



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÖĞÜTÜLMÜŞ MISIR NUMUNELERİNDE KALİTE
BİLEŞENLERİNİN NIR (YAKIN KIZILÖTESİ YANSIMA)
SPEKTROSKOPİSİ İLE TESPİTİNDE FARKLI KEMOMETRİK
TEKNİKLERİN ETKİSİ**

MEHMET ŞERMENT

Tarla Bitkileri Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÖĞÜTÜLMÜŞ MISIR NUMUNELERİNDE KALİTE
BİLEŞENLERİNİN NIR (YAKIN KIZILÖTESİ
YANSIMA) SPEKTROSKOPİSİ İLE TESPİTİNDE
FARKLI KEMOMETRİK TEKNİKLERİN ETKİSİ**

Mehmet ŞERMENT

Tarla Bitkileri Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 25/08/2020

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Fatih KAHRIMAN

ÇANAKKALE

Mehmet ŞERMENT tarafından Doç. Dr. Fatih KAHRIMAN hazırlanan ve 25/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Öğütölmüş Mısır Numunelerinde Kalite Bileşenlerinin NIR(Yakın Kızılötesi Yansıma) Spektroskopisi İle Tespitinde Farklı Kemometrik Tekniklerin Etkisi” başlıklı çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Tarla Bitkileri Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Fatih KAHRIMAN

Başkan

Prof. Dr. Cem ÖMER EGESEL

Üye

Doç. Dr. Fatih ÖNER

Üye

Doç. Dr. Pelin KANTEN

Müdür V.

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Sıra No: (Enstitü tarafından doldurulacak)

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2018-2754

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.

Mehmet ŞERMENT

TEŞEKKÜR

Üniversite hayatım boyunca her zorlukta yanımda olan ve bu tezin gerçekleştirilmesinde bilgisi, tecrübesi ve yol göstericiliği ile benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Fatih KAHRIMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmanın belirli bölümlerinde önemli katkılar sağlayarak bana yardımcı olan Yüksek Lisans öğrencisi Umut SONGUR, Fatma AKTAŞ, Gamze DÜZ ve Şule AKBULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet ŞERMENT
Çanakkale, Ağustos 2020

SİMGELER VE KISALTMALAR

ADF	Asit ortamda çözünen etkin maddeler
CARS	Uyarlanabilir yeniden ağırlıklandırılmış örnekleme
CIMMYT	Uluslararası Buğday ve Mısır Araştırmalar Merkezi
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
dk	Dakika
FD	Birincil türev
g	Gram
IVOMD	İnvitro şartlarda organik maddelerin ayrıştırılabilirliği
mg	Miligram
ml	Mililitre
MLR	Çoklu doğrusal regresyon
MSC	Çoklu saçılma düzeltmesi
NIR	Yakın kızıl ötesi spektroskopisi
NITS	Yakın kızılötesi geçirim spektroskopisi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PLS	Kısmi en küçük kareler
rmp	Dakikada devir sayısı
SD	İkincil türev
SNV	Standart normal değişim
SPA	Ardışık projeksiyonlar algoritması

ÖZET

ÖĞÜTÜLMÜŞ MISIR NUMUNELERİNDE KALİTE BİLEŞENLERİNİN NIR (YAKIN KIZILÖTESİ YANSIMA) SPEKTROSKOPİSİ İLE TESPİTİNDE FARKLI KEMOMETRİK TEKNİKLERİN ETKİSİ

Mehmet ŞERMENT

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Tarla Bitkileri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Fatih KAHRIMAN

25/08/2020, 57

Bu tez çalışmasında öğütülmüş mısır örneklerinde 10 farklı tane kalite özelliğinin (amiloz, amilopektin, zein, lisin, triptofan, fitik asit, antosiyanin, fenolik bileşen, toplam karotenoid, toplam tokoferol) NIR spektroskopisi ile tespitine yönelik kalibrasyon modelleri geliştirilmiş ve geliştirilen modellerde farklı bir ön işlem ve farklı bir dalga boyu seçim yöntemi kombinasyonlarının tahmin başarısına etkisinin araştırılması yapılmıştır. Materyal olarak genetik ve biyokimyasal açıdan farklılık gösteren 200 farklı örnek kullanılmıştır. Örnekler model geliştirme (n=150) ve dış doğrulama (n=50) olmak üzere iki sete ayrılmıştır. Proje çalışmasında ön işlem olarak; birinci türev (FD), ikinci türev (SD), standart normal değişim (SNV) bu yöntemlerin birlikte kullanıldığı 4 farklı kombinasyonun karşılaştırılması yapılmıştır. Her ön işlem kombinasyonundan elde edilen spektral veri 2 farklı dalga boyu seçim yöntemi (VIP ve SR) kombinasyonu ile ayrı ayrı işleme konulmuştur. Ön işlem ve dalga boyu seçim yöntemlerinin uygulanmasından sonra hedef değişkenlerin tahmini için iki farklı model oluşturma tekniğinden (PLS ve SVMR) faydalanılmıştır. Böylelikle çalışmada toplam her bir özellik için 36 farklı model kıyaslanmıştır. Oluşturulan modeller dış doğrulama işlemine tabi tutularak model güvenilirlikleri test edilmiştir.

Çalışma sonucunda mısır tanesinde minör kalite bileşenlerinin tespitine yönelik oluşturulan NIR kalibrasyonlarının farklı kemometrik yöntemlerin tahmin başarısına önemli bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır. Çalışmada 10 farklı biyokimyasal bileşen için değerlendirilen toplam 360 adet model içerisinde en başarılı bulunan 20 adet modelden

16'sında dalga boyu seçim yönteminin kullanıldığı belirlenmiştir. Yine bu modellerin 15'inde spektral ön işlem uygulanması durumunda başarının arttığı anlaşılmıştır. Oluşturulan modeller içerisinde FD-VIP-SVM kombinasyonu ile karotenoid içeriği için oluşturulan model ($RMSE_{Cal}=1,28$, $R^2_{Cal}=0,99$, $RPD_{Cal}=10,76$, $RMSE_{Val}=2,54$, $R^2_{Val}=0,96$, $RPD_{Val}=5,11$) tahmin başarısı en yüksek olan modeldir. Dalga boyu seçim yöntemlerinin kullanıldığı ve tahmin başarısı yüksek bulunan modellerde etkili dalga boylarının hedef bileşene göre değişim gösterdiği anlaşılmıştır. Sonuç olarak mısır ununda minor bileşenlerin tespitinde spektral ön işlem ve dalga boyu seçim işleminin uygulanması halinde, oluşturulan NIR kalibrasyonunun tahmin başarısının arttığı söylenebilir.

Anahtar sözcükler: Modelleme, Spektral veri, Spektroskopi, Dalga Boyu Seçimi

ABSTRACT

THE EFFECT OF DIFFERENT CHEMOMETRIC TECHNIQUES ON DETERMINATION OF QUALITY COMPONENTS IN GROUNDED MAİZE SAMPLES BY NIR (NEAR INFRARED REFLECTANCE) SPECTROSCOPY

Mehmet ŞERMENT

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Field Crops

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih KAHRIMAN

25/08/2020, 57

In this thesis study, 10 different grain quality characteristics (amylose, amylopectin, zein, lysine, tryptophan, phytic acid, anthocyanin, phenolic component, total carotenoid, total tocopherol) in ground maize samples were determined by NIR spectroscopy. Calibration models were developed and the effect of different pre-treatment and different wavelength selection method combinations on prediction success was investigated. Two hundred samples differing in genetically and biochemically were used, as material. The samples were divided into two sets as model development (n = 150) and external validation (n = 50). As pre-treatment in the project work; first derivative (FD), second derivative (SD), standard normal variate (SNV) were compared with 4 different combinations in which these methods implemented jointly. Spectral data obtained from each pre-treatment combination were processed separately with the combination of 2 different wavelength selection methods (VIP and SR). After applying pre-treatment and wavelength selection methods, two different modeling techniques (PLS and SVMR) were used to estimate the target variables. In this way, a total of 36 different models were compared for each trait in the study. The model reliability was tested by subjecting the created models to external verification.

Consequently, it was understood that NIR calibrations created for the determination of minor quality components in maize grain had a significant effect on the prediction success of different chemometric methods. In the study, it was determined that the wavelength selection method was used in 16 of the most successful 20 models among a

total of 360 models evaluated for 10 different biochemical components. Nevertheless, in 15 of these models, it was understood that the reliability was increased when spectral pre-treatment was applied. The model created for the carotenoid content with the combination of FD-VIP-SVM among the created models ($RMSEC = 1.28$, $R^2_{Cal} = 0.99$, $RPD_{Cal} = 10.76$, $RMSE_{Val} = 2.54$, $R^2_{Val} = 0.96$, $RPD_{Val} = 5.11$) was the model with the highest prediction reliability. It has been understood that the effective wavelengths vary according to the target component in models with high prediction success and using wavelength selection methods. As a result, it can be expressed that the prediction success of the created NIR calibration increases if spectral pre-treatment and wavelength selection process is applied in the detection of minor components in maize flour.

Keywords: Modelling, Spectral data, Spectroscopy, Wavelength selection

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	8
3.1. Materyal	8
3.2. Yöntem.....	8
3.2.1 Örneklerin Hazırlığı ve İncelenen Özellikler	8
3.2. Spektrum Alma	9
3.2.1. Karşılatırılan Kemometrik Yöntemler	9
3.2.2. Modellerin Oluşturulması ve Doğrulanması	10
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	11
4.1. Amilopektin İçeriği	11
4.2. Amiloz İçeriği	15
4.3. Fitik Asit İçeriği	18
4.4. Antosiyanin İçeriği.....	22
4.5. Fenolik Asit İçeriği	26
4.6. Karotenoid İçeriği	30
4.7. Lisin İçeriği	34
4.8. Triptofan İçeriği	38
4.9. Tokoferol İçeriği	42
4.10. Zein İçeriği	46
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51

KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	I



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Amilopektin içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	13
Şekil 3. Amilopektin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	14
Şekil 4. Amilopektin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	14
Şekil 5. Amiloz içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	17
Şekil 6. Amiloz içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	17
Şekil 8. Amiloz içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği	18
Şekil 9. Fitik asit içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	21
Şekil 11. Fitik asit içeriği için için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	22
Şekil 12. Fitik asit içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği	22
Şekil 13. Antosiyanin içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	25
Şekil 15. Antosiyanin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	26
Şekil 16. Antosiyanin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	26
Şekil 17. Fenolik asit içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	29
Şekil 19. Fenolik asit içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	30
Şekil 20. Fenolik asit içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	30
Şekil 21. Karotenoid içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	33
Şekil 23. Karotenoid içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	34
Şekil 24. Karotenoid içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği.....	34
Şekil 25. Lisin içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	37
Şekil 27. Lisin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği	38
Şekil 28. Lisin içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	38
Şekil 29. Triptofan içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	41
Şekil 31. Triptofan içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği	42
Şekil 32. Triptofan içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan	

dalga boyları grafiği.....	42
Şekil 33. Tokoferol içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	45
Şekil 35. Tokoferol içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği	46
Şekil 37. Zein içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	49
Şekil 39. Zein içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri	50
Şekil 40. Zein içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği	50



TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Çalışmada uygulanan ön işlemler, dalga boyu seçim yöntemleri ve modelleme yöntemleri	9
Tablo 2. Amilopektin içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler	11
Tablo 3. Amilopektin içeriğine ilişkin PLS model sonuçları	12
Tablo 4. Amilopektin içeriğine ilişkin SVM model sonuçları.....	12
Tablo 5. Amiloz içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler	15
Tablo 6. Amiloz içeriğine ilişkin PLS model sonuçları.....	16
Tablo 7. Amiloz içeriğine ilişkin SVM model sonuçları	16
Tablo 8. Fitik asit içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler	19
Tablo 9. Fitik asit içeriğine ilişkin PLS model sonuçları	20
Tablo 10. Fitik asit içeriğine ilişkin SVM model sonuçları.....	20
Tablo 11. Antosiyanin içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler.....	23
Tablo 12. Antosiyanin içeriğine ilişkin PLS model sonuçları	24
Tablo 13. Antosiyanin içeriğine ilişkin SVM model sonuçları	24
Tablo 14. Fenolik asit içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler.....	27
Tablo 15. Fenolik asit içeriğine ilişkin PLS model sonuçları.....	28
Tablo 16. Fenolik asit içeriğine ilişkin SVM model sonuçları	28
Tablo 17. Karotenoid içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler	31
Tablo 18. Karotenoid içeriğine ilişkin PLS model sonuçları.....	32
Tablo 19. Karotenoid içeriğine ilişkin SVM model sonuçları.....	32
Tablo 20. Lisin içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler	35
Tablo 21. Lisin içeriğine ilişkin PLS model sonuçları	36
Tablo 22. Lisin içeriğine ilişkin SVM model sonuçları.....	36
Tablo 23. Triptofan içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler	39
Tablo 24. Triptofan içeriğine ilişkin PLS model sonuçları	40
Tablo 25. Triptofan içeriğine ilişkin SVM model sonuçları.....	40
Tablo 26. Tokoferol içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler	43
Tablo 27. Tokoferol içeriğine ilişkin PLS model sonuçları.....	44
Tablo 28. Tokoferol içeriğine ilişkin SVM model sonuçları.....	44
Tablo 29. Zein içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler	47
Tablo 30. Zein içeriğine ilişkin PLS model sonuçları	48
Tablo 31. Zein içeriğine ilişkin SVM model sonuçları	48
Tablo 32. Çalışmada kemometrik tekniklere göre hedef değişkenler için en başarılı bulunan model kombinasyonları	51

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Spektroskopik ölçüm yöntemleri, ışık ve madde arasındaki etkileşime dayanan teknikleri içermektedir. Işık bir enerji biçimidir ve ışıkla etkileşime giren maddelerde çeşitli tepkiler oluşturur (Khomchenko, 2005). Maddenin yapısındaki moleküller ve atomlar tarafından tutulan kimyasal bağlar, ışık enerjisine karşı titreşme ve esneme gibi farklı tepkiler göstermektedir (Flammer ve diğerleri, 2013). Kimyasal bağların taşıyabileceği enerji seviyelerine bağlı olarak, farklı dalga boylarında emilim veya yansıma özellikleri oluşabilmektedir. Spektroskopi cihazları, absorpsiyon, yansıtma veya geçirgenlik gibi etkileşimlerin ölçülmesini sağlayan cihazlardır (Martin ve Pretzel, 1991). Spektroskopi cihazları özelliklerine göre farklı sınıflandırılabilirler da en uygun sınıflandırma cihazların taradıkları elektromanyetik spektrum bölgesine, cihazın ölçüm moduna (absorpsiyon, yansıtma, geçirgenlik veya tümü) ve kullanılan parçaların teknolojik özelliklerine dayanmaktadır. Hemen hemen tüm spektroskopi cihazları, bir ışık kaynağı, ışık toplama optikleri ve dedektör parçalarından oluşur (Coureux ve diğerleri, 2007). Spektral ölçümler, kendi ışık kaynaklarına sahip cihazların yanı sıra harici ışık kaynağı veya güneş ışığı altında ölçüm yapabilen spektroskopik cihazlarla da yapılabilir. NIR (Yakın kızılötesi infrared) spektroskopi cihazları, tarım ürünlerinin analizinde yaygın olarak kullanılan diğer spektroskopik cihazlardır. Bu aletler 1200-2500 nm dalga boyu aralığında ölçüm yapabilir, katı veya sıvı numuneleri analiz ederek yansıma absorpsiyonunun veya geçirgenliğinin ölçümünü yapabilir. Sıvı ölçümü ve geçirgenlik ölçümü için farklı bir prob ve ölçüm birimi gereklidir. NIR cihazlarında ışık ölçümünün değerinin anlaşılmasını sağlayan kalibrasyon adı verilen tahmin modelleri mevcuttur. Yapay ve doğal ışık kaynağı olan veya olmayan hangi spektroskopik cihaz kullanılırsa kullanılsın, cihazın ana görevi ışık enerjisinin yansıyan, emilen veya geçirilen kısmını spektral verilere dönüştürebilmektir. Bu yolla elde edilen spektral verilerin işlenmesi kemometrik tekniklerin kullanılması ile mümkündür.

Kemometrik yöntemlerin tarihi spektroskopinin tarihi kadar eski olmasına rağmen, son yıllarda yeni kemometri tekniklerinin geliştirilmesi için önemli bir çaba harcanmıştır (Wold ve diğerleri, 2002). Kemometrik teknikleri eski ve yeni yöntemler olmak üzere iki alt gruba ayırmak mümkündür. Eski istatistiksel yöntemlerin (MLR ve PLS gibi) dezavantajlarının yeni yöntemlerle ortadan kaldırılması, ışık ve madde arasındaki etkileşimlerin daha açık bir şekilde tanımlanmasını sağlamıştır (Pasquini, 2003).

Spektroskopik analizlerde kullanılan yeni kemometrik yöntemler, spektral verilerdeki düzensizliklerin giderilmesi, hedef değişkenle ilişkili dalga boylarının seçilmesi, seçilen dalga boyuna sahip tahmin modellerinin geliştirilmesi ve doğrulanması gibi üç temel adımı içermektedir (Kahrıman ve Egesel, 2018). Spektral verilerdeki düzensizliklerin giderilmesi, spektrumlardaki karmaşıklığın azaltılması anlamına gelmektedir. Bu amaçla, kullanılacak dalga boylarına karar vermek için türev alma, çoklu saçılma düzeltmesi (MSC), standart normal değişim (SNV) ve farklı değişken seçim yöntemleri gibi çeşitli geleneksel yöntemler vardır (Yi ve diğerleri, 2016). Ardışık projeksiyonlar algoritması (SPA), rekabetçi uyarlanabilir yeniden ağırlıklandırılmış örnekleme (CARS), rasgele kurbaga (RF) popüler değişken seçim yöntemleri arasındadır. Tahmin modellerini yükseltmek için çoklu doğrusal regresyon (MLR) ve kısmi en küçük kareler regresyonu (PLSR) gibi klasik yaklaşımlarla birlikte yeni teknikler kullanılır. Yeni teknikler ön öğrenmeli ya da ön öğrenmesiz olarak sınıflandırılır. Öğrenme tabanlı olmayan modeller, spektral verilerin genel yapısını anlamak için kullanılırken, öğrenme bazlı modeller önceden bilinen veri yapılarına dayanmaktadır (Yi ve diğerleri, 2016).

Kemometrik yöntemleri spektral ölçümlerde kullanılan geleneksel ve modern yöntemler olarak sınıflandırmak mümkündür. Geleneksel analiz yöntemlerinde, tek dalga boyundaki değişikliklere dayanan nicel veya nitel analizler yapılabilirken, modern analiz yöntemlerinde, cihaz tarafından spektral taramadan elde edilen tüm spektral verilere dayanarak çok değişkenli kalibrasyon modelleri geliştirilmektedir (Areyne ve diğerleri, 2007). Aslında, kemometrinin rolü spektral ölçümlerin doğruluğu ve hassasiyeti açısından yüksek öneme sahiptir. Bu nedenle, kemometrik yöntemlerle ilgili geliştirilen yaklaşımların anlaşılması bu alanda çalışmalar yapan araştırmacılar için elzem bir konudur. Kemometrik uygulamalarda ilk adım olarak spektral verilerin temizlenmesi aslında geliştirilen modelin tahmin gücünü etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Ön işleme sayesinde, spektral verilerdeki istenmeyen değişikliklerin büyük kısmı elimine edilebilmektedir. Analiz edilecek bileşenin dalga boylarını seçmek için diğer yöntemler kullanılırken, bu yöntemlerin neredeyse tamamı hedef değişkenle ilişkili dalga boylarının veya spektral aralıkların seçimini hedeflemektedir (Leardi, 2002). Bazı yöntemler, tahminlenecek değişken ile ilişkisiz dalga boylarının tespit edilmesine ve eliminasyonuna imkân vermektedir. Böylece modelleme aşamasında hedef değişkenlerle ilişkili olan dalga boylarının kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Seçim süreci, dalga boyu seçimi aşamasında hedef değişkenle ilgili verilerin ve spektral ölçüm sonuçlarının ön modelleme çalışmaları ile gerçekleştirilir. Dalga boyu seçim adımı, kalibrasyona konu olan özellik

ile tespit edilen dalga boyundaki spektral verilerdeki değişiklik arasında bir ilişki varsa dalga boyu seçimi geręekleřtirilmektedir. Son adımda, son model seçilen dalga boyu veya spektral aralık kullanılarak geliştirilir ve doğrulanır. Kemometrik modelin validasyonu ile bir kalibrasyon modeli geliştirilir ve spektroskopik cihazlara yüklenebilir. Bu modeller kullanılarak bilinmeyen örneklerin biyokimyasal içerik analizleri yapılabilir.

Spektroskopik teknikler günümüzde tarımsal ürünlerin iğeriğinin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kemometrik tekniklerin spektral ölçümlerle birlikte kullanılması, analiz başarısı açısından önemli faydalar sağlamıştır. NIRS cihazları, tarım ürünlerinin veya gıdaların biyokimyasal analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla, buğday unundaki gluten, gluten indeksi ve protein iğeriği gibi kalite bileşenlerinin analizinde NIR spektroskopisinden faydalanılabileceği belirlenmiştir (Kahrıman ve Egesel, 2011). Ayrıca buğday unu depolama zamanına göre NIR spektroskopisi ile yapılan ölçümler kullanılarak sınıflandırılmasının da mümkün olduğu belirlenmiştir (Kahrıman ve Egesel, 2016). Öğütölmüş mısır numunelerinde NIR spektroskopisi ile biyokimyasal bileşenlerin tespitinde kullanılan regresyon tekniği ve ön işlem uygulmasının model başarısına etki ettiği rapor edilmiştir (Egesel ve Kahrıman, 2012; Kahrıman ve diğerleri, 2015; Egesel ve diğerleri, 2016). Bu çalışmaların neredeyse tamamı MLR ve PLS gibi modelleme yöntemlerine dayanmaktadır ve dalga boyu belirlemek ile spektral ön işleme için sınırlı sayıda yöntem kullanılmaktadır.

Günümüzde spektroskopik analiz yöntemleri rutin analizler için kullanılmaktadır ve uluslararası kuruluşlar için referans olarak kabul edilmektedir. İleriki zamanlarda gıda ve tarımsal ürün analizlerinde önemli bir yere sahip olma ihtimali yüksek bir yöntemdir . Yeni kemometrik yöntemler spektroskopi cihazlarının yazılımına bütünleştirilir ise spektroskopik analiz yöntemlerinin önem kazanabileceği düşünölmektedir. Nitekim son yıllarda kemometrik yöntemlerin spektral verilerin analizi üzerindeki etkisi daha iyi anlaşılmış ve uluslararası literatürde bu alan odaklı çalışmalarının sayısı önemli ölçüde artmıştır.

Bu çalışma öğütölmüş mısır numunelerinde minör kimyasal bileşenlerin NIR ile tespit edilmesi amacıyla oluşturulan modellerin tahmin güçleri üzerine ön işlem ve dalga boyu seçim yöntemlerinin etkisini araştırmak amacıyla yürütölmüştür.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Orman ve Schumann (1991) mısırdaki protein, yağ ve nişasta oranlarını saptamak için üç tip spektral veri modeli oluşturmuştur. Çalışmada öğütülmüş ve öğütülmemiş tane örneklerinden spektral veriler toplanmıştır. Çalışma sonucunda en iyi sonucun öğütülmüş tanelerden elde edilecek yansıma verilerinden alınabileceği belirlenmiştir. Geliştirilmiş kalibrasyon modellerinin standart hatası referans bakımından yararlanılan yöntemlerin standart hatası birbirleriyle kıyaslandığında belirlenen oranlar arasındaki belirtme katsayısının 0,70'den yüksek bir değer aldığı belirlenmiştir. Öğütme işleminin model tahmin sonuçlarına etkili olduğu vurgulanmıştır.

Orman ve Schumann (1992) tek mısır tanesinde yağ oranının hatasız biçimde saptamak için yakın kızıl ötesi transmisyon spektroskopisinin (NITS) kullanım potansiyelini inceledikleri çalışmada 850 ve 1050 nm aralığında spektral veri elde ederek bir kalibrasyon modelini oluşturmuşlardır. Yağ içeriğinin saptanmasında nükleer manyetik rezonans (NMR) cihazından faydalanmışlardır. Yapılan kalibrasyon modelinde çapraz doğrulamada standart hata %1,2 olarak elde edilmiştir. Araştırmacılar NMR kadar doğru sonuçlar elde edilmese bile NIT spektroskopinin yüksek yağ oranı bulunan mısır danelerinin belirlenmesinde faydalı olacağını saptamışlardır.

Campbell ve diğerleri (1997) öğütülmemiş mısır tohumunda amiloz oranının çabuk ve eksiksiz olarak belirlenmesinde yakın kızılötesi geçirim spektroskopisinden (NITS) faydalanma olasılığını saptamak için kalibrasyon modeli oluşturulmuştur. Kalibrasyon geliştirmek için kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonu kullanılmış ve kalibrasyonu yükseltmek için mutant karakterli değişik ıslah materyallerinden faydalanılmıştır. Kolorimetrik olarak belirlenen tane amiloz içeren değerleri ile NITS tahmin değerleri arasında 0,94'lük bir korelasyon katsayısı (r) belirlenmiştir. Araştırmacı NITS ile yüksek amiloz değerinde olan genotipler ve düşük genotiplerin ayrıştırılabileceğini tespit etmiştir.

Kays ve diğerleri (2000) yürüttükleri çalışmada farklı tahıl türlerine ait toplam 147 örnekten oluşmuş bir sette proteinin bulunması için kısmi en küçük kareler regresyonundan (PLS) faydalanarak bir NIR kalibrasyon modeli oluşturmuştur. Örneklerin azot içerikleri Dumas yöntemi ile belirlenmiştir. Azot için çapraz doğrulamanın standart hatası ve R² değerleri sırasıyla %0,090 ve 0,973 olarak saptanmıştır. Bağımsız doğrulama örneklerinin (n=72) standart hatası %0,079 ve R² değeri 0,984 bulunmuştur.

Cozzolino ve diğeri. (2001) 400 değişik mısır örneğinden faydalanarak mısır danesinde yem değerlerinin tespitini amaçlayan NIR kalibrasyon modelleri oluşturmuşlardır. Araştırmacılar bütün örneklerde kuru madde ve hemiselüloz için belirlenen tahmin modellerinin yetersiz bulunduğunu, fakat NDF(Nötral ortamda çözünen etkin maddeler), ADF(Asit ortamda çözünen etkin maddeler) ve IVOMD (İnvitro şartlarda organik maddelerin ayrıştırılabilirliği) için belirlenen kalibrasyon modellerinden faydalı sonuçlar elde edildiğini saptamışlardır. Fazla sayıda materyal ile çalışılan mısır ıslah programlarında NIR yöntemi ile ADF ve NDF içeriğinin analiz edilebileceği gibi IVOMD için faydalanılabileceğini belirlemişlerdir. Araştırmacılar bunun yanında mısırdaki kimyasal bileşenlerinin saptanmasında NIRS'ın önemli bir potansiyelde olabileceğini belirtmişlerdir.

