



Determination of the Compositional Differences in Organic and Conventional Milk using FTIR Spectroscopy

Ayse Demet Karaman^{1,2,a*}, Didem Peren Aykas^{2,3,b}, Luis Rodriguez-Saona^{2,c}, Valente Alvarez^{2,d}

¹Dairy Technology Department, Faculty of Agriculture, Aydin Adnan Menderes University, 09100 Aydin, Turkey

²Food Science and Technology Department, CFAES, Ohio State University, Columbus, Ohio, 43210, USA

³Food Science and Technology Department, Engineering Faculty, Aydin Adnan Menderes University 09100 Aydin, Turkey

*Corresponding author

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<i>Research Article</i>	The organic food production has become one of the most attention receiving methods over the past two decades. Previous investigations on the differentiation of milk from conventional and organic production regarding its content ingredients have been done by chromatographic and titrimetric methods that are more time-consuming than Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. However, contradictory results are reported in the literature about quality differences between organic and conventional foods. The aim of our research was to evaluate FTIR spectroscopy as a rapid method for the detection of organic milk adulteration. Hundred and eighty-five (98 organic, 87 conventional) pasteurized whole fat (3% fatty) milk samples were supplied by different pasteurized milk markets in Columbus, Ohio, USA. The spectra of 185 milk samples at $25\pm1^{\circ}\text{C}$ appeared quite homogeneous upon visual inspection. Infrared spectra were recorded between 4,000 and 700 cm^{-1} at a resolution of 4 cm^{-1} on the Agilent Cary 630 FTIR spectrometer with Soft Independent Modeling of Class Analogies (SIMCA) to analyze the spectra. Results showed well-separated clusters allowing discrimination of conventional samples from organic milk according to fatty acid differentiation. FTIR spectrometer, when compared to other techniques, has the main advantage in allowing very rapid measurements and findings characterized by quick results and analyses in the dairy industry for economic adulteration of cow's milk.
Received : 07/02/2020 Accepted : 02/02/2021	
Keywords: Organic milk Conventional milk FTIR Fatty acids SIMCA	

Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 9(3): 452-459, 2021

Organik ve Geleneksel Yöntemle Üretilen İçme Sütlerindeki Bileşim Farklılıklarının FTIR Spektroskopisi ile Belirlenmesi

MAKALE BİLGİSİ	ÖZ
<i>Araştırma Makalesi</i>	Son yirmi yilda en çok ilgi çeken gıda üretim yöntemlerinden birisi organik gıda üretimidir. Sütün organik ya da geleneksel yöntemlerle üretilip üretilmediğinin belirlenmesi, Fourier dönüşümlü kıızılıötesi (FTIR) spektroskopisinden daha uzun zaman alan kromatografik ve titrimetrik yöntemler ile yapılmaktadır. Bununla birlikte, literatürde organik ve geleneksel yöntemlerle üretilen gıdalar arasındaki kalite farklarıyla ilgili çelişkili sonuçlar bildirilmiştir. Bu çalışmanın amacı, organik ve geleneksel yöntemle üretilen içme sütlerinin bileşimlerindeki farklılığın tespiti için FTIR spektroskopisinin kullanılabilirliğinin değerlendirilmesidir. Araştırmada materyal olarak 185 adet (98 organik, 87 organik olmayan) pastörize tam yağılı (%3) süt numunesi, Columbus'daki (Ohio, ABD) çeşitli marketlerden tedarik edilmiştir. Kıızılıötesi spektrumlar, Agilent Cary 630 FTIR spektrometresi ile 4 cm^{-1} çözünürlükte 4.000-700 cm^{-1} arasında kaydedilmiş olup spektrum analizi için Yumuşak Bağımsız Sınıf Analojileri Modellemesi (SIMCA) yapılmıştır. Görsel inceleme sonucunda $25\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de 185 adet süt numunesinin spektrumlarının oldukça homojen olduğu tespit edilmiştir. FTIR teknolojisi ile elde edilen spektral veriler, organik ve geleneksel yöntemle üretilen içme sütlerinin bileşim özelliklerine bağlı olarak ayırt edilebileceğini göstermiştir. FTIR spektrometresi, kromatografi gibi diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, organik pastörize inek sütündeki taşışın ekonomik olarak belirlenmesi için basit, hızlı ve güvenli sonuçlar veren bir tekniktir.
Geliş : 07/02/2020 Kabul : 02/02/2021	
Anahtar Kelimeler: Organik süt Geleneksel süt FTIR Yağ asitleri SIMCA	

^a demet.karaman@adu.edu.tr
^c rodriguez-saona.1@osu.edu

^b https://orcid.org/0000-0001-9913-9763
^d https://orcid.org/0000-0002-6615-1296

^b perenaykas@gmail.com
^d alvarez.23@osu.edu

^{ID} https://orcid.org/0000-0002-5500-0441
^{ID} https://orcid.org/0000-0003-0760-7596



This work is licensed under Creative Commons Attribution 4.0 International License

Giriş

Meyve, sebze ve hayvansal temelli organik gıdaların tüketimi ve satışı, gelişmiş ülkeler başta olmak üzere tüm dünyada her geçen yıl hızla artmaktadır. Sertifikalı organik gıda ürünlerini tercih eden tüketiciler, bu ürünlerin konvansiyonel (geleneksel yöntemle üretilen, organik olmayan) olan eşdeğerlerine nazaran daha sağlıklı, güvenilir, tat, aroma ve görünüş gibi duyusal özelliklerinin daha iyi, çevreye daha duyarlı olduğuna ve hayvansal ürünler için hayvanın refahının sağlandığına inanmaktadır (Hemmerling ve ark., 2013; Smigic ve ark., 2017).

İçme sütü, organik gıda grubu içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenledir ki Avrupa Birliği'nde organik süt üretimi 2017'de 4,6 milyon ton olup bunun 2,6 bin tonunu içme sütü amaçlı süt üretimi oluşturmaktadır. Bununla birlikte, organik süt üretiminin, 2012'den 2017'ye kadar 2,3'ten 17,2 bin tona hızlı bir artış gösterdiği saptanmıştır (Samarra ve ark., 2021). AB ülkeleri içerisinde organik süt üretimi en fazla Almanya, Danimarka ve Avusturya'da gerçekleşirken, toplam üretimdeki payda en yüksek değere Avusturya (%15,5) ve Danimarka (%9,9) sahiptir (Kirdar ve Eren, 2016). Avrupa'daki perakende satışlarda organik sütün pazar payı ise Fransa'da %12,5, Almanya'da %12,1, İtalya'da %6,3 ve İngiltere'de %5,9'dur (Scozzafava ve ark., 2020). Yetersiz üretim ve yüksek malivet nedeniyle organik sütün yüksek fiyatlarla satışa sunulması, organik süt piyasasında çeşitli hilelere başvurulmasına yol açmıştır (Willer ve Lernoud, 2017; McFadden ve Huffman, 2017). Amerika'da, organik gıda kategorisi içerisinde organik meyve-sebze satışından sonra en fazla organik süt ve ürünleri ile organik hayvansal ürünlerin satışı yapılmaktadır (OTA, 2019). Türkiye'de ise, organik süt satışı düşük olmakla beraber her geçen gün hızla artmaktadır. Tarım ve Orman Bakanlığı 2019 verilerine göre toplam süt üretimi içerisinde organik süt üretimi yaklaşık 5.394 tondur (TOB, 2019). Türkiye'de organik süt sertifikalandırması Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından "Organik Tarımın Esasları ve Uygulanmasına İlişkin Yönetmelik" (Anonim, 2010) kapsamında yapılmaktadır. Sertifikalandırmaya ait bilgiler gidişin ambalajında belirtilmektedir.

