



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**TARIM MAKİNALARI VE TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**KİRAZ DOMATESTE BAZI KALİTE KRİTERLERİNİN FT-NIR
SPEKTROSKOPİ KULLANARAK HASARSIZ OLARAK TAHMİN
EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜSEYİN SELEN

Tez Danışmanı

PROF. DR. İSMAİL KAVDIR

ÇANAKKALE – 2021



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

TARIM MAKİNALARI VE TEKNOLOJİLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KİRAZ DOMATESTE BAZI KALİTE KRİTERLERİNİN FT-NIR
SPEKTROSKOPİ KULLANARAK HASARSIZ OLARAK TAHMİN EDİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜSEYİN SELEN

Tez Danışmanı
PROF. DR. İSMAİL KAVDIR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 118O679

ÇANAKKALE – 2021

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Hüseyin SELEN

31/08/2021

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. İsmail KAVDIR, alıŐma sÜresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen Dr. Öęr. Üyesi Mehmet Burak BÜYÜKCAN hocama, çalışma boyunca yardımını eksik etmeyen Aysun İğDECI arkadaşıma ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme ve sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.”

Hüseyin SELEN
anakkale, Aęustos 2021

ÖZET

KİRAZ DOMATESTE BAZI KALİTE KRİTERLERİNİN FT-NIR SPEKTROSKOPİ KULLANARAK HASARSIZ OLARAK TAHMİN EDİLMESİ

Hüseyin SELEN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmail KAVDIR

31/08/2021, 71

Bu çalışmada, Çanakkale ve ülkemiz için önemli bir ürün olan domateste sertlik, suda çözümlü kuru madde (SÇKM) ve pH gibi içsel kalite özelliklerinin FT-NIR spektroskopi kullanarak hasarsız olarak tahmin edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada yaklaşık 720 adet Yingzi F1 kiraz domates çeşidine ait örnek kullanılmıştır. Hasat edilen domatesler üzerinde öncelikle hedeflenen hasarsız spektroskopik ölçümler ve ardından da hasarlı olarak yapılan standart ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Domatesler üzerinde hasarsız olarak gerçekleştirilen spektral ölçümler FT-NIR spektrometre ile spektrumun NIR bölgesinde yansıma ve iletim modlarında olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Standart fiziksel ölçümler, spektral ölçümlerin ardından önce sertlik, sonra SÇKM ve en son olarak ta pH olmak üzere her bir domates için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

Spektral ve fiziksel ölçümler tamamlandıktan sonra, bu ölçümler ve Kısmi En Küçük Kareler (PLS) analiz tekniklerinin kullanılması ile kiraz domateste sertlik, SÇKM ve pH gibi fiziksel özelliklerin hasarsız olarak tahmin edilmesi için kalibrasyon modelleri geliştirilmiştir. Kalibrasyon modellerinin geliştirilmesinden sonra, geliştirilen modeller, kalibrasyonda kullanılmayan domates spektrum örnekleri ile teste tabii tutulmuşlardır.

Kiraz domateslerin sertlik özelliklerinin tahmin edilmesinde Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:3, Alan1:2 ve Alan2:3 gibi sertlik özellikleri etkili olmuşlardır. Buna göre, en başarılı sertlik tahmini FT-NIR spektrometre ile iletim modunda alınan spektrumların kullanılması ile elde edilmiştir ($R^2=0.801$, RMSEP=256.0).

Kiraz domateslerin SÇKM özelliklerinin hasarsız olarak tahmin edilmesinde en başarılı uygulama MPA-FT-NIR spektrometrenin iletim modunda kullanılması ile elde edilmiştir ($R^2=0.86$, RMSEP=0.38);

Kiraz domateslerin pH fiziksel özelliklerinin hasarsız olarak tahmin edilmesinde en başarılı sonuç, diğer fiziksel özelliklerin tahminindeki kadar başarılı olmasa da MPA-FT-NIR spektrometre ile yansıma modunda yapılan spektral ölçümlerin kullanılması ile elde edilmiştir ($R^2=0.56$, RMSEP=0.15).

Anahtar Kelimeler: FT-NIR Spektroskopi, Kiraz Domates, Hasarsız SÇKM Tahmini, Hasarsız Sertlik Tahmini, Hasarsız pH Tahmini, PLS Analizi

ABSTRACT

PREDICTION OF SOME QUALITY CRITERIONS OF CHERRY TOMATOES NON-DESTRUCTIVELY USING FT-NIR SPECTROSCOPY

Hüseyin SELEN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate Training Institute

Department Of Agricultural Machinery Master's Thesis

Advisor: Prof. Dr. İsmail KAVDIR

31/08/2021, 71

In this study, it was aimed to predict inner physical quality properties of cherry tomatoes such as firmness, soluble solids and pH non-destructively using FT-NIR spectroscopy. Around 720 cherry tomatoes from Yingzi F1 variety were used in this work. First, targeted non-destructive spectroscopic measurements and then destructive measurements of physical properties were performed on tomatoes.

Spectral measurements performed non-destructively on tomatoes were done using a FT-NIR spectrometer in NIR region of the spectrum in two different modes as reflectance and transmittance. Destructive physical measurements of tomatoes were performed after spectral measurements in the order of first firmness, then soluble solids and finally pH, performing the measurements on each tomato individually.

Calibration models were developed to predict physical properties of cherry tomatoes such as, firmness, soluble solids and pH non-destructively using physical and spectral measurements and Partial Least Squares (PLS) analysis techniques, after completing the spectral and physical measurements. Later, calibration models developed were tested using the tomato samples not used during calibration applications.

Firmness features such as Force-1, Force-2, Area1:3, Area1:2, and Area2:3 were effective in predicting firmness features of cherry tomatoes. As a result, the most successful firmness prediction was performed using the MPA-FT-NIR spectrometer in transmittance mode ($R^2=0.801$, RMSEP=256.0);

The most successful application in predicting soluble solids properties of cherry tomatoes non-destructively was obtained using MPA-FT-NIR spectrometer in transmittance mode ($R^2=0.86$, RMSEP=0.38).

The most successful application in predicting pH property of cherry tomatoes non-destructively was obtained using the spectrums acquired in reflectance mode with the MPA-FT-NIR spectrometer ($R^2=0.56$, RMSEP=0.15), although the prediction results were not as successful as with the other physical parameters.

Keywords: FT-NIR Spectroscopy, Cherry Tomato, Non-destructive SSC Content Prediction, Non-destructive Firmness Prediction, Non-destructive pH Prediction, PLS Analysis

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1. Domates.....	1
1.1. Domatesin Morfolojik Özellikleri.....	2
1.2. Tarihçesi.....	2
1.3. Domatesin Üretimi.....	3
1.4. Domates Yetiştiriciliği.....	3
1.5. Ülkemizde Domates Yetiştiriciliği.....	3
1.6 FT-NIR Spektrometre Nedir?.....	3
1.6.1 NIR Yansıma (Reflectance) Spektroskopisi.....	5
1.6.2 NIR İletim (Transmission) Spektroskopisi.....	5
1.6.3 FT NIR Spektroskopi Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları.....	6

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Domatesin Kalite Parametreleri Üzerine Kaynak Araştırması.....	8
2.2. FT-NIR Spektrometre ile İlgili Çalışmalar.....	9

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM		14
MATERYAL YÖNTEM		
3.1.	Denemede Kullanılan Domateslerin Yetiştirilmesi, Bakımı ve Saklama Koşulları.....	14
3.1.1.	Kiraz Domates Fidelerinin Sera Ortamında Yetiştirilmesi ve Bakım Uygulamaları.....	15
3.1.2.	Domateslerin Hasat Edilmesi ve Laboratuvar Ölçümleri İçin Hazırlanması.....	16
3.1.3.	Domateslerin Hasat Edilmesi ve Depolanması.....	17
3.1.4.	Laboratuvar Ortamında Domateslerin Spektral ve Fiziksel Ölçümlerinin Yapılması.....	18
3.2.	MPA FT-NIR Spektrometre ile Yapılan Ölçümler.....	20
3.2.1.	MPA FT-NIR Spektrometre ile Yansıma Modunda Yapılan Ölçümler.....	20
3.2.2.	MPA FT-NIR Spektrometre ile İletim (Transmittance) Modunda Yapılan Ölçümler.....	22
3.2.3.	Fiziksel (Standart) Ölçümlerde Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	23
3.3.	Kiraz Domatesler Üzerinde Yapılan Fiziksel Ölçümler.....	27
3.3.1.	Kiraz Domatesler Üzerinde Yapılan Sertlik Ölçümleri.....	27
3.3.2.	Kiraz Domateslerin SÇKM Ölçümleri.....	30
3.3.3.	Kiraz Domateslerin pH Ölçümleri.....	30
3.4.	Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (PLS), Spektral ve Fiziksel Ölçümlerin Kullanılması ile Kiraz Domateslerin Fiziksel Özelliklerinin Tahmin Edilmesi	31
3.4.1.	PLS Analizinde Kullanılan Spektral ve Fiziksel Ölçümler.....	31
3.4.2.	PLS Analizi ve Değerlendirme Kriterleri.....	32
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM		34
ARAŞTIRMA BULGULARI		
4.1.	MPA FT-NIR Spektrometre ile Yansıma Modunda Yapılan Ölçümlere Dayalı Fiziksel Özellik Tahmin Modelleri.....	34
4.2.	MPA FT-NIR Spektrometre ile İletim (Transmittance) Modunda Yapılan Ölçümlere Dayalı Fiziksel Özellik Tahmin Modelleri.....	40

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ VE ÖNERİLER

48

5.1. Sonuç.....	48
5.1.1. Sertlik.....	48
5.1.2. SÇKM.....	49
5.1.3. pH.....	49
5.2. Öneriler.....	49
KAYNAKÇA.....	I

SİMGELER VE KISALTMALAR

TUBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
SÇKM	Suda Çözünür Kuru Madde
NIR	Near-Infrared
NIRS	Near-Infrared Spectroscopy
FT-NIR	Fourier Transform Near-Infrared
g	Gram
kcal	Kilo kalori
mg	Miligram
da	Dekar
R ²	Kararlılık Katsayısı
MSC	Multiplicative Scattering Correction
SNV	Standard Normal Variate
MPA	Multi Purpose Analyser
RMSEC	Root Mean Square Error of Calibration
RMSECV	Root Mean Square Error of Cross-Validation
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction
BLL	Linear Baseline Correction
2Dr	İkinci Türev
Detrend	Dönüştürme
PLS	Kısmi En Küçük Kareler
iPLS	Aralıklı Kısmi En Küçük Kareler
siPLS	Sinerji aralıklı Kısmi En Küçük Kareler
MAP	Mono amonyum fosfat
DAP	Di amonyum fosfat
InGaAs	Indium Gallium Arsenide
nm	Nanometre

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Domateslerin hasat ve ölçüm tarihleri.....	17
Tablo 2	Domates meyvelerinin fiziksel özellikleri.....	18
Tablo 3	MPA-FT-NIR spektrometre ile yansıma modunda gerçekleştirilen ölçümlere dayalı olarak yapılan en iyi sertlik, SÇKM ve pH tahmin sonuçlarının alındığı modeller.....	36
Tablo 4	MPA-FT-NIR spektrometre ile yansıma modunda gerçekleştirilen ölçümlere dayalı olarak yapılan en iyi sertlik, SÇKM ve pH tahmin sonuçlarının alındığı modellere ait spektrum ön işleme yöntem bilgileri.....	37
Tablo 5	MPA-FT-NIR iletim spektroskopisi ölçümlerine dayalı olarak yapılan en iyi sertlik, SÇKM ve pH tahmin sonuçlarının alındığı modeller.....	43
Tablo 6	MPA-FT-NIR iletim spektroskopisi ölçümlerine dayalı olarak yapılan en iyi sertlik, SÇKM ve pH tahmin sonuçlarının alındığı modellere ait spektrum ön işleme yöntem bilgileri.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Elektromanyetik Spektrum.....	4
Şekil 2	NIR yansıma düzeneğinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 3	İletim yönteminde FT-NIR spektrometre ile ölçüm.....	6
Şekil 4	Viyoller içerisinde tohumdan yetiştirilen domates fideleri.....	14
Şekil 5	Domates fidelerinin seraya dikimi gerçekleştirildikten sonraki görünümleri.....	15
Şekil 6	Domates bitkilerinin gelişim evreleri.....	16
Şekil 7	Çalışmaya dahil edilen farklı domates gruplarının görünümleri.....	19
Şekil 8	MPA-FT-NIR spektrometre ile iletim (transmittance) modu ölçümlerinde a) kullanılan spektrometre b) iletim probu ve c) iletim modu ölçümlerini gösteren şematik şekil.....	21
Şekil 9	pH ölçüm aşaması; (a) tüplerdeki rendelenmiş domatesler, (b) vorteks, (c) multimetre ile pH ölçümü.....	23
Şekil 10	Fiziksel (standart) ölçümlerde kullanılan Alet ve Cihazlar; (a)briks ölçüm cihazı, (b)digital multimetre, (c)hassas terazi, (d)rende (e)digital kumpas, (f)doku analizörü, (g)soğutucu (h)vorteks.....	24
Şekil 11	Deneme işlem şeması.....	26
Şekil 12	Çalışmada kullanılan sertlik özelliklerinin sertlik ölçüm grafiği üzerindeki tanımları.....	29
Şekil 13	TA-XTP Plustexture (Stable Micro Systems Ltd., UK) cihazının kullanılması ile sertlik ölçümleri.....	29
Şekil 14	SÇKM ölçüm aşaması; (a) sınıflandırılmış domatesler, (b) rende işlemi (c) briks ölçümü.....	30
Şekil 15	pH ölçüm aşaması; (a) tüplerdeki rendelenmiş domatesler, (b) vorteks, (c) multimetre ile pH ölçümü.....	31
Şekil 16	MPA-FT-NIR yansıma modunda alınan kiraz domateslerine ait spektrumların kullanılması ile Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:2 ve	39

SÇKM fiziksel özellikleri için elde edilen tahmin modelleri; (a) Kuvvet-1 (b) Kuvvet-2 (c) Alan1:2 ve (d) SÇKM.....

Şekil 17 MPA-FT-NIR iletim modunda alınan kiraz domateslerine ait spektrumların kullanılması ile Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:3 ve SÇKM (suda çözünür kuru madde) fiziksel özellikleri için elde edilen tahmin modelleri; (a) Kuvvet-1, (b) Kuvvet-2, (c) Alan1:3 ve (d) SÇKM.....

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Günümüz standartlarında tarımda teknoloji kullanımı makineleşmenin yaygınlaşması artan insan nüfusu ve değişen dünya şartları sebebiyle tarımda modernleşme ve makineleşme kaçınılmaz hale gelmiştir. Özellikle artan nüfus kitlesine yeterli miktarda ve sağlıklı gıdayı ulaştırmak bir problem haline gelmiştir. Ülkemiz bir tarım ülkesi olmasına rağmen bazı temel gıdalarda ithalat yoluna gidilip üretimimiz yetersiz kalmaktadır. Ülkemizde ve dünyada tarımda söz sahibi ülkeler kendi tarım politikalarını belirlemekte ve birim alandan alınan ürün verimini artırmak için modern tarım uygulamalarını geliştirmektedir. Şüphesiz ki bu da tarım teknolojisinde araştırmaya ve geliştirmeye bağlı olarak sonuç bulmaktadır. Nitekim tüm yapılan çalışmalar ve yeni bulgular iklim kriterleri toprak yapısı pazar yapısı ve ihtiyaçlar doğrultusunda şekillenmekte olup tüm bunları tek seferde bir arada değerlendirmek mümkün olmamaktadır. Tüm yapılan çalışmalar kararlı bir şekilde sonuç vermesi durumunda dahi üretimi gerçekleştirmek kolay olmayabilmektedir.

Domates genel anlamda insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. Gerek besleyici özellikleri ve gerekse de kullanım çeşitliliğindeki zenginlik açısından ülkemiz ve dünyada önde gelen ürünlerdendir. Bununla birlikte domatesin kullanımı, yetiştirildiği dönem olan yaz ayları ile kısıtlı olmayıp, kış aylarında da neredeyse vazgeçilmez bir ürün olmuştur. Domates, özellikle kış aylarında sera ortamında yetiştirilmekte ve talep-fiyat açısından çoğunlukla birçok önemli sebze ve meyve ile rekabet etmektedir. Bu nedenle, domates kalitesini her bir domates için hasarsız olarak algılamak iç ve dış pazar için önemli olmaktadır. Diğer taraftan, domates kalitesinden emin olarak pazara girmek ise üretici ya da aracı kuruluşlara rekabet açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Kiraz domates te domates için geçerli olan bu yaklaşıma sahip bir üründür ve domates için söylenebilecek bu öngörüler kiraz domates için de geçerlidir.

1. Domates

Dünyada ve ülkemizde en çok üretim ve tüketimi olan sebzelerden olan domatesin kökeni Güney Amerika'ya dayanmaktadır. Domates ilk kültüre alındığı yer olarak bilinen

Meksika'dan İspanya'ya getirilmiş, oradan da tüm Avrupa ve Kuzey Afrika'ya yayılmıştır. (Peralta ve Spooner, 2001; Abak, 2016). Domatesin Türkiye'ye gelişi 1900'lerin başında Adana üzerinden olmuş olmasına rağmen, ülkemizde yaygınlaşması 1950'lerden sonra gerçekleşmiştir (Zengin, 2016).

Taksonomik olarak domates (*Lycopersicon esculentum* Mill. Cv.), *Lycopersicon lycopersicum Personatae* takımı, *Solanaceae* familyası ve *Solanum* cinsinde yer almasına rağmen, çeşitli özellikleri bakımından domatesin çok sayıda alt türü, formu ve botanik varyetesi olduğu bildirilmektedir. Hibrit çeşitlerin yanında, bilinen tekli yuvarlak sofralık tipinden başka domatesin kiraz, kokteyl, erik, salkım ve beef tipleri örnek olarak gösterilebilir (Abak,2016).

1.1. Morfolojik Özellikler

Boy uzunluğu 10 veya 15 cm olan domates bitkisinin hafif odunsu bir gövdesi vardır. 10–25 cm uzunluğunda olan yapraklarının üzerinde 5-9 yaprakçık bulunmaktadır. Domatesin yaprakları tüylü olup, uzunlukları 1–2 cm civarındadır ve genellikle sarı renkte olan domates çiçekleri bir sap üzerinde 3-12 adet arasında yer almaktadır. Genellikle kırmızı, Yenilebilen meyvesi genellikle kırmızı renkte olan domates, yabancı bitkilerde 1–2 cm çapında iken, kültür bitkilerinde daha büyük yapıdadır. Domatesin vitamin içeriği oldukça zengin olup, bu yapısı ile kanseri önleyici bir özelliği olduğu söylenmektedir. Söz konusu vitamin ve minerallerin daha çok domatesin kabuğunda olduğu bildirilmektedir.