Baye ve diğeri (2006) mısır tanesinin biyokimyasal içeriğini yakın kızılötesi geçirim (NIT) ve yakın kızılötesi yansıma (NIR) spektroskopisi ile belirlemek için 2160 mısır örneği kullanarak bir araştırma yürütmüştür. Bu materyal ile yapılan tahmin modelinin doğruluğu 480 adet harici örnek ile belirlenmiştir. Çalışmada referans analiz sonuçlarının oransal ve mutlak değer olarak alınmasın tahmin modelleri üzerine etkisi de ele alınmıştır. Yakın kızıl ötesi geçirim (NIT) spektroskopisinin mısırdaki dane içeriği analizi yapmak için uygun olmadığını belirten araştırmacılar, NIR spektroskopisinden bu yönden faydalanılabileceğini rapor etmişlerdir. Araştırmacılar öğütülmüş örneklerden faydalanarak alınan referans analiz sonuçlarını karşılaştırmış ve oransal miktarlar yönünden yapılan tahmin modellerine göre mutlak değer yönünden yapılan modellerin daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir.

Tallada ve diğeri (2009) toplamda 2160 adet tane örneği kullanarak mısır tanesinde bazı amino asitler ile protein ve yağ oranının NIR ile tespit edilmesine imkân veren tahmin modelleri oluşturmuşlardır. Örneklerden 904 ile 1685 nm arasında spektrum alınan çalışmada hem nispi hem de mutlak değer yönünden referans analiz sonuçları belirlenmiştir. Kalibrasyon modellerini geliştirmek için kısmi en küçük kareler regresyonu (PLS) yönteminden faydalanılmış ve dış doğrulama ile model güvenilirlikleri denenmiştir. Araştırma bulguları ham protein oranının kullanılan yöntemle başarılı şekilde (R^2 değeri 0,75 ve SEP değeri %0,47) tespit edilebileceğini ortaya koymuştur.

Spielbauer ve diğeri (2009) mısır tohumunda başlıca biyokimyasal bileşenler ve tek tohum ağırlığının NIR ölçümlerine dayalı olarak gerçekleştirilecek bir sistem geliştirmiştir. Nişasta, protein ve yağ kalibrasyonlarından toplu NIR analiz yöntemleri ile hemen hemen aynı değerler elde edilmiştir. Bunun yanı sıra yapılan NIR analiz yönteminin mutant ve normal tohumları kalitatif olarak ayırabileceği saptanmıştır. Üretilen cihaz 4-6

saniye içinde tohum ağırlığı ve spektral sonucu elde edebilmektedir. Sonuçlar geliştirilen NIR analiz sisteminin tek mısır tohumunda biyokimyasal kompozisyonun belirlenmesi amacıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Egesel ve Kahrıman (2012) öğütülmüş mısır numunelerinde (n=138) major biyokimyasal bileşenlerin NIR ile tespitine yönelik olarak çoklu doğrusal regresyon (MLR) ve kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonu modelleri oluşturmuş ve sonuçlarını kıyaslamışlardır. Araştırma bulguları her iki yöntemin de protein oranı için benzer sonuçlar verdiğini göstermiştir. Buna karşın PLSR yönteminin hata payının dış doğrulamada MLR yönteminden daha düşük sonuçlar verdiği anlaşılmıştır.

Kahrıman ve diğerleri (2015) genetik olarak farklılık gösteren 120 mısır örneği kullanarak tanade toplam karotenoid içeriğinin NIR ile tespit edilmesi amacıyla iki farklı regresyon yöntemine göre modeller geliştirmiştir. Çalışma sonucunda PLS modelinin (SEE=1,054 µg/g, RMSEC=1,048 µg/g, r=0,932) MLR modelinden (SEE=1,146 µg/g, RMSEC=1,139 µg/g, r=0,919) daha başarılı sonuçlar verdiği raporlanmıştır. Araştırmacılar mısırdaki karotenoid içeriğinin Yakın Kızılötesi Spektroskopisi ile tespit edilebileceğini belirtmişlerdir.

Egesel ve diğerleri (2015) öğütülmüş ve tohum örneklerinde PLS ve MLR modellerinin protein ve yağ oranının tespitindeki başarı durumlarını kıyasladıkları çalışmalarında 256 adet farklı örnek kullanmışlardır. Modelleme ve dış doğrulama işlemleri sonucunda MLR ve PLSR yöntemlerinin protein oranı için benzer sonuçlar verdiğini belirlenmiştir. Araştırma sonuçları örnek tipi ve kullanılan modelleme yönteminin NIR cihazından alınan verilerle oluşturulan tahmin modellerinin başarısına önemli etkilerinin olduğunu göstermiştir.

Redaelli ve diğerleri (2016) mısır un örneklerinde toplam antioksidan içeriğinin NIRS ile belirlenmesi amacıyla yürütükleri çalışmada toplam 391 örnek kullanmıştır. Ayrıca çözünen fenolik bileşenlerin tespiti için de sınırlı örnek ile (n=81) tahmin modeli geliştirmişlerdir. Araştırma bulguları toplam antioksidan içeriği için lokal veya uluslararası düzeyde geçerliliği olan NIR kalibrasyonlarının geliştirilebileceğini göstermiştir.

Kahrıman ve diğerleri (2017) öğütülmüş mısır numunelerinde yağ içeriğinin NIR ile tespiti amacıyla oluşturulan tahmin modelleri üzerine farklı kemometrik yöntem kombinasyonlarının etkisini araştırmıştır. Araştırma bulgularına göre ön işlem ve dalga boyu seçimi uygulanmayan tahmin modeline göre bu işlemlerin uygulandığı modellerin tahmin başarısının daha yüksek olduğu vurgulanmıştır.

Mısırdaki nem içeriğine (Onaç ve diğeri, 2016) ve yağ içeriğine (Kahrıman ve diğeri, 2017) odaklanan farklı çalışmalarda bir dizi farklı spektral ön işleme ve dalga boyu seçim teknikleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalar, kemometrik tekniklerle geliştirilen modellerin, tahmin doğruluğu ve güvenilirliği açısından tam spektral veriler kullanılarak geliştirilen modellerden daha üstün olduğunu ortaya koymuştur. Bu bağlamda, ön işleme ve dalga boyu seçimi için kullanılacak farklı kombinasyonların spektral ölçümlerin başarısına katkıda bulunacağı söylenebilir.

Kemometrik tekniklerin spektral ölçümlerin başarısı üzerindeki etkileri üzerine yapılan bir başka çalışma da (Kahrıman, 2017), mısır yağındaki yağ asitlerinin UV-Vis spektroskopisi ve kemometrik yöntemlerle araştırılmasını ve tespit edilmesini amaçlamaktadır. Çok değişkenli bir kalibrasyon yöntemi kullanılarak yapılan çalışma sonucunda, oleik asit, linoleik asit toplam MUFA ve toplam PUFA içeriğinin, farklı kemometrik yöntem kombinasyonları ile spektral veriler işlenerek başarılı bir şekilde tahmin edilebileceği bulunmuştur.

Kemometrik yöntemlerin nitel ayırmacılık üzerindeki etkilerini ortaya koyan bir vaka çalışmasında, Rekabetçi Uyarlanabilir Yeniden Ağırlıklandırılmış Örneklem (CARS) yöntemi ile seçilen 54 dalga boyu kullanılarak PLS-DA yöntemi ile bazı ayırım modelleri geliştirilmiştir. Spektral verileri kemometrik yöntemlerle işleyerek, transgenik ve transgenik olmayan mısır tohumları birbirlerinden neredeyse %100 başarılı bir şekilde ayrılabilmiştir (Feng ve diğeri, 2017).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Tez çalışmasında materyal olarak 2017-2018 yetiştirme sezonunda Tarla Bitkileri Bölümünde yürütülen mısır ıslah çalışmaları kapsamında kurulan tarla denemelerinden alınan örnekler kullanılmıştır. Toplam 200 farklı genotipe ait mısır numunesi üzerinde çalışılmıştır. Örnekler seçilirken karakterizasyon çalışmaları sonucunda incelenen özellikler bakımından kalibrasyon geliştirme çalışmaları için yeterli varyasyon göstermelerine dikkat edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1 Örneklerin Hazırlığı ve İncelenen Özellikler

Yürütülen tarla denemelerinden alınan örnekler laboratuvar değirmeninde 0,5 mm çapında öğütülmüş ve laboratuvar analizlerine kadar uygun şartlarda muhafaza edilmiştir. Çalışmada gıda ve endüstriyel açıdan mısırın kullanımına etki eden kalite bileşenleri ölçülmüştür. İncelenen özelliklerin ölçümünde kullanılacak analiz metotları aşağıda sunulmuştur.

Amiloz ve Amilopektin İçeriği (%): Örneklerin amiloz ve amilopektin içeriğini belirlemek amacıyla Kaufman ve diğerleri (2015) tarafından önerilen yöntemden yararlanılmıştır.

Zein Miktarı (%): Örneklerin zein içeriklerinin tespitinde Yau ve diğerleri (1999) tarafından önerilen ekstraksiyon yönteminden yararlanılmıştır. Elde edilen ekstraktlarda kantitatif tayin amacıyla Bradford yönteminden faydalanılmıştır. Bu amaçla 50 µL ekstrakt üzerine 1,5 mL Bradford solüsyonu eklenerek ve oda sıcaklığında 45 dakika bekletildikten sonra, UV-VIS spektrofotometrede 595 nm'de absorbans değerleri kaydedilmiştir. Bu absorbans değerleri protein standardı kullanılarak oluşturulan kurveye uygulanmış ve örneklerin zein içerikleri tespit edilmiştir.

Triptofan İçeriği (µg/g): Örneklerin triptofan içerikleri daha önce Uluslararası Buğday ve Mısır Araştırmalar Merkezi (CIMMYT) tarafından geliştirilen metot kullanılarak tespit edilmiştir (Galicía ve diğerleri 2009).

Lisin İçeriği (µg/g): Örneklerin triptofan içerikleri daha önce Uluslararası Buğday ve Mısır Araştırmalar Merkezi (CIMMYT) tarafından geliştirilen metot kullanılarak tespit edilmiştir (Galicía ve diğerleri (2009).

Fitik Asit İçeriği (mg/g): Fitik asit içeriğinin belirlenmesi amacıyla Haug ve Lantzsch (1983) tarafından önerilen metottan yararlanılmıştır.

Toplam Karotenoid İçeriği (µg/g): Karotenoid içeriği Rodriguez-Amaya ve Kimura (2004) tarafından geliştirilen spektrofotometrik tayin metodu kullanılarak tespit edilmiştir.

Toplam Tokoferol İçeriği (µg/g): Örneklerin tokoferol analizleri Baker ve Frank (1968) tarafından geliştirilen spektrofotometrik yöntemle göre gerçekleştirilmiştir.

Toplam Antosiyanin İçeriği (mg/kg): Örneklerin antosiyanin içerikleri Abdel-Aal ve Hucl (1999) tarafından önerilen yöntemle göre tespit edilmiştir.

Toplam Fenolik Bileşen İçeriği (%): Toplam fenolik bileşen analizlerinde Uluslararası Buğday ve Mısır Araştırmalar Merkezi (CIMMYT) tarafından geliştirilen metot kullanılmıştır (Galicia ve diğerleri, 2009).

3.2.2 Spektrum Alma

Öğütülmüş örnekler masaüstü NIR cihazının (Spectrastar 2400D, Unity Scientific, Amerika Birleşik Devletleri) döner kap modu kullanılarak 1200-2400 nm arasında her bir dalga boyunda ait spektral veri alınarak jdx formatında kaydedilmiştir. Bu spektrum dosyaları model oluşturma aşamasında referans analiz sonuçları ile birlikte kullanılmak üzere muhafaza edilmiştir.

3.2.3. Karşılaştırılan Kemometrik Yöntemler

Bu tez çalışmasında 6 farklı ön işlem, 3 farklı seçim yöntemi ve 2 farklı modelleme tekniğinden yararlanılmıştır (Tablo 1). Her ön işleme ait spektral veri her bir dalga boyu seçim yöntemi ile muamele edildikten sonra her bir modelleme yöntemi ile ayrı ayrı analiz edilmiştir. Böylelikle önerilen tez çalışmasında incelenen her bir özellik için toplam 36 farklı model oluşturulmuş ve değerlendirmeye alınmıştır.

Tablo 1

Çalışmada uygulanan ön işlemler, dalga boyu seçim yöntemleri ve modelleme yöntemleri

Ön işlem	Dalgaboyu Seçim Yöntemi	Modelleme Yöntemi
1-Önişlemsiz	1-Tüm Spektrum	1- PLS
2-FD	2-VIP	2- SVM
3- SD	3-SR	
4- SNV		
5-FD+SNV		
6-SD+SNV		

3.2.4. Modellerin Oluşturulması ve Doğrulanması

Çalışmadan elde edilen veriler R programında geliştirilen bir SelectWave uygulaması (Kahrıman ve Liland, 2020) kullanılarak analiz edilmiştir. Her özellik için kalibrasyon setine ait $RMSE_{Cal}$, R^2_{Cal} ve RPD_{Cal} değerleri ile kalibrasyon seti dışında (n=50) örneklerle yapılan dış doğrulama setinde $RMSE_{Val}$, R^2_{Val} ve RPD_{Val} istatistikleri hesaplanmıştır. Oluşturulan modeller bu istatistiklere göre değerlendirilmiş olup, RMSE değeri düşük R^2 ve RPD değeri yüksek modeller başarılı tahmin veren modeller olarak kabul edilmiştir. Değerlendirme yapılırken önce kalibrasyon setine ve dış doğrulama setine ait istatistiklerin her ikisi için de yukarıdaki şartı sağlayan modeller başarılı kabul edilmiştir.



BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Amilopektin İçeriği

Amilopektin mısır tanesinde nişastanın sert yapısını kazandıran alt bileşendir. Çalışmada kalibrasyon ve dış doğrulama setinde hesaplanan tanımlayıcı istatistikler Tablo 2’de sunulmuştur. Kalibrasyon setinde saptanan aralık (minimum %64,70 ve maksimum %96,34) ile dış doğrulama setinde saptanan değerler benzerlik gösterirken, dış doğrulama setinde amilopektin ortalaması kalibrasyon setinden yaklaşık %2 daha yüksek bulunmuştur. Ünlü ve diğerleri (2018), 35 farklı yerel mısır popülasyonunda amilopektin içeriğini %62,4 ile %94,1 arasında bulunmuştur. Araştırmamızda tespit edilen sonuçlar bu değerlere benzerlik göstermektedir.

Tablo 2
Amilopektin içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	79,53	5,94	64,70	96,34
Dış Doğrulama	50	81,37	6,87	67,54	97,20

Amilopektin içeriğine yönelik oluşturulan PLS tahmin modellerine ilişkin sonuçlar Tablo 3’de, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 4’de sunulmuştur. PLS modellerinde kalibrasyon seti için hesaplanan regresyon katsayıları 44,62 ile 92,68 arasında değişim göstermiştir. Tüm değerlendirme istatistikleri birlikte dikkate alındığında, amilopektin içeriği için en başarılı tahmin sonuçları VIP-FD kombinasyonundan ($RMSE_{Cal}=1,22$, $R^2_{Cal}=95,8$, $RPD_{Cal}=4,87$, $RMSE_{Val}=2,45$, $R^2_{Val}=82,9$, $RPD_{Val}=2,43$) elde edilmiştir (Tablo 3, Şekil 1). SVM modelleri arasında ise kontrol ve tüm dalga boylarının kullanıldığı model ($RMSE_{Cal}=1,28$, $R^2_{Cal}=96,0$, $RPD_{Cal}=4,78$, $RMSE_{Val}=1,79$, $R^2_{Val}=93,0$, $RPD_{Val}=3,89$) amilopektin içeriğinin tespitinde başarılı bulunmuştur (Tablo 4, Şekil 2). Oluşturulan modellerde etkili olan spektral bölgeler dikkate alındığında, PLS yöntemi için 1200 nm, 1400 nm, 1800 nm 1900 nm, 2100 nm ve 2200 nm bölgelerindeki dalga boylarının model tahmininde etkili olduğu (Şekil 3), SVM modeli için ise tarama yapılan aralıktaki tüm dalga boylarının modelde etkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 4). Fertig ve diğerleri (2004) amilopektin içeriği için, üç farklı bölgenin (1387–1399 nm, 1873–1891 nm, 2259–2279 nm) negatif, dört farklı bölgenin (1205–1208 nm, 1411–1422 nm, 1703–1709 nm, 2313–2325 nm) pozitif etkisinin olduğunu bildirmiştir. Bizim çalışmamızda da benzer bölgelerde etkili dalga boylarının olduğu saptanmıştır.

Tablo 3

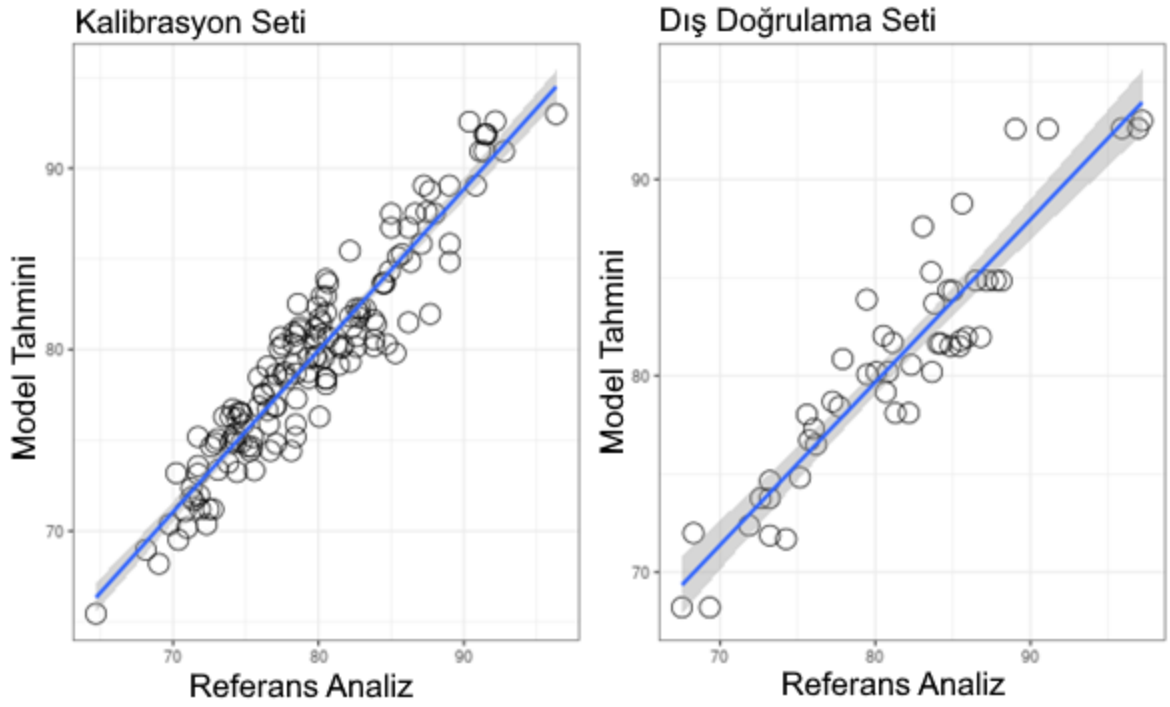
Amilopektin içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	2,31	80,2	2,25	3,24	60,9	1,61
FD	Tüm Spektrum	1,62	92,5	3,66	3,04	73,7	1,96
SD	Tüm Spektrum	2,67	79,8	2,23	4,45	43,7	1,34
SNV	Tüm Spektrum	2,12	87,2	2,80	3,28	69,4	1,81
FD+SNV	Tüm Spektrum	2,45	82,9	2,43	3,58	63,4	1,66
SD+SNV	Tüm Spektrum	1,67	92,1	3,56	3,56	63,9	1,67
Önişlemsiz	VIP	1,97	88,9	3,01	2,83	77,2	2,10
FD	VIP	1,22	95,8	4,87	2,45	82,9	2,43
SD	VIP	2,50	82,1	2,37	4,03	53,7	1,47
SNV	VIP	1,90	89,7	3,13	3,02	74,0	1,97
FD+SNV	VIP	2,45	82,8	2,42	3,51	65,0	1,70
SD+SNV	VIP	1,54	93,3	3,87	3,33	68,5	1,79
Önişlemsiz	SR	3,14	72,0	1,90	3,88	57,1	1,53
FD	SR	4,41	44,5	1,35	4,96	29,8	1,20
SD	SR	2,68	79,6	2,22	4,42	44,4	1,35
SNV	SR	1,92	89,5	3,10	3,25	69,9	1,83
FD+SNV	SR	2,48	82,5	2,40	3,65	62,0	1,63
SD+SNV	SR	1,70	91,8	3,49	3,61	62,8	1,65

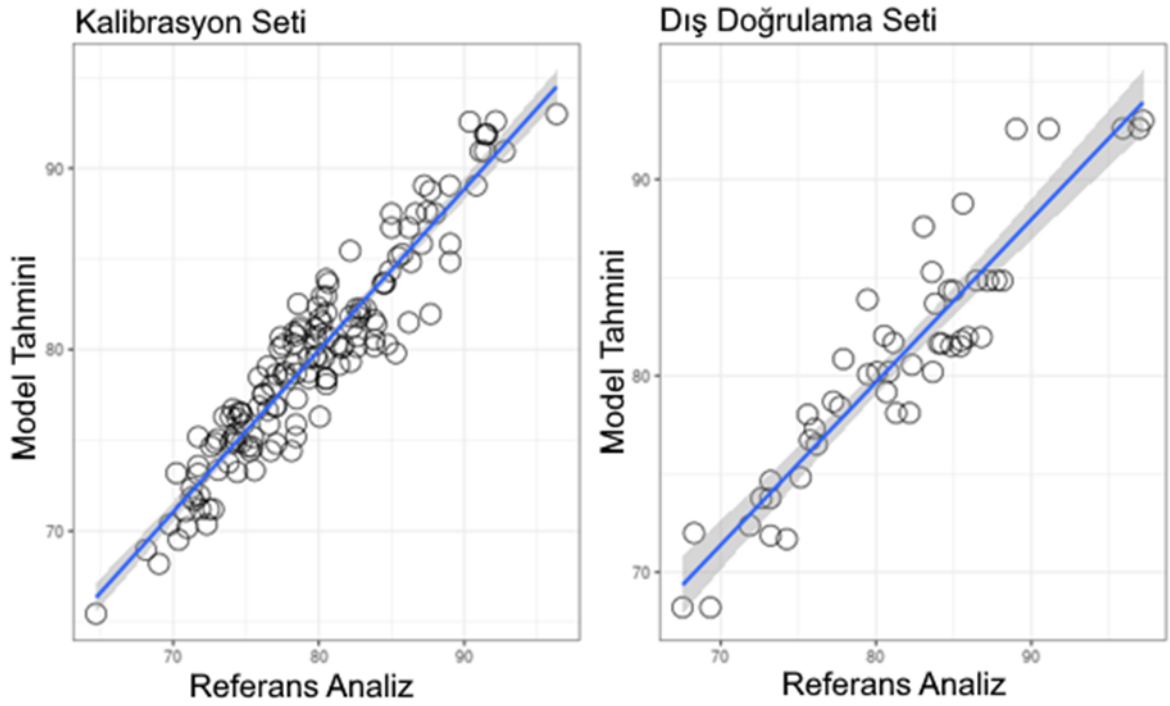
Tablo 4

Amilopektin içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

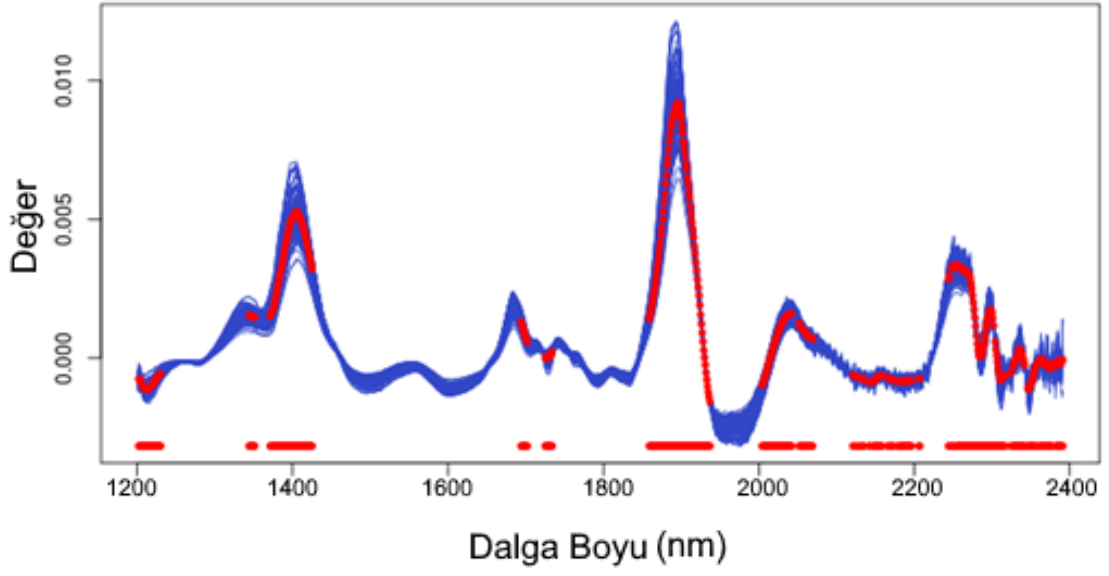
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	1,28	96,0	4,78	1,79	93,0	3,89
FD	Tüm Spektrum	0,81	98,0	7,22	1,95	91,0	3,35
SD	Tüm Spektrum	0,78	98,0	7,46	1,96	91,0	3,32
SNV	Tüm Spektrum	0,78	98,0	7,54	1,96	91,0	3,34
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,80	98,0	7,32	1,96	91,0	3,32
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,78	98,0	7,58	1,96	91,0	3,33
Önişlemsiz	VIP	4,36	46,0	1,36	5,51	91,0	1,25
FD	VIP	0,79	98,0	7,53	1,94	92,0	3,54
SD	VIP	0,78	98,0	7,61	1,97	92,0	3,49
SNV	VIP	1,83	91,0	3,26	2,55	86,0	2,70
FD+SNV	VIP	0,98	97,0	6,07	2,08	91,0	3,31
SD+SNV	VIP	0,78	98,0	7,63	1,97	92,0	3,49
Önişlemsiz	SR	4,34	46,0	1,37	5,60	32,0	1,23
FD	SR	0,78	98,0	7,65	1,97	92,0	3,50
SD	SR	0,78	98,0	7,66	1,97	92,0	3,49
SNV	SR	1,66	92,0	3,58	2,53	86,0	2,72
FD+SNV	SR	0,79	98,0	7,48	1,94	92,0	3,54
SD+SNV	SR	0,78	98,0	7,59	1,96	92,0	3,50



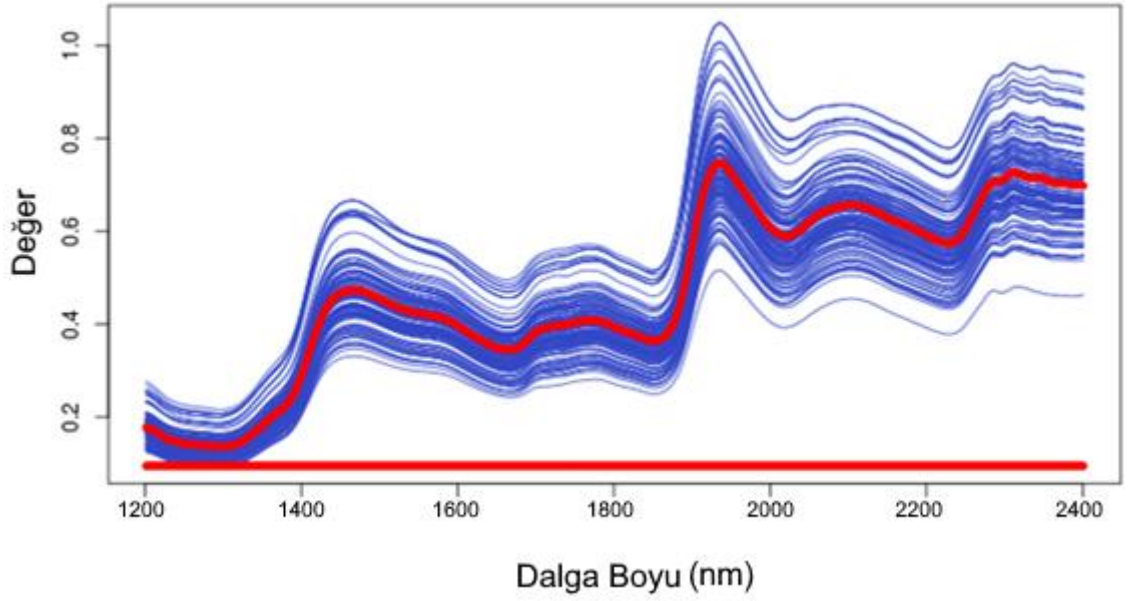
Şekil 1. Amilopektin içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 2. Amilopektin içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 3. Amilopektin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 4. Amilopektin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

4.2. Amiloz İçeriği

Bu çalışmada kalibrasyon ve dış doğrulama setinde bulunan tanımlayıcı istatistikler Tablo 5’de gösterilmiştir. Kalibrasyon setine ait aralık değerleri (minimum %4,10 ve maksimum %37,69) ile dış doğrulama setinde saptanan değerler benzerlik gösterirken, dış doğrulama setinde amiloz ortalaması ve kalibrasyon setinden daha yüksek olduğu bulunmuştur (Tablo 5). Ünlü ve diğerleri (2018) 35 farklı yerel mısır popülasyonunda amiloz içerik aralığı %5,9 ile %37,6 arasında bulunmuştur. Çalışmamızda tespit edilen değerler bu sınırlar arasında yer almaktadır.

