

Mısırdaki Nem İçeriğinin Yakın Kızıl Ötesi (NIR) Spektroskopisi ile Tespitinde Farklı Kemometrik Yöntemlerin Etkisinin Belirlenmesi

İskender Onaç^{1*} Fatih Kahrıman¹ Harun Baytekin¹

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, 17100/Çanakkale.

*Sorumlu yazar: iskenderonac@gmail.com

Geliş Tarihi: 11.01.2017

Kabul Tarihi: 16.03.2017

Öz

Nem içeriği tayini gerek uygulamada gerekse laboratuvar çalışmalarında temel analizlerdendir. Nem tayini hem gravimetrik hem de kimyasal olarak tayin edilebilmektedir. Ancak bu yöntem iş gücü ve analiz süresi bakımından dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle alternatif analiz yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır ve yakın kızıl ötesi (NIR) Spektroskopisi bu amaçla kullanılabilecek alternatif tekniklerdendir. Bu cihazda hedef maddenin analizi için özel bazı istatistik yöntemlerden yararlanılmaktadır. Diğer taraftan spektral veride ön işlemlerin geliştirilen tahmin modellerine etkisi bilinmektedir. Bu çalışmada 250 farklı genotipe ait öğütülmüş mısır numunesi materyal olarak kullanılmıştır. Araştırmada bu örneklerden elde edilen spektral veri (1200–2400 nm arasında) ile referans yöntem kullanılarak elde edilen nem değerleri farklı kemometrik yöntemlerle ilişkilendirilmiştir. Ön işlem olarak, spektral veriye birinci türev ve standart normal değişim transformasyonu uygulanmıştır. Dalga boyu seçimi için ardışık projeksiyonlar algoritması–çoklu doğrusal regresyon (SPA–MLR) yöntemi kullanılmıştır. Araştırma bulguları değişken seçiminin ilgisiz dalga boylarının elenmesinde etkili bir yol olduğunu göstermiştir. Referans analiz ile tespit edilen nem oranı ve NIR modellerinin tahminleri arasında yüksek korelasyon değerleri ($r>0,95$) saptanmıştır. Oluşturulan modeller içerisinde en doğru tahmin sonucu veren SPA–MLR yöntemi ile transforme edilmiş veriler kullanılarak oluşturulan model olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Spektral veri, ön–işlem, *Zea mays*, laboratuvar analizi

Abstract

The Effect of Different Chemometric Methods on Determination of Moisture Content in Maize using Near Infrared Reflectance (NIR) Spectroscopy

Moisture content determination is essential analysis whether practice or laboratory studies. Moisture determination can be performed both gravimetrically and chemically. However, these methods have disadvantages in terms of labor and time consumed. Therefore, it needs to develop the alternative methods and Near Infrared Reflectance (NIR) Spectroscopy is an alternative technique that can be used for this purpose. Some special statistical methods are used for analyzing of the target substance in this device. On the other hand, it is known that spectral preprocessing have an effect on the prediction models developed. In this study, ground samples of 250 different maize genotypes were used as material. In this study, spectral data taken from these samples (between 1200 and 2400 nm) and the moisture values obtained from reference method were associated with different chemometric techniques. First derivative (FD) and standard normal variate (SNV) transformations were applied to spectral data as pretreatment methods. Successive Projections Algorithm–Multiple Linear Regression (SPA–MLR) was used as wavelength selection method technique. Result of the study showed that wavelength selection is an effective way for elimination of uninformative wavelengths. It was determined that high correlation ($r>0,95$) was observed between the results of reference analysis and predictions of NIR models. It was modeled by using SPA–MLR method which gives the most accurate prediction result among the generated models and transformed data.

Keywords: Spectral data, pre–processing, *Zea mays*, laboratory analysis

Giriş

Nem oranının tespiti tarımsal ürünlerde önemli bir husustur. Her ne kadar tarlada yetiştirilen ürünlerde fizyolojik olum esnasında nem içeriği düşse de ürünler bu evrede depolamaya ve işlemeye uygun duruma ulaşmamaktadır. Ürün fiyatlandırmasında, depolanmasında ve işlenmesinde tercih edilen nem sınırlarının belirlenmesi hem tüccarlar hem de üreticiler bakımından önem arz etmektedir. Mısırdaki depolama şartlarının ve ortamının ayarlanabilmesi için ürünün nem oranının bilinmesi gerekmektedir (Öztürk ve Kibar, 2008).

Nem, hububat ve baklagillerde önem taşıyan parametrelerdendir. Özellikle depolamada güvenli bir şekilde muhafaza edilmesi ve küflerden kaynaklı bozulmalar meydana gelmemesi için nem oranını belli bir seviye düşürmek gerekir. Bu açıdan nem içeriğinin bilinmesi elzemdir (Köksel ve ark.,1994). Mısırdaki depolama ve işleme için nem oranının %13–14 civarında olması istenmektedir.