Tüketicilerin organik süt tercihi, organik süt sertifikalandırması yapıldığı belirtilen sütün ambalajında yer alan beyan ve özelliklere göredir. Tüketiciler geleneksel yöntemle üretilen sütlerde göre ortalama %10-40 daha fazla ücretle organik sütü satın almaktadırlar (Winter ve Davis, 2006). Bu nedenle organik ürünlerde ortalama olarak %25 daha fazla kazanç sağlanabilmektedir (Bezawada ve Pauwels, 2013). Dolayısıyla organik sütler, gıda taşışına oldukça açık olup Çin'de yapılan bir araştırma da bu yargıyı desteklemektedir. Söz konusu araştırmada, tüketicilerin organik gıdalarda taşış ve aldatma olduğuna ve standartların yerine getirilmemiğine inandıkları, ayrıca ilgili bakanlıklar tarafından yapılan denetimlere de güvenmedikleri ortaya çıkmıştır (Wu ve ark., 2014). Benzer şekilde, ülkemizde yapılan bir araştırmada da sütün organik olmasının tüketicinin içme sütü alım tercihinde önemli etkenlerden biri olmasına rağmen (Topcu ve ark., 2016) organik gıda sertifikalandırma denetimlerinin etkin olarak yapılmadığı da saptanmıştır (Bozyigit ve Doğan, 2015). Bu denetimler için yetkin personel, uygun altyapı, gelişmiş laboratuvar, analiz metodları ve sistemlerinin de bulunması gereği unutulmamalıdır.

Tüketicilerin organik ürünler tercih etmesinin en önemli nedenleri arasında sağlık ve beslenme endişeleri yer almaktadır. Amerika'da 8.000 kişi üzerinde yapılan bir çalışmada, farklı demografik özellikte olmalarına rağmen, süt ve süt ürünleri, yumurta gibi organik hayvansal gıda tüketen bireylerin diyabet oluşum risklerinin düşük olduğu saptanmıştır (Sun ve ark., 2018). Organik süt ürünleri tüketen çocukların egzamasında da azalma görüldüğü belirtilmektedir (Kummeling ve ark., 2008). Yapılan çalışmalarda organik koşullar altında üretilen sütün daha yüksek konjuge linoleik asit (CLA), omega-3 ve doymamış yağ içeriği saptanmıştır (Bayram, 2019). Yüksek CLA'nın antikarsinojen, arteryosklerozu karşı koruyucu etkisinin olduğu ve bu nedenle LDH kolestrol ve kalp hastalıkları riskini düşürdüğü bilinmektedir (MacDonald, 2000; Smit ve ark., 2010). Organik ve organik olmayan sütün yağ asidi profilinde yeşil ve taze yemle besleme, yeşil yem çeşidi, tahıl miktarı, kaba yemler (taze veya konsserve) değişikliklere neden olur. Ayrıca organik süt hayvancılığında, nişasta temelli konsantreler ve katkılardır sınırlı olduğundan organik sütteki protein, tiamin, B1 ve B2 vitaminleri, iyot gibi bazı besin maddelerinin konsantrasyonları daha düşük olabilmektedir (Selçuk ve Maruz, 2018; Liu ve ark., 2020). Bu nedenle organik süt üretimin yapıldığı çiftliklere ait hayvanlarda α -tokoferol, β -karoten (Slots ve ark., 2009; Mogensen ve ark., 2012), lutein ve zeaksantin gibi karotenoidlerin (Butler ve Stergiadis, 2020) oranlarının konvansiyonel üretim yapan çiftlik hayvanlarına göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu veriler doğrultusunda, organik süt ürünlerinin bileşimindeki farklılıklar ile organik gıdaların sağlığımız üzerinde etkisi ilişkilendirilebilir. Amerika'da yerel marketlerden bir yıl süre ile alınan organik süt numunelerinin %62'sinde omega-3 yağ asidinin daha fazla mikarda, %25'inde ise omega-6 yağ asidinin organik olmayan örneklerde göre daha düşük oranda olduğu tespit edilmiştir (Benbrook ve ark., 2013). Tunick ve ark. (2016), organik sütten CLA ve α -linoleik asit içeriklerinin organik olmayan süte göre daha yüksek olduğunu, buna karşın stearik ve linoleik asit miktarlarının ise daha düşük olduğunu tespit etmiştir. Kıbrıs'da 14 adet organik ve 16 adet organik olmayan içme sütünde yapılan bir diğer çalışmada, CLA, α -linoleik asit, linoleik asit, alilik protonları ve toplam doymuş yağ asitleri miktarının organik sütlerde daha yüksek olduğu, buna karşın kaproleik asit miktarının ise daha düşük olduğunu saptanmıştır (Tsiafouli ve ark., 2019). Molkentin ve Giesemann (2007) ise organik sütlerin daha düşük α -linoleik asit ve karbon izotopu içerdigini, α -linoleik asit ile karbon izotopu arasında kuvvetli negatif ilişki olduğunu belirtmişlerdir. Diğer taraftan $\alpha^{13}\text{C}$ organik sütte daha yüksek mikarda, $\alpha^{15}\text{N}$ miktarının ise organik olmayan süte göre daha düşük mikarda bulunduğu, bu nedenle de organik sütlerde olabilecek gıda taşışının belirlenmesinde bu bileşenlerin yasal otoriteler tarafından indikatör olarak kullanılması gereği ifade edilmiştir (Chung ve ark., 2014). Yağ asitleri ve retinol miktarının organik sütlerde daha yüksek olduğu (Pentelescu, 2009), organik sütlerin geleneksel yöntemle üretilenle oranla daha yüksek oranda omega 3 yağ asidi, çoklu doymamış yağ asidi, CLA, α -tokoferol, vitamin A ve vitamin C içeriği de yapılan çalışmalarda saptanmıştır (Anka ve ark., 2011). Bu çalışmalarda genellikle örnek hazırlama ve analiz süreçlerinin uzun olduğu ve çeşitli zararlı kimyasalların

