

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Gelis/Received</u> 12.05.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 13.11.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.312079	

Bir içecek numunesindeki renklendiricilerin ultraviyole spektrofotometre kullanılarak kemometrik yöntemlerle tayini

Güzide Pekcan Ertokuş^{*1}

ÖZ

Bu çalışmada, toz içecek örneğinde bulunan renk maddelerinin ultraviyole spektrofotometre kullanılarak kemometrik yöntemlerle tayini gerçekleştirilmiştir. Kemometrik yöntemlerden, temel bileşen regresyonu yöntemi (PCR) ve kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS), bir toz içecek içerisinde bulunan sunset yellow ve β -karotenin miktar tayininde başarı ile uygulanmıştır. Uygulanan kemometrik yöntemler yardımıyla elde edilen sonuçlar son derece hızlı, basit ve güvenilir sonuçlardır.

Anahtar Kelimeler: Sunset Yellow, β -karoten, kemometrik yöntem, PLS, PCR.

Determination of the colorants in a beverage sample by chemometric methods using an ultraviolet spectrophotometer

ABSTRACT

In this study, color materials in powdered beverage samples were determined by chemometric methods using and UV/VIS spectrophotometer. From the chemometric methods, the principal component regression (PCR) and the partial least squares method (PLS) were successfully applied in the determination of the amount of sunset yellow and β -carotene contained in a powdered beverage. The results obtained with the help of applied chemometric methods are extremely fast, simple and reliable results.

Keywords: Sunset yellow, β -caroten, chemometric methods, PLS, PCR.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar

¹ Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta, guzideertokus@sdu.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tek başına gıda olarak tüketilemeyen, gıdanın alıcıya kadar çıkması esnasında gıda maddesinin renk, görünüş gibi özelliklerini korumak, düzeltmek veya istenmeyen değişikliklere neden olmasını engellemek amacıyla gıdalara eklenen maddeler renk maddeleridir [1]. Renk maddeleri, gıda endüstrisinin farklı kollarında kaybolan rengi geri kazandırmak, azda olsa kayba uğramış olan ya da hiçbir renge sahip olmayan yapıya renk vermek için kullanılan gıda katkı maddeleri olarak ta ifade edilir [2]. Gıdalarda sentetik renklendiricilerin kullanılmasıyla birlikte, renklendirilmiş gıdaları tüketen çocuklarda ve yetişkinlerde, alerjik reaksiyonlar [3] hatta ileri kullanım düzeyinde kanser vakalarına [4] rastlanmaktadır. Bu nedenle tاینleri önemlidir. Tاینlerinde renk maddelerini içeren karışımların kimyasal ön ayırması olmaksızın spektrofotometrik olarak eş zamanlı analizleri deneysel aşamada kolaylık sağlamaktadır [5]. Yapılan kaynak taramalarında deneylerden elde edilen veriler, PLS, PCR gibi farklı kemometrik yaklaşımlarla incelendiği gözlenmiştir [6,7]. İki veya daha fazla sayıda etken bileşiğin olduğu karışım örneklerde, etken bileşiklerin ön ayırma işlemi yapılmaksızın kantitatif analizi kimyanın her alanında temel sorunlarından birisidir. Bu tür numunelerin ayrı ayrı numunelerde analizi için farklı enstrümental tekniklerin kullanıldığı çalışmalarda mevcuttur. β -karoten, spektrofotometrik [8] olarak; sunset yellow, spektrofotometrik olarak [9,10,11], elektrokimyasal olarak [12,13], kolorimetrik olarak [14], yüksek performans sıvı kromatografisi ile [15], floresans yöntemi [16], raman spektroskopisi [17], viskozite [18] ve adsorpsiyon tekniği [19] ile incelenmişlerdir. Literatür incelendiğinde sunset yellow ve β -karotenin birlikte eş zamanlı tاینine rastlanmamıştır. Bu çalışmada klasik spektrofotometrik yöntem yanına kemometrik yöntemler eklenerek veriler daha hassas değerlendirilmiştir ve sonuçların doğruluğu artırılmaya çalışılmaktadır [20].

Deneysel veriler, kemometrik kalibrasyonlar olan PLS ve PCR [21,22,23,24] ile hesaplanmıştır. Varyans analizi (ANOVA) tekniği kullanılarak grup ortalamaları arasındaki farklılığın veya farklı analitik yöntemler ile elde edilen analiz sonuçlarının ortalamaları arasındaki farklılığın önemli olup olmadığına bakılmıştır. Gruplar arası, gruplar içi serbestlik dereceleri ve gruplar arası-gruplar içi kareler toplamı hesaplanmış ve bu değerlerin oranlanmasıyla F değeri elde edilmiştir.