1.2. Tarihçesi

Gerçekte meyve grubunda yer alan domates, 1893 yılında ABD'de daha çok sebzelerle birlikte saklanıp yenildiğinden sebze olarak sınıflandırmıştır. Domatesin Bolivya ve Peru'da yabancı sarı renkli bir türü bulunduktan sonra, Meksika'da yetiştirilmiştir. Daha sonra, Kristof Kolomb'un Amerika'yı keşfinden sonra gemilerle Avrupa'ya gönderilmiştir. ABD'de domatesin yetiştirilmesi ilk olarak Thomas Jefferson tarafından gerçekleştirilmiştir. Önceleri çoğu insan tarafından zehirli olabileceği görüşü ile tüketilmemiştir. Bu durum 1900'e kadar devam etmiştir. Domates isim olarak İspanyolca “tomateden” kelimesinden gelmektedir. Bu ismin kökeninin de Nahuatl dilinde olan “tomatotldan” kelimesinden geldiği düşünülmektedir.

1.3. Domatesin Üretimi

Dünyada 2019 yılı verilerine göre 50,3 milyon ha alanda, 180 milyon ton domates üretilmiştir. Üretimde en büyük paya sahip olan ülkeler sırasıyla, 62 milyon ton ile Çin, 19 milyon ton ile Hindistan, 12,8 milyon ton ile Türkiye ve 10,8 milyon ton ile ABD olmuştur. Bu üretimde Çin'in dünya çapındaki payı tek başına 1/3 oranında olurken, Türkiye'nin üretimdeki oranı %7,1 olmuştur. (FAO, 2019)

1.4. Domates Yetiştiriciliği

Domates, Dünyada üretimi yapılan en önemli sebze türlerinden biridir. Domatesin anavatanı, Peru ve Ekvatorun yer aldığı Güney Amerika ülkeleridir. Domates, ilk defa Meksikalılar tarafında kültüre alınmış ve Yeni Dünyanın keşfinden sonra Amerika'dan Avrupa'ya ve Dünyanın diğer tarafların yayılmıştır.

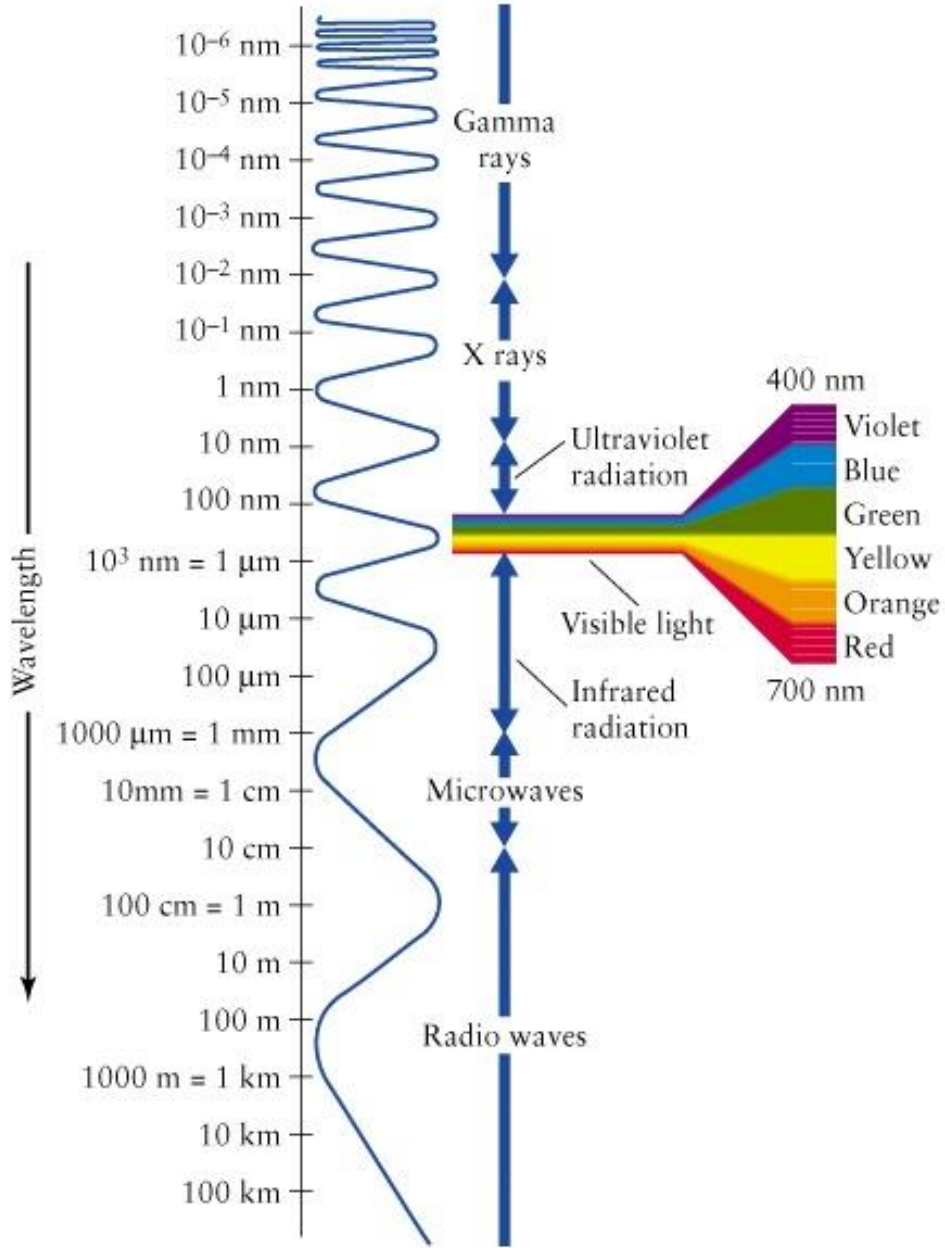
1.5. Ülkemizde Domates Yetiştiriciliği

Domates ülkemize 1900 yılların başlarında Adana'da yetiştirilmeye başlanmıştır. Ülkemizde örtü altı sebze yetiştiriciliği 1950'li yıllarda başlanmış olup, 1990'lı yıllara kadar yavaş bir büyüme göstermiş, 1990'lı yıllardan sonra ise hızlı bir artış meydana gelmiştir. Örtü altı sebze yetiştiriciliğinde türler karşılaştırıldığında en büyük payı domates almaktadır. Domates, kısa vejetasyon süresinde yüksek verimliliği ile her yıl artan üretim ve tüketim miktarı yüksek ticari öneme sahip bir bitki türüdür. Aynı zamanda, içermiş olduğu vitaminler, minareler amino asit, seker ve lifler ile iyi bir besin kaynağıdır. Domates, meyvesi yenen sebzeler içinde en çok tüketilen önemli sebzelerden birisidir. Ülkemizin tüm tarımsal alanlarında açıkta yetiştiriciliği yapılmasına rağmen, örtü altı yetiştiriciliği, daha çok Ege, Akdeniz ve Marmara bölgesinde yapılmaktadır.

1.6. FT-NIR Spektrometre Nedir?

Fourier Dönüşümlü Yakın Kızılötesi Spektroskopi veya FT-NIR Spektroskopi kimyasal tanımlama ve analiz için kullanılan bir tekniktir. FT-NIR spektroskopi, her molekülün işlevsel gruplarının, onları bir parmak izi gibi tanımlamak için kullanılacak karakteristik bir absorpsiyon veya transmisyon tayfı (Şekil 1) ürettiği gerçeğinden yararlanılır FT-NIR analizörleri ışık kaynağını ayırmak için interferometreleri kullanılır. Bu

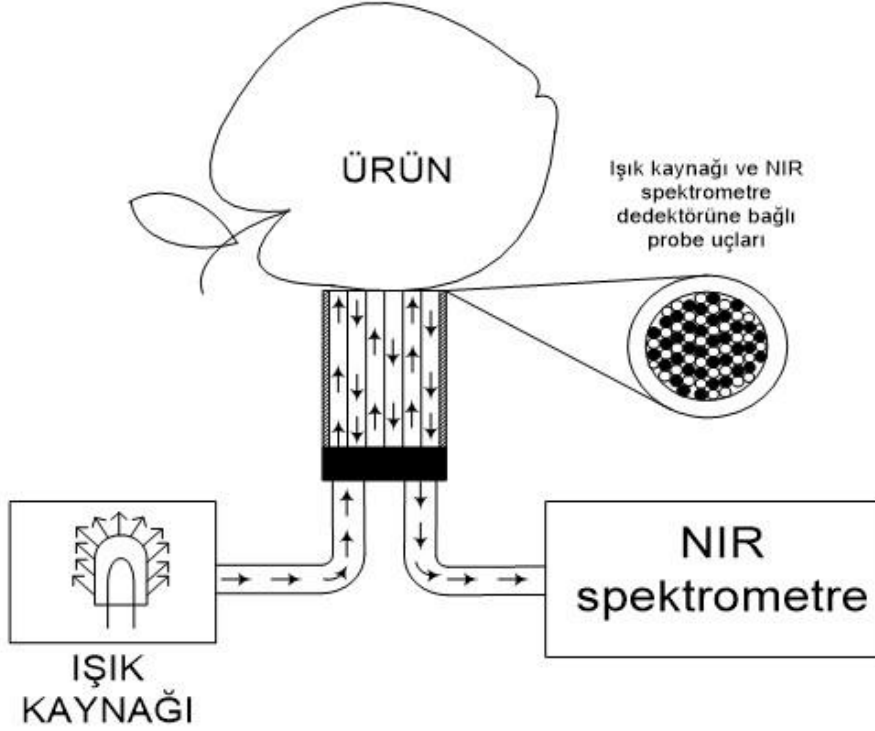
ayrı ışık demetleri daha sonra bir spektrum oluşturmak üzere Fourier Dönüşümü uygulanacak bir interferogram oluşturmak için yeniden birleştirilir. Buna ek olarak, FT-NIR spektrometre tüm spektrumu aynı anda ölçebilmekte, böylece düşük gürültü seviyesinde hızlı ve hassas veriler elde edilebilmeği sağlamaktadır. Ayrıca, her taramada dahili kalibrasyon özelliği mevcut olup teknik açıdan güvenilir bir yöntemdir (Anonim 2020).



Şekil 1. Elektromanyetik spektrum (Anonim, 2021)

1.6.1. NIR Yansımaya (Reflectance) Spektroskopisi

Radyasyonun bir yüzeyden veya özel olarak bir arabirimden, dalga boyunda bir değişiklik olmadan geri dönüşüne yansımaya denir. Yansımaya spektroskopisi, yansıyan ışığın dalga boylarını tespit ederek kompozisyon bilgisini ortaya çıkarma potansiyeline sahiptir ve numuneden yansıtılmayan ışık, dalga boyuna bağlı olarak numunenin kimyasal bileşimine göre emilmekte, saçılmakta ve iletilmektedir (Santiago, 2016).



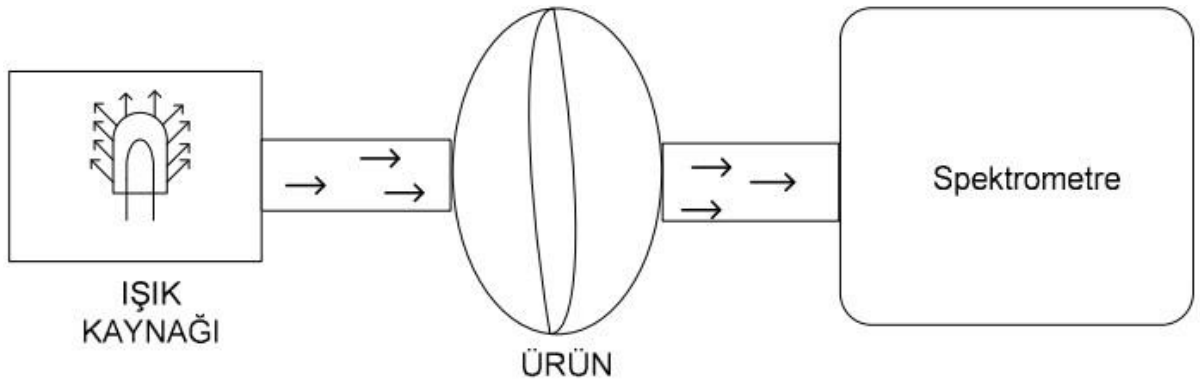
Şekil 2. NIR yansımaya düzeneğinin şematik gösterimi

Yansımaya yönteminde detektör ve ışık kaynağı materyal ile aynı yönde konumlandırılmaktadır. Materyale gönderilen ışık materyalin yüzeyinden yansıyarak detektör tarafından algılanmakta ve yansıyan ışığın dalga boyundaki yoğunluk ölçülmektedir (Büyükcan, 2008) (Şekil 2).

1.6.2. NIR İletim (Transmission) Spektroskopisi

NIR iletim spektroskopisi, ışık kaynağından ürüne giren ışığın materyal boyunca devam edip tam karşısından çıkarak detektör tarafından yakalanan verilerin işlenmesi prensibine dayanmaktadır (Şekil.3). İletim yönteminde ışık materyalin tamamını kat ettiği için uygun koşulların sağlanması durumunda materyal hakkında daha fazla bilgi

edinilmesine olanak vermesi sistemin üstünlüklerinden sayılırken, en önemli dezavantajı ise uygun yoğunlukta ve büyüklükte olmayan materyallerde ışık boylu boyunca geçemeyeceğinden detektörün algılayamayacağı kadar zayıf bir ışığın yakalanmasıyla materyali temsil etmeyen sonuçlar ortaya çıkabilmektedir (Büyükcan, 2008). İletim yöntemi ile ilgili bir başka sınırlama, genellikle 600-1000 nm ile sınırlı olmasıdır, çünkü çoğu biyolojik malzeme bu spektral bölgenin ötesinde daha güçlü emilim gösterir (Kavdır ve d., 2009).



Şekil 3. İletim yönteminde FT-NIR spektrometre ile ölçüm

İletim yönteminde, ürüne nüfuz eden ışık miktarı çok az olduğundan etkileşim ve yansıma yöntemlerine kıyasla daha düşük sinyal-gürültü oranına sahip olduğu bilinmektedir. Buna göre, eğer daha yoğun ışık, ürünün uygun pozisyonlanması ve uygun ön işleme teknikleri kullanılırsa, iletim yöntemi ile meyvelerin iç özelliklerinin daha iyi değerlendirileceği düşünülmektedir (Moghimi ve d., 2011).

1.6.3. FT NIR Spektroskopi Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

NIR diğer geleneksel metotlarla karşılaştırıldığında; analizlerin yapılması sırasında kimyasal madde kullanımına gerek olmaması, analiz maliyetinin düşük olması, birçok bileşenin eş zamanlı ve hızlı (15-90 s) analizi, NIR ile analiz edildikten sonra yapılacak olan diğer analizler için numunenin tekrar kullanılabilirliği ve az miktarda örnek ihtiyacının olması gibi çeşitli üstünlüklere sahiptir. Ayrıca, gıda sanayinde NIR teknolojisi üretim-inceleme bandı üzerinde uygulanabilme imkanı sağlamaktadır.

Bununla birlikte, kalibrasyon modeli genellikle referans analizlere dayandırıldığı için, standart veya referans analizlere bağımlılık, güvenilir ve stabil kalibrasyon modeli oluşturma gibi bazı dezavantajlara sahiptir.

Bu çalışma ile Çanakkale ve ülkemiz için önemli bir ürün olan domateste bazı içsel kalite özelliklerinin FT-NIR spektroskopi kullanarak hasarsız olarak tahmin edilmesi amaçlanmıştır: Bunun için genel uygulamalarda sadece seçilen bir grup domates üzerinde hasarlı olarak yapılan domatesin iç özelliklerine ait kalite kriterlerinin ölçümleri yerine, FT-NIR spektroskopi ile her bir domates üzerine uygulanan hasarsız bir kalite tahmin yönteminin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kış mevsiminde sera koşullarında yetişen ve talep-fiyat açısından sezonluk meyve ve sebzeler ile rekabet düzeyinde olan sofralık kiraz domateste içsel kalite kriterlerinin (sertlik, suda çözünür kuru madde (SÇKM) ve pH) FT-NIR spektrometre ve iki farklı ölçüm yöntemi (yansımaya ve iletim) ile tahminine ve yöntemlerin birbiri ile karşılaştırılmasına yönelik hasarsız bir ölçüm modelinin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Domateslere hasar vermeksizin gerçekleştirilen spektroskopik ölçümler ile hasarlı olarak gerçekleştirilen standart fiziksel ölçümler arasında Kısmi En küçük Kareler (PLS) Analizlerinin kullanılması ile korelasyon ilişkilerine bakılarak model geliştirilmiş ve hedeflenen fiziksel özelliklerin spektral ölçümlerin kullanılması ile tahmini üzerine çalışılmıştır.

Çalışmanın hedefleri: Çalışmada yukarıda belirtilen amaca ulaşmak adına aşağıdaki aşamalar hedeflenmiştir:

- Çalışmada FT (Fourier Transform)-NIR özelliği olan bir spektrometre ile ölçüm yaparak, farklı ölçüm tekniklerinin karşılaştırılması hedeflenmiştir.
- Çalışmada yansımaya ve iletim yöntemleri ile ölçümler yapmak hedeflenmiştir: Spektral ölçümlerin iki farklı teknik ile gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Yansımaya (reflectance) modu dışında, iletim (transmittance) modunda da spektral ölçümler yapılmıştır.
- FT-NIR spektrometre ile yansımaya yönteminde 780-2500 nm, iletim yönteminde de 780-1725 nm arasındaki dalga boyu aralıklarının kullanılması ile domateslerin kalite kriterlerini tahmin edilmesinde oldukça geniş dalga boyu aralıklarının kullanılması hedeflenmiştir.

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Domatesin Kalite Parametreleri Üzerine Kaynak Araştırması

Domateslerde kalite göstergesi olarak birçok kriter göz önüne alınırken, bu çalışmada değerlendirilen suda çözünür kuru madde (SÇKM), pH ve sertlik bunlar içerisinde önde gelen olgunluk ve kalite göstergeleri olarak ele alınmaktadır.