kullanıldığı kütle spektroskopisi (MS), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), ELISA, izotop oranı kütle spektrometresi (IRMS) gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır. Son yıllarda daha basit, yüksek verimli ve düşük maliyetli olan, daha hızlı ve güvenilir sonuçların alındığı orta infrared (MIR) ve yakın infrared (NIR) gibi infrared (IR) spektroskopisi cihazları çeşitli gıdaların kalitesinin ve taşışının belirlenmesinde etkin alternatifler haline gelmiştir (Pereira ve ark., 2019). Bu yöntem, kızıl ötesi spektrumların ürünlerin bileşenlerinin tanımlanmasındaki spesifikliğine dayanmaktadır. Elde edilen spektrumlar çok değişkenlik (multivariate) istatistiklerle matematiksel olarak modellenebilen bir kimyasal veri grubu oluşturmaktadır (Souhassou ve ark., 2018). Optik-IR teknolojisi hızla gelişmekte, taşınabilir el tipi ve mikro cihazlar piyasada ticari olarak bulunabilmektedir. Ayrıca bu cihazların sadece laboratuvara kullanılabılır, tezgâh üstü eşdeğerlerine benzer oranda performans gösterdikleri ve gıda kalite kontrol uygulamalarında başarıyla kullanıldığı belirlenmiştir (Lin ve ark., 2013). Bu taşınabilir cihazlar hali hazırda zeytinyağı, çörek otu, misir unu gibi çeşitli gıdaların kalite parametrelerini belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Ayvaz ve ark., 2015; Arslan, 2018; Arslan ve ark., 2019).

Süt ürünlerinde yapılan çalışmalarında IR metodlarının kullanımı sınırlı sayıda olmakla birlikte, süt tozu, tereyağı ve deve sütünde taşışının belirlenmesi, organik ve geleneksel tereyağının ayrılmada başarı ile kullanılabildiği görülmektedir (Pujolras ve ark., 2015; Souhassou ve ark., 2018; Limm ve ark., 2018; Pereira ve ark., 2019). İçme sütü teknolojisinde organik ve organik olmayan sütlerin ayrılmada yakın infrared spektroskopisi (NIR), Raman spektroskopisi ve FTIR kullanılmaktadır (Capuano ve ark., 2014; Smigic ve ark., 2017; Liu ve ark., 2018). Bu sistemlerin, taşınabilir, sürekli gelişen ve pratik sistemler olduğu düşünüldüğünde bu alanda daha çok araştırma yapılması gerekmektedir. Ayrıca gerek tüketicilerin bilinçlendirilmesi ve gerekse bu alanda faaliyet gösteren gıda işletmelerinin bilgilendirilmesi açısından bu konu önem arz etmektedir (Pujolras ve ark., 2015). Yapılan literatür taramalarında marketlerden alınan organik ve geleneksel içme sütleri bileşiminin belirlenmesinde FTIR metodunun kullanıldığı herhangi bir araştırmaya rastlanılmamıştır.

Bu nedenle çalışmanın temel amacı, Amerika'da satılan organik ve geleneksel yöntemlerle üretilen pastörize içme sütü örnekleri arasındaki ayrimı yapmak, bileşim farklılığı ve olası taşışının belirlenmek için taşınabilir FTIR spektroskopisi ve desen tanıma metodlarının kullanılmasıdır.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Çalışmanın materyalini, Columbus, Ohio (ABD) eyaletinde bulunan yerel marketlerden temin edilen organik ve geleneksel yöntemle üretilen tam yağlı (%3) pastörize inek sütleri oluşturmaktadır. Süt ambalajında bildirilen etiket bilgisine göre, 98 organik ve 87 organik olmayan toplam 185 adet pastörize süt örneği toplanmıştır. Toplanan örnekler orijinal ambalajlarında, analiz gününe kadar buz dolabı sıcaklığında (+4°C'de) bekletilmiştir.

Yöntem

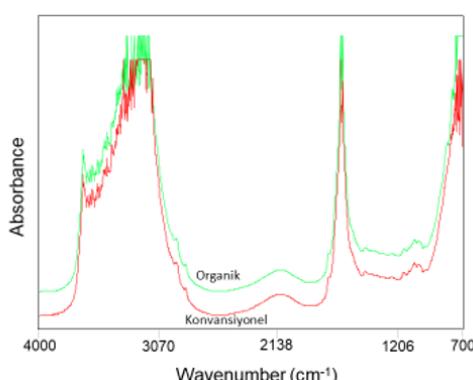
FTIR Cihazı ve Konfigürasyonu: Süt örneklerinin orta infrared spektralı oda sıcaklığında (25±1°C) taşınabilir Fourier dönüşümlü orta infrared spekrometre (Dial Path, Cary 630, Agilent Technology, Santa Clara, CA, ABD) kullanılarak elde edilmiştir. Toplamda 80 µL numune cihazın kristal üzerine konularak, her bir örnektен 2 farklı spektra toplanmıştır. Toplanan her spektra 4 cm⁻¹ çözünürlük, 64 ortalama ve 4.000–700 cm⁻¹ aralığında kaydedilmiştir. Kullanılan FTIR cihazı özellikle sıvı örnek analizi için geliştirilmiş olup sıvı örneğin kurutulmasına gerek duyulmadan düşük konsantrasyonlu bileşenlerin bile ölçülmesine olanak tanıtmaktadır. Toplanan spektra verileri Yumuşak Bağımsız Sınıf Analojileri Modellemesi (SIMCA) ile analiz edilmiştir. Spektrum, absorbans olarak elde edilmiş olup arka plan spektrası çevresel etkenlerin tesirini ortadan kaldırmak için boş (süt örneği olamayan) bir ölçüm yapılarak toplanmıştır.

Örneklerin Analizi: Süt numuneleri yapısal bozulma riski nedeniyle bileşiminde yer alan su uzaklaştırıldmadan doğrudan cihazın kristal üzerine yerleştirilmiştir. İşlem oda sıcaklığında (25±1°C) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Microlab PC yazılımı (Agilent, Santa Clara, CA, ABD) kullanılarak analiz edilmiştir.

Multivariate Analizi: İstatistiksel modelin performansını test etmek ve modelin tahmin kapasitesini belirmek için bir grup bağımsız örnek kümesi gereklidir (Williams, 2001). Bu çalışmada kullanılan toplam 185 adet süt numunesinin 148 tanesi (toplam numunenin %80'i) kalibrasyon grubu, geriye kalan 37 tanesi (toplam numunenin %20'si) ise validasyon grubu olarak seçilmiştir. Organik ve geleneksel süt örnekleri arasındaki sınıflandırma analizi SIMCA kullanılarak yapılmıştır. SIMCA, düşük sayıda temel bileşen (PC) kullanarak örnekler arasında kümlemenin görselleştirilmesine izin veren temel bileşen analizine (PCA) dayanan çok değişkenli bir analiz tekniğidir (Wold, 1976). SIMCA'nın en önemli avantajı her bir örneği modellemede yer alan önceden tanımlanmış bir gruba atamasıdır. Ancak örnek önceden tanımlanmış herhangi bir gruba uygun değilse modelleme dışı (belirtilen sınıflara atamadan) bırakılmaktadır (Berrueta ve ark., 2007). SIMCA, süt örneklerinin infrared spektrumlarının, sütlerin üretim (organik ve geleneksel) yöntemine göre ayırt etme kabiliyetini değerlendirmek için kullanılmıştır. Spektral veriler, sınıflandırma analizinden önce normalleştirme, yumusatma (25-nokta pencere) ve 2. türev Savitzky-Golay ikinci dereceden bir 35-nokta polinom filtre kullanılarak işlenmiştir. SIMCA ayrıca örneklerin yağ asidi profiline dayanan üretim yöntemlerini ayırt etmek için de kullanılmıştır. Tüm spektroskopik analizler, Pirouette 4,0 rev.2 ticari yazılımı (Infometrix Inc., Bothell, WA, ABD) kullanılarak yapılmıştır. Doğruluk değerleri, R-programı (<http://www.R-project.org/>) kullanılarak hesaplanmıştır.