Tablo 5
Amiloz içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	22,18	5,20	4,10	37,69
Dış Doğrulama	50	22,66	6,20	11,00	35,30

Amiloz içeriğine yönelik yönelik oluşturulan PLS tahmin modelleri için bulunan değerler Tablo 6’de, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 7’de gösterilmiştir. PLS yöntemine ilişkin değerlendirme istatistikleri dikkate alındığında, Tüm Spektrum-FD kombinasyonundan ($RMSE_{Cal}=1,10$, $R^2_{Cal}=95,5$, $RPD_{Cal}=4,74$, $RMSE_{Val}=2,98$, $R^2_{Val}=66,9$, $RPD_{Val}=1,75$) başarılı tahmin alınabileceği belirlenmiştir (Tablo 6, Şekil 5). SVM modelleri içinde ise FD+SNV ön işlem SR dalga boyuyla kombinasyonunun diğer veri setlerinden daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Bu modelin değerlendirme istatistiklerine göre ($RMSE_{Cal}=0,89$, $R^2_{Cal}=97,0$, $RPD_{Cal}=5,86$, $RMSE_{Val}=2,01$, $R^2_{Val}=89,0$, $RPD_{Val}=3,08$) amiloz içeriğinin belirlenmesinde FD+SNV+SR kombinasyonunun güvenilir sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Tablo 7, Şekil 6).

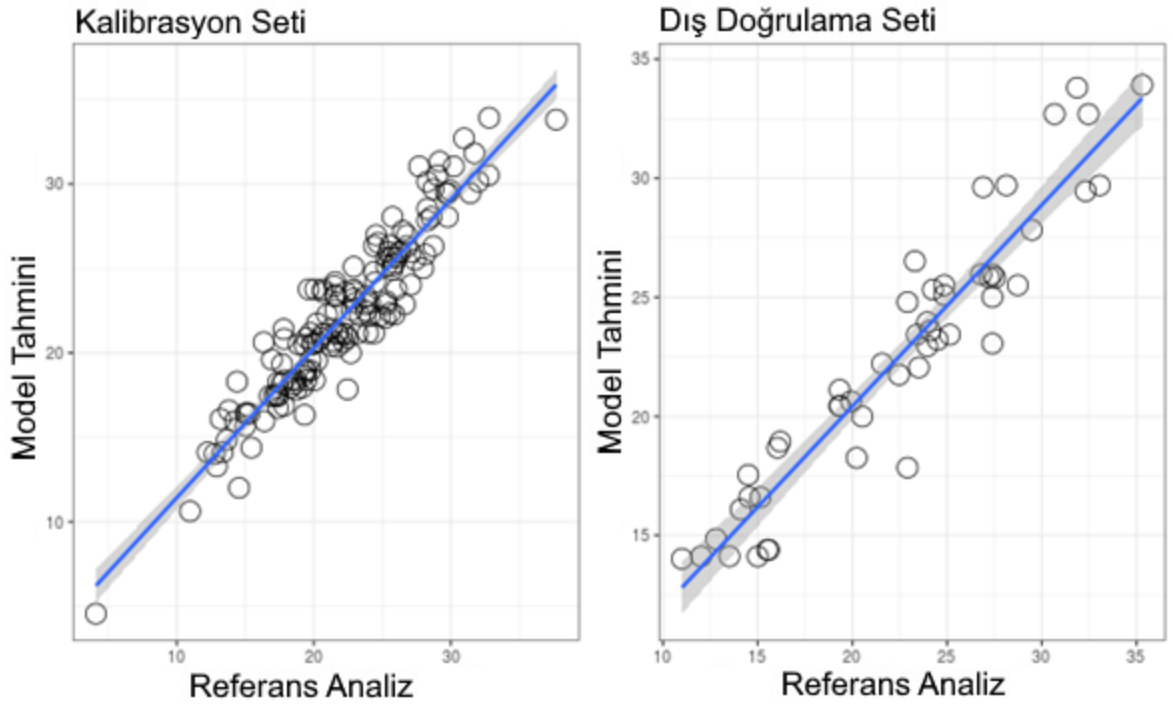
Amiloz içeriğine yönelik tahmin modellerinde etkili olan spektral bölgelere bakıldığında, PLS yöntemi için (Şekil 7) tüm dalga boylarının modelde etkili olduğu belirlenmiştir. SVM modelinde de tarama yapılan aralıkta neredeyse tüm dalga boylarının etkili bulunduğu dikkat çekmiştir (Şekil 8). Fertig ve diğerleri (2004) amiloz içeriği için, üç spektral aralıktaki dalga boylarının pozitif yönde (1388–1400 nm, 1873–1891 nm, 2259–2280 nm) ve dört bölgenin negatif yönde (1205–1208 nm, 1702–1710 nm, 2235 nm, 2312–2326 nm), oluşturdukları kalibrasyon modelinde etkili olduğunu bildirmiştir.

Tablo 6
Amiloz içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

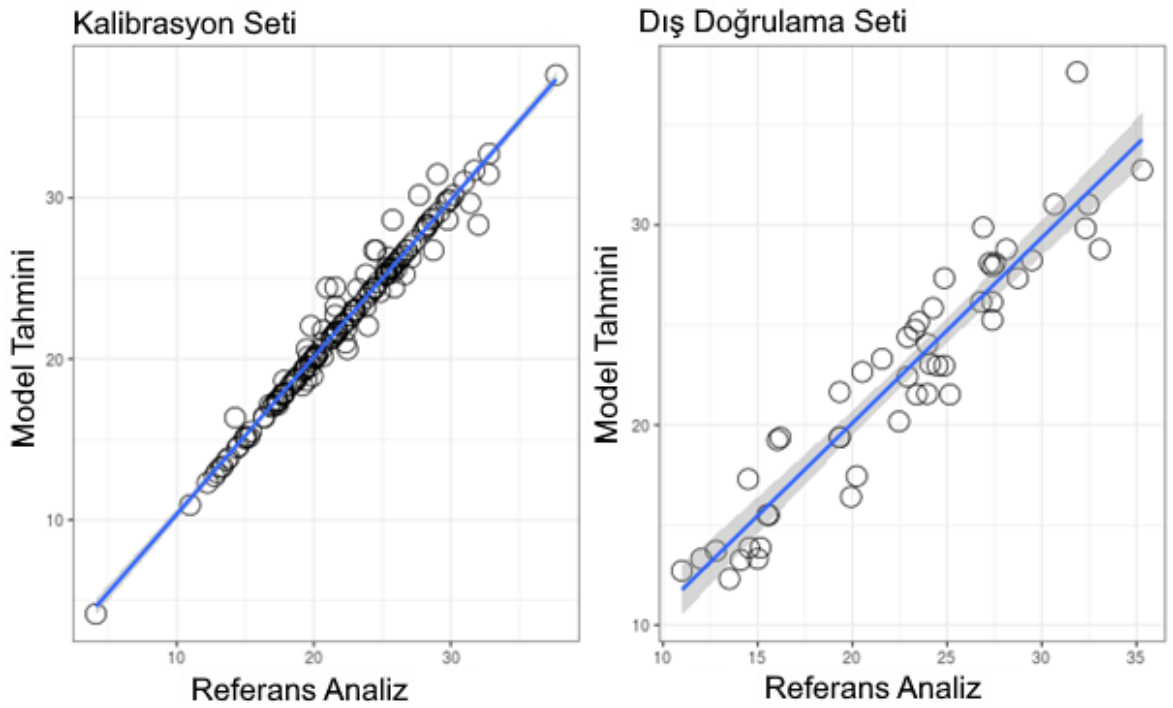
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	2,31	80,2	2,25	3,24	60,9	1,61
FD	Tüm Spektrum	1,10	95,5	4,74	2,98	66,9	1,75
SD	Tüm Spektrum	3,01	66,4	1,73	4,27	32,3	1,22
SNV	Tüm Spektrum	2,54	76,1	2,05	3,55	53,2	1,47
FD+SNV	Tüm Spektrum	3,37	57,8	1,54	4,27	32,2	1,22
SD+SNV	Tüm Spektrum	3,42	56,5	1,52	4,26	32,5	1,22
Önişlemsiz	VIP	2,30	80,3	2,26	3,14	63,4	1,66
FD	VIP	3,81	46,0	1,37	4,38	28,6	1,19
SD	VIP	1,82	87,6	2,85	3,64	50,7	1,43
SNV	VIP	2,40	78,6	2,17	3,34	58,4	1,56
FD+SNV	VIP	3,67	50,0	1,42	4,15	36,0	1,25
SD+SNV	VIP	1,52	91,4	3,43	3,35	58,3	1,56
Önişlemsiz	SR	2,31	80,2	2,25	3,24	60,9	1,61
FD	SR	3,93	42,7	1,33	4,46	26,1	1,17
SD	SR	2,99	66,7	1,74	4,25	32,8	1,22
SNV	SR	2,53	76,3	2,06	3,54	53,4	1,47
FD+SNV	SR	1,40	92,6	3,71	3,07	65,0	1,70
SD+SNV	SR	3,40	57,0	1,53	4,24	33,2	1,23

Tablo 7
Amiloz içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

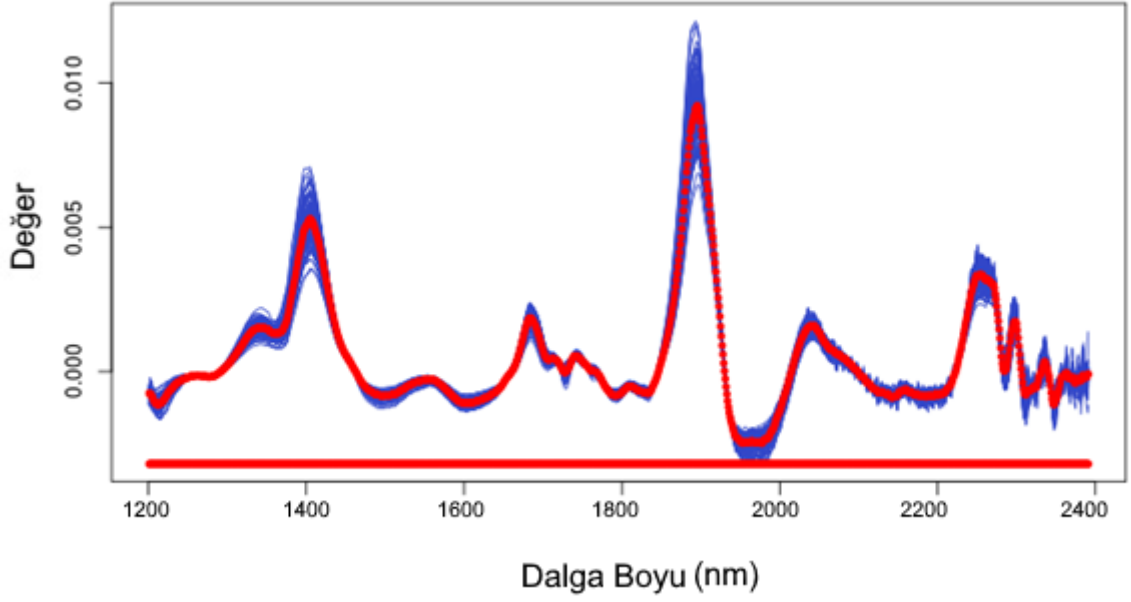
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,94	97,0	5,57	2,21	87,0	2,78
FD	Tüm Spektrum	0,89	97,0	5,83	2,06	88,0	2,96
SD	Tüm Spektrum	0,88	97,0	5,82	2,06	88,0	2,95
SNV	Tüm Spektrum	0,84	97,0	6,09	2,06	88,0	2,96
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,87	97,0	5,89	2,05	88,0	2,97
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,87	97,0	5,87	2,05	88,0	2,97
Önişlemsiz	VIP	4,02	40,0	1,29	4,81	39,0	1,29
FD	VIP	0,90	97,0	5,77	2,05	89,0	3,02
SD	VIP	0,87	97,0	5,99	2,06	89,0	3,01
SNV	VIP	1,67	90,0	3,11	2,65	81,0	2,35
FD+SNV	VIP	1,14	95,0	4,57	2,04	89,0	3,03
SD+SNV	VIP	0,93	97,0	5,60	2,05	89,0	3,02
Önişlemsiz	SR	5,19	0,00	1,00	6,16	1,00	1,01
FD	SR	0,87	97,0	5,98	2,06	89,0	3,01
SD	SR	0,88	97,0	5,90	2,06	89,0	3,00
SNV	SR	1,45	92,0	3,59	2,41	85,0	2,57
FD+SNV	SR	0,89	97,0	5,86	2,01	89,0	3,08
SD+SNV	SR	0,90	97,0	5,81	2,05	89,0	3,02



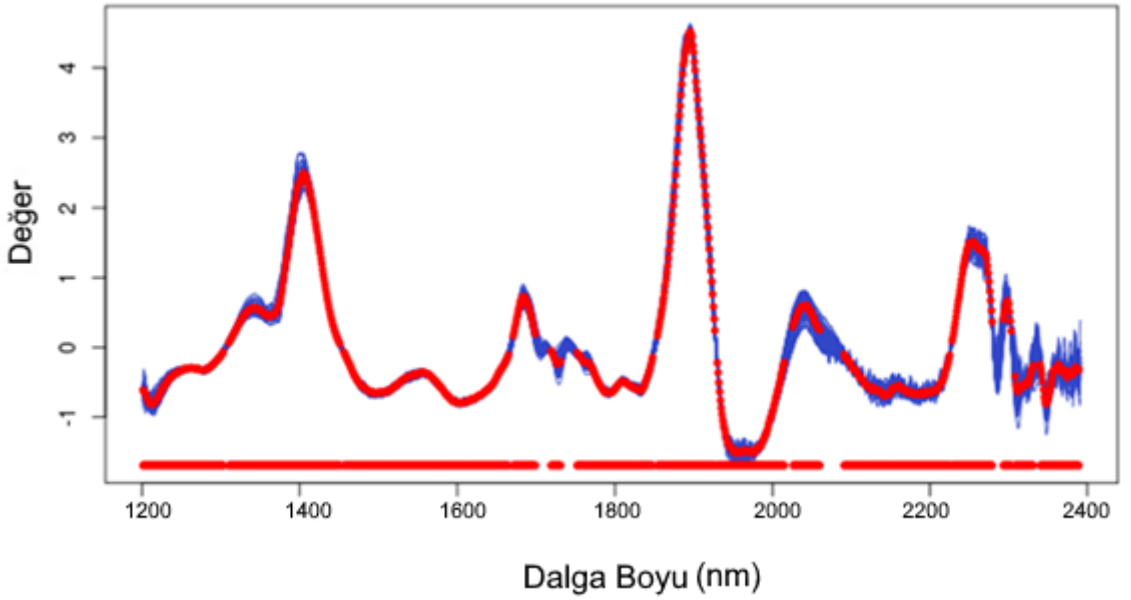
Şekil 5. Amiloz içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 6. Amiloz içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 7. Amiloz içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 8. Amiloz içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

4.3. Fitik Asit İçeriği

Fitik asit mısır tanesinde beslenme açısından olumsuz etkilere sahip bir bileşendir. Tohumlarda fosforun organik olarak depo formu olan bu bileşen metal iyonlarını bağladığı için beslenme açısından zararlı kabul edilmektedir. Fitik asit içeriğinin kalibrasyon ve dış doğrulama setine ait tanımlayıcı istatistikleri Tablo 8’de gösterilmiştir. Kalibrasyon seti ve

dış doğrulama setinde fitik asit içeriğinin çok yakın ortalama sahip olduğu buna karşın dış doğrulama setindeki değişimin kalibrasyon setinden daha düşük olduğu görülmektedir (Tablo 8). Mısır tanesinde fitik asit içeriğine yönelik araştırmalarda bu bileşenin mısırdaki 0,68 mg/g ile 14,2 mg/g arasında bulunabileceği rapor edilmiştir (Kahrıman ve diğerleri., 2020a). Çalışmamızda kullanılan örneklerin fitik asit içerikleri de belirtilen bu sınırlar içerisinde yer almıştır.

Tablo 8
Fitik asit içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	2,62	0,40	1,78	3,88
Dış Doğrulama	50	2,63	0,36	2,00	3,69

Fitik asit içeriğinin tespitine yönelik olarak oluşturulan modellerden PLS yöntemi için değerlendirme parametreleri Tablo 9’da, SVM yöntemi için ise Tablo 10’da gösterilmiştir. Kalibrasyon ve dış doğrulama setlerinden elde edilen bulgulara göre fitik asit tespitinde ön işlemsiz ve dalga boyu seçimi gerçekleştirilmeden spektral verinin kullanılması halinde PLS yönteminden başarılı tahmin sonuçları alındığı gözlenmiştir. Nitekim bu veri kombinasyonuna ilişkin değerlendirme parametreleri ($RMSE_{Cal}=0,15$, $R^2_{Cal}=87$, $RPD_{Cal}=2,79$, $RMSE_{Val}=0,16$, $R^2_{Val}=84,2$, $RPD_{Val}=2,52$) bu sonuçları doğrulamaktadır (Tablo 9, Şekil 9). SVM modelleri için ise ön işlem uygulamadan VIP seçim yönteminin kullanıldığı veri kombinasyonundan ($RMSE_{Cal}=0,16$, $R^2_{Cal}=85,0$, $RPD_{Cal}=2,60$, $RMSE_{Val}=0,15$, $R^2_{Val}=83,0$, $RPD_{Val}=2,44$) başarılı tahmin sonuçları elde edilmiştir (Tablo 10, Şekil 10). Kahrıman ve diğerleri (2020a) öğütülmüş mısır örneklerinde NIR spektroskopisi ve PLS yöntemi ile fitik asit içeriğini belirlemeye yönelik olarak yürüttükleri çalışmada, bu bileşen için R^2 ve r değerini sırasıyla 82,3 ve 90,7 olarak bulmuştur. Araştırmamızdan elde edilen sonuçlar bu çalışma sonuçlarına göre daha güvenilir tahmin modelleri geliştirilmiştir. Bu sonuçlar arasındaki farklar iki araştırmada kullanılan modelleme teknikleri ve dalga boyu seçim yöntemlerinden kaynaklanabilir.

Elde edilen modellerde etkili olan spektral bölgeler dikkate alındığında, PLS modeli için tüm dalga boylarının modelde etkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 11). SVM modelinde ise tarama yapılan spektral aralıkta dört farklı bölgenin model tahmininde etkili olduğu görülmüştür (Şekil 12). Kahrıman ve diğerleri (2020a) aynı spektral aralıkta PLS tekniği ile oluşturdukları modelde 1200-1370 nm arasındaki dalga boylarının negatif, birinci overtone (1719–1728 nm, 1885–1891 nm) ve kombinasyon bant bölgelerindeki (2280 nm,

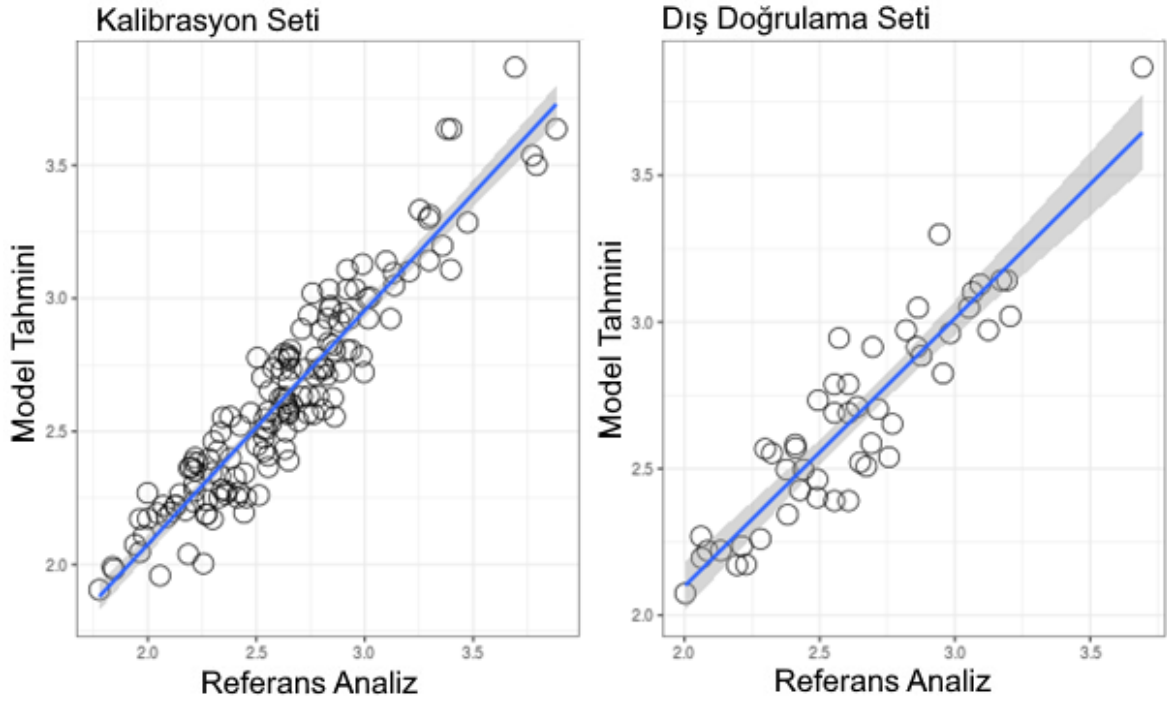
1339 nm, 2373–2377 nm and 2392 nm) dalga boylarının pozitif etkiye sahip olduğunu bildirmiştir.

Tablo 9.
Fitik asit içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

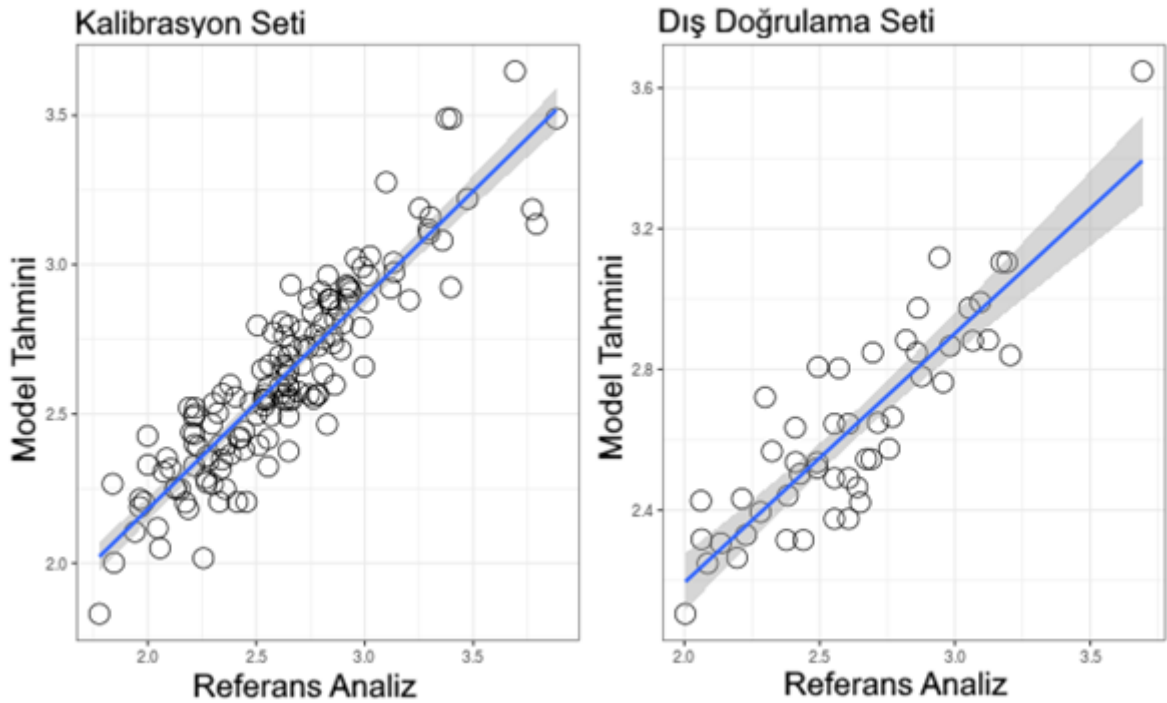
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,15	87,0	2,79	0,16	84,2	2,52
FD	Tüm Spektrum	0,19	79,2	2,20	0,21	74,0	1,97
SD	Tüm Spektrum	0,18	80,5	2,27	0,21	72,0	1,90
SNV	Tüm Spektrum	0,17	81,6	2,34	0,20	76,5	2,07
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,17	82,6	2,40	0,20	74,8	2,00
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,17	82,0	2,37	0,21	73,4	1,95
Önişlemsiz	VIP	0,15	86,8	2,77	0,16	84,2	2,52
FD	VIP	0,18	79,5	2,22	0,20	74,5	1,99
SD	VIP	0,15	85,5	2,63	0,21	73,3	1,95
SNV	VIP	0,17	81,5	2,34	0,20	76,7	2,08
FD+SNV	VIP	0,18	81,3	2,32	0,20	75,5	2,03
SD+SNV	VIP	0,17	82,8	2,42	0,20	75,1	2,01
Önişlemsiz	SR	0,15	87,0	2,79	0,16	84,2	2,52
FD	SR	0,19	79,2	2,20	0,21	74,1	1,97
SD	SR	0,18	80,5	2,27	0,21	72,1	1,90
SNV	SR	0,17	81,7	2,35	0,20	76,6	2,08
FD+SNV	SR	0,17	82,5	2,40	0,20	74,8	2,00
SD+SNV	SR	0,17	82,0	2,36	0,21	73,3	1,94

