

T.C.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mısır Tanesinde Ham Protein Analizi İçin NIR Kalibrasyonu Oluşturulması

**Veteriner Hekim
Müşerref CİNGÖZ**

**HAYVAN BESLEME VE BESLENME HASTALIKLARI ANABİLİM
DALI**

YÜKSEKLİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Cangir UYARLAR

Bu Tez Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 14.SAĞ.BİL.16 proje numarası ile desteklenmiştir.

Tez No: 2015-022

2015-AFYONKARAHİSAR

KABUL ve ONAY SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Tezli Yüksek Lisans Programı

çerçevesinde yürütülmüş bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 31.07.2015



Prof. Dr. İsmail BAYRAM
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Jüri Başkanı



Doç. Dr. Hasan ÇİÇEK
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Üye



Yrd. Doç. Dr. Cangir UYARLAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Üye

Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Tezli Yüksek Lisans Programı öğrencisi Müşerref CİNGÖZ' ün "Mısır Tanesinde Ham Protein Analizi İçin NIR Kalibrasyonu Oluşturulması" başlıklı tezi 18.08.2015 günü saat 14.30 ' da Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr. Nuray VAROL
Enstitü Müdürü V.

ÖNSÖZ

Bana bu çalışma boyunca destek veren başta danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Cangir UYARLAR olmak üzere Afyon Kocatepe Üniversitesi Veteriner Fakültesi Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Anabilim Dalı'ndaki diğer hocalarım Prof. Dr. İsmail BAYRAM, Doç. Dr. İ. Sadi ÇETİNGÜL ve Yrd. Doç. Dr. Tuba BÜLBÜL' e; deney aşamasının yürütülmesinde bana destek veren Arş. Grv. Eyüp Eren GÜLTEPE ve Doktorant Abdur RAHMAN'a; çalışmamda ihtiyaç duyduğum altyapı ve numune tedarikleri konusunda bana özverili biçimde destek veren Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü Alım ve Muhafaza Dairesi Başkanlığı adına Bakliyat, Mısır, Çeltik Alım Muhafaza Şube Müdürü sayın Selim TAHAN'a ve Emekli Bölge Müdür Yardımcısı Mehmet KARAHAN'a; ayrıca TÜRKİYE KAMU-SEN ailesinin; TÜRK TARIM ORMAN SEN DÜZCE, MANİSA, İZMİR, AYDIN, MUĞLA İl temsilciliği Başkan ve üyelerine; çalışmam süresince destek ve fedakarlıklarıyla yanımda olan babam ve annem Dede & Ayşe CİNGÖZ' e; fedakar kardeşim Abdulkadir Alperen CİNGÖZ' e; Nişanlım Cem BAŞAR' a ve ailesine çalışmama katkıda bulunan tüm proje arkadaşlarıma ve meslektaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ -----	1
1.1. Mısır -----	1
1.1.1. Mısırın Fiziksel Yapısı ve Besinsel İçeriği-----	4
1.1.3. Mısırın Diğer Hububatlarla Kıyaslanması-----	6
1.1.4. Mısırın Ekim Alanı ve Verimi-----	8
1.1.5. Türkiye'de Mısır Üretimi ve Kullanımı-----	10
1.1.6. Mısırın Kullanım Alanları-----	10
1.1.6.1. Doğrudan İnsan Gıdası-----	11
1.1.6.2. Mısır Yağı-----	11
1.1.6.3. Mısır Nişastası-----	12
1.1.6.4. Tatlandırıcılar-----	13
1.1.6.5. Biyo-yakıt-----	14
1.1.6.6. Hayvan Beslemede Yem Hammaddesi Olarak Kullanımı-----	15
1.2. NIR (Near Infrared - Yakın Kızılötesi) Spektrofotometresi -----	18
1.2.1. Yem Hammaddelerinin Besin Madde Analizlerinde NIR Teknolojisinin Kullanımı-----	23
1.2.2. Tarım Sektöründe NIR Kullanımı İle İlgili Yapılan Araştırmalar-----	24
2.MATERYAL VE METOT -----	26
2.1. Kalibrasyonların oluşturulması, veri analizi ve kemometrik analizler -----	27
3. BULGULAR -----	28
4. TARTIŞMA -----	31
5. SONUÇ -----	36
6.ÖZET -----	36
7. SUMMARY -----	37
8. KAYNAKLAR -----	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

RESİM 1. MISIR TANESİNİN YAPISI	5
TABLO 1. TANE MISIRIN KİMYASAL BİLEŞENLERİ	6
TABLO 2. TAHILLARIN KİMYASAL BİLEŞİMİ (KENT-JONES VE AMOS, 1957)	7
TABLO 3. DÜNYA VE TÜRKİYE'DE MISIR ÜRETİMİ	7
ŞEKİL 1. ABSORBANS VE ARTAN DALGA BOYU ARASINDAKİ İLİŞKİYİ GÖSTEREN TİPİK NIR MERA SPEKTRUMU	21
TABLO 4. TARIM VE GIDA ENDÜSTRİSİNDE NIR ANALİZLERİNİN BAZI KULLANIMLARI	22
GRAFİK 1. . NORMALİZASYON UYGULANMIŞ SPEKTRA SETİ	28
GRAFİK 2. TAHMİNLEME REZİDÜAL HATASININ KARELER TOPLAMI	29
GRAFİK 3. KALİBRASYON SETİNİN TUTARLILIK ANALİZLERİ	30
GRAFİK 4. KALİBRASYON VE VALİDASYON SETİ MODELLERİ	30
TABLO 5. YAPILAN BAZI ÇALIŞMALAR VE ELDE EDİLEN BAZI VERİLER	33
TABLO 6. YAŞ KİMYA ANALİZ SONUÇLARI VE VERİ ANALİZİ PARAMETRELERİ	34

SİMGELER ve KISALTMALAR

%	Yüzde
±	Artı-eksi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ADF	Asit Deterjan Lif
C	Santigrat
cm	Santimetre
da	Dekar
FT-NIR	Fourier transform near infrared
g	Gram
ha	Hektar
HK	Ham Kül
HP	Ham Protein
HS	Ham Selüloz
HY	Ham Yağ
kcal	Kilokalori
kg	Kilogram
log	Logaritma
Max	Maksimum
ME	Metabolik enerji
Min	Minimum
MSC	Çarpımsal dağılım düzeltmesi
MTBE	Methyl tertiary-butyl eter
N	Azot
NDF	Nötral Deterjan Lif
mm	Milimetre
nm	Nanometre
örn.	Örnek
PLS	Kısmi en küçük kareler metodu
R	Regresyon katsayısı
R ²	Determinasyon katsayısı
SD	Standart Sapma
SEC	Kalibrasyonun standart hatası
SECV	Çapraz doğrulamanın standart hatası
SEP	Tahminlemenin standart hatası
SNV	Standard Normal Variate
vb	Ve benzeri
PRESS	Tahminleme rezidüal hatasının kareler toplamı
VIS	Görünebilen kızılötesi spektra

1.GİRİŞ

1.1. Mısır

Günümüzde insanlarımızın temel beslenme kaynağının büyük bir kısmını tahıllar oluşturmakta (233 kişi/kg/yıl), dengeli beslenmenin ve zeka gelişiminin vazgeçilmez bir ögesi olan protein kaynaklı besinler ise ekonomik güce bağlı olarak çok düşük miktarda (20,8 kişi/kg/yıl) tüketilmektedir (Avcıoğlu ve ark., 2000). Bir insanın günlük protein gereksiniminin en az yarısının hayvansal gıdalardan karşılanması gerektiği düşünüldüğünde insanlarımızın son derece yetersiz düzeyde beslendiğini söylemek mümkündür. Ülkemizde ve dünyada hızla çoğalan nüfusun beslenme ihtiyaçlarının karşılanması kültür bitkilerinin verimlerinin artırılmasına bağlı iken, daha sağlıklı ve dengeli beslenme için günlük diyet içindeki hayvansal kaynaklı gıda maddelerinin payının da artırılması gerekmektedir. Bunun için, öncelikle hayvanlarımızın protein ve kalite bakımından yüksek değerli kesif ve kaba yemlerle beslenmesi zorunludur. Çayır-mera alanlarımızın çok zayıf düştüğü göz önüne alınırsa, ekili tarla alanlarımız içinde % 3 gibi çok düşük değere sahip olan yem bitkileri ekim alanlarımızın (Anonim, 1992) artırılması yanında, mısır gibi alternatif yem kaynaklarına da yer verilmesi zorunlu olmaktadır. Az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde daha çok insan gıdası olarak tüketilen mısırın, hayvan beslemedeki kullanım oranı ülkelerin gelişme düzeyine bağlı olarak artmaktadır. Dünyada üretilen mısırın yaklaşık % 65' i hayvan beslemede kullanılırken, ülkemizde ancak % 30' luk bir kısmı hayvan beslemesine ayrılmaktadır (Karataş, 1987). Çok iyi bir enerji kaynağı durumunda olan mısır, hayvan besleme bakımından uygun özelliklere sahiptir. Nişasta bakımından zengin olması yanında, içerdiği nişastanın sindirilebilirlik derecesi de yüksektir. Bu yüzden mısır, besi ve süt sığırlarının, koyunların, atların ve kümes hayvanlarının beslenmesinde başarılı bir şekilde kullanılabilir. Mısır, tane olarak hayvan beslemedeki önemi yanında silaj olarak da büyük bir öneme sahiptir. Gerek yeşil (hasıl) ve gerekse silaj olarak en önemli kaba sulu yemlerden birisidir. Süt ve et veriminin artırılması bakımından

vazgeçilemez bir kaynaktır (Harmanşah ve Kaman, 1987). Özellikle süt ineklerinin uzun kış mevsimi boyunca yalnız kuru kaba yemlerle değil, silaj yemi ile de beslenmesi daha doğru bir besleme yöntemidir. Silaj, çeşitli yem bitkilerinden yapılabilmekle birlikte, yeterince şeker içerdiğinden koruyucu madde kullanmaya gerek duyulmayan ve birim alandan en fazla sindirilebilir besin maddesi sağlayan mısır, silaj için en uygun bitki durumundadır (Özhan, 1975).

Dünya tarımsal üretim yapısı içerisinde tahıllar oldukça önemli bir yere sahiptir. Buğday, pirinç ve mısır gerek üretimi, gerekse ticareti ile bu grup içerisinde yer alan en önemli ürünlerdir. Mısır ise diğer tahıllara göre oldukça geniş bir kullanım alanı olması nedeni ile farklı bir konuma sahiptir (Taşdan, 2005) ve dünya üzerinde "geleceğin hububatı" olarak kabul edilmektedir. (Yuan ve Flores, 1996).

Mısır, hem lezzetli, hem de kolay sindirilen ve hayvan besini olarak diğer hububat taneleri ile kıyaslandığı zaman, en fazla metabolik enerjiye sahip kaynaktır. Mısır tanesinin enerji ve protein kaynağı açısından oldukça zengin olması, onu önemli ve aranan bir hububat tanesi yapmıştır (Wright, 1987).

Önceleri sadece insan ve hayvan beslenmesi için düşünülen mısır tanesi, kompozisyonunda taşıdığı besin maddeleriyle nişasta bazlı şeker sanayinin, bitkisel yağ sanayinin ve biyoyakıt üretiminde hammadde olmuştur (Koca ve ark., 2009). Bugün mısırın dünyada en büyük üreticisi ve satıcısı olan ABD’de üretimin % 56’ ı hayvan yemi, % 13’ ü gıda-tohum ve etanol üretiminde, % 7’ si tatlandırıcı olarak gıda sanayinde kullanılmakta ve % 18’ i ihraç edilmektedir (Tansı ve ark., 2009). Türkiye’ de mısır tahıllar içerisinde ekim alanı ve üretim miktarı bakımından buğday ve arpadan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı 2009 verilerine göre 5,9 milyon dekar alanda tane üretimi amacıyla mısır yetiştiriciliği yapılırken, 2013 yılında bu değer % 14’ lük bir artışla 6,7 milyon dekara çıkmıştır. Bu süreçte toplam üretim miktarı da 4,25 milyon tondan 5,9 milyon tona çıkmış, bir başka ifade ile dekara ortalama tane verimi 719 kg’ dan yaklaşık % 25’ lik bir artışla 895 kg’ a ulaşmıştır.

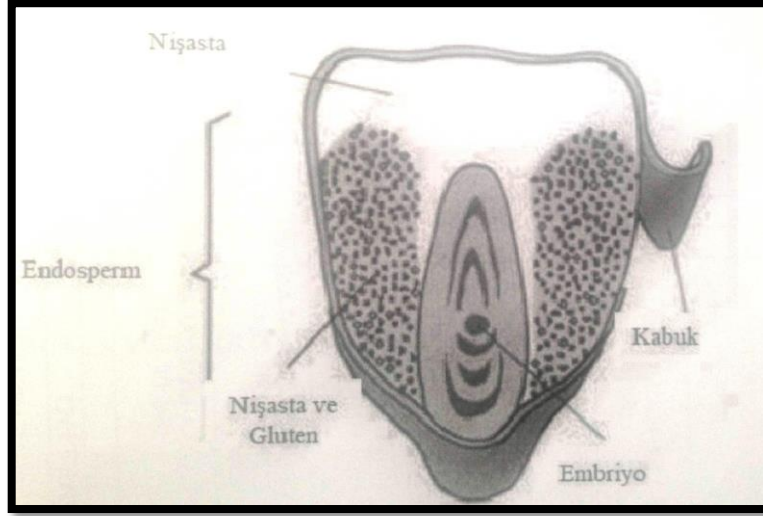
Mısıra olan talep arttığı için ülkemizde özel sektör ve kamu kuruluşları sürekli yeni mısır çeşitleri ıslah etmekte ve piyasaya sunmaktadırlar. 21.07.2014 tarihi itibarıyla ülkemizde 206 adet tescilli, 65 adet ise üretim izinli mısır çeşidi bulunmaktadır (TTSM, 2014). Çok sayıda çeşidin piyasada bulunması tohumluğa ulaşma bakımından avantaj sağlamakla birlikte, yüksek verimli ve kalite bakımından bölge koşullarına uygun çeşitlerin tespiti önemlidir. Her bölgenin ekolojik koşullarına uygun çeşitlerin araştırmalarla belirlenmesinin kaliteli ürün elde edilmesi ve yem üretimi açısından gerekliliği vardır. Bu kadar önemli bir yere sahip olan mısır ile ilgili olarak önceki yıllarda yürütülen bazı çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrancı ve Sade (2004), Konya’ da 14 çeşit ile yürüttükleri çalışmada, ilk koçan yüksekliğini 72-116 cm, bitki boyunu 162-215 cm, koçan çapını 3,76-4,85 cm, koçanda tane ağırlığını 135-242 g, 1000 tane ağırlığını 203-341 g, koçan boyunu 16,1-21,5 cm, koçanda tane sayısını 549-719 adet, tane verimini ise 644-1 091 kg/da olarak tespit etmişler ve P 3162, LG 60, P 3223 ve P 32K61 çeşitlerinin bölgede ön plana çıktıklarını bildirmişlerdir. Kapar ve Öz (2006), Samsun, Amasya ve Bafra lokasyonlarında 27 tek melez çeşidi ile yürüttükleri araştırmada, ilk koçan yüksekliğini 95-126 cm, bitki boyunu 255-282 cm, tane verimini ise 845-1 190 kg/da arasında saptamışlar, Ada 95-16 çeşidini ise en yüksek tane verimine sahip çeşit olarak bildirmişlerdir. Vartanlı ve Emeklier (2007), Ankara koşullarında 12 çeşit ile yapmış oldukları çalışmada, bitki boyunu 289-320 cm, tane verimini 1577-1903 kg/da belirlemişler ve BC 566 ile Bora çeşidinin diğerlerine göre daha avantajlı olduğunu tespit etmişlerdir. Tezel ve Aksoyak (2008), Konya şartlarında 21 genotip ile yapmış oldukları araştırmada, ilk koçan yüksekliklerini 101-148 cm, bitki boyunu 258-338 cm ve tane verimlerini ise 616-1375 kg/da arasında saptamışlar, incelenenler arasından 5 adedinin ümitvar olduğunu bildirmişlerdir. Koca ve ark. (2009), Aydın koşullarında 12 çeşit ile yürütmüş oldukları araştırmada, ana ürün yetiştiricilikte ortalama bitki boyunu 222 cm, koçan uzunluğunu 18,7 cm, koçanda tane sayısını 567 adet, 1000 tane ağırlığını 329 g, tane verimini 1288 kg/da olarak belirlemişler, bölge için NK Arma ve DK 6842 çeşitlerini önermişlerdir. Tezel ve ark. (2012), Konya şartlarında 21 mısır genotipi ile yapmış oldukları çalışmada, ilk koçan yüksekliklerini 95-131 cm, bitki boylarını 225-292 cm, tane verimlerini ise 660-1618 kg/da 235 arasında belirlemişler, denenen genotipler arasında 5 tanesinin

