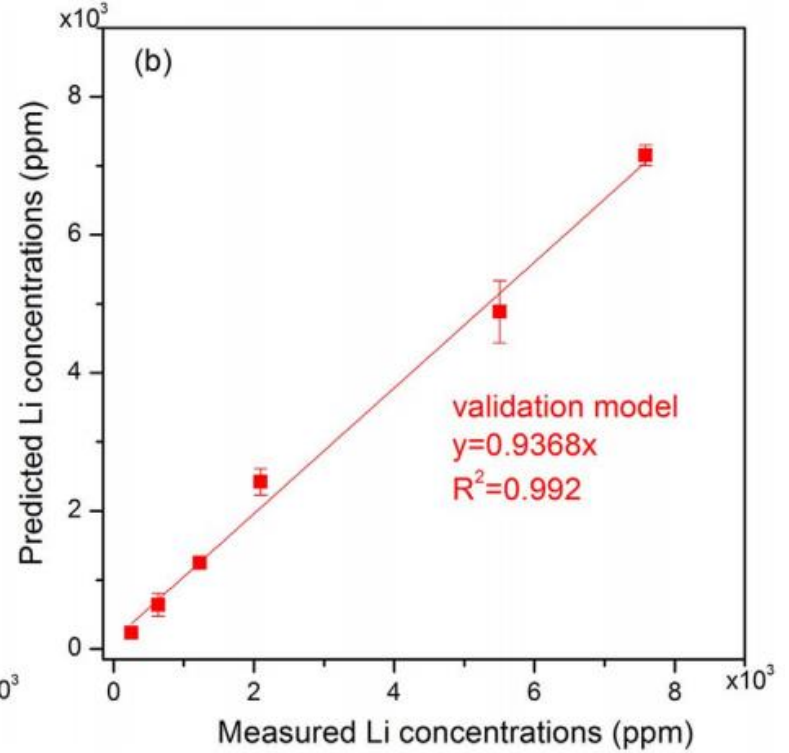
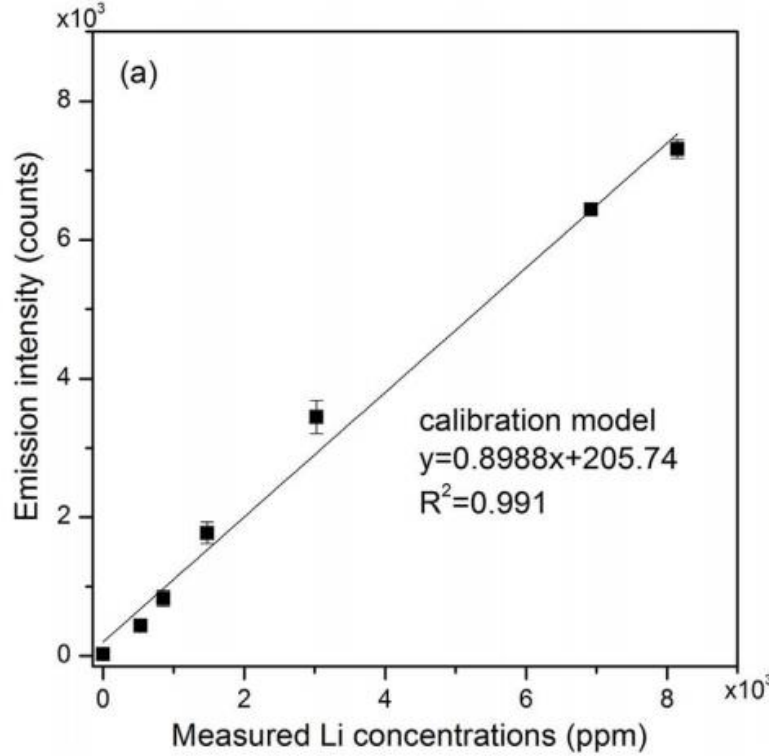
Artan lityum konsantrasyonuna bağlı olarak 610 nm (a) ve 670 nm (b) dalgabıyundaki artan lityum pik intensiteleri

# Et Ürünlerinde LiCl<sub>2</sub> Miktarının Saptanması



670 nm dalgaboyundaki lityum emisyonuna bağlı kalibrasyon (a) ve validasyon (b) garfikleri

# Et Ürünlerinde LiCl<sub>2</sub> Miktarının Saptanması



610 nm dalgaboyundaki lityum emisyonuna bağlı kalibrasyon (a) ve validasyon (b) garfikleri

# Et Ürünlerinde LiCl<sub>2</sub> Miktarının Saptanması

Validasyon çalışmasına ait istatistiksel parametreler

Parametreler	670 nm kalibrasyon	670 nm kalibrasyon	610 nm kalibrasyon
	<1300 ppm	>1300 ppm	
LOD (ppm)	4,64	2855	22,6
LOQ (ppm)	14,07	8651	68,5
RSD (%)	11,4	12,8	11,4
REP (%)	16,2	15,9	13,4

## SONUÇLAR VE YORUM

- Lazer indüklü plazma spektroskopisi (LIBS), hızlı, yüksek kesinlik ve hassasiyette multi elementel bir analiz tekniği olması sebebiyle gıda analizlerinde yüksek uygulama potansiyeli bulunan bir spektroskopi tekniğidir.
- Zaman alan, yüksek miktarda sarf malzeme ihtiyacı duyan, tekrarlanabilirliği göreceli olarak sorunlu olan bazı analiz metodlarının yerini alma potansiyeli bulunmaktadır.
- Çevre dostu bir analiz metodudur.
- En önemli avantajları:
  - Minimum örnek hazırlama
  - Katı, sıvı ve gaz örneklerde ölçüm kabiliyeti
  - Sahada analize imkan sağlama
  - Minimum örnek miktarı ihtiyacı
  - Üretim sistemine entegrasyon potansiyeli

# TEŞEKKÜRLER...

- Gerçekleştirilen çalışmalar:
  - Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı,
  - Türkiye Bilim ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)
  - Hacettepe Üniversitesi, Bilimsel Araştırmalar Birimi





**TEŞEKKÜRLER...**