Elde edilen F değeri F değeri F tablosundan ($\alpha:0,05$) okunan değerle kıyaslanmıştır [25,26,27].

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Cihaz (Apparatus)

□Ultra Viyole Absorbans ölçümleri için spektrofotometre cihazı olarak □V 1700 Pharmaspec Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japan) kullanılmıştır.

2.2. Kemometrik Program (Chemometric Program)

Cihazdan okunan absorbans değerleri ile konsantrasyon değerleri elimizde lisansı bulunan Minitab 17 [28] paket programı ile kemometrik olarak değerlendirilmiştir.

2.3. Kullanılan Kimyasallar (Reagents)

Deney aşamasında kullanılan analitik saflıktaki sunset yellow, β -karoten ve hidroklorik asit, Aldrich marka saf maddelerdir. Sunset yellow ve β -karotenden 100 ppm olacak şekilde çözücü olarak 0,1 M HCl ile stok çözeltileri hazırlanmış ve deneyde hazırlanan diğer çözeltiler bu stok çözeltiden hazırlanmıştır.

2.4. Yöntem (Method)

□Ultra Viyole Spektrofotometrisi yönteminde ilk adıma cihazının kalibrasyonu ile başlanır. Kalibrasyon işleminde aynı zamanda da çözücümüz olan 0,1 M HCl çözeltisi kullanılır. Böylelikle girişim etkileri yok edilir. İkinci adımda, önce renk maddelerinin tekli halde spektrum okumaları yapılır. Bu adım sırasında 100 ppm'lik stok çözeltilerinden derişimleri 0,4-2 ppm arasında olacak şekilde çözeltiler hazırlanır. Diğer adımda, renk maddelerinin sentetik karışımları (Tablo 2.) hazırlanır ve absorbans değerleri okunur. En son adımda ticari numune yani toz içecek için absorbans okuması yapılmıştır. Ticari numune olarak marketlerde bulunan KONTAT toz içecek kullanıldı. Toz örnekten alınan 0,5 gram örnek 0,1 M HCl'de çözümlenerek manyetik karıştırıcıda 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra süzülerek absorbans okuması yapıldı.

3.BULGULAR (RESULTS)

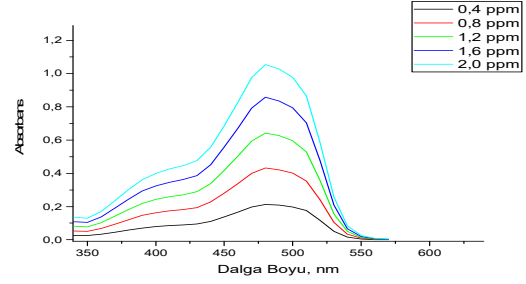
3.1. Renk maddelerinin spektroskopik özellikleri (Spectroscopic properties of color substances)

Kemometrik kalibrasyonların renk maddelerinin analizi için önce her bir renk maddesinin 100 ppm 0,1 M HCl de standart çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra 0,4-20 ppm aralığında iki maddeden de ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. Önce saf maddelerle çalışılarak her bir bileşenin hangi aralıkta spektrum verdiği belirlenmiştir. Ölçümler 200-800 nm arasında yapılmıştır. Daha sonra aralık konsantrasyon seti için ve kullanılacak olan istatistik programı doğrultusunda dalga boyu aralığı 340 nm- 570 nm olarak daraltılmıştır. Bu işlem sonrası absorbanslar ölçülerek kaydedilmiştir. Her bir renk maddesinin derişimleri (ppm) ve absorbans değerlerinden yararlanılarak maksimum spektrum gösterdiği dalga boyları ve molar absorpsiyon katsayıları belirlenmiştir (Tablo 1.). Molar absorpsiyon katsayısı [29,30] derişim ve absorbans değerleriyle çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır.

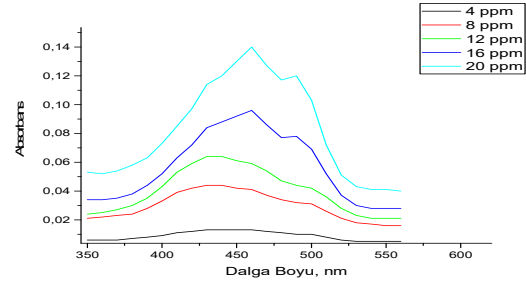
Tablo 1. Renk maddelerinin spektroskopik özellikleri (Spectroscopic properties of color substances)

Renk maddesi	Mak. abs. yaptığı dalgaboyu	Korelasyon katsayısı
Sunset Yellow	483,60 nm	0,9997
β -karoten	461 nm	0,9942

Her bir renk maddesinin tekli durumda spektrumları alınır. Bu spektrumlar alınırken sunset yellow ve β -karoten için derişim aralığı sırasıyla 0,4-20 ppm dir. Bu derişim aralıkları, tayin edilecek renk maddeleri için doğrusallığın olduğu bölgedir. Çünkü absorbans ve derişim değerlerinin grafiği incelendiğinde bu iki değişken grubu arasındaki doğrusal ilişkiyi belirtmek için korelasyon katsayısı değerleri [31] hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerlerin teorik olarak 1 değerine yakın olması absorbans ve derişim değerleri arasında doğrusallığın olduğunu gösterir.