Bulgular

Kızılıtesi bant aralığında moleküllerin tanımlanması, fonksiyonel gruptardan elde edilen karakteristik titresimlerin tespit edilmesiyle sağlanır (Christou ve ark., 2008). Amerika'nın Columbus bölgesindeki marketlerde satışa sunulan organik ve geleneksel yöntemle üretilen pastörize sütlerin 4.000-700 cm⁻¹ dalga boyunda ölçülen FTIR spektralleri Grafik 1'de verilmiştir.



Grafik 1. Organik ve geleneksel sütlerin $4.000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında toplanmış FTIR spektraları

Figure 1. FTIR spectra of organic and conventional milk samples collected at frequency of $4,000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ region

Tablo 1. (a) SIMCA modellemesi kullanılarak bulunan sınıflar arası farklılık değerleri (b) Örneklerin sınıflandırma ve çakışma değerleri

Table 1. (a) Interclass distances between milk samples based on the SIMCA class projections (b) Classification and collision value of samples

a)			
Gruplar	Geleneksel	Organik	
Geleneksel	0,00	2,02	
Organik	2,02	0,00	
b)			
Gruplar	Geleneksel	Organik	Çakışma
Geleneksel	87	0	0
Organik	0	98	0

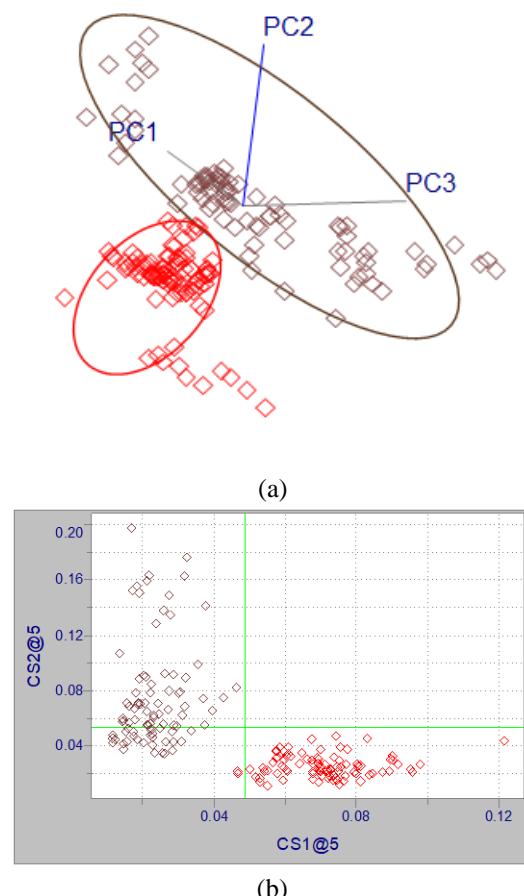
FTIR spektralarına göre belirlenen sınıf için mesafelere (ICD) göre bir ayırm yapılmıştır. Tablo 1a'da görüldüğü üzere organik süt ve organik olmayan süt olan iki farklı sınıf için ayırmın (ICD) 2,00 olduğu görülmektedir. Bu araştırmada FTIR kullanılarak SIMCA kalibrasyon modellerinin üzerindeki sınıflar arası mesafeler (ICD'ler), örneklerin farklı sınıflara ayrılabilir olduğunu göstermektedir. Elde edilen sınıflar arası mesafe (2,00), elde edilen SIMCA modellerinin, süt örnekleri arasındaki iki farklı grubun spektral farklılıklarını ayırt etme kabiliyetini göstermektedir. Böylece ICD terimi altında geleneksel ve organik örnek grupları arasındaki ayırm, taşınabilir FTIR spektrumları kullanılarak elde edilebilmiştir. Diğer taraftan, ICD değerinin 3'den düşük olmasının, organik ve organik olmayan sütler arasındaki bileşim farklılıkların az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Taşınabilir FTIR spektrometre ile organik olan ve olmayan içme sütlere ait SIMCA ve Cooman grafiği Grafik 2(a) ve Grafik 2(b) de verilmiştir. Farklı renkteki sınıflar farklı süt (kırmızı renk geleneksel yöntemle üretilen süt, bordo renk organik süt) gruplarını göstermeye beraber her grupta tekrarları da gösteren çok sayıda veri noktası bulunmaktadır. Amerika'daki çeşitli marketlerden elde edilen pastörize içme sütleri arasındaki ayırmayı yapabilmek için ön görülen modeldeki standartları kullanılmıştır. Bileşim açısından fazla benzerliğe sahip örnekler SIMCA grafiğinde birbirine daha yakın ve aynı grupta; bileşim açısından büyük farklılıktaki örnekler birbirinden uzak görülmektedir. Bu nedenle organik süt örnekleri birbirine yakın ve bordo renkte; organik olmayan süt örnekleri ise kırmızı renkte kümelenmiştir (Grafik 2a ve 2b).

Grafik 3'te ise süt örneklerinin FTIR spektometre ile elde edilen ayırm güç grafiği (DCP) gösterilmiştir. DCP, toplanan spektralardaki hangi bantların süt örnekleri arasındaki sınıflandırmaya (organik ve organik olmayan) neden olduğunu göstermektedir. Bu grafikte hangi bant en yüksekteyse, sınıflar arası ayırma en çok o etki etmiştir. Bantın yüksekliği azaldıkça, o bantın sınıf ayırmına olan etkisi de azalır.