Tablo 10.
Fitik asit içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

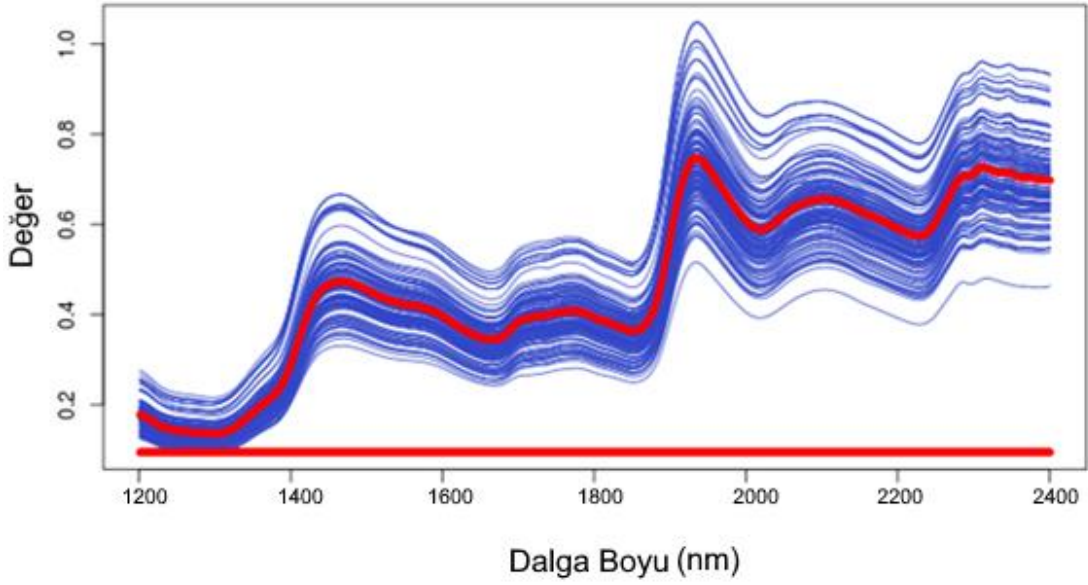
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,11	93,0	3,68	0,18	76,0	2,07
FD	Tüm Spektrum	0,07	97,0	5,41	0,18	78,0	2,13
SD	Tüm Spektrum	0,07	97,0	5,42	0,18	78,0	2,14
SNV	Tüm Spektrum	0,07	97,0	5,40	0,18	78,0	2,14
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,07	97,0	5,44	0,18	78,0	2,14
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,07	97,0	5,67	0,18	78,0	2,14
Önişlemsiz	VIP	0,16	85,0	2,60	0,15	83,0	2,44
FD	VIP	0,07	97,0	5,68	0,18	75,0	2,03
SD	VIP	0,07	97,0	5,62	0,18	75,0	2,02
SNV	VIP	0,13	90,0	3,18	0,15	82,0	2,39
FD+SNV	VIP	0,08	96,0	4,98	0,18	76,0	2,05
SD+SNV	VIP	0,08	96,0	5,24	0,18	75,0	2,01
Önişlemsiz	SR	0,41	0,00	1,00	0,35	0,00	1,01
FD	SR	0,07	97,0	5,63	0,18	75,0	2,03
SD	SR	0,07	97,0	5,71	0,18	75,0	2,03
SNV	SR	0,12	92,0	3,44	0,15	82,0	2,41
FD+SNV	SR	0,07	97,0	5,65	0,18	75,0	2,04
SD+SNV	SR	0,08	96,0	5,21	0,18	75,0	2,02



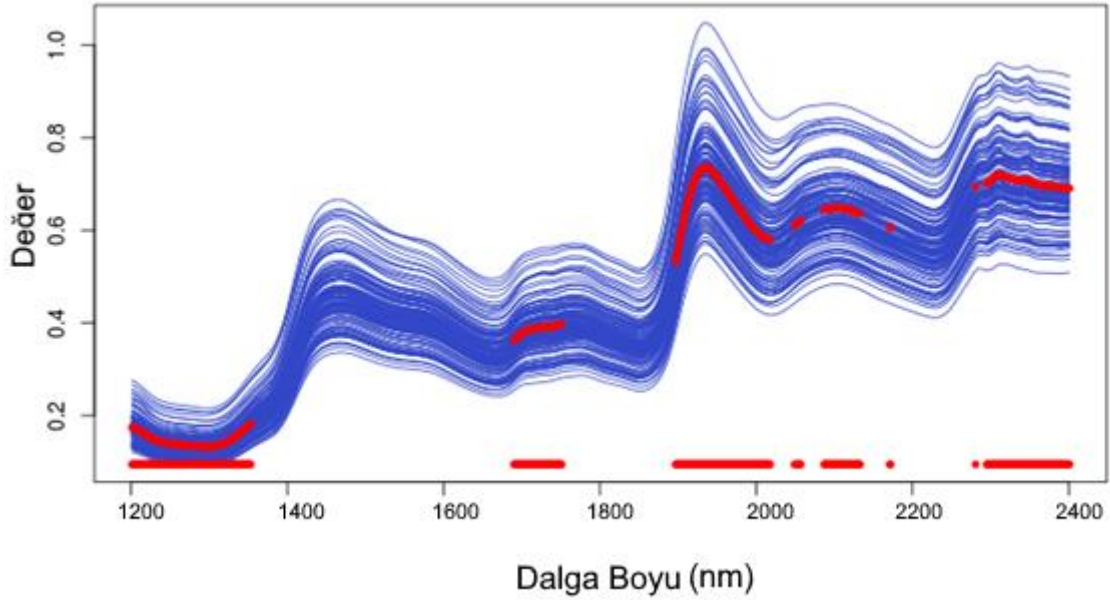
Şekil 9. Fitik asit içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 10. Fitik asit içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 11. Fitik asit içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 12. Fitik asit içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

4.4. Antosiyanin İçeriği

Bu çalışmada kalibrasyon ve dış doğrulama setinde bulunan istatistikler Tablo 11'de gösterilmiştir. Kalibrasyon setinde bulunan aralık (%0,02 ve %0,47) ile dış doğrulama setinde saptanan değerler benzerlik gösterirken, dış doğrulama setinde antosiyanin içeriği ortalamasının kalibrasyon setinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Antosiyaninler mısır tanesinde renk oluşumuna neden olan bileşenlerdir ve genellikle mor-kırmızı renk

oluşturular (Lago ve diğerleri, 2014).

Tablo 11.
Antosiyanin içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	0,14	0,09	0,02	0,47
Dış Doğrulama	50	0,12	0,08	0,01	0,37

Antosiyanin içeriğine yönelik oluşturulan PLS tahmin modelleri için bulunan değerler Tablo 12’de, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 13’de gösterilmiştir. PLS yönteminde, SNV önışlem VIP dalga boyu kombinasyonundan ($RMSE_{Cal}=0,03$, $R^2_{Cal}=87,8$, $RPD_{Cal}=2,88$, $RMSE_{Val}=0,05$, $R^2_{Val}=74,0$, $RPD_{Val}=1,97$) diğer veri seti kombinasyonlarından daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 12, Şekil 13). SVM modelleri içinde FD+SNV+SR kombinasyonu ile oluşturulan modelin diğer modellerden daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Düşük hata ve yüksek R^2 ve RPD değeri veren bu modelin ($RMSE_{Cal}=0,02$, $R^2_{Cal}=96,0$, $RPD_{Cal}=5,36$, $RMSE_{Val}=0,03$, $R^2_{Val}=90,0$, $RPD_{Val}=3,14$) antosiyanin içeriğinin belirlenmesinde kullanılabileceği saptanmıştır (Tablo 13, Şekil 14). Antosiyanin içeriğinin mısır tanesinde tespitine yönelik bir araştırmada (Mangalvedhe ve diğerleri, 2015) oluşturulan kalibrasyon modeline ait R^2 değeri 0,72 dış doğrulama setine ilişkin R^2 ise 0,93 olarak hesaplanmıştır. Araştırmamızda geliştirilen modellerden kalibrasyon seti için benzer sonuçlara ulaşılmış ancak dış doğrulamaya ilişkin R^2 değerleri bu çalışmadan daha düşük bulunmuştur. Bu durumun başlıca nedeni kullanılan örneklerdeki antosiyanin miktarındaki değişimler ve kullanılan spektroskopi cihazlarındaki farklılıklardır. Mangalvedhe ve diğerleri (2015) tarafında yürütülen araştırmada 0-900 mg/kg’lık geniş bir varyasyon var iken, kullanılan cihaz ise 900-1650 nm arasını taramaktadır. Araştırmamızda ise antosiyanin içeriğine ilişkin varyasyon daha düşük olmakla birlikte kullanılan cihazın tarama aralığı (2100-2400 nm) daha geniştir. Bu farklılardan dolayı farklı çalışmalarda oluşturulan modellerin tahmin başarısı değişim göstermiştir.

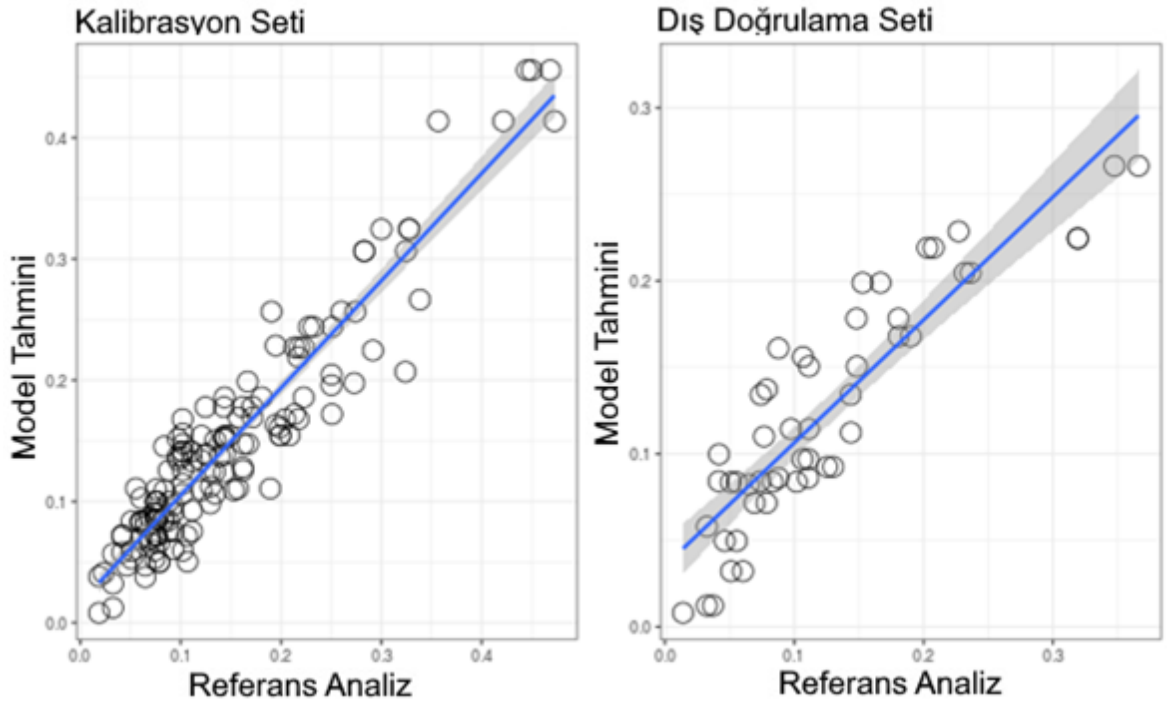
Oluşturulan PLS yöntemi için 1200 nm, 1500 nm, 1800 nm, 2100 nm ve 2200 nm bölgelerindeki dalga boylarının etkili olduğu (Şekil 15), SVM modelinde ise birkaç bölge dışında tarama yapılan spektral aralıktaki hemen hemen tüm dalga boylarının model tahmininde etkili olduğu görülmektedir (Şekil 16).

Tablo 12.
Antosiyanin içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

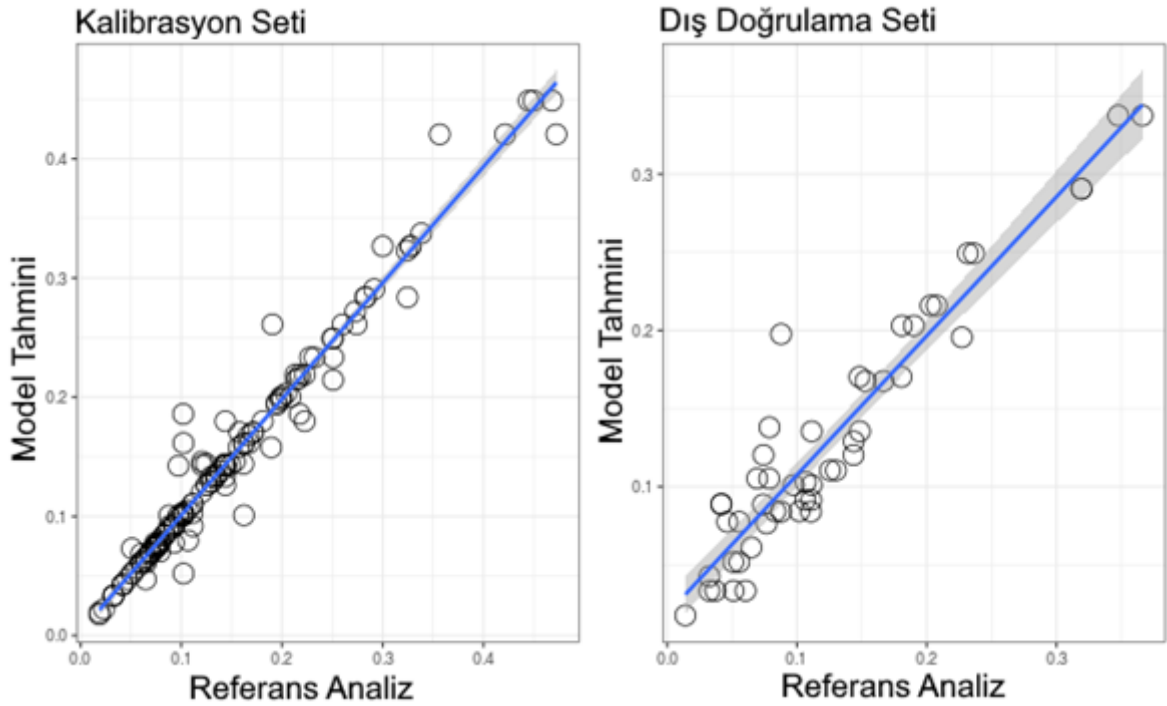
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,09	15,2	1,09	0,09	10,5	1,06
FD	Tüm Spektrum	0,04	85,7	2,66	0,05	70,6	1,85
SD	Tüm Spektrum	0,04	82,1	2,37	0,06	65,7	1,71
SNV	Tüm Spektrum	0,03	88,2	2,92	0,05	69,8	1,83
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,06	58,2	1,55	0,07	48,2	1,40
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,04	82,2	2,38	0,06	64,3	1,68
Önişlemsiz	VIP	0,09	15,2	1,09	0,09	10,5	1,06
FD	VIP	0,04	85,2	2,61	0,05	72,3	1,91
SD	VIP	0,04	82,0	2,37	0,05	68,7	1,79
SNV	VIP	0,03	87,8	2,88	0,05	74,0	1,97
FD+SNV	VIP	0,03	86,4	2,72	0,05	71,5	1,88
SD+SNV	VIP	0,05	75,6	2,03	0,06	62,6	1,64
Önişlemsiz	SR	0,09	15,2	1,09	0,09	10,5	1,06
FD	SR	0,04	85,6	2,65	0,05	70,0	1,83
SD	SR	0,04	82,0	2,37	0,06	65,4	1,71
SNV	SR	0,07	51,0	1,43	0,07	40,1	1,30
FD+SNV	SR	0,06	57,2	1,53	0,07	47,5	1,39
SD+SNV	SR	0,04	81,9	2,36	0,06	63,5	1,66

Tablo 13.
Antosiyanin içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

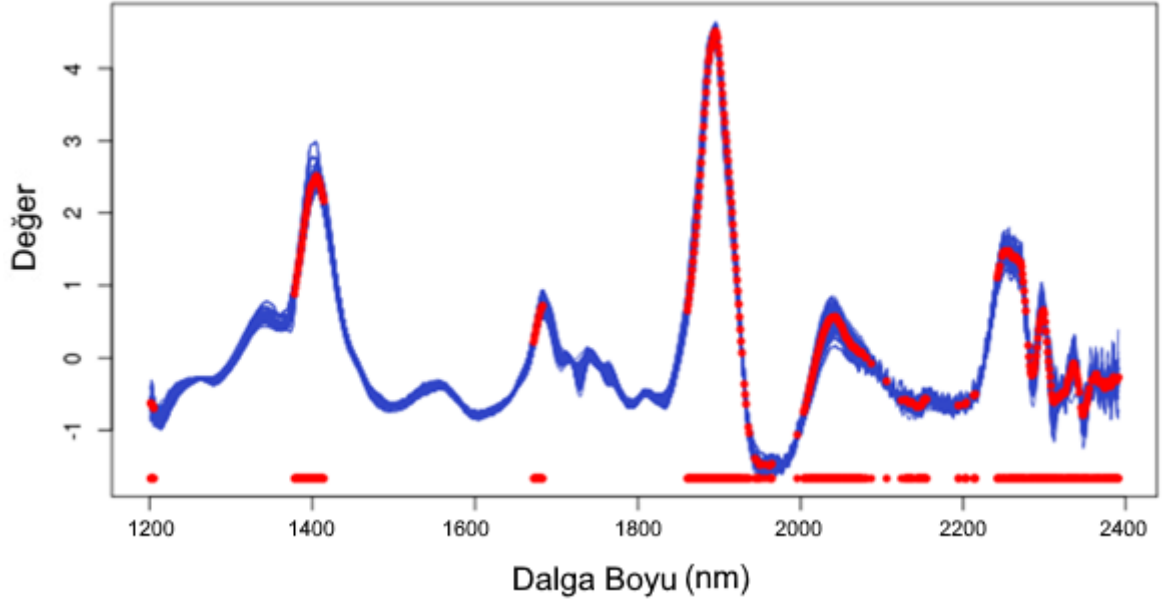
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,04	82,0	2,39	0,05	64,0	1,69
FD	Tüm Spektrum	0,02	97,0	5,47	0,03	88,0	2,93
SD	Tüm Spektrum	0,02	96,0	5,27	0,03	88,0	2,93
SNV	Tüm Spektrum	0,02	96,0	5,16	0,03	88,0	2,92
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,02	97,0	5,39	0,03	88,0	2,92
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,02	96,0	5,21	0,03	88,0	2,94
Önişlemsiz	VIP	0,10	10,0	0,96	0,08	2,00	1,00
FD	VIP	0,02	97,0	5,37	0,03	89,0	3,09
SD	VIP	0,02	97,0	5,50	0,03	89,0	3,11
SNV	VIP	0,03	89,0	2,99	0,04	72,0	1,92
FD+SNV	VIP	0,02	96,0	4,85	0,03	89,0	3,09
SD+SNV	VIP	0,02	97,0	5,46	0,03	90,0	3,13
Önişlemsiz	SR	0,10	10,0	0,96	0,08	2,00	1,00
FD	SR	0,02	97,0	5,54	0,03	89,0	3,10
SD	SR	0,02	97,0	5,48	0,03	89,0	3,12
SNV	SR	0,03	90,0	3,12	0,04	80,0	2,25
FD+SNV	SR	0,02	96,0	5,36	0,03	90,0	3,14
SD+SNV	SR	0,02	97,0	5,42	0,03	90,0	3,13



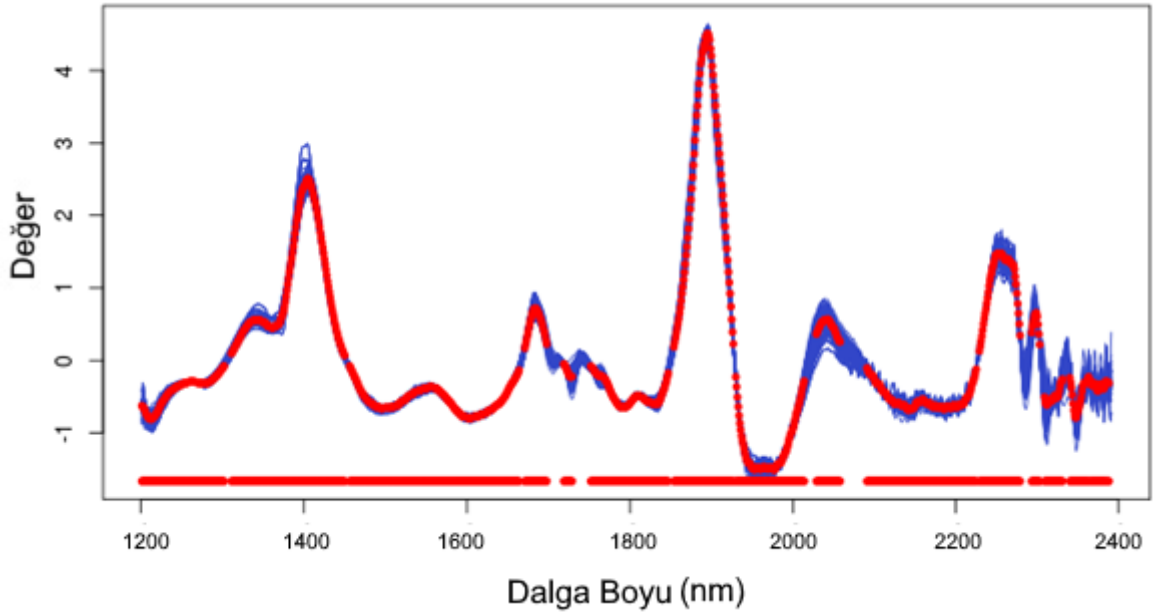
Şekil 13. Antosiyanin içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 14. Antosiyanin içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 15. Antosiyanin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 16. Antosiyanin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

4.5. Fenolik Asit İçeriği

Fenolik bileşenler mısır ununda antioksidan etkiye sahip olan biyokimyasallardır. Çalışmamızda fenolik asit içeriğinin kalibrasyon ve dış doğrulama setine ait tanımlayıcı veriler Tablo 14’de gösterilmiştir. Kalibrasyon seti ve dış doğrulama setinde fenolik asit içeriğinin çok yakın ortalama sahip olduğu buna karşın dış doğrulama setindeki değişimin kalibrasyon setinden daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 14). Lopez-Martinez ve

diğerleri (2009) mısır ununda ortalama fenolik asit içeriğini 343 mg/100 g (%0,343) olarak rapor etmiştir. Çalışmamızda elde edilen ortalamanın bu değerin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum çalışmamızda kullanılan genotip sayısının fazla olmasına ve genetik çeşitlilik bakımından yüksek bir değişime sahip olmasına bağlanabilir.

Tablo 14.
Fenolik asit içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	0,67	0,09	0,41	0,96
Dış Doğrulama	50	0,67	0,09	0,52	0,91

Fenolik asit için oluşturulan PLS tahmin modelleri için bulunan değerler Tablo 15’de, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 16’de gösterilmiştir. Kullanılan her iki modelleme tekniğinde de ön işlemsiz spektral verinin VIP dalga boyu seçim yöntemine uygulanması ile oluşturulan modellerin diğerlerinden daha başarılı sonuç verdiği gözlenmiştir. Bu modellere ait değerlendirme istatistikleri birbiri ile kıyaslandığında ise PLS modelinin ($RMSE_{Cal}=0,05$, $R^2_{Cal}=71,0$, $RPD_{Cal}=1,87$, $RMSE_{Val}=0,06$, $R^2_{Val}=66,0$, $RPD_{Val}=1,72$) SVM modelinden ($RMSE_{Cal}=0,06$, $R^2_{Cal}=66,0$, $RPD_{Cal}=1,71$, $RMSE_{Val}=0,07$, $R^2_{Val}=46,0$, $RPD_{Val}=1,38$) nispeten daha az başarılı olduğu izlenmektedir (Tablo 15, Tablo 16, Şekil 17, Şekil 18). Meng ve diğerleri (2015) mısır tanesi ve öğütülmüş numuneleri ile geliştirdikleri NIR kalibrasyon modellerinde R2 değeri %90’ın üzerinde olan modellerin olduğunu bildirmiştir. Araştırmamızda geliştirilen modellerin R2 değerleri bu çalışmada geliştirilen modellerden düşük bulunmuştur. Bu durumun başlıca nedenlerinden birisi kullanılan örnek setinin fenolik madde içeriği bakımından çok büyük bir değişime sahip olmasıdır. Araştırmamızda bu biyokimyasal bileşen için tespit edilen sınır değerler nispeten dar bulunmuştur. Bu durum geliştirilen kalibrasyon modellerinin değerlendirme istatistiklerine yansımıştır.

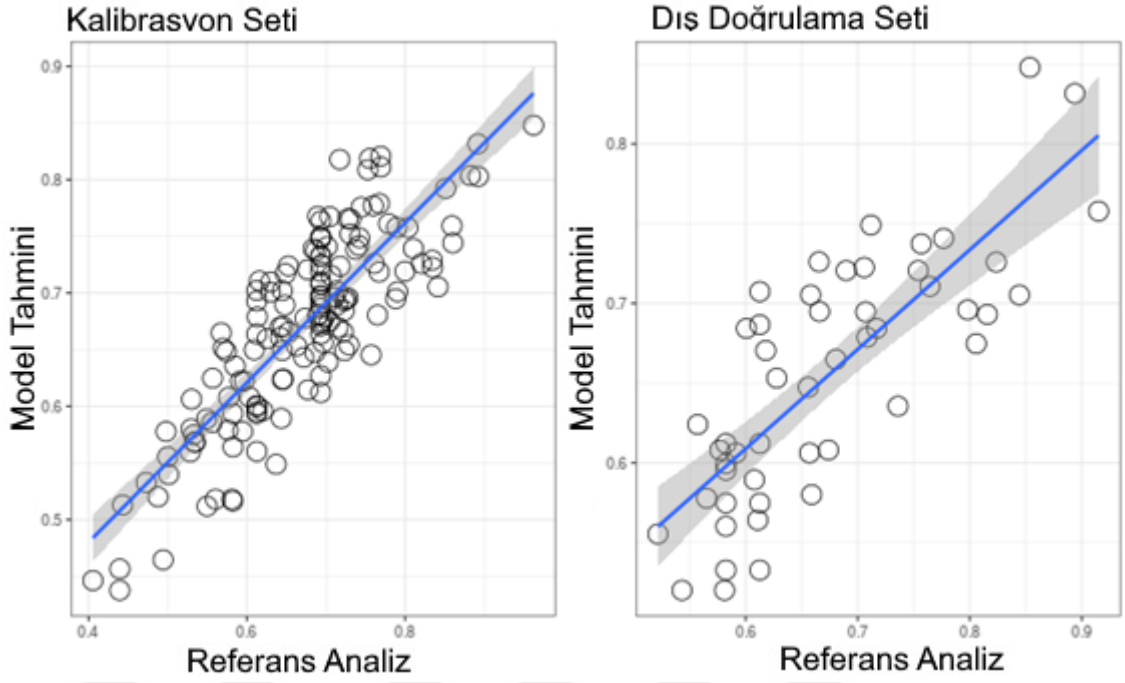
Hem PLS hem de SVM yöntemlerinde aynı ön işlem kombinasyonu en iyi sonucu vermiş olup, PLS ve SVM yöntemi için tarama yapılan aralıkta 6 farklı bölge model tahmini üzerine etkili bulunmuştur. Dalga boyu aralıklarında da PLS (Şekil 19) ve SVM (Şekil 20) yöntemlerinin aynı dalga boyu değerlerini gösterdiği gözlemlenmiştir.