Şekil 1. Sunset Yellow Maddesinin absorpsiyon spektrumu (The absorption spectrum of Sunset Yellow)



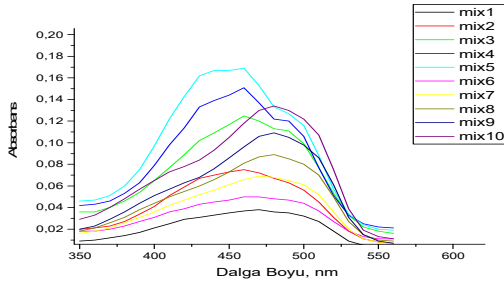
Şekil 2. β -Karoten Maddesinin absorpsiyon spektrumu (The absorption spectrum of β -caroten)

3.2. Kalibrasyon yönteminin validasyonu (Validation of calibration method)

Temel Bileşen Analizi için 0,4-20 ppm doğrusal çalışma aralığında sunset yellow ve β -karoten içeren çözeltilerin standart serisi stok çözeltilerinden yararlanılarak hazırlanmıştır. Renk maddelerini içeren 10 adet yapay karışım çözeltilerinden ibaret olan bir konsantrasyon seti hazırlanmıştır. Konsantrasyon seti hazırlanırken tekli haldeki çözeltilerden alınan spektrumların absorbanslarıyla ilişkili değerlendirme yapılmıştır. Renk maddelerinin birinin derişimi sabit tutulurken diğerinin sabit tutulan yanında nasıl spektrum verdiği incelenmiştir.

Tablo 2. Sunset Yellow- β -karoten karışımlarını içeren konsantrasyon seti

Konsantrasyon (ppm)		
NO	Sunset Yellow	β -Karoten
1	0,4	4
2	0,4	8
3	0,4	12
4	0,4	16
5	0,4	20
6	0,4	4
7	0,8	4
8	1,2	4
9	1,6	4
10	2	4



Şekil 3. Sentetik karışımın absorpsiyon spektrumu

PCR ve PLS kalibrasyonları için hazırlanan kalibrasyon setinin 340 nm- 570 nm dalga boyu aralığında $\Delta\lambda= 0,1$ nm aralıklarla absorpsiyon değerleri okundu. Kısmi en küçük kareler yönteminde absorpsiyon ve derişim arasındaki matematiksel ifadeye dayalı PLS kalibrasyonu kurulmuştur. Sunset yellow ve β -karoten içeren karışımların 340 nm- 570 nm dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri okunarak PLS kalibrasyonunda bu renk maddelerinin miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir. PCR yöntemi kalibrasyon seti için ölçülen absorpsiyon matrisinin parçalanmasıyla elde edilen temel bileşen regresyonuna dayalı bir yöntemdir. PCR algoritmasına göre kalibrasyon setinin absorpsiyon ve konsantrasyon değerlerinin varyans-kovaryans matrisleri hesaplandı. Kalibrasyon seti için absorpsiyonların varyans-kovaryans matrisinin dekompozisyon işlemine tabi tutulmasından sonra konsantrasyonlar arasındaki matematiksel ilişkiye dayalı PCR kalibrasyonu kuruldu. Renk maddelerini içeren karışımların yukarıda belirtilen dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri okunarak PCR kalibrasyonunda bu etken maddelerin miktar tayinleri gerçekleştirildi. Gerek PLS gerek PCR yönteminde önce temel bileşen analizi adı verilen PCA yöntemi yapılarak temel bileşen sayıları hesaplandı [32].

Hazırlanan konsantrasyon seti kullanılarak yapılan PLS ve PCR kalibrasyonlarının geri kazanım (GK) değerleri ve bağıl standart sapma değerleri hesaplanmıştır. PLS ve PCR kalibrasyonlarının yönteminin sentetik karışımlar için hesaplanan sonuçlar tablo 3. ve tablo 4. de gösterilmiştir. Bilinen derişimlere karşı bulunan derişimler hesaplanırken cross-validasyon [33,34] işlemi kullanılmıştır. Böylelikle kalibrasyon işlemine kullanılan çözeltiler, ticari numune işleminde kullanılmayarak hatanın önüne geçilmiştir.

