

Cilt / Volume: 11, Sayı / Issue: 1

Mart / March, 2021

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

FBED / JIST

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

**JOURNAL OF THE INSTITUTE
OF SCIENCE AND
TECHNOLOGY**



FBED / JIST

IĞDIR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of the Institute
of Science and Technology

<http://dergipark.gov.tr/jist>



Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Kısaltılmış Başlık: Iğdır Üniv. Fen Bil. Enst. Der.

Journal of the Institute of Science and Technology
Abbreviated Title: J. Inst. Sci. and Tech.

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

Basılı ISSN: 2146-0574

Elektronik ISSN: 2536-4618

Veri Tabanı / Indexed by

TR Dizin, EBSCO, ROAD, Open Access Library (oalib), COSMOS IF, Sobiad, Google Scholar, Türkiye Atıf Dizini, International Institute of Organized Researches, Sindex, CrossRef, Eurasian Scientific Journal Index, CiteFactor, International Scientific Indexing, CAB Abstract

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA
Rektör / Rector

Sorumlu Müdür / Director

Prof. Dr. Murat Ali KARAVELİOĞLU / Prof. Dr. Murat Ali KARAVELİOĞLU
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü / Graduate Education Institute Director

Baş Editör / Editor in Chief

Doç. Dr. Süleyman TEMEL / Assoc. Prof. Dr. Süleyman TEMEL

Yardımcı Editörler / Associate Editors

Prof. Dr. Bilal KESKİN / Prof. Dr. Bilal KESKİN
Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT / Assoc. Prof. Dr. Adem KOÇYİĞİT
Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY
Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO / Assist. Prof. Dr. Ümit YILDIKO

Danışma Kurulu/ Advisory Board

Prof.Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingol University, Agricultural, Bingol, Turkey
Prof.Dr. Abdulmecit TÜRÜT/ *Physics*, İstanbul Medeniyet University, İstanbul, Turkey
Prof.Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof.Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan
Prof.Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu University, Eskisehir, Turkey
Prof.Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım University, Erzincan, Turkey
Doç.Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Ataturk University, Erzurum, Turkey
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta University, Isparta, Turkey
Dr.Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia

Tasarım / Design

Prof. Dr. Bilal KESKİN
Dr. Öğr. Üyesi Barış EREN
Arş. Gör. Hasan Kaan KÜÇÜKERDEM

Web link: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/jist>

Mail address: fbed@igdir.edu.tr

ULUSAL EDİTÖRLER KURULU
NATIONAL EDITORIAL BOARD

Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Horticulture
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Prof. Dr. Ferhat MURATOĞLU, Horticulture
Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Doç. Dr. Ersin GÜLSOY, Horticulture
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Gültekin IŞIK, Computer Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ULUDAĞ, Plant Protection
Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye

Doç. Dr. Celalettin GÖZÜAÇIK, Plant Protection
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Tuba GENÇ KESİMCİ, Plant Protection
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ramazan GÜRBÜZ, Plant Protection
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Ümit İNCEKARA, Biology
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Emel DİRİZ YILDIRIM, Biology
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni. K.Maraş, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet POLAT, Biology
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Hakan KİBAR, Biosystem Engineering
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu, Türkiye

Doç. Dr. Sefa ALTİKAT, Biosystem Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Züleyha BİNGÜL, Environmental Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL, Environmental Engineering
Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye

Doç. Dr. Adem KOÇYİĞİT, Electrical Electronic Eng.
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Kenan ÇİÇEK, Electrical Electronic Eng.
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Agah Oktay ERTAY, Electrical Electronic Eng.
Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Seda TÜRK, Industrial Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Hamid YILMAZ, Industrial Engineering
Bayburt Üniversitesi, Bayburt, Türkiye

Doç. Dr. Ferdi AKMAN, Physics
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Doç. Dr. İkrım ORAK, Physics
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Doç. Dr. Abdulkemir KARABULUT, Physics
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ERDOĞAN, Food Engineering
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Prof. Dr. İhsan Güngör ŞAT, Food Engineering
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üye. Mubin KOYUNCU, Food Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. İlker KAZAZ, Civil Engineering
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Muhammed Yasin ÇODUR, Civil Engineering
Erzurum Teknik Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Alperen ÖZDEMİR, Civil Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Fikret TÜRKAN, Chemistry
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Zeynep Şilan TURHAN IRAK, Chemistry
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ümit YILDIKO, Chemistry
Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Harbi ÇALIMLI, Chemistry
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Uğur GÜLLER, Chemistry
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Mahir UZUN, Mechanical Engineering
İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa HAMAMCI, Mechanical Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Arslan KAPTAN, Mechanical Engineering
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi. Muhammet Raci AYDIN, Mechanical Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. İsa YILDIRIM, Mathematics
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Doç. Dr. Serpil HALICI, Mathematics
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Lokman BİLEN, Mathematics
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Aynur ŞAHİN, Mathematics
Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye

Prof. Dr. Ahmet ADIGÜZEL, Moleculer Biology and Genetic
Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Kaan HÜRKAN, Moleculer Biology and Genetic
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Can Ali AĞCA, Moleculer Biology and Genetic
Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA, Forestry Engineering
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Prof. Dr. Murat ZENGİN, Landscape Architecture
Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Meryem Bihter BİNGÜL BULUT, Landscape Architecture
Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, Türkiye

Prof. Dr. Deniz ÇOBAN, Fisheries
Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye

Doç. Dr. İlknur MERİÇ TURGUT, Fisheries
Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye

Doç. Dr. Yakup Erdal ERTÜRK, Agricultural Economy
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Tuba Pekkirbizli ZEMESTANİ, Agricultural Eco.
Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye

Prof. Dr. Burhan KARA, Field Crops
Isparta Üniversitesi, Isparta, Türkiye

Prof. Dr. Bilal KESKİN, Field Crops
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Süleyman TEMEL, Field Crops
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. Tamer ERYİĞİT, Field Crops
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye

Doç. Dr. Adem GÜNEŞ, Soil Science and Plant Nutrition
Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Serdar SARI, Soil Science and Plant Nutrition
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Doç. Dr. İsa YILMAZ, Animal Science
Muş Alparslan Üniversitesi, Muş, Türkiye

Dr. Öğr. Üyesi Ali İhsan ATALAY, Animal Science
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU
INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, Mathematic
Lahore Üniversitesi, Lahore, Pakistan

Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, Agri. Biotechnology
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Tan YANWEN, Economics
South China Agricultural University, Guangzhou, China