ümitvar olduğunu bildirmişlerdir. Coşkun ve ark. (2013), Harran ovası koşullarında 15 mısır çeşidini ikinci ürün olarak yetiştirdikleri araştırmada, ilk koçan yüksekliklerini 87-128 cm, bitki boyunu 251-291 cm, tane verimini ise 1024-1261 kg/da olarak saptamışlar, DKC 6120 çeşidinin ise en yüksek tane verimine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Öz ve ark. (2013), Samsun koşullarında bazı mısır genotipleri ve çeşitleri ile yürütmüş oldukları çalışmada, ortalama ilk koçan yüksekliğini 73-133 cm, bitki boyunu 213-325 cm ve tane verimini 515-1325 kg/da olarak tespit etmişler, seçilen 5 adet genotipin mısır ıslahının ileri aşamalarında değerlendirilmesine karar vermişlerdir. İdikut ve Kara (2013), Kahramanmaraş koşullarında 15 mısır çeşidi ile ikinci ürün yetiştirme koşullarında yapmış oldukları çalışmada, ilk koçan yüksekliğini 53-73 cm, bitki boyu değerini 170-220 cm, koçan uzunluğunu 17.1-26.3 cm, koçanda tane sayısını 493-721 adet, koçan ağırlığını 181-312 g, tane verimini ise 696-1290 kg/da olarak saptamışlardır. Özata ve Kapar (2013), Samsun koşullarında 20 mısır genotipi ile yürütmüş oldukları çalışmada, ilk koçan yüksekliğini 99-131 cm, bitki boyunu 261-293 cm, tane verimini 714-1272 kg/da olarak tespit etmişlerdir.

1.1.1. Mısırın Fiziksel Yapısı ve Besinsel İçeriği

Mısır tanesi kuru maddede % 72 nişasta ve düşük oranda lif içerir. Nişasta kısmı, endosperm kısmında ve protein ağ yapısı içinde granül halindedir. Mısır tanesi, her ne kadar protein açısından zayıf olsa da kullanılabilen hacmi büyük olduğu için, proteinin önemli bir kaynağı olarak kabul edilmektedir. Bu oran besinlerle alınan toplam proteinin % 20-50' lik kısmını oluşturmaktadır (Wright, 1987).

Resim 1. Mısır Tanesinin Yapısı



Kaynak: Özcan, 2009

Mısırdaki proteinin büyük bir kısmı endosperm bölgesinde ve ikinci önemli miktardaki kısmı ise embriyoda bulunmaktadır. Mısır proteininin % 75' ten fazlası endospermde yer almaktadır (Evirgen, 1998). Bu iki bölgede bulunan proteinler toplam proteinin % 96,9' unu oluşturmaktadır. Yani kabukta ve uç kısımda bulunan protein yalnızca % 3,1 oranındadır (Kent, 1983).

Mısır tanesinin proteinleri, Osborne tarafından sırasıyla albüminler, globulinler, zeinler ve glutelinler olarak sınıflandırılmıştır (Landry ve ark., 2000). Mısır tanesinde yüksek protein içeriğine sahip protein fraksiyonu "gluten" olarak adlandırılmaktadır. Gluten parçasından neredeyse ariye yakın protein (% 15,7 N) elde edilir ve gıdalarda kullanılmaktadır. Çeşitli mısır taneleri % 6-12 arasında proteine sahiptir (Watson, 1987).

Mısır danesinin genel yapısı ve bileşiminde bulunan temel unsurlar Resim 1' de danenin enine kesitinde verilmiştir (CRA, 2006). Daneyi dış etmenlerden koruyan en dış katman (kabuk veya kepek) dane ağırlığının yaklaşık % 6' sını oluşturmaktadır ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Danenin % 11,5' ini oluşturan ve tek canlı kısım olan embriyo, yağın önemli bir kısmını bulundurmaktadır. Embriyonun yaklaşık % 25' i yağ olup, mısır yağı doymamış yağ asitlerince zengindir. Embriyo aynı zamanda tohumun çimlenmesi için gerekli olan enzimleri, vitaminleri ve

mineral maddeleri de içermektedir. Danenin geri kalan kısmını (% 82,5) ise endosperm oluşturmaktadır. Endosperm çimlenen tohum için enerji (nişasta) ve protein kaynağıdır. Unsu yapıdaki endosperm (şekilde beyaz ile gösterilen kısım) genellikle yumuşak nişasta olup, kolaylıkla ayrılabilir özelliktedir. Şekilde noktalı koyu renkle gösterilen kısım ise boynuz yapısındaki endosperm olup, içerisinde nişasta ve protein karışım halindedir. Bu kısmın ayrıştırılması için daha şiddetli uygulamalar gerekmektedir. Nişasta gıda sanayinde, biyo-etanol (yakıt), tatlandırıcı, biyoplastik ve diğer birçok ürünün elde edilmesinde kullanılan en önemli kısımdır. Sarı renkli hibrit at dişi mısır danesinin kimyasal içeriği Tablo 1' de verilmiştir (White ve Johnsan, 2003). Mısır danesinde ortalama % 16 su bulunmaktadır. Kuru madde ortalama % 71,7 nişasta, % 9,5 protein, % 9,5 lif ve önemli miktarlarda şeker, yağ ve karoten içermektedir .

Tablo 1. Tane mısırın kimyasal bileşenleri

Özellikler (Kuru bazlı)	Miktarı /Değişimi (%)	Ortalama Miktarı (%)
Su (danede)	7 – 23	16,0
Nişasta	61 – 78	71,7
Protein	6 – 12	9,5
Yağ	3,1 – 5,7	4,3
Kül (mineral madde)	1,1 – 3,9	1,4
Pentozanlar (ksiloz olarak)	5,8 – 6,6	6,2
Lif	8,3 – 11,9	9,5
Selüloz + Lignin	3,3 – 4,3	3,3
Şekerler (glikoz olarak)	1,0 – 3,0	2,6
Toplam Karotenler (mg/kg)	12 – 36	26,0

1.1.3. Mısırın Diğer Hububatlarla Kıyaslanması

Mısır tanesi, buğday tanesinden daha az besinsel değere sahiptir (Kent, 1983). Tablo 2' de çeşitli tahılların bileşimleri verilmiştir. Mısırdaki bulunan proteinler sülfür ihtiva eden metiyonin ve sistin gibi aminoasitleri içerseler de vücut için gerekli olan lizin

ve triptofandan yetersiz düzeydedir (Kent, 1983; Wright, 1987). Soya proteini ise lizin ve triptofan açısından zengin olsa da sülfür içeren aminoasitler bakımından zayıftır. Bu nedenle genelde mısır ve soya karıştırılarak besin değeri arttırılmaktadır (Wright, 1987). Mısırın, beslenmenin önemli ve aranılan bir ögesi olması için lizin, triptofan, tiamin, niasin ve riboflavin içerikleri mutlaka ilave edilmelidir (Kent, 1983).

Tablo 2. Tahulların Kimyasal Bileşimi (Kent-Jones ve Amos, 1957)

	Nem (%)	Protein (%)	Yağ (%)	Karbonhidrat (%)	Ham Lif (%)	Mineral Madde (%)
Buğday	13,4	12,1	1,9	69,0	1,9	1,7
Yulaf	13,3	10,3	4,8	58,2	10,3	3,1
Arpa	14,9	10,0	1,5	66,5	4,5	2,6
Çavdar	13,4	11,5	1,7	69,5	1,9	2,0
Mısır	13,0	9,9	4,4	69,2	2,2	1,3
Pirinç	11,4	8,3	1,8	64,7	8,8	5,0

Tablo 3. Dünya ve Türkiye'de Mısır Üretimi

Ülke	Üretim (Ton)
Amerika Birleşik Devletleri	353,699,441
Çin	217,730,000
Brezilya	80,516,571
Arjantin	32,119,211
Ukrayna	30,949,550
Hindistan	23,290,000
Meksika	22,663,953
Endonezya	18,511,853
Fransa	15,053,100
Güney Afrika	12,365,000
Dünya Geneli	1,016,431,783

Dünya üzerindeki altı ülke (Amerika Birleşik Devletleri, Çin, Brezilya, Meksika, Fransa, Arjantin) dünya mısır üretiminin % 75' ini karşılamaktadır.

Bunlardan Amerika Birleşik Devletleri tek başına % 39' luk payla lider durumdadır. (Anonim, 2001).

Mısır bitkisi tahıllar içerisinde dünyada 2005 yılı itibariyle, toplam ekiliş alanı bakımından 147,2 milyon hektarla buğday ve çeltikten sonra üçüncü, toplam üretim miktarı bakımından da 694,6 milyon tonla birinci sırada yer alırken; yine verim açısından da 4719,5 kg/ha ile birinci sırada gelmektedir. Ülkemizde ise 800 bin hektar olan ekim alanı 3,5 milyon ton üretim ve ülke genelinde 4375 kg/ha ortalama verimle; ekim alanı ile üretimde tahıllar içerisinde buğday ve arpadan sonra üçüncü, ülke genelinde tahıllara ait ortalama verimde ise birinci sırada yer almaktadır (Anonim, 2006).

Ülkemizde de Karadeniz, Akdeniz, Marmara ve Ege Bölgesi' nden sonra İç Anadolu Bölgesi' nde mısır tarımı büyük önem kazanmış ve bölge için uygun çeşit arayışları ortaya çıkmıştır (Vartanlı ve Emeklier, 2007).

1.1.4. Mısırın Ekim Alanı ve Verimi

2002 yılında 2,1 milyon ton mısır üretimi % 181 oranında artışla 2013 yılında 5,9 milyon tona ulaşmıştır (TMO, 2014).

2000' den bu yana ekim alanları % 12, verim ise % 78 artmıştır. Ege, Güneydoğu Anadolu ve İç Anadolu' da ekim alanı genişlemesi oldu. 200-300 kg/da gibi düşük verim seviyesine sahip Karadeniz bölgesinde mısır ekiminin azalırken, 700-800 kg/da' a kadar çıkabilen yüksek verime sahip Ege, Güneydoğu Anadolu ve Batı Anadolu' da artmış olması bunun göstergesidir. Ekim alanı ve verim açısından bölgesel bazlı değişimler incelendiğinde, İç Anadolu' da ekim alanlarının özellikle Konya ve Karaman' da büyük artış gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Ereğli başta olmak üzere süt işletmesi yatırımlarına bağlı yem ve diğer mısır işleme sanayinin gelişimi ile desteklerin etkisi önemlidir.

İzmir, Manisa, Aydın başta olmak üzere Ege' de ve Mardin, Ş. Urfa. Diyarbakır başta olmak üzere Güneydoğu Anadolu' da mısırın pamuk alternatifi olarak ekiminin artmasının yanı sıra özellikle Güneydoğu Anadolu' da sulanabilen tarım alanlarının artışı bu iki bölgede mısır ekim alanlarını genişletmiştir. Her iki bölgede ekim alanlarını artıran faktörler benzer olmakla birlikte Güneydoğu Anadolu' da ikinci ürün, Ege' de ise birinci ürün üretiminin öne çıkması farklılıklarını oluşturmaktadır. Çukurova' da son birkaç yılda nem, çok yüksek sıcaklıklar ve hastalık, zararlılardan dolayı ekim zamanının gecikmesinin yanı sıra özellikle ikinci üründe oluşan verim kayıpları da hem ekim alanını hem de üretimi etkilemiştir. Diğer yandan, buğdayın ardından ikinci ürün mısır ekiminin yoğun olduğu bölgede 2011' de buğday ekim alanının daralması ikinci ürün mısır alanlarını da daraltmıştır (TMO, 2014).

Dünyada en fazla üretilen (785 milyon ton) tahıl olan mısırın birim alan verimi buğday ve arpanın iki katıdır. Son yıllarda mısır modern dünyanın gıda bitkisi ve çok yönlü kullanılan en önemli dane ürünü haline gelmiştir. İnsan beslenmesinde buğday ve çeltikten sonra en fazla kullanılan bitkilerin başında gelmektedir. En yüksek enerji stokuna sahip olan mısırın birim alan veriminde hibrit çeşitlerin ve modern tarım teknolojilerinin kullanılmasıyla da çok önemli artışlar olmuştur. Gelişme hızı ve verimi buğdaydan oldukça yüksektir (Özcan, 2009).

Mısırın çok sayıda kullanım alanı olup, bitkisinin her parçası ayrı bir ekonomik değere sahiptir. Günümüzde mısırın doğrudan veya dolaylı olarak üretimine katıldığı 4000 civarında farklı ürün mevcuttur. Mısırın başlıca kullanım alanları; taze olarak tüketim (haşlama ve közleme), konserve, mısır unu, nişasta, cips, çerez, daneleri ve yeşil aksamı hayvan yemi olarak, yağ, tatlandırıcı, şekerleme, çiklet, çikolata ürünleri, bebek mamaları, salata sosları, alkol, yüksek fruktozlu mısır şurubu, diş macunu, etanol (benzine katkı maddesi olarak) üretiminde ve otomotiv sanayi, temizlik malzemeleri, tekstil ve kozmetik sanayi olarak sayılabilir (Özcan, 2009).

1.1.5. Türkiye'de Mısır Üretimi ve Kullanımı

Türkiye'de yıllık ortalama 550 bin hektarlık alanda 3,5 milyon ton mısır üretilmektedir (Özcan, 2009).

Türkiye'de mısır üretiminin % 31' i Akdeniz, % 20' si Karadeniz, % 16' sı Güneydoğu, % 15' i Marmara, % 14' ü Ege, % 4' ü ise İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgelerinde bulunmaktadır (Clive, 2009). Mısır diğer tahıllarla kıyaslandığında en yüksek enerji içeren tahıl tanesidir. Bununla birlikte elde edilen veriminin de çok yüksek olması, diğer tahıllara göre birim alandan daha fazla sindirilebilir enerji üretilmesi anlamına gelir (Clive, 2009) Ayrıca daneyi dış etmenlerden koruyan en dış katman (kabuk veya kepek) dane ağırlığının yaklaşık % 6' sını oluşturmakta ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır (Özcan, 2009).