Tablo 15.
Fenolik asit içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

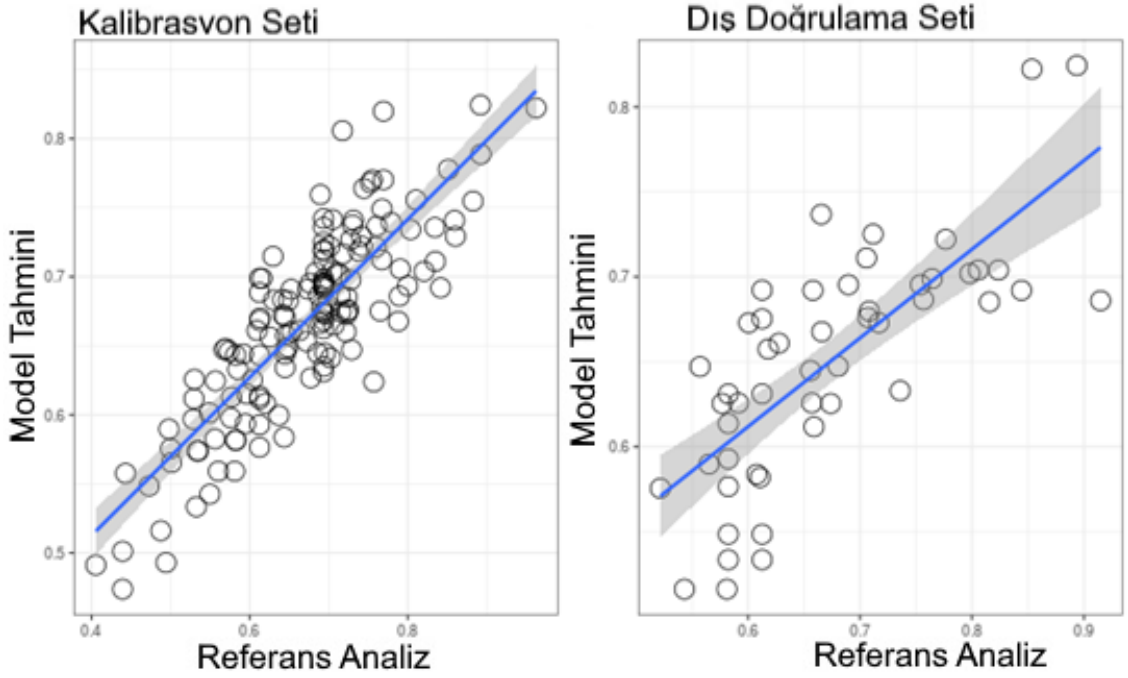
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,05	71,2	1,87	0,06	65,4	1,71
FD	Tüm Spektrum	0,06	67,2	1,75	0,06	60,5	1,60
SD	Tüm Spektrum	0,05	72,4	1,91	0,07	48,2	1,40
SNV	Tüm Spektrum	0,06	67,8	1,77	0,06	60,7	1,60
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,06	66,5	1,73	0,06	60,0	1,59
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,06	62,6	1,64	0,07	45,3	1,36
Önişlemsiz	VIP	0,05	71,0	1,87	0,06	66,0	1,72
FD	VIP	0,06	67,1	1,75	0,06	60,9	1,61
SD	VIP	0,04	83,2	2,45	0,07	55,4	1,50
SNV	VIP	0,06	68,2	1,78	0,06	61,5	1,62
FD+SNV	VIP	0,06	66,6	1,74	0,06	60,9	1,61
SD+SNV	VIP	0,04	80,1	2,25	0,07	53,8	1,48
Önişlemsiz	SR	0,05	71,2	1,87	0,06	65,4	1,71
FD	SR	0,06	67,2	1,75	0,06	60,5	1,60
SD	SR	0,05	72,3	1,91	0,07	47,6	1,39
SNV	SR	0,06	67,8	1,77	0,06	60,8	1,60
FD+SNV	SR	0,06	66,4	1,73	0,06	60,0	1,59
SD+SNV	SR	0,06	62,5	1,64	0,07	45,7	1,36

Tablo 16.
Fenolik asit içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

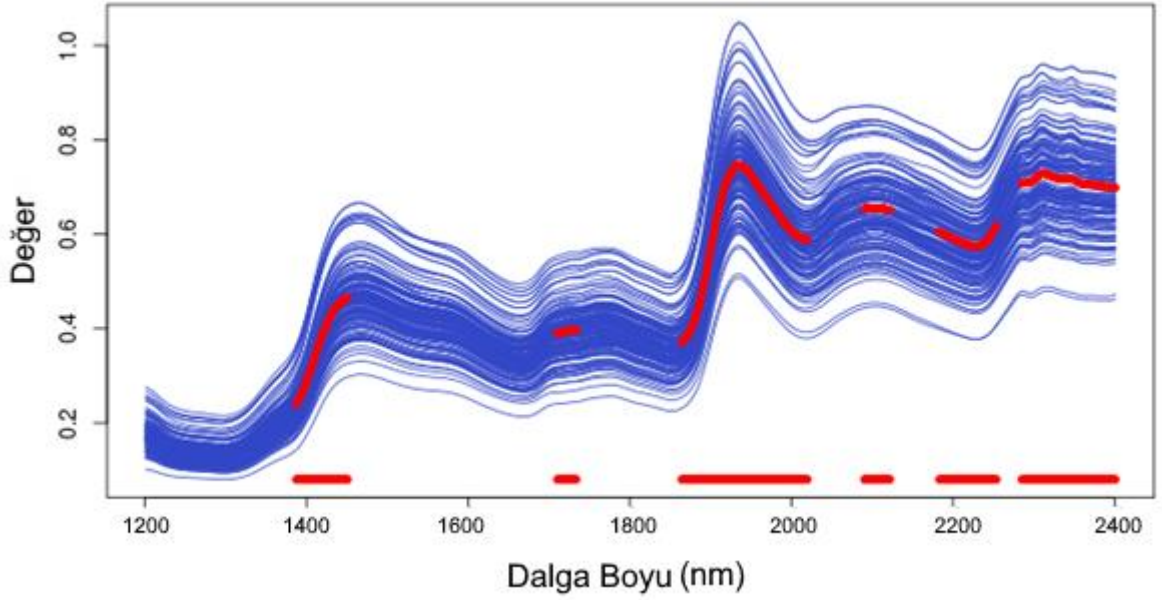
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,04	83,0	2,44	0,09	34,0	1,25
FD	Tüm Spektrum	0,01	99,0	12,21	0,09	43,0	1,34
SD	Tüm Spektrum	0,01	99,0	10,95	0,09	43,0	1,34
SNV	Tüm Spektrum	0,01	99,0	11,59	0,09	43,0	1,34
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,01	99,0	13,92	0,09	43,0	1,34
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,01	99,0	12,21	0,09	43,0	1,34
Önişlemsiz	VIP	0,06	66,0	1,71	0,07	46,0	1,38
FD	VIP	0,02	95,0	4,41	0,08	31,0	1,22
SD	VIP	0,01	99,0	12,54	0,09	22,0	1,14
SNV	VIP	0,05	79,0	2,19	0,07	45,0	1,37
FD+SNV	VIP	0,03	88,0	2,89	0,07	43,0	1,34
SD+SNV	VIP	0,01	99,0	9,36	0,09	22,0	1,15
Önişlemsiz	SR	0,10	20,0	1,00	0,10	10,0	1,00
FD	SR	0,01	99,0	8,55	0,08	28,0	1,19
SD	SR	0,01	99,0	10,99	0,09	22,0	1,15
SNV	SR	0,04	83,0	2,43	0,07	43,0	1,33
FD+SNV	SR	0,02	98,0	6,36	0,08	33,0	1,23
SD+SNV	SR	0,01	99,0	11,84	0,09	22,0	1,14



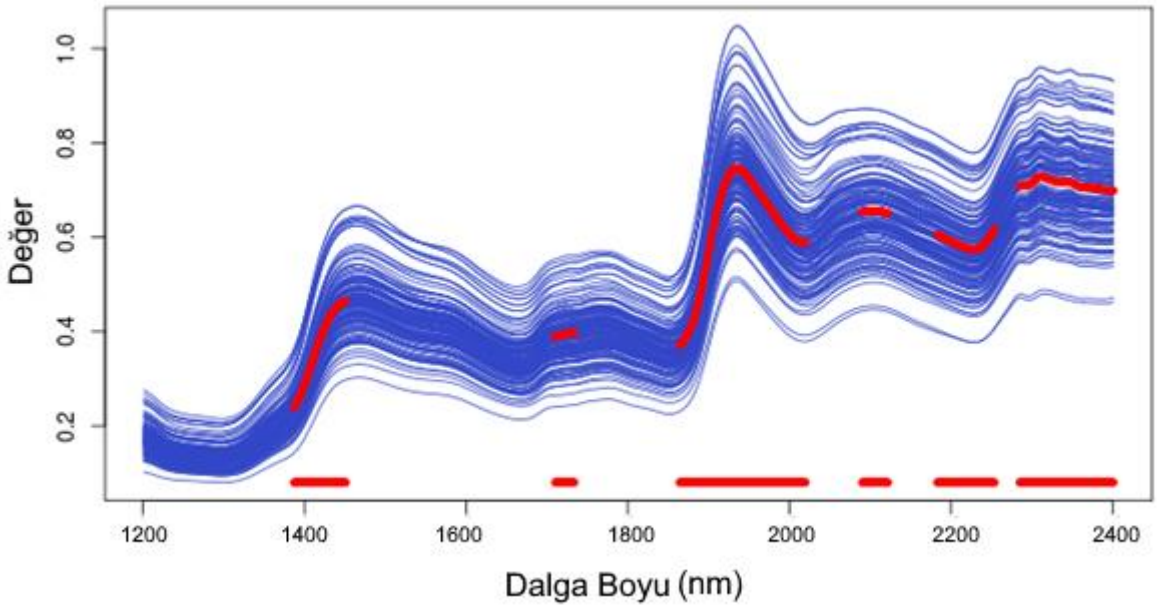
Şekil 17. Fenolik asit içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 18. Fenolik asit içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 19. Fenolik asit içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 20. Fenolik asit içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

4.6. Karotenoid İçeriği

Karotenoid içeriği ile ilgili kalibrasyon ve dış doğrulama setinde bulunan istatistikler Tablo 17’de sunulmuştur. Kalibrasyon setinde bulunan aralık (%8,47-%67,42) ile dış doğrulama setinde saptanan değerler benzerlik gösterirken, dış doğrulama setinde karotenoid içeriği ortalaması ve kalibrasyon setinden daha yüksek bulunmuştur. Mısırın karotenoid içeriği, farklı genotipler arasında oldukça değişkendir; bazı çeşitler 80 µg

toplam karotenoid/g kuru ağırlık (Pixley ve diğerleri 2013) içerebilirken, beyaz mısır çok az retinol aktivitesi içerir veya hiç içermemektedir (Kean ve diğerleri, 2008). Çalışmamızda elde edilen minimum-maksimum değerler, kullanılan materyalde karotenoid içeriği bakımından geniş bir varyasyon olduğunu göstermektedir.

Tablo 17.
Karotenoid içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	39,21	13,71	8,47	67,42
Dış Doğrulama	50	44,05	12,98	9,47	67,42

Karotenoid içeriğine yönelik PLS tahmin modelleri için bulunan değerler Tablo 18’de, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 19’da gösterilmiştir. PLS modelleme yönteminde SD önışlem VIP dalga boyu kombinasyonuna ait değerlendirme istatistikleri ($RMSE_{Cal}=2,69$, $R^2_{Cal}=96,1$, $RPD_{Cal}= 5,10$, $RMSE_{Val}= 5,13$, $R^2_{Val}=85,8$, $RPD_{Val}= 2,68$) bu modelin diğerlerinden daha başarı tahmin sonucu verebileğine işaret etmektedir. SVM modelleri için ise SD+SNV önışlem VIP dalga boyu kombinasyonun diğer modellerden daha başarılı tahmin sonucu verebileği anlaşılmıştır. Düşük hata ve yüksek R^2 ve RPD değeri veren bu modelin ($RMSE_{Cal}=1,29$, $R^2_{Cal}=99,0$, $RPD_{Cal}=10,62$, $RMSE_{Val}=2,54$, $R^2_{Val}=96,0$, $RPD_{Val}=5,12$) mısır ununda karotenoid içeriğinin tespit edilmesi amacıyla kullanılabilirliği görülmüştür (Tablo 19). Oluşturulan iki modele ait istatistiklere göre SVM modelinin PLS regresyon yöntemi ile oluşturulan modelden daha başarılı sonuç verebileceği anlaşılmaktadır. NIR ile karotenoid içeriğinin tespitine yönelik çalışmalarda başarı oranları değişkenlik göstermektedir. Kahrıman ve diğerleri (2019) mısır unundan alınan spektral veriler ile PLS yöntemine göre oluşturdukları modelde R^2 değerini %76 olarak belirlemiştir. Çalışmamızda elde edilen R^2 değerleri bu değerden yüksek bulunmuştur.

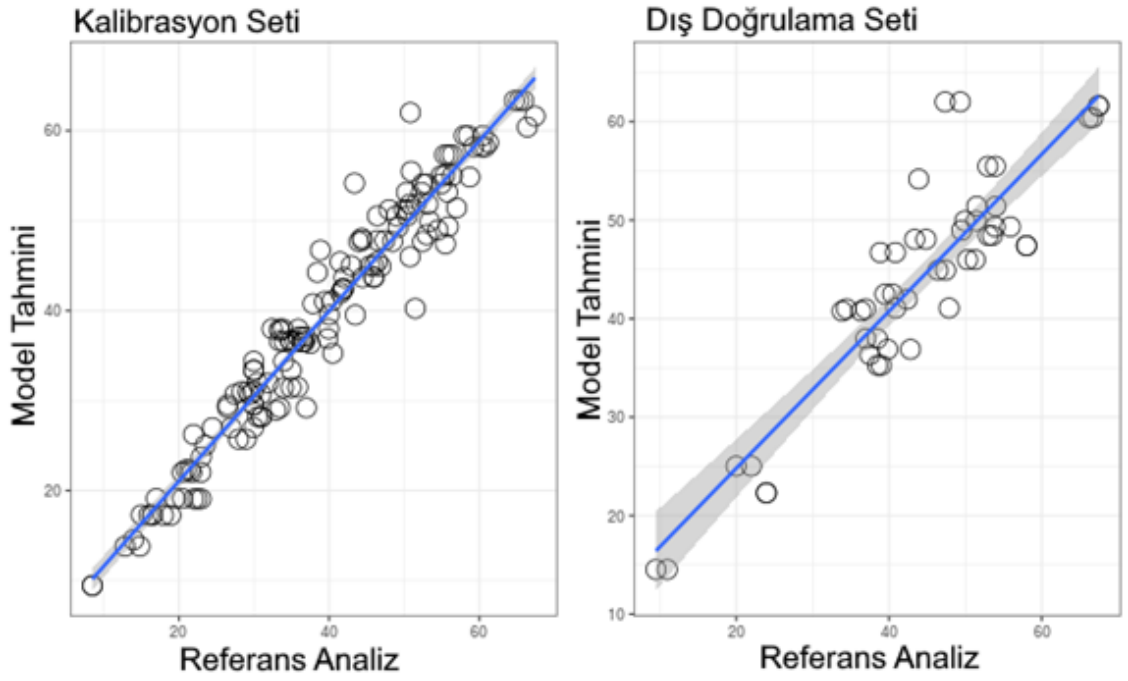
Oluşturulan modellerde etkili dalga boylarını gösteren grafikler Şekil 23’ ve Şekil 24’te sunulmuştur. Elde edilen veriler doğrultusunda PLS yöntemi (Şekil 23) ve SVM yöntemi için (Şekil 24) 1200 nm, 1400 nm, 1700 nm, 1900 nm ve 2200 nm’nin üzerinde yer alan bölgelerdeki dalga boylarının etkili olduğu görülmektedir. Bununla birlikte PLS yöntemine göre başarılı sonuç veren tahmin modelinde SD+VIP kombinasyonuna göre, SVM yönteminde ise SD+SNV+VIP kombinasyonuna göre dalga boyu seçiminin gerçekleştirilmiştir. PLS yönteminde SNV önışleminin uygulanmadığı için spektral bölgelerdeki etkili dalga boyu sayısında artış gözlenmiştir (Şekil 23).

Tablo 18.
Karotenoid içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

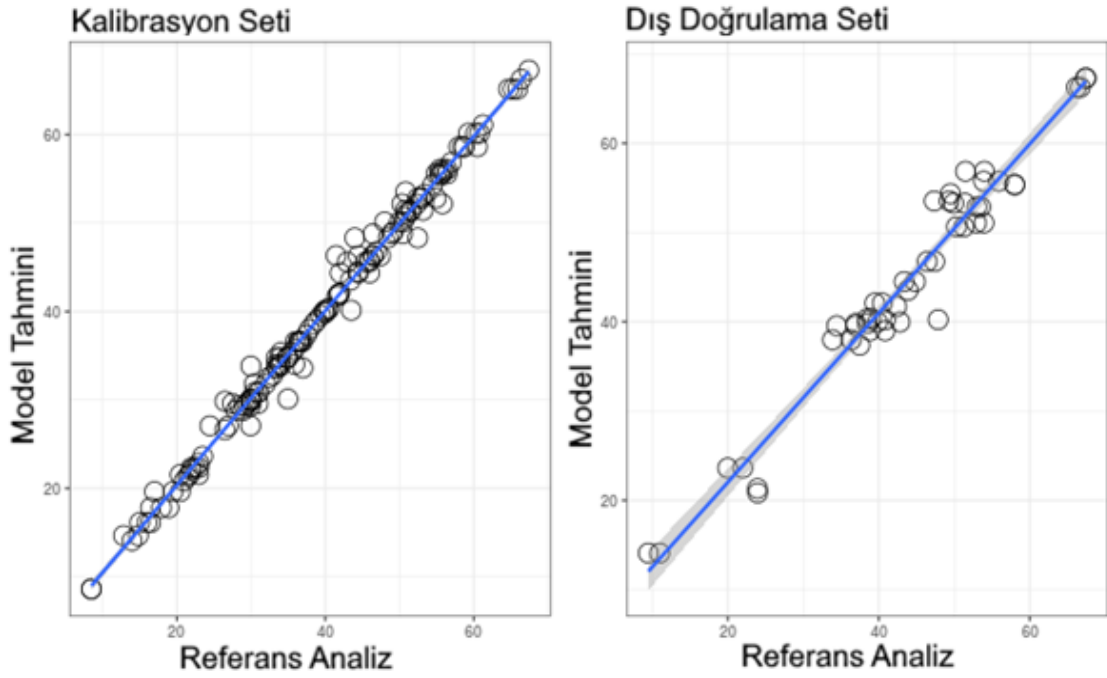
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	5,19	85,5	2,64	5,97	80,8	2,30
FD	Tüm Spektrum	4,43	89,4	3,09	5,57	83,4	2,46
SD	Tüm Spektrum	3,27	94,2	4,20	5,41	84,3	2,54
SNV	Tüm Spektrum	5,26	85,2	2,61	6,04	80,4	2,27
FD+SNV	Tüm Spektrum	4,99	86,6	2,75	5,82	81,8	2,36
SD+SNV	Tüm Spektrum	3,39	93,8	4,05	5,61	83,1	2,44
Önişlemsiz	VIP	5,19	85,5	2,64	5,97	80,8	2,30
FD	VIP	4,42	89,5	3,10	5,55	83,5	2,47
SD	VIP	2,69	96,1	5,10	5,13	85,8	2,68
SNV	VIP	4,76	87,8	2,88	5,72	82,5	2,40
FD+SNV	VIP	4,99	86,6	2,75	5,78	82,1	2,37
SD+SNV	VIP	3,88	91,9	3,53	5,43	84,2	2,53
Önişlemsiz	SR	5,19	85,5	2,64	5,97	80,8	2,30
FD	SR	4,43	89,4	3,10	5,57	83,3	2,46
SD	SR	3,28	94,2	4,18	5,42	84,2	2,53
SNV	SR	5,26	85,2	2,61	6,04	80,4	2,27
FD+SNV	SR	5,00	86,6	2,74	5,82	81,8	2,35
SD+SNV	SR	3,37	93,9	4,07	5,64	82,9	2,43

Tablo 19.
Karotenoid içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

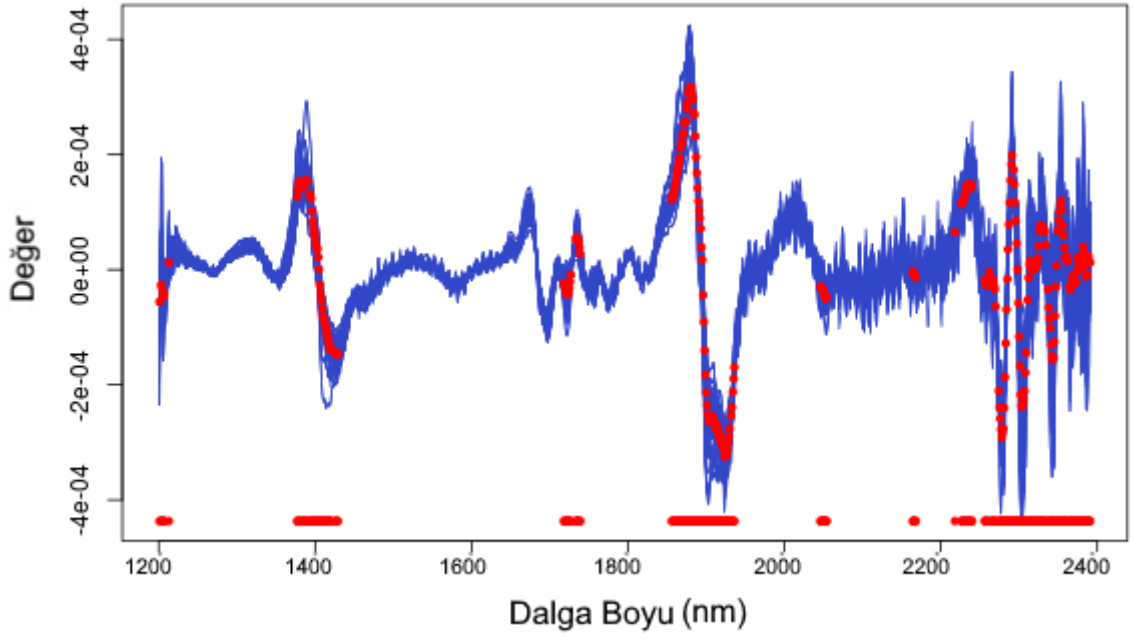
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	6,82	77,0	2,07	3,51	91,0	3,33
FD	Tüm Spektrum	1,27	99,0	10,74	2,57	96,0	4,88
SD	Tüm Spektrum	1,28	99,0	10,61	2,55	96,0	4,89
SNV	Tüm Spektrum	1,28	99,0	10,62	2,55	96,0	4,92
FD+SNV	Tüm Spektrum	1,28	99,0	10,65	2,53	96,0	4,95
SD+SNV	Tüm Spektrum	1,25	99,0	10,87	2,54	96,0	4,91
Önişlemsiz	VIP	5,85	82,0	2,35	7,66	65,0	1,70
FD	VIP	1,28	99,0	10,73	2,54	96,0	5,11
SD	VIP	1,26	99,0	10,89	2,57	96,0	5,05
SNV	VIP	4,52	89,0	3,03	7,65	65,0	1,70
FD+SNV	VIP	1,96	98,0	6,99	3,97	90,0	3,27
SD+SNV	VIP	1,29	99,0	10,62	2,54	96,0	5,12
Önişlemsiz	SR	13,68	1,00	1,00	13,95	18,0	0,93
FD	SR	1,28	99,0	10,76	2,54	96,0	5,11
SD	SR	1,28	99,0	10,68	2,55	96,0	5,08
SNV	SR	4,15	91,0	3,30	7,44	66,0	1,74
FD+SNV	SR	1,58	99,0	8,67	3,32	93,0	3,90
SD+SNV	SR	1,27	99,0	10,82	2,54	96,0	5,10



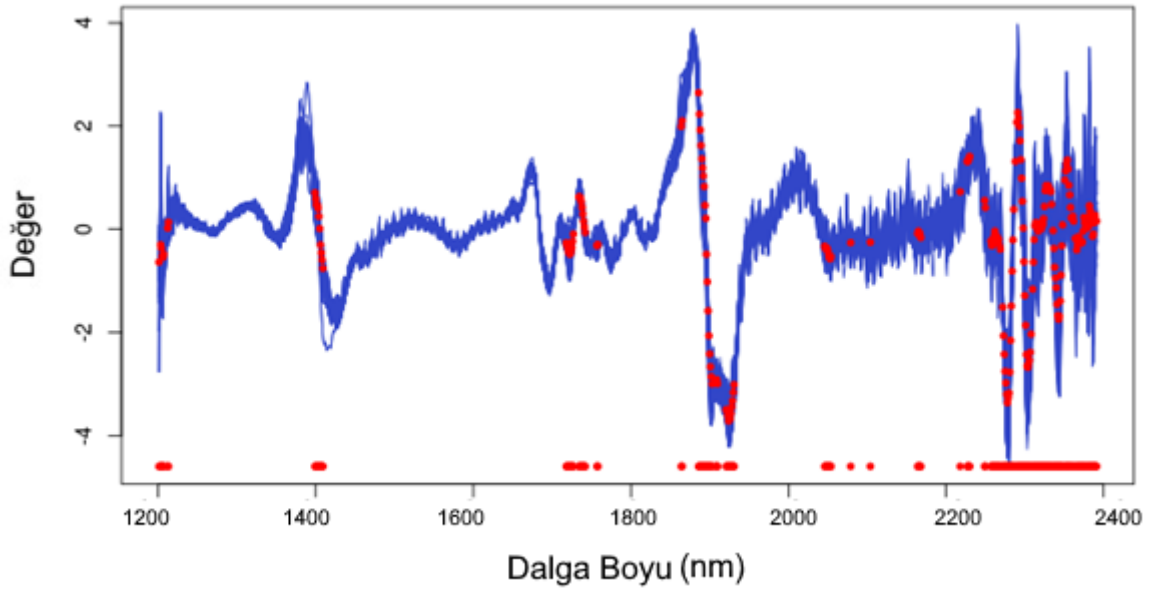
Şekil 21. Karotenoid içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 22. Karotenoid içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 23. Karotenoid içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 24. Karotenoid içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

4.7. Lysin İçeriği

Lysin içeriğine ait tanımlayıcı istatistikler Tablo'20 'de gösterilmiştir. Kalibrasyon seti ve dış doğrulama setinde lysin içeriğinin çok yakın ortalama sahip olduğu bulunmuştur (Tablo 20). Cong ve diğerleri (2015) farklı mısır genotiplerinde lysin içeriğininin %0,21–%0,38 arasında değişim gösterdiğini rapor etmiştir. Rosales ve diğerleri (2011) tarafından yürütülen araştırmada ise kullanılan örneklerin lysin içerikleri %0,20-0,59 arasında değişim

göstermiştir. Araştırmamızda elde edilen üst sınır bu değer üzerinde bulunmuş olup, literatürde rapor edilen aralık değerlerini kapsamaktadır.