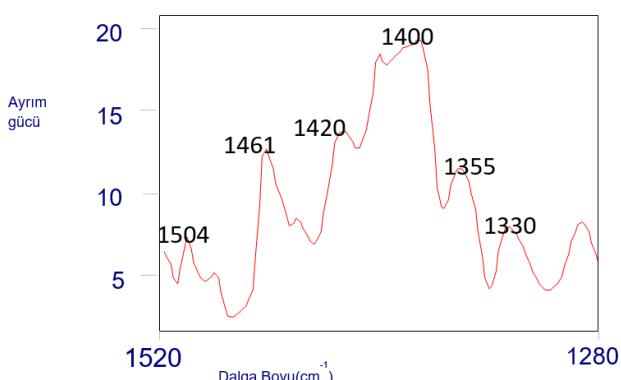
Tartışma

Grafik 1'de organik ve organik olmayan sütlerin FTIR spektrometresi ile toplanan spektrasi verilmiştir. Grafik 1'de görüldüğü üzere, su absorpsyonunun görüldüğü $1700-1500 \text{ cm}^{-1}$ ve $3600-2900 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yoğun ve geniş bantlar dikkat çekmektedir. Benzer sonuçlar çığ deve ve koyun sütü (Souhassou ve ark., 2018), domates ve domates suyu örneklerinde de tespit edilmiştir (Wilkerson ve ark., 2013; Ayvaz ve ark., 2016). Orta infrared bölgesinde lipidler ağırlıklı olarak 2874 cm^{-1} (CH gerilme), 1745 cm^{-1} (CO gerilme), 1464 cm^{-1} (CH bükme) ve 1175 cm^{-1} (CO gerilme)'de gözlemlenmiştir (Aernouts ve ark., 2011). Proteinlerin oluşturduğu absorbans bantları ise amit I, amit II ve amit III için sırasıyla 1650 , 1548 ve 1240 cm^{-1} 'de (Aernouts ve ark., 2011) ve 1567 cm^{-1} 'de görülmüştür (Capuano ve ark., 2014). Karbon atomu ve hidroksil (OH) grubundan dolayı laktوز 1040 cm^{-1} 'de bant göstermektedir. 1000 cm^{-1} 'deki bandın ise kazeindeki fosfat ($\text{O}=\text{P}-\text{O}$) gruplarıyla ilişkili olduğu belirtilmiştir (Aernouts ve ark., 2011; Etzion ve ark., 2004). Yağlarda, alifatik CH_2 ve CH_3 deformasyonları ise, 1460 cm^{-1} hâriç, 1500 ila 1400 cm^{-1} arasında, 720 cm^{-1} 'de de CH_2 bantlarının görüldüğü, 1320 - 1210 ve 1420 - 1390 cm^{-1} bölgelerinin sırasıyla C-O gerilmesi ve O-H bükülmesi ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. O-H grubu ayrıca 936 cm^{-1} 'de absorbans göstermiştir (Safar ve ark., 1994). 1030 cm^{-1} 'de trehaloz ve maltoz, 1080 cm^{-1} 'de glikoz, 1060 cm^{-1} 'de sakaroz, en keskin pikin görüldüğü 995 cm^{-1} 'de ise glikozidik bağların titreşimlerinin olduğu saptanmıştır (Hashimoto ve Kameoka, 2008). Sütlerde yapılan bir diğer araştırmada ise, yağ asitlerinde bulunan CH , CH_2 , CH_3 gerilme titreşimlerinin görüldüğü, 1680 - 1800 cm^{-1} 'de yağların ester gruplarına ait $\text{C}=\text{O}$ rotasyon ve gerilme titreşimlerinin, 1610 ve 950 cm^{-1} 'de proteinlerin ve özellikle 1548 cm^{-1} 'de amit II bandının görüldüğü, laktozun C-OH gerilme titreşimlerinin 1041 cm^{-1} bandı civarlarında görüldüğü de belirtilmektedir (Leifer ve ark., 1996; Souhassou ve ark., 2018). Bu nedenle organik süt üzerinde yapılan bir araştırmada, 1500 - 900 cm^{-1} bölgesinin parmak izi bölgesi olarak adlandırıldığı ve bu ayırmada yağların absorpsiyonuna karşılık gelen bölgelerin protein ve laktoz bölgelerine göre daha çok katkıda bulunduğu belirtilmiştir (Capuona ve ark., 2014). Bu araştırmada materyal olarak kullanılan pastörize süt örneklerinde 1620 ve 1670 cm^{-1} arasında ve 3000 - 3600 cm^{-1} arasında su moleküllerinde güçlü bir soğurma olduğu saptanmıştır. Ayrıca 1800 - 2800 cm^{-1} arasındaki bölgeler süt bileşimi hakkında değerli bilgiler içermemiği için (Capuano ve ark., 2014) elimine edilerek değerlendirmeye alınmamıştır (Grafik 1). Grafik 1 incelediğinde organik ve organik olmayan sütler arasında gözle görülür bir farklılığın olmadığı tespit edilmiştir, bu sebeple elde edilen verilere multivarite analizi uygulanmış ve sınıflar arası mesafeler bulunmuştur.



Grafik 2. (a) Organik ve geleneksel sütlerin Yumuşak Bağımsız Sınıf Analojileri Modellemesi (SIMCA) kullanılarak gruplandırılması. (b) Gruplandırmının Cooman grafiği kullanılarak gösterimi. Kırmızı renk: Geleneksel yöntemle üretilen süt, Bordo renk: Organik yöntemle üretilen süt.

Figure 2. (a) SIMCA score plot of organic and conventional milk samples. b) Classification according to Cooman's plot, Red color: Conventional milk samples, Maroon color: Organic milk samples



Grafik 3. Organik ve geleneksel yöntemle üretilen sütlerin gruplandırmasında hangi bantların önemini olduğunu gösteren ayırm güç grafiği.

Figure 3. SIMCA discriminating plot based on the FTIR infrared spectra of milk sample, showing bands and regions responsible for class separation.

Sınıflar arası mesafe, ICD olarak da adlandırılmakta olan ve her bir sınıfın merkezinden Öklid mesafesi olarak bilinen birimsiz bir parametredir ve sınıflar arasındaki kimyasal kompozisyon farkıyla doğrusal olarak ilişkilidir. Örneklerin ya da sınıfların birbirinden farklı olup olmadığı sınıflar arası mesafelere (ICD) bakılarak da tespit edilebilir. SIMCA modellerinde iki sınıf arasındaki mesafe 3 veya 3'ten büyükse bu iki sınıf birbirinden önemli ölçüde farklı olduğu kabul edilir. Sınıflar arası mesafe büyükçe iki grup arasındaki ayırım da artmaktadır ve genel bir kural olarak, 3 veya daha yüksek sınıflar arası mesafe, sınıflar arasında iyi ayırım yapılmış olduğunu göstermektedir (He ve ark., 2007). SIMCA modellerine göre süt grupları arasındaki sınıflar arası mesafeler (ICD) Tablo 1'a da verilmiştir. Buna göre organik ve organik olmayan sütler arasındaki ayırım 2,02 olarak bulunmuştur. Elde edilen 2,02 değeri 3'ten küçük olmasına karşın örneklerin sınıflandırılma ve çıkışma tablosu (Tablo 1b) incelendiğinde, 2,02 değerinin sınıf ayımı için yeterli olduğu görülmektedir.

