

T.C.
ANAkkALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MISIRDA ÖNEMLİ KALİTE PARAMETRELERİNE YÖNELİK BİR
NIRS KALİBRASYONUNUN GELİŞTİRİLMESİ**

Abdurrahman ARIKAN

Tarla Bitkileri

Tezin Sunulduğu Tarih: 01.07.2011

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Cem Ömer EGESEL

ANAkkALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ABDURRAHMAN ARIKAN tarafından Yrd. Doç. Dr. CEM ÖMER EGESEL yönetiminde hazırlanan "MISIRDA ÖNEMLİ KALİTE PARAMETRELERİNE YÖNELİK BİR NIRS KALİBRASYONUNUN GELİŞTİRİLMESİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Cem Ömer EGESEL

Yönetici

Prof. Dr. Hakan TURHAN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. İsmail KAVDIR

Jüri Üyesi

Sıra no:

Tez savunma tarihi: 01/07/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Abdurrahman ARIKAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, bilgi ve tecrübesiyle yardımcı olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Cem Ömer EGESEL'e, çalışma boyunca yardımını esirgemeyen Arő. Gör. Fatih KAHRIMAN'a; ayrıca laboratuvar çalıőmalarını da yardım eden Döndü KÖSEOĐLU'na ve maddi manevi yardımlarını esirgemeyen SEVGİLİ AİLEME sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Abdurrahman ARIKAN

SİMGELER ve KISALTMALAR

r: Korelasyon katsayısı

r^2 : Determinasyon katsayısı

R^2 : Regresyon modelinin determinasyon katsayısı

PLSR: En küçük kareler kısmi regresyon modeli

RPD: Oransal tahmin sapması

RMSEP: Çapraz doğrulama standart hatanın karekökü

SEP: Tahminin standart hatası

SEE: Modele dayalı hesaplamanın standart hatası

SNV: Standart normal değişim

NIRs: Yakın kızıl ötesi spektroskopisi

MLR: Çoklu doğrusal regresyon

SECV: Çapraz doğrulama standart hataları

PCA: Temel bileşen analizi

NIT: Yakın kızıl ötesi transmisyon

NMR: Nükleer manyetik rezonans

FT-NIR: Fourier dönüşüm yakın kızıl ötesi yansıma

mL: Mililitre

N: Normal

O₂: Oksijen

C/N: Karbon/azot

mg: Miligram

kPa: Kilopaskal

HCl: Hidroklorik asit

H₂O: Su

sn: Saniye

dk: Dakika

gr: Gram

ÖZET

MISIRDA ÖNEMLİ KALİTE PARAMETRELERİNE YÖNELİK BİR NIRS KALİBRASYONUNUN GELİŞTİRİLMESİ

Abdurrahman ARIKAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Cem Ömer EGESSEL

01.07.2011, 39

Mısır, insan ve hayvan beslenmede kullanım potansiyeli yüksek olan ve endüstriyel alanda geniş kullanım alanları bulunan önemli bir tarımsal üründür. Tanenin kalite özellikleri ürünün kullanım alanını belirlemeleri nedeniyle çoğu zaman verim kadar önemli unsurlardır. Gerek endüstriyel ürünlerin kalite durumlarının belirlenmesi gerekse mısır ıslah çalışmalarında genetik kaynakların incelenmesi amacıyla kullanılan laboratuvar analiz metotlarının yerine daha kolay, hızlı ve ucuz yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla son yıllarda kullanımı gittikçe yaygınlaşan NIRs tekniği önemli bir alternatiftir. Bu çalışmada mısır örneklerinde karbonhidrat, yağ, protein ve nem oranının FT-NIR cihazı kullanılarak belirlenmesi amacıyla En Küçük Kareler (PLS) Regresyon modeline göre tahmin modelleri geliştirilmiştir. Araştırmada 150 farklı mısır genotipine ait örneklerde NIR spektrumları alınmış ve referans analiz sonuçları ile bu spektrumlar ilişkilendirilerek tane ve öğütülmüş örneklerde ayrı ayrı tahmin modelleri oluşturulmuştur. Ayrıca protein oranını belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan iki ayrı metodun NIR spektrumlarına dayalı modellerde tahmin güçleri karşılaştırılmıştır. Araştırma bulguları oluşturulan bütün kalibrasyon modellerinde öğütülmüş örneklerden (Kjeldahl için $r=0,84$; elemental analiz için $r=0,92$; yağ oranı için $r=0,73$; karbonhidrat oranı için $r=0,70$; nem oranı için $r=0,77$) tane örneklerine göre (Kjeldahl için $r=0,65$; elemental analiz için $r=0,84$; yağ oranı için $r=0,63$; karbonhidrat oranı için $r=0,65$; nem oranı için $r=0,54$) daha iyi sonuçlar alındığını göstermiştir. Oluşturulan modellerde en doğru tahmin sonucu veren modeller protein oranından elde edilmiştir. Söz konusu modelde elemental analiz yönteminin sonuçlarına

dayalı oluşturulan regresyon modelinin Kjeldahl yöntemine göre oluşturulan modelden daha doğru sonuçlar verebileceği görülmüştür. Bu çalışma sonuçlarına göre FT-NIR spektroskopisi kullanılarak protein oranına yönelik tahminlerin kabul edilebilir düzeyde olduğu diğer kalibrasyon modellerinde yer alan özelliklere ait modellerin tahmin gücünün artırılması için farklı yöntemler veya metotların geliştirilmesinin gerektiği anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: En küçük kareler regresyon modeli, Yağ, Protein, Karbonhidrat, Nem

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NIRS CALIBRATION FOR IMPORTANT QUALITY PARAMETERS IN MAIZE

Abdurrahman ARIKAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair of Field Crops, Thesis of Master of Science

Advisor: Assist. Prof. Dr. Cem Ömer EGESSEL

01.07.2011, 39

Maize is an important crop having a high potential of use in human and animal feeding as well as in industrial areas. The grain's quality traits are often as important as the yield since they determine the area of end use. Easier, faster and cheaper methods are needed in place of standard laboratory procedures both in industry to determine the quality aspects of the products and in breeding programs to evaluate the genetic stocks. In this respect, NIRs technique has been emerged as an important alternative. In this study, development of calibration models were attempted based on partial least squares (PLS) regression model to estimate carbohydrate, oil, protein, and moisture ratios in maize grain using FT-NIR instrument. NIR spectra were measured on intact and ground seed samples from 150 maize genotypes, and these data were correlated in order to develop calibration models. Also, estimation accuracies of two different commonly used protein analyses methods in NIR spectra based models were compared. Results showed that, in all calibration models, ground seed samples yielded (for Kjeldahl $r=0.84$; for elemental analysis $r=0.92$; for oil ratio $r=0.73$; for carbohydrate ratio $r=0.70$; for moisture ratio $r=0.77$) better estimations than intact seed samples (for Kjeldahl $r=0.65$; for elemental analysis $r=0.84$; for oil ratio $r=0.63$; for carbohydrate ratio $r=0.65$; for moisture ratio $r=0.54$). The most accurate estimations were obtained with the models for protein ratio. To

estimate protein ratio, regression model developed based on elemental analysis was more successful than that based on Kjeldahl method. The result suggested that protein ratio estimations using FT-NIR spectroscopy were in acceptable accuracy levels, while, different methods needed to be developed to increase the power of calibration models for the other traits.

Keywords: Partial least squares regression model, oil, protein, carbohydrate, moisture

TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM	9
3.1. Laboratuvar Analizleri	9
3.1.1. Örneklerin Hazırlanması.....	9
3.1.2. Nem Oranı (%)	9
3.1.3. Yağ Oranı (%)	9
3.1.4. Protein Oranı (%)	10
3.1.5. Karbonhidrat Oranı (%).....	12
3.2. NIRs Kalibrasyonlarının Oluşturulması ve Verilerin Analizi	13
3.2.1. Spektrumların Alınması.....	13
3.2.2. Spektrumlara Yapılan Ön Uygulamalar	14
3.3. Modellerin Oluşturulması ve Değerlendirilmesi	15
BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	17
4.1. Genel	17
4.2. Protein Oranı ile İlgili Modellerin Değerlendirilmesi	18
4.2.1. Kjehdahl Yöntemine Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi	18
4.2.1.1. Tarama Yapılan Elektromanyetik Spektrum Aralığı ve Kjehdahl Analiz Yöntemi Sonuçları Arasındaki İlişkiler	20
4.2.2. Elemental Analiz Yöntemine Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi	22
4.2.2.1. Tarama Yapılan Elektromanyetik Spektrum Aralığı ve Elemental Analiz Yöntemi Sonuçları Arasındaki İlişkiler	24
4.3. Yağ Oranına Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi	25
4.3.1. Tarama Yapılan Elektromanyetik Spektrum Aralığı ve Yağ Oranı	

Arasındaki İlişkiler.....	27
4.4. Karbonhidrat Oranına Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi.....	29
4.4.1. Tarama Yapılan Elektromanyetik Spektrum Aralığı ve Karbonhidrat Oranı Arasındaki İlişkiler	31
4.5. Nem Oranına Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi	33
4.5.1. Nem Oranı ile Tarama Yapılan Dalga Boyları Arasındaki İlişkiler.....	35
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR	40
EKLER	I
ŞEKİLLER	II
ÖZGEÇMİŞ.....	V

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Teknoloji ve bilimin ilerleme hızı doğrultusunda üretim ve tüketim şekilleri farklılaşıp değişmekte ve her geçen gün yeni gelişmelerin ortaya çıktığı günümüzde, dünya nüfusundaki artış da devam etmektedir. Bu durum, var olan sınırlı doğal kaynaklardan en mükemmel şekilde yararlanılmasını, bunun yanında yeterli ve dengeli beslenebilme imkânları üzerinde de çalışılmasını zorunlu kılmaktadır.

Günümüzde dünyada gıda üretimi yeterli görünse de, üretim ve tüketim dağılımdaki bozukluklar nedeniyle, birçok ülkede insanlar açlık tehlikesiyle karşı karşıyadır. İnsanların ve hayvanların beslenme ihtiyacını karşılamada tahıllar büyük önem taşımaktadır. Zira dünya nüfusunun büyük bir kısmı bitkisel kaynaklı gıda maddesi yönünden genel olarak tahıllara (buğday, çeltik, mısır) bağımlıdır. Nitekim, insanoğlu günlük gereksinim duyduğu enerjinin % 50'sinden fazlasını tahıllardan karşılamaktadır (Gençtan ve ark. 1995; Kırtok, 1998).

Buğdaygiller (*Poaceae*) familyasının *Maydeae* oymağına giren mısır (*Zea mays* L.), dünyada tüm serin iklim ve sıcak iklim tahılları içerisinde en yüksek verimi sağlaması, aynı zamanda güneş enerjisini sindirilebilir enerjiye çevirme açısından da doğanın en mükemmel bitkilerinden birisidir. Doğrudan insan ve hayvan beslenmesinde kullanılmasının yanında, hızla genişleyen endüstriyel kullanım alanlarıyla da bugün tarıma dayalı endüstrinin de en önemli ham maddelerinden birisi konumuna gelmiştir (Yürürdurmaz, 2007).

İnsanlar beslenme gereksiniminin büyük bir çoğunluğunu doğrudan veya dolaylı olarak tahıl ürünlerinden karşılamaktadır. Mısır, üzerinde yapılan yoğun ıslah çalışmaları ve kullanım alanlarının genişlemesiyle, bugün dünyada tahıl ekiliş alanı itibari ile buğday ve çeltikten sonra üçüncü, üretim miktarı bakımından ise birinci sırada yer alan önemli bir tahıl bitkisidir (Anonim, 2010 a). Dünyada insan beslenmesinde tüketilen günlük kaloringin yaklaşık % 11'i mısırdan sağlanmakta ve bu oran gelişmiş ülkelerde % 27'ye kadar çıkabilmektedir (Arıoğlu, 2008). Bu oranlardan da anlaşılacağı üzere besin ihtiyacının karşılanmasında yüksek kullanım potansiyeline sahip olan mısır, sanayide hammadde (nişasta ve türevleri) olarak da fazla miktarda kullanılmaktadır. Dünyada üretilen toplam mısırın yaklaşık olarak % 70'i hayvan beslenmesinde, % 25'i insan beslenmesinde, % 5'i de endüstride hammadde olarak kullanılmaktadır (Tekkanat ve Soylu, 2005).

Bunun yanı sıra mısırın yağı çıkarıldıktan sonra kalan artıklar endüstriyel alanda ciddi bir kullanım potansiyeline sahiptir. Örneğin, yağı çıkarılmış artıklar nişasta sanayinde, etanol üretiminde ve hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir (Arioğlu, 2008). Ülkemizde de 2008 yılı itibariyle yaklaşık 4 milyon tondan fazla üretimi olan (Anonim, 2010b) mısırın ekonomik değeri ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Mısır işleyen sanayi (nişasta ve glikoz) tesislerinin kurulmasıyla birlikte mısıra duyulan talep de artmıştır. Nitekim gelişmiş ülkelerdeki marketlerde mısırın girdiği binin üzerinde yiyecek maddesinin bulunduğu bildirilmiştir (Arioğlu, 2008).

Mısır ıslah çalışmaları ile verimli çeşitlerinin geliştirilmesiyle birlikte, birim alandan elde edilen üründe önemli artışlar sağlanmış ve bu nedenle de, mısır üretim alanları tüm dünyada hızlı bir artış göstermiştir. Mısır son derece önemli bir kültür bitkisidir. Mısırdaki verim unsurlarını geliştirmek amacıyla yürütülen çalışmaların yanı sıra kalite özelliklerinin artırılması amacıyla da birçok çalışma yürütülmektedir.

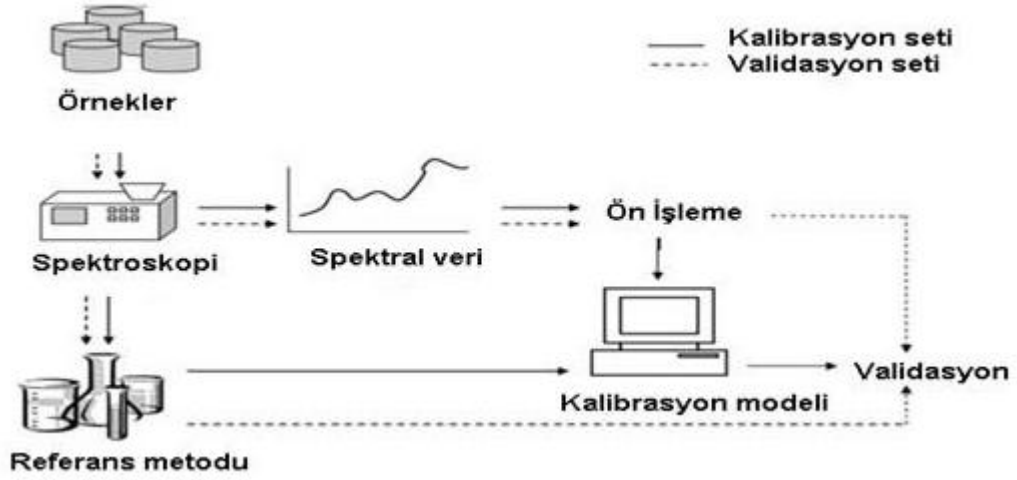
Mısır tanesinin en önemli kalite özelliklerinin başında yağ oranı ve protein oranı gelmektedir. Mısır tanesi yaklaşık % 70 nişasta, % 10 protein, % 5 yağ, % 2 kül ihtiva etmektedir (Kırtok, 1998). Mısır yağı endüstriyel alanda kullanımının yanı sıra insan beslenmesinde ve özellikle kanatlı hayvan yetiştiriciliğinde büyük öneme sahiptir. Ülkemizde yetiştirilen mısırın tohumluk ihtiyacı yüksek oranda yabancı firmalardan karşılanmakta ve mısır üretim bütçesinin önemli bir kısmı da tohumluk için ayrılmaktadır. Bu bakımdan mısır ıslah çalışmalarının gelişmiş ülkelerdeki stratejilere uygun olarak geliştirilmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra, Türkiye’de toplam yağ tüketiminin yaklaşık % 10-15’lik bir kısmı mısır özü yağından karşılanmaktadır (Yayar ve Bal, 2007). Mısır özü yağı, ayçiçeği ve zeytinyağından sonra en fazla tüketilen bitkisel yağ durumundadır. Bu bakımdan mısır kalitesini artırmaya yönelik araştırmalar ülkemiz için ayrı bir öneme sahiptir. Mısır yağının kalitesi yağ asitleri kompozisyonu (Poneleit ve Bauman, 1970) ve bazı antioksidan maddelerin varlığı ile ilişkilendirilmektedir (White, 1992; Egesel ve ark. 2003). Günlük yağ ihtiyacının karşılanmaması durumunda önemli bir sağlık problemi yaşanmamasına karşın, esansiyel yağ asitlerinin ve yağda eriyen vitaminlerin (A, D, E, K) yetersiz olarak vücuda alımı ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Sağlıklı bir yetişkinde günlük yağ ihtiyacı içerisinde doymamış yağların 5 g/gün olması gerektiği rapor edilmiştir (McNutt ve McNutt, 1978). Mısırdaki protein oranı direkt olarak besin ve ürün

kalitesine etki etmektedir. Karbonhidrat oranı ise verimi direkt olarak etkilemektedir (Boyer ve Hannah, 2001).

Mısır tanesinin yapısını geliştirmek amacıyla yürütülen ıslah çalışmalarında seleksiyon işleminin hızı ve etkinliği çalışmaların hızlı sonuç vermesi açısından önemli bir unsurdur. Mısırdaki protein ve yağ oranı ile ilgili araştırmalarda kullanılan laboratuvar analizleri çok uzun zaman almakta ve ekonomik olmamaktadır. Bu noktadan hareketle gözlemlenen özellikler hakkında hızlı sonuç alınabilmesini sağlayan yeni tekniklere ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Yakın Kıızıl Ötesi Spektroskopisi (NIRs) söz konusu ihtiyacı karşılamada en etkin çözüm yolu olarak karşımıza çıkmaktadır (Keys ve Barton, 2007). Yakın Kıızıl Ötesi Spektroskopi tekniği teknolojinin en yoğun olarak kullanıldığı alanlardan birisi tarımdır. Bu teknolojinin günümüzde ulaştığı noktaya gelmesine olanak sağlayan araştırmalar çoğunlukla tarım ile ilgili alanlarda yapılmıştır. Yakın Kıızıl Ötesi Spektrumu 1960'lı yıllarda Amerika Tarım Bakanlığı'nda Karl Norris tarafından geliştirilmiş olan bir tekniktir. Karl Norris NIRs ile yaptığı ilk çalışmada tarımsal ürünlerdeki nem miktarını ölçmek için yeni bir metot geliştirmeyi amaçlamıştır (Pasquini, 2003). Protein ve yağ oranının spektroskopi yöntemleri ile belirlenmesi günümüzde yaygın olarak kullanılan bir uygulama haline gelmiştir. Maddelerin kompozisyonunda var olan spektral yansımadaki değişimler maddenin yapısındaki C-H, N-H, O-H ve S-H fonksiyonel gruplarında kimyasal bağların durumu ve elektromanyetik spektruma verdikleri tepki ile direkt olarak ilişkilidir (Sandorfy ve ark., 2007). NIRs cihazında analiz edilen özelliklerin doğru şekilde tahmini yüksek oranda analiz yapılan kalibrasyonun güvenilirliğine bağlıdır. NIR spektrumlarının etkin şekilde kullanılmasını ve sonuç tahminlerinde doğruluk oranını artırmak amacıyla farklı kalibrasyon geliştirme teknikleri üzerine araştırmalar yapılmıştır.