Prof. Dr. Abdul WAHID, Department of Botany
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Zafar IQBAL, Veterinary Science
University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan

Prof. Dr. Khalid JAVED, Dep. of Livestock Prod.
University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan

Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, Forestry,
Beijing Forestry University, China

Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, Chemistry,
Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azərbaycan

Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, Food Science and Technology
Free University of Bozen, Bolzano, Italy

Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, Food and Nutrition,
Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic

Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, Dep. of Bus. Admin.
Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece

Dr. Abdul WAHEED, Animal Science
Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan

Dr. Snezana ANDJELKOVIC, Forage Crops
Institute for Forage Crops(IFC), Krusevac, Republic of Serbia

Dr. Ferhat ABBAS, Vet- Animal Science, CASVAB
University of Balochistan, Balochistan, Pakistan

Dr. Naveen KUMAR, Horticulture
University of Florida, Florida, USA

DİL EDİTÖRLERİ
LANGUAGE CONSULTANTS

Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

Uzm. Handan YILDIZ,
Milli Eğitim Müdürlüğü, İğdır, Türkiye

Öğr. Gör. Talha YILDIZ,
İğdır Üniversitesi, İğdır, Türkiye

BU SAYININ HAKEM LİSTESİ
REFEREE LIST IN THIS ISSUE

Prof. Dr. Zafer DEMİR, Electrical Electronic Engineering

Prof. Dr. Ali Fazıl YENİDÜNYA, Molecular Bio and Genetic

Prof. Dr. Adem KAMALAK, Animal Science

Prof. Dr. Ahmet KUBAŞ, Business Administration

Prof. Dr. Aysun PEKŞEN, Horticulture

Prof. Dr. Başaran KARADEMİR, Veterinary

Prof. Dr. Cengiz YILDIZ, Mechanical Engineering

Prof. Dr. Erdem YAZGAN, Electrical Electronic Engineering

Prof. Dr. Erhan DEMİRELİ, Business Administration

Prof. Dr. Ersen TURAÇ, Chemistry

Prof. Dr. Hamdi TEMEL, Chemistry

Prof. Dr. Hülya Kara Subaşı, Physics

Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN, Chemistry

Prof. Dr. İnanç ÖZGEN, Plant Protection

Prof. Dr. İsmet KAYA, Chemistry

Prof. Dr. İzzet AÇAR, Forest Engineering

Prof. Dr. Mehmet Murat KARAOĞLU, Food Engineering

Prof. Dr. Muhittin ŞAHAN, Physics

Prof. Dr. Osman COPUR, Field Crops

Prof. Dr. Ömer İrfan KÜFREYİOĞLU, Chemistry

Prof. Dr. Safder BAYAZIT, Horticulture

Prof. Dr. Serkan SELLİ, Food Chemistry

Prof. Dr. Serkan SÖZER, Landscape Architecture

Prof. Dr. Sırma Zeynep ALPARSLAN GÖK, Mathematics

Prof. Dr. Şaziye Canan BÖLÜKBAŞI AKTAŞ, Animal Science

Prof. Dr. Şevki ARSLAN, Biology

Prof. Dr. Mehmet Salih AĞIRTAŞ, Chemistry

Prof. Dr. Zübeyde BAYSAL, Chemistry

Prof. Dr. Murat ÇETİN, Mechanical Engineering

Prof. Dr. Ömer KAYNAKLI, Mechanical Engineering

Prof. Dr. Semiha DEDE, Chemistry

Prof. Dr. Sait EREN SAN, Physics

Doç. Dr. Abdurrahman DÜNDAR, Biology

Doç. Dr. Erdal UĞUZDOĞAN, Chemistry

Doç. Dr. İsmail Yasin SÜLÜ, Mechanical Engineering

Doç. Dr. Beyhan KİBAR, Horticulture

Doç. Dr. Abdurrahman DÜNDAR, Microbiology

Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ, Chemistry

Doç. Dr. Ali DEMİR, Mathematics

Doç. Dr. Ali Kaya GÜR, Metallurgical and Materials Engineering

Doç. Dr. Ali KILIÇ, Textile Engineering

Doç. Dr. Aynur UÇAR, Food Engineering

Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ, Chemistry

Doç. Dr. Aytaç Gürhan Gökçe, Physics

Doç. Dr. Bayram YURT, Food Engineering

Doç. Dr. Betül GÜZELDİR, Physics

Doç. Dr. Celalettin Gözüağık, Plant Protection

Doç. Dr. Dudu DEMİR, Agricultural Biotechnology

Doç. Dr. Emine Serap KIZIL AYDEMİR, Field Crops

Doç. Dr. Enver KENDAL, Field Crops

Doç. Dr. Erdoğan KANCA, Mechanical Engineering

Doç. Dr. Ertan ATEŞ, Field Crops

Doç. Dr. Evren EKMEKÇİ, Electrical Electronic Engineering

Doç. Dr. Gökhan ŞAHİN, Electrical Electronic Engineering

Doç. Dr. Hamit ADİN, Mechanical Engineering

Doç. Dr. Hamit ADİN, Mechanical Engineering

Doç. Dr. Hilal TURGUT, Landscape Architecture

Doç. Dr. Hülya AKINCIOĞLU, Chemistry

Doç. Dr. İlhan ÇELİK, Mechanical Engineering

Doç. Dr. İsmail Bülent GÜRBÜZ, Agricultural Economy

- Doç.Dr. Berat Barış BULDUM, Mechanical Engineering
Doç.Dr. Kadri Vefa EZİRMİK, Metallurgical and Mat. Eng.
Doç.Dr. Köksal KARADAŞ, Agricultural Economy
Doç.Dr. Mehmet Emin DENİZ, Mechanical Engineering
Doç.Dr. Mert YILDIRIM, Mechatronic Engineering
Doç.Dr. Metin BİLGE, Physics
Doç.Dr. Murat KALOĞLU, Chemistry
Doç.Dr. Mucip GENİŞEL, Biology
Doç.Dr. Neşe OKUT, Field Crops
Doç.Dr. Ruhan İlknur GAZİOĞLU ŞENSOY, Horticulture
Doç.Dr. Savaş DİLİBAL, Mechatronics Engineering
Doç.Dr. Serkan ÖZTÜRK, Computer Engineering
Doç.Dr. Sevdan YILMAZ, Fisheries
Doç.Dr. Şenol KÖSE, Food Engineering
Doç.Dr. Şenol KÖSE, Food Engineering
Doç.Dr. Şeyma TULUCE DEMİRAY, Mathematics
Doç.Dr. Tamer ERYİĞİT, Field Crops
Doç.Dr. Tayfun ARSLAN, Chemistry
Doç.Dr. Tuba KÜTÜK, Civil Engineering
Doç.Dr. Tugay AYAŞAN, Animal Science