1.1.6. Mısırın Kullanım Alanları

Mısırın çok sayıda kullanım alanı olup, bitkisinin her parçası ayrı bir ekonomik değere sahiptir. Günümüzde mısırın doğrudan veya dolaylı olarak üretimine katıldığı 4000 civarında farklı ürün mevcuttur. Mısırın başlıca kullanım alanları; taze olarak tüketim (haşlama ve közleme), konserve, mısır unu, nişasta, cips, çerez, daneleri ve yeşil aksamı hayvan yemi olarak, yağ, tatlandırıcı, şekerleme, ciklet, çikolata ürünleri, bebek mamaları, salata sosları, alkol, yüksek früktozlu mısır şurubu, diş macunu, etanol (benzine katkı maddesi olarak) üretiminde ve otomotiv sanayi, temizlik malzemeleri, tekstil ve kozmetik sanayi olarak sayılabilir. Tahmini olarak dünya mısır üretiminin % 60' ı hayvan yemi, % 20' si insan gıdası (doğrudan tüketim), % 10' u işlenmiş gıda ve % 10' u diğer tüketimler ile tohumluk olarak kullanılmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde mısır insan gıdası olarak ön plana çıkarken, gelişmiş ülkelerde hayvan yemi ve sanayi hammaddesi olarak kullanımı daha yüksektir. Dünyada en önemli mısır üreticisi olan ABD' de, 2007 yılında üretilen 332 milyon ton mısırın % 48' i hayvan yemi, % 23' ü etanol, % 4' ü yüksek fruktozlu mısır şurubu ve % 6' sı diğer (nişasta, tatlandırıcı, dane, alkol, tohumluk

v.b.) amaçlı kullanılırken, % 19' u ihraç edilmektedir. Öte yandan, 2002-2003 yıllarında ABD' de üretilen mısırın % 59' u hayvan yemi ve % 11,5' i etanol üretiminde kullanılırken, % 17' si ihraç edilmiştir. Bu rakamlardan da görüldüğü gibi, ABD' de mısırın sanayi hammaddesi olarak, özellikle de etanol üretiminde kullanımında önemli artışlar olmaktadır (Özcan, 2009).

1.1.6.1.Doğrudan İnsan Gıdası

Günümüzde ekonomik önemi büyük ve enerji değeri yüksek olan mısırın, dünyada insan beslenmesinde önemli bir yeri vardır. Mısır danesi yüksek oranlarda karbonhidrat (nişasta), protein, farklı şeker türevleri, lif ve yağ içeriği yanında, önemli miktarlarda demir, magnezyum, potasyum, A, B1, B3, B9 ve C vitamini içeriğine sahiptir. Besin değeri açısından, proteininde lizin ve triptofan amino asitleri bakımından bir miktar eksiklik söz konusudur. Bu amino asitlerin eksikliğini gidermek için yapılan ıslah çalışmaları ile her iki amino asidin de tohumdaki oranları yaklaşık iki katına çıkarılmıştır. Ayrıca, biyoteknolojik çalışmalarla da temel amino asitlerin artırılmasına yönelik önemli sonuçlar elde edilmiştir. Mısırın insan beslenmesinde tüketilen günlük kaloringin % 11' ini karşıladığı belirtilmektedir. Bu oran gelişmiş ülkelerde düşerken, Orta Amerika ülkelerinde % 25-30' lara kadar yükselebilmektedir. Yaklaşık 100 kg mısır danesinden 57 kg nişasta, 60 kg tatlandırıcı, 42 litre etanol yakıtı veya 40 kg polimer edilirken bunun yanında 24 kg yem gluten (% 20 protein); 4,8 kg yemeklik gluten ve 2,8 kg mısır yağı elde edilmektedir (NCGA, 2007).

1.1.6.2. Mısır Yağı

Mısır tohumunda depolanan yağın % 85' i embriyoda bulunmaktadır. Geriye kalan yağ, endosperm ile kabuk katmanlarında bulunmakta ve genellikle hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Kuru embriyo % 45-50 yağ içermektedir. Son 20 yılda mısır rafine (arıtma) endüstrisinin gelişmesiyle önemli miktarda mısır yağı üretilir hale

gelmiştir. Modern mısır rafine işlemi sayesinde insan gıdası, nişasta, tatlandırıcı, alkol, yağ ve hayvan yemi gibi çok sayıda ürün elde edilebilmektedir. Serbest yağ asitlerini ve fosfolipitlerin ham yağdan rafine ile uzaklaştırılmasıyla son derece kaliteli mısır yağı elde edilebilmektedir. Kızartma kalitesi mükemmel olup, dumanlanma ve renk bozukluğuna dayanıklıdır. Ayrıca, lezzeti iyi olup, kötü tat oluşturmaz. Sindirilebilirliği yüksek ve yoğun bir enerji kaynağı olan mısır yağı, temel (linoleik) ve doymamış yağ asitleri ile vitamin E bakımından oldukça zengindir. Tüm yağlarda olduğu gibi 1 g mısır yağı 9 kcal enerji sağlamakta olup, bir çorba kaşığı mısır yağı (14 g) sağlıklı bir çocuk veya yetişkinin günlük temel yağ asiti ihtiyacını karşılamaktadır (CRA, 2006). Yüksek oranda doymuş yağlar ve kolesterol içeren gıdalarla beslenme kalp-damar hastalıklarının oluşmasında önemli bir faktör olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Doymuş yağ asitleri kolesterolü yükseltmede, doymamış yağ asitlerin kolesterolü düşürmesinden yaklaşık iki kat daha güçlüdür. Yüksek oranda (% 86) doymamış yağ asitleri içermesinden dolayı mısır yağı kalp damar ve kolesterol hastalarına önerilen yağların başında gelmektedir. Yapılan araştırmalar mısır yağının kolesterolü düzenleme ve düşürmede diğer bitkisel yağlardan çok daha etkili olduğunu göstermiştir. En önemli bitkisel yağ üreticisi ülke olan ABD’ de en fazla bitkisel yağ soyadan elde edilmektedir. Soya yağı üretimini ikinci sırada 1162240 ton ile mısır yağı takip etmektedir (CRA, 2006).

1.1.6.3. Mısır Nişastası

Mısır bitkisi güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren yüksek kapasiteli bir fabrika gibidir. Bu enerji mısır bitkisinde ve danede selüloz, yağ ve nişasta olarak depolanmıştır. Çok uzun bir karbonhidrat polimeri olan nişasta bitkide glikoz birimlerinin birbirine bağlanmasıyla oluşur. Nişasta daneleri büyüklük ve şekil bakımından bitki türleri arasında farklılık gösterir. İzole edilen nişasta kuru, yumuşak ve beyaz toz halinde olup; soğuk suda, alkolde, eterde ve birçok organik çözücüde çözünmez. Mısır danesini % 80’ ini oluşturan enerji deposu endosperm, % 90 nişasta ve % 7 gluten proteini ile düşük miktarda yağ ve mineral maddelerden oluşmaktadır. Mısır rafinesindeki son yıllardaki gelişmeler sayesinde saf ve çok kaliteli mısır

nişastası bol miktarda üretilebilmektedir. Elde edilen nişasta çok fonksiyonlu bir karbonhidrat olup, özel istekler için fiziksel, kimyasal veya enzimatik yollarla modifiye edilebilmektedir. Ham ve işlenmiş nişasta ile nişastanın kuru şartlarda ısıtılmasıyla elde edilen dekstrinler giydiğimiz elbiseden yediğimiz yemeğe kadar, on binlerce işlenmiş üründe kullanılmaktadır (Özcan, 2009).

1.1.6.4. Tatlandırıcılar

Glikoz polimeri olan nişastanın hidroliz sonucu D-glikoza parçalanabilmesi nişasta türevli tatlandırıcı endüstrisinin doğmasına neden olmuştur. Nişastanın seyreltik asit ile ısıtılması sonucunda şekerli maddelere dönüşmesi 200 yıldır bilinmektedir. Nişasta zincirinde bulunan dekstroz (susuz glikoz birimleri) molekülleri arasında bulunan bağların asit veya enzim içeren su içerisinde kırılmasıyla basit bir şeker olan D-glikoz veya dekstroz elde edilmektedir. Mısır rafinerilerinde farklı yöntemler kullanılarak üç temel tatlandırıcı olan mısır şurubu, dekstroz ve fruktoz üretilmektedir (CRA, 2006). Mısır şurubu nişastadan asit, asit-enzim veya çoklu enzim işlemi sonucunda elde edilir. Mısır şurubu dondurma ve dondurulmuş tatlılarda donmayı baskılayarak kristal oluşumunu engeller. Ayrıca, mısır şurubu salata soslarında ve sandviç türü yiyeceklerde iyi bir karışım için rahatlıkla kullanılabilir. Dekstroz mısır şurubunun elde edildiği şekilde üretilir. Ancak, erken aşamada dekstroz elde etmek için işlem sonlandırılır. Daha sonra elde edilen eriyik kurutulmuş veya kristalize edilmiş kristal hale getirilir. Son derece besleyici olan dekstroz saf ve standart bir şeker formu olduğundan dolayı kolaylıkla sindirilebilir ve insan ile hayvan kan dolaşım sisteminde kullanılabilir. Dekstroz ucuz bir karbonhidrat kaynağı olup, sakız gibi ürünleri hafif tatlandırır. Reçel, jel ve dondurma karışımlarında sukrozun yoğun tatlandırma özelliğini hafifletir ve nemi muhafaza ederek ürünün bayatlamasını engeller. Fermantasyon esnasında mayaların çoğalması için mükemmel bir besin olan dekstrozun en önemli kullanım alanlarından birisi de ilaç sanayisinde C vitamini üretimi ve antibiyotik fermantasyonudur. Yüksek fruktozlu mısır tatlandırıcıları dekstrozun enzimler aracılığıyla izomerleştirilmesi sonucunda % 42' lik fruktoz şerbeti elde edilmesiyle başlar. Daha

sonra bu şerbet fruktozu tutan kolonlardan geçirilerek % 90' lık yüksek fruktozlu şerbet elde edilir ve tekrar % 42' lik şerbetle karıştırılarak % 55' lik yüksek fruktozlu mısır şerbeti elde edilir. Son olarak bu şerbetten kristalize fruktoz üretilir. Doğal tadın korunmasının ve orta seviyede bir tatlandırmanın istendiği işlenmiş gıdalar ile konservelede % 42' lik şerbetin; alkolsüz içecekler, dondurma ve dondurulmuş tatlılarda % 55' lik şerbetin ve çok az bir tatlandırıcı ile yüksek şeker tadının istendiği doğal ve diyet (light) gıdalarda süper tatlandırıcı % 90' lık fruktoz şerbetinin kullanılması oldukça yaygındır (Özcan, 2009).

1.1.6.5. Biyo-yakıt

Dünyada ve Türkiye'de mısırın önemi giderek artmaktadır. Çok sayıda kullanım alanı bulması, endüstrinin farklı kollarına ürün verebilmesi, insan ve özellikle hayvan beslenmesindeki önemi ve bunların yanında ıslah edilebilme potansiyeli (melez gücünden yararlanılarak) ile yeni ve üstün özelliklere sahip çeşitlerin geliştirebilmesi nedeni ile önemli bir türdür. Ayrıca, son yıllarda özellikle biyo-yakıt ve biyo-alkol (biyo-etanol) üretimi ile nişasta bazlı şeker üretiminde mısırın kullanılması önemini bir kat daha artırmıştır. Yeryüzü güneşten, insanların 2050 yılında bir yılda kullanacağı enerjinin yaklaşık 4000 katını almaktadır. Güneş enerjisini yakalayan ve depolayan bitkilerin geniş ölçekli üretimi biyo-yakıt için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Petrol ve kömür gibi doğal kaynaklar ve hatta nükleer yakıtlar ile karşılaştırıldığında, bitki gövdesinin (biyo-mass) en önemli özelliği yenilenebilir enerji kaynağı olmasıdır. ABD' de biyo-yakıt için üretilen bitkilerin başında mısır, soya ve dallı darı gelirken, Brezilya' da şeker kamışı, Avrupa' da şeker pancarı, Çin' de kassava ve sorgum, Güney Doğu Asya' da miscanthus (fil otu) ve palm yağı, Hindistan' da ise jatropha gelmektedir. ABD' de kullanılan biyo-yakıtın temelini mısır danelerinden distilasyon ile elde edilen saf bir alkol olan etanol oluşturmaktadır. Günümüzün alternatif yakıtı olan etanol mısır nişastasından elde edilen şekerlerin fermantasyonu sonucunda elde edilmektedir. Mısır rafinerileri genellikle etanol yanında maliyeti azaltmak için nişasta ve tatlandırıcı gibi diğer ürünleri de üretirler. Ayrıca, etanol üretimi yanında bu rafinerilerde mısır yağı ve

mısır gluten yemi gibi çok değerli ürünler de üretilir. ABD genelinde mısır danesinden etanol üreten 140 rafineri bulunmakta ve bu rafineriler yılda 25 milyar litre etanol üretmektedir. ABD alternatif enerji miktarını 2017 yılına kadar 130 milyar litreye çıkartmayı hedeflemektedir (Özcan, 2009) Bu hedefe ulaşmak için sadece danenin yeterli olmayacağı bunun yanında bitki gövdesinden elde edilen şekerin fermantasyonu ile elde edilen selülozik etanol üretiminin de artırılması gerekmektedir. Bitki gövdesi selüloz gibi polisakkaritlerden oluşmakta ve fermantasyonla bu polisakkaritler etanola dönüştürülmektedir. Yine selülozik etanol üretiminde fazla gövde (biyo-kütle) üreten mısırın önemi oldukça fazladır (Özcan, 2009).

Mısır danesinden üretilen etanol yakıtı yüksek performans gösterirken zehirli ekzost emisyonunu da azaltmakta ve hava kirliliğinin önüne geçmektedir. Ayrıca, fosil akaryakıtlarında oktan artırıcı olarak kullanılan ve suda çözünürlüğü yüksek ve çok düşük konsantrasyonlarda bile kanserojen etki gösteren MTBE (methyl tertiary-butyl eter)' in biyo-yakıtlarda kullanılmaması da yeraltı suyunun kirlenmesinin önüne geçmektedir. Su içermeyen etanol fosil yakıtlarıyla farklı oranlarda karıştırılacağı gibi saf olarak da kullanılabilir. Kullanılan yeni teknolojilerle 25 kg mısır danesinden 11 litre etanol üretilmekte ve mısır üretimi, hasadı, taşınması da dahil olmak üzere etanol eldesine harcanan enerjiden sonuçta 1,67 kat fazla enerji üretilmektedir (NCGA, 2007). İlave olarak, etanol üretiminde yalnızca mısır danesinde bulunan nişasta kullanılmaktadır. Protein, yağ ve diğer besin elementleri hayvan rasyonlarında ve gıda maddesi içeriklerinde kullanılmaktadır (Özcan, 2009).

1.1.6.6. Hayvan Beslemede Yem Hammaddesi Olarak Kullanımı

Tahmini olarak dünya mısır üretiminin % 60' ı hayvan yemi, % 20' si insan gıdası (doğrudan tüketim), % 10' u işlenmiş gıda ve % 10' u diğer tüketimler ile tohumluk olarak kullanılmaktadır. Mısırın insan beslenmesinde tüketilen günlük kalorisinin % 11' ini karşıladığı belirtilmektedir. Yüksek protein ve A vitamini içermesinden dolayı

san renkli mısır daneleri özellikle sığır, domuz ve kümes hayvanlarının beslenmesinde vazgeçilmez hale gelmiştir (Özcan, 2009).

Yüksek protein ve A vitamini içermesinden dolayı sarı renkli mısır daneleri özellikle sığır, domuz ve kümes hayvanlarının beslenmesinde vazgeçilmez hale gelmiştir. Hayvan ırklarına ve mısır çeşitlerinin enerji değerine göre değişmekle birlikte, yem rasyonlarına % 15-65 oranında mısır katılmaktadır (Emeklier, 2002). 2007 yılında Türkiye' de yem olarak kullanılan mısırın % 44' ü et yönlü beslenen tavuklara ve hindi beslenmesine, % 41' i büyük ve küçükbaş hayvan rasyonlarında, % 15' i ise yumurta ve damızlık tavuk yemi olarak ayrılmıştır. 2007 yılına kadar büyükbaş ve küçükbaş hayvan yetiştiriciliğinde arpa kullanılmaktayken, bu yıldan sonra mısıra oranla arpanın fiyatının artması, rasyonlarda mısırın yerini arpaya oranla oldukça arttırmıştır (Clive, 2009).