Benzer şekilde, taşınabilir ve masaüstü FTIR cihazında elde edilen 15 farklı un çeşidindeki spektrumlarda gruplar arası farklılığın (ICD) 2,6-90,9 olduğu bulunmuştur. ICD değeri cañhua ve kiwicha tip unların 3'den düşük olmasının (2,6) unların protein içeriğinin benzer, sırasıyla ~12-16% ve kiwicha ~15-19 olmasından ve benzer amino asit içeriğinden kaynaklandığını, ancak farklı grplarda yer almaları nedeniyle farklı tip unlar olduğu saptanmıştır (Rossell, 2013). Patates cipsi yağları üzerine yapılan bir diğer çalışmada, yağların ICD değerinin 1,7-31,2 arasında değiştiği, kanola ve ayçiçek yağlarının ICD < 3 olmasının temel sebebinin bu yağların bileşimlerinde basit farklılıkların bulunmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Aykas ve Rodriguez-Saona, 2016). Yine çalışmada elde edilen bulgulara paralel olarak, organik ve geleneksel yöntemle üretilen tereyağları arasındaki farklılıkların taşınabilir infrared spektroskopisiyle araştırıldığı bir diğer çalışmada, organik ve organik olmayan tereyağlarına ait SIMCA modelinde sınıflar arası mesafe değeri (ICD) 1,8 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar tarafından bu değerin, iki farklı tereyağı grupları arasındaki farklılığın tanımlanmasında güçlü bir ayıma neden olduğu belirtilmiştir (Pujolras ve ark., 2015). SIMCA modelinde, her bir örnek önceden tanımlanmış bir gruba ait değilse modelleme dışı bırakılmaktadır (Berrueta ve ark., 2007). Dolayısıyla, FTIR spektrumlari ile oluşturulan modellerin üstün ayrımcı performansları bulunduğu ve bu nedenle de çeşitli sütlerde (Souhassou ve ark., 2018; Capuano ve ark., 2014) ve diğer gıdalarda (Gallardo-Velazquez ve ark., 2009), FTIR spektrumlarının bileşim ve taşış tespitinde kullanılabileceği ifade edilmiştir. Yapılan bu araştırmada, toplam 185 adet süt üzerinde her iki grupta bulunmayan veya tanımlanamayan herhangi bir örnek elde edilmemiştir. Tablo 1b'de, SIMCA modellerinin tanıma yüzdesine ve reddetme oranlarına bağlı olarak sınıflandırma performansının sonuçları verilmiştir. Tablo 1b'deki sonuçlara göre 98 organik süt ve 87 organik olmayan süt örneklerin tamamının doğru şekilde sınıflandırıldığı, sınıflandırılma oranının %100 olduğu, bu nedenle de aynı anda her iki grupta yer alan veya çıkışan örnek sayısının sıfır olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla, organik ve geleneksel yöntemle üretilen süt örneklerinin, satın aldığı orijinal ambalajlarında belirtildiği gibi farklı grplarda yer aldığı tespit edilmiştir.

Diğer taraftan farklı gruplar arasındaki uzaklığını analiz etmek için en iyi yolu sınıflar arası mesafelere (ICD) ve ayrım gücü grafiğine (DCP) bakmak olduğu, DCP'nin grupların sınıflandırılmasında önem arz eden fonksiyonel grup ve bileşenlerinin neler olduğu hakkında bilgi verdiği belirtilmektedir (Shiroma ve Rodriguez-Saona, 2009). Grafik 3'te pastörize içme sütü örneklerinin taşınabilir FTIR spektrometre ile elde edilen ayrım güç grafiği verilmiş olup farklı marketlerden temin edilen içme sütlerinin gruplandırılarak ayrimının sağlanması SIMCA plot ile gösterilmiştir. İçme sütleri benzer bileşimde olmadığı için SIMCA grafiğinde birbirine yakın ve aynı grupta yer almamışlardır. Ancak Grafik 2a ve Grafik 2b'de verildiği üzere organik olan ve olmayan sütler farklı grupta ve renkte yer almıştır. Bu nedenle Tablo 1b'de görüldüğü gibi etiketinde organik süt olarak belirtilen tüm örnekler (98 adet) organik süt grubunda, organik olmayan sütler ise (87 adet) diğer grupta yer almıştır. Örnekler arasında herhangi iki grupta yer alarak çakışan yani herhangi bir taşışının görüldüğü süt örneği bulunmamaktadır (Tablo 1b). Yapılan bu araştırmada, ayrım güç grafiğinden (Grafik 3) de görüldüğü üzere organik olan ve organik olmayan sütler arasındaki ayrimı sağlayan temel bandın 1400 cm^{-1} 'de bulunduğu ve bu bandın yağ asitleri ile ilişkili olduğu ön görülmektedir (Aernouts ve ark., 2011). Ayrıca süt gruplarındaki farklılığın özellikle $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde olduğu ve bu bölgenin yağlardan kaynaklanan alifatik CH₂ ve CH₃ deformasyonlarının bulunduğu titreşime karşılık geldiği söylenebilir (Safar ve ark., 1994). Benzer şekilde, organik olan ve organik olmayan tereyağların gruplandırılmasında taşınabilir FTIR ile edilen spektraların SIMCA modeli yardımıyla gruplar arasında net bir ayrimı oraya koyduğu Pujolras ve ark. (2015) tarafından da belirtilmiştir. Ayrıca Capuano ve ark. (2014)'ün masaüstü FTIR cihazı ile yapmış olduğu bir çalışmada süt çiftliklerinden alınan organik ve organik olmayan sütler karşılaştırılmış ve organik sütler %80, organik olmayanlar ise %94 oranında doğru bir şekilde saptanmıştır. Fakat market sütlerinde yapılan herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışmamız, taşınabilir FTIR sisteminin marketlerden temin edilen geleneksel ve organik içme sütlerinin başarılı bir şekilde ayırt edilmesinde kullanılabilceğini gösteren ilk araştırma olması açısından da önem taşımaktadır.

Sonuç

Bu çalışmada, basit, hızlı, çevre dostu ve güvenilir olan FTIR spektroskopisinin çok değişkenli veri analizi (SIMCA) ile kombinasyonuna dayanarak organik ve geleneksel yöntemle üretilen pastörize sütlerin ayırt edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla 98 adet organik ve 87 adet organik olmayan süt Columbus, Ohio (ABD) bölgesinde bulunan marketlerden temin edilerek analiz edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, organik olan ve olmayan sütlerin bileşim özelliklerine bağlı olarak spektral özelliklerini karşılaştırarak ayırt edilebileceğini göstermiştir. Dolayısıyla organik ve geleneksel yöntemle üretilen içme sütlerinin bileşim, özellikle de yağ asitleri bileşimi açısından farklılıklara sahip olduğu tespit edilmiştir. Sütler arasındaki ayrimı sağlayabilmek amacıyla SIMCA için $4000-700\text{ cm}^{-1}$ arasında kalan spektrum kullanılmış ve örnekler için gruplandırma SIMCA modeli ile % 100 başarı oranıyla elde

edilmiştir. Bu nedenle FTIR teknolojisinin marketlerde satışa sunulan organik ve geleneksel içme sütlerinin ayrimında kullanılabileceği görülmüştür. Elde edilen sonuçların, bu alanda literatürdeki açığın kapatılmasında faydalı olacağı da ön görülmektedir. Bu yöntem ile süt daha fabrikaya gelmeden önce hızlı (1 dk) ve pratik bir şekilde organik ve geleneksel yöntemle süt üretimi yapan çiftlikleri ayırt etmek mümkün olabilecektir. Benzer şekilde bu metot gıda işletmelerinin kalite kontrol laboratuvarlarında içme sütlerinin izlenebilirlik ve rutin analizlerinin yapılmasında da kullanılabilircektir. Ancak bu yaklaşımın kapsamını genişletebilmek için referans metotlar ile karşılaştırılmasının yapılarak doğrulanması önerilmektedir. Ayrıca, ilerići çalışmalarda organik süte farklı oranlarda organik olmayan süt karıştırılması durumunun bu metot ile incelenmesi de yerinde olacaktır.