NIR spektroskopi yöntemi kullanılarak bir tahmin modeli (kalibrasyon) oluşturmak amacıyla izlenecek yol özetle şu şekildedir: Kalibrasyon modelinin oluşturulmasında birincil aşama kalibrasyon setinde yer alan örneklerden ham spektrumların alınmasıdır. Ham spektrumları alınan örneklerde zaman kaybetmeden referans analizler yapılmalıdır. Üçüncü aşamada referans analiz sonuçları ve her bir örneğe ait dönüştürülmüş spektrumlar eşleştirilerek özel istatistik metotlar kullanılmak suretiyle tahmin modelleri geliştirilir. Son olarak oluşturulan kalibrasyon modelinin tahmin gücünü test edilmesi amacıyla

kalibrasyon setinde yer almayan harici örnekler kullanılarak doğrulama işlemi (validasyon) gerçekleştirilir (Şekil 1).



Şekil 1. NIRs kalibrasyon geliştirme şeması (Agelet ve ark., 2010).

Kalibrasyon oluşturmada bazı hususlara dikkat edilmesi gerekmektedir. Öncelikle spektrumların alındığı örneklerin birbirleri ile karışmaması için numaralandırılmalı veya isimlendirilmelidir. Kalibrasyon oluşturma isimlendirmede herhangi bir karışıklık olmamalı ve her bir örneğin referans analiz sonucuyla o örneğe ait spektrum doğru şekilde eşleştirilmelidir. Kalibrasyon oluşturma temel prensibi, spektral veriler ile analiz edilen özellikler arasında ilişki kurulabilmesine dayanmaktadır. Ham spektrumlar tahmin edilecek özelliğe ve kullanılan cihaza bağlı olarak tutulma (absorbans), yansıma (reflektans) veya geçirme (transmittans) değerlerine dönüştürülmektedir. İncelenen özellikle hangi spektrum tipi ilişkili ise o spektrum tipi kullanılmalıdır. Kalibrasyonun güvenilirliği açısından, kullanılan referans analiz yöntemleri uluslararası literatürde kabul görmüş standart metotlar olmalıdır. Örnekler ham spektrum alma esnasında verilen etikete göre isimlendirilmeli ve sonuçlar ayrı ayrı kaydedilmelidir. Günümüzde NIRs cihazlarında kullanılan kalibrasyonlar MLR (Çoklu Doğrusal Regresyon), PLSR (Kısmi En Küçük Kareler Regresyon), PCA (Temel Bileşen Analizi) gibi farklı istatistik tekniklerden faydalanılarak geliştirilmektedir (Balabin ve ark., 2007).

Mısır ıslah çalışmalarında spektrofotometrik cihazların kullanımı ile ilgili birçok örnek çalışma bulunmaktadır. Mısırdaki protein ve yağ oranının değiştirilmesi amacıyla yürütülen Illinois Uzun Süreli Seçim araştırmasında NIT, NIR ve NMR cihazlarından

faýdalanılmış ve seleksiyon işlemlerinde önemli bir hız kazanılmıştır (Moose ve ark., 2004). Benzer şekilde, farklı mısır populasyonlarında yağ oranının artırılması amacıyla yürütülen çalışmalarda NIRs tekniğinden faydalanılmıştır (Orman ve Schumann 1991). Diğer bitkilerde yürütülen ıslah çalışmalarında benzer amaçlarla NIRs teknikleri kullanılmıştır (Rudolphi ve ark. 2006; Kim ve ark., 2007). Söz konusu cihazların araştırmalara entegrasyonunun yanı sıra, bu cihazlarda ticari kalibrasyonların dışında bilimsel amaçlı yürütülen çalışmaların sonuçlarının yer aldığı yayınlar da bulunmaktadır. Özellikle mısır gibi bitkilerde ıslah materyalinin yapısı bozulmadan analiz edilmesi önemli avantajlar sağlayabildiğinden, hedef özellikler ile ilgili öğütülmemiş tohumdan tahmin edilebilecek özellikler üzerine araştırmalar yapılmıştır (Jiang ve ark., 2007).

Bu çalışmanın başlıca amaçları: i) 150 farklı genotip mısır örneği kullanılarak, mısırdaki yağ, karbonhidrat, protein ve nem oranının FT-NIR spektroskopi cihazında tespit edilmesi amacıyla bir kalibrasyon modelinin geliştirilmesi; ii) protein oranını belirlemek amacıyla oluşturulan NIRs kalibrasyon modellerinde referans analiz olarak kullanılan iki yöntemden (Kjeldahl ve Elemental Analiz) hangisinin daha uygun olacağını belirlenmesi; iii) öğütülmüş ve tane örneklerinden alınan spekturlara dayalı oluşturulan modellerin karşılaştırılarak üstün olan yöntemin tespit edilmesi olarak sıralanabilir.

BÖLÜM 2**ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

Mısırdaki tane kalitesi olarak bilimsel literatürde çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Mısırdaki konu alan ülkemiz kaynaklı bilimsel yayınlarda kullanılan genotip sayıları sınırlı olup gözlemlenen özellikler bakımından da kalite özelliklerine çok fazla yer verilmediği gözlemlenmektedir. Önceki yıllarda yapılan çalışmalardan bazı örnekler aşağıda sunulmuştur.

Melchinger ve ark. (1986) tarafından yürütülen bir çalışmada, farklı mısır genotiplerine ait 110 tane ve 135 sap örneğinden spektral yansıma alınarak çoklu doğrusal regresyon (MLR) modeline uygun bir NIRs kalibrasyonu geliştirilmiştir. Tanede ham protein, ham yağ, nişasta ve suda çözünebilir karbonhidrat miktarı ile ilgili gözlemler yapılmış ve bu gözlemlere dayalı oluşturulan kalibrasyonda tanede protein miktarının tahminine yönelik belirtme katsayısı 0,94 olarak bulunmuştur. Araştırmacılar NIRs cihazının ıslah çalışmalarındaki örneklerin analizlerinde hızlı ve güvenilir bir yöntem olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Mısırdaki protein, yağ ve nişasta oranını belirlemek için geliştirilen üç farklı kalibrasyonda, 1100-2500 nm arasında öğütülmüş tanede yansıma, 1100-2500 nm arasında öğütülmemiş tanede yansıma ve 680-1235 nm arasında öğütülmemiş tanede geçirilme değerleri kullanılmıştır. Araştırma sonucunda en iyi tahmin değerinin öğütülmüş mısırdan alınan yansıma değerlerinden oluşturulan kalibrasyondan elde edildiği rapor edilmiştir. Bu kalibrasyonların standart hataları kullanılan referans metotların standart hataları ile kıyaslanmış ve belirtme katsayısı değerleri 0,7 den daha büyük olarak bulunmuştur. Bütün ve öğütülmüş taneden elde edilen kalibrasyon modelleri kıyaslandığında, öğütülmemiş örneklerden elde edilen modelde protein için tahminin standart hata değerinin (SEP) yüksek olduğu ve yağ ile karbonhidrat miktarında ilgili modelin daha düşük r^2 değerlerine sahip olduğu bulunmuştur (Orman ve Schumann, 1991).

Mısırdaki nişasta içeriğinin NIRs cihazı ile belirlenmesi amacıyla, toplam 940 adet örnek üzerinde en küçük kareler regresyon (PLSR) modeli kullanılarak yapılan bir çalışmada, oluşturulan kalibrasyona ait tahminin standart hatası (SEP) 1,06; belirtme katsayısı (r^2) ise 0,77 olarak bulunmuştur. Oluşturulan kalibrasyonun geçerliliğini test etmek amacıyla 304 adet örnekte doğrulama işlemi gerçekleştirilmiş ve kullanılan

örneklerin % 95’inde yaklaşık $\pm\% 2,1$ ’lik bir sapma ile doğru şekilde tahmin yapılabildiği rapor edilmiştir (Paulsen ve ark., 2003).

Baye ve ark. (2005) farklı çevrelerde yetiştirilen farklı mısır genotiplerinden elde ettikleri 110 ayrı örnekte NIR spektrumları alarak PLSR modeline göre kalibrasyon oluşturmuşlar ve oluşturdukları kalibrasyonu doğrulama işlemine tabi tutmuşlardır. Araştırmacılar tanede protein, nişasta, palmitik asit oleik asit ve linoleik asit içeriği ile ilgili ölçümler yapmışlar ve bu ölçümleri mutlak değer ve yüzde olarak hesaplamışlardır. Hesapladıkları bu değerler ile tek taneden aldıkları NIR spektrumlarını kullanarak NIRs kalibrasyonu geliştirmişlerdir. Gözlemlenen özelliklerin yüzde değerleri üzerinden oluşturulan kalibrasyon modelinin zayıf tahmin verdiği, tane başına her bileşenin tam miktarına bağlı olarak geliştirilen kalibrasyonun ise iyi tahmin gücü verdiği rapor edilmiştir.

Jiang ve ark. (2007) protein, nişasta ve yağ içeriği bakımından 109 adet nitelikli mısır hattı ile 200 adet hibrit populasyonundan aldıkları toplam 309 koçan örneğinde 10’ar adet öğütülmemiş tek tanede nişasta, yağ ve protein içeriğini tespit etmek amacıyla NIRs kalibrasyon modeli geliştirmiştir. Araştırmacılar kalibrasyon denklemlerinde PLSR metodunu kullanmışlardır. Oluşturdukları kalibrasyon modelini doğrulamak amacıyla teste tabi tutmuşlar ve referans metotlarla belirlenen değerler ile NIRs tarafından tahmin edilen değerleri arasında yüksek ilişkiler olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar NIRs cihazının özellikle ıslah programlarında nişasta, protein ve yağ içeriklerini belirlemek amacıyla başarıyla kullanılabileceğini önermiştir.

Yang ve ark. (2009) 294 adet normal safhat, yüksek yağlı safhat ve yüksek yağlı rekombinant saf hattan oluşan örnek setinden yararlanarak PLSR modelini kullanarak, tanede yağ oranı, palmitik, stearik, oleik ve linoleik asit miktarlarını belirlemek amacıyla bir kalibrasyon oluşturmuşlardır. Oluşturdukları NIRs modellerinin, yağ miktarı ile oleik ve linoleik asit oranlarını belirlemede etkin olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Palmitik ve stearik asit miktarının belirlenmesinde oluşturdukları modellerin ise yetersiz olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar NIRs modellerinin mısırdaki yağ oranı ve kalitesini geliştirmek amacıyla yürütülen ıslah çalışmalarında çok sayıda örneğin analizinde kullanılabilecek yararlı teknikler olduğunu vurgulamışlardır.

Rudolphi ve ark. (2006) yapmış oldukları çalışmada NIRs kullanarak aspir tohumunda yağ içeriğini hızlı ve zarar vermeden belirlemeyi amaçlamışlardır. Toplamda

203 adet öğütülmüş ve öğütülmemiş tohum örneğinde NIR spektrumları alınarak toplam yağ içeriğini belirlemek amacıyla kalibrasyon modelleri oluşturulmuştur. Kalibrasyon için referans değerleri soxhalet metodu kullanılarak elde edilmiştir. Örneklerde soxhalet yöntemi ile belirlenen yağ içeriğinin % 10 ile % 29,6 arasında olduğu belirlenmiştir. NIRs tarama değerleri kalibrasyon oluşturmada öğütülmüş tohumun, öğütülmemiş tohumdan daha güvenilir olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar bu sonuçlardan aspir yağ içeriğini hızlı şekilde tahmin etmek amacıyla NIRs yönteminin kullanılabilceğini rapor etmiştir.

Öğütülmemiş kolza tohumu örneklerinde yağ asidi kompozisyonunu belirlemek amacıyla, NIRs kullanılan bir çalışmada 349 adet örneğin yansıma değerleri alınarak yağ asidi kompozisyonu için referans değerleri gaz kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. Analiz edilen yağ asitleri için kalibrasyon denklemleri oluşturmak amacıyla modifiye edilmiş PLSR yöntemi kullanılmıştır. Denklemler, palmitik ve eicosenoic asit dışında diğer yağ asitlerinin yüksek kalibrasyon belirtme katsayısı değerleri ($> 0,8$) ve düşük SECV (çapraz doğrulama standart hataları) değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada kolza tohumunda yağ asidi kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla güvenilir bir kalibrasyon modeli elde edilmiştir (Kim ve ark., 2007).

BÖLÜM 3**MATERYAL VE YÖNTEM****3.1. Laboratuvar Analizleri****3.1.1. Örneklerin Hazırlanması**

Bu çalışmada kullanılan örnekler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Tarla Bitkileri Bölümü'nde yürütülen mısır ıslah çalışmalarında kullanılan saf hatlardan ve Agromar Marmara Tarım Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.' den temin edilen genotiplerden oluşan toplam 150 adet mısır genotipini kapsamaktadır. Tarla denemelerinden alınan koçan örnekleri kese kağıtları içerisinde birbirlerine karışmayacak şekilde muhafaza edilmiş ve her koçana ait örnek ayrı ayrı tanelenmiştir. Bu örneklerden laboratuvar analizlerinin gerçekleştirilebilmesi için yaklaşık 100-120 gr tane alınarak laboratuvar değirmeninde (Fritsch pulversitee 14) 0,5 mm'lik elek kullanılarak öğütülmüştür. Öğütülen örnekler analizler başlayıncaya kadar uygun şartlarda (3-7 °C) muhafaza edilmiştir.

3.1.2. Nem Oranı (%)

Örneklerin nem oranını belirlemek amacıyla kullanılacak petri kaplarının ağırlığı hassas terazide tartılarak kaydedilmiştir. Bu petrilerin darası alındıktan sonra her bir örnekten 50-60 gram örnek petri kaplarına konulmuştur. Bu örnekler 70 °C'de 24 saat süreyle etüvde (Venticell 404, Almanya) bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan örnekler nem almalarını önlemek amacıyla desikatöre yerleştirilmiştir. Desikatörden alınan örnekler tartılarak değerleri kaydedilmiştir. Nem oranı, kaydedilen veriler kullanılarak aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$\text{Nem Oranı (\%)} = 100 - [(\text{Kurutma Sonrası Ağırlık} - \text{Petri Ağırlığı}) / (\text{Örnek Ağırlığı}) \times 100]$$

Hesaplanan nem değerleri laboratuvar analizlerinde kullanılan yöntemlerde örneklerin başlangıç ağırlıklarının nem oranına göre düzeltilmesi ve ilgili hesaplamaların daha doğru şekilde yapılabilmesi amacıyla kullanılmıştır.

3.1.3. Yağ Oranı (%)

Yağ analizi AACC (1982) metoduna uygun olarak yapılmıştır. Bu amaçla kuru madde miktarının belirlenmesi için kullanılan kuru örneklerden 2'şer gram tartılarak filtre

kâğıtlarına konulmuştur. Soxhalet (Şekil 2) örnek ünitelerinin içine 10'ar tane örnek yerleştirilmiştir. Soxhalet cihazında (Elektromag MX625, Türkiye) ekstraksiyon balonlarının içlerine 185 mL n-hexan konularak her bir örnek ünitesi için 6 saat süreyle 70 °C'de yağ çıkarma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yağ çıkarma işlemi tamamlandıktan sonra örneklerde fazladan kalan n-hexanı uçurmak amacıyla örnekler alınarak daha önce 125 °C'ye getirilmiş etüvde (Venticell 404, Almanya) 45 dk bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan örneklerin nem almasını önlemek amacıyla tartım işlemi yapılanaya kadar örnekler desikatörde bekletilmiştir. Desikatörden alınan örnekler hassas terazide tartılıp değerleri kaydedilmiştir. Yağ çıkarma işleminden sonra aşağıdaki fomüle göre genotiplerin yağ içerikleri tespit edilmiştir.

Yağ Oranı (%) = (Örnek ve filtre kağıdının toplam ağırlığı – Ekstraksiyon sonrası toplam ağırlık) / (Örnek Ağırlığı) x 100



Şekil 2. Soxhalet Cihazı.

3.1.4. Protein Oranı (%)

Mısır örneklerinde protein oranı yaygın olarak kullanılan iki farklı yöntemle tespit edilmiştir. Kjeldahl (CRA, 1986) yöntemine göre yapılan analizlerde öğütülmüş mısır örneklerinden 1'er gr alınarak yakma tüplerinin içerisine konulmuştur. Daha sonra tüplerin içerisine yakma tabletiyle (bakır-selenyum karışımı) birlikte 15'er mL sülfirik asit eklenmiş ve örnekler 1 gece boyunca tüplerin içerisinde bekletilmiştir. Sülfirik asit içerisinde bekletilen örnekler daha sonra yakma ünitesinde (Gerhardt Vapodest 40, Almanya) yakma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3). Yakma işlemi, sıcaklığın 50 °C'den başlanarak belli aralıklarla artırmak suretiyle 395 °C'ye kadar çıkarılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yakma işlemi tamamlandıktan sonra (örnekler cam göbeği rengini alınca) alınan örnekler distilasyon ünitesinde distile edilmiştir (Şekil 4). Distilasyon

işleminde tüp içerisindeki örnekler distilasyon ünitesinin içerisine önceden hazırlanmış 50 mL'lik borik asitle birlikte yerleştirilmiştir. Burada her bir örnek 40 mL sodyumhidroksit ($N \approx 10$) ile nötralize edilerek 4 dakika boyunca titrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Distilasyonun ardından erlen mayer içerisindeki solüsyonun renginin yeşilden kırmızıya döndüğü noktaya kadar standart sülfürikasit ($N \approx 0,1$) kullanılarak geriye titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Titrasyonda harcanan asit miktarı mL olarak kaydedilmiştir. Elde edilen titrasyon değeri ve örnek ağırlıkları ile ilgili veriler kullanılarak aşağıdaki formüle göre toplam azot içeriği belirlenmiştir. Bu formüle göre elde edilen azot oranı 6,25 katsayısıyla çarpılarak örneklerin toplam protein oranı tespit edilmiştir.

$$\text{Toplam Azot (\%)} = (\text{Örnek} - \text{Şahit} \times \text{Normalite} \times 1,4) / \text{Örnek ağırlığı}$$



Şekil 3. Yakma Ünitesi.