Mısırın danesi hayvan beslemede tek mideli ve kümes hayvanlarının rasyonlarında uzun yıllardır yüksek oranda kullanılmasına rağmen son yıllarda silaj tekniklerinin gelişmesiyle geniş getiren hayvanlar için dünyada en önemli silaj bitkilerinden birisi haline gelmiştir. Silajlık mısırın; geniş adaptasyon yeteneğine sahip olması, yüksek enerji verimi, makineli tarıma uygun olması, hasadının ve saklanması kolay olması, yüksek sindirim oranına sahip olması, silajının kaliteli ve lezzetli olması, birim alandan yüksek verim alınabilmesi, herhangi bir katkı maddesine gerek duymadan silolanabilmesi gibi önemli özelliklere sahiptir (Turgut, 2002). Bu özelliklerinden dolayı silaj amaçlı mısır üretiminde önemli artışlar gözlenmektedir. Ülkemizde silajlık mısır yaygın olarak Ege ve Marmara bölgelerinde üretilmekle birlikte, son yıllarda tüm bölgelerimizde yaygınlaşmaya başlamıştır (Özcan, 2009).

Schwab ve ark. (2003) çalışmasında mısır silajının enerji değeri hesaplanmasında uygulanan ve enerji değerlerinin düzenlenmesinde belirlemeler yapılmıştır. Süt ineklerinin rasyonunda mısır silajı enerji olarak birincil besin katkısı olduğundan dolayı mısır silajının enerji değerinin ölçülmesi önemlidir. Bu sayede süt

verimi değerlendirilebilmektedir. Süt verimi tahmini silajın değerlendirilmesi ve ıslah programlarında mısır melezlerinin sıralanması için kullanılmıştır.

Metionin mısıra dayalı beslenen süt ineklerinde süt proteini ve sütün sentezi için gerekli en önemli sınırlayıcı aminoasitlerden birisi olup, metionin metabolizması betain ve kolin ile yalan ilişki içerisindeydir. Rumende korunmuş metionin erken laktasyondaki süt ineklerinde etkili olup, süt proteini ve süt yağının artmasıyla birlikte süt verimini de artırmaktadır (Karakozak ve Ayaşan; 2010).

Sloan (2002), aminoasitlerin faydalarının süt performansının iyileştirilmesi, metabolik protein kullanım etkinliğinin iyileştirilmesi, yemden yararlanmanın artırılması, metabolik rahatsızlıkların azaltılması, verimin artırılması ile bağışıklık sisteminin düzenlenmesi olduğunu açıklamıştır.

Kaba yemlerin çok az bulunduğu ve pahalı olduğu koşullarda tamamen yoğun yeme dayalı besicilik yapılabilir. Yoğun yem olarak da arpa ve mısır gibi enerjice zengin ve sindirim fizyolojisi için uygun tahıllar kullanılmaktadır (Yaylak ve Kaya, 2001).

Denium ve Struik (1989), mısır silajının besin değeri, sindirilebilirliği ve enerji içeriği göz önünde bulundurularak yapılsa da genotipi ve koşullar nedeniyle değerliği değişebilir kanaatine ulaşmışlardır.

Mısır danelerinin doğrudan hayvan yemi olarak kullanımı yanında, mısır rafine (yaş oğtme) işleminden sonra ortaya çıkan protein, lif, mineraller ve vitaminler gibi yan ürünler sığır, balık, domuz ve kümes hayvanları için çok önemli bir protein ve enerji kaynağıdır. Rafine edilen mısırın yaklaşık % 25-30' u yan ürün olarak hayvan beslenmesinde kullanılmaktadır. Yaş oğtme ile çalışan mısır rafinerileri nişasta, tatlandırıcı, etanol, mısır yağı, organik asitler, amino asitler ve yem katkı maddeleri gibi ürünler üretirken; kuru oğtme ile çalışan fabrikalar mısır gevreği, mısır unu ve gıdası; distile edici fabrikalar ise içecek ve sanayide kullanılan alkol üretmektedirler. Elde edilen bu asıl ürünlerden sonra kalan kısım ise hayvan

yemi olarak kullanılmaktadır. Yaş öğütme rafineri sisteminden sonra dört temel hayvan yemi ürünü ortaya çıkmaktadır (CRA, 2006). Mısır nişasta ve nişasta ürünleri elde eden yaş öğütme fabrikalarında, nişastanın, glütenin ve embriyonun önemli bir kısmı alındıktan sonra geriye kalan artıklar ve kabuk mısır glüten yemi olarak değerlendirilir. Orta seviyede (% 20) protein ve karbonhidrat içeren mısır glüten yemi, süt ve et sığırcılığında, kümes hayvanları ve domuz üretiminde mikro element kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yaş öğütme işleminin ilk ayrıştırma aşamasında yakalanamayan yüksek oranda protein (glüten) ve karbonhidrat içeren kısım mısır gluten yemi denir. Genellikle % 60 protein içeren bu ürün önemli bir metiyonin kaynağıdır. Özellikle, yüksek oranda ksantofil (sarı renk maddesi) içeriği yüksek glüten yemini kümes hayvanlarının beslenmesinde önemli kılmaktadır. Mısır yağı alındıktan sonra kalan embriyo orta seviyede protein (% 20) ve enerji maddeleri içermektedir. Embriyo mısır danesinin çok küçük bir kısmını oluşturduğu için yem için mısır embriyosu oldukça sınırlı miktarda üretilmektedir. Genellikle mısır glüten yemine katılmaktadır. Mısır danelerinin su içerisinde bekletilmesi sonucunda suda çözünen yüksek oranda protein ve karbonhidrat içeren bir yan ürün de mısır bekletme suyudur. Mısır bekletme suyu tek başına veya diğer yemlerle beraber hayvan beslenmesinde kullanılır. B vitaminleri ve mineral maddelerce zengindir (Özcan, 2009).

1.2. NIR (Near Infrared - Yakın Kızılötesi) Spektrofotometresi

NIR (Near Infrared - Yakın Kızılötesi) Spektrofotometresi ile yapılan analizlerin temelinde "1100-2500 nm arasındaki spektral aralığın belirli segmentlerinde kimyasal bağların çeşitliliğinden dolayı ışığın farklı düzeydeki emilimi" mantığı yatar. İlk olarak 1960' larda tahılların nem düzeyinin belirlenmesi için kullanılmaya başlanan NIR destekli analitik uygulamaların sayısı günümüzde oldukça artmıştır. Yakın kızılötesi spektroskopinin teorisi Hrushka (1987) tarafından ayrıntılı olarak açıklanmıştır ve NIR kalibrasyonlarının matematiksel kökeni de Martens ve Naes (1987) tarafından tarif edilmiştir. Kısaca özetlemek gerekirse; NIR kalibrasyonları "kemometrikler" olarak tanımlanan istatistik analizleri temel alır. Her bir reflektans

nokta log 10 tabanında log (1/R) şeklinde bir spektra noktasına dönüştürülür. Bu spektral noktalar ile "yaş kimya" olarak isimlendirilen klasik laboratuvar yöntemleri ile belirlenmiş değerler arasında bahsedilen kemometrikler vasıtasıyla bir ilişki kurulur. Bu istatistiksel ilişki metodu kalibrasyonun temelini oluşturur. Monokromatörlerin yaygın biçimde kullanılması NIR aralığındaki tüm alanlarda devamlı bir tarama yapılabilmesine izin vermiştir. Ayrıca buna ek olarak kullanıcı dostu kemometrik uygulamaları içeren bilgisayar yazılımlarının ortaya çıkması da NIR teknolojisinin yayılmasının önünü açmıştır. Bunun yanında NIR teknolojisinin numuneyi yapısal olarak bozmaması da bu teknolojinin geçerliliğın son yıllarda artmasını sağlamıştır (örneğin yalnız tek bir buğday tanesi NIR tarafından analiz edildikten sonra ekilebilir ve çimlendirilebilir). Ayrıca NIR için kalibrasyon aşaması bir kere tamamlanmış olursa artık analizler için kimyasal kullanımı da söz konusu olmaz.

Foley ve ark. (1998) ile Deaville ve Flinn (2000) tarafından yayınlanan derlemelerde yaş kimyanın aksine laboratuvar analizlerinde NIR ile okuma yapılmasının yaygınlaşması tavsiye edilmektedir. Ek olarak bunlardan nispeten daha güncel olan ve internet üzerinden Temmuz 2003' te yayınlanan ayrı bir derlemede, geyik besleme alanında NIR teknolojilerinin kullanılmasını teşvik eden tavsiyeler bulunmaktadır (Dryden, 2003). Bu çalışmalarda konu basite indirgenmiştir ancak tüm bu NIR analizlerinde temel sorun NIR spektraların elde edilmesi ve analiz edilmesi sürecindedir. NIR teknolojileri açısından özellikle de numune çeşitliliği, spektraların matematiksel dönüşümleri ile validasyon ve kalibrasyon metotları günümüzde dahi tartışılmaktadır.

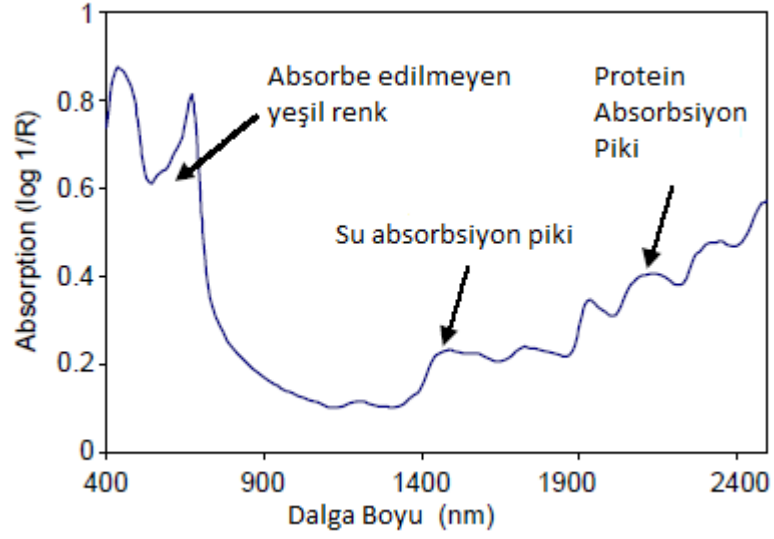
Çalışmaların genelinde NIR kalibrasyonlarının kalitesi, bu kalibrasyonların "doğrusallık" ve "keskinlik" üzerinden değerlendirilmektedir. Lineerlik; determinasyon katsayısı (R^2) ile gösterilir. Kalibrasyonun standart hatası (SEC- Standart Error of Calibration), kalibrasyon veri seti tarafından bir regresyon eşitliği oluşturulduğunda tahmin edilen değerler ile referans değerler arasındaki farklılığı ifade eder. Yüksek R^2 ve SEC değerine sahip bir kalibrasyon oluşturulduktan sonra

ise tahminin kalitesi ve keskinliğinin değerlendirilmesi için bir validasyon metoduna ihtiyaç vardır.

Keskinlik, zaman zaman validasyon eşitliğinin eğimi üzerinden değerlendirilse bile tahminin keskinliğinin belirlenmesinde tahminin standart hatası (SEP-*standart error of prediction*) ve kros validasyonun standart hatası (SECV-*standart error of cross validation*) denilen diğer tahmin araçlarını benimsenmelidir. SEP, eksternal (kalibrasyonun herhangi bir aşamasında kullanılmamış) validasyon data setine başvurulduğu zaman tahmin değerleri ile referans değerler arasındaki farkın varyasyonunu ifade eder. SECV ise eşitlik, kalibrasyon data setindeki veri alt setlerine sırasıyla başvurduğunda ortaya çıkan standart hatadır. SECV prosedürü özellikle de veriler replike ediliyorsa aşırı optimistik sonuçlar verebilir ancak bu prosedür doğal bir populasyondan tamamen raslantısal olarak seçilmiş kalibrasyon örnekleri olduğunda değerlendirilir (Naes ve ark., 2002). Ek olarak SECV; bias'ın değerlendirilmesinde (yani bir validasyon data setindeki tahmin edilen değerler ile aktüel değerler arasındaki farkların ortalaması) ve buna bağlı olarak tahmin değerlerinin doğrulanmasında kullanılmaz. Uzun vadede NIR eşitliklerinin sağlamlığı büyük bir problem olarak değerlendirildiğinde SEP prosedürünün SECV prosedürüne göre daha üstün olduğu düşünülse bile her ikisi de keskinliğin tahmin edilmesinde yaygın şekilde kullanılan prosedürlerdir.

NIR analizlerinde 1100-2500 nm dalga boyu aralığında bir spektral elektromanyetik taramaya (yakın kızılötesi) maruz bırakılan bir örneğe ihtiyaç duyulmaktadır (0,5-1,0 g). Bu spektral aralıkta enerji doğrudan örneğe gönderilmektedir ve yansıyan enerji (R) cihaz tarafından ölçülmektedir. Yayılan yansıma; CH, -OH, -NH ve -SH gibi örnek içerisindeki kimyasal bağların identifiye edilmesini sağlayan bilgiler taşır. Yansıyan enerji, resiprokal logaritma şeklinde depolanır ($\log 1/R$) ve spektra (Şekil 1), örnekteki kimyasal bağlar hakkında bilgi verebilecek şekilde çevrilir (Baker ve Barnes, 1990; Shenk ve Westerhaus, 1993). Su (1450 nm) ve protein fonksiyonel gruplarından (2100-2200 nm) kaynaklanan absorpsiyon bantları Şekil 1.' de gösterilmiştir.

Şekil 1. Absorbans ve artan dalga boyu arasındaki ilişkiyi gösteren tipik NIR mera spektrumu



Kaynak: Corson ve ark. (1999)

Absorbans, yem örneklerindeki tüm organik maddeler ile ilişkilidir. Şekerler, yapısal lifler, proteinler, lipitler ve bu bileşenlerin bazı fraksiyonlarının belirlenmesi mümkündür. İdentifikasyonda yaş kimya veya *in vivo* veriler (örn. Sindirilebilirlik veya ME değerleri) gibi kimyasal analizler ile ilişkilendirilmiş spektralar vasıtasıyla kalibre edilmiş bir NIR cihazına ihtiyaç vardır. Analiz için kullanılan NIR tekniği, kuşkusuz ki iyi kalite referans bir laboratuara veya hayvan verisine bağlıdır.

Yüksek düzeyde hayvan verimi ve hayvan sağlığının elde edilmesi yine kalitesi yüksek bir besleme ve idareye bağlıdır. Besleme; verim, çoklu doğum, büyüme hızı veya hastalık direnci gibi genetik özellikleri yüksek olarak seçilen hayvanların verimliliğini sınırlar (Ulyatt ve Waghorn, 1993). Hayvan üreticileri yem kalitesinin önemini farkındadır ancak hala günümüzde dahi bu kalitenin belirlenmesi için gerekli olan kantitatif verilerin düşük maliyetler üzerinden elde edilebilmesi kolay görünmemektedir. NIR analizleri maliyet konusunda öne çıkar. Yapısal liflerin, çözünebilir karbonhidratların, ham proteinin, yağ ve külün miktarının belirlenmesinde geleneksel kimyasal yöntemlere göre NIR analizleri beşte bir oranında daha az maliyetlidir. NIR analizleri ile sindirilebilirlik tahminleri ve yemlerin metabolik enerji (ME) değerleri de saptanabilir (Ulyatt ve ark., 1995). NIR

analizlerinin dengeli süt ineği rasyonlarının hazırlanmasında Yeni Zelanda ve diğer bölgelerde kullanımı giderek artmaktadır. Bu durum ise yemin niceliğinin yanında niteliğinin de hesaba katıldığı yem maliyet modellerinde yeni düzenlemeler yapılmasını beraberinde getirmiştir.