Ölçümlerin standart yöntemlerle yapıldığı bir çalışmada, Uçurum ve d., (2012) organik ve konvansiyonel yöntem uygulanarak yetiştirilen Rio Grande çeşidi domateslerin taze ve dondurulmuş örnekler üzerinde fiziksel (duyusal, renk), kimyasal (SÇKM, pH, TEA, vitamin C, likopen, karoten, glikoz, fruktoz, ham protein, nitrit, nitrat) ve mineral madde (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, fosfor, demir, bakır), ağır metal (kurşun, kadmiyum, arsenik, selenyum, cıva) ve pestisit (300 etken madde) analizleri yaparak, her iki yetiştirme tekniğinin taze domates ve donmuş ürünlerde bazı kalite kriterlerine ve kimyasal kompozisyonlarına etkilerini tespit etmişlerdir. Taze domateslerin antioksidan (vitamin C, karoten ve likopen) içerikleri değerlendirildiğinde vitamin C (mg/100g) yönünden organik (21.69) ve konvansiyonel (22.09) taze domatesler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı depolamayla, vitamin C seviyelerinde sürekli ve büyük ölçüde düşüşler meydana geldiği izlenmiştir. Karotenin (ppm) ise, organik taze domateslerde (3.66), konvansiyonel taze domateslerden (3.36) daha yüksek olup, 12 ayda her iki yetiştirme yönteminde de en düşük seviyelere düştüğü görülmüştür. Likopen (ppm) de ise karotenin zıttı olarak konvansiyonel taze domateslerde (99.97), organik taze domateslerden (81.52) istatistiksel olarak daha yüksek olup, zamanla vitamin C'deki gibi sürekli ve önemli düşüşler izlenmiştir. Besinsel parametreler yönünden organik taze domateslerin daha yüksek protein (%1.92) içermesine karşın, konvansiyonel taze domateslerin daha yüksek glikoz (%1.33) ve fruktoz (%1.45) içerdiği, dondurulmuş domateslerde 12. ayın sonunda her iki yetiştirme yöntemi arasındaki seviyelerde önemli bir fark olmadığı kanısına varılmıştır. Meyve kalite ölçütleri (SÇKM, TEA, pH ve Renk) açısından değerlendirme yapıldığında, konvansiyonel taze domateslerin SÇKM, TEA ve renk yönünden organik taze domateslerden daha üstün olduğu, pH yönünden önemli bir fark olmadığı anlaşılmıştır. Konvansiyonel ürünlerde Na ve Mg, organik ürünlerde ise P, K, Ca ve Cu daha yüksek seviyede olduğu kesindir.

2.2. FT-NIR Spektrometre ile İlgili Çalışmalar

Rodriguez-Saona ve d. (2001) meyve sularında bireysel şekerlerin hızlı tespiti için FT-NIR ve çok-değişkenli teknikler kullanarak basit bir analitik prosedür çalışması yapmışlardır. Farklı NIR algılama cihazları ve numune hazırlama yöntemleri analitik performanslarını belirlemek için model çözümleri kullanılarak test edilmiştir. Bir kalibrasyon modeli geliştirmek için şeker karışımlarının sulu çözeltileri (glikoz, fruktoz ve sakkaroz; %0-8 w/v) kullanılmıştır. Doğrudan ölçümler yansıma ve iletim modlarında yapılan ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. FT-NIR spektral ölçümleri aynı zamanda ikinci türevine dönüştürülerek te analizlerde kullanılmıştır. Kısmi en küçük kareler regresyon (PLSR), çapraz doğrulanmış kalibrasyon modelleri oluşturmak için kullanılmıştır (leave one out yaklaşımı). Modellerin tahmin yeteneği meyve suları üzerinde değerlendirilerek HPLC ve standart enzimatik tekniklerle karşılaştırılmıştır. PLSR yükleme spektrumu, farklı şekerler için karakteristik emilim bantları göstermiştir. İletim spektrumundan oluşturulan modellerin standart tahmin hatası (SEP) <0.10% ve R^2 (% 99,9) ile en iyi performansı vermiştir. Meyve sularındaki şeker seviyelerini doğru ve hassas bir şekilde tahmin edilirken (R^2 =% 99,9), yansıma spektrumundan üretilen modellerle daha düşük hassasiyet elde edilmiştir. FT-NIR spektroskopisi, meyve sularındaki şekerlerin hızlı (~3 dakikalık analiz süresi), doğru ve tahribatsız bir şekilde analizine olanak sağlayarak, içeceklerin kalite kontrolünde veya kontaminasyon içeriklerinin tespit edilmesinde ya da sahteciliğin belirlenmesinde uygulanabilir.

Chen ve d., (2008) yakın kızılötesi (NIR) spektroskopi ile çok-değişkenli bir kalibrasyon yöntemini birlikte kullanarak yeşil çaydaki toplam polifenol içeriğini belirlemeye çalışmışlardır. Regresyon modelini kalibre etmek için kısmi en küçük kareler (PLS), aralıklı PLS (iPLS) ve sinerji aralığı PLS (siPLS) algoritmalarını kullanmışlardır. PLS bileşenlerinin sayısı ve aralık sayısı, kalibrasyon kümesindeki çapraz doğrulamanın (RMSECV) kök ortalama kare hatasına göre optimize edilmiştir. Son modelin performansı, tahmin kümesindeki tahmin (RMSEP) ve korelasyon katsayısının (R) kök ortalama kare hatasına göre değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, pls ve iPLS'nin aksine, siPLS modelinin performansının en iyisi olduğunu göstermiştir. En uygun model tahmin kümesin R^2 = 0.9583 ve RMSEP = 0.7327 değerleri ile elde edilmiştir. Bu çalışma, siPLS algoritmalı

NIR spektroskopisinin yeşil çaydaki toplam polifenol içeriğinin analizinde başarıyla kullanılabileceğini göstermiş ve diğer çok değişkenli kalibrasyon yöntemlerinin aksine siPLS algoritmasının üstünlüğünü ortaya koymuştur.

Kavdır ve d., (2009) iki zeytin çeşidinin ('Ayvalık' ve 'Gemlik') sertliği, yağ içeriği ve rengi (kroma, renk tonu) gibi kalite özelliklerini, Fourier dönüşümlü yakın kızılötesi (FT-NIR) spektroskopisi kullanarak tahmin edilmişlerdir. Bozulmamış zeytinlerin spektral ölçümleri, yansıma modunda 780–2500 nm ve iletim modunda 800-1725 nm dalga boyu aralıklarında yapılmıştır. Spektral ölçümler sonrasında standart yöntemler kullanılarak zeytin sertliği, yağ içeriği ve renk ölçümleri yapılmıştır. Zeytinde kalite özelliklerinin tahmini için kalibrasyon modelleri kısmi en küçük kareler yöntemi kullanılarak geliştirilmiş ve çapraz doğrulama ile (leave one out yöntemini kullanılarak) doğrulanmıştır. Her iki çeşit için de, Magness-Taylor (MT) maksimum kuvvet (sertlik) özelliğinin tahmininde iletim spektrumlarının kullanımı ile daha iyi tahmin değerleri ('Ayvalık' için, 0.77'lik kararlılık katsayısı (R^2) ve 1,36 (RMSECV) değerleri ile) elde edilmiştir. Bunun yanında, yansıma modu spektrumlarının kullanılması ile ise 'Ayvalık' çeşidi için daha düşük tahmin değerleri (0.65'lik kararlılık katsayısı (R^2) ve 1,82 (RMSECV) değerleri ile) elde edilmiştir. MT maksimum kuvvet tahmininde 'Gemlik' çeşidi için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Her iki zeytin çeşidi için yağ içeriği tahmini, nispeten homojen örnekler nedeniyle düşük değerlerde gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, birleştirilmiş veri grubu için (her iki çeşidin birlikte yer aldığı) yağ içeriği tahmininde daha iyi sonuçlar (yansıma modunda 0,64 (R^2) değeri ile (ve $RMSECV= 0,05$) ve iletim modunda, 0,61 (R^2) değeri ile (ve $RMSECV= 0,05$)) elde edilmiştir. Hem FT-NIR yansıma hem de iletim ölçümleri zeytin renk değerlerinin (kroma) tahmininde, yansıma için 0,83 ile 0,88 arasında değişen (R^2) değerleri ile ve iletim için 0,85 ile 0,92 arasında değişen (R^2) değerleri ile iyi sonuçlar vermiştir. Ton renk değeri tahmini için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, FT-NIR spektroskopisinin zeytinlerin iç ve dış kalite özelliklerini hasarsız olarak tahmin etmede iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Büyükcan ve Kavdır, (2017) kayısıda iç kalite özelliklerinin (sertlik, suda çözünür kuru madde ve renk değerleri), Fourier dönüşümlü yakın kızıl ötesi (FT-NIR) spektroskopisi kullanılarak tahribatsız olarak tahmin etmişlerdir. Kalibrasyon yöntemleri, standart yöntemler kullanılarak ölçülen fiziksel parametreler ile Spektral ölçümler (780 ile 2500 nm

arasında yansıma modunda) arasında Kısmi En Küçük Kareler yöntemi (PLS) kullanılarak geliştirilmiştir. Magness-Taylor (MT) maksimum kuvveti için kalibrasyon ve doğrulama prosedürlerinde, kararlılık katsayısı (R^2) ile iyi korelasyonlar değerleri elde edilmiştir. Çoklu hasat (MH) kayısı grubu için kararlılık katsayısı (R^2) kalibrasyonda 0,82 (RMSEE = 4,45) olurken, doğrulamada 0,80 (R^2) (RMSECV = 4,68) olmuştur. MH (çoklu hasat) kayısı grubu için sertlik özelliği olan MT eğimi tahmin etmede kararlılık katsayısı (R^2) kalibrasyonda 0,79 (RMSEE = 0,83) ve doğrulamada 0,77 (RMSECV = 0,88) iken, Tekli hasat (SH) kayasılar için kalibrasyonda 0,56 (RMSEE = 0,69), doğrulamada 0,47 (RMSECV = 0,80) olarak elde edilmiştir. MT alan sertlik özelliğinin tahmini için MH (çoklu hasat) kayısı grubu için iyi korelasyon (R^2) değerleri elde edilmiştir (kalibrasyon için 0,75 (RMSEE = 20,1) ve doğrulamada 0,71 (RMSECV = 21)). FT-NIR spektroskopisi kullanılarak her iki uygulama (MH ve SH) için çözünür katı madde içeriği için iyi tahmin değerleri elde edilmiştir: MH uygulaması için (R^2) değeri kalibrasyonda 0,77 (RMSEE = 1,45) ve doğrulamada 0,75 (RMSECV = 1,51) olarak elde edilmiştir. Kroma ve ton renk değerleri tahmini için korelasyon değerleri MH uygulaması için düşük bulunmuştur (R^2) kroma için 0,55 (RMSECV = 3,38), ton renk değeri için 0,16 (RMSECV = 0,49). Sonuçlar, NIR spektroskopisinin kayısların iç kalitesini tahribatsız olarak tahmin etmek için iyi bir potansiyele sahip olduğunu, ancak renk özelliklerini tahmin etme yeteneğinin sınırlı olduğunu göstermiştir.

Sivakesava ve d. (2002) FT-MIR ve FT-NIR spektroskopisi ile sütte tetrasiklin hızlı şekilde tespit edilmesi için yaptıkları bir çalışmada; sütte ppb seviyelerinde tetrasiklin ölçümünün uygulanabilirliğini Fourier dönüşümü orta kızılötesi (FT-MIR) ve Fourier dönüşümü yakın kızılötesi (FT-NIR) spektroskopik teknikleri ile araştırmışlardır. Farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin eklenmiş süt örneklerini, FT-MIR ve FT-NIR spektroskopisi kullanarak tarayıp incelemiştirlerdir. Kısmi en küçük kareler (PLS) regresyon modellerinin geliştirilmesi için uygun spektral dalga boyu aralıklarını seçmişlerdir. Sütteki geniş tetrasiklin konsantrasyonları (4 ila 2000 ppb) kullanılarak kalibrasyon modeli geliştirildiğinde tahmin hataları oldukça yüksek çıkmıştır. Farklı konsantrasyon aralıkları kullanılarak geliştirilen doğrulama modelleri için yaklaşık 0.89' luk maksimum korelasyon katsayısı (R^2) değerine ulaşılmıştır. FT-NIR yöntemi için tahmin hataları yüksek olduğundan, FT-MIR spektroskopisinin sütteki tetrasiklin hidroklorür kalıntılarının hızlı tespiti için kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Liu ve Ying (2005) 'Fuji' elma meyvesinin suda çözünür katı madde içeriğinin (SÇKM) ve asitliğinin hızlı ve hasarsız ölçümler ile tahmin edilebilirliğini incelenmiştir. FT-NIR spektrumları, fiber optik ve özel bir numune tutucu kullanılarak etkileşim modunda kaydedilmiştir. FT-NIR spektrumlarını SÇKM, titre edilebilir asitlik (TA) ve kullanılabilir asitlik (pH) ile ilişkilendiren kalibrasyon modelleri ve kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonuna dayalı olarak karşılıklı yansıma ve birinci ve ikinci türev logaritmalarına göre geliştirilmiştir. Kalibrasyon modellerinin farklı dalga boyu bölgelerindeki tahmin performansı da araştırılmıştır. En iyi modeller, 812-2357 nm dalga boyu aralığında SÇKM, TA ve pH için sırasıyla 0,455, 0,044 ve 0,068 standart tahmin hatası (SEP) ve 0,968, 0,728 ve 0,831 korelasyon katsayıları değerleri ile sonuçlanmıştır. Sonuçlara dayanarak, FT-NIR spektrometresinin elma SÇKM ve asitliğinin hasarsız ölçümleri için kolay, güvenilir, doğru ve hızlı bir yöntem olabileceği sonucuna varılmıştır.

Bendini ve d., (2007) endüstriyel bir değirmende bulunan Fourier dönüşümü yakın kızılötesi (FT-NIR) cihazı kullanılarak toplam 287 zeytin grubu ve 161 zeytinyağı numunesini yağ içeriği, nem ve serbest asitlik açısından analiz etmişlerdir. Yine İtalya bölgesinde bulunan ve sızma zeytinyağı üretimi için farklı teknolojik ekipmanlar kullanan üç endüstriyel değirmen tesisinden hem referans değerleri hem de zeytin lotu büyüklükleri (<0.5 ila >4 t) arasında geniş bir yelpazeye sahip örnekler toplanmıştır. Zeytin ezmesi spektrumları dağınık yansımada elde edilirken, yağ numunelerinin spektrumları iletim modunda gerçekleştirilmiştir. Zeytinlerin yağ içeriği ve nemi ile sızma zeytinyağının serbest asitliği için kalibrasyon modelleri, kısmi en küçük kareler (PLS) regresyonu, birinci türev ve düz çizgi çıkarma yöntemi kullanılarak geliştirilmiştir. Seçilen PLS modellerinin kalibrasyon ve doğrulama sonuçları iyi çıkmıştır. PLS sonuçları, FT-NIR'den elde edilen veriler ile referans laboratuvar yöntemleri arasında iyi bir benzerlik olduğunu göstererek, hızlı ve daha ucuz bir tarama analizine olanak tanımıştır. Ne yazık ki, endüstriyel değirmenlerde tüm zeytin grupları için kaydedilen yağ verim değerleri ile FT-NIR tarafından tahmin edilen yağ içeriği arasındaki korelasyon tatmin edici seviyede bulunmamıştır. ($R^2=0.605$).

Keskin ve Bayram (2019) yaptıkları bir araştırmada %44 düzeyinde ham protein içeren soya küspesinin yumurta için yetiştirilen tavukların karma yemlerinde kantitatif olarak miktarını yakın kızılötesi (FT-NIR) yöntemiyle belirlemeyi hedeflemişlerdir. Bu amaçla %44 ham proteinli soya küspesi yumurta tavuğu karma yemlerine %1 düzeyinden başlayarak % 30 düzeyine kadar ve her bir konsantrasyonda %1 artırılarak toplamları birer

(1) kg karışımlardan oluşan 30 farklı karma yem karışımı oluşturulmuştur. Oluşturulan karma yem karışımlarının fonksiyonel NIR spektrumları, 10000-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınmıştır. Spektraların kendi içerisinde kalibrasyon ve validasyon setleri program yardımı ile oluşturulmuştur. Elde edilen spektrumlar PLS (PartialLeastSquare) yöntemi ile ikincil türevleri (Second derivative) üzerinden değerlendirilmiştir. Normalizasyon çalışması yapılan veriler üzerinde SNV (Standard Normal Variate) yöntemi uygulanmıştır. Ayrıca birinci dereceden türev alınarak (1st Derivation) veriler regresyona hazır hale getirilmiştir. Outlier değerleri kalibrasyon setinden çıkarılarak normalleştirilen spektrumlara lineer regresyon uygulanmış ve kalibrasyon kalite parametreleri oluşturulmuştur. Bu aşamada R^2 değeri, validasyon ve kalibrasyon setinin standart sapmaları hesaplanmıştır. Yansıma değerlerine göre Regresyon Katsayıları ile elde edilen grafiksel çıktılar alınmıştır. Ayrıca validasyon setinin tahminlemedeki hatasının kareler toplamı da (V-Set PRESS) ortaya çıkarılmıştır. Outlier değerleri program tarafından belirlenmiş ve kalibrasyon kalitesini düşürmesinden dolayı çalışmaya dahil edilmemiştir. Çalışmada, kalibrasyon setinin göstergeleri olarak R değeri, 0.9947, R^2 değeri, 0.9894, ve standart hata değeri de, 0.6762 olarak bulunmuştur. Validasyon setinin göstergeleri olarak R değeri, 0.9919, R^2 değeri, 0.9839, ve standart hata değeri de, 0.8398 olarak bulunmuştur. Elde edilen validasyon setinin tahminlemedeki hatasının kareler toplamı grafiği (V-Set PRESS) sayesinde temel bileşen değeri (Principal Components) 14 civarında olmuştur. Elde edilen regresyon tutarlılığı, kalibrasyonun standart hata değerinin (SEC) tahminleme standart hatasına (SEP) bölünmesi sonucunda elde edilmiştir. Tutarlılık değeri 80 ile 110 arasında belirlenmiştir. Bu sonuçlar, soya küspesinin protein miktarının yumurta tavukçuluğu karma yemlerinde kantitatif olarak tespit etmede FT-NIR veya NIR spektroskopi yönteminin kullanılabilceğini göstermektedir. Bu nedenlerden dolayı sonuç olarak, yumurta tavukçuluğu karma yemlerine ilave edilen her bir yem hammaddesinin miktarının kantitatif olarak hızlı ve pratik bir şekilde, FT-NIR spektroskopi metoduyla yüksek bir doğruluk yüzdesi ile tespit edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada ülkemiz ve Çanakkale için önemli bir ürün olan domateste bazı içsel ve dışsal kalite kriterlerinin FT-NIR spektroskopi ve kemometrik yöntemlerin kullanılması ile hasarsız olarak tahmin edilmesi amaçlanmıştır.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Yingzi F1 (*Lycopersicon esculentum* Mill. Cv.) kiraz domates çeşidi kullanılmıştır. Domatesler ÇOMÜ (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi) Ziraat Fakültesine ait Dardanos mevkiinde bulunan bir serada kontrollü koşullar altında yetiştirilmiş ve erken hasat döneminden geç hasat dönemine kadar olan dönemde belli aralıklarla hasat edilmiştir. Hasat edilen domatesler üzerinde öncelikle hedeflenen hasarsız spektroskopik ölçümler ve ardından da hasarlı olarak yapılan standart ölçümler gerçekleştirilmiştir. Standart ölçüm olarak domates kalitesine önemli oranda katkı eden sertlik, suda çözümlü kuru madde (SÇKM) oranı ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada materyal olarak kiraz domates seçilmesinin en önemli nedeni, boyutları nedeni ile bu domatesin kullanılacak olan FT-NIR spektrometrenin özellikle iletim modu ölçüm probuna sorunsuz olarak sığabilecek olmasının yanında, bu ürünün aynı zamanda gerek yaz gerekse kış aylarında kullanımındaki yaygınlıktır.