Teşekkür

Dr. Karaman, Türkiye Yüksek Öğretim Kurulu'na The Ohio State Üniversitesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü Columbus, Ohio'da doktora sonrasılığını destekleyerek burs sağladığı için teşekkür eder.

Kaynaklar

- Aernouts B, Polhin E, Saeys W, Lammertyn. 2011. Mid-infrared spectrometry of milk dairy metabolomics: a comparison of two sampling techniques and effect of homogenization. *Analytica chimica Acta*, 705:88-97.
- Anka P-V, Mila S, Pejanovic R, Jovanovic S, Krajinovic G. 2011. The effect of organic milk production on certain milk quality parameters. *Acta Veterinaria (Beograd)*, 61(4): 415-421.
- Anonim. 2010. Organik tarımın esasları ve uygulanmasına ilişkin yönetmelik, 18 Ağustos 2010 Çarşamba, Resmi gazete no: 27676.
- Arslan FN. 2018. ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometrics for rapid classification of extra virgin olive oils and edible oils from different cultivars available on the Turkish markets. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology a- Applied Sciences and Engineering*. 19(4): 926 - 947, DOI: 10.18038/aubtda.425374
- Arslan FN, Akin G, Elmas SNK, Yilmaz I, Janssen H-G, Kenar A. 2019. Rapid detection of authenticity and adulteration of cold pressed blackcumin seed oil: A comparative study of ATR-FTIR spectroscopy and synchronous fluorescence with multivariate data analysis. *Food Control* 98: 323–332.
- Aykas DP ve Rodriguez-Saona LE. 2016. Assessing potato chip oil quality using a portable infrared spectrometer combined with pattern recognition analysis. *Analytical methods*, The Royal Society of Chemistry, DOI: 10.1039/c5ay02387d
- Ayvaz H, Plans M, Towers BN, Auer A, Rodriguez-Saona LE. 2015. The use of infrared spectrometers to predict quality parameters of cornmeal (corn grits) and differentiate between organic and conventional practices. *Journal of Cereal Science*, 62: 22-30.
- Ayvaz H, Sierra-Cadavid A, Aykas DP, Mulqueeny B, Sullivan S, Rodriguez-Saona LU. 2016. Monitoring multi component quality traits in tomato juice using portable mid-infrared (MIR) spectroscopy and multivariate analysis. *Food Control* 66: 79-8680.
- Bayram B. 2019. Comparison of cows' milk interms of quantity and content raised under organic and conventional conditions. *Bahri Dağdaş Hayvancılık Araştırma Dergisi*, 8(1): 9-15
- Berrueta LA, Alonso-Salces RM, Heberger K. 2007. Supervised pattern recognition in food analysis. *Journal of chromatography A.*, 1158: 196-214.