NIR analizlerinin esas yararları hız ve maliyettir. Örneğin; yem kompozisyonlarının geleneksel yöntemlerle belirlenmesi (lif, azot, şeker, lipit, kül) 5 analiz de eş zamanlı olarak başlasa 16 saat gibi bir süre alırken; NIR bu analizleri uygun şekilde hazırlanmış örneklerle 2-3 dakikada tamamlar. Kaba yemler taze, kurutulmuş, kurutulmuş ve sonra öğütülmüş hallerde analiz edilebilir. Ancak her bir örnek hazırlanma şekli farklı spektralar verecektir (Ulyatt ve ark., 1995). Bundan dolayı cihazın veritabanına kalibrasyon için veri depolanırken her bir analizin örnek biçimini de belirtmek gerekir. Süt gibi sıvı numuneler de veritabanına daha önce yapılmış spektral ve kimyasal analizler dahil edilmiş haldeyken uygun bir kalibrasyonla ölçülebilir. NIR teknolojisinin tarım alanında kullanımına dair bazı örnekler Tablo 4.' te verilmiştir.

Tablo 4. Tarım ve gıda endüstrisinde NIR analizlerinin bazı kullanımları

Tahılların, domateslerin, bezelyelerin, patateslerin, şekerlerin v.b. kalite analizleri
Ayçiçeği yağının yağ asiti kompozisyonu
Soya fasülyesi tohumunun amino asit ve yağ asiti kompozisyonu
Tereyağında yağ, nem ve tuz tayini
Orman ürünlerinin lignin içeriğinin hesaplanması
Gıda veya küf kontaminasyonunun belirlenmesi
Kaba yemlerin ruminantlardaki besleyici değerinin belirlenmesi
İstenilen özellikte bitkilerin seçilmesinde identifikasyon için kullanım
Rasyon kompozisyonunun tahmininde dışkı analizi yapma
Buğdaygil/baklagil karışımı örneklerinde botanik kompozisyonun tahmini
Kanatlılarda yemlerin sindirilebilir amino asit değerlerinin belirlenmesi
Süt ineklerinde mastitis tayini
Yapağı verimi ve yün elyaf çapının ölçülmesi
Kaz ve domuz ürünlerinin birbirinden ayrılması
Buzağılarda beyin oksijenlenmesinin ölçülmesi

Kaynak: Corson ve ark. (1999)

Bir NIR kalibrasyonu, eğer "yaş kimya" (yani referans değerleri sağlayan analitik laboratuvar prosedürleri) sonuçlarına benzer bir hata payı ile kimyasal kompozisyon tahmin edilebiliyorsa ideal sayılır (Landau ve ark., 2006).

1.2.1. Yem Hammaddelerinin Besin Madde Analizlerinde NIR Teknolojisinin Kullanımı

Yem hammaddelerinde besin madde içeriğinin belirlenmesinde ilk üzerinde durulması gereken nokta; satın alınan veya tüketilen materyalin tamamını temsil edebilecek düzeyde bir örnekleme yapılmasıdır. Örneğin; çayır-mera örnekleri en iyi hayvanların otlama hizasından ve meranın farklı bölgelerinden örnek alma yoluyla elde edilir. Ancak silajlar, silaj çukurunun en dış tarafından değil iç kısımlarından alınmalıdır. Taşıyıcı çantalara alınan örneklerin ağızları mühürlenir, buzdolabında soğutulur ve 60 C'de kurutulması için NIR teknisyenine yollanır (kimyasal kompozisyondaki bozulmaları en aza indirebilmek için), daha sonrasında bu örnek öğütülür ve analizi yapılır. Spektral bilgi, uygun olan yem tipi hangisi ise veritabanındaki o spektrumla karşılaştırılacak ve bir kompozisyon tahminlemesi yapılacaktır .

Tanımlanan hata ($\pm 5\%$) değerinin üzerinde farklılık çıkan tahminlemeler *outlier* (aşırı değer) olarak tanımlanmış ve kimyasal analiz için gönderilmiştir. Aşırı değerler, farklı bir yem tipinden (örn. Yüksek düzeyde kondanse tanen içeren) veya veritabanında geliştirilmiş örnek içeriğinden farklı bir içeriğe sahip örnek yüzünden artabilir. Outlier olarak işaretlenen numunelerin eksiksiz olarak kalite kontrol testleri yapıldıktan ve değerlerin gerçekten ifade edildiği gibi olduğu anlaşıldıktan sonra; bu sonuçlar ileride benzer kompozisyonlarda örneklerin gelmesi ihtimaline karşı NIR'ın analiz gücünü artırabilmek adına veri tabanına eklenebilir.

1.2.2. Tarım Sektöründe NIR Kullanımı İle İlgili Yapılan Araştırmalar

NIR, tarımsal kalitenin artırılması için kaba yem seleksiyonu yapılmasını da içerecek şekilde tarım araştırmalarında geniş bir ölçekte yer bulur (Abrams ve ark., 1987; Marten ve ark., 1989; Baker ve Barnes, 1990). Bu teknik, üreme için yeteri kadar materyalin geride bırakılabilmesini sağlayacak şekilde bir bitkinin bir bölümünün analiz için alınmasına müsaade eder. NIR, geniş bir ölçekte bitki karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılabilir. Kaba yem araştırmalarında en sık kullanılan analizler yeşil kaba yemler için selüloz (örn. NDF) ve yeşil kaba yemler, baklagiller ve tıbbi bitkiler için protein içeriğidir. NIR analizinin kullanımını sınırlayan faktörler; keskin bir kalibrasyonun şekillendirilmesi ve numune karakteristiklerinin yorumlanabilir spektralar ortaya çıkarabilme kapasitesidir. Daha ileri düzeydeki çalışmalar, yem tüketimini de içerebilir (Murray ve ark., 1994; Unal ve Garnsworthy, 1999). Bu NIR uygulamaların tamamı yalnızca kalibrasyon verileri ne kadar iyi ise o kadar iyi olmaktadır. NIR' da kalibrasyon eğrisi oluşturulmasının ardından ise büyük miktarlarda numunenin analizi hızlı ve düşük maliyetli şekilde yapılabilir.

İyi kalite yem ile hayvan beslemenin yararları çiftçiler tarafından gayet iyi bilinmektedir. Ancak buna rağmen çiftlikler arasında büyük farklılıklar vardır. Örneğin; Kuzey Amerika'daki süt inekleri aynı genetik özelliklere sahip Yeni Zelanda'daki örneklerine göre 2 kat daha fazla süt vermektedir (Ulyatt ve Waghorn, 1993). Ayrıca Yeni Zelanda'da kuzuların ortalama büyüme hızı; 300-400 g/gün olan potansiyelleri ile karşılaştırıldığında 100-140 g/gün düzeyindedir (Brown, 1990) Güncelde görülen ve potansiyel verimlilik arasındaki farklılık, beslemenin bir sonucudur (örn. Rasyon kalitesi ve gönüllü yem tüketimi). Çayır-meralar yüksek verimli ruminantlar için optimal bir rasyon için yeterli değildir (Ulyatt ve Waghorn, 1993; Ulyatt ve ark., 1995) ve potansiyel değerler üzerinden hareket etmek yerine NIR analizleri üzerinden besin madde kompozisyonunu bilmek ve buna göre rasyonu dengelemek verim payı gereksinimlerinin karşılanmasında en iyi yoldur. Dengeli bir rasyon, planlanan verim düzeyleri için hayvanların gereksinimleri temel alınarak düzenlenebilir. Ayrıca bunun yanında rasyon bileşenlerinin potansiyel içerikleri de temel alınabilir. Bu bilgiler tarım alanındaki profesyoneller tarafından elde edilebilir

ve bu konuda kompleks sonuçlar rasyon dengeleme modelleri vasıtasıyla şekillendirilebilir.

Mera kalitesinin özellikle bir büyüme dönemi boyunca değişebileceğinin farkına varmak önemlidir. Bundan dolayı da eğer rasyonlardan optimal besleme kalitesi bekleniyorsa; NIR analizleri rutin bir ihtiyaç haline gelecektir. Geleneksel yaş kimya ile karşılaştırıldığında NIR analizleri düşük maliyet sebebiyle oldukça yararlıdır.

Yem hammaddeleri alınırken ve satılırken NIR analizleri alıcı veya satıcılara ürün kalitesi hakkında bilgi verecektir. Besleme stratejileri bir kar/zarar analizini temel almak zorunda olduğu için NIR analizleri yem hammaddesi alım-satımlarında rutin bir süreç olmak zorundadır.

Özet olarak uzun yıllardır Yakın Kızılötesi Analizleri (NIR) yemlerin besin madde içeriğini belirlemede hızlı, ucuz ve kesin yöntemler olarak gösterilmektedir (Norris ve ark., 1976; Deaville ve Givens, 1996; Cozzolino ve Moron, 2004). NIR tekniği tanımlanmış referans yöntemler için kalibrasyona dayandırılır ve onların korelasyonları yakın kızılötesi bölgesinde farklı dalga boylarındaki ışıkların emilimi için numune maddelerinden yansıtılmaya bakılarak ölçülür. Referans yöntemler olarak kullanılan in vitro metotlar aracılığıyla besinlerin ölçülen kinetik parametreleri için gelişen kalibrasyon denklemleri yapımında ayrıca gayret gösterilmektedir. (Deaville ve Givens, 1996; Wilman ve ark., 2000; Andres ve ark., 2005). Bununla birlikte Nousiainen ve ark. (2004), NDF ölçümleri için referans yöntem olarak in situ yöntemi kullandı ve NIRS yeşil yem silajının in situ NDF tahminlerinde potansiyelinin olduğu sonucuna ulaştı. Buna rağmen günümüze değin bitki materyali ve koruma tekniklerinde geniş bir yelpazeyi kapsayan kaba yemlerin in situ NDF bozulma özellikleri tahmininde NIR' in kullanımı hakkında çok az sayıda çalışma yapılmıştır .

Bununla birlikte McCann ve ark. (2006) arpanın domuzlardan sindirilebilirliği üzerine NIR kalibrasyonu üzerine çalıştı ve elde ettikleri sonuca göre

yemlerin hayvanlar tarafından sindirilebilirliğinin NIR ile analiz edilebileceğini bu sayede yemden yararlanabilme kabiliyetinin hızlı ve ucuz bir şekilde belirlenebileceğini bildirdiler. Bu sonuç bize önümüzdeki yıllarda yemlerde yapılan klasik besin madde analizlerine ek olarak sindirilebilirlik, yemden yararlanma kabiliyeti vb gibi parametrelerin de NIR yöntemi ile belirlenebilmesine yönelik çalışmaların hızla artacağı fikrini vermektedir.

Bu çalışmada ülkemizde ilk defa farklı bölgelerde üretilen mısır tanesinin protein seviyesinin belirlenmesinde NIR kalibrasyonu oluşturulması hedeflenmiştir.

2.MATERYAL ve METOT

Araştırma, Türkiye'nin 7 ayrı bölgesinde Toprak Mahsulleri Ofisi Satın Alma Ajansları'na getirilen toplam 320 mısır numunesi üzerinden yürütülmüştür. Adana, Diyarbakır, Gaziantep, İskenderun, İzmir, Konya ve Şanlıurfa bölge satın alma ajanslarının bağlı olduğu şubelere tek tek gidilerek doğrudan ajansa mısır temini için gelen üreticiden numune alınmıştır. Her bir numunenin sahibi olan çiftçinin kimlik bilgileri, yetiştirilen bölge bilgileri numune alma esnasında kaydedilmiştir. Alınan her numune gerekli kayıtları yapıldıktan sonra hava almayan poşetlere yerleştirilmiştir. Alınan numuneler ivedilikle Afyon Kocatepe Üniversitesi Veteriner Fakültesi Hayvan Besleme ve Beslenme Hastalıkları Anabilim Dalı Yem Analiz Laboratuvarı'na sevk edilmiştir. Laboratuvarda her numune ultra santrifüjli rotorlu öğütücü ile öğütülerek (ZM200, Retsch Ltd., Düsseldorf, Almanya) 1 mm çapındaki eleklerden geçirilmiştir. Öğütülen ve elenen numuneler yeniden her biri farklı olacak şekilde hava almayan naylon poşetlere yerleştirilerek ayrılmıştır. Öğütme işleminin hemen ardından her bir numuneden bireysel olarak spektra toplanmıştır. Spektra toplama işlemi sırasında cam bir petriye alınan numuneler, NIR cihazının (NIRMaster®, Büchi Labortechnik AG, Flawil, İsviçre) otomatik rötör kısmına yerleştirilmiş ve her bir numune üç kez spektra alınmak suretiyle spektralar toplanmıştır. Toplanan spektralar NIR cihazına entegre olan kişisel bilgisayarda

üreticinin sağladığı aynı isimli program ile uygun biçimde elektronik ortamda depolanmıştır. Doğrudan spektraları toplanan numuneler tekrar ayrılarak analiz edilinceye kadar -20 C'de muhafaza edilmiştir.

Numuneler bir gece oda ısısında desikatörler içerisinde bekletilerek nem almadan çözdürülmesi sağlanmıştır. Çözünen numunelerden AOAC (2005) içerisinde bildirilen Ham Protein-Yöntem No:32.1.22, 920.87 uygun olarak Kjeldahl metodu ile protein analizi yapılmıştır. Protein analizinde tam otomatik Kjeldahl protein tayin cihazı kullanılmıştır (KjelMaster K-375, Büchi Labortechnik AG, Flawil, İsviçre). Her bir numune için elde edilen yaş kimya verileri NIR Master içerisinde bulunan operatör programına kaydedilmiştir.