Fizyolojik olumda mısır tanesinin nem içeriği %30–35 civarındadır (Vartanlı ve Emeklier, 2007). Günümüzde kullanılan referans analiz yöntemlerine göre bitkisel örneklerin nem içerikleri 95–100 °C (AOAC 934.01), 103–104 °C’de 5 saat (AOAC 935.29), 135 °C’de 2 saat süreyle (AOAC 930.15) ve 105 °C’de 3 saat süreyle kurutularak tespit edilebilmektedir (Owens ve Suderland, 2006). Bu referans analiz yöntemleri belirli sıcaklıkta belirli süre zarfında örnekteki ağırlık düşüşüne dayalı olarak nem içeriğinin tahmin edilmesi esasına dayanmaktadır (Sharma ve Hanna, 1989). Bu yöntemler güvenilir sonuçlar vermesine karşın en önemli dezavantajları analizlerin yapılması için gerekli olan işgücü ve zaman sarfının yüksek olmasıdır. Bu nedenle nem içeriğinin tespitinde alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada NIR (Near Infrared Reflectance) Spektroskopisi önemli bir alternatiftir.

NIR’da bazı çözeltilerin nem miktarının belirlenmesine yönelik çalışmalar 1950’lerin ortalarına dayanmaktadır. 1960’lı yıllarda ise tahıllarda, kurutulmuş meyve ve sebzeler gibi gıdalarda NIR dalga boyları kullanılmış ve böylece çözeltilerde nem içeriği analizi yapılmıştır (Ertugay ve Başlar, 2011). NIR spektroskopisinin tarımsal ürün analizlerinde kullanımı 1968 yılına dayanmaktadır. İlk kez buğday ve soya numunelerinde Karl Norris tarafından nem içeriğinin tespitinde kullanılan NIR spektroskopisi, ürün analizlerinde hızlı, güvenilir ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yönleriyle otomasyona uygunluk ve kullanım kolaylığı sağlayan yeni bir teknolojidir (Ertugay ve Başlar, 2011).

NIR spektroskopisi buğday (Kahriman ve Egesel, 2011), mısır (Norimi ve ark., 2012), çeltik (Heman ve Hsieh, 2016), arpa (Downey, 1985), yulaf (Rabault ve Downey, 1990) gibi tahıl türlerinde nem içeriğinin tespit edilmesi amacıyla kullanılmıştır. NIR spektroskopisi tahıl ürünlerinde olduğu gibi farklı tarımsal ürünlerin de içerik analizlerinde aktif şekilde kullanılmaktadır. Örneğin; avakado meyvesinde hasat olgunluğunun tespiti için nem içeriğini belirlemek amacıyla bu teknikle yararlanılmıştır (Blakey ve Rooyen, 2011). Kandala ve ark., (2012) farklı yer fıstığı çeşitlerinde NIR spektroskopisi ile nem içeriğinin kısa sürede tespit edilebileceğini ortaya koymuştur. Ancak NIR spektroskopisinin tarım ürün analizlerinde kullanılabilmesi için kalibrasyon modellerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Kalibrasyon, özel istatistik yöntemlerle geliştirilmiş matematiksel tahmin modelleri olup cihazlar tarafından tanınan ve içeriği bilinmeyen örneklerin analizinde kullanılan dosyalardır. Kalibrasyon geliştirme çalışmaları NIR spektroskopisinin uygulamada kullanımının yaygınlaşmasıyla yeni bir boyut kazanmış ve içerik analizlerinin daha doğru ve güvenilir yapılabilmesi için yeni istatistik yöntemler ve yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bilimsel literatürde “kemometrik teknikler” olarak adlandırılan bu yöntemlerin karşılaştırılması üzerine son yıllarda çok sayıda araştırma yürütülmüştür. Özellikle seçilmiş dalga boylarında tarama yapan filtreli cihazların yerini geniş aralık tarayan monokromatörlü cihazların alması ile birlikte kemometrik tekniklerin önemi NIR spektroskopisi için daha da artmıştır. Kemometrik yöntemleri başlıca, spektral verideki düzensizlikleri ortadan kaldırmak amacıyla matematiksel ön işlemler, etkili veya etkisiz dalga boylarını ayırmak için kullanılan dalga boyu seçim teknikleri ve kantitatif tayin ya da kalitatif ayırım için model geliştirme amacıyla kullanılan çok değişkenli istatistik yöntemler olmak üzere üç başlık altında toplamak mümkündür (Wang ve ark., 2015). Yaygın olarak kullanılan matematiksel ön işlemler türevlendirme, çoklu saçılım düzeltilmesi (Multiple Scatter Correction:MSC), standart normal değişim (SNV) ve ortogonal sinyal düzeltilmesi (Orthogonal Signal Correction:OSC) gibi yöntemlerdir ve bu yöntemler örnekten kaynaklanan sinyal bozukluklarını ortadan kaldırmada yardımcı olmaktadır (Roggo ve ark., 2007). Ön işlem sonrasında spektral veri ile kalibrasyona konu olan bileşen arasındaki ilişkiyi daha doğru şekilde ortaya çıkarmak amacıyla dalga boyu seçim yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Bu yöntemler ilgili veya ilgisiz dalga boylarının ayırımına dayanan tekniklerdir. Ardışık Projeksiyon Algoritması (Successive Projections Algorithm:SPA) farklı regresyon yöntemiyle birlikte kullanılan ve spektral veride çoklu bağlantı (multicollinearity) sorununu çözmek amacıyla geliştirilmiş uygulanması ve açıklanması kolay bir yöntemdir (Gomes ve ark., 2013). Tahmin modellerinin geliştirilmesi amacıyla kullanılan istatistik yöntemler arasında ise Çoklu Doğrusal Regresyon (MLR) Kısmi En Küçük Kareler Regresyonu (PLSR) en yaygın kullanılan temel istatistik tekniklerdendir (Egesel ve Kahriman, 2012).