3.1. Denemede Kullanılan Domateslerin Yetiştirilmesi, Bakımı ve Saklama Koşulları

Çalışmada kullanılan kiraz domates fideleri Yingzi F1 (*Lycopersicon esculentum* Mill. Cv.) çeşidine ait tohumların (200 adet) kullanılması ile yetiştirilmiştir. Kiraz domates tohumları 12 Nisan 2019 tarihinde sera ortamında viyollere ekilmiştir (Şekil 4). Viyollerdeki domates fidelerinin bakımına fide dikim tarihi olan 6 Mayıs 2019 tarihine kadar periyodik olarak devam edilmiştir.



Şekil 4. Viyoller içerisinde tohumdan yetiştirilen domates fideleri

6 Mayıs 2019 tarihinde önceden yetiştirilen kiraz domates fidelerinin ÇOMÜ Ziraat Fakültesi'nin Dardanos'ta yer alan serasına (Şekil 5) dikimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Domates fidelerinin seraya dikimi gerçekleştirildikten sonraki görünümü

3.1.1. Kiraz Domates Fidelerinin Sera Ortamında Yetiştirilmesi ve Bakım Uygulamaları

Fide dikimi ile dekara taban gübresi olarak 10 kg DAP (%18 azot, %46 fosfor içeren) atılmıştır. Bunun yanında, dikim ile ve domateslerin yetiştirilme periyodu boyunca periyodik olarak 100 m² ye 1 m³ can suyu verilmiştir. 15 Mayıs 2019 tarihinde 100 m² sera alanı için 1 m³ sulama suyuna 20 20 20 gübre suda eritilmiş olarak verilmiştir (100 g gübre/1 m³ sulama suyu). Domateslerin yetiştirilmesi sürecinde ilave gübreleme uygulaması yapılmıştır.



Şekil 6. Domatesler bitkilerinin gelişim evreleri

29 Mayıs 2019 tarihinde sulama ile birlikte 400 g MAP gübre uygulaması yapılmıştır. Bununla birlikte domatesler yetiştirilme periyodu boyunca haftalık olarak sulanmışlardır.(Şekil 6).

3.1.2. Domateslerin Hasat Edilmesi ve Laboratuvar Ölçümleri İçin Hazırlanması

Kiraz domatesler 8 Temmuz-31 Temmuz 2019 tarihleri arasında ortalama haftada 2 kez olmak üzere hasat edilmişlerdir (Tablo 1). Hasat işleminin ardından domatesler üzerinde spektral ve fiziksel ölçümler plan ve tarihlere göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1

Domateslerin hasat ve ölçüm tarihleri

	Hasat Tarihi	FT-NIR Ölçüm Tarihi	Fiziksel Özellik Ölçüm Tarihi
1. Hasat	08.07.2019	09.07.2019	10.07.2019
2. Hasat	10.07.2019	11.07.2019	12.07.2019
3. Hasat	14.07.2019	15.07.2019	16.07.2019
4. Hasat	17.07.2019	18.07.2019	19.07.2019
5. Hasat	21.07.2019	22.07.2019	23.07.2019
6. Hasat	24.07.2019	25.07.2019	26.07.2019
7. Hasat	28.07.2019	29.07.2019	30.07.2019
8. Hasat	31.08.2019	01.08.2019	02.08.2019

(Her bir hasatta ortalama 90 örnek toplanmış ve ölçümleri yapılmıştır.)

3.1.3. Domateslerin Hasat Edilmesi ve Depolanması

Bu çalışmada, Yingzi F1 (*Lycopersicon esculentum* Mill. Cv.) kiraz domates çeşidinden toplamda yaklaşık 720 domates kullanılmıştır. Bu çeşide ait kiraz domates meyveleri uzun ve silindirik bir şekle sahiptir (Şekil 7). Kullanılan kiraz domates çeşidine ait ölçülen fiziksel özelliklerin istatistiksel bilgileri Tablo 2’de verilmiştir. 8 Temmuz 2019 tarihinden itibaren domatesler haftada iki kez olmak üzere seradan hasat edilmişlerdir (Tablo 1). Domatesler hasat edildikleri her seferde 6 farklı olgunluk gurubundan hasat edilmişlerdir (ilk hasatta sadece yeşil domates gurubundan domatesler hasat edilmiştir). Bu gruplar, yeşil, yeşil-sarı, sarı-turuncu, turuncu, açık kırmızı ve kırmızı renk grupları olarak isimlendirilmiş ve sınıflandırılmıştır (Şekil 7). Hasat işlemi akşam saatlerinde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra hasat edilen domatesler soğuk ortamda 4 °C sıcaklıkta gece boyunca depolanmıştır. Hasadı takip eden gün FT-NIR spektral ölçümler domatesler oda sıcaklığına (24 °C) ulaştıklarında gün boyunca gerçekleştirilmiştir. Fiziksel ölçümler, VIS-NIR spektral ölçümleri takip eden günde gerçekleştirilmiştir. Spektral ölçümler ile fiziksel ölçümler arasındaki gece domatesler tekrar soğuk ortama konulmuşlardır.

Tablo 2

Domates meyvelerinin fiziksel özellikleri

Fiziksel özellik	Ortalama	Minimum	Maksimum	Standart sapma
Ağırlık (g)	12.68	5.80	22.45	3.02
Boy (mm)	39.35	26.55	83.23	3.92
Çap (mm)	23.20	17.57	28.37	1.90
pH	4.19	3.59	4.95	0.23
Brix (%)	6.70	4.10	9.40	0.98
Kuvvet02 (g)	1518.0	697.04	5014.59	647.47
Kuvvet01 (g)	1397.0	678.06	4595.18	575.76
Alan1:3 (gs)	3310.65	1601.61	11053.38	1264.53
Alan1:2 (gs)	2523.58	1102.64	8601.16	990.85

3.1.4. Laboratuvar Ortamında Domateslerin Spektral ve Fiziksel Ölçümlerinin Yapılması

Hasadı takip eden gün domatesler erken saatte soğuk depodan çıkartılarak oda sıcaklığında bekletilmişlerdir (yaklaşık 3 saat). Bu sırada boyutsal özellikleri ölçülmüş ve her bir domates renk durumlarına göre 6 farklı olgunluk grubundan birine sınıflandırılmıştır (Şekil 7). Domatesler viyoller içerisinde numaralandırılarak yerleştirilmiş ve tüm ölçümler domateslerin numarasına göre kaydedilmiştir. Ayrıca, spektral ölçümlerin gerçekleştirildiği yüzey domatesler üzerine işaretlenerek, tüm spektral ve fiziksel ölçümler aynı yüzey üzerinden gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Domateslerin seçilmesinde ve sınıflandırılmasında büyüklük olarak birbirine yakın olan ve şekil bozukluğu olmayan hasarsız ürünlerin çalışmaya dahil edilmesine çalışılmıştır.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

Şekil 7. Çalışmaya dahil edilen farklı domates gruplarının görünümleri

(a) Kiraz domateslerin ölçüm öncesi hazırlanması ve numaralandırılması (b) yeşil domates, (c) yeşil-sarı domates, (d) sarı-turuncu domates, (e) turuncu domates, (f) açık-kırmızı domates ve (g) kırmızı domates örnekleri

3.2. MPA-FT-NIR Spektrometre ile Yapılan Ölçümler

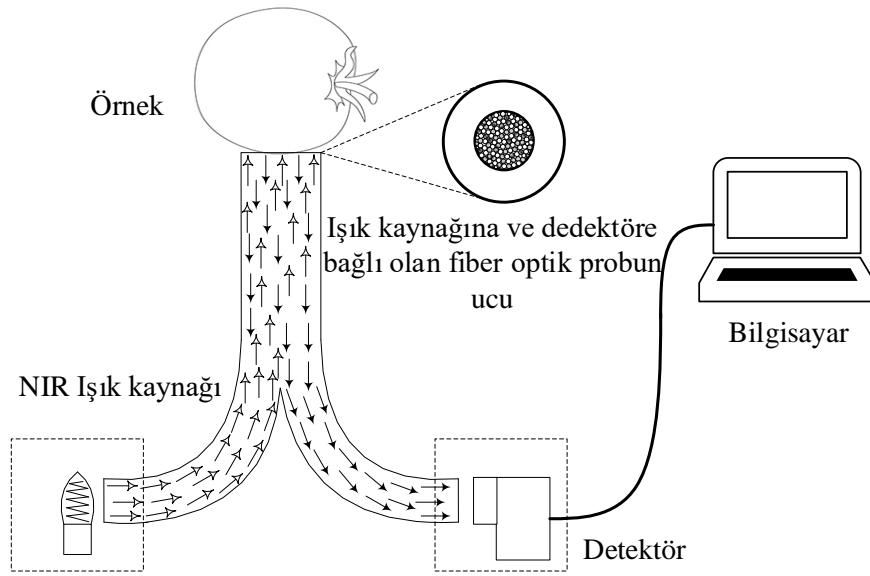
Domateslerin NIR spektrum ölçümleri Bruker marka çok amaçlı (MPA) bir FT (Fourier Transform)-NIR spektrometre ve Opus (Bruker Optik, GmbH, Ettlingen, Germany) yazılımı kullanılarak, yansıma ve iletim modlarında olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir (Şekil 8 ve 9).

3.2.1. MPA-FT-NIR Spektrometre ile Yansıma Modunda Yapılan Ölçümler

Domateslerin yansıma spektrumları MPA-FT-NIR spektrometre ve Opus (Bruker Optik, GmbH, Ettlingen, Germany) yazılımının kullanılması ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 8). Yansıma modu ölçümlerinde kullanılan ve ölçüm ucunda yaklaşık 11.7 mm²'lik bir ölçüm alanına sahip fiber optik probe, iki yönlü optik bir konfigürasyona sahip olup, optik kanallardan biri ışık kaynağından gelen ışığı ölçümü yapılan örneğe taşırken, diğer optik kanal da üründen yansıyan ışığı detektöre (TE-InGaAs, yüksek yoğunlukta NIR ışık kaynağı-tungsten-halojen-sahip) taşımaktadır. Yansıma spektral ölçümleri 780-2500 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Spektrumların alınmasında, her bir yansıma spektrumu için 32 tarama yaklaşık 32 s'de gerçekleştirilmiş ve çözünürlük 8 cm⁻¹ olmuştur. Yansıma spektrumları her bir örnek domatesten, referans materyalden (spectralon) ve karanlık ortamdan (referans ve karanlık ortamdan her 10 örnekte bir olacak şekilde) alınarak gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)

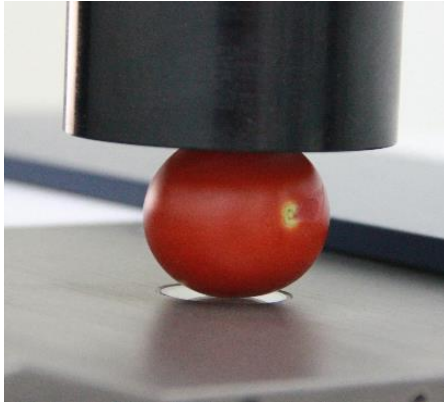
Şekil 8. MPA-FT-NIR spektrometrenin kullanımı ile yansıma modunda yapılan spektral ölçümlerde kullanılan a) spektrometre ve probu b) yansıma spektrum ölçümlerini gösteren şematik şekil

3.2.2. MPA-FT-NIR Spektrometre ile İletim (Transmittance) Modunda Yapılan Ölçümler

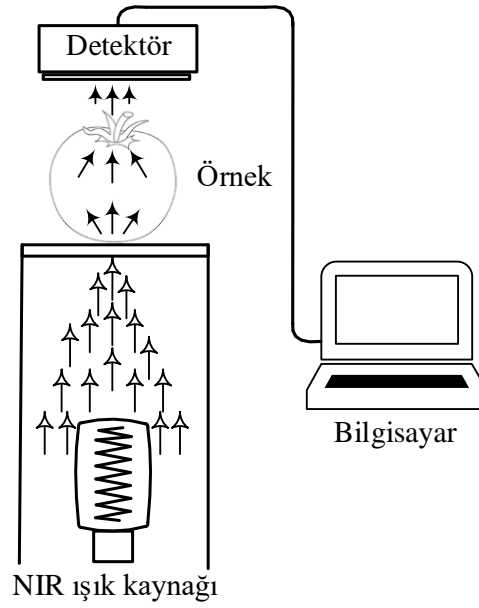
Domateslerin iletim (transmittance) spektrumları MPA-FT-NIR spektrometre ve Opus yazılımının kullanılması ile gerçekleştirilmiştir (Bruker Optik, GmbH, Ettlingen, Germany). Bunun için MPA-FT-NIR spektrometrenin iletim modu ve ilgili aparatları kullanılmıştır (Şekil 9). İletim modu spektral ölçümleri 780-1725 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir (RT-InGaAs iletim modu detektörü ve yüksek yoğunlukta NIR ışık kaynağını, tungsten-halojen). Yansımada olduğu gibi iletim modunda da spektral ölçümler her bir örnek domatesten, standart materyalden (spectralon) ve karanlık ortamdan (referans ve karanlık ortamdan her 10 örnekte bir olacak şekilde) alınarak gerçekleştirilmiştir. Her bir yansıma spektrumu için 32 tarama yaklaşık 17 s'de gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük 8 cm^{-1} olmuştur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 9. MPA-FT-NIR spektrometre ile iletim (transmittance) modu ölçümlerinde a) kullanılan spektrometre b) iletim probu ve c) iletim modu ölçümlerini gösteren şematik şekil

Hasat edilen kiraz domatesler hasarlı ve hasarsız fiziksel ölçümleri gerçekleştirilene kadar 4 °C sıcaklıktaki soğutucuda muhafaza edilmiştir.

3.2.3. Fiziksel (standart) ölçümlerde kullanılan Alet ve Cihazlar

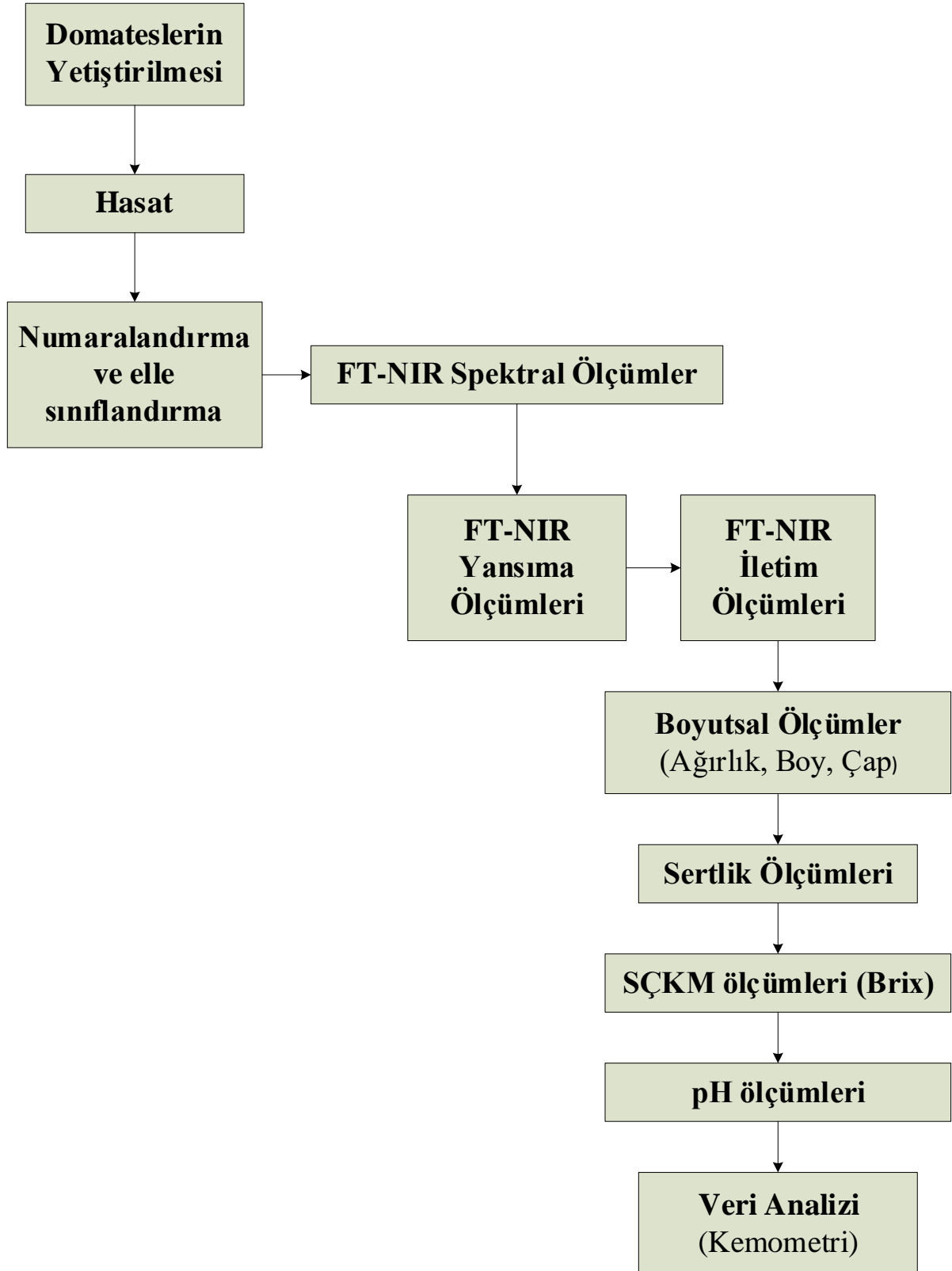
Denemede kullanılan diğer alet ve cihazlar aşağıda verilmektedir (Şekil 10):

- Suda çözünür katı madde oranı için PR-32 α model (ATAGO; Tokyo, Japonya) briks ölçüm cihazı,
- pH ölçümü için HQ40d model (HACH; Berlin, Almanya) dijital multimetre,
- Ağırlık ölçümleri için FX-3000i model (A&D Company Limited; Tokyo, Japonya) hassas dijital tartı,
- Rende,
- Boyutsal ölçümler için 0.01 hassasiyetli dijital kumpas,
- Sertlik ölçümleri için TA.XT-Plus model (Stable Micro Systems; Godalming, İngiltere) doku analizörü,
- Depolama için D2 9459 NME model (Beko; İstanbul, Türkiye) soğutucu,
- Rendelenmiş ürünü homojen hale getirmek için MX-S model (DLAB Scientific; Pekin, Çin) anafor (vortex)



Şekil.10. Fiziksel (standart) ölçümlerde kullanılan Alet ve Cihazlar; (a)briks ölçüm cihazı, (b)dijital multimetre, (c)hassas terazi, (d)rende (e)dijital kumpas, (f)doku analizörü, (g)soğutucu (h)vorteks

Deneme kiraz domateslerin yetiştirme s¼reciyle başlayıp, domateslerin iç kalite parametrelerini saptamak adına hasarlı ve hasarsız ¼l¼mler boyunca birçok işlem prosesi ¼zerine kurulmuştur (şekil 11).