Tablo 3. Sentetik olarak hazırlanan karışımındaki renk maddelerinin PLS kalibrasyonu ile hesaplanan sonuçları

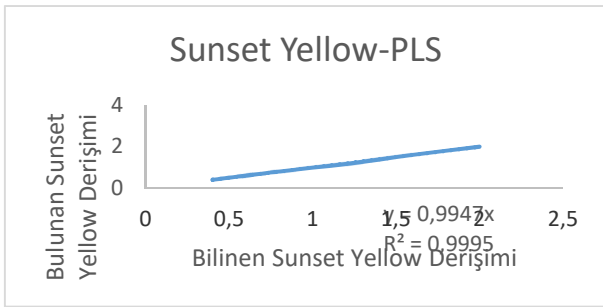
(The results of PLS calibrations of the colorants in the synthetically prepared mixture)

Sunset Yellow			
No	Konulan (ppm)	Bulunan (ppm)	% Geri Kazanım
1	0,4	0,4026	100,65
2	0,4	0,4007	100,18
3	0,4	0,4017	100,43
4	0,4	0,3995	99,88
5	0,4	0,3907	97,68
6	0,4	0,4072	101,80
7	0,8	0,8076	100,95
8	1,2	1,155	96,25
9	1,6	1,5851	99,07
10	2	1,9899	99,50
			Ortalama=99,64
			SS=1,64
β -Karoten			
Konulan (ppm)	Bulunan (ppm)	% Geri Kazanım	
4	3,9591	98,98	
8	7,9011	98,77	
12	12,104	100,87	
16	16,003	100,02	
20	19,855	99,27	
4	3,8957	97,39	
4	4,0601	101,50	
4	4,1048	102,62	
4	4,0090	100,23	
4	3,8390	95,98	
			Ortalama=99,56
			SS=1,95

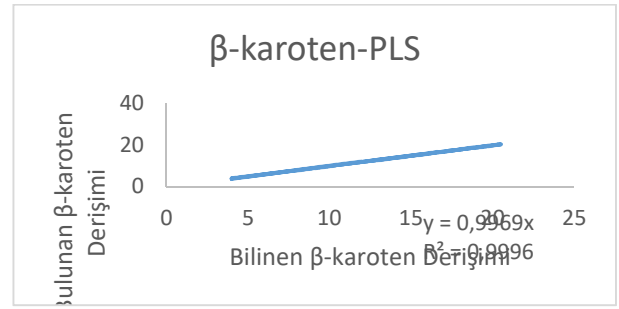
Tablo 4. Sentetik olarak hazırlanan karışımındaki renk maddelerinin PCR kalibrasyonu ile hesaplanan sonuçları

(The results of PCR calibrations of the colorants in the synthetically prepared mixture)

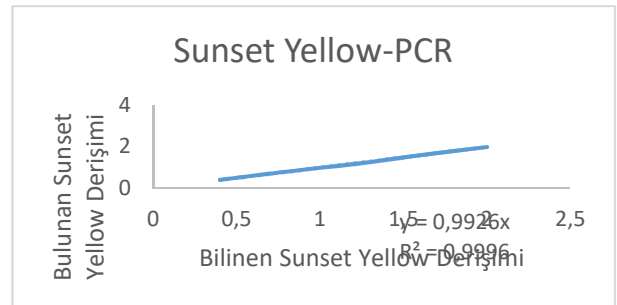
No	Sunset Yellow		
	Konulan (ppm)	Bulunan (ppm)	% Geri Kazanım
1	0,4	0,4037	100,93
2	0,4	0,402	100,50
3	0,4	0,4021	100,53
4	0,4	0,4042	101,05
5	0,4	0,4044	101,10
6	0,4	0,4077	101,93
7	0,8	0,8044	100,55
8	1,2	1,1628	96,90
9	1,6	1,5927	99,54
10	2	1,9862	99,31
		Ortalama=100,24	SS=1,39
β-Karoten			
	Konulan (ppm)	Bulunan (ppm)	% Geri Kazanım
4	3,9611	3,9611	99,0275
8	8,007	8,007	100,0875
12	11,8014	11,8014	98,345
16	15,9459	15,9459	99,66188
20	19,9041	19,9041	99,5205
4	3,9573	3,9573	98,9325
4	3,8926	3,8926	97,315
4	4,0438	4,0438	101,095
4	4,0285	4,0285	100,7125
4	3,9646	3,9646	99,115
		Ortalama=99,38	SS=1,11