Doç.Dr. Uğur ÇALIGÜLÜ, Mechanical Engineering
Doç.Dr. Yahya TAŞGIN, Mechanical Engineering
Doç.Dr. Yusuf KAYALI, Mechanical Engineering
Doç.Dr. Mecit ÖZDEMİR, Food Engineering
Doç.Dr. Kadir ÖNK, Animal Science
Doç.Dr. Koray KARABULUT, Electrical Electronic Eng.
Doç.Dr. Mahir UZUN, Mechanical Engineering
Doç.Dr. Mustafa COŞKUN, Physics
Doç.Dr. İsmail ŞEN, Biomedical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Emrah GÜLER, Horticulture
Dr.Öğr.Üyesi Hayati BAŞARAN, Agricultural Economy
Dr.Öğr.Üyesi Nadire Pelin BAHADIRLI, Field Crops
Dr.Öğr.Üyesi Adnan AYDIN, Agricultural Biotechnology
Dr.Öğr.Üyesi Ahmet ATALAY, Civil Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Ali GÜNEN Materials Science and Technologies
Dr.Öğr.Üyesi Ali Rahmi KAYA, Field Crops
Dr.Öğr.Üyesi Ayşe TÜRKHAN, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Ayşe USANMAZ BOZHÜYÜK, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Ayşen KURT CÜCÜ, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Aytaç ALTAN, Electrical Electronic Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Barış EREN, Agricultural Biotechnology
Dr.Öğr.Üyesi Betül TURANOĞLU, Industrial Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Cevdet KAPLAN, Plant Protection
Dr.Öğr.Üyesi Cihan PALOLUOĞLU, Landscape Architecture
Dr.Öğr.Üyesi Deniz EKŞİ, Physics
Dr.Öğr.Üyesi Doğan ARSLAN, Field Crops
Dr.Öğr.Üyesi Duygu Dönmez Demir, Mathematics
Dr.Öğr.Üyesi Emrah KAYA, Animal Science
Dr.Öğr.Üyesi Onur TAŞKIN, Biosystem Engineering
Öğr.Gör.Dr. Safiye İpek AYVAZ, Mechanical Eng.
Dr.Öğr.Üyesi Meliha KUTLUCA ALICI, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Gülay DEMİR, Business Administration
Dr.Öğr.Üyesi Şevki ÖZTÜRK, Civil Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Gültekin IŞIK, Computer Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Harun AKKUŞ, Machine Training
Dr.Öğr.Üyesi Hasan OKTAY, Mechanical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Hüseyin CÜCE, Topographical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi İlyas KACAR, Mechanical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi İsa YILMAZ, Animal Science
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Nuri ATALAR, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet Şakir ECE, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Meltem SAPLIOĞLU, Civil Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Miraç EREN, Economics
Dr.Öğr.Üyesi Murat ATASOY, Landscape Architecture
Dr.Öğr.Üyesi Necmiye Özlem ÜNVERDİ, Electrical Elect. Eng.
Dr.Öğr.Üyesi Nizamettin TURAN, Field Crops
Dr.Öğr.Üyesi Nuri AVŞARLIGİL, Business Administration
Dr.Öğr.Üyesi Onur KOCA, Field Crops
Dr.Öğr.Üyesi Özlem ÇALIŞKAN, Civil Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Ramazan TOPKAYA, Physics
Dr.Öğr.Üyesi Ramin Najafi, Mathematics
Dr.Öğr.Üyesi Serpil ERYILMAZ, Physics
Dr.Öğr.Üyesi Tarkan AYZ, Soil Science and Plant Nutrition
Dr.Öğr.Üyesi Tarkan KOCA, Mechanical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Tülay GÜRSOY, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Uğur ALBAYRAK, Civil Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Ulaş ATMACA, Mechanical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Ümit YILDIRIM, Architecture and Envir. Design
Dr.Öğr.Üyesi Vakkas ULUÇAY, Mathematics
Dr.Öğr.Üyesi Yeşim SARAÇ, Mathematics
Dr.Öğr.Üyesi Züleyha BİNGÜL, Environmental Engineering
Dr.Öğr.Üyesi, Elif YILDIRIM CAYNAK, Biology
Dr.Öğr.Üyesi Adem TUNCER, Computer Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Ayşe USTA, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Burcu ÖZKARDEŞ, Physics
Dr.Öğr.Üyesi Fatma KILIÇ DOKAN, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Ferhat KILINÇ, Mechanical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Gonca ÖZMEN KOCA, Mechatronics Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Handan ENGİN KIRIMLI, Physics
Dr.Öğr.Üyesi Mehmet ÖZER, Physics
Dr.Öğr.Üyesi Melih KUNCAN, Electrical Electronic Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Semih Mahmut AKTARER, Mechanical Eng.
Öğr.Gör.Dr. Barış ÖZLÜ, Machine and Metal Processing Tech.
Dr.Öğr.Üyesi Erdem ALIÇ, Mechanical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Erdem IŞIK, Mechanical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Faruk ORAL, Mechanical Engineering
Dr.Öğr.Üyesi Fikret TÜRKAN, Chemistry
Dr.Öğr.Üyesi Gökhan KAHRAMAN, Mechanical Engineering
Öğr.Gör.Dr. Mustafa EKİCİ Mathematics
Öğr.Gör.Dr. Emine ÇELİK, Mathematics
Öğr.Gör. Dr. Yusuf SICAK, Chemistry
Dr. Sümeyra SAVAŞ, Biology
Öğr.Gör.Dr. Ömer ERKAN, Mechanical Engineering
Arş.Gör.Dr. Muhammed GÜRBÜZ, Civil Engineering

Öğr.Gör.Dr. Kamil CANDAN, Biology

Arş.Gör.Dr. Saadin OYUCU, Computer Engineering

Öğr.Gör.Dr. Betül TAN, Food Engineering

Arş.Gör.Dr. Adnan KILIÇ, Physics

Öğr.Gör.Dr. Ebru YILMAZ, Fisheries

Arş.Gör.Dr. Orhan KEKLİKÇİOĞLU, Mechanical Engineering

Arş.Gör.Dr. Aslıhan Aycan TANRIVERDİ, Chemistry

Arş.Gör.Dr. Ahmet GÖRGÜÇ, Food Engineering

İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)