Kemometrik tekniklerin spektral analizlerde kullanımını konu eden araştırmalarda, farklı ön işlem, dalga boyu seçimi ve regresyon yöntemi kombinasyonlarının tahmin gücüne farklı şekilde etki ettiğini görülmüştür (Li ve ark., 2009). Bu nedenle hedef değişkenlerin tahmininde farklı kombinasyonların denenmesi ve tahmin başarılarının değerlendirilmesinde yarar vardır. Bu araştırma, öğütülmüş mısır numunelerinde nem içeriğinin NIR spektroskopisi ile tespitinde farklı kemometrik tekniklerin etkisini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

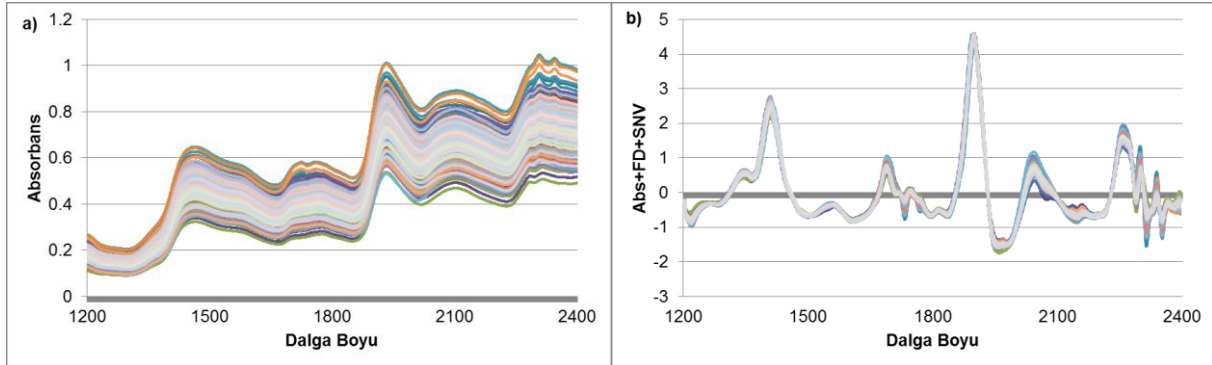
Materyal ve Yöntem

Araştırmada materyal olarak 250 adet öğütülmüş mısır numunesi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan örnekler öncelikle temizlenmiş ve spektral verilerin alınması için uygun hale getirilmek amacıyla öğütülmüştür. Bu amaçla her genotipten yaklaşık 70 gr örnek 0,5 mm elek çaplı laboratuvar tipi değirmende (Fritsch, pulverisette 14, Almanya) öğütülmüştür. Öğütülen örnekler NIR cihazının (Spectrastar 2400D, Unity Scientific, USA) döner kap modu kullanılarak 1200–2400 nm arasında her 1 nm aralıkla ham spektrum değerleri oda sıcaklığında alınmış cihazın hafızasına kaydedilmiştir. Bu ölçümler cihazın default klasörü altında toplanmıştır. Ölçümlerde Infostar™ (Unity Scientific, Amerika) yazılımı kullanılmıştır.

Örneklerin nem içeriği CRA (1999) metoduna uygun olarak belirlenmiştir. Bu amaçla 2 g öğütülmüş örnek alınmış ve daha önce ağırlığı kaydedilen ve darası alınan bir petriye konulmuştur. Tartım ağırlığı kaydedildikten sonra 3 saat 105 °C’de kurutulmuştur. Kurutma sonrası ağırlıklar kaydedilmiş ve petri ağırlıkları da kullanılarak aşağıdaki formüle göre nem içerikleri tespit edilmiştir.

$$Nem Oranı = 100 - \left(\frac{Kurutma Sonrası Ağırlık - Petri Ağırlığı}{Örnek Ağırlığı} \times 100 \right)$$