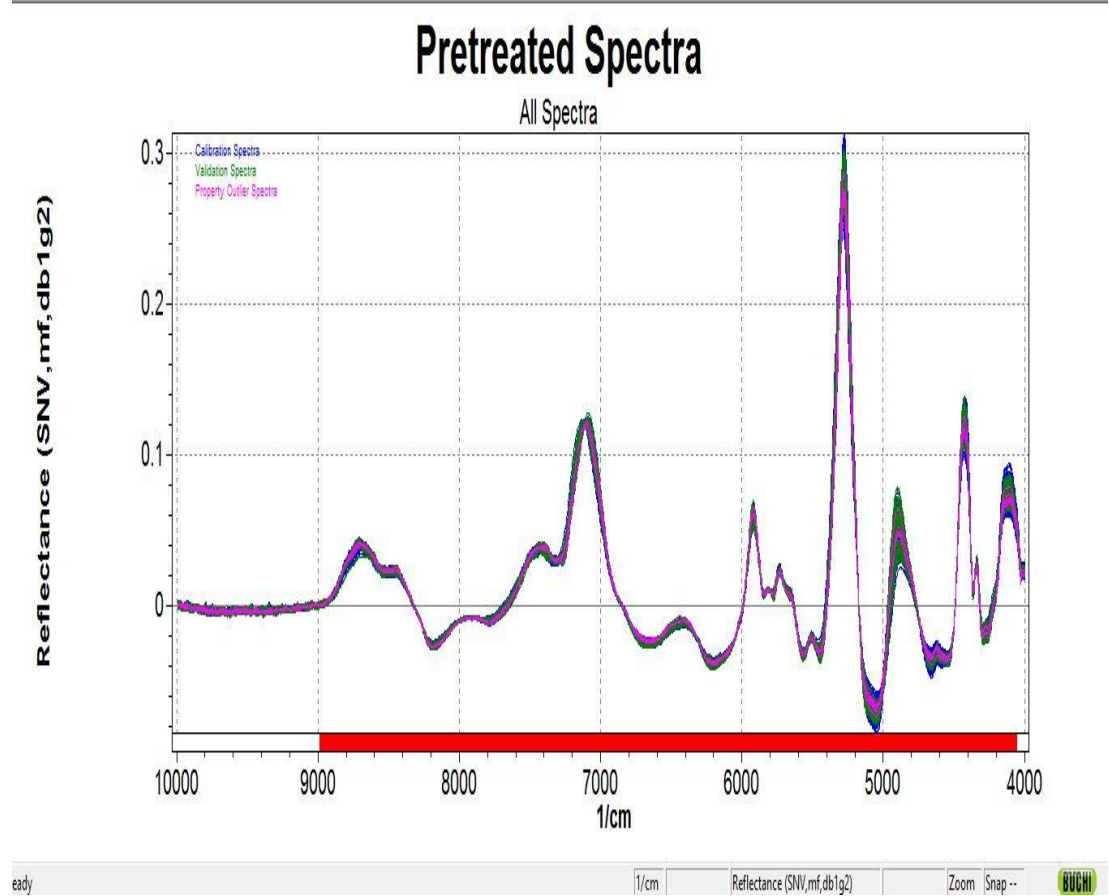
2.1. Kalibrasyonların oluşturulması, veri analizi ve kemometrik analizler

Elde edilen spektralar ve yaş kimya verileri üzerinden oluşturulan kalibrasyon ve istatistik değerlendirmeler NIRCAL programı (Büchi Labortechnik AG, Flawil, İsviçre) ile değerlendirilmiştir. Spektraların kendi içerisinde kalibrasyon ve validasyon setleri program yardımı ile ayrılmıştır. Elde edilen spektralar PLS (Partial Least Square) yöntemi ile ikincil türev üzerinden (second derivative) değerlendirilmiştir. Normalizasyon çalışması yapılan verilerde SNV (Standard Normal Variate) metodu uygulanmıştır. Ayrıca birinci dereceden türev alınarak (1st Derivation B Cap 5 Points Gap 2) veriler regresyona hazır hale getirilmiştir. Outlier değerleri kalibrasyon setinden çıkarılarak normalleştirilen spektralara lineer regresyon uygulanmış ve kalibrasyon kalite parametreleri ortaya çıkarılmıştır. Bu aşamada R^2 değeri, Validasyon ve Kalibrasyon setinin standart sapmaları hesaplanmıştır. Reflektanslara göre Regresyon Katsayıları ile elde edilen grafikler çıktı alınmıştır. Ayrıca validasyon setinin tahminleme rezidüal hatasının kareler toplamı da (V-Set PRESS) ortaya çıkarılmıştır.

3. BULGULAR

Spektrallara uygulanan ön uygulamalar sonucu reflektans görünümüleri (1/log) ve normalleştirilmiş spektralar Grafik 1.'de gösterilmiştir.

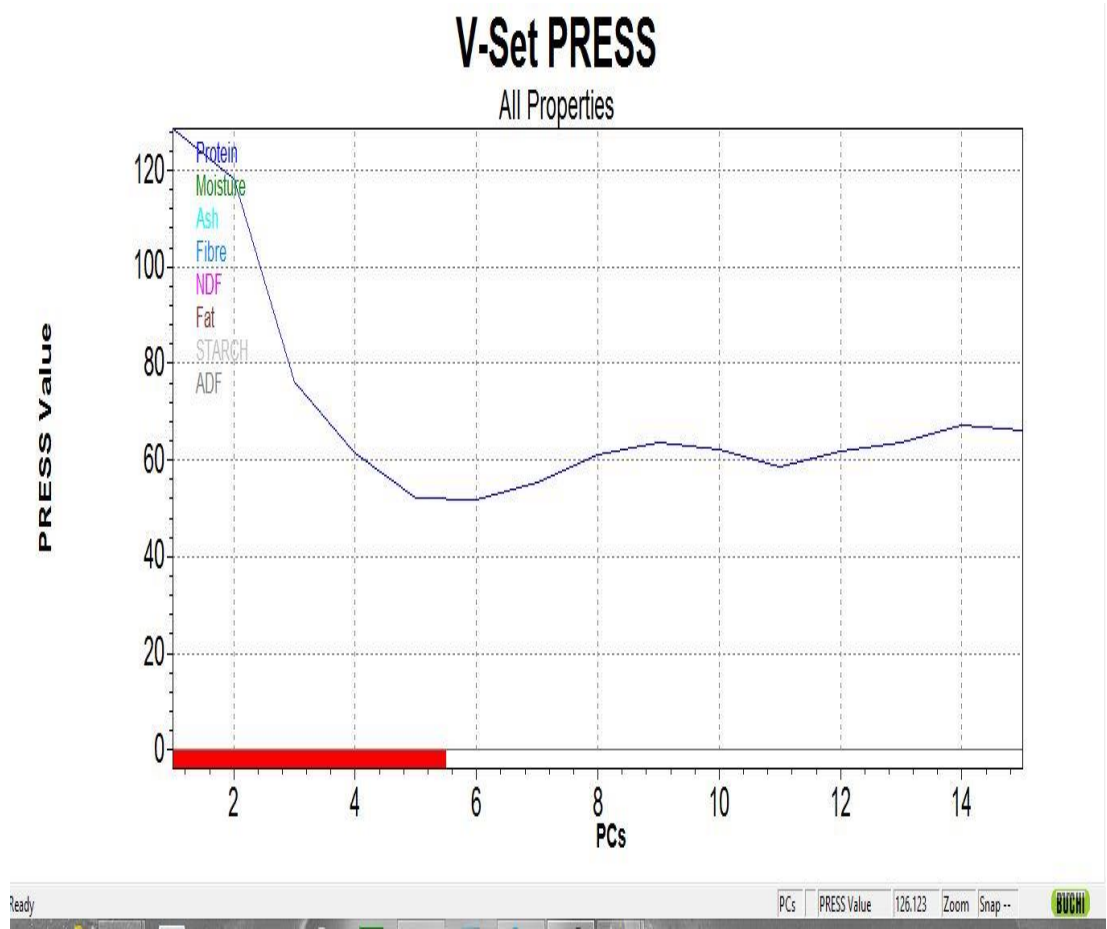
Grafik 1. . Normalizasyon uygulanmış spektra seti



Uygulama sonrasında elde edilen fonksiyonel spektraların 9000-4000 nm/cm dalga boylarında elde edildiği görülmüştür.

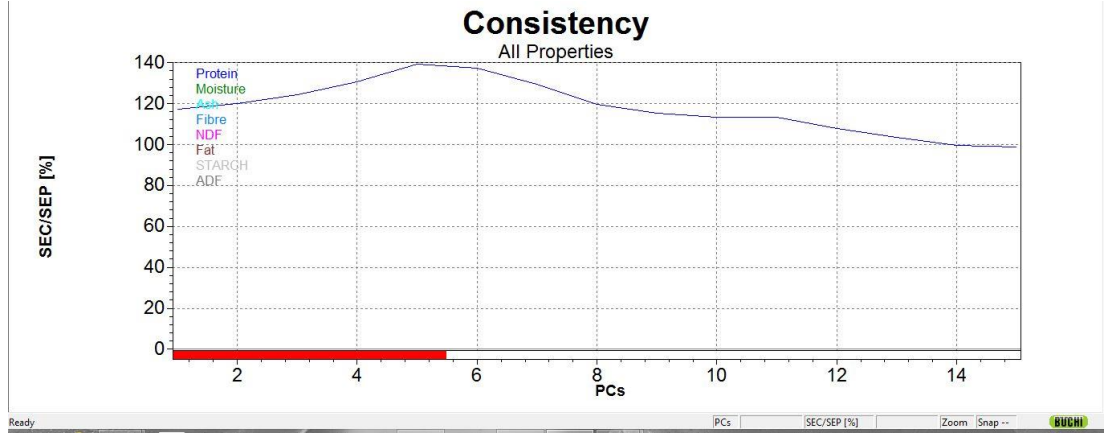
Elde edilen validasyon setinin tahminleme rezidüal hatasının kareler toplamı grafiği (V-Set PRESS) sayesinde temel bileşen değeri (Principal Components) 4-6 arasına çekilmiştir. V-Set PRESS üzerinden temel bileşen değerleri Grafik 2.'de gösterilmiştir.

Grafik 2. Tahminleme Rezidüal Hatasının Kareler Toplamı



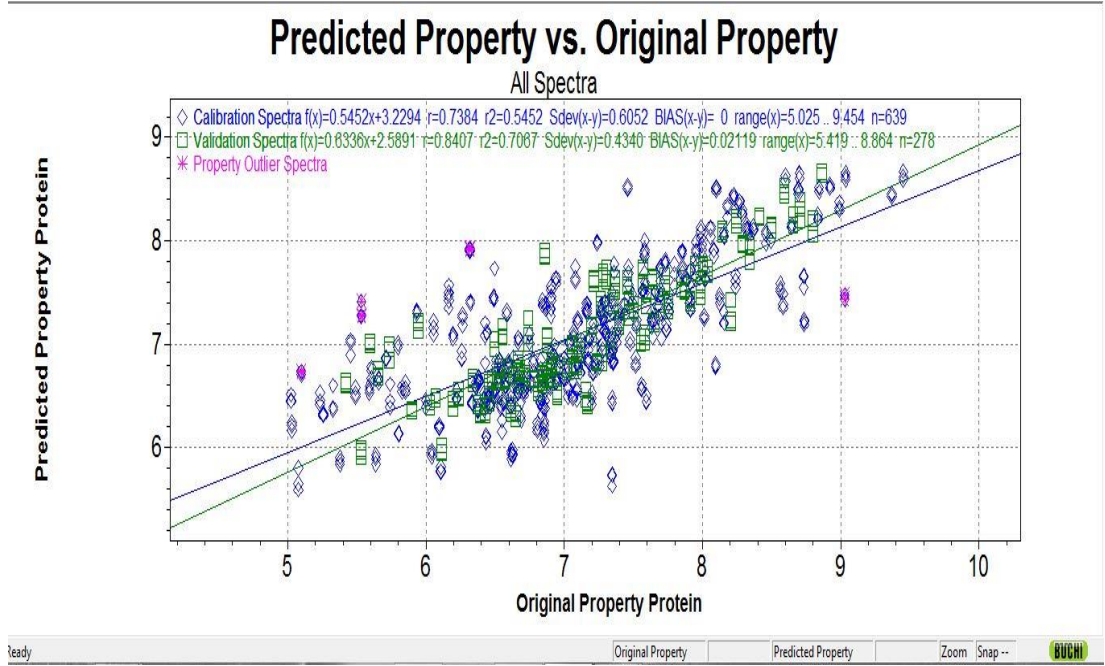
Elde edilen regresyon tutarlılığı kalibrasyonun standart hata değerinin (SEC) tahminleme standart hatasına bölünmesi (SEP) sonucunda elde edilmiştir. Tutarlılık değeri 100 ile 140 arasında belirlenmiştir. Tutarlılık analizi sonuçları Grafik 3.'te gösterilmiştir.

Grafik 3. Kalibrasyon setinin tutarlılık analizleri



Kalibrasyon ve validasyon setlerinden elde edilen doğrusal regresyon değerlerine ait çıktı Grafik 4.'te gösterilmiştir.

Grafik 4. Kalibrasyon ve validasyon seti modelleri



Regresyon analizine kalibrasyon setinde 639, validasyon setinde 278 ölçüm dahil edilmiştir. Analiz sonucunda Kalibrasyon ve Validasyon setlerine ait model aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur:

Kalibrasyon seti

$$f(x) = 0.5452x + 3.2294$$

$r=0.7384$; $r^2= 0.5452$ Standart Sapma = 0.6052

Validasyon seti

$$f(x) = 0.6336x + 2.5891$$

$r=0.8407$; $r^2= 0.7067$ Standart Sapma = 0.4340

Bunun yanında kalibrasyon aralığı 5.025 olarak belirlenirken; validasyon aralığı 5.419 olarak belirlenmiştir.

4. TARTIŞMA

Tahılların besin madde içerikleri büyükten küçüğe sıralandığında büyük oranda karbonhidrat (nişasta), kayda değer miktarda protein ve bunun yanında bir miktar yağ, vitamin ve mineral bulunduğu bilinmektedir. Hem genetik hem de çevresel faktörler bu bahsedilen parametreler üzerinde büyük varyasyonlar oluşmasına neden olur. Bu değerlerden yem hammaddesinin kalitesinin belirlenmesinde öne çıkan parametreler daha çok enerji, Ham Protein (HP), Ham Selüloz (HS) ve Ham Yağ (HY) değerleridir (Gonzalez-Martin ve ark., 2006). Yapılan çalışmada tane mısırın bir kalite parametresi olarak HP içeriği baz alınmıştır.

Kalite parametreleri açısından yapılacak değerlendirmeler için birçok kimyasal metot geliştirilmiştir (Baye ve ark., 2006). Bunun yanında geliştirilen NIR

teknolojileri de bahsedilen besin madde analizlerinde kullanılan alternatif, non-destrüktif ve birçok avantaja sahip bir analiz yöntemidir (Baye ve ark., 2006). NIR, uzun yıllardır çok yaygın biçimde tahılların çeşitli analizlerinde kullanılmaktadır (Williams ve Norris, 1987). Yapılan çalışmada; mısırın HP içeriğinin belirlenmesinde Kjeldahl metoduna alternatif olarak tahminlemede NIR teknolojisi kullanımı amaçlanmış ve bunun mümkün kılınabilmesi için bir kalibrasyon geliştirilmiştir.

NIR teknolojisi (1100-2500 nm), görülebilir dalga boyundan (VIS, 400-760 nm) daha uzun ve mid-infrared dalga boyundan daha kısadır (MIDIR, 2500-25.000 nm) (Reeves ve D'Mello, 2000). NIR teknolojisi organik bileşikler içerisindeki C-H, N-H ve O-H gruplarının absorpsiyonlarını baz alan, bunun sonucunda çeşitli spektralar veren bir teknolojidir (Reeves ve D'Mello, 2000). Yapılan çalışmada; NIR teknolojisinde yeni bir sistem olan "Fourier Transform Near Infrared" spektroskopisi kullanılmıştır. Bu teknolojiye standart NIR spektroskopisinden farklı olarak interferometre (girişimölçer) mevcuttur. Bu farklılık klasik NIR teknolojisine göre FT-NIR ölçümlerinde spektral verimliliği geliştirir, dalga boylarının ayrılmasında kesinlik ve hassasiyeti en üst düzeye çıkarır (Rodriguez-Saona ve ark., 2004). Eğer yapılan çalışmada kullanılan FT-NIR teknolojisi klasik dağıtıcı NIR teknolojisi ile karşılaştırılırsa; daha yüksek cihaz güvenilirliği, daha derin ışık penetrasyonu ve bazı kalite parametrelerinde gerçeğe daha yakın tahminleme sonuçları elde edildiği gibi avantajları sıralanabilir (Peirs ve ark., 2003). FT-NIR teknolojisi özellikle yem hammaddeleri gibi örnek içeriği varyasyonları yüksek olan matrislerde yüksek verimlilikle tahminleme yapmak adına son yıllarda kullanılmaya başlanan başarılı bir metottur (Gaspardo ve ark., 2012). Bu açıdan bakıldığında yapılan çalışmada örnekleminin Türkiye'nin bütün bölgelerine kapsamına dikkat edilmiştir. Yapılan çalışmada; HP range değeri 5,025-9,454 arasında değişmiştir. Ortaya çıkan bu geniş varyasyonda en verimli spektraların alınması ve bunun üzerine bir kalibrasyon kurulması adına FT-NIR teknolojisi kullanılmıştır

Tablo 5. Yapılan bazı çalışmalar ve elde edilen bazı veriler

Numune türü	Numune sayısı	Analiz	R ² değeri	Referans
Kaba yem	54	HP rumen sindirilebilirliği	0,97	(Antoniewicz et al. 1995)
Yem hammaddeleri	179	Nem, HP, HS, HY, HK, NDF	0,96; 0,92; 0,95; 0,51;	(de Boever et al. 1995)
Konsantre karma	163		0,88; 0,92	
Konsantre karma	20	Çeşitli amino asitler	0,68-0,96 arası	(Inmaculada González-Martín et al. 2006)
Mısır silajı	26	Çeşitli rumen yıkılım parametreleri	0,60-0,98 arası	(De Boever et al. 2002)
Konsantre karma	164	KM, HP, HY, ADF, Nişasta	0,70; 0,86; 0,93; 0,82; 0,90	(Xiccato et al. 2003)
Mısır Hasılı	6191	HP; Net enerji	0,97; 0,95	(Volkers et al. 2003)
Mısır silajı	48	In vitro sindirilebilirlik	0,60-0,80	(Lovett et al. 2004)
Konsantre karma	433	Nem, Kül, HP, HS, HY	0,84; 0,90; 0,98; 0,97; 0,96	(Pérez-Marín et al. 2004)
Tane mısır (öğütülmüş)	55	HP	0,56-0,90	(Baye et al. 2006)

Saf ve basit materyaller haricinde (Örn: Aseton v.b.) yapılan hiçbir NIR okumasında keskin ve belirgin bireysel pikler alınmaz. Bu açıdan bakıldığında NIR kalibrasyonu oluşturulması için belirli miktarda numuneye ihtiyaç duyulur (Reeves ve D’Mello, 2000). Bizim çalışmamızda kullanılan numunelerden toplam 917 adet spektra alınmış, bunlardan 639 adet spektra kalibrasyon setinde 278 adet spektra da

validasyon setinde yer bulmuştur. Yapılan diğer bazı çalışmalar için spektra ve numune sayıları ile tahminleme güçleri Tablo 5.' te gösterilmiştir:

Yapılan yaş kimya ham protein analiz sonuçlarına ait bazı veriler aşağıdaki Tablo 6.'da bildirilmiştir.