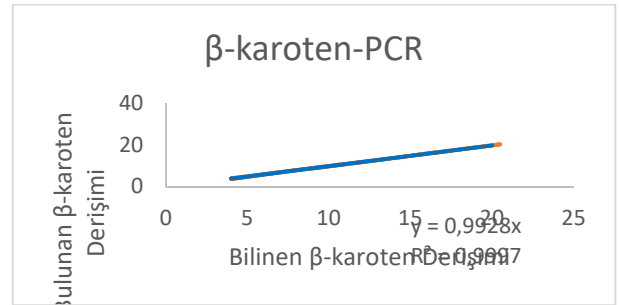
Şekil 4. PLS kalibrasyon basamağında Sunset Yellow için bilinen ve bulunan derişim değerlerinin lineer regresyon grafiğı ve istatistiksel sonuçları (Linear regression graph and statistical results of actual and predicted concentrations for Sunset Yellow at the PLS calibration step)



Şekil 5. PLS kalibrasyon basamağında β-karoten için bilinen ve bulunan derişim değerlerinin lineer regresyon grafiğı ve istatistiksel sonuçları (Linear regression graph and statistical results of actual and predicted concentrations for β-caroten at the PLS calibration step)



Şekil 6. PCR kalibrasyon basamağında Sunset Yellow için bilinen ve bulunan derişim değerlerinin lineer regresyon grafiğı ve istatistiksel sonuçları (Linear regression graph and statistical results of actual and predicted concentrations for Sunset Yellow at the PCR calibration step)



Şekil 7. PCR kalibrasyon basamağında β-karoten için bilinen ve bulunan derişim değerlerinin lineer regresyon grafiğı ve istatistiksel sonuçları (Linear regression graph and statistical results of actual and predicted concentrations for β-caroten at the PCR calibration step)

3.3.PLS ve PCR yöntemlerinin ANOVA test sonuçları (ANOVA test results for PLS and PCR methods)

Hem sunset yellow hem de β-karoten için bilinen değerler ile bulunan değerler PCR ve PLS yöntemleri için karşılaştırıldı ve yöntemlerin ne derece uygun olduğunu kıyaslamak amacıyla varyans analizi yani ANOVA testi yapılmıştır. Varyans analizinde sonuçlardan hesaplanan ve

grup içi ve gruplar arası değerlerden teorikte var olan F değerleri kıyaslanmıştır. Hesaplanan F değerinin, teorik F değerinden küçük olup olmadığı ve pearson korelasyon katsayısı olarak bilinen p-değeri > p=0,05 belirlenmiştir. Temel bileşen regresyonu (PCR) için sırasıyla gruplar arası ve grup içi serbestlik dereceleri sırasıyla 1 ve 18 ise % 95 güven aralığında F-tablo değeri 4,41 olmasına karşılık sunset yellow için hesaplanan F-test değeri 0,000127 ve p-değeri 0,99, β-Karoten için hesaplanan F-test değeri 0,000345 ve p-değeri 0,99, ve kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) için gruplar arası ve grup içi serbestlik dereceleri sırasıyla 1 ve 18 ise % 95 güven aralığında F-tablo değeri 4,49 olmasına karşılık sunset yellow için hesaplanan F-test değeri 0,000584 ve p-değeri 0,98, β-Karoten için hesaplanan F-test değeri 0,000102 ve p-değeri 0,99 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de hesaplanan F değerleri, F-tablo değerlerinden küçük, pearson korelasyon katsayısı değerleri ise 0,05 değerinden büyüktür. Bu değerler bize PLS ve PCR yöntemlerinin numune analizinde kullanılmasının uygun olduğunu göstermiştir.

3.4. Kemometrik metotların validasyonu (Validation of chemometric methods)

PLS ve PCR kemometrik metotlarından elde edilen sonuçları değerlendirirken karelerin tahmin hatalarının toplamı (prediction error sum of squares-PRESS) ve kalibrasyonun standart hatası (standard error of calibration-SEC) hesaplanır. Hesaplanan PRESS değerleri için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (C_i^{Bilinen} - C_i^{bulunan})^2 \quad (1)$$

SEC değerlerinin hesabı için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i^{Bilinen} - C_i^{bulunan})^2}{n-1}} \quad (2)$$

Tablo 5. PLS ve PCR yöntemleri ile hesaplanan istatistiksel parametreler

(Calculated Statistical parameters with PLS and PCR methods)			
Parametre	Metot	Sunset Yellow	Beta-carotene
SEC	PLS	0,0033	0,0277
	PCR	0,0029	0,0217
PRESS	PLS	0,0003	0,0095
	PCR	0,0002	0,0070

Tablo 6. Ticari numunedeki sonuçlar (Results on powder sample)

No	PLS	
	Sunset Yellow	β- Karoten
1	0,4490	0,1897
2	0,4234	0,1789
3	0,4356	0,1678
Ortalama	0,436	0,1788
Standart Sapma	0,012804687	0,01095
No	PCR	
	Sunset Yellow	β- Karoten
1	0,4435	0,1567
2	0,4456	0,1657
3	0,4765	0,1678
Ortalama	0,4552	0,1634
Standart Sapma	0,018476	0,005897
No	Klasik UV Yöntemi	
	Sunset Yellow	β- Karoten
1	0,46	0,20
2	0,49	0,18
3	0,50	0,23
Ortalama	0,48	0,203
Standart Sapma	0,021	0,025

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Çalışmamızda, piyasada satılan bir toz içecek numunesindeki gıda boyalarını analiz etmeye yönelik çalışmada □ltra-Viyole Görünür Alan Spektroskopisi, kemometri yöntemi ile birlikte kullanılmıştır.