Model geliştirme amacıyla daha önce cihaz hafızasına kaydedilen ayrı spektrum dosyaları Infostar™ veri dönüştürme programıyla birleştirilerek tek dosya haline getirilmiştir. Referans analiz sonuçları ve birleştirilen spektrum dosyası kullanılarak model geliştirme amacıyla Unscrambler X (Camo Software, Norveç) yazılımından ve Matlab 7.1 (MathWorks Inc., Amerika) programlarından yararlanılmıştır. Çalışma amaçlarına uygun olarak spektral veri ham absorpsiyon (Şekil 1a), birinci türev+SNV (Şekil 1b) transformasyonuna tabi tutulmuştur. Ham ve transforme edilmiş spektral veriler oluşturulacak modellerde tahminleyici (bağımsız değişkenler) olarak kullanılmıştır. Bağımlı değişken olarak referans analizle elde edilen nem değerleri kullanılmıştır. Söz konusu verilere dayalı olarak 1200–2400 nm arasında tüm spektral verinin kullanıldığı full model, SPA yöntemiyle etkin dalga boylarının seçildiği ve çoklu doğrusal regresyon yönteminin uygulandığı ikinci model olmak üzere her spektral veri seti kullanılarak toplam 4 tahmin modeli oluşturulmuştur. SPA yöntemi ile dalga boyu seçim işlemi Matlab 7.1 programında geliştirilen SPA_GUI paketi (Galvão ve ark., 2007) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. 250 mısır örneğine ait ham spektrumlar (a) ve transforme edilmiş spektrumların (b) değişimi

Oluşturulan kalibrasyon modelleri RMSEC (Kalibrasyona ait hata kareler ortalamasının karekökü), SEE (Kalibrasyonun standart hatası), r (Korelasyon katsayısı), R² (Belirtme katsayısı) değerlerine göre değerlendirilmiştir. Model doğrulama amacıyla iç ve dış doğrulama yapılmıştır. İç doğrulamada kalibrasyon setindeki örnekler harici örnek kabul edilerek tahminlemeler yapılmıştır. Dış doğrulama amacıyla kalibrasyon setinden bağımsız olan (n=20) örnekler kullanılmış ve oluşturulan modellerin güvenilirliği, RMSEP (Tahmine ait hata kareler ortalamasının karekökü), SEP (Tahminin standart hatası) ve RPD (Performansın sapmaya oranı) değerlerine göre ele alınmıştır. RPD değerleri iç doğrulama (RPD_{cv}) ve dış doğrulama (RPD_v) setleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Model doğrulama işlemi PLS için Unscrambler X yazılımında, SPA-MLR için Matlab 7.1 yazılımında gerçekleştirilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Çalışmada kullanılan örneklerden kalibrasyon (n=230) ve dış doğrulama (n=20) setlerindeki örneklerin nem içeriklerine ilişkin tanımlayıcı istatistikler Çizelge 1.'de sunulmuştur. Kalibrasyon setindeki örneklerin nem içeriklerine ait ortalamanın (%11,98) doğrulama setindeki örneklerden (%12,32) düşük olduğu görülmektedir. Kalibrasyon setindeki örneklerin nem içerikleri %7,76 ile %16,45 arasında değişim göstermiş, dış doğrulama setinde ise bu değerler sırasıyla %8,20 ve %14,81 olarak bulunmuştur (Çizelge 1.). Bu değerler dikkate alındığında materyal içerisinde tesadüfi olarak ayrılan dış doğrulama seti örneklerinin kalibrasyon setinin sınırları içerisinde yer aldığı ifade edilebilir.

Çizelge 1. Kalibrasyon ve doğrulama setinde kullanılan örneklerin nem içeriklerine ilişkin tanımlayıcı istatistikler

	n	Ortalama	Minimum	Maksimum	Standart Sapma
Kalibrasyon Seti	230	11,98	7,76	16,45	1,59
Dış Doğrulama Seti	20	12,32	8,20	14,81	1,78

n: Örnek sayısı.

Çalışmada farklı kemometrik yöntemler kullanılarak oluşturulan modellere ait değerlendirme parametreleri Çizelge 2.'de sunulmuştur. Kalibrasyon setinde referans analiz sonuçları ile NIR tahminleri arasındaki korelasyon grafikleri ise Şekil 2.'de gösterilmiştir. Taranan bölgenin bütünü kullanılarak PLS regresyon yöntemiyle oluşturulan spektral modellerde ham absorbans ve transformasyon sonrası spektral veri sonuçları nem tahmininde benzer sonuçlar vermiştir. Tüm spektral veri ile oluşturulan modellerde transforme edilmiş verilerle oluşturulan modellerin ham absorbans ile oluşturulan modellerden daha güvenilir sonuçlar verebileceği anlaşılmıştır. Öyle ki, PLS yöntemi ile ham absorbans verileri üzerinden oluşturulan kalibrasyonun regresyon katsayısı (R^2) 0,918 bulunur iken, transformasyon sonrasında aynı yöntem ile oluşturulan modele ait regresyon katsayısında artış ($R^2=0,924$) gözlenmiştir. Bununla birlikte kalibrasyona ait tahmin hatası transforme edilmiş verilerde (SEC=0,439) ham absorbans verisinden (SEC=0,546) daha düşük bulunmuştur. Modellerin tahmin doğruluğunu test etmek amacıyla yapılan iç ve dış doğrulama sonuçları da tüm spektral verinin kullanıldığı modellerde kalibrasyon setinde tespit edilen sonuçlara benzer bulgular elde edilmiştir. PLS modellerine ait doğrulama sonuçları transforme edilmiş spektrumlarından daha düşük sapma ile nem içeriğinin tahmin edilebileceğini göstermektedir. Tüm spektral veri kullanılarak ham absorbans verileri üzerinden PLS yöntemi ile oluşturulan modellerde RPD değerleri hem iç hem de dış doğrulama setinde transforme edilmiş verilerle oluşturulan modellerden düşük bulunmuştur (Çizelge 3.). Bununla birlikte dış doğrulama sonrasında elde edilen sonuçlara göre modellerin tarama amaçlı araştırmalarda tatminkâr sonuçlar verebileceğine işaret etmektedir (Çizelge 2.).