Tablo 6. Yaş kimya analiz sonuçları ve veri analizi parametreleri

Analiz	Numune sayısı	Ortalama	Standart Hata	Standart Sapma	Min-Max	Range
Ham Protein (%)	320	7,086	0,051	0,914	3,81-9,46	5,65

Bu değerlerde de görüldüğü üzere yapılan çalışmada oldukça geniş aralıkta bir veri seti mevcuttur. Bunun muhtemel nedeni farklı bölgelerde yetiştirilen farklı tarım ürünlerinin oldukça geniş varyasyonda besin maddeleri içermeleridir (Baye ve ark., 2006). Amerika için ortalama HP değerleri % 8,4-9,2 arasında bildirilmiştir (NRC, 2001). Bunun yanında Avrupa için tane mısır HP değerleri % 7,2-12,4 olarak; Orta Doğu ve Kuzey Afrika bölgesinde ise % 8,1-10,5 olarak bildirilmiştir (Heuze ve Tran, 2015). Yapılan çalışmada elde edilen yaş kimya analiz sonuçları değerlendirildiğinde; çalışma popülasyonunu oluşturan örneklerin Avrupa referans değer aralıkları içerisinde kaldığı görülmektedir.

Yapılan çalışmada laboratuvar analizleri 320 örnek üzerinde gerçekleştirilerek 0,9 standart sapma değeri elde edilmişken; 11175 örnek üzerinde yapılan başka bir çalışmada çalışmamızla benzer şekilde oldukça yakın bir standart sapma değeri (SD=0,8) elde edilmiştir (Heuze ve Tran, 2015).

Yapılan çalışmada elde edilen spektralara pretreatment olarak birinci türev gap 2 (first derivate gap 2), standart normal varyasyon (SNV) ve çarpımsal dağılım düzeltmesi (multiplicative scatter correction, MSC) uygulanmıştır. Bu pretreatmentlerin spektraların değerlendirilmesinde yaygın biçimde kullanıldığı bildirilmiştir (Dinç 2007). MSC ve SNV uygulamalarının belirlenemeyen yol

uzunluğu ve ışın saçılması (path length ve light scattering) gibi donanımsal spektrofotometri hatalarını gidermekte başarılı olduğu bildirilmiştir (Ridgway ve Chambers, 1996). Çevre ısısının değişimi, örnekleme farklılıkları, detektör hareketleri gibi dış etkenlere bağlı olarak başlangıç spektraları varyasyon gösterebilir (Cheewapramong ve Wehling, 2007). Bunun önüne geçmek ve başlangıç etkisini ortadan kaldırarak kemometrik grafiğin varyasyonlarını minimuma indirerek yanlış değerlendirme yapılmasının önüne geçmek için birinci ve ikinci türevlerin (first and second derivative) kullanılması önerilmektedir (Cheewapramong ve Wehling, 2007). Buna uygun şekilde yapılan çalışmada daha önce bildirildiği gibi gap metodu ile ikinci türev kullanılmıştır (first derivate gap 2).

Yapılan çalışmada spektraların değerlendirilmesinde kullanılan "Kısmi en küçük kareler metodu" nun (PLS), NIR kalibrasyonlarında en fonksiyonel ve yaygın metot olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Shenk ve Westerhaus, 1991). Bir regresyon çeşidi olan PLS yöntemi doğrudanlık sağlanan durumlarda iyi çalışan bir veri işleme tekniğidir (Sahni ve ark., 2004). NIR kalibrasyon çalışmalarında elde edilen regresyonlar doğrusal olduğundan diğer çalışmalarla benzer şekilde bu çalışmada da PLS yöntemi veri işleme aşamasında kullanılmıştır. Özellikle yem hammaddelerinde en iyi kalibrasyon sonucu alınması açısından PLS algoritmalarının kullanılmasının birçok yararının olduğu oldukça açık biçimde ortaya konmuştur (Cheewapramong ve Wehling, 2007).

Validasyon istatistikleri modelin tahminleme gücünü gösteren analizlerdir. NIR kalibrasyonlarında iki tür validasyon kullanımı söz konusudur: External validasyon ve cross validasyon (Burgers, 2009). Yapılan çalışmada tüm spektralar rastgele olarak iki ayrı sete ayrılmış ve iki setten birisi validasyon seti olarak kullanılmıştır (Validasyon seti, n=278).

Oluşturulan modelin tahminleme gücünün hesaplanmasında "Belirleme katsayısı (R^2)" sıklıkla kullanılır. Bu değer regresyon katsayısının (R) karesi alınarak hesaplanır (Cheewapramong ve Wehling, 2007). R^2 değeri, model için değişkenlik değerinin hesaplanmasında önemlidir (Burgers, 2009). R^2 değeri 0 ve 1 sayıları

arasındadır ve 1 sayısına ne kadar yakın olursa o kadar güçlü varsayılır (Draper ve Smith, 1998). Yapılan çalışmada kalibrasyon setinin R değeri 0,74 ve R² değeri 0,55; validasyon setinin R değeri 0,84 ve R² değeri 0,71 olarak belirlenmiştir. Tane mısır üzerine yapılan bazı çalışmalarda R² değerleri 0,80-0,96 değerleri arasında bildirilmiştir (Yang ve ark., 2010; Egesel ve Kahriman, 2012). Belirleme katsayısının 0,70 üzerinde olması modelin geçerli kabul edildiğini gösterir (Orman ve Schumann, 1991). Bunun yanında; diğer çalışmalara nazaran daha düşük belirleme katsayısı elde edilmesinin açıklanması gerekirse bu durumu iki sebeple açıklamak muhtemeldir. İlki, oldukça geniş bir varyasyona sahip olan HP içeriğine sahip birbirinden oldukça farklı bölgelerin ürünü olan mısırlar ile çalışılması, ikincisi ise pretreatment aşamasında mümkün olan en yüksek range değerine ulaşılması için outlier elemesinin çok fazla üst üste tekrar edilmemesidir.

5. SONUÇ

Sonuç olarak; bu çalışma ile Türkiye'nin 7 ayrı bölgesinde yetişen oldukça geniş bir ham protein içeriği varyasyonuna sahip tane mısırlar için FT-NIR cihazında tatmin edici kalibrasyonlar şekillendirilebileceği gösterilmiştir. Ham protein düzeyinin yanında amino asit profilinin tahminlenebilmesini sağlayacak yeni kalibrasyonların şekillendirilmesine, bunun yanında da Türkiye'de üretilen farklı türde yem hammaddelerinin kalibrasyonların çalışmalarının yapılmasına ihtiyaç olduğu görülmektedir.

6.ÖZET

Bu çalışmada ülkemizde ilk defa farklı bölgelerde üretilen mısır tanesinin protein seviyesinin belirlenmesinde NIR kalibrasyonu oluşturulması hedeflenmiştir. Bu amaçla, Türkiye'nin 7 ayrı bölgesinden toplam 320 mısır numunesi toplanmıştır.

Öğütülmüş numunelerin her birinden spektralar toplanmıştır. Daha sonrasında Kjeldahl referans analizleri yapılan mısır numuneleri için kalibrasyon çalışmaları yürütülmüştür. Oluşturulan kalibrasyon sonucunda kalibrasyon setinin $r=0.7384$; $r^2=0.5452$ Standart Sapma = 0.6052 şeklinde değerleri alınmış, validasyon setinden ise $r=0.8407$; $r^2=0.7067$ Standart Sapma = 0.4340 değerleri elde edilmiştir. Kalibrasyon aralığı 5.025 olmuşken, validasyon aralığı 5.419 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak; bu çalışma ile Türkiye'nin 7 ayrı bölgesinde yetişen oldukça geniş bir ham protein içeriği varyasyonuna sahip tane mısırlar için FT-NIR cihazında tatmin edici kalibrasyonlar şekillendirilebileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: NIR, Kalibrasyon, Mısır, Ham Protein

7. SUMMARY

The aim of this study is building a first NIR calibration from corn grains which were obtained from different region of Turkey. For this purpose, totally 320 corn samples were obtained from 7 different regions of Turkey. After grinding, spectras were obtained from each samples. Then, samples were analyzed crude protein by Kjeldahl method. There was occurred regression parameters that is $r=0.7384$; $r^2=0.5452$ Standart Deviation = 0.6052 for calibration sets and $r=0.8407$; $r^2=0.7067$ Standart Deviation = 0.4340 for validation sets. Also, the range of calibration sets was calculated as 5.025 and the range of validation sets was calculated as 5.419. As a conclusion, the results were shown that there are some potentials for building a satisfactory crude protein calibration on corn grain samples which was obtained from seven different regions of Turkey.

Keywords: NIR, Calibration, Corn, Crude Protein

8. KAYNAKLAR

- ABRAMS, S.M., SHENK, J.S., WESTERHAUS, M.O., BARTON, F.E. (1987). Determination of Forage Quality by Near Infrared Reflectance Spectroscopy: Efficiency of Broad Based Calibration Equations. *Journal of Dairy Science*, **70**: 806–803.
- ANDRES, J.M., BONA, M.T. (2005). Analysis of Coal by Diffuse Reflectance Near-Infrared Spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, **535**(1): 123-132.
- ANONİM. (1992). Tarımsal Yapı ve Üretim. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Ankara.
- ANONİM. (2001). Maize. Erişim: [<http://maize.agron.iastate.edu/production.htm>]. Erişim Tarihi: 14.04.2012.
- ANONİM. (2006). FAO Production Year Book 2005. Erişim: [<http://www.faostat.org>]. Erişim Tarihi: 20.06.2014.
- ANTONIEWICZ, A.M., KOWALCZYK, J., KANSKI, J., GORSKA-MATUSIAK, Z., NALEPKA, M. (1995). Rumen Degradability of Crude Protein of Dried Grass and Lucerne Forage Measured by In Sacco Incubation and Predicted by Near Infrared Spectroscopy. *Animal Feed Science And Technology*, **54**(1-4): 203-216.
- AVCIOĞLU, R., AÇIKGÖZ, E., SOYA, H., TAN, A. (2000). Yem Bitkileri Üretimi. Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi, **1**: 17-21.
- AYRANCI, R., SADE, B. (2004). Konya Ekolojik Şartlarında Yetiştirilebilecek Atışı Melez Mısır (*Zea mays L. indentata sturt*) Çeşitlerinin Belirlenmesi. *Bitkisel Araştırma Dergisi*. **2**: 6-14.
- BAKER, C.W., BARNES, R. (1990). The Application of Near Infra-Red Spectrometry to Forage Evaluation in the Agricultural Development and Advisory Service. In: *Feedstuff Evaluation*. Ed: Wiseman, J.; Cole, D.J., Elsevier. Londra, sy. 337-351.
- BAYE, T.M., PEARSON, T.C., SETTLES, A.M. (2006). Development of a Calibration to Predict Maize Seed Composition Using Single Kernel Near Infrared Spectroscopy. *Journal Of Cereal Science*, 236-243.
- BROWN, C. (1990). An Integrated Herbage System for Southland and South Otago. *Proceedings Of The New Zealand Grassland Association*, **52**: 119-122.
- De BOEVER, J.L., COTTYN, B.G., VANACKER, J.M., BOUCQUE, Ch.V. (1995). The Use of Nirs to Predict the Chemical Composition and the Energy Value of Compound Feeds for Cattle. *Animal Feed Science And Technology*, **51**(3-4): 243-253.
- De BOEVER, J.L., VANACKER, J.M., De BRABANDER, D.L. (2002). Rumen Degradation Characteristics of Nutrients in Maize Silages and Evaluation of Laboratory Measurements and Nirs as Predictors. *Animal Feed Science And Technology*, **101**(1-4): 73-86.

- BURGERS, A.P. (2009). Development of Rapid Methods to Determine the Quality of Corn for Ethanol Production., Yüksek lisans tezi, Iowa Devlet Üniversitesi.
- CHEEWAPRAMONG, P., WEHLING, R.L. (2007). Use of Near-Infrared Spectroscopy for Qualitative and Quantitative Analyses of Grains and Cereal Products. *Spectroscopy*, 169.
- CLIVE, J. (2009): Global Status of Commercialized Biotech/Gm Crops: 2009. ISAAA, Ithaca, New York.
- CORSON, D., WAGHORN, G.C., ULYATT, M.J., LEE, J. (1999). Nirs: Forage Analysis and Livestock Feeding. *Proceedings Of The Conference-New Zealand Grassland Association*, sy. 127-132.
- COŞKUN, Y., COŞKUN, A., KOŞAR, İ. (2013). Bazı Atdışı Mısır Çeşitlerinin Yarı Kurak İklim Koşullarında Verim Performansları. *Ulusal Kop Bölgesel Kalkınma Sempozyumu*, sy. 1-4. Niğde.
- COZZOLINO, D., MORON, A. (2004). Exploring the Use of Near Infrared Reflectance Spectroscopy (Nirs) to Predict Trace Minerals in Legumes. *Animal Feed Science And Technology*, **111(1)**: 161-173.
- CRA. (2006). Corn Oil. Erişim: [www.corn.org/cornoil.pdf]. Erişim Tarihi: 10.11.2014.
- DEAVILLE, E.R., FLINN, P.C. (2000). Near-Infrared (Nir) Spectroscopy: An Alternative Approach for the Estimation of Forage Quality and Voluntary Intake. In: *Forage Evaluation in Ruminant Nutrition*, Ed: Givens, D.I., Owen, E., Axford, R.F.E., Omed, H.M., Cabi International, Wallingford, sy. 301-321.
- DEAVILLE, E.R., GIVENS, D.I. (1996). The Prediction of the In Vitro Cell Wall Degradability Characteristics of Grass Silage by Near Infra-Red Reflectance Spectroscopy (Nirs). *Anim. Sci.*, **60**: 681.
- DEINUM, B., STRUIK, P.C. (1989). Genetic Variation in Digestibility of Forage Maize (*Zea Mays L.*) and its Estimation by Near Infrared Reflectance Spectroscopy (Nirs): An Analysis. *Euphytica*, **42(1-2)**: 89-98.
- DİNÇ, E. (2007). Kemometri: Çok Değişkenli Kalibrasyon Yöntemleri. *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, **27(1)**: 61-92.
- DRAPER, N., SMITH, H. (1998). Applied Regression Analysis, John&Wiley, New York.
- DRYDEN, G. McL., 2003. Near Infrared Reflectance Spectroscopy: Applications in Deer Nutrition. Rural Industries Research and Development Corp., Kingston.
- EGESEL, C.Ö., KAHRIMAN, F. (2012). Determination of Quality Parameters in Maize Grain by Nir Reflectance Spectroscopy. *Journal Of Agricultural Sciences*, **12**: 31-42.
- EMEKLİER, Y. (2002). Altın Tanesi Mısırın Kimyası ve Endüstride Kullanımı. *Üretimden Tüketime Mısır Paneli Tebliğleri*, Sakarya. sy. 100-125.