YAYIN İLKELERİ

1. FBED, Uluslararası hakemli bir dergi olup yılda dört kez yayınlanır. Dergimiz herhangi bir ücret talep etmemektedir. Makalelerin tümüne açık erişimle ulaşılabilir ve tam metin olarak indirilebilir.
2. Dergiye gönderilebilecek makale konuları Bahçe bitkileri, Bilgisayar mühendisliği, Bitki koruma, Biyoloji, Biosistem mühendisliği, Çevre mühendisliği, Elektrik elektronik mühendisliği, Endüstri mühendisliği, Fizik, Gıda mühendisliği, İnşaat mühendisliği, Kimya, Makina mühendisliği, Matematik, Moleküler biyoloji ve genetik, Orman mühendisliği, Peyzaj mimarlığı, Su ürünleri, Tarım ekonomisi, Tarla bitkileri, Toprak bilimi ve bitki besleme ve Zootekni'dir. Dergide orijinal araştırma makalesi, derleme, teknik not yayımlanabilir.
3. Tüm yazılar iki profesyonel hakem tarafından değerlendirilir, Editör ve Yayın Kurulu tarafından incelenir.
4. FBED Türkçe ve İngilizce dillerinde yazılmış orijinal araştırma makalesi, teknik not ve derleme (toplam yayınların %20) yayınlamaktadır.
5. Yayınlanması istenilen eserlerin herhangi bir yerde yayınlanmamış veya yayınlanmak üzere herhangi bir dergiye gönderilmemiş olması zorunludur.
6. Dergiye yayınlanmak üzere gönderilen eserlerle birlikte Telif Hakkı Devir Sözleşmesi de tüm yazarlarca (farklı adreslerde bulunan yazarlar forma ait tüm bilgileri doldurarak ayrıca imzalamak suretiyle gönderebilirler) imzalanarak gönderilmelidir.
7. Eserlerin tüm sorumluluğu yazarlarına aittir.
8. Aynı sayıda ilk isim olarak bir yazarın en çok iki makalesi basılır.
9. Eserler bilim etiği ilkelerine uygun olarak hazırlanmalı, gerekliyse Etik Kurul Raporu'nun bir kopyası eklenmelidir.
10. Herhangi bir sorunuz için lütfen fbed@igdir.edu.tr adresine başvurun.

Journal of the Institute of Science and Technology (JIST)

PUBLISHING POLICIES

1. JIST is International Peer Reviewed Journal and published four times a year. Our journal does not charge any fees. All of the articles are accessible by open access and can be downloaded in full text.
2. The articles that can be sent to the journal are Horticulture, Computer engineering, Plant protection, Biology, Biosystem engineering, Environment engineering, Electrical-electronic engineering, Industrial engineering, Physics, Food engineering, Civil engineering, Chemistry, Mechanical engineering, Mathematics, Molecular biology and genetic, Forestry engineering, Landscape architecture, Fisheries, Agricultural economy, Field crops, soil science and plant nutrition and animal science.
3. All the manuscripts submitted to our journal are peer reviewed by two professional referees, Editor in Chief, and Editorial Board.
4. JIST intends to publish original research papers, technical notes, and reviews (20% of total papers) written in Turkish and English languages.
5. Manuscripts and communications are accepted on the understanding that these have not been published nor are being considered for publication elsewhere.
6. All the authors should submit their manuscript with transfer form of copyright for potential publication. The transfer form of Copyright should be signed by all authors.
7. All the authors will be responsible contextually for contents of their manuscripts.
8. Only two manuscripts of each author as first author can be published in same issue of JIST.
9. Manuscripts should be prepared in accordance with scientific ethic rules. When required, ethical committee reports with the related documents should be submitted to JIST.
10. Please contact for any question to fbed@igdir.edu.tr

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Bahçe Bitkileri / Horticulture

Araştırma Makalesi / Research Article

Farklı Zamanlarda Yapılan Yaprak Alma ve Uç Alma Uygulamalarının Üzümde Tane Özellikleri Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi
Determination of the Effects of Leaf Removal and Topping at Different Times on the Grape Berry
İlknur KORKUTAL, Elman BAHAR, Arzu ZİNİ

1

Araştırma Makalesi / Research Article

Uzun ve Siirt Antepfıstığı Çeşitlerinde Hasat Öncesi Ethephon Uygulamasının Hasat Mekanizasyonuna Etkisi
Effect of Pre-Harvest Ethephon Application on Harvest Mechanization of Uzun and Siirt Pistachio Varieties
Ertuğrul İLİKÇİOĞLU, Halit Seyfettin ATLI, Ferit ÇELİK

10

Araştırma Makalesi / Research Article

Beyaz Baş Lahanada (*Brassica oleracea* var. *capitata*. L) Ebeveyn Hatların Kombinasyon Yeteneklerinin Belirlenmesi
Determination of Combination Abilities of the Parental Lines in White Head Cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*.L)
Mehtap ÖZBAKIR ÖZER, Hayati KAR, Şenay MURAT DOĞRU, Nur KOBAL BEKAR, Onur KARAAĞAÇ

23

Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

MFCC Özniteliklerine Eklenen Logaritmik Enerji ve Delta Parametrelerinin Yaş ve Cinsiyet Sınıflandırma Üzerindeki Etkileri
Effect of Inclusion of Delta Derivatives and Log Energy to MFCC Features on Age and Gender Classification
Ergün YÜCESOY

32

Bitki Koruma / Plant Protection

Araştırma Makalesi / Research Article

Erzincan İli Kiraz Bahçelerindeki Zararlı ve Faydalı Türler ile Önemli Zararlı Türlerin Doğada Görülme Zamanı ve Zarar Belirtileri
Harmful and Beneficial Species in Cherry Orchards, Time To Be Seen and Damage Symptoms of Important Harmful Species in Nature in Erzincan Province
İsmail ALASERHAT

44

Biyoloji / Biology

Araştırma Makalesi / Research Article

Bacillus licheniformis VO1'den α -Amilaz Üretimi için Tarımsal Endüstriyel Atıkların ve Fiziksel Faktörlerin İncelenmesi
Screening of Agro-industrial Wastes and Physical Factors for the Production of α -Amylase from *Bacillus licheniformis* VO1
Nurullah AKCAN

58

Araştırma Makalesi / Research Article

NRK-52E Hücre Serisinde Timokinon İndüklü PI3K/AKT/mTOR Yolak Aktivasyonu
Activation of PI3K/AKT/mTOR Pathway Thymoquinone-induced in NRK-52E Cell Line
Veysel YÜKSEK