Şekil 4. Distilasyon Ünitesi.

Elemental analiz yöntemine göre toplam protein oranı belirlenmek amacıyla tek reaktör sistemli elemental analiz cihazı (EA 3000, Eurovector, İtalya) kullanılmıştır. Cihaz üretici firmanın önerileri doğrultusunda önceden şartlandırılmıştır. Şartlandırma aşamasında reaktör ve gaz kolonu sıcaklıkları sırasıyla 105 °C ve 1020 °C'ye ayarlanmıştır. Cihazın bu koşullarda sıcaklık ve basınç koşulları dengeleninceye kadar beklenilmiştir. Analizlerde taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta Helyum (78 kPa), yakıcı gaz olarak ise yüksek saflıkta O₂ gazı kullanılmıştır. Analizlere başlamadan azot içeriği bilinen bir standart madde olarak L-cystine kullanılarak bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Öğütülmüş mısır örnekleri C/N analizleri için örnek kapları içine 0,5-1,5 mg arasında tartılmıştır. Örneklerle ilgili bilgiler elemental analiz cihazının kontrolü için kullanılan Callidus V.40 programına girilmiş ve analiz sonucunda elde edilen örneklere ait azot

içeriği belirlenmiştir. Hesaplanan azot değerlerinden faydalanılarak protein oranını hesaplamak için bu değerler 6,25 katsayısı ile çarpılmıştır.



Şekil 5. Protein analizinde kullanılan elemental analiz cihazı (EA 3000 Eurovector).

3.1.5. Karbonhidrat Oranı (%)

Toplam karbonhidrat oranı Gerhardt ve ark. (1994)'nin geliştirdiği spektrofotometrik metoda göre gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon 0,5 mg mısır örneğinin 5 mL 2,5 N HCl ile 100 °C sıcaklık uygulanarak 3 saat süreyle hidroliz edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Örnek tüpleri oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenilmiş ve köpürme duruncaya kadar katı sodyum karbonat eklenerek nötralize edilmiştir. Daha sonra süzme işleminden geçirilen örnekler 100 mL'lik balon jöjelere konularak saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Ekstraksiyon edilen her bir örnekten 1 mL alınarak COD tüplerine konulmuştur. Transfer işleminden sonra tüpler racka konularak buz banyosuna yerleştirilmiştir. Buz banyosu içerisinde soğutulan % 75'lik H₂SO₄ solüsyonundan her bir tüpe 2 mL eklenmiş ve tüplerin kapakları kapatılarak 3-4 sn vortekslenmiştir. Daha sonra her tüpe buz banyosunda bekletilen ve taze olarak hazırlanmış antron (C₁₄H₁₀O) solüsyonundan 4 mL eklenmiştir. Tüpler daha önceden hazırlanan 100 °C'deki su banyosuna rack içerisinde aktarılmış ve 15 dk bu şartlarda tutulmuştur. Bu işlemden sonra tüpler çıkarılarak yaklaşık 45 dk oda sıcaklığına ulaşınca kadar bekletilmiştir.

Spektrofotometre ölçümleri için en az 30 dakika önceden açılan spektrofotometre cihazı (PG T60 UV-VIS, İngiltere) kullanılmıştır (Şekil 6). Her bir örnek ve standarttan yeterli miktarda solüsyon alınarak semi mikro küvetlere transfer edilmiştir. İki adet küvet

ddl H₂O (iki kez distile edilmiş su) ile doldurularak spektrofotometrenin kantitatif modunda 578 nm’de okumalar yapılmıştır. Standart küreden faydalanılarak örnekler içerisindeki toplam karbonhidrat miktarı tespit edilmiştir.



Şekil 6. Karbonhidrat analizinin gerçekleştirildiği spektrofotometre cihazı (PG T60 UV-VIS).

3.2. NIRs Kalibrasyonlarının Oluşturulması ve Verilerin Analizi

3.2.1. Spektrumların Alınması

Laboratuar analizleri yapılmadan önce kalibrasyon setinde yer alan 150 farklı mısır genotipine ait tohum örnekleri ayrı ayrı 100 mL’lik kaplara konulmuştur. Her genotipe ait tane örneklerinden ham spektrumlar alınmış ve bu işlemde Bruker marka MPA (Multi-Purpose Analyzer) model FT-NIR spektrometre (Bruker Optik, GmbH, Ettlingen, Almanya) cihazı kullanılmıştır. Bu ölçümlerde InGaAs ışık dedektörü ve yüksek yoğunluklu tungsten-halogen NIR ışık kaynağı (20 watts) kullanılmıştır. Cihazla ait ölçüm seçeneklerinden olan fiber optik algılayıcı (prob) kap içerisindeki örnek içerisine daldırılmış, 12500-4000 cm⁻¹ arasında ham spektrumlar alınarak cihaza bağlı bilgisayar

yazılımı (OPUS) kullanılmak üzere kaydedilmiştir. Ham spektrumları alınan örnekler öğütüldükten sonra yine $12500-4000\text{ cm}^{-1}$ arasında 8 cm^{-1} aralıkla ham spektrumları alınıp bilgisayarda farklı bir klasöre kaydedilmiştir. Ham spektrumları alınan örneklerin zaman kaybetmeden laboratuvar analizleri yapılmıştır. Bu spektrometre ile spektral ölçümde reflektans (yansıma) ölçüm sistemi kullanılmaktadır.

Yansıma spektrumu her bir örnek için hem referanstan (Spectralon) hem de mısır örneğinden olmak üzere iki ölçümle gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında fiber optik algılayıcı, tane ve öğütülmüş mısır örneklerinin bulunduğu kabın ortasına temas ettirilmiştir. Fiber optik algılayıcının ucunda, ışık kaynağından gelen ve dedektöre giden fiberler bir karışım halinde bulunmaktadır ve yaklaşık $11,7\text{ mm}^2$ 'lik bir ölçüm alanı oluşturmaktadır (Şekil 7a, b)



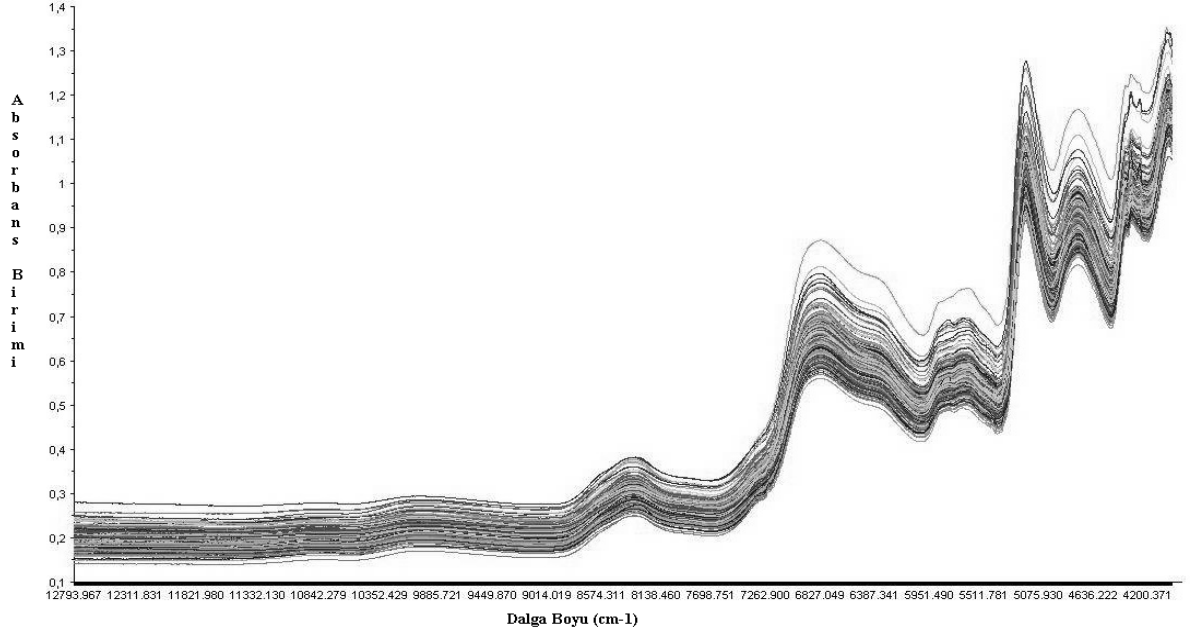
(a)

(b)

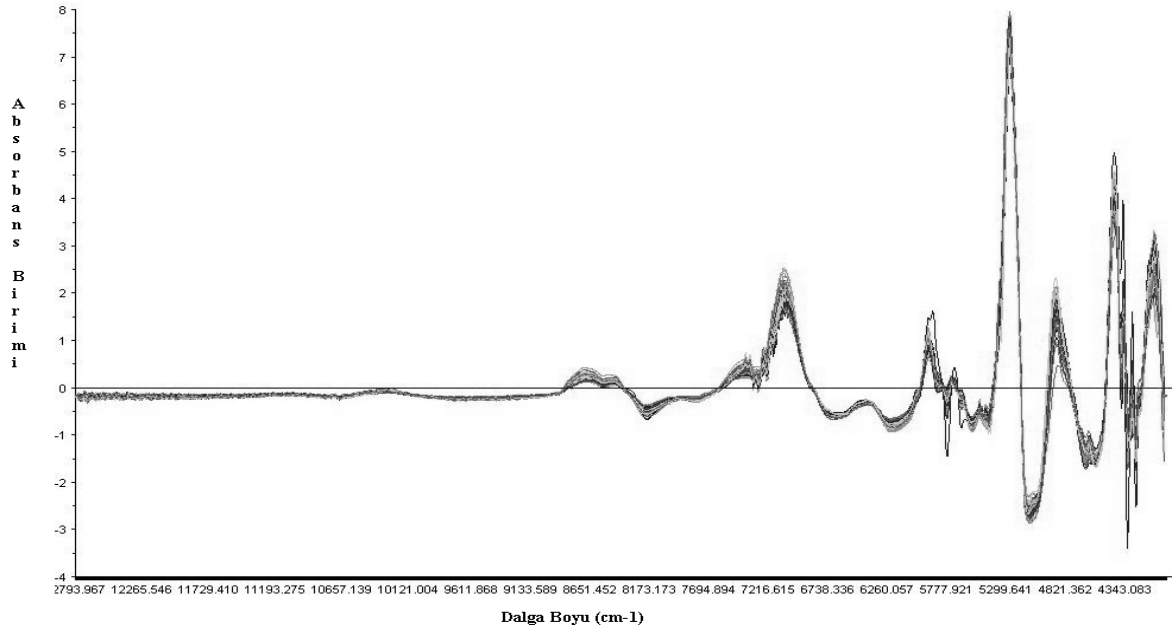
Şekil 7. (a) FT-NIR spektrometre ve (b) fiber optik algılayıcı.

3.2.2. Spektrumlara Yapılan Ön Uygulamalar

Kalibrasyon geliştirmek amacıyla Unscrambler X 10.1 programı kullanılmıştır (Camo, Oslo, Norveç). Bu programda ham spektrumlar absorbansa dönüştürülmüştür (Şekil 8). Daha sonra bu spektrumlar birinci türev ve SNV (Standart Normal Değişim) transformasyonuna tabi tutulmuştur (Şekil 9).



Şekil 8. Ham spektrumlar.



Şekil 9. Birinci türev ve SNV (Standart Normal Değişim) transformasyonuna tabi tutulmuş spektrumlar.

3.3. Modellerin Oluşturulması ve Değerlendirilmesi

Transformasyonu gerçekleştirilen spektrumlar ve referans analiz sonuçları kullanılarak en küçük kareler (PLS) regresyon modeline dayalı kalibrasyon modelleri

oluşturulmuştur. Bu regresyon modellerinde örneklere ait referans analizlerin sonuçları bağımlı değişken (X), örneklere ait 12500-4000 cm⁻¹ arasında transforme edilmiş spektrumlar ise bağımsız değişkenler (Y) olarak alınmıştır. PLSR analizlerinin oluşturulmasında Unscrambler X 10.1 (Camo, Oslo, Norveç) yazılımı kullanılmıştır. Kalibrasyon değerlendirme parametreleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum(Y_{pred} - Y_{ref})^2}{n}}$$

$$Bias = \bar{Y}_{pred} - \bar{Y}_{ref}$$

$$SEE = \sqrt{\frac{n}{n-1}(RMSEC^2 - Bias^2)}$$

$$RPD = \frac{STD_{ref}}{SE_{pred}}$$

Bu formüllerde, *RMSEC*, tahminin kareler ortalamasının karekökü; *Y_{pred}*, kalibrasyon modelinde hesaplanan değer; \bar{Y}_{pred} , kalibrasyon modelinde hesaplanan değerlerin ortalaması; *Y_{ref}*, kalibrasyon modelinde standart analizlere ait elde edilen değer; \bar{Y}_{ref} , kalibrasyon modelinde standart analizlerin ortalaması; *n*, gözlem sayısı; *Bias*, tahmin edilen ve standart analizler ile elde edilen değerler arasındaki ortalama fark; *RPD*, oransal tahmin sapması, *SEE*, tahminin standart hatası; *STD_{ref}*, referans analizlere ait standart sapma ve *SE_{pred}*, tahmin değerlerinin standart hatasıdır.

PLS regresyon modellerinin tahmin gücünün belirlenmesi için içsel (internal) doğrulama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde kalibrasyon setinde kullanılan 150 örneğe ait referans analiz sonuçları ve spekturumlardan faydalanılmıştır. Validasyon sonuçlarının değerlendirilmesinde modelin determinasyon katsayısı (*R*²), korelasyon katsayısının (*r*) ve tahmin değerlerinin standart sapmasından yararlanılmıştır.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Genel

NIRs kalibrasyonlarının değerlendirilmesi amacıyla bazı istatistik parametrelerden faydalanılmaktadır. Oluşturulan bir modelin güvenilir olduğunun kabul edilmesi için, tahmine ait standart hata değerinin düşük olması ve referans analizler ile tahmin değerleri arasındaki korelasyon katsayısının yüksek ($r=0,75$ ve üzeri) olması istenmektedir (CWS Manual, 2003). Bu özelliklerin yanı sıra literatürde yer alan birçok çalışmada tahmin edilen ve referans analizlerle belirlenen değerler arasındaki determinasyon katsayısı (r^2) ile regresyon modelinin determinasyon katsayısının (R^2) da yüksek (0,70 ve üzeri) olması istenen istatistiksel değerlendirme parametrelerindedir. NIRs kalibrasyonlarında referans analizlerdeki değişimin yeterli olup olmadığını gösteren önemli bir parametre de RPD (oransal tahmin sapması) değeridir. Diller (2002) tarafından bu değer 2'nin altında olması durumunda oluşturulan kalibrasyonların kullanıma uygun olmadığı, 2 ve 3 arasında olur ise sınırlı, 3 ve 5 arasında ise yeterli, 5 ve yukarısında ise yüksek derecede güvenilir olduğu rapor edilmiştir.

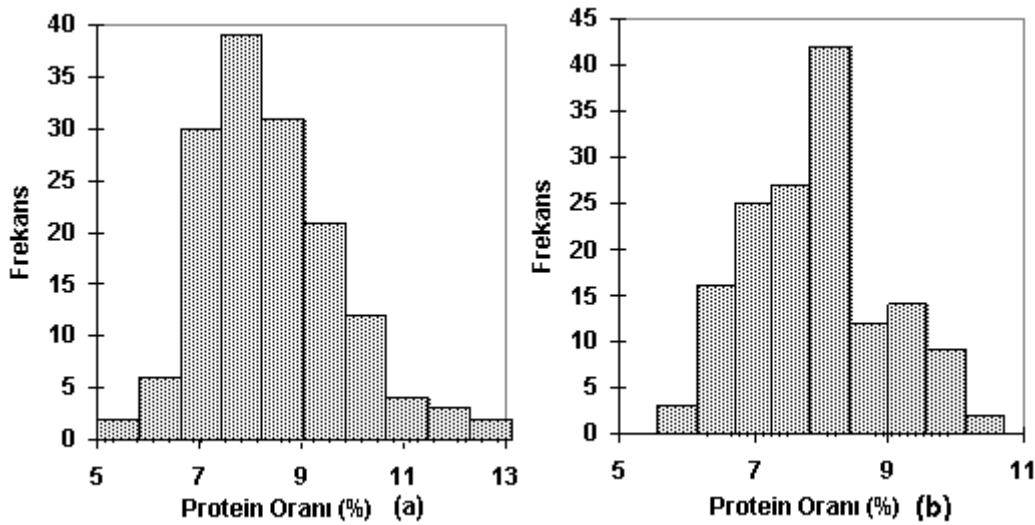
NIRs kalibrasyon modellerinin yalnızca bu değerlendirme parametrelerine göre incelenmesi doğru değildir. Bir kalibrasyon setinin güvenilirliği aslında bu kalibrasyon setinin doğrulama değerlerine bağlıdır. NIRs kalibrasyon modellerinin güvenilirliği konusunda iki farklı doğrulama yöntemi kullanılabilir. PLS regresyon modellerinde yoğun olarak kullanılan içsel doğrulama, kalibrasyon setinde yer alan iki veya daha çok spektrum örneğine modelin uygulanmasıdır. Dışsal doğrulama işleminde ise kalibrasyon setinde yer almayan spektrum örneklerine oluşturulan model uygulanmakta ve tahmin değerleri ile aynı örneklerin referans analizleri arasındaki sapmalar dikkate alınmaktadır. Dışsal doğrulama işlemi cihazın ortam şartlarında ve diğer çevresel etmenlerden etkilenmesi sonucu ortaya çıkacak aksaklıkları da değerlendirme imkânı sağladığından tercih edilen bir yöntemdir. Dışsal doğrulamada modele dayalı hesaplamaların standart hatası (SEE) ve çapraz doğrulama standart hatasının karekök değerine (RMSEP) göre oluşturulan kalibrasyonun tahmin gücü ile ilgili değerlendirmeler yapılmaktadır. Kalibrasyonun tahmin gücünün yüksek olduğunun kabul edilmesi için söz konusu bu değerlerin düşük olması istenmektedir. Bizim çalışmamızda PLS regresyon modeli kullanılmış ve örneklerin tamamına içsel doğrulama amacıyla oluşturulan model uygulanmıştır. Model oluşturma

esnasında 300 farklı genotip mısır örneği setinden referans analizleri ve spektrumları en iyi sonuçları veren 150 farklı gonotip mısır örneği ile öğütülmüş ve tane olarak iki ayrı set oluşturulup kalibrasyon modelleri de ayrı ayrı oluşturulmuştur. PLS regresyon modeline göre oluşturulan kalibrasyon ve validasyon setlerine ait sonuçlar Ek Çizelge 1 de gösterilmiştir.