Şekil 11. Deneme işlem şeması

3.3. Kiraz Domatesler Üzerinde Yapılan Fiziksel Ölçümler

3.3.1. Kiraz Domatesler Üzerinde Yapılan Sertlik Ölçümleri

Kiraz domatesler üzerinde gün boyunca süren spektral ölçümler tamamlandıktan sonra, domatesler gece boyunca tekrar soğuk ortamda 4 °C sıcaklıkta depolanmıştır. Fiziksel ölçümlerin yapılacağı gün, domatesler erken saate soğuk depodan çıkartılarak oda sıcaklığında (24 °C) yaklaşık 3 saat bekletilmişlerdir. Daha sonra domateslerin sertlikleri TA-XTP Plustexture (Stable Micro Systems Ltd., UK) tekstür cihazı ve TextureExponent 32 yazılımının kullanılması ile ölçülmüştür (Şekil 12 ve 13). Domatesler üzerinde gerçekleştirilen sertlik ölçümü sıkıştırma yöntemi ile meyveler üzerinde herhangi bir delme işlemi yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Bunun için, düz bir yüzeye sahip, 40 mm çapında ve 20 mm yüksekliğinde akrilik bir silindir yük hücresi kullanılmıştır. Yük hücresinin domateslerin üzerine uygulanmasındaki deformasyon hızı 1 mm/s, yük hücresinin domatese dokunduktan sonra gerçekleştirdiği deformasyon ilerleme mesafesi 4 mm ve domatese uygulanan ilk ve ikinci sıkıştırma kuvveti 5 g olmuştur (Şekil 12 ve 13). Domates örnekleri üzerine sıkıştırma yolu ile yukarıda ifade edilen şartlarda, kuvvet uygulaması iki kez ve art arda olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri ürünlerin spektral ölçümlerinin yapıldığı bölgelerde gerçekleştirilmiştir. Bunun için spektral ölçümlerin yapıldığı yüzey spektral ölçümler sırasında işaretlenmiştir.

Sertlik ölçümleri sırasında 11 sertlik değeri kaydedilmesine rağmen, bunlar içerisinden değerlendirmeler sonucunda 6 adedinin değerlendirmeye değer olduğu ve bunlar içerisinden de genellikle üç tanesinin ön plana çıktığı belirlenmiştir; bu nedenle, Kuvvet-1, Kuvvet-2 ve Alan1:3 sertlik özellikleri kiraz domateslerin sertlik özelliklerinin tahmin edilmesinde kullanılmıştır (bazı uygulamalarda Alan1:2 ve Alan2:3 sertlik özellikleri de irdelenmiştir). Bununla birlikte, verilen Tablolarda Alan1:2, Alan2:3 ve Alan4:6 sertlik özellikleri ilgili sonuçlar da verilmiştir. Bu sertlik özelliklerinin hesaplanmasında aşağıda açıklanan özellikler kullanılmıştır:

Kuvvet-1: Maksimum kuvveti ifade eder (ürünün ilk sıkıştırılması sırasında elde edilen en yüksek pik değer, Şekil 12'deki birinci pik değeri, 2 nolu eksen) (g).

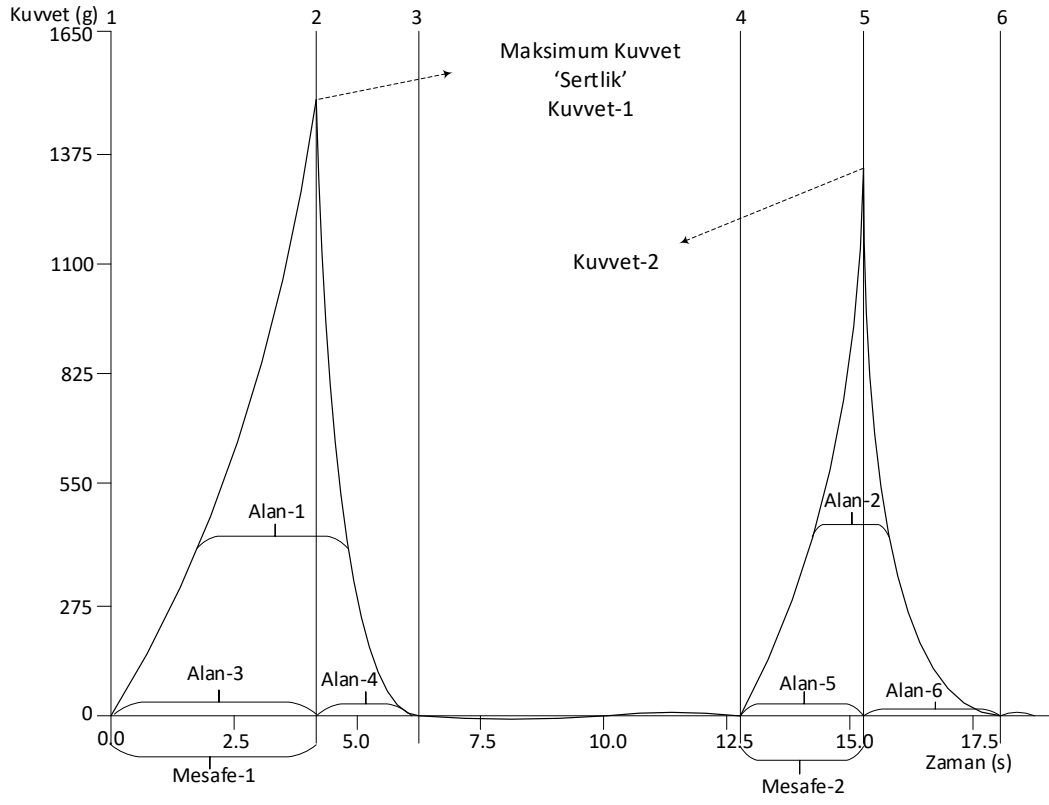
Kuvvet-2: İkinci en yüksek kuvveti ifade eder (ürünün ikinci kez sıkıştırılması sırasında elde edilen en yüksek pik değeri, Şekil 12'deki ikinci pik değeri, 5 nolu eksen) (g).

Alan1:3: Şekil 12'de birinci sıkıştırmayı ifade eden ilk pikin altında kalan alanın (Alan-1, 1. ve 3. eksenler arası), ilk pikin ilk yarısını ifade eden alana (Alan-3, 1. ve 2. eksenler arasındaki alan) bölünmesini ifade eder (gs).

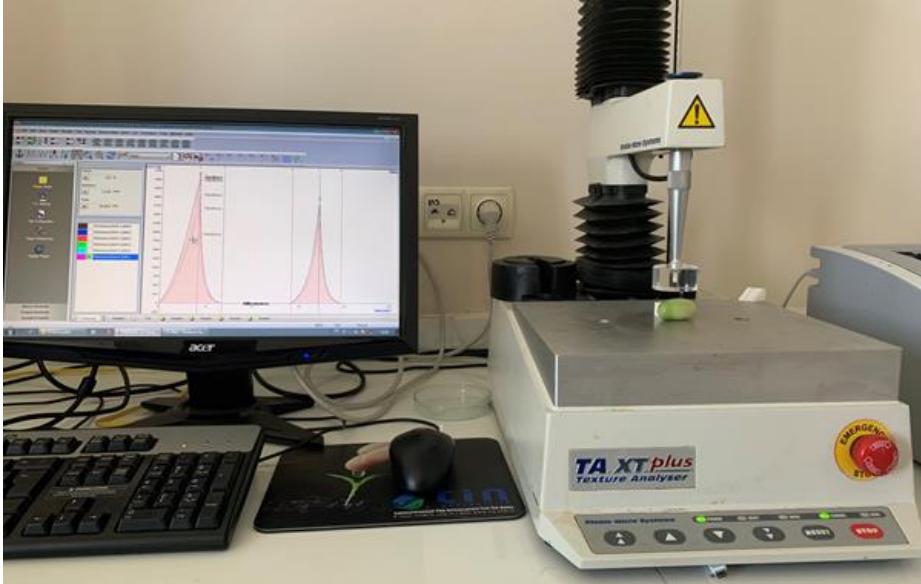
Alan1:2: Şekil 12'de 1 no'lu alanın (Kuvvet-1'e ait eğrilerin altında kalan alan) (Alan-1, 1. ve 3. eksenler arası), 2 no'lu alana (Kuvvet-2'ye ait eğrilerin altında kalan alan) (Alan-2, 4. ve 6. eksenler arası) olan oranını ifade eder (gs).

Alan2:3: Şekil 12'de 2 no'lu alanın (Kuvvet-2'ye ait eğrilerin altında kalan alan) (Alan-2, 4. ve 6. eksenler arası), Kuvvet-1'e ait eğrilerin altında kalan ve 2 nolu eksen kadar olan alana (Alan-3, 1. ve 2. eksenler arası) oranını ifade eder (gs).

Alan4:5: Şekil 12'de Kuvvet-1'e ait eğrilerin altında kalan ve 2 nolu eksen ile 3 nolu eksen arasındaki alanı ifade eden alanın (Alan-4), Kuvvet-2'ye ait eğrilerin altında kalan ve 4 nolu eksen ile 5 nolu eksen arasındaki alanı ifade eden alana (Alan-5) oranını ifade eder (gs).



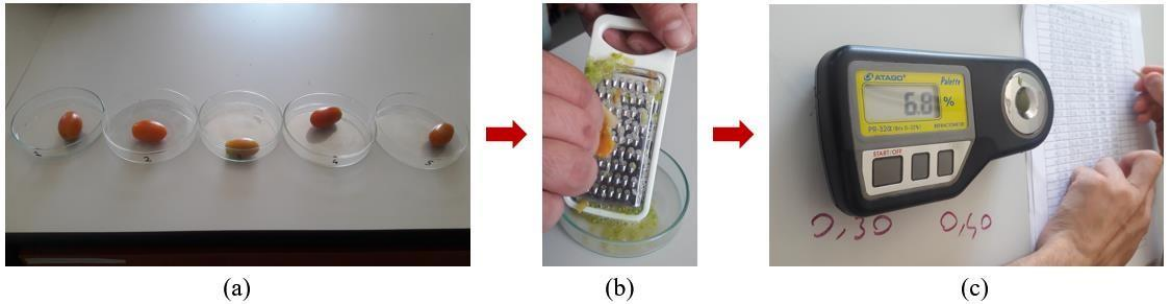
Şekil 12. Çalışmada kullanılan sertlik özelliklerinin sertlik ölçüm grafiği üzerindeki tanımları



Şekil 13. TA-XTP Plustexture (Stable Micro Systems Ltd., UK) cihazının kullanılması ile sertlik ölçümleri

3.3.2. Kiraz Domateslerin SÇKM Ölçümleri

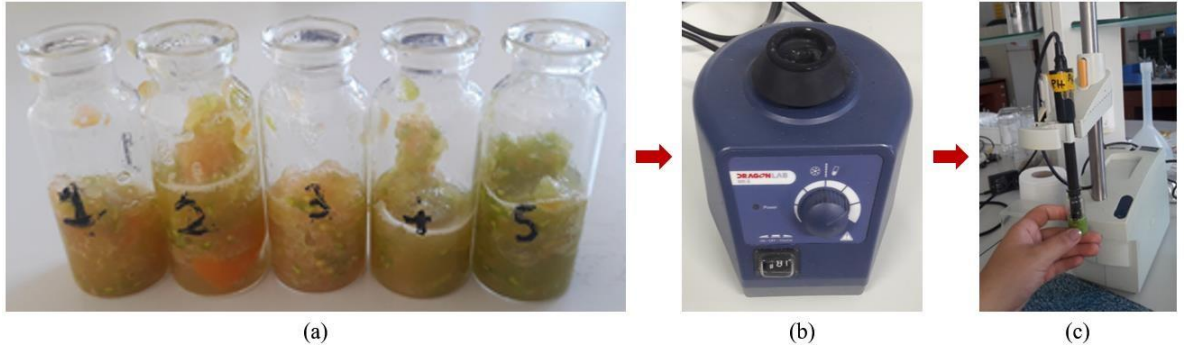
Suda çözülebilir kuru madde (SÇKM, %) miktarının ölçümü bir dijital refraktometre (model RF-104 BP, 32-10, Atago Honcho, Itabashi-ku, Tokyo, Japonya) yardımı ile her bir domatesten elde edilen domates suyunun (ve püresinin) kullanılması ile gerçekleştirilmiştir (Kader, 1992) (Şekil 14). Buna göre, sertlik ölçümünden sonra kiraz domateslerde SÇKM ölçümleri her bir domates için tek tek olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Domateslerin ufak olmasından dolayı her bir domates önce tek tek rendelenmiştir ve elde edilen domates suyunu da içinde barındıran püre küçük cam tüplerde toplanmıştır (her bir domates için ayrı ayrı). Daha sonra bu kaplardan alınan birkaç damla domates suyu yardımıyla SÇKM oranı değerleri cihazdan okunmuştur ve % olarak kaydedilmiştir.



Şekil 14. SÇKM ölçüm aşaması; (a) sınıflandırılmış domatesler, (b) rende işlemi (c) briks ölçümü

3.3.3. Kiraz Domateslerin pH Ölçümleri

pH ölçümü diğer ölçümlerde olduğu gibi her bir domatesten tek tek olacak şekilde yukarıda SÇKM ölçümünde açıklanan prosedüre göre SÇKM ölçümleri için elde edilen domates püresi ve suyunun kullanılması ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 15). pH ölçümlerinden önce, cam tüp içerisindeki domates püresi ve suyunda vortex kullanarak homojenizasyon sağlanmıştır. Daha önce tampon çözeltiler (4,7 ve 10 pH) ile kalibre edilmiş pH metre (WTW) domates örneklerinin pH'sını belirlemek için kullanılmıştır (Büyükcın ve d., 2013).



Şekil 15. pH ölçüm aşaması; (a) tüplerdeki rendelenmiş domatesler, (b) vorteks, (c) multimetre ile pH ölçümü

3.4. Kısmi En Küçük Kareler Yöntemi (Pls), Spektral Ve Fiziksel Ölçümlerin Kullanılması İle Kiraz Domateslerin Fiziksel Özelliklerinin Tahmin Edilmesi

Spektral ve fiziksel ölçümlerin gerçekleştirilmesinden sonra, bu özelliklere ait ölçümlerin ve Kısmi En Küçük Kareler Yönteminin (PLS) kullanılması ile sertlik, suda çözülür kuru madde (SÇKM) ve pH fiziksel özelliklerin tahmin edilmesi için modeller geliştirilmiştir. Tahmin modellerinin geliştirilmesi için Unscrambler X (Versiyon 10.5.1, Camo A/s, Oslo, Norway) yazılımı kullanılmıştır.

3.4.1. PLS Analizinde Kullanılan Spektral ve Fiziksel Ölçümler

Yaklaşık 720 kiraz domatese ait MPA-FT-NIR spektrometre ile yansıma modunda 780-2500 nm arasında ve iletim modunda 780-1725 nm arasındaki dalga boyu aralıklarında alınan spektral ölçümler ile üç farklı fiziksel özelliğe (sertlik, SÇKM ve pH) ait ölçüm değerleri arasında PLS yönteminin kullanılması ile PLS analizleri gerçekleştirilmiş ve fiziksel özellik tahmin modelleri geliştirilmiştir. Domates örneklerine ait spektrumlar, spektrum alımlarında kullanılan yazılımlar yardımı ile aşağıdaki hesaplamının sonucu olarak elde edilmiştir:

$$Spektrum = \frac{|örnek-karanlık|}{|referans-karanlık|} \quad (3.1)$$

Sonuç olarak, her bir domates örneği için 2 farklı spektral ölçüm (yansıma ve iletim) ve 3 farklı fiziksel ölçüm değeri elde edilmiştir. Daha sonra, her bir spektral ölçüm ile 3 fiziksel özellik arasında PLS analizleri yardımı ile istatistiksel ilişki olup olmadığı

araştırılmıştır. PLS analizleri ile gerçekleştirilen tahmin modellerinin geliştirilmesinde, öncelikle kalibrasyon modelleri geliştirilmiştir. Bunun için, toplam örnek sayısının yaklaşık 2/3'ü kullanılmıştır. Daha sonra kalibrasyonda kullanılmayan örneklerin (toplam örneklerin 1/3'ü) kullanılması ile geliştirilen modeller test edilmiştir. PLS analizleri ve tahmin modellerinin geliştirilmesine dahil edilen spektral ölçümler aşağıdaki gibi olmuştur:

- 1) MPA-FT-NIR spektrometre ile yansıma modu ölçümleri: 780-2500 nm arasında spektrumun NIR bölgesinde,
- 2) MPA-FT-NIR spektrometre ile iletim modu ölçümleri: 780-1725 nm arasında spektrumun NIR bölgesinde,

Farklı dalga boyu aralıklarında iki farklı şekilde ve ölçüm konfigürasyonunda alınan spektral ölçümler ile domateslere ait üç farklı fiziksel özellik ölçümleri PLS analizlerinde kullanılmıştır. Söz konusu fiziksel ölçümler, spektral ölçümlerden sonra, 720 kiraz domates üzerinde önce sertlik sonra, SÇKM ve son olarak ta pH olacak şekilde sırayla gerçekleştirilmiştir. Spektral ve fiziksel ölçümlerin nasıl yapıldığına dair bilgiler yukarıda detaylı olarak verilmiştir.

3.4.2. PLS Analizi ve Değerlendirme Kriterleri

Kısmi En Küçük Kareler (PLS) analizleri yardımı ile yukarıda verilen dalga boyu aralıkları (2 farklı ölçüm modu için), spektroskopik ölçümler ile fiziksel ölçümler arasındaki optimum alt dalga boyu aralıklarını ve en iyi korelasyon değerlerini bulabilmek adına analiz edilmiştir. Bunun için PLS analizleri hem yukarıda verilen tam dalga boyu aralıkları için hem de daha dar alt dalga boyu aralıkları için gerçekleştirilmiştir. PLS analizlerinin gerçekleştirilerek fiziksel özelliklerin (sertlik, SÇKM ve pH) tahmin edilmesi için geliştirilen modellerin oluşturulmasında öncelikle, ölçümü yapılan kiraz domates örneklerinin 2/3'ü kullanılarak kalibrasyon modelleri geliştirilmiştir. Daha sonra, kalibrasyonda kullanılmayan örnekler (toplam örneklerin 1/3'ü) kullanılarak geliştirilen modeller test edilmiştir (validasyon). Ayrıca, bu prosedürlerin (PLS analizleri, kalibrasyon modelleri ve test süreci) gerçekleştirilmesi için kullanılan Unscrambler X yazılımı içerisinde

kullanılan PLS analizinde, kalibrasyon için ayrılan örneklerin bir kısmı kullanılarak çapraz validasyon işlemi de gerçekleştirilmiştir.