68

Araştırma Makalesi / Research Article

Erzurum Jeolojik Oluşumları ve Muş Hamurpet Gölü Helophoridae, Hydrochidae, Hydrophilidae (Coleoptera) Üzerine Faunistik Bir Çalışma
A Faunistic Study of Helophoridae, Hydrochidae, Hydrophilidae (Coleoptera) in Erzurum Geological Formations and Muş Hamurpet Lake
Serhat ÖZCAN, Numan YILDIZ, Ahmet POLAT, Ümit İNCEKARA

75

Araştırma Makalesi / Research Article

Seasonal Variation of Fatty Acid Composition in Muscle Total Lipids of Male and Female Individuals of *Alburnus tarichi*
Veysi KIZMAZ, Mehmet BAŞHAN, Tarık ÇİÇEK

91

Araştırma Makalesi / Research Article

The Winter Activity of the Endemic Lizard Species, *Anatololacerta danfordi* (Günther, 1876)
Endemik Kertenkele Türü, *Anatololacerta danfordi* (Günther, 1876)'nin Kış Aktivitesi
Hatice ÖZKAN, Ufuk BÜLBÜL

99

Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

2019 Yılında Türkiye'deki Partikül Madde (PM₁₀) Kirliliğinin Değerlendirilmesi
Assessment of Particulate Matter (PM₁₀) Pollution in Turkey in 2019
Özgür ZEYDAN

106

Elektrik Elektronik Mühendisliği / Electrical Electronic Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Otonom Sualtı Araçlarında Genel Tasarım İlkeleri
General Design Principles For Autonomous Underwater Vehicles
Serhat YILMAZ, Sadettin Burak KILCI

119

Araştırma Makalesi / Research Article

Güneş Işınımı Tahmininde Ayrıştırma-Birleştirme Öğrenme Yaklaşımı
Decomposition-Ensemble Learning Approach in Solar Radiation Forecasting
Ardan Hüseyin EŞLİK, Emre AKARSLAN, Fatih Onur HOCAOĞLU

132

Araştırma Makalesi / Research Article

S-Bant Adımlı Septum Kutuplaştırıcı Tasarımı ve Analizi
S-Band Stepped Septum Polarizer Design and Analysis
Volkan AKAN

145

Araştırma Makalesi / Research Article

Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Bariyer Diyotların Üretimi ve Temel Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi
The Fabrication of Au/p-Si, Au/PVA/p-Si and Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Barrier Diodes and The Investigation of Their Basic Electrical Properties
Gülçin ERSÖZ DEMİR

157

Endüstri Mühendisliği / Industrial Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Tekrarlı Açgözlü Algoritması ile Esnek Atölye Tipi Çizelgeleme Problemi Üzerine Bir Uygulama
An Application on Flexible Job Shop Scheduling Problem with Iterated Greedy Algorithm
Yunus DEMİR

169

Araştırma Makalesi / Research Article

An Intuitionistic Fuzzy-based MCDM Approach For Location Selection Of Pilot Area For Green Roof Systems In Iğdir Province, Turkey
Seda TÜRK

179

Fizik / Physics

Araştırma Makalesi / Research Article

İki W UMa Tipi Örtün Çift Yıldız Sisteminin Işık Eğrisi Analizleri: KIC 7375612 ve KIC 9898401
Two Light Curves Analysis of W UMa-Type Eclipsing Binary Systems: KIC 7375612 and KIC 9898401
Ahmet BULUT, İbrahim BULUT

192

Araştırma Makalesi / Research Article

Simulation of NMR Hyperfine Structure Constant for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ Systems
Hüseyin OVALIOĞLU

200

Araştırma Makalesi / Research Article

Küresel Kuantum Noktasında Hidrostatik Basınç ve Dielektrik Sabitinin 2p Uyarılmış Durum Bağlanma Enerjisi ve Yabancı Atom Self-Polarizasyonuna Etkisi
Effect of Hydrostatic Pressure and Dielectric Constant on 2p Excited State Binding Energy and Impurity Self-Polarization in Spherical Quantum Dot
Ali İhsan MESE

212

Araştırma Makalesi / Research Article

Growth and Characterization of TiO₂ Thin Films by PLD Technique
Sinan KAZAN

221

Araştırma Makalesi / Research Article

Nematik Sıvı Kristal (E)-4-((4-Etoksibenzilidenamino)Benzonitril)'in Spektroskopik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Araştırılması
Investigation of Spectroscopic and Nonlinear Optical Properties of Nematic Liquid Crystal (E)-4-(4-Ethoxybenzylideneamino)Benzonitrile
Arzu ÖZEK YILDIRIM, Esengül EJDER, Muhammet Hakkı YILDIRIM

227

Araştırma Makalesi / Research Article

Frequency Dependence of Dielectric, Conductivity, Impedance and Electrical Modulus Properties of La³⁺ Substituted in Cobalt-Magnesium Ferrites
Tuğba ŞAŞMAZ KURU

240

Fizik / Physics

Araştırma Makalesi / Research Article

A Theoretical Study of 2-hydroxyethyl Substituted NHC Precursors Containing ortho-, meta- and para- methylbenzyl: Global Reactivity Descriptors and Prediction of Biological Activities

Duygu BARUT CELEPCI

258

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

Derleme Makalesi / Review Article

Süt ve Süt Ürünlerinde Bulunan Biyoaktif Peptitler ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri
Bioactive Peptides in Milk and Dairy Products and Their Effects on Human Healths

Ezgi EDEBALI, Salih ÖZDEMİR, Cihat ÖZDEMİR

268

Araştırma Makalesi / Research Article

Effect of Hazelnut Oil and Microencapsulated Hazelnut Oil Usage on Physicochemical and Textural Properties of Cake
Fındık Yağı ve Mikroenkapsüle Fındık Yağı Kullanımının Keklerin Fizikokimyasal ve Tekstürel Özellikleri Üzerine Etkisi
Betül Oskaybaş EMLEK, Kutlu ÇEVİK, Hamza ALAŞALVAR, Hakan ERİNÇ, Hasan YALÇIN, Zeliha YILDIRIM, Ayşe ÖZBEY

281

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect of Sodium Caseinate or Chitosan Edible Coatings on Some Chemical Textural and Microbiological Characteristics of Kashar Cheese

Sodyum Kazeinat veya Kitosan Bazlı Yenilebilir Kaplamaların Kaşar Peynirinin Bazı Kimyasal, Yapısal ve Mikrobiyolojik Özelliklerine Etkisi