4.2. Protein Oranı ile İlgili Modellerin Değerlendirilmesi

4.2.1. Kjeldahl Yöntemine Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi

Protein oranını belirlemek amacıyla yapılan referans analizler ile ilgili frekans grafiklerine göre (Şekil 10a,b) öğütülmüş ve tane örneklerinin normal dağılıma yakın bir frekans tablosu oluşturduğu görülmektedir. Öğütülmüş örneklerde kullanılan referans analiz sonuçları % 5,3 ile % 13 arasında değişim gösterirken tane örneklerine ait sonuçlar % 5,9 ile % 10,6 arasında değişim göstermiştir. Öğütülmüş örneklerde genel ortalama % 8,4 standart sapma değeri % 1,39 bulunmuşken tane örneklerine ait genel ortalama % 7,9 ve standart sapması % 0,99 olarak bulunmuştur.

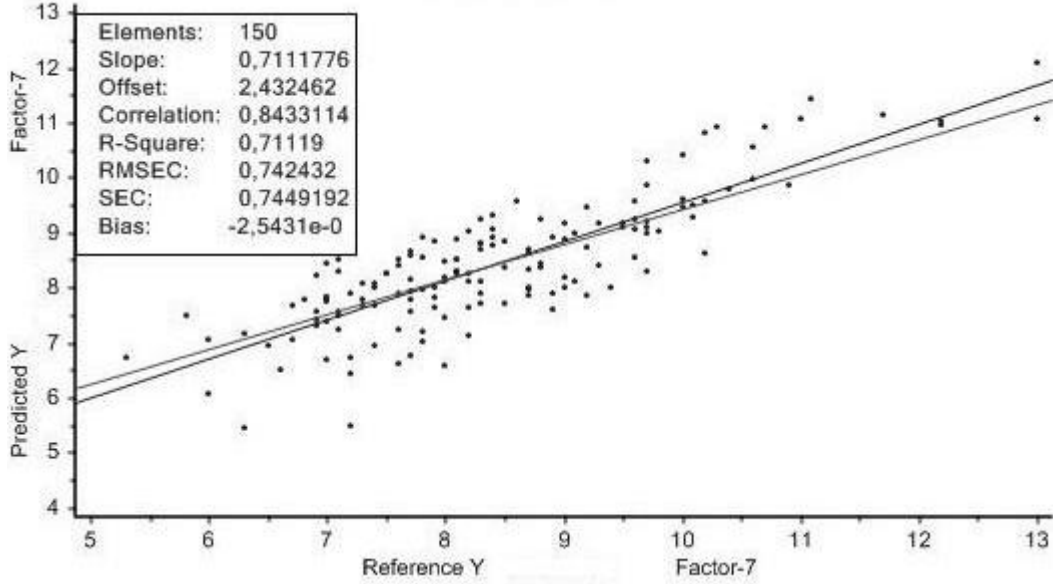


Şekil 10. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin protein oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri.

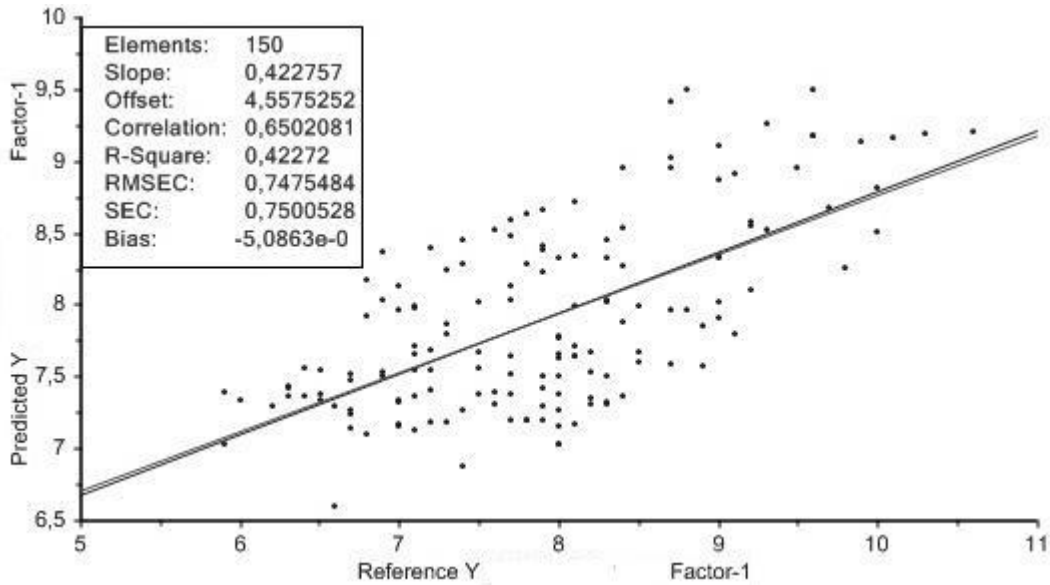
Öğütülmüş ve tane mısırdaki protein oranını tahminlemek için Kjeldahl yöntemine göre oluşturulan PLSR modelinde toplam 150 mısır örneğine ait spektrumlar ile referans analiz sonuçları ilişkilendirilmiştir. Öğütülmüş mısırdaki oluşturulan PLS modelinde korelasyon katsayısı $r=0,84$, standart hatası % 0,74, determinasyon katsayısı ($R^2=0,71$), RPD değeri 1,86 ve optimum faktör sayısı ise 7 olarak belirlenmiştir (Şekil 11). Tane

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Abdurrahman ARIKAN

mısırdaki korelasyon katsayısı $r=0,65$, determinasyon katsayısı ($R^2=0,42$), oluşturulan modelin standart hatası % 0,75 optimum faktör sayısı 1 ve bunun yanı sıra RPD değeri 1,32 olarak belirlenmiştir (Şekil 12). Orman ve Schumann (1991) öğütülmüş mısır kullanarak yapmış oldukları çalışmada PLSR modelinde $r^2=0,97$, kalibrasyonun standart hatası % 0,26 ve oluşturulan modelin standart hatasını % 0,75 olarak bulmuşlardır.



Şekil 11. Öğütülmüş örnekte Kjeldahl yöntemine göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler.



Şekil 12. Tane mısırdaki Kjeldahl yöntemine göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler.

Tallada ve ark. (2009) tarafından tane mısırdaki protein oranını belirlemek için NIR spektroskopisi cihazı kullanılarak geliştirilen PLSR kalibrasyon modelinde $R^2=0,75$, SEP=0,47 ve RPD=2,02 olarak bulunmuştur. Bizim çalışmamızda elde edilen değerlerin literatürde yer alan değerlerden düşük olduğu gözle çarpılmaktadır. Bu değerler dikkate alındığında oluşturulan modelin orta düzeyde güvenilirliğe sahip olduğu söylenebilir.

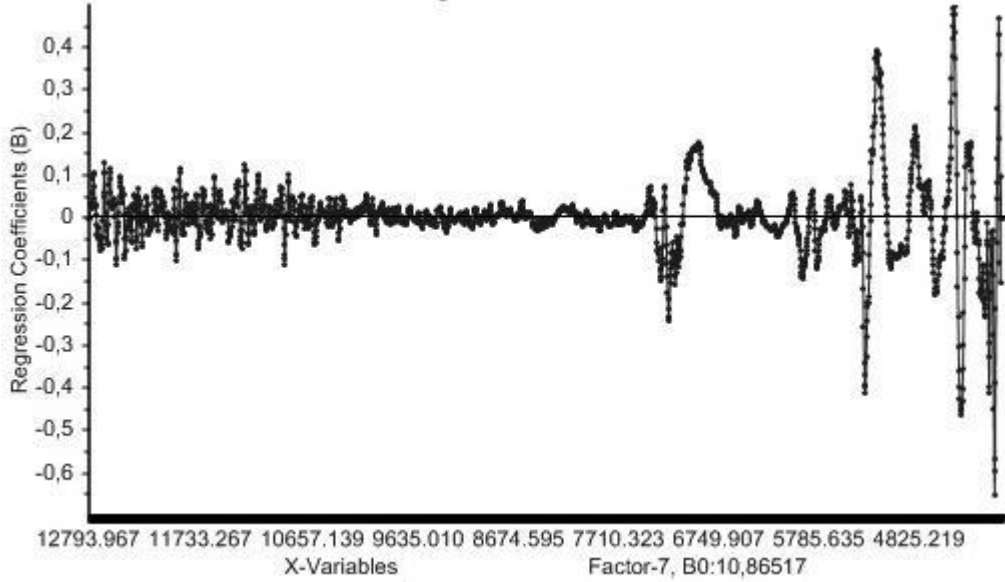
Oluşturulan modelin güvenilirliğini belirlemek için öğütülmüş mısırdaki PLSR modelinde içsel validasyon yapılmıştır. Modelin korelasyon katsayısı $r=0,76$, determinasyon katsayısı ($R^2=0,58$) bulunmuş ve oluşturulan modelin standart hatası ise % 0,89 olarak bulunmuştur. Tane mısırdaki oluşturulan validasyonun korelasyon katsayısı $r=0,63$, determinasyon katsayısı ($R^2=0,41$), olurken standart hatası % 0,76 olarak bulunmuştur.

4.2.1.1. Tarama Yapılan Elektromanyetik Spektrum Aralığı ve Kjeldahl Analiz Yöntemi Sonuçları Arasındaki İlişkiler

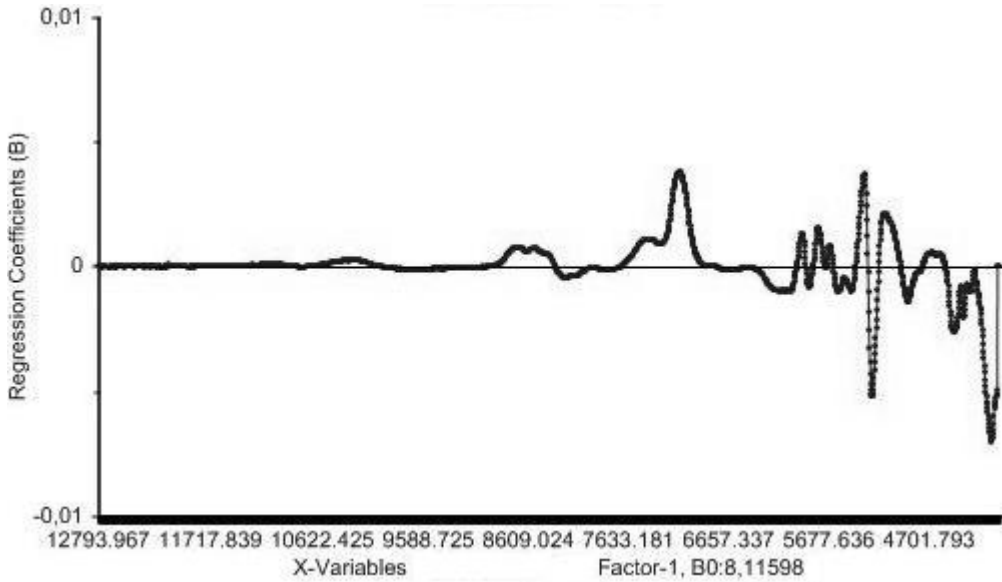
NIRs kalibrasyonlarında hedeflenen özelliğin yapısında yer alan kimyasal bağların elektromanyetik spektrumunda farklı dalga boylarındaki enerji düzeylerine verdikleri tepkiler farklı olmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak kimyasal yapıyla ilişkili olan dalga boylarının regresyon modeline katkısı diğer dalga boylarından daha etkili bir hal almaktadır. Öğütülmüş örnekte protein oranını belirlemek amacıyla oluşturulan PLSR modelinde yüksek regresyon katsayısına sahip dalga boylarını gösteren grafiğe göre, yaklaşık 12793 cm^{-1} 'den 7700 cm^{-1} dalga boyuna kadar yer alan dalga boylarının regresyon denkleminin katkısının düşük olduğu görülmektedir. Bu aralıktan sonra ise 7 farklı dalga boyunun (7212 cm^{-1} , 5326 cm^{-1} , 4400 cm^{-1} , 6927 cm^{-1} , 5218 cm^{-1} , 4470 cm^{-1} , 4312 cm^{-1}) pozitif veya negatif yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 13). Tane mısırdaki protein oranını belirlemek amacıyla oluşturulan PLSR modelinde yüksek regresyon katsayısına sahip dalga boylarını gösteren grafiğe göre yaklaşık 12793 cm^{-1} 'den 7600 cm^{-1} dalga boyuna kadar yer alan dalga boylarının regresyon denkleminin katkısının düşük olduğu görülmektedir. Bu aralıktan sonra pozitif veya negatif 6 farklı dalga boyunun (5341 cm^{-1} , 4447 cm^{-1} , 4076 cm^{-1} , 7120 cm^{-1} , 5315 cm^{-1} , 5126 cm^{-1}) yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 14). Bitkisel dokularda protein oranı ile azot içeriği arasında doğrusal bir ilişki vardır. Dolayısıyla bitkisel dokularda protein yapısında bulunan azotlu bağların elektromanyetik spektruma verdikleri tepki ile protein oranı arasında sıkı bir ilişki vardır. Protein oranı ile ilişkili olan N-H bağlarının 1040, 1210, 1496, 2050 ve 2140'tan 2180'e kadar olan dalga boyları ile ilişkili olduğu

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Abdurrahman ARIKAN

bildirilmiştir (Chen ve ark., 2008). Sadece 6927 cm^{-1} dalga boyunun yakın olduğu görülmektedir. Söz konusu bu ilişkiler oluşturulan regresyon modelinde tarama yapılan spektral aralık ve referans analiz sonuçları ile yüksek oranda ilişkilidir (Butkute, 2005).



Şekil 13. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile protein oranı arasındaki ilişkiler.



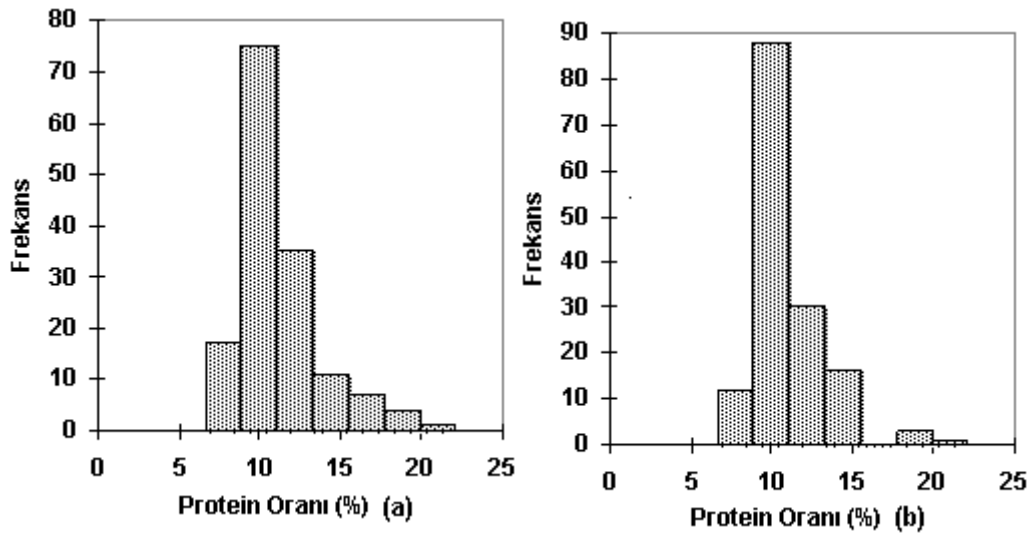
Şekil 14. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile protein oranı arasındaki ilişkiler.

NIRs kullanılarak tane mısırdaki protein oranını belirlemek için Jiang ve ark. (2007)'nin yapmış olduğu çalışmada $8978,9-5446 \text{ cm}^{-1}$ ve $4605,2-4242,6 \text{ cm}^{-1}$ dalga

boylarının protein tahmini için oluşturulan modellerde diğer bölgelerden daha etkili olduğu rapor edilmiştir. Bizim çalışmamızda yalnızca 4447 cm^{-1} ve 4076 cm^{-1} dalga boylarının literatürde protein oranı ile ilişkili olduğu rapor edilen $4605,2-4242,6\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarına yakın olduğu görülmektedir. Söz konusu bu ilişkiler oluşturulan regresyon modelinde tarama yapılan spektral aralık ve referans analiz sonuçları ile yüksek oranda ilişkilidir. Literatürde yer alan değerlerle bizim tespit ettiğimiz dalga boyları arasındaki farklar bu durum sonucunda ortaya çıkmış olabilir.

4.2.2. Elemental Analiz Yöntemine Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi

Öğütülmüş mısır örneklerinde elemental analiz yönteminde yapılan protein oranı referans analizler ile ilgili frekans grafiğine göre (Şekil 15a) örneklerin normal dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Bu özellik ile ilgili öğütülmüş örneklerde referans analiz sonuçları % 7,35 ile % 21,1 arasında değişim göstermiş olup genel ortalama % 11,17 olarak bulunmuştur. Bu ortalamaya ait standart sapma değeri % 2,52 hesaplanmıştır. Tane mısır ile ilgili frekans grafiğine göre (Şekil 15b) bu özellik ile ilgili referans analiz sonuçları % 7,8 ile % 21,1 arasında değişim göstermiş olup genel ortalama % 10,9 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin standart sapması ise % 2,1 olarak belirlenmiştir.