SPA–MLR kombinasyonu ile oluşturulan tahmin modellerinde de transforme edilmiş verilerle oluşturulan modellerin (RMSEC=0,432, SEC=0,429, $R^2=0,927$, $r=0,963$) ham absorbans verileri ile oluşturulan modellerden (RMSEC=0,454, SEC=0,450, $R^2=0,920$, $r=0,959$) daha güvenilir sonuçlar verebileceği görülmüştür (Çizelge 2., Şekil 2c., Şekil 2d.). Bu yöntemle oluşturulan modellerin iç doğrulama (SECV=0,436, $R^2=0,925$, RPDv=4,08) ve dış doğrulama (SEP=0,589, $R^2=0,900$, RPDv=3,02) sonuçlarında da transformasyona tabi tutulan spektral veri ile oluşturulan modelin başarılı tahmin verdiği görülmüştür.

PLS ve SPA–MLR yöntemleri birbiri ile kıyaslandığında ise hem kalibrasyon hem de doğrulama setlerinde veri transformasyonu ve dalga boyu seçimi sonrası oluşturulan modellerin tahmin başarısının daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 2.). Çalışmada nem oranı için oluşturulan modeller içerisinde en doğru tahmin başarısına sahip model transforme edilmiş verilerde SPA yöntemiyle dalga boyu seçiminin uygulandığı model olmuştur. Nitekim hem iç hem dış doğrulama sonucunda en yüksek R^2 ve RPD değerleri bu modelde gözlemlenirken tahmine ait hataların en düşük olduğu modelde bu tahmin modelidir (Çizelge 2.). R^2 ve RPD değerlerine göre NIR kalibrasyon modellerinin güvenilirlikleri hakkında farklı değerlendirmeler mevcuttur. Williams ve Sobering (1996) güvenilir bir kalibrasyon modelinde RPD değerinin en az 3 olması gerektiğini belirtirken, Williams ve Norris (2001) RPD değerinin 2.4'ten yüksek olması durumunda oluşturulan modelin yeterli bir güvenilirlik sağladığını belirtmiştir. Galvez–Sola ve ark., (2010) ise R^2 ve RPD



değerlerini birlikte dikkate alarak başarılı bir kalibrasyon modelinde R^2 değerinin 0.90–2.95 arasında RPD değerinin ise 3.0–4.0 arasında olması gerektiğini vurgulamıştır. Tüm bu değerlendirmeler ışığında transforme edilmiş verilerle oluşturulan SPA–MLR modelinin kalibrasyon ve doğrulama setlerinde yüksek R^2 (>0.90) ve RPD (>3.0) değeri ile başarılı tahmin verdiği görülmektedir (Çizelge 2.).

Mısır örneklerinde nem içeriğinin tespiti amacıyla yürütülen önceki çalışmalarda tahmine ait standart hata (SEC) ve regresyon katsayıları (R^2) değişkenlik göstermektedir. Welle ve ark., (2005) tarafından yürütülen bir araştırmada SECV değerleri %0,59 ile %0,99 arasında değişim gösterirken, R^2 değerleri 0,92 ile 0,98 arasında bulunmuştur. Norimi ve ark., (2012) 300 nm ile 800 nm arasında aldıkları spektrumlarla oluşturdukları tahmin modellerinde R^2 değeri oldukça yüksek (>0,96) bulmuşlardır. Çalışmamızda elde edilen değerlerin yapılan bu çalışmalara yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 2.). Ancak söz konusu değerlerdeki sapmaların da var olduğu göze çarpmaktadır. Söz konusu araştırmalarda model geliştirme amacıyla kullanılan teknik ve kalibrasyon setinde yer alan örneklerin sayısı ile nem içeriklerindeki değişkenliğin bu sapmalara neden olduğu düşünülmektedir. Nitekim bu araştırmalarda kullanılan örnek sayıları ve nem içerikleri oldukça farklıdır.