Ümit YALÇIN, Seval ANDIÇ, Suna AKKOL

290

Araştırma Makalesi / Research Article

Ultrason Ön İşleminin Kurutulmuş İğdir Kayısının Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi
The Effect of Ultrasound Pre-treatment on the Quality Characteristics of Dried İğdir Apricot
Gülçin YILDIZ, Gökçen İZLİ, Mustafa ÇAVUŞ, Mehmet Murat CEYLAN

303

İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Türkiye Demiryolları Karbon Ayak İzinin Temel Bileşen Analizi Destekli Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile Tahmini
Prediction of Carbon Footprint for Railway Transport Sector by Using Artificial Neural Network (ANN) Technique supported by principal component analysis (PCA)

Ömer Faruk CANSIZ, Kevser ÜNSALAN

314

Araştırma Makalesi / Research Article

Batık Minarelerde Su Seviyesinin Yapıya Olan Etkisinin Sayısal Olarak İncelenmesi
Numerical Investigation of the Effect of Water Level on Submerged Minarets

Abdullah DEMİR, Ali Ersin DİNÇER

325

Araştırma Makalesi / Research Article

Eksenel Yük ve Moment Etkisi Altındaki Çelik Gömme Kompozit Kolonların Dayanımları ve Süneklikleri
Strength and Ductility of Concrete Encased Composite Columns Under Axial Force and Moment

Fethullah USLU, Kıvanç TAŞKIN, Mustafa Halük SARAÇOĞLU

333

Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Aksiyel (oksietil)pirolidin İkameli Silisyum(IV) Ftalosiyanın Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Agregasyon ve Fotobozunma özelliklerinin incelenmesi

Synthesis, Structural Characterization of Axial (oxyethyl)pyrrolidine Substituted Silicon(IV) Phthalocyanine and Investigation Aggregation and Photodegradation Properties

Ömer GÜNGÖR

345

Araştırma Makalesi / Research Article

İnülinaz Üretimi İçin Fermantasyon Parametrelerinin İstatistiksel Yaklaşımla Optimizasyonu
Optimization of Fermentation Parameters for Inulinase Production by Statistical Approach

Sercan OZBEK YAZICI, Selmihan ŞAHİN

353

Araştırma Makalesi / Research Article

Environmentally Friendly Rapid Synthesis of Gold Nanoparticles from *Artemisia absinthium* Plant Extract and Application of Antimicrobial Activities

Artemisia absinthium Bitki Ekstraktından Altın Nanopartiküllerin Çevre Dostu Hızlı Sentezi ve Antimikrobiyal Aktivitelerin Uygulanması

Mehmet Fırat BARAN, Cumali KESKİN, Mehmet Nuri ATALAR, Ayşe BARAN

365

Kimya / Chemistry, Kimya Mühendisliği / Chemical Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Sulu Çözeltilerde Hg²⁺ Tespiti için Sinnamealdehit Türevi Bir Kolorimetrik Sensör
A Cinnamaldehyde-based Colorimetric Sensor for Hg²⁺ Detection in Aqueous Solutions
Ziya AYDIN

376

Araştırma Makalesi / Research Article

Horsereadish Peroksidaz Nano Biyokatalizörü İle Hidrokinon'un Polimerleştirilmesi
Polymerization of Hydroquinone Using Horsereadish Peroxidase Nanobiocatalyst
Ersen GÖKTÜRK

384

Araştırma Makalesi / Research Article

Bitkisel Yağlardan Polimerize Olabilen Monomerin Sentezi ve Fotopolimerleşmesi
Synthesis and Photopolymerization of Monomer Obtained from Plant Oils
Hüseyin ESEN

393

Araştırma Makalesi / Research Article

Mısır İpeği'nin (*Zea Mays* L.) Antioksidan ve Antiradikal Özelliklerinin Belirlenmesi
Determination of Antioxidant and Antiradical Properties of Corn Silk (*Zea mays* L.)
Leyla POLAT KÖSE

402

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Nateglinide in Tablet Formulation by HPLC Using a Pentafluorophenyl Core-Shell Column
Tablet Formülasyonundaki Nateglinid'in Pentaflorofenil Core-Shell (Çekirdek-Kabuk) Kolon Kullanılarak HPLC ile Tayini
Çağrı ÖZKURT, Alper ÜNAL, Orhan KILIÇ, Deniz ÇIKLA YILMAZ

413

Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Toprak Makinaları İmalatında Kullanılan 60SiMn5 Çeliğine Uygulanan Sertleştirme ve Menevişleme Isıl İşlem Parametrelerinin Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi
Investigation of the Effect of Hardening and Tempering Heat Treatment Parameters Applied to 60SiMn5 Steel Used in Earth Machinery Manufacturing on Mechanical Properties
Hülya DURMUŞ, Fatma Gizem ÇAKIR, Canser GÜL

420

Araştırma Makalesi / Research Article

Çiçek Tip Şaşırtma Levhasına Sahip Gövde Borulu Isı Değiştiricinin CFD Analizi
CFD Analysis of Shell and Tube Heat Exchanger with Flower Type Baffle
Erdem IŞIK, Volkan TUĞAN

428

Araştırma Makalesi / Research Article

Doğal Elyaf Takviyeli Grafen Nanoplatelet Dolgulu Epoksi Matrisli Kompozitlerde Abrazif Aşınma
Abrasive Wear on Natural Fiber Reinforced Graphene Nanoplatelets Filled Epoxy Matrix Composites
Yusuf Eren ERDOĞDU, Şemsettin TEMİZ

440

Araştırma Makalesi / Research Article

Polietereterketon ve Kompozitlerinin Polyester Matrisli Termoset Kompozit Malzemesine Karşı Aşınma ve Sürtünme Performanslarının İncelenmesi
Investigation of Wear and Friction Performance of Polyetheretherketone and its Composites against Polyester Matrix Thermoset Composite Material
Hüseyin ÜNAL, Kemal ERMİŞ

450

Araştırma Makalesi / Research Article

Tornalama Sonrası Çıkan Talaşlardan Elde Edilen Alüminyum 5000 Alaşımının Yüzey Pürüzlülüğünün Taguchi Yöntemi ile Analizi
Analysis of Surface Roughness of Aluminum 5000 Alloys Obtained from Chips After Turning by Taguchi Method
Harun YAKA