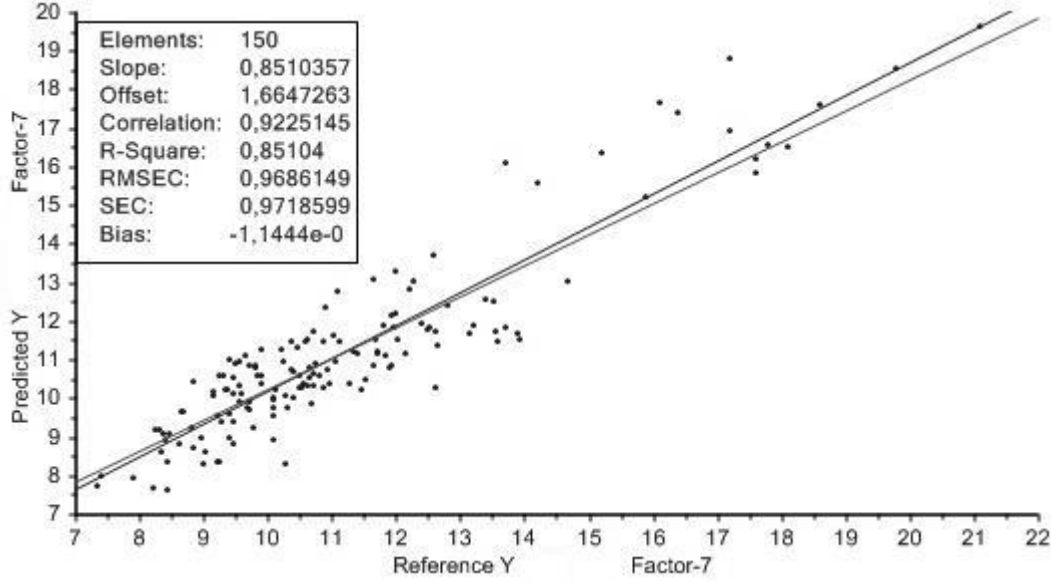


Şekil 15. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin protein oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri.

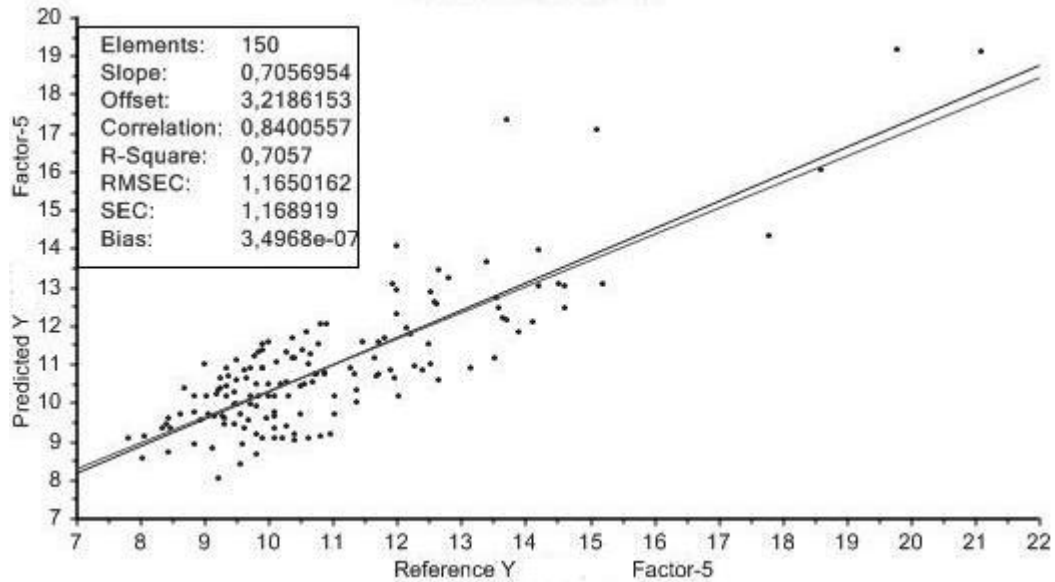
Elemental analiz yöntemine göre modelin oluşturulması için kullanılan öğütülmüş mısır örneklerine ait spektrumlar ile referans analiz sonuçlarının ilişkilendirildiği PLS regresyon modelinin korelasyon katsayısı $r=0,92$, determinasyon katsayısı $R^2=0,85$ olarak

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Abdurrahman ARIKAN

bulunmuştur. Oluşturulan modelin standart hatası % 0,97, modelin RPD değeri 2,60 ve optimum faktör sayısı ise 7 olarak tespit edilmiştir (Şekil 16). Tane mısır örneklerinin verilerine dayalı oluşturulan model ise Kjeldahl yönteminde olduğu gibi öğütülmüş örneklerden daha düşük ($r=0,84$; $R^2=0,70$; $SEE=\% 1,16$; $RPD=1,8$) değerlere sahip olmuştur. Optimum faktör sayısı ise 5 olarak bulunmuştur (Şekil 17).



Şekil 16. Öğütülmüş mısırdaki elemental analiz yöntemine göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler.



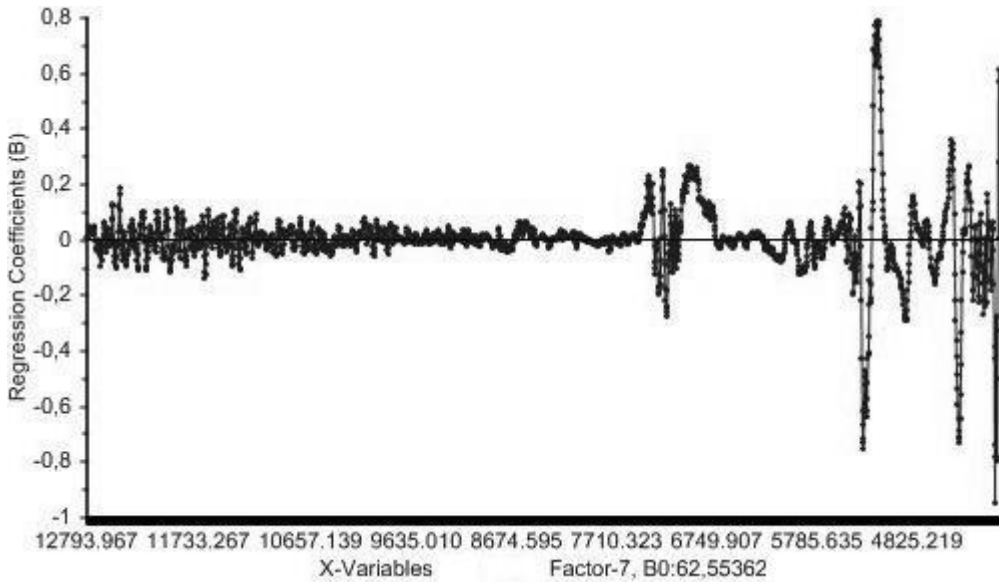
Şekil 17. Tane mısırdaki elemental analiz yöntemine göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler.

Tallada ve ark. (2009) tarafından NIR spektroskopi cihazı kullanılarak geliştirilen tane örneklerine dayalı PLSR kalibrasyon modelinde $R^2=0,75$; $SEP=0,42$ ve $RPD=2,02$ olarak belirlenmiştir.

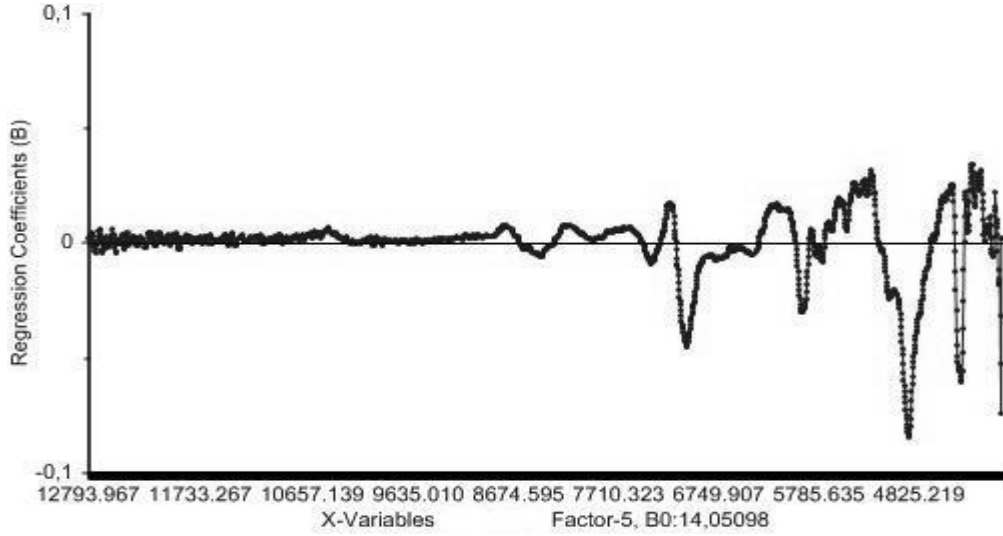
Öğütülmüş mısırdaki PLSR modeline göre modelin güvenilirliği test etmek için yapılan doğrulama işleminde hesaplanan korelasyon katsayısı $r=0,88$; $R^2=0,78$, tahminin standart hatası ise % 1,16 olarak hesaplanmıştır. Tane mısırdaki ise doğrulamada kullanılan örneklerin referans analizleri ve tahmin değerleri arasındaki korelasyon katsayısı $r=0,81$, modelin determinasyon katsayısı $R^2=0,66$ bulunmuştur. Tahmin değerlerinin standart hatası (% 1,25) öğütülmüş örneklerden daha yüksek bulunmuştur.

4.2.2.1. Tarama Yapılan Elektromanyetik Spektrum Aralığı ve Elemental Analiz Yöntemi Sonuçları Arasındaki İlişkiler

Öğütülmüş ve tane mısırdaki protein oranını belirlemek amacıyla oluşturulan PLSR modelinde yüksek regresyon katsayısına sahip dalga boylarını gösteren grafiklere göre (Şekil 18 ve 19), 12973 cm^{-1} dalga boyundan 7700 cm^{-1} dalga boyuna kadar var olan dalga boylarının yüksek regresyon katsayısına sahip olmadıkları görülmüştür. Buna karşın söz konusu bölgeden 4000 cm^{-1} dalga boyuna kadar olan aralıkta yaklaşık 7 farklı dalga boyunun (7212 cm^{-1} , 5326 cm^{-1} , 4910 cm^{-1} , 4400 cm^{-1} , 7251 cm^{-1} , 5180 cm^{-1} , 4478 cm^{-1}) yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 18. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile protein oranı arasındaki ilişkiler.

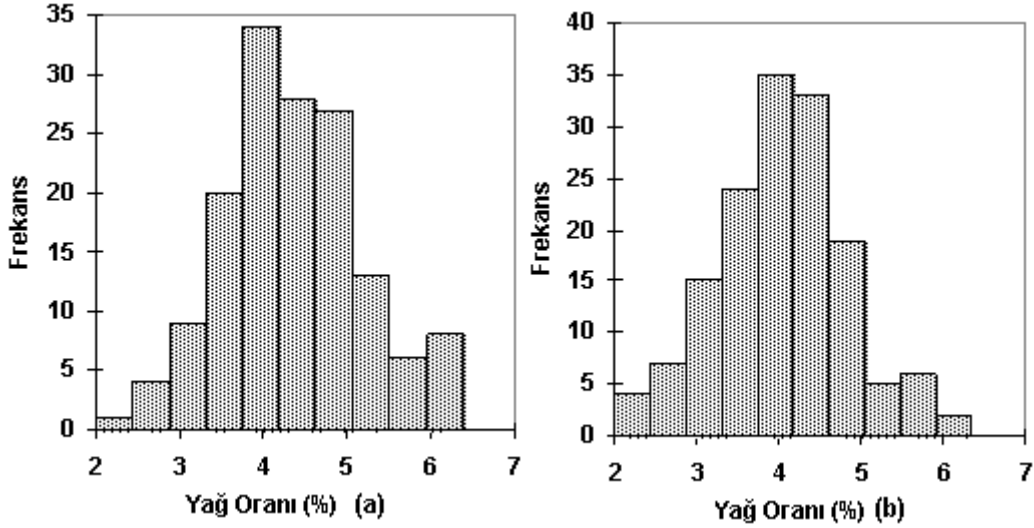


Şekil 19. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile protein oranı arasındaki ilişkiler.

Tane mısırdaki aynı spektral aralıkta (7700 cm^{-1} 'den 4000 cm^{-1} dalga boyuna kadar olan aralıkta) yaklaşık 8 farklı dalga boyunun (7039 cm^{-1} , 5932 cm^{-1} , 4902 cm^{-1} , 4400 cm^{-1} , 7208 cm^{-1} , 5268 cm^{-1} , 4489 cm^{-1} , 4300 cm^{-1}) yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu görülmüştür. Regresyon modelinde yüksek regresyon değerine sahip olan dalga boylarından 5326 cm^{-1} ve 4478 cm^{-1} dışında diğer dalga boylarının protein oranı ile ilişkili olduğu Arngren ve Pedersen (2009) tarafından da rapor edilmiştir. Her iki yöntemde de (Kjeldahl ve elemental analiz) hedef özelliğin protein miktarı olmasına karşın elemental analiz yönteminde oluşturulan modelde daha fazla spektral bölgenin hedef özellik ile ilişkili olduğu söylenebilir.

4.3. Yağ Oranına Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi

Yağ oranını belirlemek amacıyla yapılan referans analizlerde öğütülmüş örnekler % 2,41 ile % 6,28 arasında değişim göstermiş ve genel ortalama % 4,36 olarak bulunmuştur. Bu ortalamaya ait standart sapma değeri % 0,81 bulunmuştur. Tane mısır örneklerinde ise bu özellik ile ilgili referans analiz sonuçları % 2,14 ile % 6,24 arasında değişim göstermiş ve genel ortalama % 4,04 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin standart sapması ise % 0,78 olarak bulunmuştur. Yağ oranı bakımından örneklerin frekans dağılımları Şekil 20 a ve b'de verilmiştir.

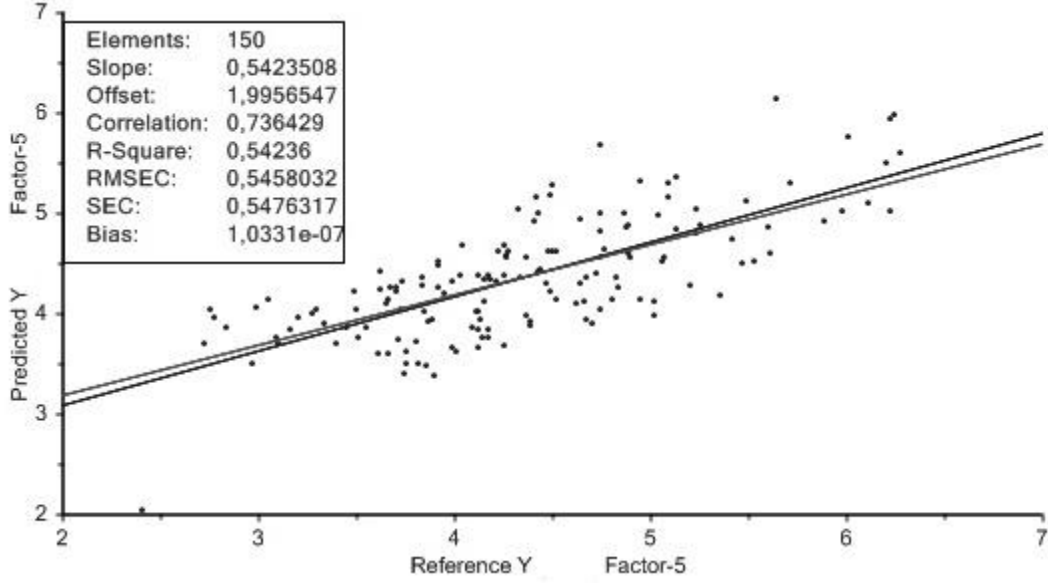


Şekil 20. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin yağ oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri

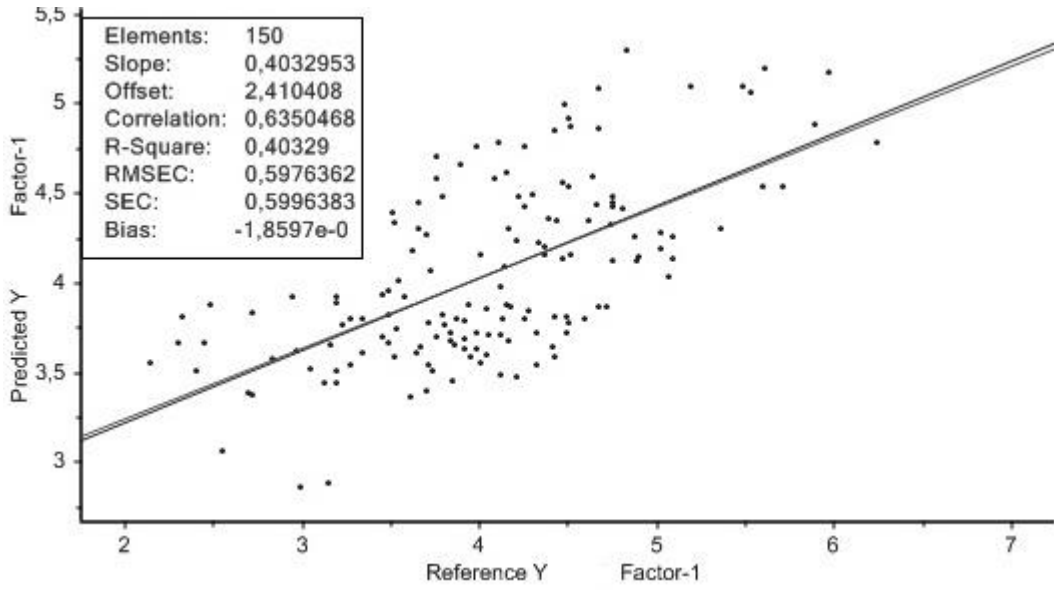
Yağ oranının belirlenmesi amacıyla oluşturulan PLSR modellerinde, öğütülmüş örneklerin (Şekil 21) spektrumları kullanılarak oluşturulan modelin ($r=0,73$; $R^2=0,54$; $SEE=\% 0,55$; $RPD=1,5$) tane örneklerine göre ($r=0,63$; $R^2=0,40$; $SEE; \% 0,60$; $RPD=1,32$) daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür (Şekil 22). Her iki örnek setinden elde edilen sonuçlardan tane örneklerine dayalı modelin literatürde yer alan değerlerden yüksek, öğütülmüş örneklere dayalı modelin ise literatüre yakın değerler verdiği görülmüştür. Öğütülmüş örneklere göre oluşturulan modelin optimum faktör sayısı 5, tane örneklerine göre oluşturulan modelin optimum faktör sayısı ise 1 olarak tespit edilmiştir.