Bunun yanında, farklı dalga boyu aralıklarının denenmesinin yanında, domates spektrumlarına farklı spektrum işleme teknikleri de uygulanarak bu işlemlerin PLS kalibrasyon modellerinin performansını geliştirip geliştirmeyeceği araştırılmıştır. Bunun için aşağıda verilen ön-işleme teknikleri bazen sırayla ve bazen de birbirleri ile kombine olacak şekilde (deneme yanılma yolu ile) domates spektrumlarının üzerine uygulanmıştır: temel çizgisi düzeltmesi (baseline correction), filtreleme-düzgünleştirme (smoothing), alan normalizasyonu (area normalization), ortalama normalizasyon (mean normalization), aralık normalizasyonu (range normalization), birim vektör normalizasyonu (unit vector normalization) ve maksimum normalizasyon (maximum normalization), 1. ve 2. türev (1. and 2. derivatives), standart normal değişken (standard normal variate, SNV), dönüştürme (de-trending), çarpımsal dağılım düzeltmesi (multiplicative scattering correction, MSC), merkezleme ve sapma (center and scaling), ve nicelik normalizasyonu (quantile normalization). Ortalama merkezleme (mean centering) işlenmiş olsun ya da olmasın tüm spektrumlara uygulanmıştır. Kalibrasyon, çapraz validasyon (çapraz test, kalibrasyon örneklerinden sınırlı sayıda örnek kullanarak gerçekleştirilen) ve validasyon (test, kalibrasyonda kullanılmayan örnekleri kullanarak gerçekleştirilen) süreçlerinin gerçekleştirilmesinde Unscrambler X (Versiyon 10.5.1, Camo A/s, Oslo, Norway) yazılımı kullanılmıştır. Kalibrasyon modellerinin performanslarını ve test (validasyon) aşamalarını değerlendirmek için, kararlılık katsayısı (R^2), RMSEC (kalibrasyonda kök hata kareler ortalaması), RMSECV (çapraz validasyonda kök hata kareler ortalaması), ve RMSEP (validasyonda (test aşaması) kök hata kareler ortalaması) kriterleri kullanılmıştır.

Bu çalışmada hemen hemen tüm uygulamalarda spektrumların filtrelenmesinde kullanılan Savitzky-Golay algoritması, bir spektrumda art arda yer alan eğri sekmenlerine bir polinom uydurmaktadır ve orijinal değerleri, tahmin edilen polinom değerleri ile yer değiştirmektedir. Unscrambler X içerisinde yer alan bu uygulamada, kullanıcı filtreleme sekmeninin genişliğini ve düzeyini seçebilmektedir. Uygulama, spektrum ile ilgili içerik bilgilerini değiştirmeksizin spektrumun filtrelenmesini-düzleşmesini sağlamaktadır. Bu çalışmada kullanılan tüm spektrumlar üzerindeki uygulamalarda, sağ ve soldan 9 ve toplamda 19 noktadan filtreleme yapılmıştır.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

Yüksek lisans tezinin bu kısmında çalışmada elde edilen araştırma bulguları ve bu bulgular ile ilgili tartışmalar yer almaktadır. Buradaki sonuçlar ve tartışmalar materyal ve yöntem bölümünde yer alan uygulama kısımlarına sadık kalınarak yapılmıştır.

4.1. MPA-FT-NIR Spektrometre ile Yansıma Modunda Yapılan Ölçümlere Dayalı Fiziksel Özellik Tahmin Modelleri

MPA-FT-NIR spektroskopi yöntemi ile yansıma modunda alınan spektrumların kullanılması ile kiraz domateste sertlik tahmini başarılı bir şekilde yapılmıştır. PLS (kısmi en küçük kareler) yöntemi ile geliştirilen fiziksel özellik tahmin modellerinin kullanılması ile test (validasyon) sürecinde (kalibrasyonda kullanılmayan örneklerle) domateslere ait sertlik özelliği Kuvvet-1 0.80 (R^2) kararlılık katsayısı (RMSEP (test örnekleri için kök hata kareler ortalaması) =260.16) değeri ile tahmin edilirken, Kuvvet-2 ve Alan1:2 sertlik özelliklerinin her ikisi için de 0.79 (R^2) kararlılık katsayısı ile tahmin edilmiştir (Tablo 3). Bununla birlikte, Kuvvet-2 ve Alan1:2 sertlik özelliklerinin tahmin edilmesinde elde edilen RMSEP değerleri sırasıyla, 235.84 ve 411.28 olarak bulunmuştur (Tablo 3). Bununla birlikte, kalibrasyon ve çapraz kalibrasyon aşamalarında, elde edilen kararlılık katsayısı değerleri Kuvvet-1 sertlik özelliği için sırasıyla, 0.76 ve 0.75 (RMSEC ve RMSECV değerleri sırasıyla, 259.65 ve 269.22) olmuştur. Aynı değerler, Kuvvet-2 ve Alan1:2 sertlik özellikleri için kalibrasyon aşamasında 0.75 olurken, çapraz kalibrasyon aşamasında sırasıyla 0.73 ve 0.74 olmuştur (Kuvvet-2 ve Alan1:2 sertlik özellikleri için RMSEC ve RMSECV değerleri sırasıyla, 233.91 ve 242.48, ve 403.08 ve 416.89 olarak bulunmuştur). Tablo 3'te altı sertlik özelliği için (Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:2, Alan1:3, Alan2:3 ve Alan4:6) sonuçlar verildiği halde, bunlardan sadece ilk üç sonuç irdelenmiştir. Tablo 3 ve 4'te 1, 2, 3 no'lu gruplar en iyi sertlik tahmin sonuçlarını ve 4, 5, 6 no'lu gruplar da en iyi SÇKM ve pH tahmin sonuçlarını vermektedir.

Tablo 4'te en iyi sertlik tahmin sonuçlarının elde edildiği ön işleme yöntemlerine ait bilgiler verilmiştir. Buna göre, MPA-FT-NIR yansıma spektrum değerlerinin kullanılması

ile elde edilen en iyi sertlik tahmin değerlerinin elde edildiği modelde uygulanan spektrum ön işleme yöntemi filtreleme (smoothing) olmuştur (Tablo 3'te 1 nolu gruptaki sonuçların alınmasında etkili olan). Filtreleme ön işleminin dışında spektrumlar, PLS (kısmi en küçük kareler) analizleri sırasında ortalama merkezleme (mean centering) ön işlemesine de tabii tutulmuşlardır. Bu uygulama (ortalama merkezleme), çalışmaya dahil edilen tüm uygulamalarda otomatik olarak gerçekleştirilmiştir.

MPA-FT-NIR yansıma spektrumlarının kullanılması ile elde edilen SÇKM (suda çözümlü kuru madde) ve pH tahmin modelleri değerlendirildiğinde ise SÇKM oranının en iyi 3 model tarafından da 0.83 (R^2) kararlılık katsayısı ile tahmin edildiği görülmektedir (Tablo 3; 4., 5., ve 6. gruplar). Bu değerlendirmelerde en iyi tahmin sonucunu veren modeldeki RMSEP hata oranı 0.406 olurken, ikinci ve üçüncü en iyi modellerde bu değer fazla değişmeyerek sırasıyla 0.407 ve 0.408 olmuştur (Tablo 3). Test aşamasında gerçekleştirilen pH tahmini SÇKM oranında olduğu kadar başarılı olmamıştır. Bununla birlikte, en başarılı modelin pH tahminindeki kararlılık katsayısı 0.56 (R^2) (RMSEP=0.15) olmuştur (Tablo 3, grup 4). SÇKM ve pH tahminlerini en başarılı olarak yapan modeldeki spektrum işleme yöntemleri filtreleme (smoothing) ve çarpımsal dağılım düzeltmesi (multiplicative scattering correction, MSC) olmuştur (Tablo 4; sıra 4).

Sertlik özellikleri olan Kuvvet-1, Kuvvet-2 ve Alan1:2 değerlerinin test aşamasında tahmin edilmesinde Tablo 3 (2 no'lu sıra)'te verildiği üzere en iyi ikinci tahmin değerleri de (kararlılık katsayıları) aynı olmuştur (sırasıyla, 0.80 ve 0.79, Kuvvet-2 ve Alan1:2 için aynı olmak üzere). Bunun yanında, en iyi ikinci tahmin değerlerine ait RMSEP (test aşamasında, kök hata kareler ortalaması) değerleri, en iyi tahmin sonuçlarının elde edildiği modele göre biraz daha yüksek olmuştur (sırasıyla, 262.63, 239.08 ve 413.50, Tablo 3; grup 2). Test (validasyon) aşamasında en iyi ikinci sertlik tahmin sonuçlarını veren modelde uygulanan spektrum ön işleme yöntemleri ise sırasıyla, filtreleme, doğrusal taban çizgisi düzeltmesi (linear baseline correction, BLL) ve standart normal değişken (standard normal variate, SNV) uygulamaları olmuştur (Tablo 4; sıra 2). Bu ön işleme yöntemleri, spektrumlara art arda uygulanmıştır.

Test aşamasında üçüncü en iyi sertlik tahmin değerlerini veren model Tablo 3 (grup 3)'te Kuvvet-1, Kuvvet-2 ve Alan1:2 değerleri için sırasıyla 0.79 ve 0.78 (Kuvvet-2 ve Alan1:2 için aynı olmak üzere) kararlılık katsayıları değerlerini veren model (üç sertlik özelliği için RMSEP değerleri sırasıyla, 269.90, 242.95 ve 426.51 olan) olmuştur. Bu model

de çok az farklarla diğer modelleri izlemiştir. Üçüncü en iyi sertlik tahminini gerçekleştiren modelde uygulanan spektrum işleme yöntemleri ise en iyi sonuçları veren ikinci modele benzer şekilde filtreleme (smoothing), doğrusal taban çizgisi düzeltmesi (linear baseline correction, BLL) ve dönüştürme (Detrend) uygulamalarını içermiştir (Tablo 4, sıra 3). Bu yöntemler de spektrumlara art arda uygulanmıştır.

Tablo 3

MPA-FT-NIR spektrometre ile yansıma modunda gerçekleştirilen ölçümlere dayalı olarak yapılan en iyi sertlik, SÇKM ve pH tahmin sonuçlarının alındığı modeller

Özellik	Fiziksel Faktör	Kalibrasyon		Çapraz Validasyon		Validasyon	
		R^2	RMSEC	R^2	RMSECV	R^2	RMSEP
Kuvvet-1	8	0.764	259.65	0.75	269.22	0.80	260.16
Kuvvet-2	8	0.752	233.91	0.734	242.48	0.791	235.84
Alan1:2	8	0.754	403.08	0.74	416.89	0.791	411.28
Alan1:3	8	0.75	514.27	0.732	512.41	0.78	534.51
Alan2:3	8	0.66	136.89	0.634	141.86	0.683	146.30
Alan4:6	8	0.65	321.53	0.625	332.95	0.672	341.51
Kuvvet-1	8	0.753	268.63	0.733	279.77	0.80	262.63
Kuvvet-2	8	0.742	241.75	0.721	251.69	0.79	239.08
Alan1:2	8	0.746	413.87	0.73	430.33	0.79	413.50
Alan1:3	8	0.74	529.88	0.72	552.20	0.78	539.51
Alan2:3	8	0.65	140.40	0.62	146.28	0.681	148.22
Alan4:6	8	0.64	329.57	0.61	343.18	0.67	346.48
Kuvvet-1	8	0.77	258.44	0.74	273.33	0.79	269.90
Kuvvet-2	8	0.76	231.97	0.73	245.80	0.782	242.95
Alan1:2	8	0.75	408.0	0.723	428.93	0.78	426.51
Alan1:3	8	0.753	510.65	0.73	539.50	0.772	549.38
Alan2:3	8	0.694	129.83	0.66	137.47	0.69	146.77
Alan4:6	8	0.68	308.49	0.641	327.35	0.673	344.05
4 SÇKM	11	0.81	0.405	0.762	0.451	0.83	0.406
pH	11	0.584	0.147	0.56	0.152	0.56	0.148
5 SÇKM	11	0.80	0.413	0.764	0.449	0.83	0.407
pH	11	0.58	0.149	0.55	0.153	0.55	0.149
6 SÇKM	11	0.80	0.413	0.761	0.452	0.83	0.408
pH	11	0.58	0.148	0.56	0.152	0.54	0.151

SÇKM: Suda çözülebilir kuru madde, RMSEC: Kalibrasyonda kök hata kareler ortalaması, RMSECV: Çapraz validasyonda kök hata kareler ortalaması, RMSEP: Validasyonda kök hata kareler ortalaması.

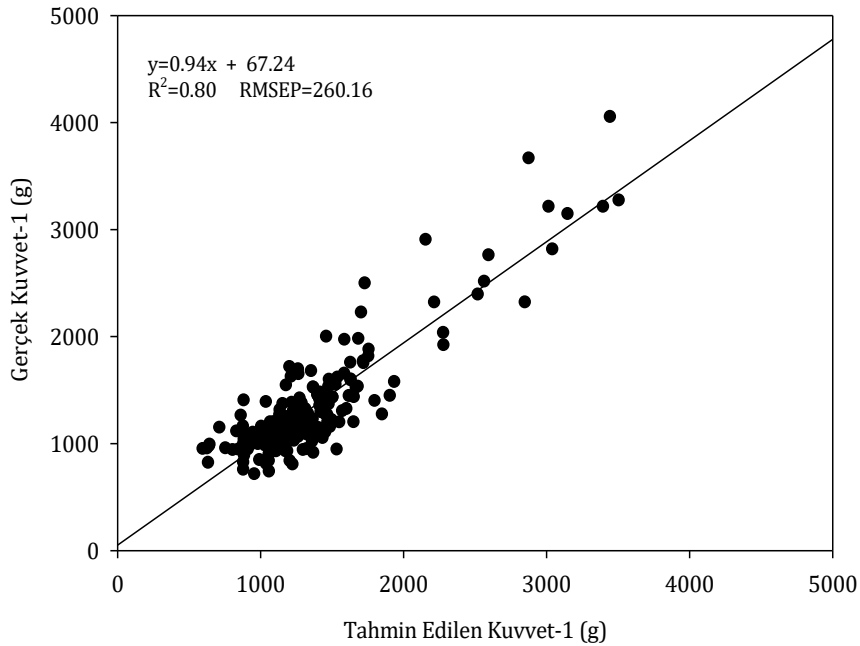
Tablo 4

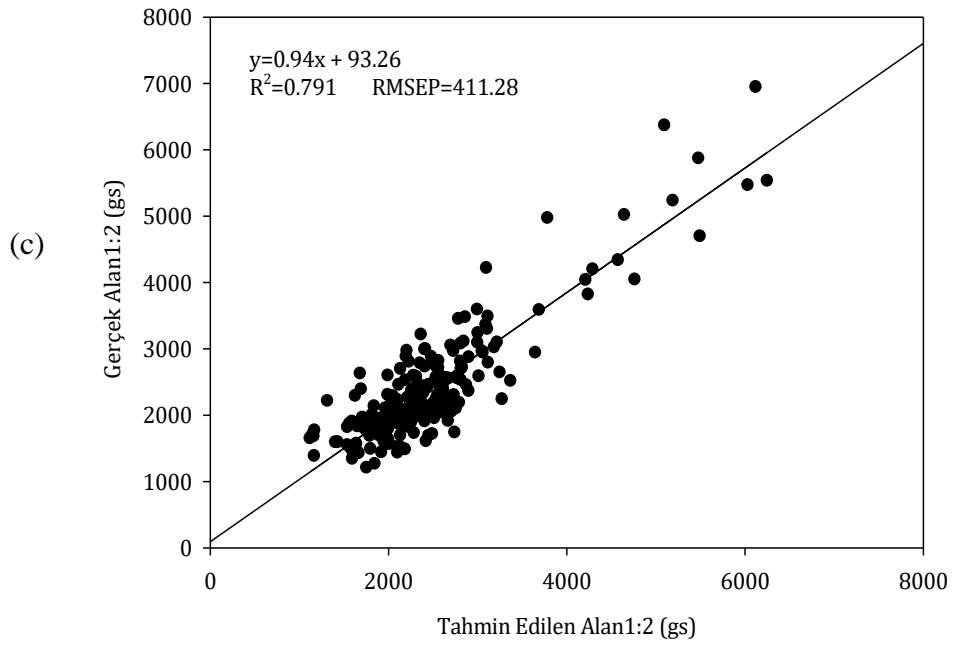
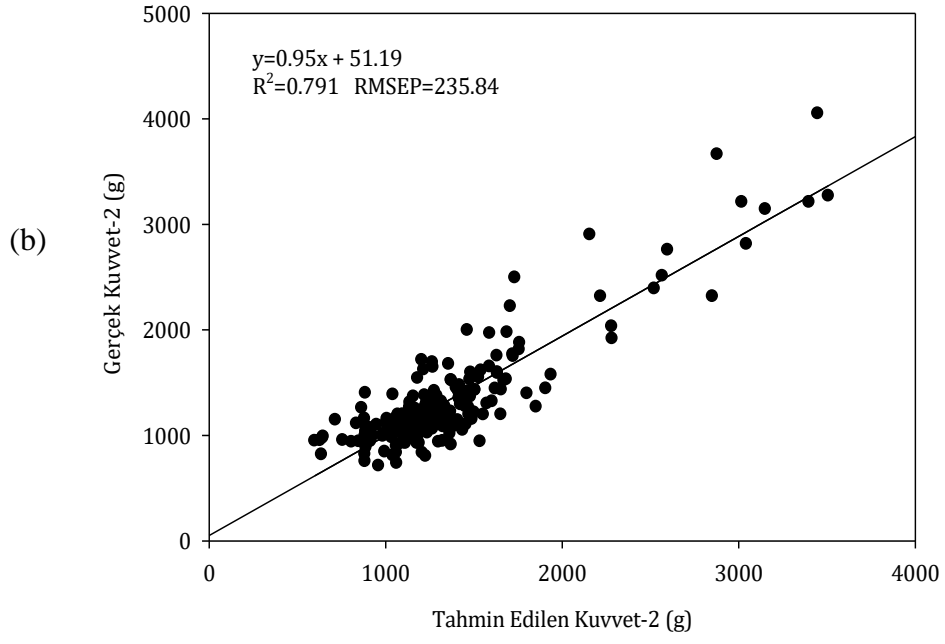
MPA-FT-NIR spektrometre ile yansıma modunda gerçekleştirilen ölçümlere dayalı olarak yapılan en iyi sertlik, SÇKM ve pH tahmin sonuçlarının alındığı modellere ait spektrum ön işleme yöntem bilgileri

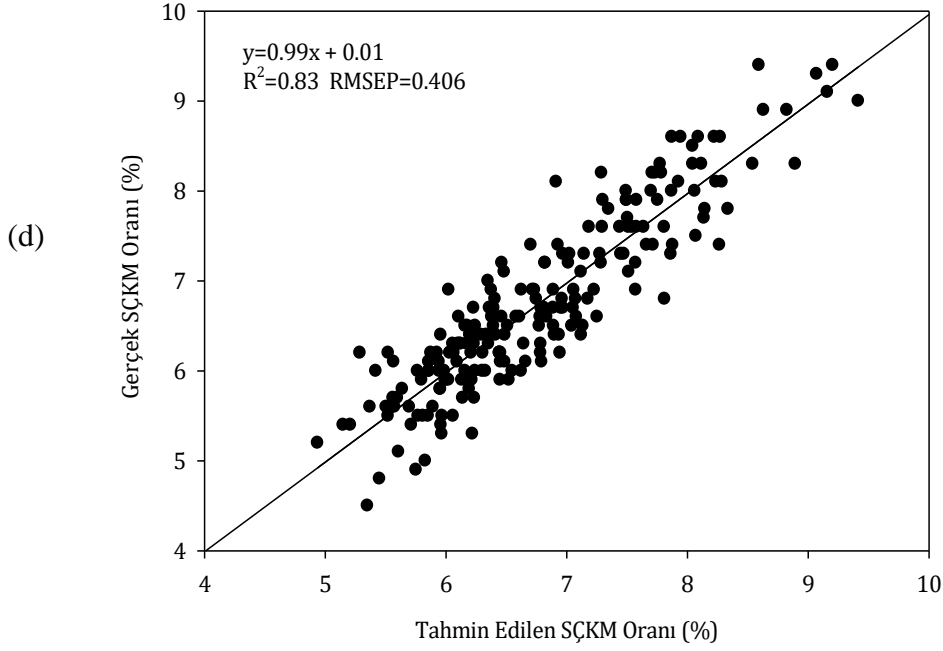
Fiziksel Özellik (Tablo 3'e göre)	Ön İşleme	Dalga Boyu Aralığı
1 Sertlik, en iyi 3* tahmin	Smoothing	800-2175 nm
2 Sertlik, en iyi ikinci 3* tahmin	Smoothing+BLL+SNV	800-2175 nm
3 Sertlik, en iyi üçüncü 3* tahmin	Smoothing+BLL+Detrend	800-2175 nm
4 SÇKM ve pH için en iyi 3 tahmin	Smoothing+MSC	1333-1836 nm
5 SÇKM ve pH için en iyi 2. 3 tahmin	Smoothing+RangeN	1333-1836 nm
6 SÇKM ve pH için en iyi 3. 3 tahmin	Smoothing+BLL+SNV	1333-1836 nm

*Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:2 (Alan1:3) ve diğer sertlik özellikleri için; Smoothing: filtreleme, SNV: Standart normal değişken (standard normal variate); MSC: Çarpımsal dağılım düzeltmesi (multiplicative scatter correction); RangeN: Aralık normalizasyonu (range normalization), BLL: Doğrusal taban çizgisi düzeltmesi (Linear baseline correction), Detrend: Dönüştürme.