- EVİRGEN, Ö. (1998). Mısır İrmiği Üretiminde İşlem Basamaklarında Elde Edilen Ürünlerin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Niteliklerinin Belirlenmesi, Yüksek lisans tezi, CBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- FOLEY, J.F., MCILWEE, A., LAWLER, I., ARAGONES, L., WOOLNOUGH, A.P., BERDING, N. (1998). Ecological Implications of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy: A Tool for Rapid, Cost-Effective Prediction of the Composition of Plant and Animal Tissues and Aspects of Animal Performance. *Oecologia* **116**: 293-305.
- GASPARDO, B., DEL ZOTTO, S., TORELLI, E., CIVIDINO, S.R., FIRRAO, G., DELLA RICCIA, G., STEFANON, B. (2012). A Rapid Method for Detection of Fumonisin B1 and B2 in Corn Meal Using Fourier Transform Near Infrared (Ft-Nir) Spectroscopy Implemented with Integrating Sphere. *Food Chemistry*, **135**(3): 1608-1612.
- GONZALEZ-MARTIN, I., ALVAREZ-GARCIA, N., GONZALEZ-CABRERA, J.M. (2006). Near-Infrared Spectroscopy (Nirs) with a Fibre-Optic Probe for the Prediction of the Amino Acid Composition in Animal Feeds. *Talanta*, **69**(3): 706-710.
- GONZALEZ-MARTIN, I., ALVAREZ-GARCIA, N., HERNANDEZ-ANDALUZ, J.L. (2006). Instantaneous Determination of Crude Proteins, Fat and Fibre in Animal Feeds Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy Technology and a Remote Reflectance Fibre-Optic Probe. *Animal Feed Science And Technology*, **128**(1-2): 165-171.
- HARMANŞAH, F., KAMAN, Ö.T. (1987). Silaj Mısırın Önemi, Memleketimizin Muhtelif Ekolojilerinde Yetiştirilme İmkanları, Silaj Yapımı Ve Değerlendirilmesi. *Türkiye'de Mısır Üretimine Geliştirilmesi, Problemleri Ve Çözüm Yolları Simpozyumu*, Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü, Ankara. sy. 61-69.
- HEUZE, V., TRAN, G. (2015). Maize Grain. Erişim: [<http://www.feedipedia.org/node/556>] Erişim Tarihi: 20.06.2015..
- HRUSHKA, W.R. (1987). Data Analysis: Wavelength Selection Methods. In: *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. Ed: Williams, P., Norris, K. Am. Assoc. Cereal Chem. Inc., St-Paul, Minnesota, sy. 35-56.
- İDİKUT, L., KARA, S.N. (2013). Tane Ürünü İçin Yetiştirilen İkinci Ürün Mısır Çeşitlerinin Bazı Verim Ögeleri ile Tane Nişasta Oranlarının Belirlenmesi. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*. **16** (1): 8-15.
- KAPAR, H., ÖZ, A. (2006). Bazı Mısır Çeşitlerinin Orta Karadeniz Bölgesinde Performanslarının Belirlenmesi. *OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, **21**(2): 147-153.
- KARAKOZAK, E., AYAŞAN, T. (2010). Ruminant Beslemede Korunmuş Metionin Kullanımı. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **5**(1): 58-66.
- KARATAŞ, F. (1987). Mısırın Hayvan Beslenmesindeki Önemi Ve Endüstride Kullanma Alanları. *Türkiye'de Mısır Üretimine Geliştirilmesi, Problemleri Ve Çözüm Yolları Simpozyumu*, Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü, Ankara. sy. 30-60.
- KENT, N.L. (1983) *Technology of Cereals*. Pergamon Press Ltd., Oxford.

- KOCA, Y.O., EREKUL, O., ÜNAY, A., TURGUT, Ü. (2009). Bazı Melez Mısır (Zea Mays L.) Çeşitlerinin Aydın İlinde Birinci ve İkinci Ürün Performanslarının Değerlendirilmesi. *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, **6 (1)**: 41-52.
- LANDAU, S., GLASSER, T., DVASH, L. (2006). Monitoring Nutrition in Small Ruminants with the Aid of Near Infrared Reflectance Spectroscopy (Nirs) Technology: A Review. *Small Ruminant Research*, **61(1)**: 1-11.
- LANDRY, J., DELHAYE, S., DAMERVAL, C. (2000). Improved Method for Isolating and Quantitating A-Amino Nitrogen as Nonprotein, True Protein, Salt-Soluble Proteins, Zeins, and True Glutelins in Maize Endosperm, *Cereal Chemistry*, **77 (5)**: 620-626.
- LOVETT, D.K., DEAVILLE, E.R., MOULD, F., GIVENS, D.I., OWEN, E. (2004). Using Near Infrared Reflectance Spectroscopy (Nirs) to Predict the Biological Parameters of Maize Silage, *Animal Feed Science And Technology*, **115(1-2)**: 179-187.
- MARTEN, G.C., SHENK, J.S., BARTON, F.E. (1989). Near Infrared Reflectance Spectroscopy (Nirs): Analysis of Forage Quality. *Agricultural Handbook No 643*. US Government Printing Office, Washington, D.C.
- MARTENS, H., NAES, T. (1987). Multivariate Calibration by Data Compression. In: *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, Ed: Williams, P., Norris, K. Am. Assoc. Cereal Chem. Inc, St-Paul, Minnesota. sy. 57-88.
- McCANN, M.E.E., McCracken, K.J., AGNEW, R.E. (2006). The Use of Near Infrared Reflectance Spectroscopy (Nirs) for Prediction of the Nutritive Value of Barley for Growing Pigs. *Irish Journal Of Agricultural And Food Research*, 187-195.
- MURRAY, I., MORRIN, M., PATERSON, R.M., ROOK, J. (1994). Rumen Organic Matter Degradation Kinetics from Nir Reflectance Spectra. In: *Leaping Ahead with Near Infrared Spectroscopy*, Ed: Batten, G.D., Flinn, P.C., Welsh, L.A., Blakeney, A.B., Nir Spectroscopy Group, Royal Australian Chemical Institute, Melbourne. sy. 474-478.
- NAES, T., ISAKSON, T., FEARN, T., DAVIES, T. (2002). Validation. In: *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Ed: Naes, T., Isakson, T., Fearen, T., Davies, T., Nir Publications, Chichester. sy 155-177.
- NCGA (2007). World of Corn. Erişim: [www.ncga.com/worldofcorn/main/worldofcorn.pdf], Erişim Tarihi: 05.01.2013.
- NORRIS, K.H., BARNES, R.F., MOORE, J.E., SHENK, J.S. (1976). Predicting Forage Quality by Infrared Reflectance Spectroscopy. *Journal Of Animal Science*, **43(4)**: 889-897.
- NOUSIÄINEN, T., McFARQUHAR, G.M. (2004). Light Scattering by Quasi-Spherical Ice Crystals. *Journal Of The Atmospheric Sciences*, **61(18)**: 2229-2248.
- NRC. (2001). Nutrient Requirements of Dairy Cattle. *Natl. Acad. Press*. Washington.

- ORMAN, B.A., SCHUMANN, R.A. (1991). Comparison of Near-Infrared Spectroscopy Calibration Methods for the Prediction of Protein, Oil, and Starch in Maize Grain. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, **39(5)**: 883-886.
- ÖZ, A., ÖZATA, E., KAPAR, H. (2013). Hibrit Mısır (Zea Mays İndendata Sturt.) Çeşidi Islahı Üzerine Bir Araştırma. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*. **6 (2)**: 10-14.
- ÖZATA, E., KAPAR, H. (2012). Bazı Atdışi Hibrit Mısır (Zea Mays İndendata Sturt.) Genotiplerinin Samsun Koşullarında Kalite ve Performanslarının Belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*. **6 (2)**: 19-26.
- ÖZCAN, S. (2009). Modern Dünyanın Vazgeçilmez Bitkisi Mısır: Genetiği Değiştirilmiş (Transgenik) Mısırın Tarımsal Üretime Katkısı. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, **2(2)**: 01-34.
- ÖZHAN, M. (1975). Silaj (Silo Yemi) Yapılışı, Kullanılışı ve Kıymeti. *Atatürk Üni.Zir.Fak. Derg.*, **6**: 51-61.
- PEİRS, A., TIRRY, J., VERLINDEN, B., DARIUS, P., NICOLAI (2003). Effect of Biological Variability on the Robustness of Nir Models for Soluble Solids Content of Apples. *Postharvest Biology And Technology*, **28(2)**: 269–280.
- PÉREZ-MARÍN, D.C., GARRIDO-VARO, A., GUERRERO-GINEL, J.E., GOMEZ-CABRERA, A. (2004). Near-Infrared Reflectance Spectroscopy (Nirs) for the Mandatory Labelling of Compound Feedingstuffs: Chemical Composition and Open-Declaration. *Animal Feed Science And Technology*, **116(3-4)**: sy. 333–349.
- REEVES, J.B.I., D'MELLO, J.P.F. (2000). Farm Animal Metabolism and Nutrition. *CABI International Press*, Oxford.
- RIDGWAY, C., CHAMBERS, J. (1996). Detection of External and Internal Insect Infestation in Wheat by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Journal Of The Science Of Food And Agriculture*, **71**: 251-264.
- RODRÍGUEZ-SAONA, L.E., KHAMBATY, F.M., FRY, F.S., DUBOIS, J., CALVEY, E.M. (2004). Detection and Identification of Bacteria In A Juice Matrix with Fourier Transform-Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Journal Of Food Protection*, **67(11)**: 2555-2559.
- SAHNI, N., ISAKSSON, T., NAES, T., (2004). In-Line Near Infrared Spectroscopy for Use In Product and Process Monitoring in the Food Industry. *Journal Of Near Infrared Spectroscopy*, **12(1)**: 77.
- SCHWAB, E.C., SHAVER, R.D., LAUER, J.G., COORS, J.G. (2003). Estimating Silage Energy Value and Milk Yield to Rank Corn Hybrids. *Animal Feed Science And Technology*, **109(1)**: 1-18.
- SHENK, J.S., WESTERHAUS, M.O. (1991). Population Definition, Sample Selection, and Calibration Procedures for Near Infrared Reflectance Spectroscopy. *Crop Science*, **31(2)**: 469.

- SLOAN, B. (2002). Amino Acid Feeding Concepts. *International Dairy Topics*. **5(6)**: 11-14.
- TANSI, V., BALABANLI, C., GEREN, H. (2009). Mısır (Zea Mays L.). In: *Yem Bitkileri. Buğdaygil ve Diğer Familyalardan Yem Bitkileri*, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Tarımsal Üretim ve Geliştirme Genel Müdürlüğü, İzmir. sy. 702-713.
- TAŞDAN, K. (2005). Türkiye Mısır Piyasası, Doktora Tezi. ÇÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- TEZEL, M., AKSOYAK, Ş. (2008). Konya Koşullarında Bazı Tek Melez Mısır Genotiplerinin Performanslarının Belirlenmesi. *Bitkisel Araştırma Dergisi*. **2**: 1-4.
- TEZEL, M., ÖZCAN, G., AKSOYAK, Ş., IŞIK, Ş. (2012). Konya Şartlarına Uygun Mısır Çeşitlerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*. **5 (1)**: 47-50.
- TMO. (2014). Hububat Sektör Raporu. Erişim: [http://www.tmo.gov.tr/upload/document/raporlar/hububatsektorraporu.pdf]. Erişim Tarihi: 20.07.2015.
- TTSM. (2014). Tescilli ve Üretim İzinli Çeşitler Listesi. Erişim: [http://www.ttsm.gov.tr/tr/belge/1-248/tescilli-cesitler-listesi.html]. Erişim Tarihi: 21.07.2014.
- TURGUT, İ. (2002). Silajlık Mısır Yetiştirme ve Verimlilik. *Üretimden Tüketime Mısır Paneli Tebliğleri*, Sakarya. sy. 45-62.
- ULYATT, M.J., LEE, J., CORSON, D. (1995). Assessing Feed Quality. *Ruakura Farmers Conference*. **47**: 59-62.
- ULYATT, M.J., WAGHORN, G.C. (1993). Proceedings of A Workshop on 'Improving the Quality and Intake of Pasture-Based Diets for Lactating Cows'. *Department Of Animal Science*, Massey University. sy. 11-32.
- UNAL, Y., GARNSWORTHY, P.C. (1999). Near-Infrared Reflectance Spectroscopy for Estimating Food Intake in House Dairy Cows. *Proceedings of the British Society of Animal Science*. sy. 93.
- VARTANLI, S., EMEKLİER, H.Y. (2007). Ankara Koşullarında Hibrit Mısır Çeşitlerinin Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, **13(3)**: 195-202.
- VOLKERS, K.C., WACHENDORF, M., LOGES, R., JOVANOVIĆ, N.J., TAUBE, F. (2003). Prediction of the Quality of Forage Maize by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Animal Feed Science And Technology*, **109(1-4)**: 183-194.
- WATSON, S.A. (1987). Structure and Composition, In: *Corn Chemistry and Technology*, Ed: Watson, S.A., Ramstad, P.E., American Association Of Cereal Chemists, Inc., ABD. sy. 53-83.
- WHITE, P.J., JOHNSAN, L.A. (2003). Corn Chemistry and Technology. *American Association of Cereal Chemists*. Minnesota.

- WILLIAMS, P., NORRIS, K. (1987). Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. American Association Of Cereal Chemists, Inc., ABD.
- WILMAN, D., FIELD, M., LISTER, S.J., GIVENS, D.I. (2000). The Use of Near Infrared Spectroscopy to Investigate the Composition of Silages and the Rate and Extent of Cell-Wall Degradation. *Animal Feed Science And Technology*, **88(3)**: 139-151.
- WRIGHT, K.N. (1987). Nutritional Properties and Feeding Values of Corn and Its By-Products, In: *Corn Chemistry and Technology* Ed: Watson, S.A., Ramstad, P.E. American Association of Cereal Chemists, Inc. ABD. sy. 447-479.
- XICCATO, G., TROCINO, A., DeBOEVER, J.L., MAERTENS, L., CARABANO, R., PASCUAL, J.J., PEREZ, J.M., GIDENNE, T. (2003). Prediction of Chemical Composition, Nutritive Value and Ingredient Composition of European Compound Feeds for Rabbits by Near Infrared Reflectance Spectroscopy (Nirs). *Animal Feed Science And Technology*, **104(1-4)**: 153-168.
- YANG, F., XIE, C.W., LIU, D.S., YU, P., LI, Z.Y. Analysis and Estimate of Corn CNCPS Component by Near Infrared Reflectance (Nir) Spectroscopy. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*, **30(2)**: 348-52. (Abs.).
- YAYLAK, E., KAYA, A. (2001). Sığır Yetiştiriciliğinde Tüm Yoğun Yem Besisi. *Hayvansal Üretim*, **42(2)**: 15-24.
- YUAN, J.I.A.N., FLORES, R.A. (1996). Laboratory Dry-Milling Performance of White Corn: Effect of Physical and Chemical Corn Characteristics. *Cereal Chemistry*, **73(5)**: 574-578.