464

Araştırma Makalesi / Research Article

Effects of Different Turbulators on Heat Transfer in Smoke Tube Boilers and Modeling of These Effects with Machine Learning Algorithms
Aydın ÇITLAK, Ahmet Beyzade DEMİRPOLAT

474

Araştırma Makalesi / Research Article

Microwave Boriding to Improve the Corrosion Resistance of AISI 304L Austenitic Stainless Steel
Dilek ARSLAN, Recep Onur UZUN

490

Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

Araştırma Makalesi / Research Article

Volumetric Efficiency Evaluation of the Use of Refrigerants R445a, R515a, R456a, ND, and R516a with Low GWP Instead of R134a

Ümit İŞKAN, Mehmet DİREK, Cemil KOYUNOĞLU, Fikret YÜKSEL

500

Araştırma Makalesi / Research Article

Muhtelif Altyapı Ürünleri Üreten Bir Döküm Fabrikasının Enerji Etüdü
Energy Audit of a Casting Factory Producing Various Infrastructure Products

Fatih AKKURT, Bahtiyar TAŞDEMİR

512

Araştırma Makalesi / Research Article

Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Isıl İşlemlerin Titanyum-Nikel Filmlerin Kristal Yapısına Etkisinin Araştırılması
Investigation of the Effect of Heat Treatments at Different Temperatures on the Crystal Structure of Titanium-Nickel Films

Hikmet ÇİÇEK, Ozan Can AKAR, İhsan EFEOĞLU

526

Araştırma Makalesi / Research Article

Numerical Investigation on Heat Transfer and Hydraulic Performance of Al₂O₃-Water Nanofluid as a Function of Reynolds Number and Flow Velocity

Melih YILDIZ, Ahmet AKTÜRK

535

Derleme Makalesi / Review Article

Magnezyum ve Alaşımlarının Otomotiv Endüstrisindeki Önemi ve Uygulamaları
Importance and Applications of Magnesium and Its Alloys in Automotive Industry

Fevzi KELEN

548

Araştırma Makalesi / Research Article

Malatya İlindeki Atık Plastiklerin Dizel Motor Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi
Evaluation As Diesel Engine Fuel Of Waste Plastics In Malatya

Rasim BEHÇET, Ali EROĞLU

563

Araştırma Makalesi / Research Article

Çift Pimli ve Yapıştırılmalı Kompozit Plakalarda Farklı Yapıştırıcı Türleriyle Gerilme Analizi
Stress Analysis of Double Pinned and Adhesively Bonded Composite Plates with Different Adhesive Types

Semih BENLİ, İlker ERZİNCANLI

575

Araştırma Makalesi / Research Article

Güçlendirilmiş Bakır Esaslı Kompozit Malzemelerin Mikroyapı ve Sertlik Özellikleri
Microstructure and Hardness Properties of Reinforced Copper-Based Composite Materials

Emine ŞAP

590

Matematik / Mathematics

Araştırma Makalesi / Research Article

The Double (G'/G, 1/G)-Expansion Method and Its Applications for Some Nonlinear Partial Differential Equations

Metin ÜNAL, Mustafa EKİCİ

599

Araştırma Makalesi / Research Article

Examining the Function of Meromorphic with Using the Linear Convolution Operator

Hasan ŞAHİN, İsmet YILDIZ

609

Araştırma Makalesi / Research Article

Exact Solutions of the Two Dimensional KdV-Burger Equation by Generalized Kudryashov Method

Yusuf PANDIR, Sahragul EREN

617

Araştırma Makalesi / Research Article

Traveling Wave Solutions For Two Physical Models via Extended Modified Kudryashov Method
Genişletilerek Düzenlenmiş Kudryashov Yöntemi ile İki Fiziksel Modelinin Hareketli Dalga Çözümleri

Şerife Müge EGE

625

Moleküler Biyoloji ve Genetik / Molecular Biology and Genetic

Araştırma Makalesi / Research Article

An Isolate of *Bacillus clausii* Appears to Possess Four Distinct Pectinolytic Activities
Bir *Bacillus clausii* İzolatı Dört Farklı Pektinolitik Aktiviteye Sahip Görünmektedir

Sevinç BERBER, Serap ÇETİNKAYA

635

Moleküler Biyoloji ve Genetik / *Molecular Biology and Genetic*

Araştırma Makalesi / Research Article

Ecballium elaterium'un Farklı Kanser Hücre Hatlarına Karşı Sitotoksik Aktivitesi
Cytotoxic Activity of *Ecballium elaterium* Against Various Cancer Cell Lines
Fatma AYDOĞMUŞ ÖZTÜRK

645

Orman Mühendisliği / *Forestry Engineering*

Araştırma Makalesi / Research Article

Akseki (Antalya) Bölgesinde Doğal Olarak Yayılış Gösteren *Satureja cuneifolia* Ten.'nin Farklı Toplama Zamanlarına Ait Uçucu Bileşenlerinin Belirlenmesi
Determination to Volatile Components in Different Collection Times of *Satureja cuneifolia* Ten. Naturally Distributed in Akseki (Antalya)
Güliz TÜRKMEÑOĞLU, Ayşe Gül SARIKAYA, Hüseyin FAKİR

654

Peyzaj Mimarlığı / *Landscape Architecture*

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Field Use Changes by Using Landscape Metrics: "Erzurum City Example"
Nalan DEMİRCİOĞLU YILDIZ¹ Uğur AVDAN² Başak AYTATLI¹ Ali Can KUZULUGİL^{1*} Enes AVCI

661

Tarım Ekonomisi / *Agricultural Economy*

Araştırma Makalesi / Research Article

Smartphone Application in Turkish Agriculture Sector
Ebru IRMAK, Aydın GÜREL, Muaffak SARIOĞLU

672

Araştırma Makalesi / Research Article

An Analysis on the Perception of Small Ruminant Breeders to Climate Change and The Factors Affecting Adaptation: A Case Study of Karaman Province
Küçükbaş Hayvan Yetiştiricilerinin İklim Değişikliği Algısı ve Adaptasyonu Etkileyen Faktörler Üzerine Bir Analiz: Karaman İli Örneği
Murat DEMİRBÜK

686

Araştırma Makalesi / Research Article

Tarım Sektörü Hisse Senetlerinden Oluşan Portföy Riskinin Monte Carlo Simülasyonu ile Hesaplanması
Calculation of Risk of Portfolio Consisting of Agricultural Sector Stock via Monte Carlo Simulation
Duran GÜLER