Şekil 16 (a, b, c ve d)'da MPA-FT-NIR yansıma spektrumlarının kullanılması ile elde edilen en iyi sertlik tahmin sonuçlarını veren Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:2 (sertlik) ve SÇKM tahmin modelleri verilmiştir.







Şekil 16. MPA-FT-NIR yansımada alınan kiraz domateslerine ait spektrumların kullanılması ile Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:2 ve SÇKM fiziksel özellikleri için elde edilen tahmin modelleri; (a) Kuvvet-1 (b) Kuvvet-2 (c) Alan1:2 ve (d) SÇKM

SÇKM oranını tahminde en iyi ikinci ve üçüncü sonucu veren modellerin başarısı en iyi sonucu veren birinci modelle kararlılık katsayısı açısından aynı olmuştur (Tablo 3). En iyi ikinci ve üçüncü SÇKM tahmin değerlerinin elde edilmesinde, RMSEP değerleri en iyi modele göre biraz yüksek olmuştur. SÇKM oranı tahmininde en iyi ikinci ve üçüncü sonucu veren modellerde kullanılan spektrum işleme yöntemleri sırasıyla, filtreleme (smoothing) ve aralık normalizasyonunun (range normalization, RangeN) birlikte uygulanması ve filtreleme, doğrusal taban çizgisi düzeltilmesi (linear baseline correction, BLL) ve standart normal değişken (standard normal variate, SNV) uygulamalarının art arda kullanıldığı uygulamalar olmuştur (Tablo 4, 4. ve 5. sıralar).

Bununla birlikte, MPA-FT-NIR spektrometre ile yansımada yapılan spektral ölçümlere dayalı olarak geliştirilen başarılı kiraz domates fiziksel özellik tahmin modellerinin etkili olduğu alt dalga boyu aralığı sertlik tahmini için 800-2175 nm arası olurken, SÇKM ve pH tahmini için 1333-1836 nm olmuştur. Sertlik tahmini için belirlenen alt dalga boyu aralığı, bu uygulama için kullanılan tam dalga boyu (780-2500 nm) aralığına yakın genişlikte bir dalga boyu aralığıdır (Tablo 4).

Daha önce farklı çeşit ve özellikteki salkım domateslerin kullanılması ile Büyükcan vd., (2013) yaptığımız bir ön çalışmada elde ettiğimiz sertlik, SÇKM ve pH tahminlerini bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlarla kıyaslayacak olursak; daha önceki çalışmada sertlik 0.71 (R^2) kararlılık katsayısı ile elde edilirken, bu çalışmada sertlik 0.80 (R^2) kararlılık katsayısı ile tahmin edilmiştir. pH özelliği önceki çalışmada (Büyükcan vd., 2013) 0.61 (R^2) kararlılık katsayısı ile tahmin edilmişken, bu çalışmadaki uygulamada bu sonuca yakın olarak ($R^2=0.56$) elde edilmiştir.

SÇKM oranı tahmininde ise önceki ön çalışmada (Büyükcan vd., 2013) elde edilen kararlılık katsayısı 0.31 (R^2) gibi düşük bir değerde iken, bu çalışmada 0.81 (R^2) olarak elde edilmiştir. Sertlik ve pH tahmini iki çalışmada birbirine yakın olurken, SÇKM tahmin sonuçları birbirinden oldukça farklı olmuştur. Aradaki bu farklılık, kullanılan çeşitlerdeki farklılıktan kaynaklanmış olabileceği gibi, kullanılan örnek sayısındaki farklılık ya da önceki çalışmada SÇKM oranındaki daha düşük (bu çalışmaya göre) varyasyondan kaynaklanmış olabilir. Önceki çalışmada (Büyükcan ve d., 2013) domates örneklerinin SÇKM oranındaki standart sapma 0.56 olurken, bu çalışmada 0.98 olmuştur.

4.2. MPA-FT-NIR Spektrometre ile İletim (Transmittance) Modunda Yapılan Ölçümlere Dayalı Fiziksel Özellik Tahmin Modelleri

MPA-FT-NIR iletim (transmittance) spektrumlarının kullanılması ile kiraz domateste sertlik tahmini, yansıma spektrumlarının kullanımı ile elde edilen tahmin sonuçlarına benzer olarak başarılı bir şekilde yapılmıştır. Tablo 5'te iletim modu spektrumları ile elde edilen sertlik, SÇKM ve pH fiziksel değerlerine ait en iyi tahmin modeli sonuçları üçlü gruplar halinde verilmiştir. Tablo 5 ve 6'da 1, 2, 3 no'lu gruplar en iyi sertlik tahmin sonuçlarını ve 4, 5, 6 no'lu gruplar da en iyi SÇKM ve pH tahmin sonuçlarını vermektedir. Bununla birlikte, Tablo 5'te altı sertlik özelliği için (Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:3, Alan1:2, Alan2:3 ve Alan4:6) sonuçlar verildiği halde, bunlardan sadece ilk üç sonuç irdelenmiştir. Kiraz domates sertlik tahmin sonuçlarına göre, test aşamasında en iyi tahmin, Kuvvet-1 ve Kuvvet-2 sertlik özellikleri için 0.80 (R^2) kararlılık katsayısı (RMSEP, sırasıyla, 256 ve 229.74) değeri ile tahmin edilirken, Alan1:3 sertlik özelliği için 0.78 (R^2) kararlılık katsayısı ile tahmin edilmiştir (RMSEP=520) (Tablo 5). Bununla birlikte, kalibrasyon ve çapraz kalibrasyon aşamalarında, elde edilen kararlılık katsayısı değerleri

Kuvvet-1 sertlik özelliği için sırasıyla, 0.81 ve 0.71 (RMSEC ve RMSECV değerleri sırasıyla, 244.29 ve 306.58) olmuştur. Aynı değerler, Kuvvet-2 ve Alan1:3 sertlik özellikleri için kalibrasyon aşamasında sırasıyla 0.81 ve 0.79 olurken, çapraz kalibrasyon aşamasında sırasıyla 0.70 ve 0.67 olmuştur (Kuvvet-2 ve Alan1:3 sertlik özellikleri için RMSEC ve RMSECV değerleri sırasıyla, 219.60 ve 274.33, ve 505.35 ve 628.91 olarak bulunmuştur).

Bununla birlikte, MPA-FT-NIR spektrometre ile iletim modunda yapılan ölçümlerin kullanılması ile gerçekleştirilen fiziksel özellik tahmin modellerinin kullanılması ile SÇKM oranı ve pH tahmininde elde edilen en iyi tahmin değerleri şöyle olmuştur; SÇKM oranının tahmin edilmesindeki kararlılık katsayısı (R^2) 0.86 olurken (RMSEP=0.380) pH'ın tahmin edilmesindeki değerler, 0.513 (R^2) (RMSEP=0.155) olmuştur (Tablo 5, grup 4). **Bu uygulamada elde edilen SÇKM tahmini çalışmada elde edilen en başarılı tahmin değeri olmuştur.** SÇKM oranının tahmini için geliştirilen ve en iyi tahmin sonucunu veren bu uygulamada, kalibrasyon ve çapraz kalibrasyon aşamalarındaki kararlılık katsayısı değerleri sırasıyla, 0.76 ve 0.73 (R^2) olmuştur (RMSEC ve RMSECV değerleri sırasıyla, 0.472 ve 0.50) (Tablo 5, grup 4).

Tablo 6'da sertlik, SÇKM ve pH fiziksel özelliklerine ait en iyi tahmin sonuçlarının hangi ön işleme yöntemlerinin kullanılması ile elde edildiğini gösteren bilgiler yer almaktadır. Buna göre, MPA-FT-NIR iletim spektroskopisi değerlerinin kullanılması ile elde edilen en iyi sertlik tahmin değerlerinin elde edildiği modelde uygulanan spektrum ön işleme yöntemleri filtreleme (smoothing), doğrusal taban çizgisi düzeltmesi (linear baseline correction, BLL), 2. türev (2Dr) ve standart normal değişken (standard normal variate, SNV) olmuştur. Bu spektrum işleme yöntemleri art arda uygulanmıştır.

Bu çalışmada en iyi SÇKM oranının tahmin edildiği modelde uygulanan etkili spektrum ön işleme yöntemi ise, filtreleme ve standart normal değişken (SNV) uygulamalarının birlikte uygulanması ile elde edilmiştir (Tablo 6, 4. sıra).

Sertlik özellikleri olan Kuvvet-1, Kuvvet-2 ve Alan1:3 değerlerinin test aşamasında iletim spektrumlarının kullanılması ile tahmin edilmesinde Tablo 5 (2. grup)'te verildiği üzere en iyi ikinci tahmin değerleri (kararlılık katsayıları) en iyi tahmin değerlerini veren yönteme yakın olmuştur (sırasıyla, 0.79 ve 0.77). Bunun yanında, en iyi ikinci tahmin değerlerine ait RMSEP (tahminde kök hata kareler ortalaması) değerleri, en iyi tahmin sonuçlarının elde edildiği modele göre biraz daha yüksek olmuştur (Kuvvet-1, Kuvvet-2 ve Alan1:3 için sırasıyla, 258.65, 233.09 ve 528.37, Tablo 5, grup 2). Test (validasyon)

aşamasında en iyi ikinci sertlik tahmin sonuçlarını veren modelde uygulanan spektrum ön işleme yöntemleri ise sırasıyla, filtreleme (smoothing), doğrusal taban çizgisi düzeltmesi (linear baseline correction, BLL), ve ikinci türev (2Dr) uygulamaları olmuştur (Tablo 6, 2. sıra).

En iyi ikinci SÇKM oranı tahmininde elde edilen kararlılık katsayısı değeri 0.84 (R^2) olmuştur (RMSEP=0.409) (Tablo 5, 5. grup). En iyi üçüncü SÇKM oranı tahmini yapan modelde de kararlılık katsayısı değeri aynı olmuştur (Tablo 5, 6. grup). En iyi ikinci SÇKM oranı tahmini veren modeldeki etkili spektrum ön işleme yöntemleri ise filtreleme ve çarpımsal dağılım düzeltmesi (MSC) uygulamalarının birlikte kullanılması ile elde edilirken (Tablo 6, 5. sıra), en iyi üçüncü SÇKM oranı tahmininde uygulanan spektrum ön işleme yöntemleri ise, filtreleme ve doğrusal ve offset taban çizgisi düzeltmesi (BLOL) yöntemlerinin birlikte uygulanmasını içermiştir.

Tablo 5

MPA-FT-NIR iletim spektroskopisi ölçümlerine dayalı olarak yapılan en iyi sertlik, SÇKM ve pH tahmin sonuçlarının alındığı modeller

	Fiziksel Özellik	Faktör	Kalibrasyon		Çapraz Validasyon		Validasyon	
			R ²	RMSEC	R ²	RMSECV	R ²	RMSEP
	Kuvvet-1	14	0.812	244.29	0.71	306.58	0.801	256.0
1	Kuvvet-2	14	0.81	219.60	0.70	274.33	0.80	229.74
	Alan1:3	14	0.79	505.35	0.67	628.91	0.782	520.0
	Alan1:2	14	0.772	411.48	0.66	506.83	0.773	419.59
	Alan2:3	14	0.76	122.56	0.65	147.54	0.74	128.83
	Alan4:6	14	0.73	301.40	0.61	363.93	0.703	317.39
	Kuvvet-1	14	0.793	256.37	0.682	318.41	0.793	258.65
2	Kuvvet-2	14	0.79	229.41	0.674	284.46	0.79	233.09
	Alan1:3	14	0.77	529.60	0.65	649.74	0.77	528.37
	Alan1:2	14	0.75	433.73	0.631	525.45	0.76	427.42
	Alan2:3	14	0.744	125.96	0.633	151.10	0.734	129.67
	Alan4:6	14	0.72	308.40	0.60	369.61	0.70	319.84
	Kuvvet-1	14	0.804	249.40	0.673	323.13	0.77	277.70
3	Kuvvet-2	14	0.80	223.13	0.67	286.90	0.76	249.42
	Alan1:3	14	0.781	511.90	0.64	660.83	0.75	557.45
	Alan1:2	14	0.764	419.44	0.62	533.69	0.74	449.67
	Alan2:3	14	0.76	122.18	0.63	152.11	0.711	135.49
	Alan4:6	14	0.74	297.19	0.591	371.63	0.674	333.08
4	SÇKM	11	0.76	0.472	0.73	0.50	0.86	0.380
	pH	11	0.612	0.146	0.58	0.152	0.513	0.155
5	SÇKM	11	0.731	0.50	0.692	0.54	0.84	0.409
	pH	11	0.65	0.146	0.62	0.145	0.481	0.161
6	SÇKM	11	0.71	0.521	0.681	0.55	0.84	0.414
	pH	11	0.64	0.141	0.60	0.148	0.48	0.161

SÇKM: Suda çözülebilir kuru madde, RMSEC: Kalibrasyonda kök hata kareler ortalaması, RMSECV: Çapraz validasyonda kök hata kareler ortalaması, RMSEP: Validasyonda kök hata kareler ortalaması.

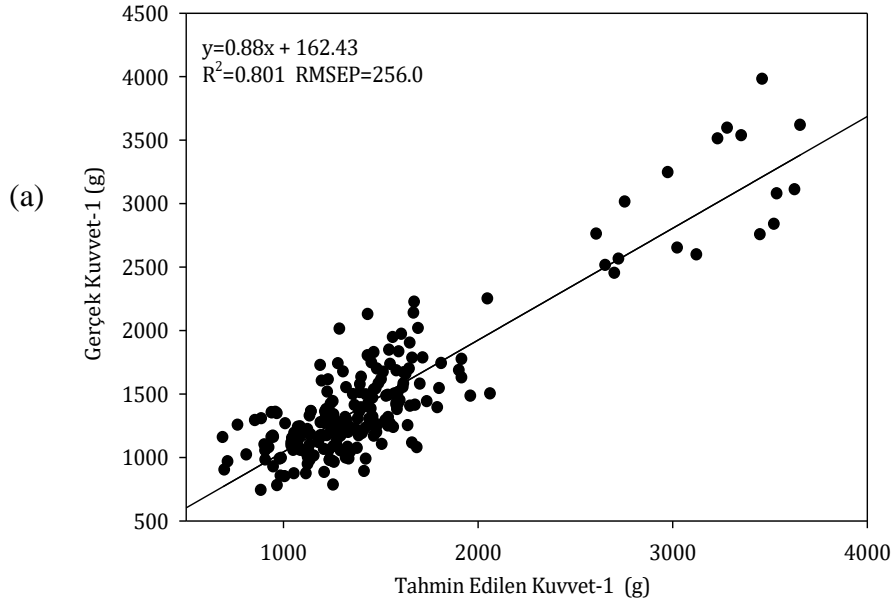
Tablo 6

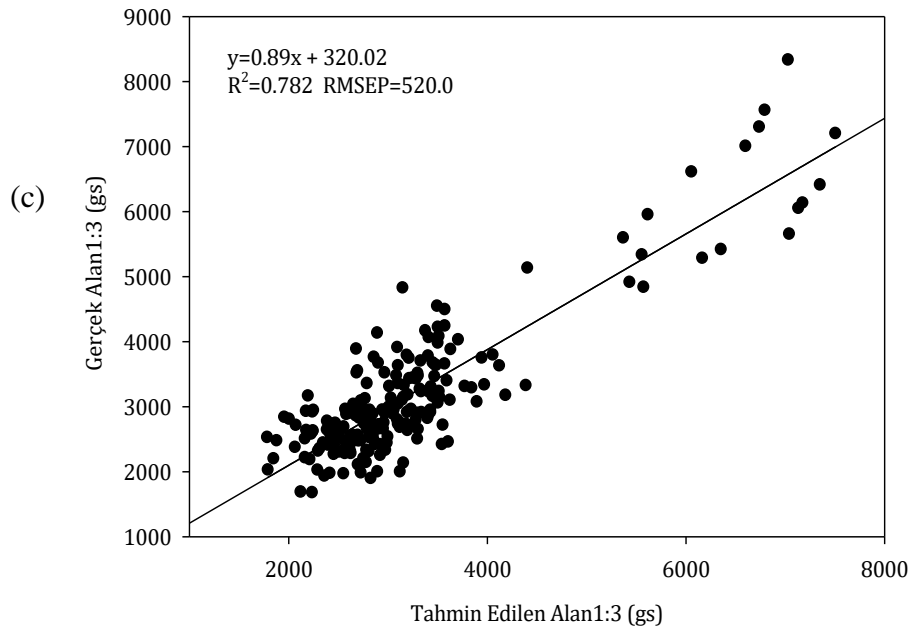
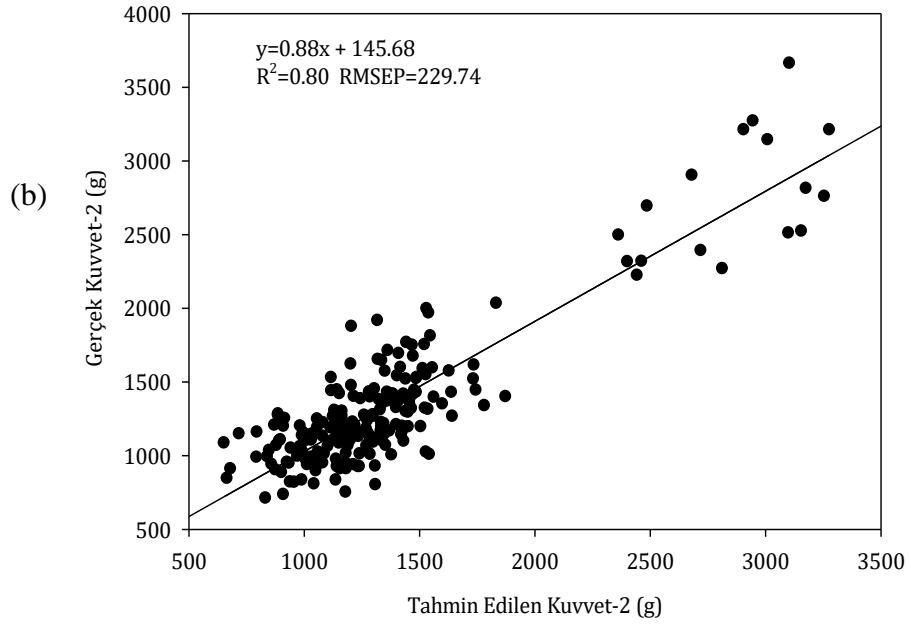
MPA-FT-NIR iletim spektroskopisi ölçümlerine dayalı olarak yapılan en iyi sertlik, SÇKM ve pH tahmin sonuçlarının alındığı modellere ait spektrum ön işleme yöntem bilgileri