Tablo 20.
Lisin içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	0,51	0,11	0,17	0,79
Dış Doğrulama	50	0,52	0,09	0,37	0,79

Lisin içeriği için oluşturulan PLS tahmin modelleri için bulunan değerler Tablo 21’de, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 22’de gösterilmiştir. PLS yöntemi için FD önışlem SNV dalga boyu kombinasyonundan ($RMSE_{Cal}=0,03$, $R^2_{Cal}=91,7$, $RPD_{Cal}=3,50$, $RMSE_{Val}=0,06$, $R^2_{Val}=71,2$, $RPD_{Val}=1,88$) diğer vary kombinasyonlarından daha başarılı tahmin sonucu elde edilmiştir (Tablo 21, Şekil 25). SVM modelleri içerisinde SNV+SR kombinasyonu ile oluşturulan modelin ($RMSE_{Cal}=0,04$, $R^2_{Cal}=87,0$, $RPD_{Cal}=2,76$, $RMSE_{Val}=0,04$, $R^2_{Val}=78,0$, $RPD_{Val}=2,17$) başarılı bulunmuştur (Tablo 22, Şekil 26). PLS ve SVM modellerinin tahmin başarısı biribiri ile kıyaslandığında, lisin içeriği için seçilen SVM modelinin daha başarılı tahmin verdiği görülmüştür. Tallada ve diğerleri (2009) mısır tohumundan aldıkları spektrumlarla lisin içeriğine yönelik oluşturdukları modelin R^2 değeri %46,2 ve RPD değerini 1,17 olarak hesaplamıştır. Çalışmamızda oluşturulan modelin başarısı bu çalışmada oluşturulan tahmin modelinden daha yüksek bulunmuştur. Bu durumun temel nedeni Tallada ve diğerleri (2009) tarafından yürütülen araştırmada öğütülmemiş mısır tohumu kullanılmış olması ve tarama yapılan spektral aralığın daha dar (904-1685 nm) olmasından kaynaklanmış olabilir. Farklı bir çalışmada kalibrasyon ve dış doğrulama seti için hesaplanan R^2 değerleri ($R^2_{Val}=93,0$, $R^2_{Val}=77,0$) bizim çalışmamızda SVM modelinden elde edilen sonuçlara ($R^2_{Val}=87,0$, $R^2_{Val}=78,0$) yakınlık göstermiştir (Rosales ve diğerleri, 2011).

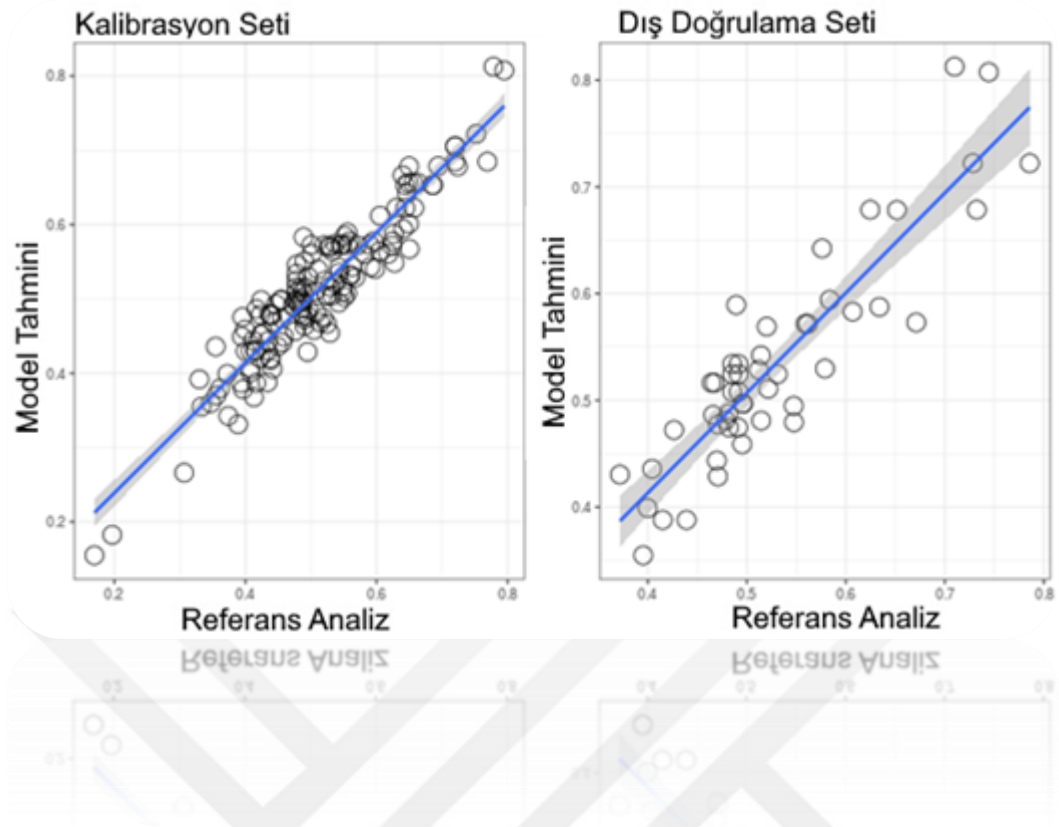
Oluşturulan modellerde etkili olan spektral bölgeler dikkate alındığında, PLS yöntemi için 7 farklı bölgedeki dalga boylarının model tahmininde etkili olduğu (Şekil 27), SVM modeli için ise tarama yapılan aralıktaki neredeyse tüm dalga boylarının modelde etkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 28). Lisin içeriğinin doğru olarak tahminlenmesi için SVM regresyon yönteminde daha fazla sayıda dalga boyunun kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır.

Tablo 21.
Lisin içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

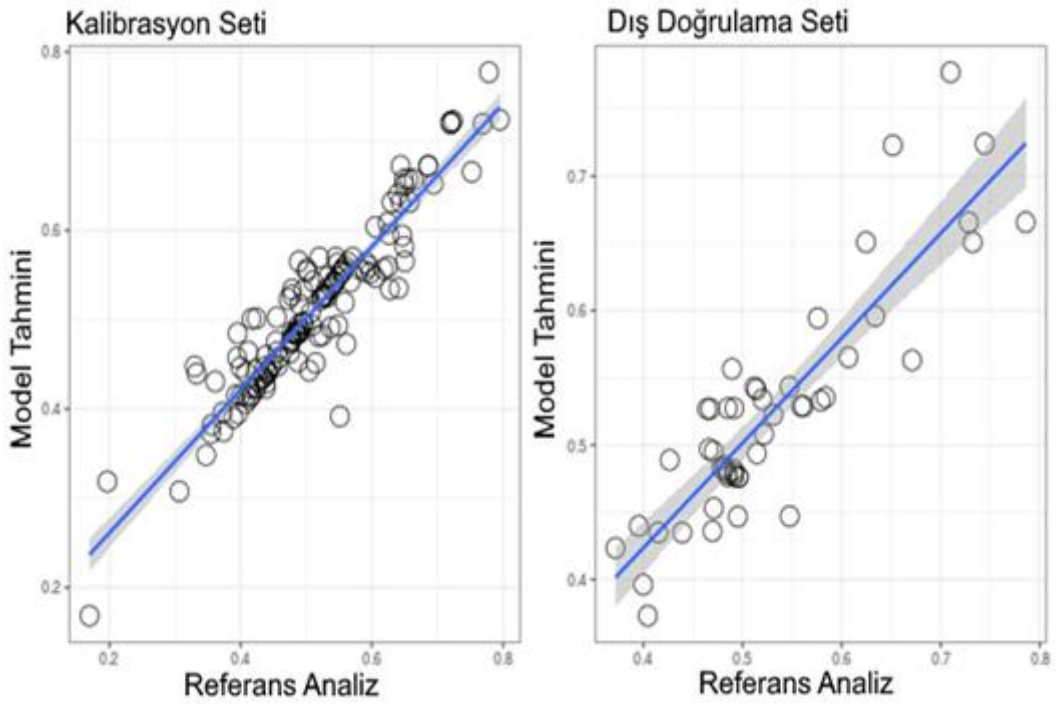
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,10	5,16	1,03	0,11	2,11	1,01
FD	Tüm Spektrum	0,09	31,1	1,21	0,10	20,8	1,13
SD	Tüm Spektrum	0,03	92,0	3,56	0,07	53,1	1,47
SNV	Tüm Spektrum	0,11	2,83	1,02	0,11	1,84	0,99
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,03	91,9	3,53	0,06	67,4	1,76
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,08	46,6	1,37	0,09	29,3	1,19
Önişlemsiz	VIP	0,10	5,16	1,03	0,11	2,11	1,01
FD	VIP	0,08	42,0	1,32	0,09	23,4	1,15
SD	VIP	0,03	92,3	3,63	0,07	61,0	1,61
SNV	VIP	0,11	2,80	1,02	0,11	0,63	1,00
FD+SNV	VIP	0,03	91,7	3,50	0,06	71,2	1,88
SD+SNV	VIP	0,05	77,7	2,13	0,08	46,7	1,37
Önişlemsiz	SR	0,10	5,16	1,03	0,11	2,11	1,01
FD	SR	0,09	31,6	1,21	0,09	22,0	1,14
SD	SR	0,03	91,9	3,54	0,07	51,2	1,44
SNV	SR	0,11	2,83	1,02	0,11	1,84	0,99
FD+SNV	SR	0,03	91,5	3,45	0,06	65,1	1,70
SD+SNV	SR	0,04	84,8	2,58	0,08	48,9	1,40

Tablo 22.
Lisin içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

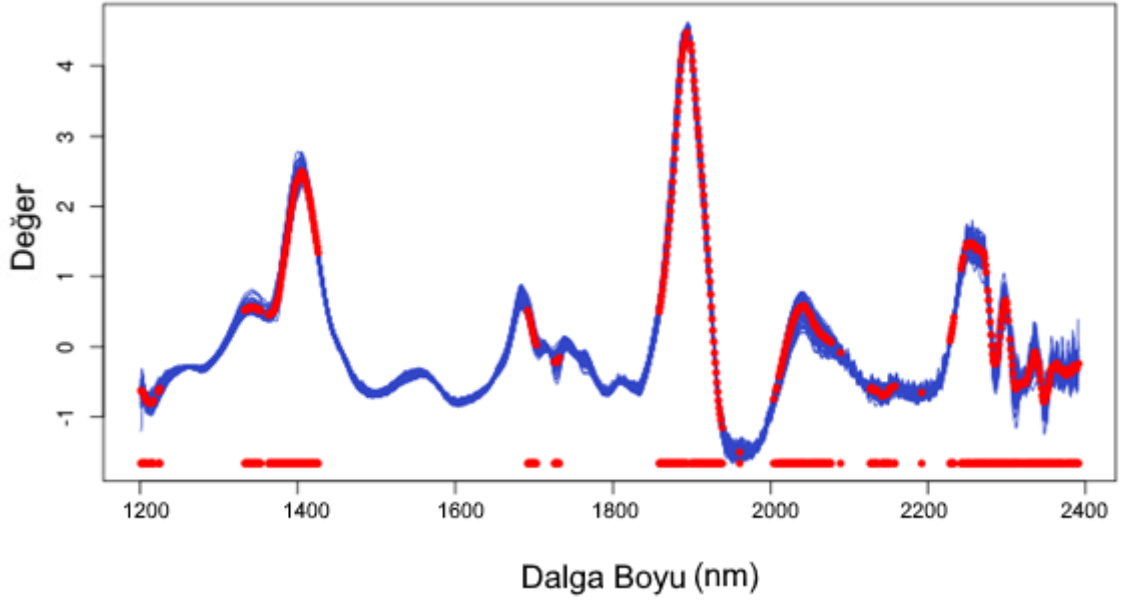
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,02	96,0	4,97	0,06	74,0	1,98
FD	Tüm Spektrum	0,02	98,0	6,88	0,05	77,0	2,09
SD	Tüm Spektrum	0,01	98,0	7,07	0,05	76,0	2,08
SNV	Tüm Spektrum	0,02	98,0	6,91	0,05	77,0	2,09
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,02	98,0	7,02	0,05	77,0	2,09
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,02	98,0	6,90	0,05	77,0	2,09
Önişlemsiz	VIP	0,11	10,0	1,00	0,10	9,00	0,97
FD	VIP	0,03	94,0	4,26	0,05	74,0	1,99
SD	VIP	0,01	98,0	7,38	0,05	72,0	1,92
SNV	VIP	0,06	65,0	1,69	0,05	68,0	1,78
FD+SNV	VIP	0,02	97,0	5,78	0,05	75,0	2,01
SD+SNV	VIP	0,02	95,0	4,45	0,05	74,0	1,98
Önişlemsiz	SR	0,11	10,0	1,00	0,10	9,00	0,97
FD	SR	0,01	98,0	7,16	0,05	73,0	1,93
SD	SR	0,01	98,0	7,44	0,05	72,0	1,93
SNV	SR	0,04	87,0	2,76	0,04	78,0	2,17
FD+SNV	SR	0,02	98,0	6,98	0,05	74,0	1,96
SD+SNV	SR	0,02	98,0	7,15	0,05	73,0	1,93



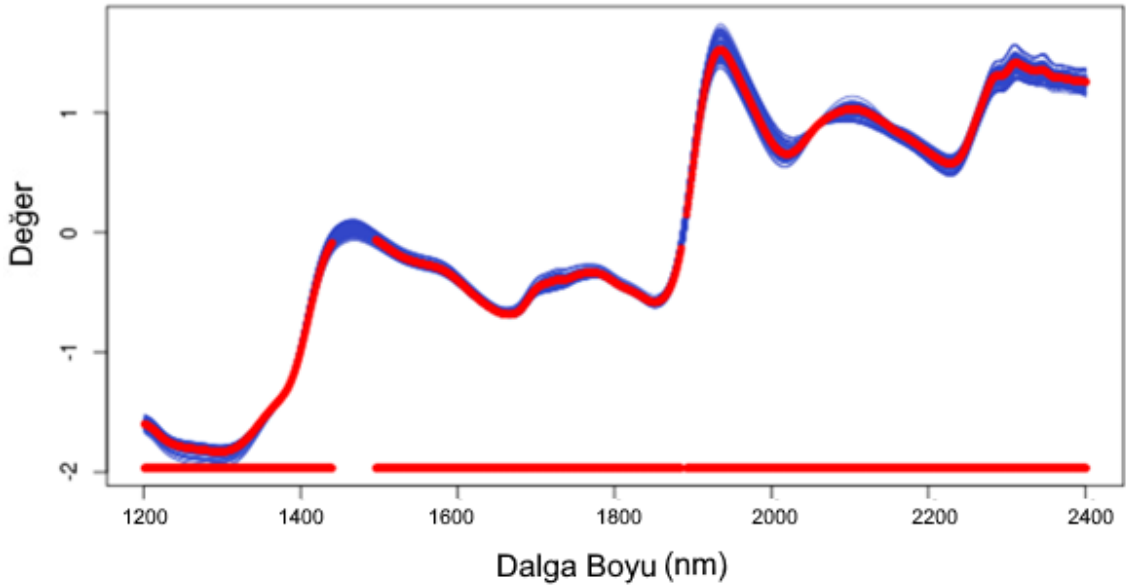
Şekil 25. Lysin içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 26. Lysin içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 27. Lisin içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 28. Lisin içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri

4.8. Triptofan İçeriği

Triptofan içeriği mısırdaki protein kalitesinin artırılmasında olumlu etkiye sahiptir. Esansiyel aminoasitlerden olan bu bileşenin tespiti için farklı yöntemler kullanılmasına karşın, araştırmalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Pratik olarak kabul edilen bu yöntemler dahi çok uzun zaman alan ve fazla emek gerektiren analizlerdir. Bu nedenle triptofan içeriğinin NIR spektroskopisi ile belirlenebilmesi önemli bir husustur.

Çalışmamızda triptofan içeriğine ait veriler Tablo 26’de gösterilmiştir. Kalibrasyon seti ve dış doğrulama setinde lisin içeriğinin çok yakın ortalama sahip olduğu buna karşın dış doğrulama setindeki ortalamanın kalibrasyon setinden %0,02 daha düşük olduğu gözlelenmiştir (Tablo 23). Farklı mısır genotipleri ile yürütülen bir araştırmada triptofan içeriğinin %0,036 ile %0,074 arasında değişim gösterdiği rapor edilmiştir (Cong ve diğerleri, 2015). Rosales ve diğerleri (2011) tarafından yürütülen farklı bir çalışmada kalibrasyon geliştirme amacıyla kullanılan örnek setinde triptofan içeriği %0,02 ile %0,12 arasında bulunmuştur. Çalışmamızda elde edilen sonuçlarda literatürde yer alan bu sınır değerler arasında yer almıştır.

Tablo 23.

Triptofan içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	0,0583	0,0070	0,05	0,08
Dış Doğrulama	50	0,0570	0,0055	0,05	0,07

Triptofan içeriğine yönelik PLS tahmin modelleri için bulunan değerler Tablo 24’de, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 25’de gösterilmiştir. PLS modellerinden FD önışlem VIP dalga boyu kombinasyonu ile oluşturulan modelin değerlendirme istatistikleri ($RMSE_{Cal}=0,00$, $R^2_{Cal}=85,2$, $RPD_{Cal}=2,61$, $RMSEP=0,00$, $R^2_{Val}=72,9$, $RPD_{Val}=1,93$) bu modelin diğerlerinden daha doğru tahmin vereceğine işaret etmektedir (Tablo 24, Şekil 29). SVM modelleri içinde düşük hata ve yüksek R^2 ve RPD değeri veren ($RMSE_{Cal}=0,00$, $R^2_{Cal}=83,0$, $RPD_{Cal}=2,43$, $RMSEP=0,00$, $R^2_{Val}=50,0$, $RPD_{Val}=1,43$) SNV önışlem VIP dalga boyu kombinasyonu ile oluşturulan modelin triptofan içeriğinin tespitinde kullanılabileceği saptanmıştır (Tablo 25, Şekil 30). Rosales ve diğerleri (2011) öğütülmüş mısır örnekleri ile oluşturdukları PLS tahmin modelinin R^2_{Cal} değerini %87, R^2_{Val} değerini %83 ve RPD_{Val} değerini 2,61 olarak hesaplamıştır. Araştırmamızda tespit edilen sonuçlar bu araştırmada elde edilen sonuçlara benzerlik göstermektedir.

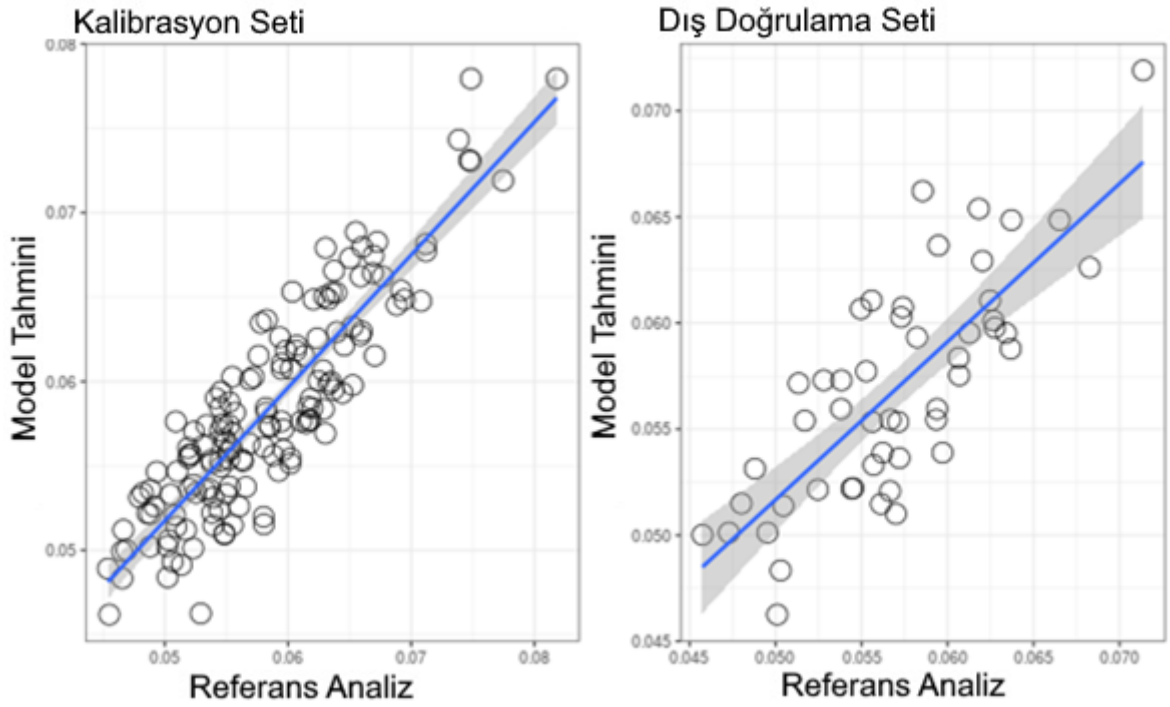
Elde edilen modellerde etkili olan spektral bölgeler dikkate alındığında, PLS yöntemi için 1700 nm, 1800 nm, 2100 nm ve 2200 nm bölgelerindeki dalga boylarının model tahmininde etkili olduğu (Şekil 31), başarılı tahmin sonucu veren SVM modeli için ise bulunan aralıktaki tüm dalga boylarının modelde etkili olduğu saptanmıştır (Şekil 32). Triptofan içeriğine yönelik oluşturulacak modellerde kullanılan regresyon tekniğine göre modele dâhil edilecek dalga boyu sayısının değişim gösterdiği anlaşılmaktadır.

Tablo 24.
Triptofan içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

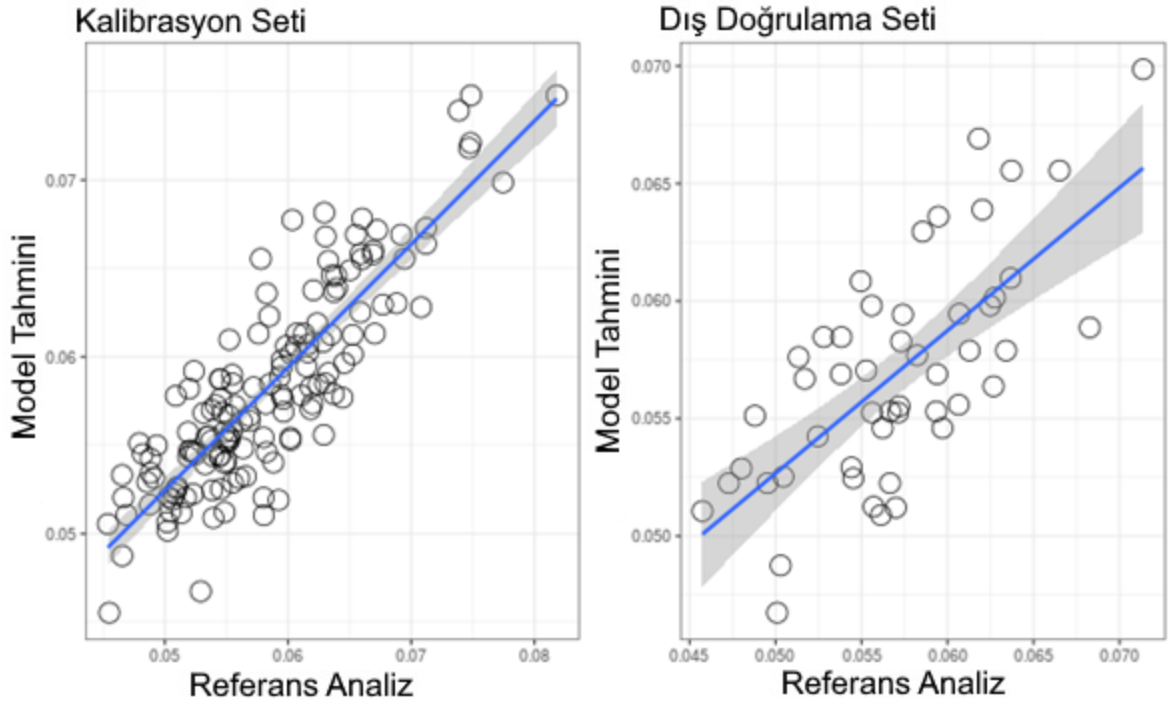
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,00	79,0	2,19	0,00	72,1	1,90
FD	Tüm Spektrum	0,00	85,9	2,68	0,00	71,0	1,86
SD	Tüm Spektrum	0,00	81,2	2,32	0,00	64,6	1,69
SNV	Tüm Spektrum	0,00	74,3	1,98	0,00	68,4	1,79
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,00	80,0	2,24	0,00	69,8	1,83
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,00	72,7	1,92	0,00	62,2	1,63
Önişlemsiz	VIP	0,00	78,1	2,15	0,00	72,0	1,90
FD	VIP	0,00	85,2	2,61	0,00	72,9	1,93
SD	VIP	0,00	81,0	2,31	0,00	65,8	1,72
SNV	VIP	0,00	75,1	2,01	0,00	68,8	1,80
FD+SNV	VIP	0,00	79,9	2,24	0,00	70,7	1,86
SD+SNV	VIP	0,00	72,9	1,93	0,00	63,2	1,65
Önişlemsiz	SR	0,00	79,0	2,19	0,00	72,1	1,90
FD	SR	0,00	85,9	2,68	0,00	71,1	1,87
SD	SR	0,00	81,0	2,30	0,00	64,7	1,69
SNV	SR	0,00	76,2	2,06	0,00	67,4	1,76
FD+SNV	SR	0,00	80,2	2,26	0,00	70,1	1,84
SD+SNV	SR	0,00	72,5	1,91	0,00	61,9	1,63

Tablo 25.
Triptofan içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

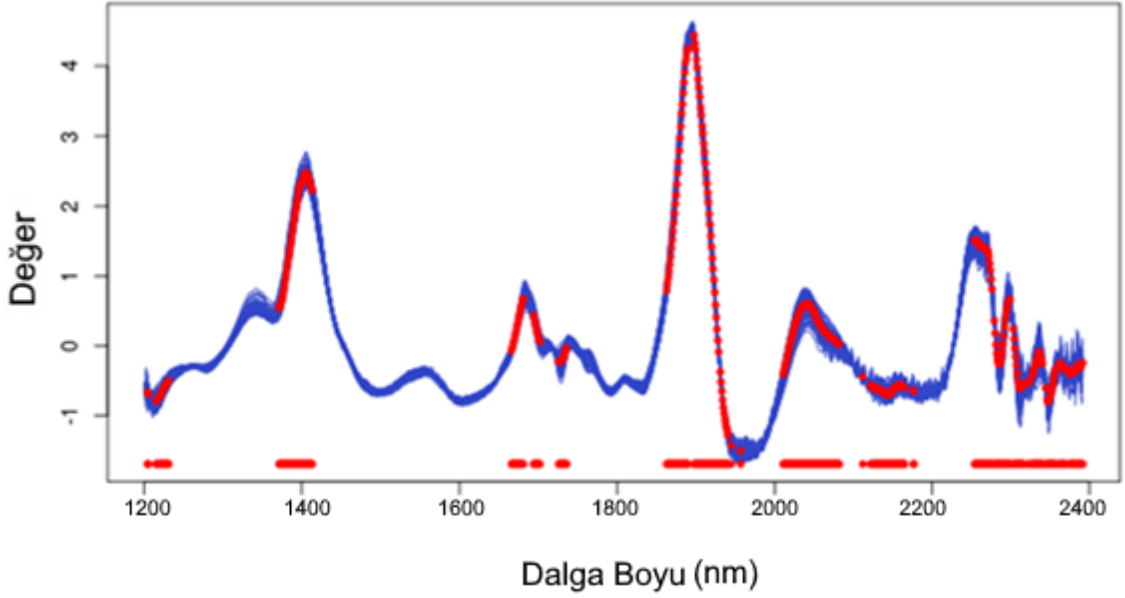
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,00	89,0	3,02	0,00	49,0	1,41
FD	Tüm Spektrum	0,00	97,0	5,45	0,00	48,0	1,40
SD	Tüm Spektrum	0,00	97,0	5,49	0,00	48,0	1,40
SNV	Tüm Spektrum	0,00	97,0	5,87	0,00	48,0	1,40
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,00	97,0	5,74	0,00	48,0	1,40
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,00	97,0	5,58	0,00	48,0	1,40
Önişlemsiz	VIP	0,00	73,0	1,94	0,00	47,0	1,39
FD	VIP	0,00	97,0	5,46	0,00	28,0	1,19
SD	VIP	0,00	97,0	5,52	0,00	26,0	1,17
SNV	VIP	0,00	83,0	2,43	0,00	50,0	1,43
FD+SNV	VIP	0,00	95,0	4,40	0,00	31,0	1,22
SD+SNV	VIP	0,00	97,0	5,70	0,00	26,0	1,17
Önişlemsiz	SR	0,01	0,10	1,00	0,01	15,0	0,94
FD	SR	0,00	97,0	5,63	0,00	27,0	1,18
SD	SR	0,00	97,0	5,75	0,00	26,0	1,18
SNV	SR	0,00	85,0	2,59	0,00	47,0	1,38
FD+SNV	SR	0,00	96,0	5,13	0,00	30,0	1,21
SD+SNV	SR	0,00	97,0	5,70	0,00	26,0	1,17