Çizelge 2. Kalibrasyon, iç doğrulama ve dış doğrulama setlerinde farklı kemometrik yöntemleri için hesaplanan değerlendirme parametreleri

Veri Seti		Ham Absorbans		Abs+FD+SNV Transformasyonu	
		PLS	SPA–MLR	PLS	SPA–MLR
Kalibrasyon (n=230)	RMSEC	0,457	0,454	0,438	0,432
	SEC	0,546	0,450	0,439	0,429
	R^2	0,918	0,920	0,924	0,927
	r	0,958	0,959	0,961	0,963
İç Doğrulama (n=230)	SECV	0,468	0,460	0,448	0,436
	R^2	0,913	0,917	0,922	0,925
	RPDcv	3,40	3,46	3,55	4,08
Dış Doğrulama (n=20)	SEP	0,637	0,597	0,616	0,589
	R^2	0,861	0,897	0,869	0,900
	RPDv	2,79	2,66	2,89	3,02

RPD: SEP/SE.

Nem oranı için oluşturulan tahmin modellerinde bağımsız değişken seçim yöntemleri ile belirlenen dalga boyları ve modellerdeki değişken sayıları Çizelge 3.'te gösterilmiştir. Ham verilerle oluşturulan modellerde PLS–Tüm kombinasyonunda 1200–2400 nm arasında her bir dalga boyunda alınan spektrumlar dâhil edilir iken, SPA–MLR modelinde 4 farklı dalga boyu bağımsız değişken olarak kullanılmıştır (Çizelge 3.). Transformasyon sonrası oluşturulan modellerde PLS–Tüm kombinasyonunda 1200 dalga boyu kullanılmış, SPA–MLR modelinde 3 dalga boyu tahminleyici değişken olarak modellerde yer almıştır (Çizelge 3.). Bu durum dikkate alındığında PLS modelinde tüm spektral veriyi kullanmak yerine daha az sayıda dalga boyu ile nem içeriğinin tahmin edilebileceği görülmektedir. Nitekim kalibrasyon modellerine ilişkin değerlendirme parametreleri de (Çizelge 2.) alındığında dalga boyu seçim işleminin hem iç hem de dış doğrulama sonuçlarına olumlu etki yaptığı da ortadadır.

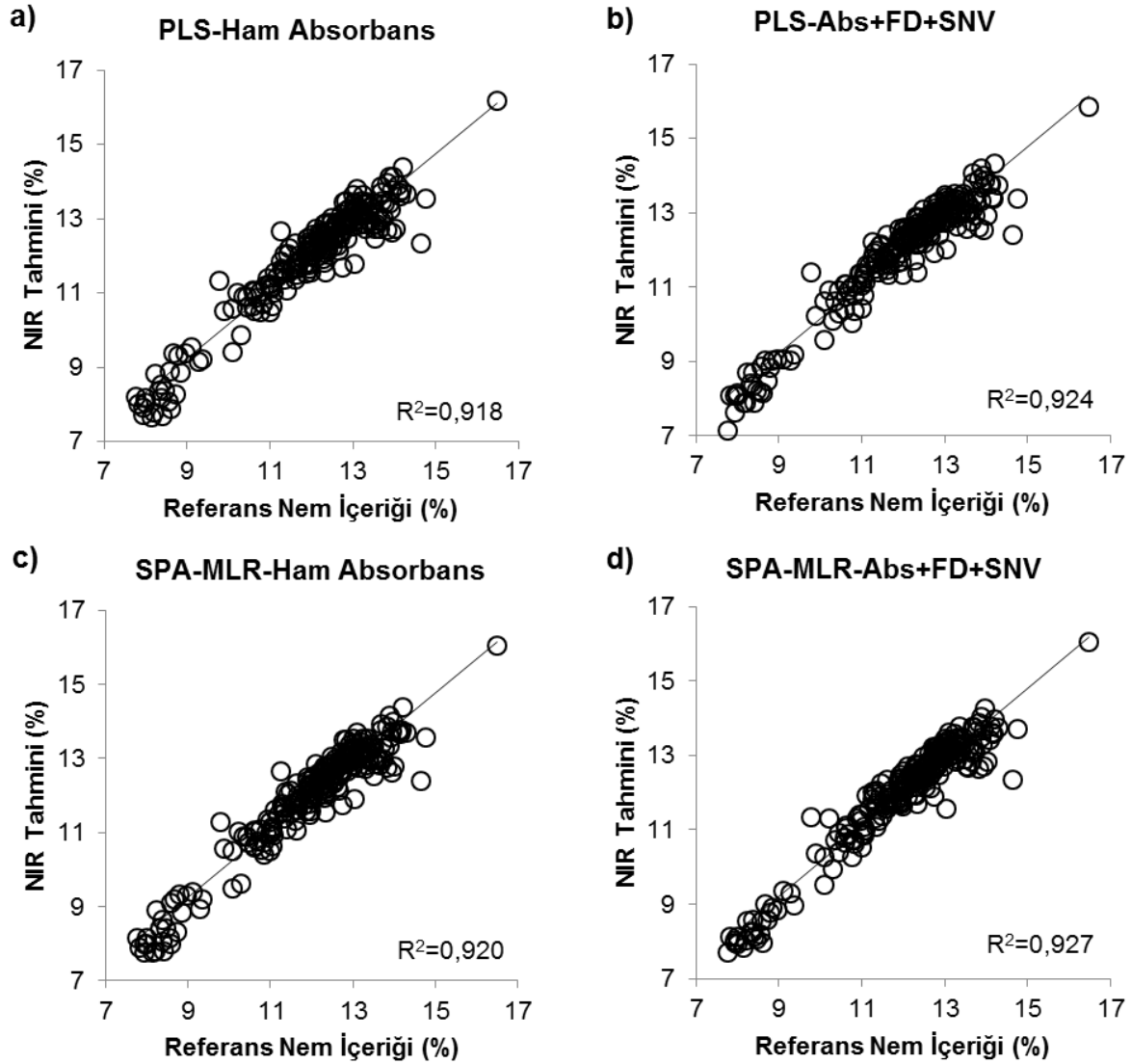
Seçim yöntemleri ile tespit edilen dalga boylarının elektromanyetik spektrumda nem içeriği ile etkileşim içerisinde olan dalga boyları olduğu ifade edilebilir. Nitekim NIR bölgesinde organik veya inorganik moleküllerin yapısındaki C–H, O–H, S–H ve N–H bağlarını bulunduran fonksiyonel gruplardan kaynaklanan titreşimler ölçülebilmektedir (Roggo ve ark., 2007). Bu bağlar içerisinde elektromanyetik spektrumdaki enerji düzeyi ile nem oranı arasındaki bağlantı O–H bağları ile ilişkilidir ve NIR enerjisinin absorpsiyonu bakımından su güçlü bir absorblayıcı bileşendir (Sundaram ve ark., 2012). Neimanis ve ark., (1999) O–H bağlarının 1450 nm ve H₂O kombinasyon bantlarının 1950 nm civarında olduğunu bildirmiştir. Tahminleyici değişken seçim yöntemleri ile belirlenen dalga boylarından söz konusu bölgelere yakın olan dalga boylarının olduğu görülmektedir. Aynı kemometrik yöntemin farklı veri setlerine (ham ve ön işlemlenmiş) uygulanması durumunda farklı dalga boylarının