Orman ve Schumann (1991) tarafından öğütülmüş mısır örnekleri kullanılarak yapılan çalışmada oluşturulan PLSR modelinde determinasyon katsayısı $r^2=0,76$ kalibrasyonun standart hatası ise $\% 0,22$ olarak tespit edilmiştir. Modelin RPD değeri ise 1,5 olarak bulunmuştur. Tallada ve ark. (2009) tarafından NIR spektroskopi cihazı kullanılarak tane mısırdaki yağ oranını tahminlemek için geliştirilen PLSR kalibrasyon modelinde $R^2=0,28$, $SEP=0,46$ ve $RPD=1,22$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmalarda kullanılan cihaz ve tarama yapılan alanların farklılıkları nedeniyle buna benzer sonuç farklılıklarının ortaya çıkması doğal olarak beklenen bir durumdur.

Yağ oranını belirlemek amacıyla oluşturulan modellerin içsel doğrulama sonuçları, diğer özelliklerde olduğu gibi tane örneklerine göre oluşturulan model ile kıyaslandığında ($r=0,62$; $R^2=0,39$; $SEE=\% 0,60$) öğütülmüş örneklere dayalı oluşturulan modelden ($r=0,66$; $R^2=0,44$; $SEE=\% 0,60$) daha doğru tahminler elde edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 21. Öğütülmüş mısırdaki yağ oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler.



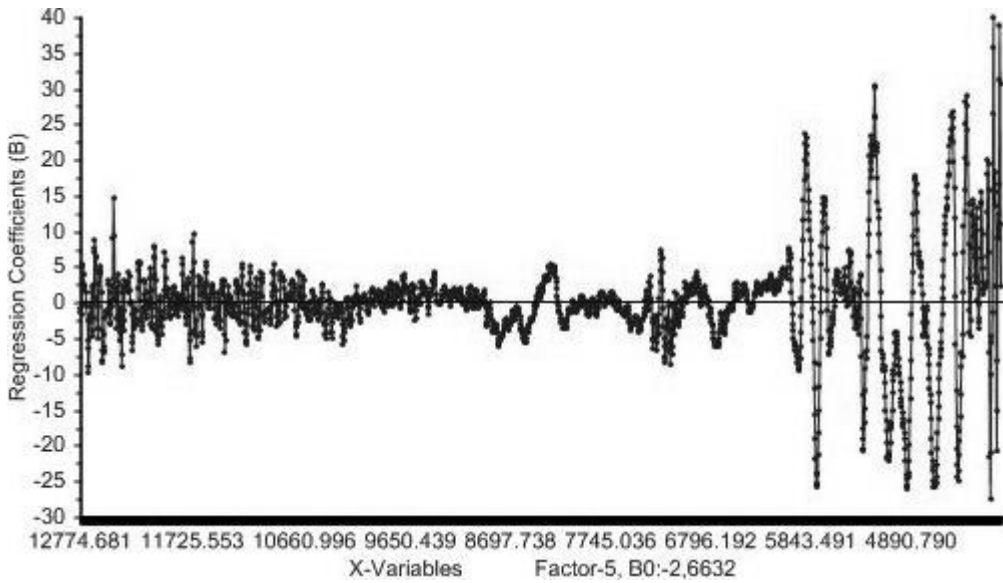
Şekil 22. Tane mısırdaki yağ oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler

4.3.1. Tarama Yapılan Elektromanyetik Spektrum Aralığı ve Yağ Oranı Arasındaki İlişkiler

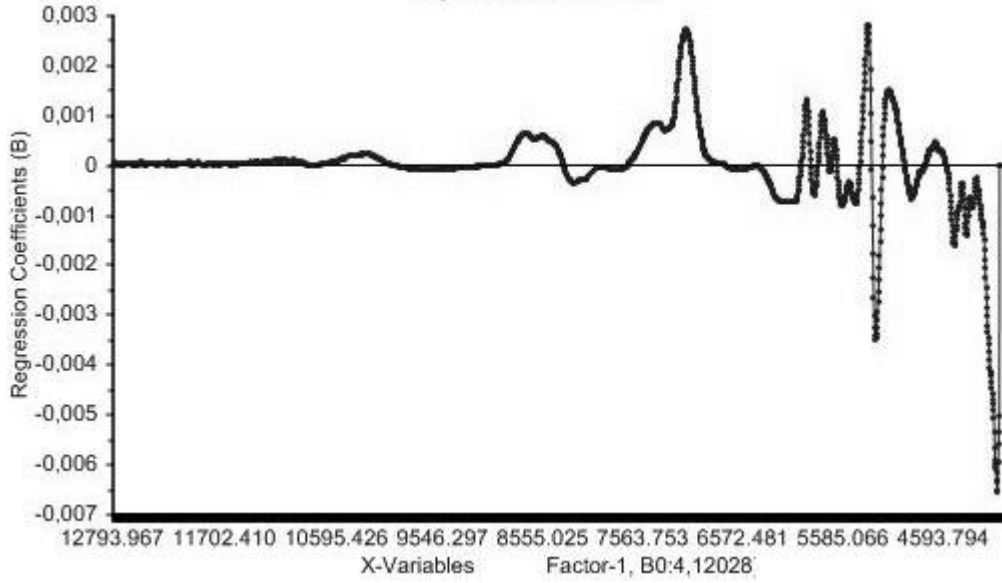
Öğütülmüş örneklerde yağ oranı ile ilgili oluşturulan PLSR modelinde yüksek regresyon katsayısına sahip dalga boylarını gösteren grafiğe (Şekil 23) göre, yaklaşık 12774 cm^{-1} 'den 5843 cm^{-1} dalga boyuna kadar yer alan dalga boylarının regresyon

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Abdurrahman ARIKAN

denklemine katkısının düşük olduğu görülmektedir. C-H-O-N elementleri arasında kimyasal bağlarla elektromanyetik spektrum bölgeleri arasında olan ilişki, dalga boylarının regresyon modeline katkısında büyük rol oynamaktadır. Öğütülmüş örneklerin verileri kullanılarak oluşturulan modelde 11 farklı dalga boyunun (5770 cm^{-1} , 5326 cm^{-1} , 5095 cm^{-1} , 4913 cm^{-1} , 4640 cm^{-1} , 4431 cm^{-1} , 5874 cm^{-1} , 5222 cm^{-1} , 4832 cm^{-1} , 4481 cm^{-1} , 4350 cm^{-1}) pozitif veya negatif yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu görülmektedir. Tane mısır örneklerine dayalı modelde ise, 12793 cm^{-1} ile yaklaşık 7500 cm^{-1} dalga boyuna kadar yer alan dalga boylarının regresyon denklemine katkısının düşük olduğu görülmektedir. Söz konusu modelde 4 farklı dalga boyunun (7124 cm^{-1} , 5315 cm^{-1} , 5241 cm^{-1} , 4038 cm^{-1}) pozitif veya negatif yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 24). Mısır tanesinde yağ oranını tespit etmek için NIRs ile yapmış oldukları bir çalışmada Jiang ve ark. (2007) $7505,6-5446 \text{ cm}^{-1}$ ve $4605,2-4242,6 \text{ cm}^{-1}$ dalga boylarının yağ oranını belirlemede katkısı yüksek olan dalga boyları olduğunu bildirmişlerdir. Literatürdeki değerlere bizim çalışmamızda yalnızca 5315 cm^{-1} dalga boyunun yakın olduğu görülmektedir.



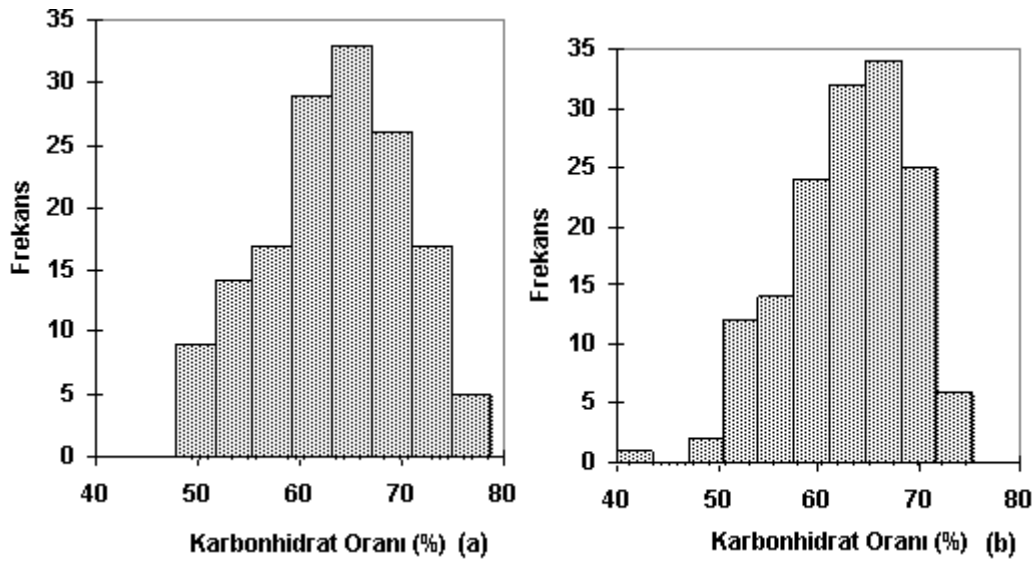
Şekil 23. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile yağ oranı arasındaki ilişkiler.



Şekil 24. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile yağ oranı arasındaki ilişki.

4.4. Karbonhidrat Oranına Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi

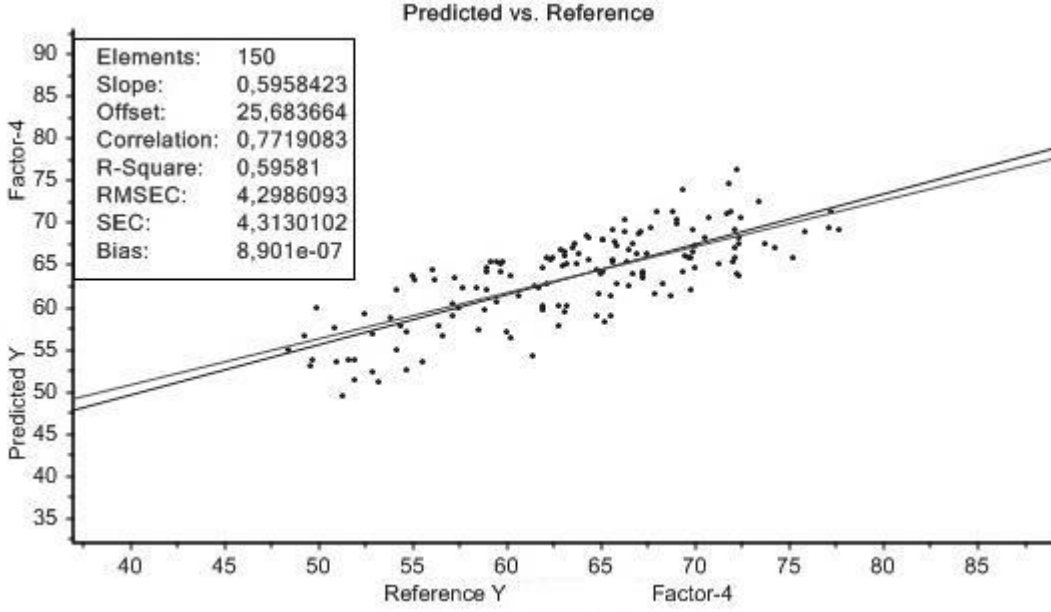
Öğütülmüş mısır örneklerinin karbonhidrat içerikleri % 48,4 ile % 77,7 arasında değişim göstermiş ve genel ortalama % 63,5 olarak bulunmuştur. Bu ortalamaya ait standart sapma değeri % 6,8 bulunmuştur. Tane örneklerinin karbonhidrat içerikleri % 42,8 ile % 73,3 arasında değişim göstermiş ve genel ortalama % 62,7 olarak bulunmuştur. Tane örneklerine ait ortalamanın standart sapması 5,9 olarak hesaplanmıştır (Şekil 25a,b).



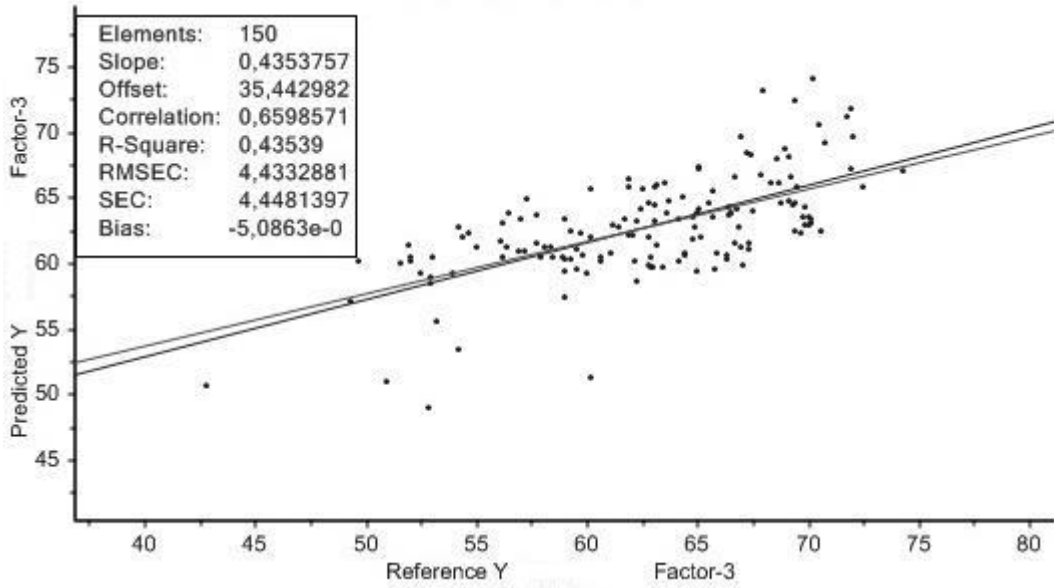
Şekil 25. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin karbonhidrat oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri.

Öğütülmüş mısır örneklerinin materyal olarak kullanıldığı PLSR modelinde tahminlenen değerler ve referans analiz sonuçları arasında zayıf bir ilişki ($r=0,70$; $R^2=0,59$; $SEE:\%4,30$) olduğu belirlenmiştir. RPD değeri 1,57 ve optimum faktör sayısı ise 4 bulunmuştur (Şekil 26). Öğütülmemiş tane örneklerinde ise öğütülmüş örneklerden de düşük bulunan korelasyon ($r=0,65$), kalibrasyona ait belirtme katsayıları ($R^2=0,43$) modelin tahmin gücünün zayıf olduğunu göstermiştir (Şekil 27). Bunun yanı sıra regresyon modeli ile tahminlenen değerlerin standart hatasının yüksek oluşu ($SEE=\% 4,44$) ve RPD değerinin düşük (1,51) olması da bu durumu desteklemiştir. Modelin optimum faktör sayısı ise 3 olarak bulunmuştur. Karbonhidrat miktarını tahminlemek için Orman ve Schumann (1991)'in öğütülmüş mısırdaki yapmış oldukları çalışmada tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki belirtme katsayısı $r^2=0,73$ bulunmuştur. Bu araştırma ile bizim sonuçlarımız karşılaştırıldığında araştırmamızdaki sonuçların düşük olmasının nedeni çalışmamızda antron yöntemi kullanmamıza karşılık bahsi geçen çalışmada enzimatik hidroliz (CRA, 1986) yöntemi kullanılmış olması olabilir. Tallada ve ark. (2009) tarafından NIR spektroskopi cihazı kullanılarak öğütülmemiş mısır örneklerinde karbonhidrat oranını tahminlemek için geliştirilen PLSR kalibrasyon modelinde $R^2=0,20$; $SEE=1,4$ ve $RPD=0,76$ olarak bulunmuştur. PLS regresyon modelinde optimum faktör sayısı ise 6 olarak belirlenen bu model ile bizim çalışmamızdaki bulgular karşılaştırıldığında, bizim tarafımızdan oluşturulan modelin güvenilirliği bu çalışmadan yüksek bulunmuştur. Bu durum kalibrasyonlarda kullanılan referans analizin ve tarama yapılan elektromanyetik spektrum bölgesindeki farklılıkların sonuçlar üzerinde önemli derecede etkili olduğunu önermektedir.

Öğütülmüş mısırdaki oluşturulan modelin doğrulanması ile korelasyon katsayısı $r=0,66$; kalibrasyonun belirtme katsayısı $R^2=0,44$ ve tahmin değerlerine ait standart hata $\% 0,60$ bulunmuştur. Öğütülmemiş mısırdaki bu oranlar bir miktar daha düşük ($r=0,60$; $R^2=0,38$) ve standart hatası bir hayli yüksek ($SEE=\% 4,7$) bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan karbonhidrat analiz yöntemi örnekte glikoz bazlı toplam karbonhidrat oranının belirlenmesine dayanmaktadır. NIRs kalibrasyon modeli oluşturma amacıyla yürütülen çalışmalarda bu yöntemden daha güvenilir bir yöntemin tercih edilmesi gerektiği gözükmektedir. Karbonhidrat oranının NIRs yöntemi ile tahmin edilmesinin güç oluşu daha önce Spielbauer ve ark. (2009) tarafından da bildirilmiştir.