β-Karoten ve sunset yellow boya standart maddelerinin □V spektrumları alınarak, çalışma yapılabilecek saflıkta olduğu belirlenmiş ve analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. β-Karoten ve sunset yellow için, □V yöntemi, istatistiksel olarak desteklenmiştir. Yönteminin standart eğrilerinin regresyon analizi yapılarak sonuçlar istatistik hesaplanmıştır. Oluşturulan eğrilerin bir

doğru olup olmadığını anlamak, bulunan doğrusallık sınırının uygun olup olmadığını belirlemek için doğrusallıktan ayrılışın önem testi yapılmıştır. FH < FT olduğundan, doğrusallıktan sapmanın önemsiz olduğu bulunmuştur.

Kemometrik program kullanılırken de yine F testi göz önüne alınmıştır. Ticari numuneye geçmeden önce yapılan deneysel tasarım esnasında hazırlanan sentetik modelde de sonuçlar kıyaslanmıştır. Sentetik modele ilave ettiğimiz madde miktarları ile kemometrik programdan elde ettiğimiz deneysel sonuçlar kıyaslanmıştır. Grup içi ve gruplar arası serbestlik dereceleri yardımıyla F testi yapılmıştır. F testi sonucuna göre kullandığımız modeli ticari numuneye uygulayıp uygulayamayacağımıza karar verilmiştir. FH < FT olduğunda model uygulanmıştır. Temel bileşen regresyonu ve kısmi en küçük kareler yöntemlerinin doğruluk ve kesinliğini kıyaslamak amacıyla elde edilen sonuçlara Varyans analizi uygulanmıştır. Her iki kemometrik yöntem içinde hesaplanan F değerleri teorik F değerinden küçüktür ki bu da bize uyguladığımız yöntemin doğruluk ve kesinliğinin açısından uygun olduğunu göstermektedir.

Yöntemimizde β -Karoten ve sunset yellow için % geri kazanım değerleri ortalama olarak gerek sentetik karışım için, gerekse ticari numune için bulunmuştur. Her bir yöntem içinde geri kazanımlar yüksek değerlerde bulunmuştur. Çalıştığımız renk maddelerinin her birinin saf haldeki spektrumları alınmış ve daha sonra bu renk maddelerinin sentetik karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan konsantrasyon seti (tablo 2) kullanılarak kurulan PCR ve PLS kemometrik metotlarının kesinlik ve doğruluğu değerlendirilmiştir.

β -Karoten ve sunset yellow içeren karışımlarda validasyon işleminde tahmin edilen hataların karelerinin toplamı (PRESS) değerleri ve kalibrasyonun standart hatası (SEC) değerleri de hesaplanmıştır. PRESS ve SEC değerlerinin sıfıra yakın olması doğruluk düzeyini arttırmaktadır.

Uygulanan kemometrik yöntemlerin gıdalardaki renk analizlerinde duyarlılık yüksek olup sonuçların tekrarlanabilir olduğu sonuç olarak gözlemlenmiştir.

\square V spektrofotometrisi yönteminin kemometrik yöntemlerle geliştirilmesi ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde ve klasik \square V spektrofotometrisi yöntemi ile kıyaslandığında, tekrarlanabilir, duyarlı ve doğru sonuç elde edilmiş olup aynı zamanda ticari numuneyi oluşturan β -Karoten ve sunset yellow birbiri yanında herhangi bir ön ayırma işlemine gerek olmadan analiz edilebilmiştir. Bu kullanılan kemometrik yöntemlerin renk maddesi içeren başka gıda numunelerinin analizinde önerilebileceği görüşüne varılmıştır. Kemometrik yöntemler ile elde edilen ticari numune sonuçları, klasik \square V spektrofotometrisi yöntemi ile hesaplanan sonuçlarla kıyaslandığında standart sapma değerleri kemometrik yöntemlerde daha düşüktür. Bu da kemometrik yöntemleri eş zamanlı tayin sağlaması yanında hassas olduğunu da göstermektedir.