seçilmiş olması (Çizelge 3.) ön işlem uygulamasının dalga boyu seçiminde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3. Farklı ön işlem ve kemometrik yöntemlerle oluşturulan kalibrasyon modellerindeki değişken sayıları

Ön İşlem	Kemometrik Yöntem	Değişken Sayısı	Kullanılan Boyları (nm)
Ham Absorbans	PLS-Tüm	1200	1200–2400 nm arası
	SPA-MLR	4	1405,1947, 2068, 2306
Abs+FD+SNV	PLS-Tüm	1200	1200–2400 nm arası
	SPA-MLR	3	1584, 1869, 1935

n: Örnek sayısı.



Şekil 2. Referans yöntemle tespit edilen nem içeriği ile NIR kalibrasyon modellerinden elde edilen tahmin değerleri arasındaki ilişkiler

Sonuçlar

Bu araştırmada ham ve transformasyona tabi tutulmuş spektral veriler kullanılarak çeşitli kemometrik teknikler yardımıyla mısır numunelerinde nem içeriğinin tahminlenmesine yönelik modeller oluşturulmuş ve karşılaştırılmıştır. Araştırma bulguları nem içeriğine yönelik tahmin modelleri oluşturulurken veri ön işlemenin büyük bir etkisinin olmadığını, buna karşın dalga boyu



seçim yöntemlerinin tahmin doğruluğuna etki ettiğini göstermektedir. SPA yöntemi kullanılarak seçilen değişken sayılarında farklılıklar gözlemlendiği gibi seçilen dalga boylarında da farklılıklar olduğu saptanmıştır. Bu bulgulara dayanarak dalga boyu seçiminin tahmin başarısına olumlu bir etkisinin olduğu ve kullanılan yöntemler arasında önemli farklar olduğu anlaşılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre doğru ön işlem ve seçilmiş dalga boyları ile mısır numunelerinde nem içeriğinin başarılı bir şekilde tespit edilebileceğini ortaya koymuştur.

Bu çalışmada dalga boyu seçimi ve spektral veri ön işleme için birer yöntem uygulanmıştır. İleriki çalışmalarda farklı ön işlem (MSC, ikinci Türev, OSC gibi) ve bunların kombinasyonlarının uygulanmasının yanı sıra dalga boyu seçim yöntemlerinin de çeşitlendirilmesi daha kapsamlı bulguların elde edilmesine imkân verebilir.