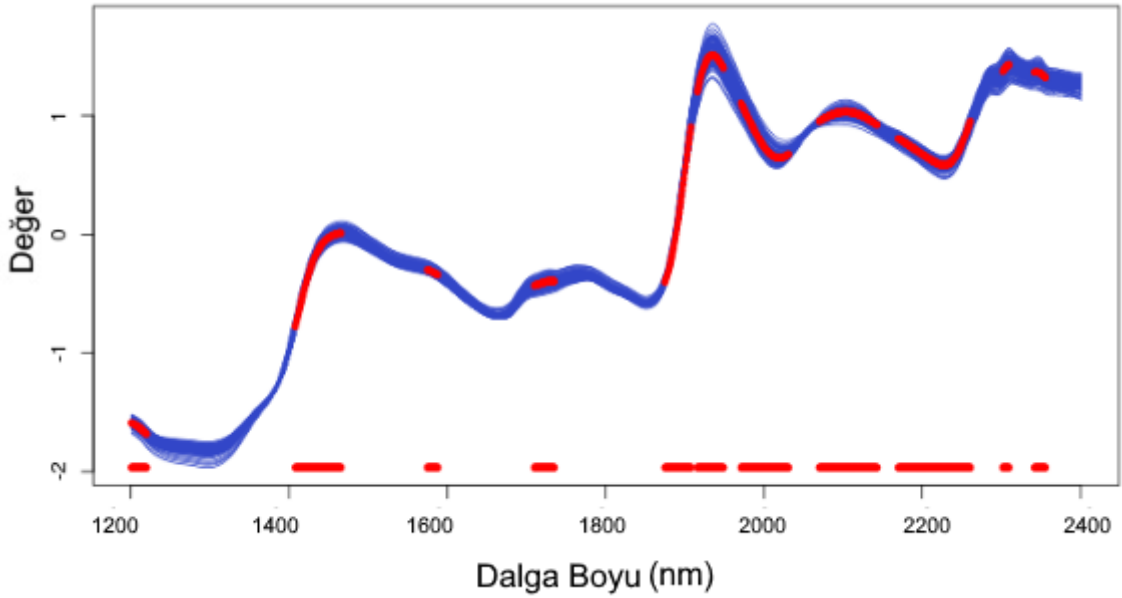
Şekil 29. Triptofan içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 30. Triptofan içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 31. Triptofan içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 32. Triptofan içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

4.9. Tokoferol İçeriği

Tokoferoller yağda çözünen ve antioksidan etkiye sahip olan biyomoleküllerdir. Bu bileşenlerin insan ve hayvan beslenmesi üzerine önemli etkileri mevcuttur. Tokoferol içeriğine ait kalibrasyon ve dış doğrulama setinde bulunan istatistikler Tablo 26'da sunulmuştur. Kalibrasyon setinde bulunan aralık (minimum %37,61 ve maksimum

%66,13) ile dış doğrulama setinde saptanan değerler benzerlik gösterirken, dış doğrulama setinde tokoferol içeriği ortalaması ve kalibrasyon setinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bilimsel literatürde mısırdaki tokoferol içeriğinin değişimini ele alan farklı araştırmalar yürütülmüştür. Kahrıman ve diğerleri (2019) mısır örneklerinde tokoferol içeriğinin 9,74-26-59 µg/g arasında değişim gösterdiğini bildirmiştir. Araştırmamızda elde edilen sonuçlar belirtilen üst sınırın üzerinde bulunmuştur. Bu durumun başlıca nedenlerinden birisi iki çalışmada kullanılan tayin yöntemlerinin farklılığından kaynaklanmış olabilir. Atfedilen çalışmada kromatografik bir tayin yöntemi kullanılmış olup, araştırmamızda analiz yöntemi olarak kolorimetrik bir metottan yararlanılmıştır.

Tablo 26.
Tokoferol içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	54,63	6,24	37,61	66,13
Dış Doğrulama	50	57,63	4,59	45,01	66,22

Tokoferol içeriğine yönelik oluşturulan PLS tahmin modelleri için bulunan değerler Tablo 27’de, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 28’de gösterilmiştir. PLS modelinde dikkate alınan en iyi değerler SD ön işlem VIP dalga boyu seçim yönteminde ($RMSE_{Cal}=3,09$, $R^2_{Cal}=75,3$, $RPD_{Cal}=2,02$, $RMSE_{Val}=3,60$, $R^2_{Val}=66,5$, $RPD_{Val}=1,75$) gözlemlenmiştir (Tablo 27, Şekil 33). SVM modelleri içinde FD+SNV+SR kombinasyonu ile oluşturulan model ($RMSE_{Cal}=1,63$, $R^2_{Cal}=93,0$, $RPD_{Cal}=3,83$, $RMSE_{Val}=3,05$, $R^2_{Val}=55,0$, $RPD_{Val}=1,51$) tokoferol içeriğinin belirlenmesi konusunda diğer modellerden daha başarılı bulunmuştur (Tablo 28, Şekil 34). Kahrıman ve diğerleri (2019) mısır ununda tokoferol içeriğini tespit etmeye yönelik PLS yöntemi ile oluşturduğu model için hesaplanan değerlendirme istatistiklerine kıyasla ($RMSEC = 2.081$, $R^2_{Cal}=0.607$, $RMSE_{Val}=2.943$, $R^2_{Val}=0.515$, $RPD_{Val}=1.40$), bizim çalışmamızda başarılı bulunan modellerin daha doğru sonuç verebileceği anlaşılmıştır.

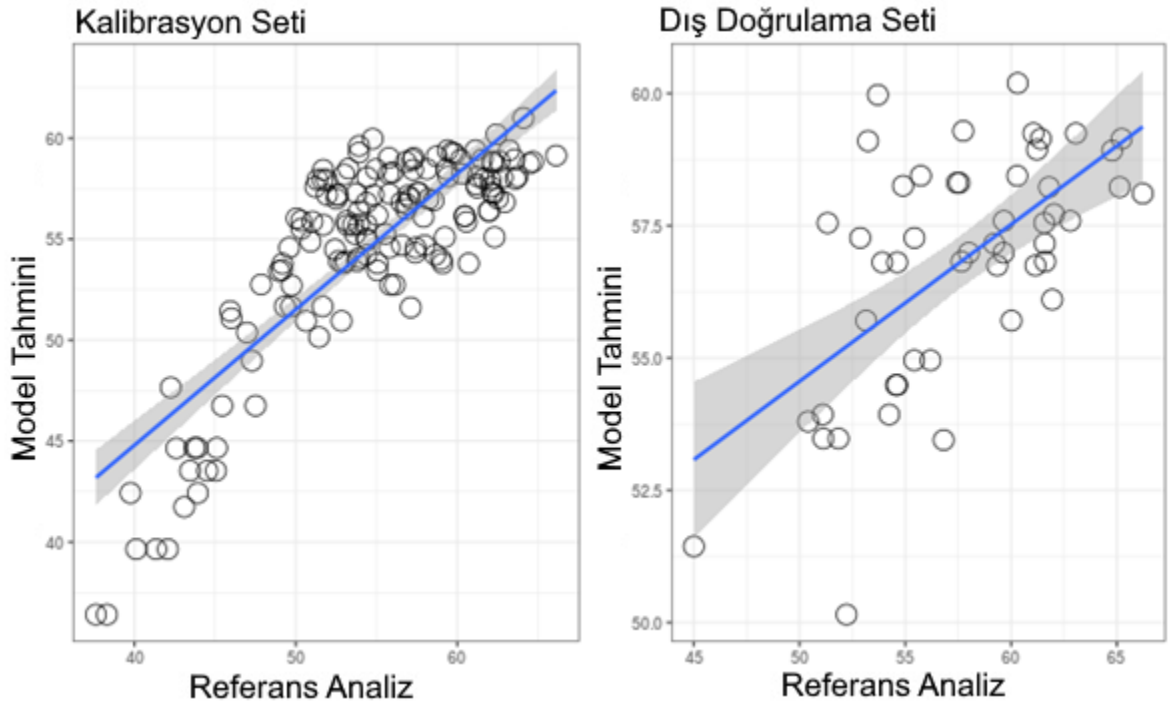
PLS yöntemi için en iyi sonuç veren modelde tarama yapılan aralıktaki bölgenin büyük kısmının etkili olduğu gözlemlenirken (Şekil 35), SVM yöntemi için (Şekil 36) yalnızca 1300 nm bölgesinde sınırlı sayıda dalga boyunun model için seçildiği gözlemlenmiştir. SVM modelinde seçilen etkili dalga boyu sayısının az olması, dış doğrulama setinde SVM modelinin PLS modeline göre tahmin gücünün düşmesine neden olmuştur.

Tablo 27.
Tokoferol içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

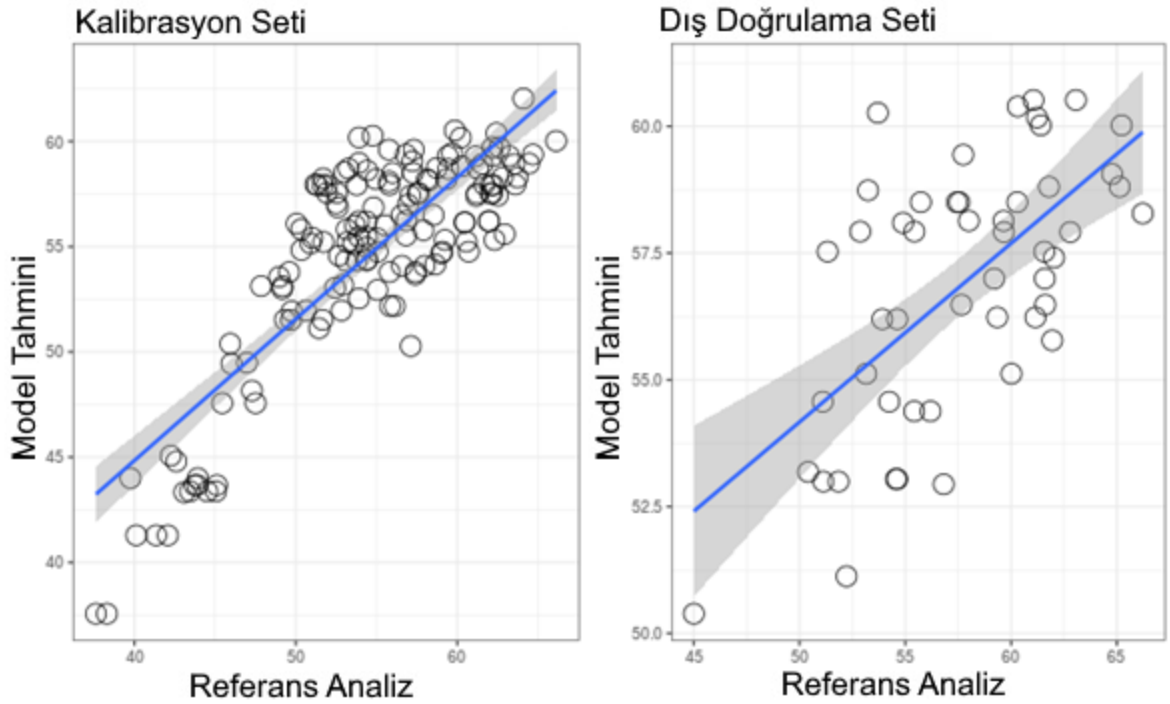
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	3,55	67,5	1,76	3,67	65,2	1,70
FD	Tüm Spektrum	3,04	76,0	2,05	3,68	64,9	1,70
SD	Tüm Spektrum	3,16	74,2	1,98	3,67	65,2	1,70
SNV	Tüm Spektrum	3,62	66,1	1,73	3,73	64,0	1,67
FD+SNV	Tüm Spektrum	3,30	71,9	1,89	3,72	64,2	1,68
SD+SNV	Tüm Spektrum	3,20	73,4	1,95	3,70	64,6	1,69
Önişlemsiz	VIP	3,55	67,5	1,76	3,67	65,2	1,70
FD	VIP	2,84	79,1	2,19	3,62	66,1	1,72
SD	VIP	3,09	75,3	2,02	3,60	66,5	1,73
SNV	VIP	3,61	66,2	1,73	3,72	64,2	1,68
FD+SNV	VIP	3,28	72,2	1,90	3,68	65,0	1,70
SD+SNV	VIP	3,24	72,7	1,92	3,62	66,2	1,73
Önişlemsiz	SR	3,55	67,5	1,76	3,67	65,2	1,70
FD	SR	3,04	76,1	2,05	3,68	65,0	1,70
SD	SR	3,15	74,2	1,98	3,67	65,1	1,70
SNV	SR	3,62	66,1	1,73	3,73	64,0	1,67
FD+SNV	SR	3,43	69,5	1,82	3,72	64,3	1,68
SD+SNV	SR	3,20	73,4	1,95	3,70	64,6	1,69

Tablo 28.
Tokoferol içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

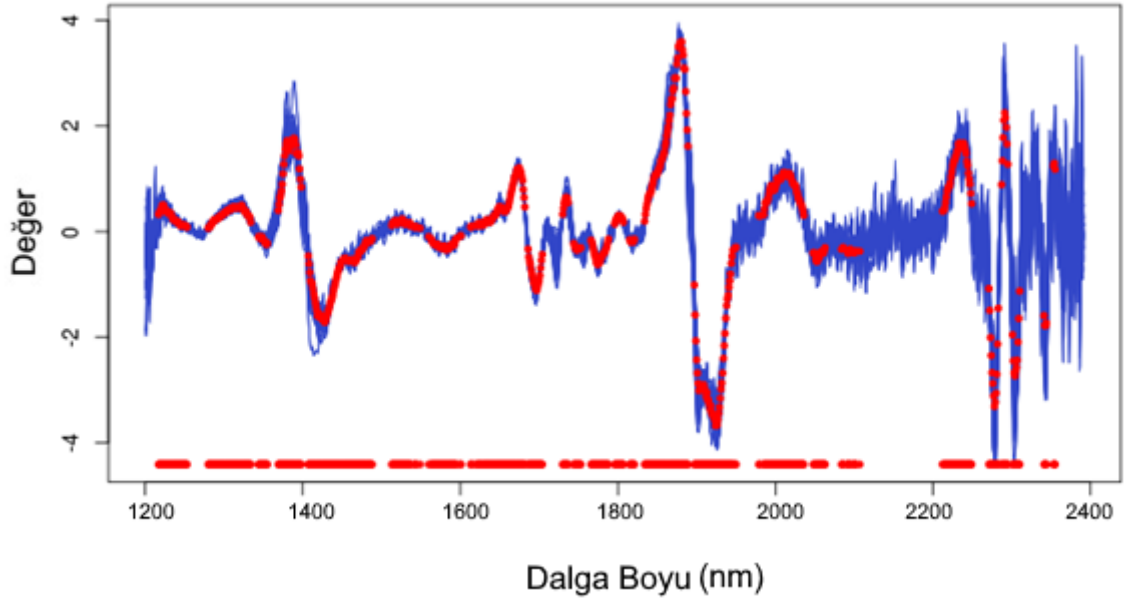
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	2,77	83,0	2,41	2,95	50,0	1,43
FD	Tüm Spektrum	1,46	94,0	4,16	3,06	45,0	1,37
SD	Tüm Spektrum	1,52	94,0	4,01	3,07	45,0	1,36
SNV	Tüm Spektrum	1,52	93,0	3,92	3,06	45,0	1,36
FD+SNV	Tüm Spektrum	1,49	94,0	4,06	3,06	45,0	1,36
SD+SNV	Tüm Spektrum	1,53	94,0	4,00	3,07	45,0	1,36
Önişlemsiz	VIP	6,23	00,0	1,00	5,26	33,0	0,87
FD	VIP	1,59	93,0	3,92	3,07	55,0	1,50
SD	VIP	1,51	94,0	4,13	3,06	55,0	1,50
SNV	VIP	2,88	79,0	2,16	3,41	44,0	1,35
FD+SNV	VIP	2,06	89,	3,04	3,16	52,0	1,45
SD+SNV	VIP	1,53	94,0	4,07	3,07	54,0	1,50
Önişlemsiz	SR	6,23	0,00	1,00	5,26	33,0	0,87
FD	SR	1,52	94,0	4,12	3,07	55,0	1,50
SD	SR	1,51	94,0	4,14	3,06	55,0	1,50
SNV	SR	6,23	0,00	1,00	5,26	33,0	0,87
FD+SNV	SR	1,63	93,0	3,83	3,05	55,0	1,51
SD+SNV	SR	1,50	94,0	4,16	3,07	55,0	1,50



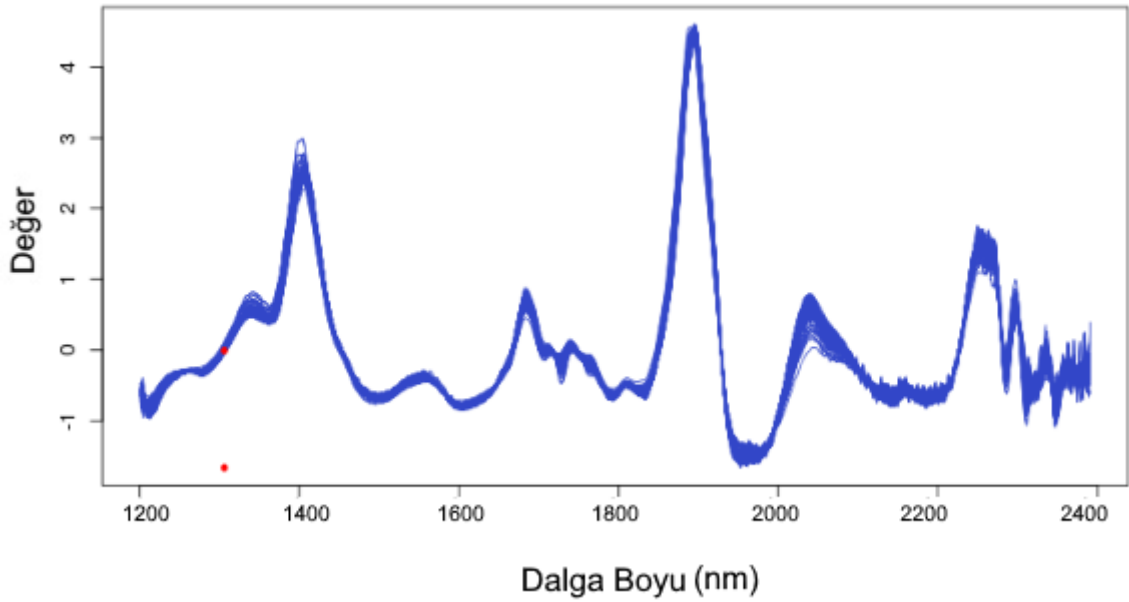
Şekil 33. Tokoferol içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 34. Tokoferol içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 35. Tokoferol içeriği için en iyi tahmin sonucu veren PLS modelinde etkili olan dalga boyları grafiği



Şekil 36. Tokoferol içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

4.10. Zein İçeriği

Zein grubu protein fraksiyonu mısır proteinleri içerisinde baskın gruptur ve amino esansiyel amino asit içeriği bakımından yeterli görülmemektedir. Zein içeriğine ait tanımyacı istatistikler Tablo 29'da sunulmuştur. Kalibrasyon seti ve dış doğrulama setinde zein içeriğinin dış doğrulama setinden bir miktar düşük olduğu saptanmıştır (Tablo 29). Žilić ve diğerleri (2011) 8 farklı mısır genotipinde zein içeriğini %2,33 ile %3,66 arasında

olduğunu rapor etmiştir. Araştırmamızda tespit edilen değerler bu sınırların dışında bulunmuştur. Bu durum kullanılan genetik materyalin çalışmalar arasında çok farklı özelliklere sahip olmasına bağlanabilir.

Tablo 29.

Zein içeriğine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

Örnek Seti	N	Ortalama	S. Sapma	Minimum	Maksimum
Kalibrasyon	150	1,70	0,52	0,70	4,10
Dış Doğrulama	50	1,83	0,57	0,88	3,66

Zein içeriğine yönelik oluşturulan PLS tahmin modelleri için bulunan değerler Tablo 30'da, SVM model değerlendirme sonuçları ise Tablo 31'de gösterilmiştir. PLS yönteminde en iyi tahmin sonuçları değeri FD+SNV+VIP modelinden ($RMSE_{Cal}=0,16$, $R^2_{Cal}=90,0$, $RPD_{Cal}=3,18$, $RMSE_{Val}=0,29$, $R^2_{Val}=70,1$, $RPD_{Val}=1,84$) elde edilmiştir (Tablo 30, Şekil 37) . SVM modelleri içinde SD+SNV modelin ($RMSE_{Cal}=0,05$, $R^2_{Cal}=99,0$, $RPD_{Cal}=10,70$, $RMSE_{Val}=0,23$, $R^2_{Val}=88,0$, $RPD_{Val}=2,90$) diğer modellerden daha başarılı sonuç verdiği saptanmıştır (Tablo 31, Şekil 38). Kahrıman ve diğerleri (2020) zein içeriğine yönelik oluşturdukları PLS tahmin modelinde dış doğrulama setinde R^2 değerini 89,9, RPD değerini 2,45 ve RMSEC değerini 0,330 olarak belirlemiştir. Araştırmamızda spektral ön işlem uygulamaları kullanılarak oluşturulan modelin tahmin başarısı bu modelden daha yüksek bulunmuştur.

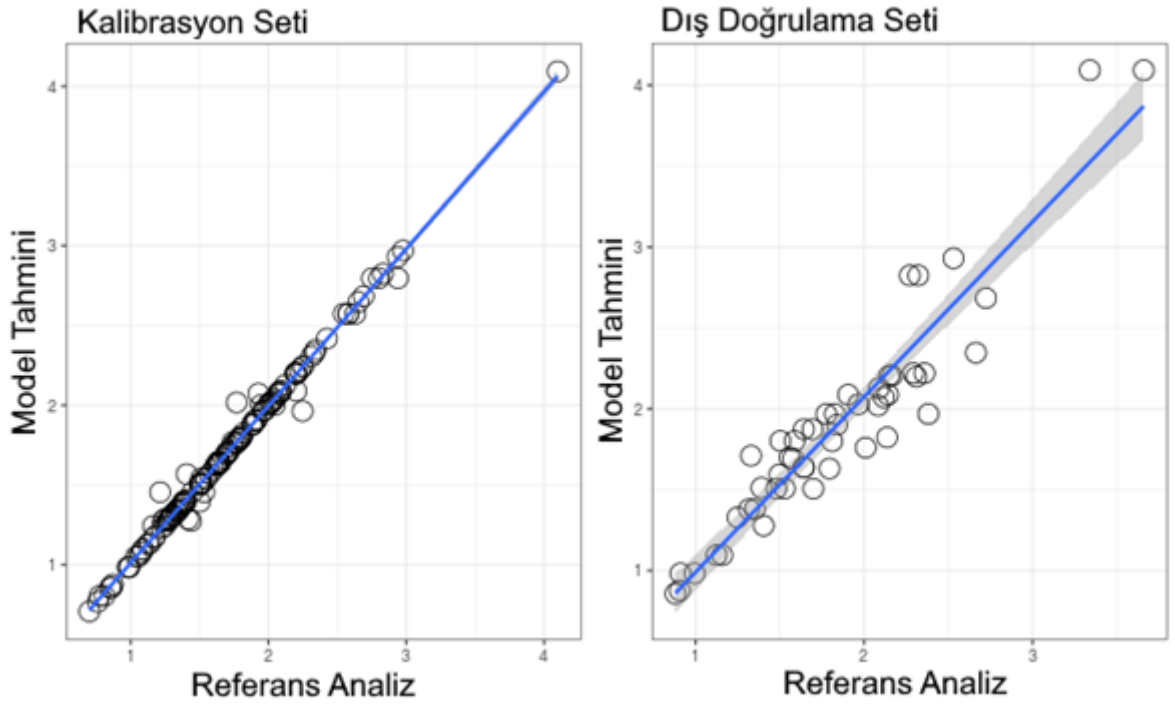
Zein içeriğine ait oluşturulan PLS modeline ait dalga boyu grafiğinde (Şekil 39) 1200 nm, 1400nm, 1900nm, 2200 nm ve 2300 nm dalga boylarında yakın bölgelerde etkili dalga boyuna sahip noktalar ve SVM modeline ait dalga boyu grafiğinde (Şekil 40) elde edilen sonuçlara göre ise neredeyse tüm dalga boylarının etkili olduğu saptanmıştır. Kahrıman ve diğerleri (2020) zein içeriğine yönelik oluşturdukları modelde birinci overton (1663–1687 nm, 1744–1762 nm, 2028–2046 nm) ve kombinasyon bant bölgelerindeki (2061–2079 nm, 2274–2227 nm, 2300–2303 nm, 2133–2167 nm) dalga boylarının model tahminin de etkili olduğunu rapor etmiştir. Çalışmamızda oluşturulan modellerde etkili olan dalga boylarının Kahrıman ve diğerleri (2020b) tarafından rapor edilen bölgeler dışında başka bölgelerde de bulunduğu gözlenmiştir. Bu durum zein içeriğinin tespiti amacıyla spektral model geliştiril iken spektral ön işlem uygulamasının tahmin değişkenine etki eden dalga boylarının değişimine neden olabileceğine işaret etmektedir.