Şekil 26. Öğütülmüş mısırdaki karbonhidrat oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler



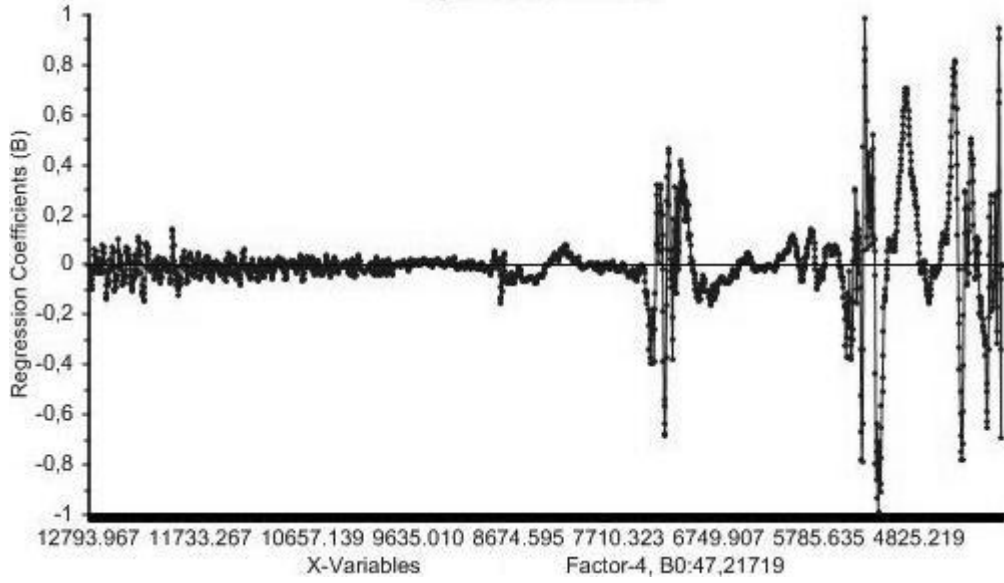
Şekil 27. Tane mısırdaki karbonhidrat oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler

4.4.1. Tarama Yapılan Elektromanyetik Spektrum Aralığı ve Karbonhidrat Oranı Arasındaki İlişkiler

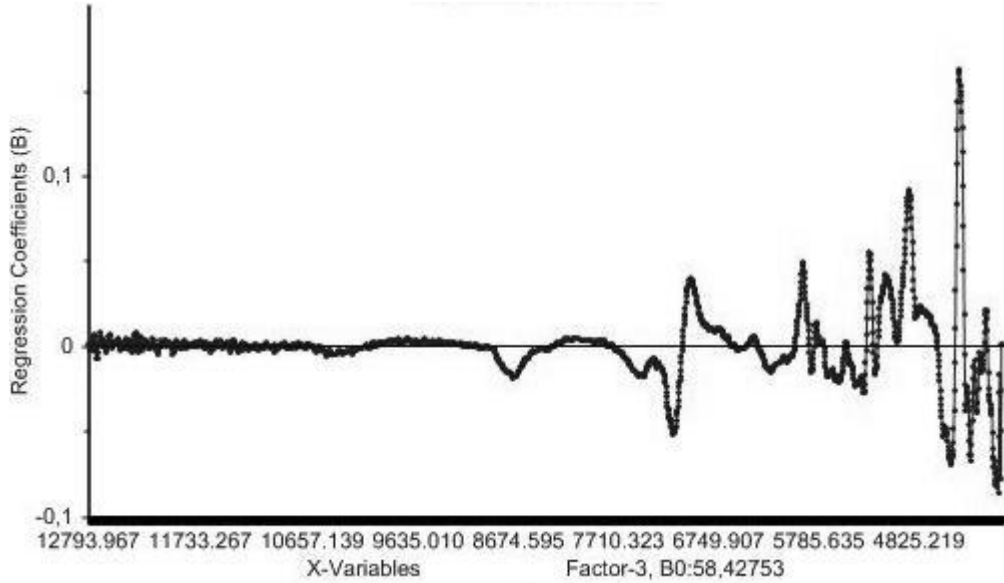
Karbonhidratların yapısında yer alan kimyasal bağların elektromanyetik spektrumunda farklı dalga boylarındaki enerji düzeylerine verdikleri tepkiler farklı olmaktadır. Bitkisel dokularda karbonhidrat oranı ile glikoz ($C_6H_{12}O_6$) içeriği arasında doğrusal bir ilişki vardır.

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Abdurrahman ARIKAN

Öğütülmüş örneklerin referans analizlerine göre oluşturulan PLSR modelinde yaklaşık 12793 cm^{-1} 'den 7700 cm^{-1} dalga boyuna kadar yer alan dalga boylarının regresyon denklemine katkısının düşük olduğu dikkati çekmektedir (Şekil 28). Bu aralıktan sonra ise 10 farklı dalga boyunun (7394 cm^{-1} , 7251 cm^{-1} , 7178 cm^{-1} , 5507 cm^{-1} , 4397 cm^{-1} , 7097 cm^{-1} , 5326 cm^{-1} , 4929 cm^{-1} , 4466 cm^{-1} , 4312 cm^{-1}) pozitif veya negatif yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 28. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile karbonhidrat oranı arasındaki ilişkiler.

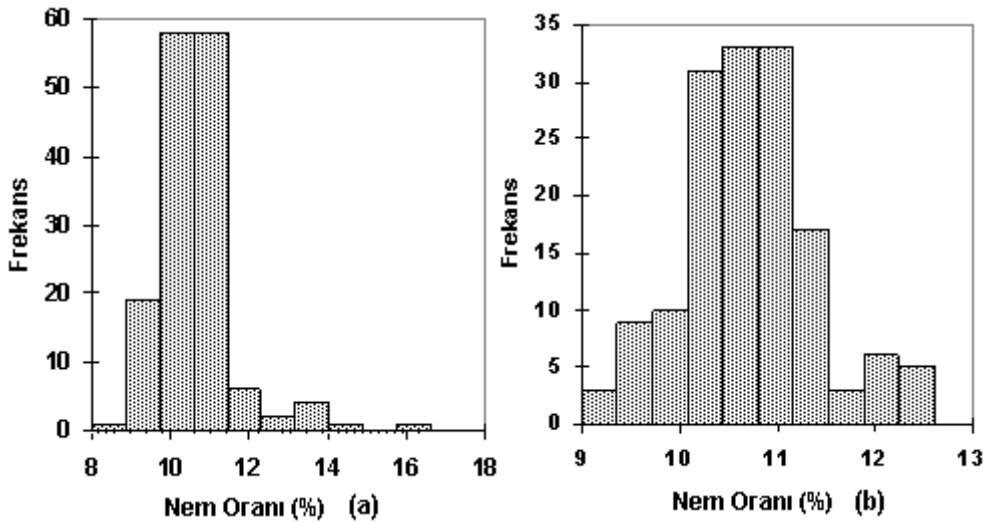


Şekil 29. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile karbonhidrat oranı arasındaki ilişkiler.

Tane örneklerine ait veriler kullanılarak oluşturulan PLSR modelinde de öğütülmüş örneklerle benzer şekilde 12793 cm^{-1} 'den 7700 cm^{-1} dalga boyuna kadar yer alan dalga boylarının regresyon denkleminde katkısının düşük olduğu dikkati çekmektedir (Şekil 29). Bu aralıktan sonra ise 8 farklı dalga boyunun (7166 cm^{-1} , 4501 cm^{-1} , 4316 cm^{-1} , 7016 cm^{-1} , 5924 cm^{-1} , 5280 cm^{-1} , 4902 cm^{-1} , 4424 cm^{-1}) pozitif veya negatif yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir.

4.5. Nem Oranına Göre Oluşturulan Modellerin Değerlendirilmesi

Öğütülmüş örneklerin nem oranının tahminlenmesi amacıyla oluşturulan modellerde referans analizlere ait değerler dikkate alındığında örneklerin analiz sonuçları % 8,8 ile % 16,5 arasında değişim göstermiş ve genel ortalama % 10,6 olarak bulunmuş ve bu ortalamaya ait standart sapma değeri ise % 1,0 olduğu tespit edilmiştir. Tane mısır örneklerinde bu özellik ile ilgili referans analiz sonuçları % 9,0 ile % 12,5 arasında değişim göstermiş ve genel ortalama % 10,7 olarak bulunmuştur. Tane mısır örneklerinin ortalamasına ait standart sapma % 0,67 olarak bulunmuştur (Şekil 30a,b).

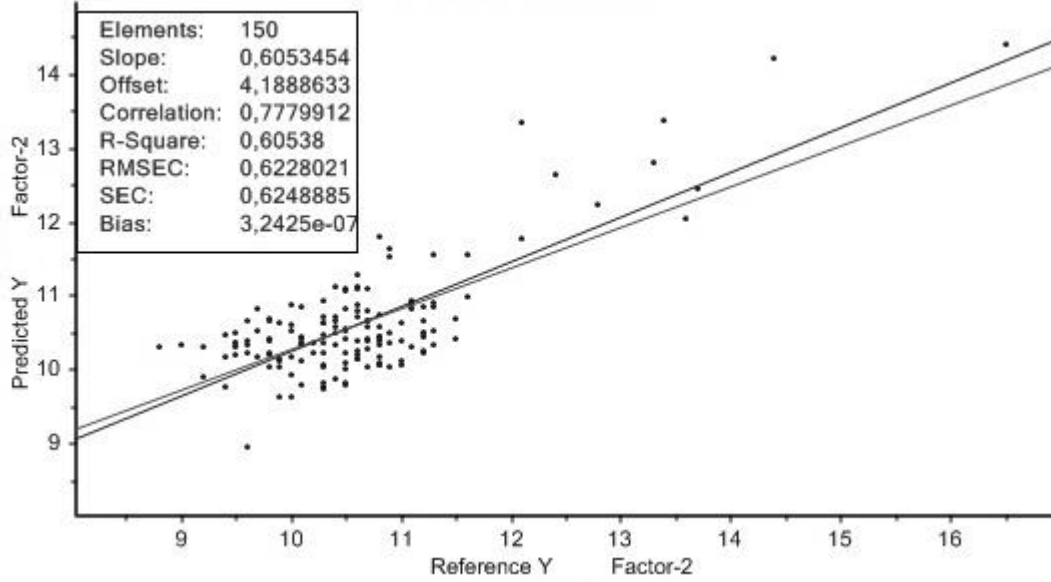


Şekil 30. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin nem oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri.

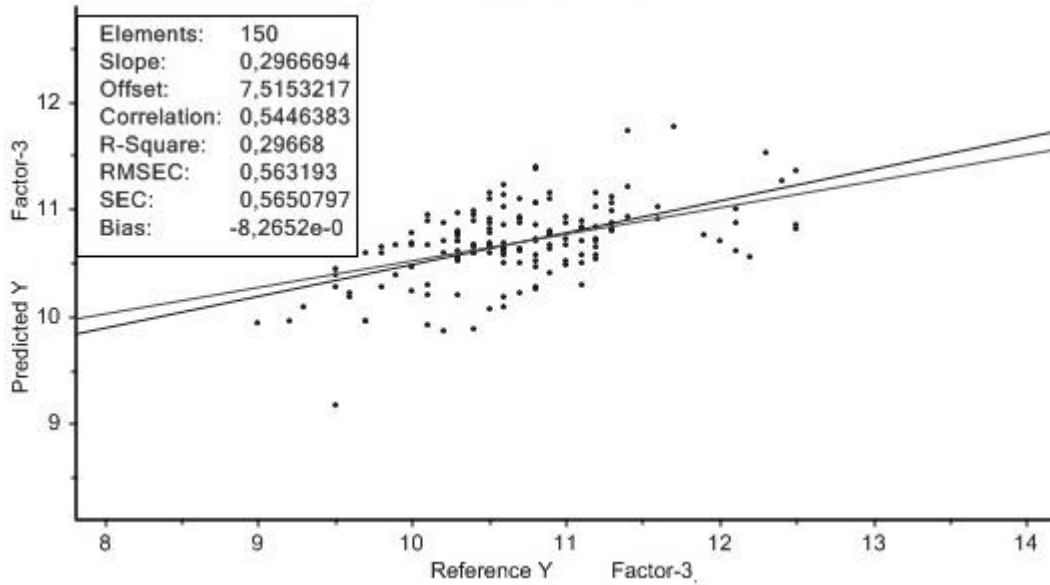
Nem oranının FT-NIR spektroskopisi tekniği kullanılarak tahmini amacıyla geliştirilen PLS regresyon modelinde, öğütülmüş örneklerden (Şekil 31) elde edilen verilere dayalı oluşturulan modelin ($r=0,77$; $R^2=0,60$; $SEE=\%0,62$) tane örneklerine göre ($r=0,54$; $R^2=0,29$; $SEE:\%0,56$) daha doğru tahmin sağlayacağı görülmektedir (Şekil 32). Buna karşın her iki modelinde değerlendirme parametreleri bakımından düşük değerlere sahip oluşu (öğütülmüş örnekler için $RPD=1,61$, tane örnekleri için $RPD=1,19$) her iki örnek

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA Abdurrahman ARIKAN

grubundan oluşturulan modelin tahmin gücünün zayıf olduğunu göstermektedir. Öğütülmüş örneklerle göre oluşturulan modelin optimum faktör sayısı 2, tane örneklerine göre oluşturulan modelin optimum faktör sayısı ise 3 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 31. Öğütülmüş mısırdan nem oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler.



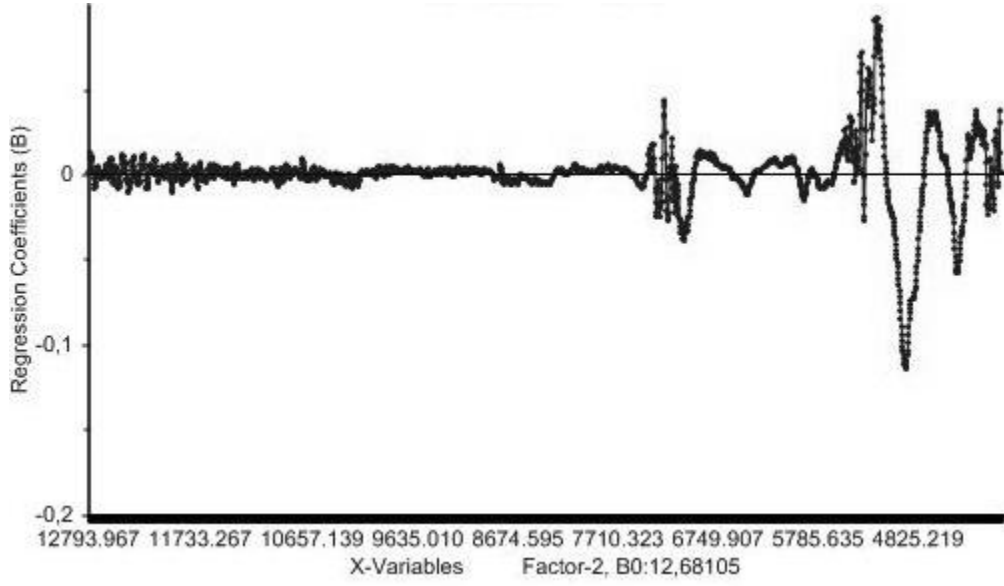
Şekil 32. Tane mısırdan nem oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler.

Melching ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada öğütülmüş tane mısır kullanılarak oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki korelasyon katsayısı $r=0,99$ ve determinasyon katsayısı $R^2=0,98$ bulunmuş, oluşturulan modelin standart hatası ise % 1,0 olarak tespit edilmiştir. Söz konusu değerler dikkate alındığında bizim çalışmamızda oluşturulan modellerin güvenilirliğinin düşük düzeye sahip olduğu söylenebilir.

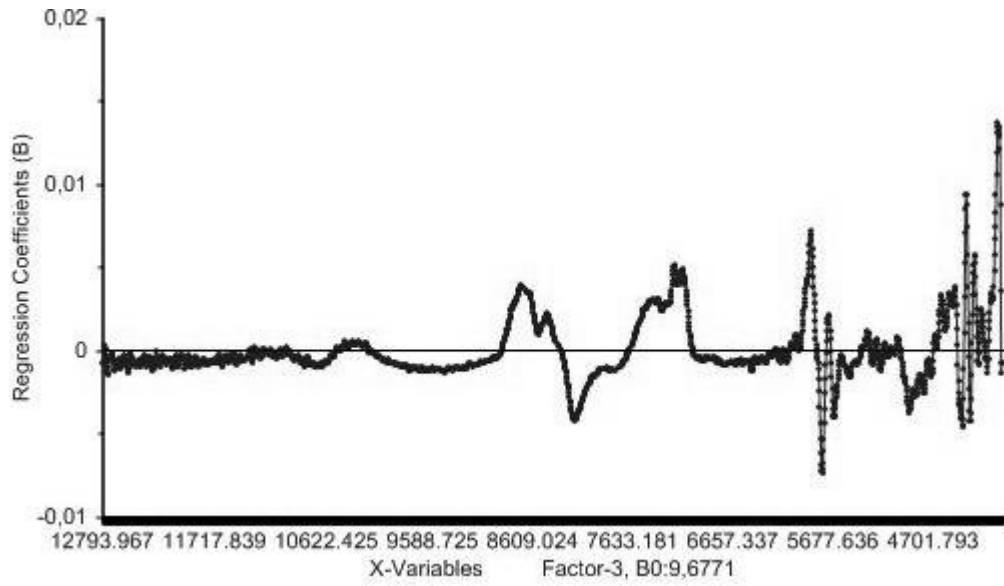
Öğütülmüş örneklerle dayalı oluşturulan modellerin doğrulanma işleminde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki korelasyon katsayısı $r=0,73$ ve determinasyon katsayısı $R^2=0,54$ bulunmuştur. Validasyonun standart hatası ise % 0,67 olarak tespit edilmiştir. Tane örneklerine dayalı oluşturulan modelin doğrulama işleminde ise korelasyon katsayısı $r=0,47$ ve determinasyon katsayısı $R^2=0,22$ bulunmuştur. Doğrulama işleminde tahminlenen ve referans analizler arasında hesaplanan standart hata ise % 0,60 olarak tespit edilmiştir.

4.5.1. Nem Oranı ile Tarama Yapılan Dalga Boyları Arasındaki İlişkiler

Öğütülmüş örneklerle ait PLSR modelinde yüksek regresyon katsayısına sahip dalga boylarını gösteren grafiğe (Şekil 33) göre, yaklaşık 12793 cm^{-1} 'den 7700 cm^{-1} dalga boyuna kadar yer alan dalga boylarının regresyon denkleminde katkısının düşük olduğu dikkati çekmektedir. Bu aralıktan sonra ise 8 farklı dalga boyunun (7077 cm^{-1} , 4917 cm^{-1} , 4435 cm^{-1} , 7251 cm^{-1} , 5353 cm^{-1} , 5218 cm^{-1} , 4701 cm^{-1} , 4246 cm^{-1}) diğer bölgelerden pozitif veya negatif yüksek regresyon katsayısına sahip olduğu görülmektedir. Tane örneklerine ait PLS regresyon modelinde ise 8196 cm^{-1} , 5766 cm^{-1} , 4397 cm^{-1} , 4319 cm^{-1} , 8705 cm^{-1} , 5878 cm^{-1} , 4358 cm^{-1} dalga boylarının regresyon katsayısının diğer bölgelerden yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 34). Ayrıca tane örneklerine ait modelde yüksek regresyon katsayısına sahip dalga boyları, öğütülmüş örneklerle ait modelden önemli düzeyde farklar göstermiştir.



Şekil 33. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile nem oranı arasındaki ilişkiler.



Şekil 34. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile karbonhidrat oranı arasındaki ilişkiler.