REFERANSLAR (REFERENCES)

- [1] Boğa, A., Binokay, S., "Gıda katkı maddeleri", pp. 141-154, 2010.
- [2] Saldamlı, İ., "Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları", 520s, Ankara, 1998.
- [3] Fevetea, G., Sophia, T., "Common Food Colorants and Allergic Reactions in Children: Myth or Reality?", *Food Chemistry*, vol. 230, pp. 578-588, 2017.
- [4] Güngörmez, H., "Doğal Boyalar ve Tuz", *İğdır Üniv. J.Inst.Sci.&Tech*, vol.5(1), pp. 57-63, 201.
- [5] Yongnian, N., Gong, X., "Simultaneous Spectrophotometric Determination of Mixtures of Food Colorants", *Analytica Chimica Acta*, vol. 354, pp. 163-171, 1997.
- [6] Aktaş, AH., Karagöz, SG., "Application of Independent Component Analysis, Principal Component Regression and Partial Least Squares Methodologies for The Simultaneous Potentiometric Titration of Some Amino Acids", *RSC Advances*, DOI: 10.1039/C6RA09773A, vol.6, pp. 69902-69908, 2016.
- [7] Berzas Nevado, J.J., Rodríguez Flores, J., Guiberteau Cabanillas, C., Villaseñor Llerena, M.J., Contento Salcedo, A., "Resolution of Ternary Mixtures of Tartrazine, Sunset Yellow and Ponso 4R by Derivative Spectrophotometric

Ratio Spectrum-Zero Crossing Method in Commercial Foods”, *Talanta*, vol. 46, pp. 933-942, 1998.

[8] Çetin, E.S., Babalık, Z., Göktürk Baydar, N., “Bazı Sofralık Üzüm Çeşitlerinde Tanelerdeki Toplam Karbonhidrat, Fenolik madde, Antosiyanin, β -karoten ve C Vitamini İçeriklerinin Belirlenmesi”, IV. Ulusal Üzümsü Meyveler Sempozyumu, pp. 151-159, 2012.

[9] Asadpour-Zeynali, K., Manafi-Khoshmanesh, S., “Simultaneous Spectrophotometric Determination of Sunset Yellow and Quinoline Yellow in a Single Step”, *Journal of The Chinese Chemical Society*, vol.62, pp. 772-779, 2015.

[10] Issa, A.A., Al-Degs, Y.S., El-Sheikh, A.H., Al-Reyani, A.Y., Al-Bakain, R.Z., Abdelghani, J.I., Newman, A.P., “Application of Partial Least Squares-Kernel Calibration in Competitive Adsorption Studies Using an Effective Chemically Activated Biochar”, *Clean: Soil Air Water*, vol.45(4), pp. 1-13, 2017.

[11] Benvidi, A., Abbasi, S., Gharagkani, S., Tezerjani, M.D., Masoum, S., “Spectrophotometric Determination of Synthetic Colorants Using PSO-GA-ANN”, *Food Chemistry*, vol.220, pp. 377-384, 2017.

[12] Rovina, K., Siddiquee, S., Shaarani, S.M., “Highly Sensitive Electrochemical Determination of Sunset Yellow in Commercial Food Products Based on CHIT/GO/MWCNTs/AuNPs/GCE”, *Food Control*, vol.82, pp. 66-73, 2017.

[13] Dorraji, P.S., Jalali, F., “Electrochemical Fabrication of a Novel ZnO/Cystetic Acid Nanocomposite Modified Electrode and its Application to Simultaneous Determination of Sunset Yellow and Tartraine”, *Food Chemistry*, vol.227, pp. 73-77, 2017.

[14] Hosseininia, S.A.R., Kamani, H.M., Rani, S., “Quantitative Determination of Sunset Yellow Concentration in Soft Drinks via Digital Image Processing”, *Food Measure*, vol.11, pp. 1065-1070, 2017.

[15] Zor, Ş.D., Aşçı, B., Dönmez, Ö.A., Küçükcaraca, D.Y., “Simultaneous Determination of Potassium Sorbate, Sodium Benzoat, Quinoline Yellow and Sunset Yellow in Lemonades and

Lemon Sauces by HPLC Using Experimental Design”, *Journal Of Chromatographic Science*, vol.54(6), pp. 952-957, 2016.

[16] Yuan, Y., Zhao, X., Qiao, Zhu, J., Liu, S., Yang, J., Hu, X., “Determination of Sunset Yellow in Soft Drink Based on Fluorescence Quenching of Carbon Dots”, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, vol.167, pp. 106-110, 2016.

[17] Ai, Y., Liang, P., Wu, Y., Dong, Q., Li, J., Bai, Y., Xu, B., Yu, Z., Ni, D., “Rapid Qualitative and Quantitative Determination of Food Colorants by Both Raman Spectra and Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)”, *Food Chemistry*, vol.241, pp. 427-433, 2018.