- Benbrook CM, Butler G, Latif MA, Leifert C, Davis DR. 2013. Organic production enhances milk nutritional quality by shifting fatty acid composition: a United States-wide, 18-month study. *PLoS ONE* 8:e82429.
- Bezawada R, Pauwels K. 2013. What is special about marketing organic products? How organic assortment, price, and promotions drive retailer performance. *Journal of Marketing*, 77 (1): 31–51.
- Butler G, Stergiadis S. 2020. Organic milk: Does it confer health benefits? In: givens d. 1.(editors) . milk and dairy foods their functionality in human health and disease. Oxford, United Kingdom: Elsevier Inc. pp.121-143, ISBN 978-0-12-815603-2.
- Bozyigit S, Dogan GK. 2015. Türkiye'deki doğal ve organik ürün üreticilerinin yaşadığı pazarlama sorunları: keşifsel bir araştırma. *Journal of Economics and Administrative Sciences* Aralik 17(1): 33-47.
- Capuano E, Rademaker J, van den Bijgaart H., van Ruth S M. 2014. Verification of fresh grass feeding, pasture grazing and organic farming by FTIR spectroscopy analysis of bovine milk. *Food Research International*, 60: 59–65.
- Christou C, Agapiou A, Kokkinofta R. 2018. Use of FTIR spectroscopy and chemometrics for the classification of carobs origin. *Journal of Advanced Research* 10: 1–8.
- Chung III-M, Park I, Yoon J-Y, Sang Y-S, Kim S-H. 2014 Determination of organic milk authenticity using carbon and nitrogen natural isotopes. *Food Chemistry*, 214-218.
- Etzion Y, Linker R, Cogan U, Shmulevich I. 2004. Determination of protein concentration in raw milk by mid-infrared fourier transform infrared/attenuated total reflectance spectroscopy. *J. Dairy Sci.*, 87: 2779–2788.
- Gallardo-Velazquez T, Osorio-Revilla G, Loa MZ, Rivera-Espinoza Y. 2009. Application of FTIR-HATR spectroscopy and multivariate analysis to the quantification and adulteration in Mexican honeys. *Food Research International*, 42: 313-318.
- Hashimoto A, Kameoka T. 2008. Applications of infrared spectroscopy to biochemical, food and agricultural process. *Applied Spectroscopy Review*, 43(5): 416-451.
- He H, Rodriguez-Saona LE, Giusti MM. 2007. Mid infrared spectroscopy for juice authentication-rapid differentiation of commercial juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 443–4452.
- Hemmerling S, Obermowe T, Canavari M, Sidali KL, Stolz H, Spiller A. 2013. Organic food labels as a signal of sensory quality insights from a cross-cultural consumer survey. *Org. Agr.*, 3: 57–69. DOI 10.1007/s13165-013-0046-y
- Kirdar SS, Eren S. 2016. Organik süt. Süt dünyası. <https://sutdunyasi.com/makaleler/bilimsel/organik-sut/>
- Kummeling I, Thijs C, Huber M, van de Vijver LPL, Snijders BEP, Penders J, Stelma F, van Ree R, van den Brandt PA, Dagnelie PC. 2008. Consumption of organic foods and risk of atopic disease during the first 2 years of life in the Netherlands. *Br. J. Nutr.* 99(3): 598–605.
- Leifer D, Grappin R, Pochet S. 1996. Determination of fat, protein, and lactose in raw milk by fourier transform infrared spectroscopy and by analysis with a conventional filter-based milk analyzer. *Journal of AOAC International*, 79: 3, 711-717.
- Lin CA, Ayvaz H, Rodriguez-Saona LE. 2013. Application of portable and hand-held infrared spectrometers for determination of sucrose levels in infant cereals. *Food Anal. Methods*, 7: 1407-1414.
- Limm W, Karunathilaka SR, Yakes BJ, Mossoba MM, 2018. A portable mid-infrared spectrometer and a non-targeted chemometric approach for the rapid screening of economically motivated adulteration of milk powder. *International Dairy Journal*, 85: 177-183.
- Liu N, Parraa HA, Pustjens A, Hettingab K, Mongondry P, van Rutha SM. 2018. Evaluation of portable near-infrared spectroscopy for organic milk authentication. *Talanta* 184: 128–135.
- Liu N, Pustjens AM, Erasmus SW, Yang Y, Hettinga K, van Ruth SM. 2020. Dairy farming system markers: The correlation of forage and milk fatty acid profiles from organic, pasture and conventional systems in the Netherlands. *Food Chemistry* 314,126153. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126153>
- MacDonald HB. 2000. Conjugated linoleic acid and disease prevention: A review of current knowledge. *J. Am. Coll. Nutr.*, 19 (2 Suppl): 111-118.
- McFadden JR, Huffman WE. 2017. Willingness-to-pay for natural, organic, and conventional foods: the effects of information and meaningful labels. *Food Policy*, 68: 214–232.
- Molkentin J, Giesemann A. 2007. Differentiation of organically and conventionally produced milk by stable isotope and fatty acid analysis. *Anal Bioanal Chem*, 388:297–305. DOI 10.1007/s00216-007-1222-2
- Mogensen L, Kristensen T, Søegaard K, Jensen SK, Sehested J. 2012. Alfatocopherol and beta-carotene in roughages and milk in organic dairy herds. *Livestock Science*, 145(1–3), 44–54.
- OTA. 2019. Organic milk association, U.S. Organic industry survey, Organic Trade Association, Washington, DC. <https://ota.com/news/press-releases/21328>
- Pentelescu NO. 2009. Fatty acid, retinol and carotene content of organic milk. *Animal Biology & Animal Husbandry International Journal of the Bioflux Society. ABAH Bioflux*, 1(1):21-26.
- Pereira CG, Leite AIN, Andrade J, Bell MJV, Anjos V. 2019. Evaluation of butter oil adulteration with soybean oil by FT-MIR and FT-NIR spectroscopies and multivariate analyses. *LWT - Food Science and Technology*, 107: 1–8.
- Pujolras MP, Ayvaz H, Shotts ML, Richard A, Pittman JT, Herringshaw S, Rodriguez-Saona LE. 2015. Portable infrared spectrometer to characterize and differentiate between organic and conventional bovine butter. *J Am Oil Chem Soc*, 92: 175–184.
- Rossell C. 2013. Authentication of Andean Flours using a Benchtop FT-IR System and a Portable FT-IR Spectrometer. Thesis, Graduate Program in Food Science and Technology, The Ohio State University, ABD.
- Safar M, Bertrand D, Roberta P, Devaux MF, Genot C. 1994. Characterization of edible oils, butters and margarines by fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance. *JAOCS*, 71: 4 371-377, Nisan.
- Samarra I, Masdevall C, Foguet-Romero E, Guirro M, Riu M, Herrero P, Canela N, Delpino-Rius A. 2021. Analysis of oxylipins to differentiate between organic and conventional UHT milks. *Food Chemistry*, basında. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128477>
- Scozzafava G, Gerini F, Boncinelli F, Contini C, Marone E, Casini L. 2020. Organic milk preference: is it a matter of information? *Appetite*, 144: 104477.
- Selçuk Z, Maruz H. 2018. Organic Milk Versus Conventional Milk As Functional Milk. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 6(3): 273-277.
- Shiroma C, Rodriguez-Saona L. 2009. Application of NIR and MIR spectroscopy in quality control of potato chips. *Journal of Food Composition and Analysis*, 22(6): 596-605.
- Slots T, Sorensen J, Nielsen JH. 2008. Tocopherol, carotenoids and fatty acid composition in organic and conventional milk. *Milchwissenschaft*, 63 (4): 352-355.
- Smigic N, Djekic I, Tomasevic I, Stanisic N, Nedeljkovic A, Lukovic V, Miocinovic J. 2017. Organic and conventional milk – insight on potential differences. *British Food Journal*, 119:366–376 <https://doi.org/10.1108/BFJ-06-2016-0237>
- Smit LA, Baylin A, Campos H. 2010. Conjugated linoleic acid in adipose tissue and risk of myocardial infarction. *Am. J. Clin. Nutr.*, 92 (1): 34-40.
- Souhassou S, Bassbasi M, Hirri A, Kzaiber F, Oussama A. 2018. Detection of camel milk adulteration using Fourier transformed infrared spectroscopy FT-IR coupled with chemometrics methods. *International Food Research Journal* 25(3): 1213-1218.

- Sun Y, Liu B, Du Y, Snetselaar LG, Sun Q, Hu FB, Bao W. 2018. Inverse association between organic food purchase and diabetes mellitus in US adults. *Nutrients* 10 (12): 1877.
- TOB. 2019. Tarım ve Orman Bakanlığı, Organik hayvansal üretim istatistikleri. <https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Bitkisel-Uretim/Organik-Tarim/Istatistikler>
- Topcu Y, Baran D, Denizli G. 2016. Tüketicilerin süt tüketim tercih modellerini temel alan pazarlama taktik ve stratejilerinin belirlenmesi. *Alinteri*, 31 (B): 18 – 32.
- Tunick HM, Van Hekken DL, Paul M, Ingham ER, Karreman H J. 2016. Case study: Comparison of milk composition from adjacent organic and conventional farms in the USA. *International Journal of Dairy Technology*, 69: 1, Şubat, 137-142.
- Tsiafoulis CG, Papaemmanoil C, Alivertis D, Tzamaloukas O, Miltiadou D, Balayssac S, Malet-Martino M, Gerothanassis IP. 2019. NMR-Based metabolomics of the lipid fraction of organic and conventional bovine milk. *Molecules*, 24(1067);1-18, doi:10.3390/molecules24061067
- Wille H, Lernoud J. 2017 The World of Organic Agriculture. Statistics and emerging trends, Research Institute of Organic Agriculture FiBL and IFOAM Organics International, Bonn, Germany.
- Winter CK, Davis SF. 2006. Organic foods. *J Food Sci*, 71:117–124.
- Wu LH, Yin SJ, Wang JH. 2014. China development report on food safety, Beijing University Press, Beijing, 85-86.
- Williams PC. 2001. Implementation of near-infrared technology. In: Williams PC, Norris KH (eds) Near-infrared technology in the agricultural and food industries, 2nd ed. American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, 145–169.
- Wold S. 1976. Pattern-recognition by means of disjoint principal components models. *Pattern Recogn*, 8:127–139.
- Wilkerson ED, Anthon GE, Barrett DM, Sayajon GFG, Santos AM, Rodriguez-Saona LE. 2013. Rapid assessment of quality parameters in processing tomatoes using hand-held and benchtop infrared spectrometers and multivariate analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(9), 2088-2095.