Tablo 30.
Zein içeriğine ilişkin PLS model sonuçları

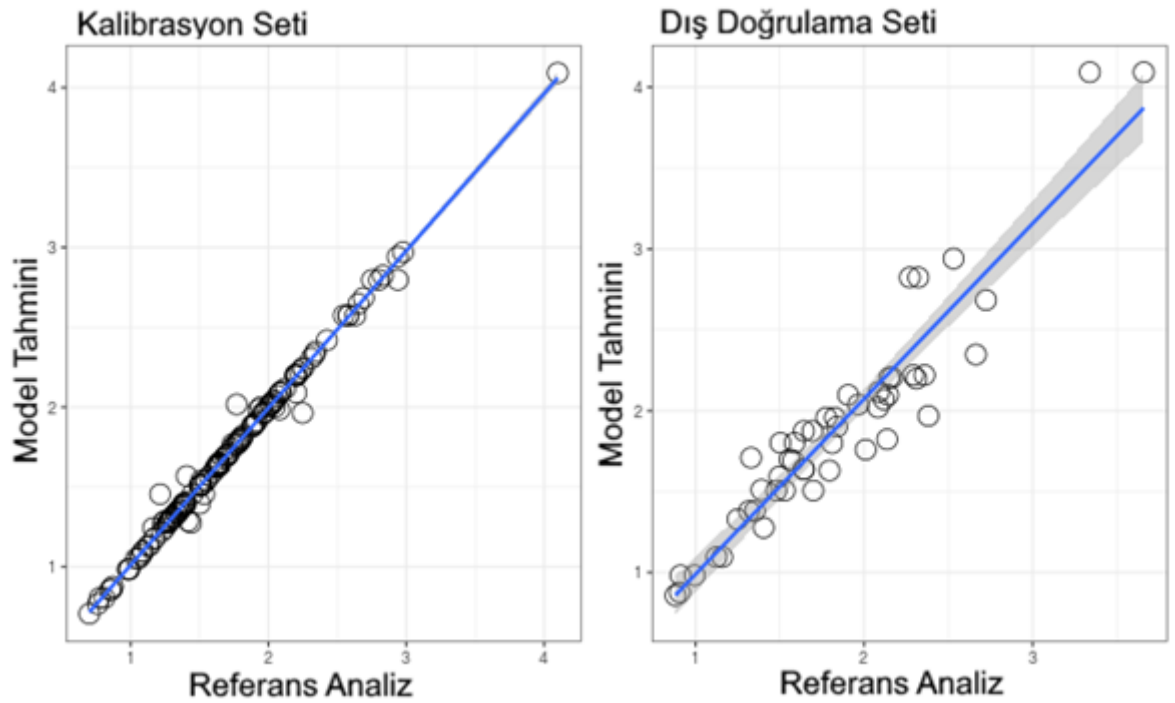
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,50	9,77	1,06	0,51	5,70	1,03
FD	Tüm Spektrum	0,49	11,1	1,06	0,50	7,13	1,04
SD	Tüm Spektrum	0,49	12,3	1,07	0,50	7,65	1,04
SNV	Tüm Spektrum	0,45	24,0	1,15	0,48	15,0	1,09
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,26	75,7	2,04	0,38	45,9	1,37
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,41	37,6	1,27	0,49	12,2	1,07
Önişlemsiz	VIP	0,50	9,77	1,06	0,51	5,70	1,03
FD	VIP	0,49	11,2	1,07	0,50	7,74	1,04
SD	VIP	0,49	12,3	1,07	0,50	8,59	1,05
SNV	VIP	0,38	45,6	1,36	0,45	26,7	1,17
FD+SNV	VIP	0,16	90,0	3,18	0,29	70,1	1,84
SD+SNV	VIP	0,17	88,9	3,01	0,34	56,4	1,52
Önişlemsiz	SR	0,50	9,77	1,06	0,51	5,70	1,03
FD	SR	0,49	11,0	1,06	0,50	7,14	1,04
SD	SR	0,49	12,3	1,07	0,50	7,65	1,04
SNV	SR	0,45	26,3	1,17	0,48	16,8	1,10
FD+SNV	SR	0,16	90,7	3,30	0,31	65,8	1,72
SD+SNV	SR	0,50	7,96	1,05	0,53	-1,59	1,00

Tablo 31.
Zein içeriğine ilişkin SVM model sonuçları

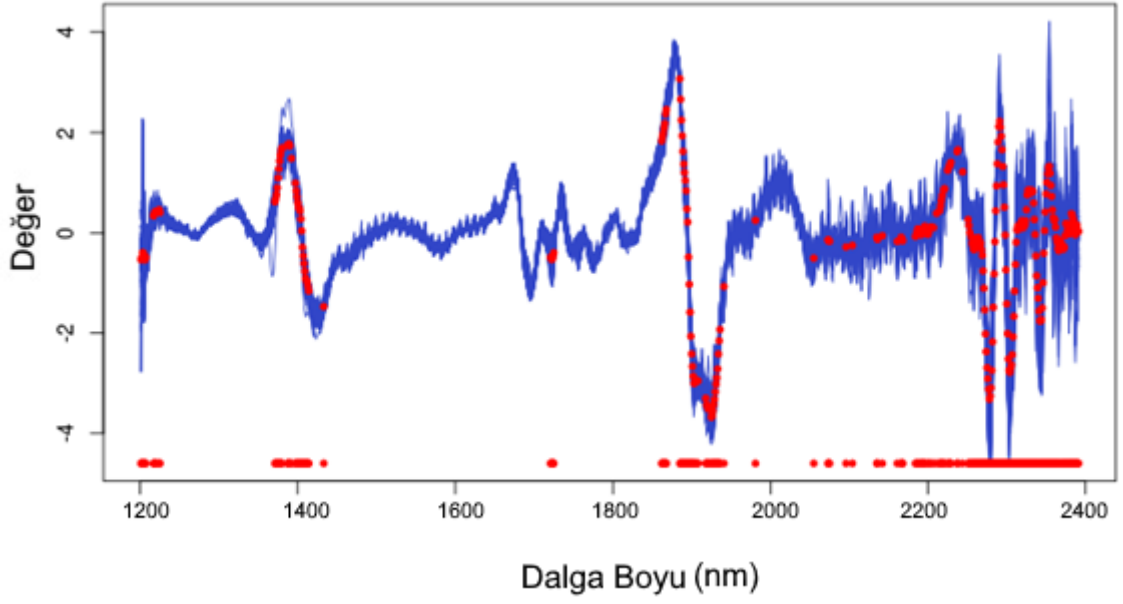
Önişlem	Dalga Boyu Seçmi	RMSE _{Cal}	R ² _{Cal}	RPD _{Cal}	RMSE _{Val}	R ² _{Val}	RPD _{Val}
Önişlemsiz	Tüm Spektrum	0,10	97,0	5,64	0,27	86,0	2,65
FD	Tüm Spektrum	0,05	99,0	10,42	0,23	88,0	2,90
SD	Tüm Spektrum	0,05	99,0	10,94	0,23	88,0	2,89
SNV	Tüm Spektrum	0,05	99,0	10,70	0,23	88,0	2,90
FD+SNV	Tüm Spektrum	0,05	99,0	10,54	0,23	88,0	2,89
SD+SNV	Tüm Spektrum	0,05	99,0	10,51	0,23	88,0	2,90
Önişlemsiz	VIP	0,53	0,01	1,00	0,60	0,01	0,96
FD	VIP	0,07	98,0	7,85	0,21	86,0	2,69
SD	VIP	0,05	99,0	10,95	0,23	84,0	2,52
SNV	VIP	0,25	78,0	2,13	0,22	85,0	2,65
FD+SNV	VIP	0,08	98,0	6,66	0,21	87,0	2,75
SD+SNV	VIP	0,05	99,0	10,04	0,23	84,0	2,52
Önişlemsiz	SR	0,53	0,10	1,00	0,60	0,11	0,96
FD	SR	0,05	99,0	10,95	0,23	84,0	2,53
SD	SR	0,05	99,0	11,23	0,23	84,0	2,53
SNV	SR	0,18	88,0	2,92	0,21	86,0	2,71
FD+SNV	SR	0,05	99,0	9,63	0,22	85,0	2,60
SD+SNV	SR	0,05	99,0	10,56	0,23	84,0	2,53



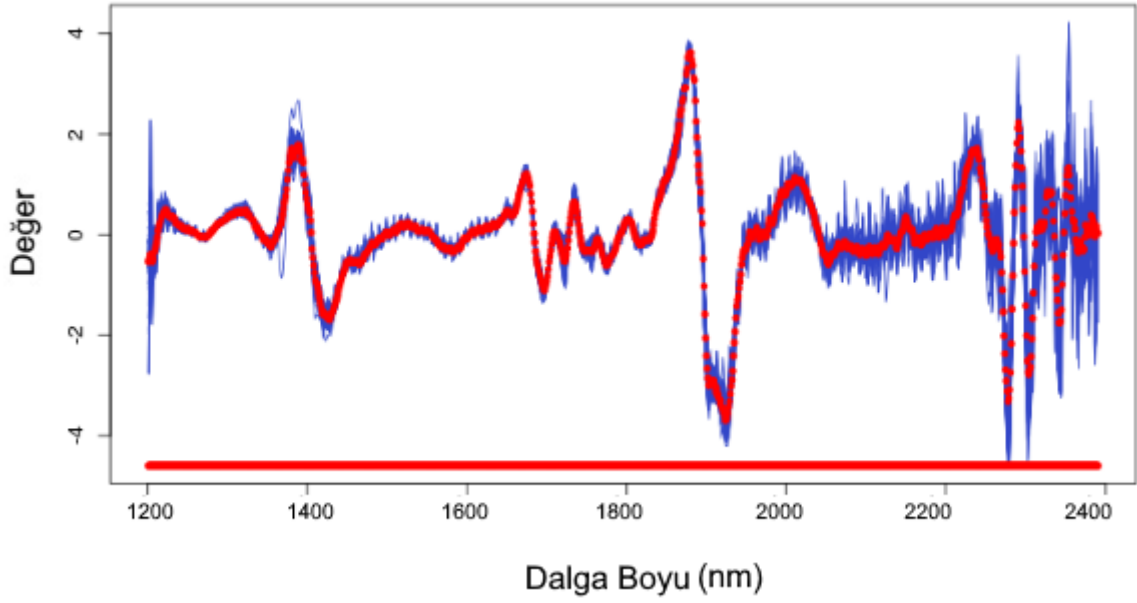
Şekil 37. Zein içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 38. Zein içeriği için SVM yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 39. Zein içeriği için PLS yöntemi en iyi tahmin sonucu veren modele ilişkin tahmin grafikleri



Şekil 40. Zein içeriği için en iyi tahmin sonucu veren SVM modelinde etkili olan dalga boyları grafiği

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında genetik farklılığı bilinen ve tane kalite özellikleri bakımından farklılık gösteren mısır örnekleri kullanılarak mısır tohumunda sekonder biyokimyasalların NIR spektroskopisi ile belirlenmesinde kemometrik yöntemlerin etkisi araştırılmıştır. Araştırmada 200 öğütülmüş mısır örneği kullanılmış ve 3 spektral ön işlem tekniği, 2 dalga boyu seçim yöntemi ve iki diğerleri modelleme yönteminden elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır.

Araştırma sonuçlarına göre, değerlendirmeye alınan tüm modeller içerisinde en başarılı bulunan modellerin spektral ön işlem ve dalga boyu seçim yöntemlerinin uygulandığı veri setleri ile oluşturulan modeller olduğu görülmüştür. Öyle ki çalışmada oluşturulan toplam 360 modelden PLS ve SVM modelleme yöntemlerine göre başarılı bulunan 20 adet modelden 16'sında dalga boyu seçim yöntemi uygulandığı, 15'inde ise spektral ön işlem yapıldığı görülmüştür. Tez çalışmasında hedef değişken olarak ele alınan özelliklerde başarılı tahmin sonucu veren modellerin, spektral ön işlem ve dalga boyu seçim yöntemlerine göre durumu Tablo 32'de sunulmuştur.

Tablo 32

Çalışmada kemometrik tekniklere göre hedef değişkenler için en başarılı bulunan model kombinasyonları

Hedef Değişken	Başarılı Bulunan Model Kombinasyonu	R²_{Cal}	R²_{Val}
Amiloz	FD-SNV+SR-SVM	97,0	89,0
Amilopektin	No-No-SVM	96,0	93,0
Fitik asit	No-No-PLS	87,0	84,0
Zein	SD+SNV-No-SVM	99,0	88,0
Lisin	SNV-SR-SVM	87,0	78,0
Triptofan	FD-VIP-PLS	85,0	73,0
Antosiyanin	FD+SNV-SR-SVM	96,0	90,0
Fenolik	No-VIP-PLS	71,0	66,0
Karotenoid	FD-VIP-SVM	99,0	96,0
Tokoferol	FD+SNV-SR-SVM	93,0	67,0

Yurkarıda sunulan kombinasyonların karşılaştırılan modeller içerisinde hedef değişkenler için en iyi tahmin sonucunu verdiği düşünülür ise, bu özelliklere yönelik oluşturulacak ticari veya lokal kalibrasyon modellerinin tespit edilen kombinasyonlar kullanılarak oluşturulması modellerin tahmin gücü bakımından yararlı olacaktır. Özellikle NIR ile tespiti zor olan minör kimyasal bileşenlerin tespitinde uygun kemometrik işlem

kombinasyonlarının kullanılması uygulamada tahmin güvenilirliği yüksek modellerin oluşturulmasına imkân verebilir.

Tez çalışmasında incelenen özelliklerin tarama yapılan spektral aralıktaki dalga boyları ile ilişkileri başarılı bulunan modellere göre irdelenmiştir. Dalga boyu seçim yöntemlerinin kullanıldığı modellerde etkili bulunan değişkenlerin biyokimyasal bileşenlere göre değişim gösterdiği anlaşılmıştır. Buna dayalı olarak mısır ununda minör bileşenlerin tespiti için oluşturulacak modellerde hedef değişkene göre fdiğerlerilid alga boylarının kullanılmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

İleriki çalışmalarda bu araştırmada ele alınmamış dalga boyu seçim yöntemleri ile spektral model oluşturma tekniklerinin etkinliğinin araştırılması faydalı olacaktır. Diğer tarftan farklı tarımsal ürünlere yönelik oluşturulacak NIR spektroskopi modellerinin tahmin başarısına kemometrik tekniklerin etkisinin de ele alınmasında yarar vardır.

KAYNAKLAR

- Abdel-Aal, E.S.M., ve Hucl, P. (1999). A rapid method for quantifying total anthocyanins in blue aleurone and purple pericarp wheats. *Cereal Chemistry*, 76, 350-354.
- Areyne, M., Sultana, N., ve Sher Bahadur, S., 2007. Multivariate calibrations in UV spectrophotometric analysis. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 20,163-74.
- Baker H., ve O Frank. (1968). *Tocopherol. Methods and Interpretation*, NewYork Interscience Publisher, John Wiley and Sons, Inc, Clinical Vitaminology.
- Baye T. M., Pearson T.C., ve Settles A.M. (2006). Development of a calibration to predict maize seed composition using single kernel near infrared spectroscopy. *Journal of Cereal Science*, 43(2), 236-243.
- Campbell M.R., Brumm T.J., ve Glover D.V. (1997). Whole grain amylose analysis in maize using near-infrared transmittance spectroscopy. *Cereal Chemistry*, 74(3), 300-303.
- Coureur, P.D., Genick, U. K., 2007. Triggering and monitoring light sensing reactions in protein crystals, Editor(s): Melvin I. Simon, Brian R. Crane, Alexandrine Crane, *Methods in Enzymology, Academic Press, Volume 422*, pp 305-337.
- Cong, B., Maxwell, C., Luck, S., Vespestad, D., Richard, K., Mickelson, J., ve Zhong, C. (2015). Genotypic and environmental impact on natural variation of nutrient composition in 50 non genetically modified commercial maize hybrids in North America. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(22), 5321-5334.
- Cozzolino D., Fassio A., ve Gimenez A. (2001). The use of near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to predict the composition of whole maize plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(1), 142-146.
- Egesel C.Ö.,ve Kahrman F., (2012). Determination of quality parameters in maize by nir reflectance spectroscopy. *Journal Of Agricultural Sciences, Journal of Agricultural Sicences*, vol.18, pp.43-53.
- Egesel, C.Ö., Kahrman F., Kavdir İ., Ekinci N.,ve Büyükcan M.B., (2015). Mısırdaki protein ve yağ oranının FT-NIR (Fourier Dönüşümlü Yakın Kızıl Ötesi Yansıma) spektroskopisi yöntemi ile tespitinde örnek tipi ve kemometrik metodun etkisi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10, 51-61.
- Egesel C.Ö., Kahrman F., Ekinci N., Kavdir İ.,ve Büyükcan M.B., (2016). Analysis of fatty acids in kernel, flour and oil samples of maize by nir spectroscopy using

- conventional regression methods, *Cereal Chemistry*, 93, 487-492.
- Feng, X., Zhao, Y., Zhang, C., Cheng, P., ve He, Y., (2017). Discrimination of transgenic maize kernel using nir hyperspectral imaging and multivariate data analysis, *sensors* 2017, 17, 1894; doi:10.3390/s17081894.
- Fertig, C. C., Podczek, F., Jee, R. D., ve Smith, M. R. (2004). Feasibility study for the rapid determination of the amylose content in starch by near-infrared spectroscopy. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 21(2-3), 155-159.
- Flammer J., Mozaffarieh M., ve Bebie H., (2013). The Interaction between light and matter. *In: Basic Sciences in Ophthalmology*. Springer, Berlin, Heidelberg
- Galicia, L., Nurit, E., Rosales, A., ve Palacios-Rojas, N. (2009). Laboratory protocols (2008): Maize nutrition quality and plant tissue analysis laboratory. CIMMYT, 42.
- Haug, W., ve Lantzsch, H-J. (1983). Sensitive method for the rapid determination of phytate in cereals and cereal products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 34:1423–1426.
- Kahriman F., ve Egesel C.Ö., (2011). Development of a calibration model to estimate quality traits in wheat flour using nir (near infrared reflectance) spectroscopy, *Journal of Agricultural Sciences*, 43, 392-400.
- Kahriman F., Egesel C.Ö., Dönmez N.İ., ve Bay S., (2015). Mısırdaki karotenoid içeriğinin nir (Yakın Kıızıl Ötesi Spektroskopisi) ile tespiti, 11. Tarla Bitkileri Kongresi, Çanakkale, Türkiye, 7-10 Eylül 2015, ss.252-252
- Kahriman, F., ve Egesel C.Ö., 2018. Using near infrared (NIR) spectroscopy in the analysis of cereal products: the example of maize, in: *Recent Researches in Science and Landscape Management* (Ed: Prof. Dr. Recep Efe). Chapter 38, pp. 560-574.
- Kahriman F., Egesel C.Ö., (2016). Comparison of spectral and molecular analyses for classification of long term stored wheat samples, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 36, 1266-1272.
- Kahriman F., (2017). Mısır yağında yağ asitlerinin uv-vis spektroskopisi ve kemometrik yöntemler yardımıyla tespit edilmesi, *Journal Of Food And Health Science*, 3:82-89.
- Kahriman F., Öner F. , Türk F., Gökçe A., Düzen E., Onaç İ., ve Egesel, C.Ö., (2017). Efficiency of different chemometric methods for determination of oil content in maize by nir spectroscopy, AGROSYM (2017), Jahorina, BOSNA HERSEK, 5 Ekim - 8 Aralık 2017.
- Kahriman F., Onaç İ., Mert F., Öner F., ve Egesel C.Ö., (2019). Determination of carotenoid and tocopherol content in maize flour and oil samples using near-infrared

- spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 52, 473-481.
- Kahriman, F., ve Liland, K-H. (2020). SelectWave: a graphical user interface for spectral data analysis, <https://bafr.shinyapps.io/SelectWave/>
- Kahriman F., Songur U., Şerment M., Akbulut Ş., ve Egesel C.Ö. (2020a). Comparison of colorimetric methods for determination of phytic acid content in raw and oil extracted flour samples of maize. *Journal of Food Composition and Analysis*, 86, 103380.
- Kahriman F., Onaç İ., Öner F., Mert-Turk F., ve Egesel C.Ö. (2020b). Analysis of secondary biochemical components in maize flour samples by NIR (near infrared reflectance) spectroscopy. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14, 2320–2332.
- Kaufman R.C., Wilson J.D., Bean S.R., Herald T.J., ve Shi Y.C. (2015). Development of a 96-well plate iodine binding assay for amylose content determination. *Carbohydrate Polymers*, 115, 444-447.
- Kays S., Barton I., Franklin ve Windham W. (2000). Predicting protein content by near infrared reflectance spectroscopy in diverse cereal food products. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 8(1), 35-44.
- Kean, E. G., Hamaker, B. R., ve Ferruzzi, M. G. (2008). Carotenoid bioaccessibility from whole grain and degermed maize meal products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(21), 9918-9926.
- Khomchenko, A.V., 2005. Interaction of light with matter, In “thin films and nanostructures-waveguide of spectroscopy of thin films”, *Academic Press*, Volume 33, 2005, Pages 5-20
- Lago C., Cassani E., Zanzi C., ve Pilu R. (2014). Development and study of a maize cultivar rich in anthocyanins: coloured polenta, a new functional food. *Plant Breeding*, 133(2), 210–217.
- Leari, R., (2002). Chemometrics: from classical to genetic algorithms. *Grasas y Aceites*. 53(1): 115-127.
- Lopez-Martinez, L.X., Oliart-Ros, R.M., Valerio-Alfaro, G., Lee, C.H., Parkin, K.L., ve Garcia, H.S. (2009). Antioxidant activity, phenolic compounds and anthocyanins content of eighteen strains of Mexican maize. *LWT-Food Science and Technology*, 42, 1187–92.
- Martin, G.,ve Pretzel, B., (1991). UV-VIS-NIR spectroscopy: what is it & what does it do? *Conservation Journal*, Issue 1.

- Mangalvedhe, A.A., Danao, M.C., Paulsmeyer, M., Rausch, K.D., Singh, V., ve Juvik, J.A., (2015). Anthocyanin determination in different corn hybrids using near infrared spectroscopy. *ASABE Annual International Meeting*, New Orleans. Paper Number: 152181716.
- Meng, Q., Murray, S.C., Mahan, A., Collison, A., Yang, L. ve Awika, J. (2015), Rapid estimation of phenolic content in colored maize by near-infrared reflectance spectroscopy and its use in breeding. *Crop Science*, 55, 2234-2243.
- Onaç İ., Kahriman F., ve Baytekin H., (2017). Mısırdaki nem içeriğinin yakın kızıl ötesi (NIR) spektroskopisi ile tespitinde farklı kemometrik yöntemlerin etkisinin belirlenmesi, *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 4, 117-124.
- Orman B.A., ve 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.
- Orman B.A., ve Schumann R.A. (1992). Nondestructive single-kernel oil determination of maize by near-infrared transmission spectroscopy. *JAOCs*, 69, 1036–1038
- Pasquini, C., (2003). Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J Braz. Chem. Soc.*, 14(2), 198-219.
- Pixley, K., Rojas, N. P., Babu, R., Mutale, R., Surles, R., ve Simpungwe, E. (2013). Biofortification of maize with provitamin A carotenoids. *In carotenoids and human health*, 271-292.
- Redaelli R., Alfieri M., ve Cabassi G., (2016). Development of a NIRS calibration for total antioxidant capacity in maize germplasm. *Talanta*, 154, 164-168.
- Rodriguez-Amaya, D.B., ve Kimura, M. (2004). HarvestPlus handbook for carotenoid analysis. *HarvestPlus Technical Monograph Series 2*. IFPRI, Washington, D.C., and CIAT, Cali.
- Rosales, A., Galicia, L., Oviedo, E., Islas, C., ve Palacios-Rojas, N. (2011) Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for protein, tryptophan, and lysine evaluation in quality protein maize (QPM) breeding programs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 10781– 10786.
- Spielbauer G., Armstrong P., Baier J.W., Allen W.B., Richardson K., Shen B., ve Settles, A.M., (2009). High-throughput near-infrared reflectance spectroscopy for predicting quantitative and qualitative composition phenotypes of individual maize kernels. *Cereal Chemistry Journal*, 86(5), 556-564.
- Tallada J.G., Palacios-Rojas N., ve Armstrong P.R., (2009). Prediction of maize seed

- attributes using a rapid single kernel near infrared instrument. *Journal of Cereal Science*, 50(3), 381-387.
- Ünlü E., Mutlu E., Polat M., Ceri S., ve Kahrman F. (2018). Diversity among Turkish maize landraces based on protein band analyses and kernel biochemical properties. *Journal of Crop Improvement*, 32, 175-187.
- Wold, S., Berglund, A., ve Kettaneh, N., (2002). New and old trends in chemometrics. How to deal with the increasing data volumes in R&D&P (research, development and production) - with examples from pharmaceutical research and process modeling, *Journal of Chemometrics*.16, 377-386
- Yau J.C., Bockholt A.J., Smith J.D., Rooney L.W., ve De Waniska R.D. (1999). Maize endosperm proteins that contribute to endosperm lysine content. *Cereal Chemistry*,76, 668-672.
- Yi, L., Dong, N., Yun, Y., Deng, B., Ren, D., Liu, S., ve Liang, Y., (2016). Chemometric methods in data processing of mass spectrometry-based metabolomics: A review, *Analytica Chimica Acta*, 914, 17-34,
- Žilić, S., Milasinovic, M., Terzic, D., Barac, M., ve Ignjatovic-Micic, D. (2011). Grain characteristics and composition of maize specialty hybrids. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 9(1), 230-241.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet ŞERMENT
Doğum Yeri : Çanakkale
Doğum Tarihi : 09.08.1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 2016
Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, 2017
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

1) SCI

- Kahrıman F., Aktaş F., Songur U., Şerment M., Egesel C.Ö., Screening Turkish maize landraces for kernel oil content and oil quality traits, Plant Genetic Resources-Characterization And Utilization, vol.Accepted, no.Accepted, pp.0-0, 2020
- Kahrıman F., Songur U., Şerment M., Akbulut Ş., Egesel C.Ö., Comparison of colorimetric methods for determination of phytic acid content in raw and oil extracted flour samples of maize, Journal of Food Composition And Analysis, vol.86, pp.103380-103380, 2020
- Kahrıman F., Şerment M. , Haşlak M., Kang M.S., Pollen effect (xenia) for evaluating breeding materials in maize, Genetika-Belgrade, vol.49, pp.217-234, 2017

b) Bildiriler

1) Uluslararası

- Şerment M. , Kahrıman F., Yakın Kıızıl Ötesi (Nır) Spektroskopisi ve doğrusal ayırım analizi (Lda) ile öğütülmüş mısır örneklerinin karotenoid içeriğine göre sınıflanması, Hasat

Uluslararası Tarım ve Orman Kongresi, ANKARA, TÜRKİYE, 21-23 Haziran 2019, pp.223-223

- Kahriman F., Egesel C.Ö., Baytekin H., Şerment M., Songur U., Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanmış yerel mısır popülasyonlarının Çanakkale koşullarındaki performanslarının değerlendirilmesi, Türkiye 13. Ulusal, 1. Uluslararası Tarla Bitkileri Kongresi, ANTALYA, TÜRKİYE, 1-4 Kasım 2019, cilt.1, ss.17-27

2) Ulusal

- Yildirim M., Erken O., Şerment M., Yazgan H., Kahriman F., Farklı sulama düzeylerinin mısır ıslah popülasyonlarında bazı bitkisel özellikler üzerine etkileri, Çanakkale II. Tarım Sempozyumu, BURSA, TÜRKİYE, 14-15 Aralık 2017, ss.142-142

c) Katıldığı Projeler

- Ülkesel Mısır Gen Kaynaklarının Bazı Agronomik Özellikler ile Beslenme Açısından Önem Taşıyan Kalite Özellikleri Bakımından Taranması ve Bu Özelliklerde Genotip x Çevre İnteraksiyonunun İncelenmesi, BAP Diğer, FIA-2017-961, Araştırmacı, 2017-2018.

- Öğütülmüş Mısır Numunelerinde Kalite Bileşenlerinin NIR (Yakın Kızılötesi Yansıma) Spektroskopisi ile Tespitinde Farklı Kemometrik Tekniklerin Etkisi, BAP Y.Lisans, FYL-2018-2754, Araştırmacı

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Tarım Kredi Kooperatifi, 2019-

İLETİŞİM

E-posta Adresi : mehmet_serment@hotmail.com

ORCID : 0000-000X-0958-58XX