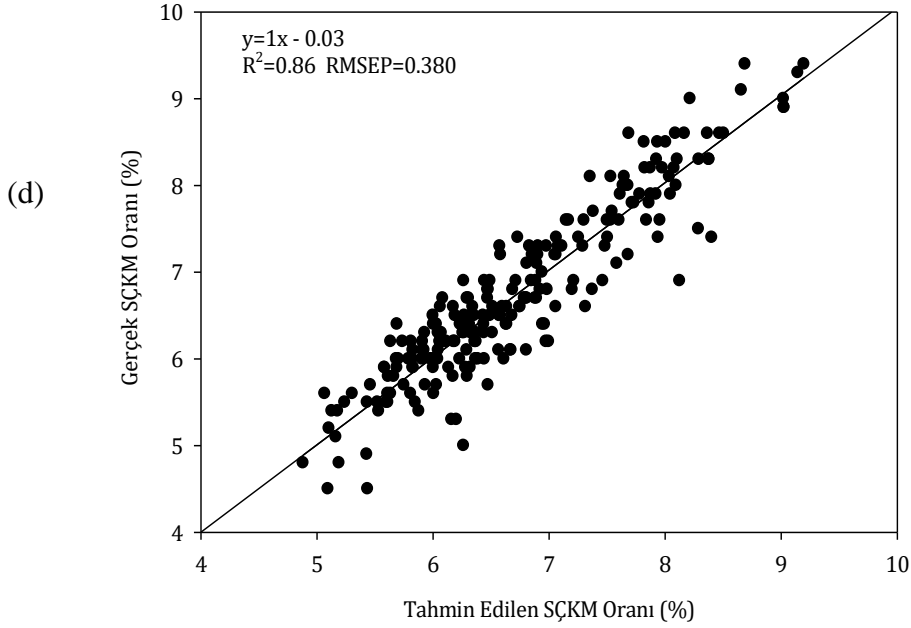
Fiziksel Özellik (Tablo 5'e göre)	Ön İşleme	Dalga Boyu Aralığı
1 Sertlik, en iyi 3* tahmin	Smoothing+BLL+2Dr+SNV	800-1334 nm
2 Sertlik, en iyi ikinci 3* tahmin	Smoothing+BLL+2Dr	800-1334 nm
3 Sertlik, en iyi üçüncü 3* tahmin	Smoothing+BLL+2Dr+MeanN	800-1334 nm
4 SÇKM ve pH için en iyi 3 tahmin	Smoothing+SVN	800-1334 nm
5 SÇKM ve pH için en iyi 2. 3 tahmin	Smoothing+MSC	800-1334 nm
6 SÇKM ve pH için en iyi 3. 3 tahmin	Smoothing+BLOL	800-1334 nm

*Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:3 ve diğer sertlik özellikleri için; Smoothing: filtreleme, SNV: Standart normal değişken (standard normal variate); MSC: Çarpımsal dağılım düzeltmesi (multiplicative scatter correction); BLL: Doğrusal taban çizgisi düzeltmesi (Linear baseline correction), BLOL: Doğrusal ve offset taban çizgisi düzeltmesi (Linear and offset baseline correction), MeanN: Ortalama normalizasyon (Mean normalization), 2Dr: 2. türev.

Şekil 17 (a, b, c ve d)'de MPA-FT-NIR iletim spektrumlarının kullanılması ile elde edilen en iyi 3 sertlik ve en iyi SÇKM tahmin modelleri verilmiştir.







Şekil 17. MPA-FT-NIR iletim modunda alınan kiraz domateslerine ait spektrumların kullanılması ile Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:3 ve SÇKM (suda çözünür kuru madde) fiziksel özellikleri için elde edilen tahmin modelleri; (a) Kuvvet-1, (b) Kuvvet-2, (c) Alan1:3 ve (d) sçkm

Bununla birlikte, MPA-FT-NIR spektrometre ile iletim modunda yapılan spektral ölçümlere dayalı olarak geliştirilen başarılı kiraz domates fiziksel özellik tahmin modellerinin etkili olduğu alt dalga boyu aralığı sertlik, SÇKM ve pH tahminleri için 800-1334 nm arası olmuştur (Tablo 6).

MPA-FT-NIR spektrometre ile yansıma ve iletim modunda elde edilen tahmin sonuçları karşılaştırıldığında ise sertliğin hemen hemen aynı kararlılık katsayısı değerleri ile ($R^2=0.80$) tahmin edildiği görülürken, SÇKM oranının tahmini iletim modunda ($R^2=0.86$) yansıma moduna ($R^2=0.83$) göre daha başarılı olarak gerçekleştirilmiştir. pH tahmini ise her iki uygulamada da düşük kararlılık katsayısı değerleri ile tahmin edilirken, yansıma modu sonuçları, iletim modu sonuçlarına göre biraz daha iyi olmuştur. Bununla birlikte, **SÇKM oranı tahmini çalışmadaki tüm uygulama ve sonuçlar göz önüne alındığında, en başarılı şekilde MPA-FT-NIR iletim modu ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.**

Nikbakht ve d., (2011) NIR spektroskopi kullanarak domates üzerinde yaptıkları çalışmada, SÇKM tahmini 0.85 (R^2) kararlılık katsayısı ile gerçekleştirmişlerdir. Bu sonuç,

bu uygulamada (MPA-FT-NIR spektrometre ile iletim modu) elde edilen sonuca benzer ($R^2=0.86$) olmuştur.

Saad ve d., (2014) bütün domateste VIS-NIR spektroskopisi ile 370-1040 nm dalga boyu arasında yaptıkları spektral ölçümler ile SÇKM ve pH tahminlerini 0.82 (R^2) kararlılık katsayısı değerleri ile gerçekleştirmişlerdir. Bu sonuçlardan özellikle pH tahmini için elde edilen kararlılık katsayısı değeri, bu çalışmadaki FT-NIR spektrometre ile yapılan hem yansıma hem de iletim modu ölçümlerinin kullanılması ile elde edilen sonuçlara benzer olmuştur. Bu çalışmada elde edilen pH tahmin sonuçları Saad ve d., (2014) elde ettiği sonuçlara göre daha iyi olmuştur. Bunun yanında, SÇKM tahmini için bu çalışmada elde edilen tahmin sonuçları Saad ve d., (2014) 'nin elde ettiği SÇKM tahmin değerlerine göre düşük olmuştur.

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

FT-NIR spektroskopisi ve kısmi en küçük kareler (PLS) analiz tekniklerini kullanarak kiraz domateste sertlik, suda çözülür kuru madde (SÇKM) ve pH gibi fiziksel özelliklerin hasarsız tahmin etmeyi hedefleyen bu çalışmada planlanan tüm uygulamalar gerçekleştirilmiş ve hedeflenen tüm amaçlara ulaşılmıştır. Bu anlamda, planlandığı ya da hedeflendiği halde gerçekleşmeyen herhangi bir uygulama olmamıştır.

Yukarıdaki bölümde detayları verilen araştırma bulguları burada özetlenecek olursa; kiraz domateste FT-NIR spektral ölçümlerin ve PLS analizlerinin kullanılması ile geliştirilen modeller yardımı ile hasarsız olarak tahmin edilebilen fiziksel özelliklerin tahminindeki başarı durumları özet olarak ve her bir fiziksel kalite kriteri için aşağıdaki gibidir:

5.1.1. Sertlik:

Kiraz domateslerin sıkıştırma yolu ile yapılan sertlik ölçümleri sonucu elde edilen Kuvvet-1, Kuvvet-2, Alan1:3, Alan1:2 ve Alan2:3 gibi sertlik özellikleri domateslerin sertlik özelliğini tahmin etmede etkili olmuşlardır (bunlar içerisinde Kuvvet-1 özelliği en etkili olmuştur). Uygulanan 2 farklı spektral ölçüm ve yukarıda verilen sertlik özelliklerinin kullanılması ile PLS analizleri yardımı ile kurulan başarılı sertlik tahmin modellerinde, kullanılan tüm FT-NIR spektroskopisi uygulamaları ve dalga boyu aralıkları etkili olmuştur. Buna göre, uygulamalar içerisinde sertlik tahmini FT-NIR spektrometre ile elde edilen hem yansıma hem de iletim modu spektrumlarının kullanılması ile başarılı bir şekilde yapılırken, iletim modu ölçümleri ile elde edilen tahmin sonuçları biraz daha iyi olmuştur ($R^2=0.801$, RMSEP=256). Bu sonuçlar, MPA-FT-NIR spektrometrenin (800-1334 nm etkili dalga boyu aralığında) iletim (transmittance) modunda kullanılması ile ve yansıma (reflectance) modunda kullanılması (800-2175 nm etkili dalga boyu aralığında) ile elde edilmiştir.

5.1.2. SÇKM:

Kiraz domatesler için diğer tüm fiziksel özelliklerde olduğu gibi tek tek ölçülen SÇKM özelliğinin FT-NIR spektroskopi ve PLS analizleri yardımıyla hasarsız olarak tahmin edilmesinde, en başarılı tahmin MPA-FT-NIR spektrometrenin iletim modunda kullanılması ile elde edilmiştir; bu uygulamada, etkili dalga boyu aralığı 800-1334 nm olurken, tahminde elde edilen kararlılık katsayısı 0.86 (RMSEP=0.38) olmuştur. Bu uygulamayı takip eden diğer başarılı tahmin de yine aynı spektrometrenin yansıma modunda (1333-1836 nm etkili alt dalga boyu aralığında) kullanılması ile elde edilmiştir ($R^2=0.83$, RMSEP=0.406).

5.1.3. pH:

Diğer fiziksel özelliklerde olduğu gibi her domatesten tek tek yapılan pH ölçümlerinin ve 2 ayrı spektral ölçümlerin PLS analizlerinde kullanılması ile elde edilen pH tahmin modelleri genelde düşük değerler vermiştir. Bunlar içerisinde en iyi değerler MPA-FT-NIR spektrometrenin yansıma modu ölçümlerinin kullanılması ile elde edilmiştir ($R^2=0.56$, RMSEP=0.15) FT-NIR spektrometrenin iletim modu spektrumlarını kullanarak elde edilen tahmin sonuçları ($R^2=0.51$, RMSEP=0.16) daha düşük olmuştur.

Sonuç olarak, sertlik ve SÇKM tahminlerinde MPA-FT-NIR spektrometrenin her iki ölçüm modu spektrumları (yansıma ve iletim) etkili olurken, pH tahmininde ise daha düşük tahmin değerleri, elde edilmiştir.

Diğer taraftan, MPA-FT-NIR spektrometre ve NIR bölgedeki spektral ölçümlerle elde edilen başarılı sertlik ve SÇKM tahminlerinde iletim modu spektrumlarının kullanımının biraz daha ön plana çıktığı görülmüştür.

Sonuç olarak, bu çalışma ile planlanan tüm ölçüm uygulamaları ve hedeflenen tüm amaçlar başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.2. Öneriler

Araştırma bulguları, NIR spektroskopiye, görüntü işleme dayalı çoklu-spektral görüntüleme (multispektral imaging) ve hiper-spektral görüntüleme (hyperspektral imaging) tekniklerinin kullanılması ile yapılan ürün kalitesini tahmin etmeye yönelik otomasyon çalışmalarına da ışık tutacak sonuçlar içermektedir.

FT-NIR spektroskopisi ve PLS analizlerine dayalı olan çalışmalarda spektrum ön işleme teknikleri önemli bir yere sahiptir ve geliştirilen tahmin modellerinin başarısında bu teknikler oldukça etkili olmaktadır. Bu çalışmada da böyle olmuştur ve özellikle aşağıda verilen spektrum ön işleme teknikleri geliştirilen tahmin modellerinin elde edilmesinde oldukça etkili olmuşlardır. Bunlar içerisinde özellikle filtreleme (smoothing) ön işleme tekniği önde gelmektedir ve bu çalışmada geliştirilen tüm tahmin modellerinin öncesinde spektrumlar üzerinde kullanılmıştır. Bunun dışında, diğer etkili spektrum ön işleme teknikleri şunlar olmuştur: temel çizgisi düzeltmesi (baseline correction), alan normalizasyonu (area normalization), ortalama normalizasyon (mean normalization), aralık normalizasyonu (range normalization), birim vektör normalizasyonu (unit vector normalization) ve maksimum normalizasyon (maximum normalization), 1. ve 2. türev (1. and 2. derivatives), standart normal değişken (standard normal variate, SNV), dönüştürme (detrending), çarpımsal dağılım düzeltmesi (multiplicative scattering correction, MSC), merkezleme ve sapma (center and scaling), ve nicelik normalizasyonu (quantile normalization). Ortalama merkezleme (mean centering) işlenmiş olsun ya da olmasın tüm spektrumlara uygulanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma ile planlanan tüm ölçüm uygulamaları ve hedeflenen tüm amaçlar başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKÇA

- Abak, K. (2016). "Türkiyede domatesin dünü, bugünü ve yarını". *Türkiye Toğumcular Birliđi Dergisi*. 8-13.
- Anonim (2020) <http://www.rotalab.com/tr/urunler/molekuler-spektroskopi/fourier-donusumlu-yakin-kizilotesi-spektroskopi-ftnir.html> (Eriřim tarihi 18.08.2021.)
- Anonim, (2021) <https://www.planobrazil.com/2011/03/05/visao-noturna-parte-i-a-origem-tecnologias-2/> (Eriřim tarihi 18.08.2021).
- Bendini, A., Cerretani, L., Virgilio, F.D., Belloni, P., Lercker, G., Toschi, T.G., (2007). "In-process monitoring in industrial olive mill by means of FT-NIR". *European Journal of Lipid Sciences and Technology*. 109:498-504.
- Büyükcán, M. B. (2008). Kayısıda bazı içsel kalite kriterlerinin FT-NIR spektroskopisi kullanarak belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale
- Büyükcán, M. B., Kavdır, İ. (2017). "Prediction of some internal quality parameters of apricot using FT-NIR spectroscopy". *Journal of Measurement and Characterization*. 11(2):651-659.
- Chen, Q., Zhao, J., Liu, M., Cai, J., Liu, J., (2008). "Determination of total polyphenols content in green tea using FT-NIR spectroscopy and different PLS algorithms". *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 46:568-573
- FAO (2019). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QI> (Eriřim tarihi:31.05.2021)
- Kavdır, İ., Büyükcán, M. B., Lu, R., Kocabıyık, H., Şeker, M. (2009). "Prediction of olive quality using FT-NIR spectroscopy in reflectance and transmittance modes". *Biosystems Engineering*. 103. 304-312.
- Keskin D., Bayram İ. (2019). Soya küspesinin konsantre yemlerde miktarının tespitine yönelik NIR kalibrasyonu oluşturulması. Doktora tezi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar

- Liu, Y., Ying, Y., (2005). "Use of FT-NIR spectrometry in non-invasive measurements of internal quality of 'Fuji' apples". *Postharvest Biology and Technology*. 37:65-71.
- Moghimi, A., Mohammad H. Aghkhani, A. S., & Abbaspur-fard, M. H. (2011). "Improvement of NIR transmission mode for internal quality assessment of furit using different orientations". *Journal of Food Process Engineering*. 34:1759-1774.
- Nikbakht, A.M., Hashjin, T.T., Malekfar, R., Gobadian, B., 2011. "Nondestructive determination of tomato fruit quality parameters using raman spectroscopy". *J. Agr. Sci. Tech*. 13.(4): 517-526.
- Peralta, I. E., & Spooner, D. M. (2001). "Granule-bound starch synthase (GBSSI) gene phylogeny of wild tomatoes (*Solanum* L. section *Lycopersicon* [Mill.] Wettst. subsection *Lycopersicon*)". *American Journal of Botany*. 88.1888-1902
- Rodriguez-Saona, L.E., Fry, F.S., McLaughlin, M.A., Calvey, E.M. (2001). "Rapid analysis of sugars in fruit juices by FT-NIR Spectroscopy". *Carbohydrate Research*. 336:63-74
- Saad, A.G., Jaiswal, P., Jha, S.N., 2014. "Non-destructive quality evaluation of intact tomato using VIS-NIR spectroscopy". *International Journal of Advanced Research*. 2:632-639.
- Santiago, A. C. (2016). Development And Validation Of A Near Infrared Specular Reflectance Flow Cell For Online Monitoring Of Microalgal Cultures. Edmonton: University of Alberta.
- Sivakesava, S., Irudayaraj, J., (2002). "Rapid Determination of Tetracycline in Milk by FT-MIR and FT-NIR Spectroscopy". *J. Dairy Sci*. 85:487-493.
- Uçurum H.Ö. ve Varış S. (2012). Organik ve konvansiyonel yöntemlerle yetiştirilmiş taze ve dondurulmuş domateslerde kalıntı miktarları ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi. Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Tekirdağ.
- Zengin, S. (2016). Moleküler Markör Yardımlı Seleksiyon ile Viral (domates sarı yapra kıvrıcıklık virüsü, domates lekeli solgunluk virüsü), Fungal (kök ve kök boğazı çürüklüğü) Hastalıklara ve Nematoda (*Meloidoyne incognita*) Dayanıklı Domates

Hatlarının Geliştirilmesi. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
İzmir