[18] Asaadi, S., Hajian, R., “DNA Binding Studies Of Sunset Yellow FCF Using Spectroscopy, Viscometry and Electrochemical Techniques”, *Journal of Molecular Structure*, vol.1146, pp. 861-867, 2017.

[19] Tikhomirova, T.I., Ramazanova, G.R., Apyari, V.V., “A Hybrid Sorption-Spectrometric Method For Determination of Synthetic Anionic Dyes in Foodstuff”, *Food Chemistry*, vol.221, pp. 351-355, 2017.

[20] Dinç, E., “Kemometri Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri”, *Hacettepe Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Dergisi*, vol. 27(1), pp. 61-92, 2007.

[21] Liao, L., Yang, J., Yuan, J., “Process Monitored Spectrophotometric Titration Coupled With Chemometrics For Simultaneous Determination Of Mixtures Of Weak Acids”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 591, pp. 123-131, 2007.

[22] Hemmateenejad, B., Akhond, M., Samari, F., “A Comparative Study Between PCR And PLS In Simultaneous Spectrophotometric Determination of Diphenylamine, Aniline And Phenol: Effect Of Wavelength Selection”, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, vol.67, pp. 958-965, 2007.

[23] Afkhami, A., Sarlak, N., Zarei, A.R., “Simultaneous Kinetic Spectrophotometric Determination Of Cyanide And Thiocyanate

□sing The Partial Least Squares (PLS) Regression”, *Talanta*, vol. 71, pp. 893-899, 2007.

[24] Yongnian, N., Zhang, G., Kokot, S., “Simultaneous Spectrophotometric Determination Of Maltol, Ethyl Maltol, Vanillin, Ethyl Vanillin In Foods By Multivariate Calibration And Artificial Neural Networks”, *Food Chemistry*, vol. 89, pp. 465-473, 2005.

[25] Dinç, E., “Kemometrik İşlem ve Yöntemlerin Analitik Kimyadaki Tipik Uygulamaları”, *Kemometri Yaz Okulu Notları*, s. 13-17, 2009.

[26] Kaba, A., Aktaş A.H., “Çeşitli Ligandları Kullanarak Fe^{3+} , Al^{3+} ve Cu^{2+} nin Bir Arada Spektrofotometrik Tayinleri İçin Yöntem Geliştirilmesi ve Elde Edilen Verilerin En Küçük Kareler Kalibrasyon Yöntemi (PLS) ve Temel Bileşen Regresyon (PCR) Yöntemi ile Değerlendirilmesi”, *SAUFBE*, Cilt 18, Sayı 1, s. 71-79, 2014.

[27] Aktaş AH, Mutlutürk B., “Demir ve Alüminyumun Doğal Sularda UV Spektrofotometrik Tayini için Yöntem Geliştirilmesi ve Elde Edilen Verilerin Kemometrik Kalibrasyon Yöntemleriyle Değerlendirilmesi”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol. 18(3), s.52-59, 2014.

[28] Minitab 17 Statistical Programme: <http://www.inovadanismanlik.com.tr> (30.11.2017)

[29] Ershov, B.G., Panich, N.M., “Chemical and Spectral Behavior of Nitric Acid in Aqueous Sulfuric Acid Solutions: Absorption Spectrum and Molar Absorption Coefficient of Nitronium Ion”, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, vol.188, pp. 179-182, 2018.

[30] Eissler, S., Kley, M., Bachle, D., Loidl, G., Meier, T., Samson, D., “Substitution Determination of Fmoc-Substituted Resins at Different Wavelengths”, *Journal of Peptide Science*, vol.23, pp. 757-762, 2017.

[31] Miao, J., Forget, B., Smith, K., “Predicting Correlation Coefficients for Monte Carlo Eigenvalue Simulations With Multitype

Branching Process”, *Annals of Nuclear Energy*, vol.112, pp. 307-321, 2018.

[32] Saganowska, P., Wesolowski, M., “Principal Component and Cluster Analyses as Supporting Tools for Co-Crystals Detection”, *J.Therm.Anal.Calorim.*, vol.130, pp. 45-55, 2017.

[33] Porfire, A., Muntean, D., Achim, M., Vlase, L., Tomuta, I., “Simultaneous Quantification of Simvastatin and Excipients in Liposomes Using Near Spectroscopy and Chemometry”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol.107, pp. 40-49, 2015.

[34] Tarhan, I., Kara, A.A.I.H, “Quantitative Determination of Free Fatty Acids in Extra Virgin Olive Oils by Multivariate Methods and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Considering Different Absorption Modes”, *International Journal of Food Properties*, pp. 1-8, 2017.