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu araştırma bulgularına göre PLS regresyon modeli ile oluşturulan bütün özellikler için öğütülmüş örneklerin tane örneklerine göre daha güvenilir sonuçlar verdiği belirlenmiştir. NIRs tekniği tarımsal ürünlerde tohumun yapısında yer alan bileşenlerin analizinde sıklıkla kullanılmakta olup tohumda yer alan bileşenlerin daha üniform olması nedeniyle küçük tohumlu bitkilerde (kolza, buğday, ayçiçeği vb.) büyük tohumlu bitkilere göre daha doğru sonuçlar elde edilebileceği bildirilmiştir (Spielbauer ve ark., 2009). Tahıl ürünlerinin çoğunda endospermde nişasta, embriyoda ise yağ oranı yüksektir. Mısır tanesi diğer tahıllar ile kıyaslandığında daha iri tanelidir ve tane bileşenleri olan protein, nişasta ve yağ tane içerisinde asimetrik bir dağılım göstermektedir (Spielbauer ve ark., 2009). Literatürde dikkat çekilen bu unsurlar göz önünde bulundurulduğunda, tane örneklerine dayalı modellerin tahmin gücünün zayıf olmasının nedenleri anlaşılabilir. Ayrıca burada kullanılan ölçüm yönteminde, toplu halde bulunan bir tane örneğine ölçüm probu daldırılmış ve bu şekilde örneklerden spektrumlar alınmıştır. Gerek öğütülmüş gerekse tane örneklerinde reflektans probdan gönderilen ışınların tekrar reseptörlere düzgün şekilde ulaşmasını engelleyen (tane aralarındaki boşluklar, örneğin yeterli düzeyde karışmaması, ışının tane örneklerine tam olarak geçmemesi vb.) unsurların da oluşturulan modellerin sonuçlarını olumsuz etkileyen faktörler olabileceği öngörülebilir.

Oluşturulan kalibrasyon modelleri arasında hem öğütülmüş hem de tane örneklerinden en doğru tahmin gücü sağlayan modeller protein oranından elde edilmiştir. Protein oranı NIRs ölçümlerinde artık rutin hale gelen ve birçok tarımsal ürün için yaygın olarak kullanılan bir özellik olduğundan bu bulgunun beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir. Yağ oranı gerek referans analiz süresinin çok uzun olması (6 örnek için toplam 6 saat) gerekse referans analizin az sayıda örnek seti ile gerçekleştirilmesi nedeniyle NIRs kalibrasyonlarında tahmin gücünün yüksek olması istenen bir özelliktir. Çalışmamızda elde edilen bulgular, literatürdeki sonuçlar ile kıyaslandığında, yağ oranını tahminlemek amacıyla FT-NIR cihazından daha doğru sonuçlar elde edilebileceğini gösterse de oluşturulan modelin tahmin gücünün bu özellik için zayıf olduğu dikkat çekicidir. Karbonhidrat oranına ait kalibrasyon modellerinin de değerlendirme özellikleri bakımından yağ oranına yakın değerlere sahip olan ve zayıf tahmin gücü bulunan modeller olduğu görülmüştür. Karbonhidrat oranını belirlemek amacıyla uluslararası anlamda kabul

gören birkaç farklı analiz yöntemi bulunmaktadır. Bizim çalışmamızda kullanılan yöntemin (Anthon) sonuçları ile NIR spektrumları arasında zayıf bir bağlantı olduğu ve FT-NIR cihazında oluşturulacak kalibrasyon modellerinde farklı referans analiz yöntemlerinin denenmesinin gerektiği anlaşılmıştır. Nem oranının belirlenmesi amacıyla oluşturulan PLS regresyon modelinin literatürde yer alan bilgilere göre beklenen tahmin gücünden daha düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum da yine kullanılan referans analiz (Etüv) yönteminin yerine başka tayin yöntemlerinin (Karl-Fischer vb.) denenmesinin gerektiğini göstermektedir. Bu değerlendirmeler dikkate alındığında regresyon modellerinin sonuçlarını önemli düzeyde etkileyen referans analizlerin farklı yöntemlere göre kıyaslamalı olarak gerçekleştirilmesinin faydalı olacağı düşünülebilir. Bu duruma örnek olarak; çalışmamızda protein oranını belirlemek amacıyla kullanılan iki farklı yöntemin sonuçları dikkate alındığından elemental analiz metodunun sonuçlarına göre oluşturulan regresyon modellerinin hem öğütülmüş hem de tane örneklerinde Kjeldahl yöntemine göre daha doğru tahmin potansiyelinin olması gösterilebilir. Bu tip çalışmalarda insan etkisinin az olduğu referans analiz yöntemlerinin kullanılması durumunda oluşturulacak regresyon modellerinin tahmin güçlerinde artış olabileceği söylenebilir.

Diğer önemli bir konu ise kalibrasyon geliştirilen özellik ile elektromanyetik spektrumda yer alan dalga boylarının ilişkisidir. Daha önce de belirtildiği gibi bu ilişkiler hedef özelliğin yapısında bulunan kimyasal bağların elektromanyetik spektruma verdikleri tepkiler tarafından kontrol edilmektedir. Bu çalışmada ele alınan özelliklerde tane ve öğütülmüş örneklerin verileri kullanılarak oluşturulan modeller karşılaştırıldığında bu iki örnek grubuna ait PLS regresyon modellerinde etkili olan dalga boylarının farklı olduğu dikkat çekicidir. Literatürde yer alan dalga boyları ile çalışmamızda tespit edilen dalga boyları arasında bazı özelliklerde farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu farklılıklar bir ölçüde çalışmalarda kullanılan cihazların farklı dalga boylarında ölçüm yapmasına ve regresyon modellerinde bağımsız değişkenler serisindeki değişimler olmasına atfedilebilir.

NIR spektroskopisi birçok farklı alanda kullanımı yaygınlaşan alternatif analiz yöntemlerindedir. Bu yöntem kullanılarak geliştirilen metotların güvenilirliğini artırmak ve kullanımını yaygınlaştırmak için yoğun çaba sarf edilmektedir. Uluslar arası alanda gıda ve tarım ürünlerinin analizinde bazı özellikler için artık kabul gören ve uygulamada rutin olarak kullanılmaya başlayan bu tekniğin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalar dikkate alındığında ülkemiz kaynaklı çalışmaların sınırlı olduğu dikkat çekmektedir. Bu bakımdan bu çalışmaya benzer çalışmaların artırılması söz konusu alanda ulusal bilgi

birikimimizi artırmak açısından önem arz etmektedir. Araştırma sonucunda ele alınan özelliklerden protein oranı dışında kalan yağ oranı, karbonhidrat oranı ve nem oranının kullanılan yöntem ile belirlenmesinde bazı sorunlar olabileceği ve NIR spektroskopisi ile elde edilecek tahminlerin yeterli güven sınırları içinde yer alamayacağı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan yöntemin daha da geliştirilmesi ve oluşturulacak modellerin tahmin güçlerini artırmak amacıyla yeni çalışmaların yapılması gerektiği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Agelet L., E., Charles R. Hurburgh C., R., Jr., 2010. A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and Its Calibration. Department of Agriculture and Biosystems Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa, USA.
- Anonim, 2010a. FAO, 18.11.2010, <http://faostat.fao.org/faostat>.
- Anonim, 2010b. Türkiye İstatistik Kurumu Bitkisel üretim İstatistikleri. 12.01.2010, http://www.tuik.gov.tr/VeriBilgi.do?tb_id=45&ust_id=13
- AACC, 1982. Crude fat in grain and stock feeds. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists; AACC: St. Paul, Method 30-20
- Arioğlu H., 2008. Mısır üretiminin Türkiye açısından önemi. Ç.Ü.Z.F. Tarla Bitkileri Bölümü, Adana.
- Arngren M. ve Pedersen C. S. 2009. 3-Way Modeling of Maize Kernels Using Hyperspectral Image Analysis, Technical Report
- Boyer C. D., Hannah L. C., 2001. Kernel mutants of corn. In Specialty corns (ed. A. R. Hallauer), pp. 1–31. CRC Press, Boca Raton.
- Baye T. M., Pearson T. C., Settles A. M., 2005. Development of a calibration to predict maize seed composition using single kernel near infrared spectroscopy., *Journal of Cereal Science* 43: 236–243
- Balabin R.M., Safieva R.Z., Lomakina E.I., 2007. Comparison linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) calibration data for gasoline properties prediction, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 88, 183–188.
- Butkute B. 2005. Effect of the calibration model on the correlation between spectral data and nitrogen content in various agricultural objects, *Chemija* 16(1): 45-52
- Chen J.Y., Miao Y., Sato S., Zhang H., 2008. Near Infrared Spectroscopy for Determination of the Protein Composition of Rice Flour, *Food Sci. Technol. Res.*, 14 (2), 132–138.

- Diller M., 2002. Investigations for the Development of a NIRSMETHOD for Potatoes in Organic Farming with Special Reference to the Influence of the Year and the Potato Line (in German). PhD Thesis. Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, Germany
- Egesel C.O., Wong J.C., Lambert R.J. and Rocheford T.R., 2003. Combining Ability of Maize Inbreds for Carotenoids and Tocopherols Levels. *Crop Science*, 43(3): 818-824.
- CRA, 1986. Starch. In Standard Analytical Methods of the Member Companies; Corn Refiners Association: Washington, DC, Method A-20.
- CWS Manual, 2003. Sensologic Calibration Workshop Version 2.02, Sensologic GmbH, Germany.
- Gençtan T., Emekliler Y., Çolkesen M., ve Başer İ., 1995. Serin İklim Tahılları Tüketim Projeksiyonları ve Üretim Hedefleri. *TMMOB Ziraat Mühendisliği Odası, Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi*, 9-13 Ocak 1995, S: 255-259, Ankara.
- Jiang H. Y., Zhu Y. J., Wei L. M., Dai J. R., Song T. M., Yan Y. L. and Chen S. J. 2007. Analysis of protein, starch and oil content of single intact kernels by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) in maize (*Zea mays* L.) *Plant Breeding* 126, 492:497
- Kırtok Y, 1998, Mısır Üretimi ve Kullanımı, Kocaelik Basım Yayınevi, İstanbul.
- Keys S. E., Barton F. E., 2007. Cereal Foods, In Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology; Ozaki, Y., McClure, W. F., Christy, A. A., Eds.; John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, NJ, pp 297-310.
- Kim K.S., Park S.H., Choung M. G., and Jang Y. S., 2007. Use of Near-Infrared Spectroscopy for Estimating Fatty Acid Composition in Intact Seeds of Rapeseed, *J. Crop Sci. Biotech.* 10:15
- Melchinger A. E., Schmidt G. A., Geiger H. H., 1986. Evaluation of Near Infra-red Reflectance Spectroscopy for Predicting Grain and Stover Quality Traits in Maize. *Plant Breeding*, 97: 20–29.

- Melchinger A. E., Montes J. M., Utzl H. F., Schipprack W., Kusterer B., Muminovic J., Paul C., 2006. Near-infrared spectroscopy on combine harvesters to measure maize grain dry matter content and quality parameters. *Plant Breeding* 125, 59:595 Berlin
- McNutt K.W., McNutt D.R., 1978. Nutrition and Food Choices. Chicago. Science Research Associates.
- Moose S.P., Dudley J.W., Rocheford T.R., 2004. Maize selection passes the century mark: a unique resource for 21st century genomics, *Trends in Plant Science*, 9(7):358-364.
- Orman B. A. and Schumann R. A. Jr., 1991. Comparison of Near-Infrared Spectroscopy Calibration Methods for the Prediction of Protein, Oil, and Starch in Maize Grain., *J. Agric. Food Chem.*, 39, 883-886
- Pasquini C., 2003. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 14:2, 198-219.
- Poneleit C.G., Bauman L.F., 1970. Diallel Analyses of Fatty Acids in Corn (*Zea mays* L.) Oil, *Crop. Sci.* 10: 338-341.
- Paulsen M. R., Pordesimo L. O., Singh M., Mbuvi S. W., Ye, B., 2003. Maize Starch Yield Calibrations with Near Infrared Reflectance, *Biosystems Engineering*, 85(4):455-460.
- Rudolphi S., Von Witzke-Ehbrecht S., Becker H. C., 2006. Development of Near-Infrared Reflectance Spectroscopy to Estimate Oil Content in Safflower, In: *Proceedings: VIth International Safflower Conference*, pp. 344-347.
- Sandorfy C., Buchet R., Lachenal G., 2007. Principles of molecular vibrations for near-infrared spectroscopy, In *Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology*; Ozaki, Y., McClure, W. F., Christy, A. A., Eds.; John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, NJ, pp 11-46.
- Spielbauer G., Armstrong P., Baier J.W., Allen W.B., Richardson K., Shen B., Settles A.M., 2009. High-Throughput Near-Infrared Reflectance Spectroscopy for

Predicting Quantitative and Qualitative Composition Phenotypes of Individual Maize Kernels, *Cereal Chemistry*, 86(5):556-564.

Tallada J.G., Palecios-Rojas N., Armstrong P.R., 2009. Prediction of maize seed attributes using a rapid single kernel near infrared instrument. *Journal of Cereal Science* 50:381-387.

Tekkanat A., Soylu S., 2005. Cin mısıru çeşitlerinin dane verimi ve önemli kalite özelliklerinin belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19(37):51-60.

White P.J., 1992. Fatty acids in oilseeds (Vegetable Oils)., In C.K. Chow (ed.) Fatty acids in foods and their health implications, Marcel Dekker, New York, Pp. 237– 262.

Yayar R., Bal S.G., 2007. Forecasting of Corn Oil Price in Turkey. *Journal of Applied Sciences Research*, 3(8):7006-712.

Yang X. H., Guo Y. Q., Fu Y., Hu J. Y., Chai Y. C., Zhang Y. R., Li J. S., 2009. Measuring fatty acid concentration in maize grain by near-infrared reflectance spectroscopy. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*. 29(1):106-9.

Yürürdurmaz C., 2007. Kahramanmaraş koşullarında farklı gübre dozlarının değişik mısır çeşitlerine etkisinin saptanması ve Ceres-Maize bitki büyüme modelinin değerlendirilmesi Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Doktora Tezi.

EKLER

Sayfa No

Ek 1.

18

Çizelge 1. Kalibrasyon ve validasyon setlerine ait veriler

Öğütülmüş	Kalibrasyon Seti				Validasyon Seti		
	r	R ²	SEE	RPD	r	R ²	SEE
Protein % (Kjeldahl)	0,84	0,71	% 0,74	1,86	0,76	0,58	% 0,89
Protein % (Elemental)	0,92	0,85	% 0,97	2,60	0,88	0,78	% 1,16
Yağ %	0,73	0,54	% 0,55	1,5	0,62	0,39	% 0,60
Karbonhidrat %	0,70	0,59	% 4,30	1,57	0,66	0,44	% 0,60
Nem %	0,77	0,60	% 0,62	1,61	0,73	0,54	% 0,67
Tane							
Protein % (Kjeldahl)	0,65	0,42	% 0,75	1,32	0,63	0,41	% 0,76
Protein % (Elemental)	0,84	0,70	% 1,16	1,8	0,81	0,66	% 1,25
Yağ %	0,63	0,40	% 0,60	1,32	0,66	0,44	% 0,60
Karbonhidrat %	0,65	0,43	% 4,44	1,51	0,60	0,38	% 4,7
Nem %	0,54	0,29	% 0,56	1,19	0,47	0,22	% 0,60

ŞEKİLLER	Sayfa No
Şekil 1. NIRs kalibrasyon geliştirme şeması	4
Şekil 2. Soxhalet Cihazı	10
Şekil 3. Yakma Ünitesi	11
Şekil 4. Distilasyon Ünitesi	11
Şekil 5. Protein analizinde kullanılan elemental analiz cihazı (EA 3000 Eurovector)	12
Şekil 6. Karbonhidrat analizinin gerçekleştirildiği spektrofotometre cihazı (PG T60 UV-VIS)	13
Şekil 7. FT-NIR spektrometre (a) ve fiber optik algılayıcı (b)	14
Şekil 8. Ham spektrumlar	15
Şekil 9. Birinci türev ve SNV (Standart Normal Değişim) transformasyonuna tabi tutulmuş spektrumlar	15
Şekil 10. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin protein oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri	18
Şekil 11. Öğütülmüş örnekte Kjeldahl yöntemine göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	19
Şekil 12. Tane mısırdaki Kjeldahl yöntemine göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	19
Şekil 13. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile protein oranı arasındaki olan ilişkiler	21
Şekil 14. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile protein oranı arasındaki olan ilişkiler	21
Şekil 15. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin protein oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri	22

Şekil 16. Öğütülmüş mısırdaki elemental analiz yöntemine göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	23
Şekil 17. Tane mısırdaki elemental analiz yöntemine göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	23
Şekil 18. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile protein oranı arasındaki ilişkiler	24
Şekil 19. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile protein oranı arasındaki ilişkiler	25
Şekil 20. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin yağ oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri	26
Şekil 21. Öğütülmüş mısırdaki yağ oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	27
Şekil 22. Tane mısırdaki yağ oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	27
Şekil 23. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile yağ oranı arasındaki ilişkiler	28
Şekil 24. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile yağ oranı arasındaki ilişkiler	29
Şekil 25. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin karbonhidrat oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri	29
Şekil 26. Öğütülmüş mısırdaki karbonhidrat oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	31
Şekil 27. Tane mısırdaki karbonhidrat oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	31
Şekil 28. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile karbonhidrat oranı arasındaki ilişkiler	32
Şekil 29. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile karbonhidrat oranı arasındaki ilişkiler	32

Şekil 30. Öğütülmüş (a) ve tane (b) örneklerinin nem oranlarındaki (%) frekans dağılım grafikleri	33
Şekil 31. Öğütülmüş mısırdaki nem oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	34
Şekil 32. Tane mısırdaki nem oranına göre oluşturulan modelde tahmin değerleri ve referans analizler arasındaki ilişkiler	34
Şekil 33. Öğütülmüş mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile nem oranı arasındaki ilişkiler	36
Şekil 34. Tane mısır örneklerine göre oluşturulan modelde tarama yapılan spektrum bölgesi ile karbonhidrat oranı arasındaki ilişkiler	36

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Abdurrahman ARIKAN

Doğum Yeri : KAHRAMANMARAŞ/ Merkez

Doğum Tarihi : 17.11.1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Makale:

Gökbayrak Z., Dardeniz A., Arıkan A., Kaplan U., 2010. Best duration for submersion of grapevine cuttings of rootstock 41B in water to increase root formation , *Journal of Food, Agriculture & Environment Vol.8 (3&4)*

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Kipaş Holding A.Ş (2007)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : a_arikan20@hotmail.com, abdrhmn_arn@hotmail.com