Not: Bu araştırma makalesi Ziraat Mühendisi İskender Onaç'ın Yüksek lisans tez çalışmasından hazırlanmıştır. Çalışmanın verileri TÜBİTAK 2150867 nolu araştırma projesinden derlenmiştir. Çalışmanın yürütülmesinde maddi katkı sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Blakey, R.J., Rooyen, Z.V., 2011. Non-Destructive Measurement of Moisture Content Using Handheld NIR. www.avocadosource.com
- CRA, 1999. Analytical Method of the Member Companies of The Corn Refiners Association, Inc. 1999.6th ed. CRA, Washington, DC.
- Downey, G., 1985. Estimation of moisture in undried wheat and barley by near infrared reflectance. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 36, 951–958.
- Egesel, C.Ö., Kahrman, F., 2012. Determination of quality parameters in maize by NIR reflectance spectroscopy. *Journal of Agricultural Sciences*. 18, 43–53.
- Ertugay, M.F., Başlar, M., 2011. Gıdaların Kalite Özelliklerinin Belirlenmesinde Yakın Kızılötesi (NIR) Spektroskopisi. *Gıda*. 36 (1): 49–54.
- Galvez-Sola, L., Moral, R., Perez-Murcia, M.D., Perez-Espinosa, A., Bustamante, M.A., Martinez-Sabater, E., Paredes, C., 2010. The potential of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the estimation of agroindustrial compost quality. *Sci Total Environ*. 408: 1414–1421.
- Gomes, A.A., Galvão, R.K.H., Araújo, M.C.U., Vêras, G., Silva, E.C., 2013. The successive projections algorithm for interval selection in PLS. *Microchem J*. 110: 202–208.
- Heman, A., Hsieh C-L., 2016. Measurement of moisture content for rough rice by visible and near-infrared (NIR) spectroscopy. *Engineering in Agriculture, Environment and Food*. 9(3): 280–290.
- Li, Hongdong., Lianga, Yizeng., Xu, Qingsong., Cao, Dongsheng., 2009. Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta*. 648: 77–84.
- Kahrman, F., Egesel, C.Ö., 2011. Development Of A Calibration Model To Estimate Quality Traits In Wheat Flour Using Nir (Near Infrared Reflectance) Spectroscopy, *Journal of Agricultural Sciences*. 43: 392–400.
- Kandala, C.H., Sundaram, J., Govindarajan, K.N., Subbiah, J., 2012. Sensing of Moisture Content of In-Shell Peanuts by NIR Reflectance Spectroscopy. *Journal of Sensor Technology*. 2: 1–7.
- Köksel, H., Şahbaz, F., Özboy, Ö., 1994. Yaş Hasat Edilmiş Gerek-79 Buğdayında Farklı Kurutma Sıcaklıklarının Kalite Üzerine Etkileri. *Gıda*. 19(4): 261–264.
- Neimanis, R., Lennholm, H., Eriksson, R., 1999. Determination of Moisture Content in Impregnated Paper using Near Infrared Spectroscopy. *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 162–165.
- Norimi, A.M., Abbas, Z., Jusoh, A., Ismail, M.A., 2012. Determination of Moisture Content of Maize Kernel (*Zea mays L.*) by Reflectance Measurement at Wavelengths 300nm to 800nm Using Optical Technique. *PIERS Proceedings*, Kuala Lumpur, Malaysia, March 27–30, 2012.
- Owens, F., Soderlund, S., 2006. Methods for Measuring Moisture Content of Grains and Implications for Research and Industry. beefextension.com
- Öztürk, T., Esen, B., Kibar, H., 2008. Silindirik Mısır Depolama Yapılarında Tane Nem Kapsamına Bağlı Projeleme Yükleri. *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*. 23(2): 110–115.
- Galvão, R.K.H., Araújo, M.C.U., Silva, E.C., José, G.E., Soares, S.F.C., Paiva, H.M., 2007. On the use of Cross-validation for the selection of spectral variables using the successive projections algorithm. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 18: 1580–1584.
- Rabault, J-L., Downey, G., 1990. Rapid Analysis of Oats For Moisture and Protein by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Irish Journal of Food Science and Technology*. 14: (2) 85–93.
- Roggo, Y., Chalus, P., Maurer, L., Lema-Martinez, C., Edmond, A., Jent, N., 2007. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 44:683–700.



- Sharma, N., Hanna, M.A., 1989. A Microwave Oven Procedure for Soybean Moisture Content Determination. *Cereal Chemistry*. 66(6): 483–485.
- Sundaram, J., Kandala, C.V., Govindrajan, K.N., Subbiah, J., 2012. Sensing of moisture content of in-shell peanuts by NIR reflectance spectroscopy. *J. Sensor Technol.* 2: 1–7.
- Vartanlı, S., Emeklier, H.Y., 2007. Ankara Koşullarında Hibrit Mısır Çeşitlerinin Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi, *Tarım Bilimleri Dergisi*. 13(3): 195–202.
- Wang, H., Peng, J., Xie, C., Bao, Y., He, Y., 2015. Fruit quality evaluation using spectroscopy technology: A Review, *Sensors*, 15: 11889–11927.
- Williams, P.C., Sobering, D.C., 1996. How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations. In: Davies AMC, Williams PC, editors. *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*. Chichester, UK: NIR Publications, pp. 185–188.
- Welle, R., Greten, W., Muller, T., Weber, G., Wehrmann, H., 2005. Application of near infrared spectroscopy on-combine in corn grain breeding. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 13: 69–76.