699

Tarımsal Mekanizasyon / *Agricultural Mechanization*

Araştırma Makalesi / Research Article

Şanlıurfa Bölgesinde Farklı Yıllarda Çırcırlanmış Pamuğun Lif Kalitesine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi
Determination of Factors Affecting Fiber Quality of Cotton Ginned in Different Years in Şanlıurfa Region
Ramazan SAĞLAM, Zehra UYGUNER, Ferhat KÜP

709

Tarla Bitkileri / *Field Crops*

Araştırma Makalesi / Research Article

II. Ürün Mısır Yetiştiriciliğinde Farklı Gübre Kaynaklarının Verim ve Besin Elementleri İçeriğine Etkisi
The Effect of Different Fertilizer Sources on Yield and Nutrient Content in Corn Cultivation as the Second Crop
Serap DOĞAN, Abdullah EREN, Yusuf DOĞAN

722

Araştırma Makalesi / Research Article

Bazı Tescilli Nohut (*Cicer arietinum* L.) Çeşitlerinin Simple Sequence Repeats (SSRs) Markörler ile Karakterizasyonu
Characterization of Some Registered Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Varieties with Simple Sequence Repetitions (SSRs) Markers
Şeyda Nur TURKAY, Melike BAKIR

732

Araştırma Makalesi / Research Article

Hypericum taxa of Turkey's flora and intra-population variation of morpho-agronomic traits in H. heterophyllum Vent., an endemic species
Türkiye florası *Hypericum* taksonları ve endemik bir tür olan *H. heterophyllum Vent.*'deki morfo-agronomik özelliklerin popülasyon içi varyasyonu
Belgin COŞGE ŞENKAL, Tansu USKUTOĞLU

743

Tarla Bitkileri / *Field Crops*

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Vangölü Havzası Yerel Tir Popülasyonları İle Bazı Buğday Çeşitlerinin Çimlenme Özellikleri ve Karakterler Arası İlişkilerin Belirlenmesi

Determination of The Germination Properties and Correlations Between Tir Wheat Populations of Vangolu Basin and Some Wheat Varieties

Fevzi ALTUNER, Erol ORAL, İshak BARAN

753

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Yem Bezelyesi ile Yulafın Farklı Oranlarda Karıştırılması ile Elde Edilen Silajların Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi

Determination of Quality Traits of Silages Obtained of Forage Pea and Oats in Different Ratios

Erdem GÜLÜMSER, Hanife MUT, Uğur BAŞARAN, Medine ÇOPUR DOĞRUSÖZ

763

Tekstil Mühendislik / *Textile Engineering*

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Borik Asit Katkılı Poliakrilonitril-ko-Vinil Asetat Polimerinden Elektroçekim Yöntemiyle Nanolifli Tekstil Yüzeylerinin Üretimi ve Termal Karakterizasyonu

Production and Thermal Characterization of Nanofiber Textile Surfaces from Boric Acid Doped Polyacrylonitrile-co-Vinyl Acetate Polymer by Electrospinning Method

Esra ARISAL ÇETİN, İsmail TIYEK

771

Toprak Bilimi ve Bitki Besleme / *Soil Science and Plant Nutrition*

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Tıbbi Bitki Olarak Kullanılan *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. Türlerinin Antioksidant En786zim, Fenolik Madde ve Bitki Besin Element İçerikleri

Antioxidant Enzyme, Phenolic Substance and Plant Nutrient Contents of *Malva sylvestris* L. and *Alcea rosea* L. Species Used as Medicinal Plants

Şaban KORDALI, Ayşe Usanmaz BOZHÜYÜK, Erman BEYZİ, Adem GÜNEŞ, Metin TURAN

786

Zootekni / *Animal Science*

Derleme Makalesi / *Review Article*

Kırmızı Etin Gevrekleştirilmesinde Kuru ve Yaş Olgunlaştırma Yöntemleri

Dry and Wet Aging Methods for Tenderization of Red Meat

Veysel Fatih ÖZDEMİR, Mete YANAR

795

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Süt Kalitesi Üzerine İşletme Yapı ve Yönetimlerinin Etkileri

Effects of Business Structure and Management on Milk Quality

Muhammet Furkan SARIALIOĞLU, EKREM LAÇİN

807

Araştırma Makalesi / *Research Article*

Fungal Fermantasyonu ile Elma ve Domates Posasının Besleme Değerinin Artırılması

Increasing the Nutrition Qualities of Apple and Tomato Pomace Via Fungal Fermentation

Ramazan TOSUN, Sulhattin YAŞAR

819

Uzun ve Siirt Antepfıstığı Çeşitlerinde Hasat Öncesi Ethephon Uygulamasının Hasat Mekanizasyonuna Etkisi

Ertuğrul İLİKÇİOĞLU¹, Halit Seyfettin ATLI^{2*}, Ferit ÇELİK³

ÖZET: Bu çalışma bitkiler üzerinde olgunlaştırıcı etkisi bulunan ethephon isimli hormonun antepfıstığı (*Pistacia vera* L.) makinalı hasat üzerine olan etkisini incelemek amacıyla 2018 yılında Gaziantep'te yürütülmüştür. Çalışmada 40 yaşındaki Uzun ve Siirt antepfıstığı çeşidi ağaçları kullanılmıştır. Dört farklı ethephon dozu (0, 1 000, 3 000, 5 000 ppm) uygulanmıştır. Hormon dozları iki farklı hasat döneminden (boz, ben) 15 gün önce uygulanmıştır. Hasat omuzdan askılı kancalı dal sarsıcı makine ile yapılmıştır. Ayrıca ekonomik analiz yapmak amacıyla el ile hasat gerçekleştirilmiştir. Çalışmada fenolojik gözlem, salkım dökülme oranı, meyve kopma kuvveti, meyvelerin çeltikten kopma oranı, karagöz dökülme durumu, yaprak dökümü belirlenmiştir. Ayrıca meyveler üzerinde çitlama oranı, çitlama aralığı, dış kabuk renklenmesi, iç rengi, dış kabuk ayrılması, dış kabuk yarılması, dış kabuklu 100 dane ağırlığı, kavlak 100 dane ağırlığı, kuru kırmızı kabuklu 100 dane ağırlığı, kuru kavlak 100 dane ağırlığı, iç 100 dane ağırlığı, randıman özellikleri incelenmiştir. Ayrıca geleneksel yöntem olan elle hasat ile makinalı hasat karşılaştırılmıştır. Çalışma sonunda uygulanan hormon dozunun salkımın daldan kopması ve meyvenin çeltikten ayrılması üzerine olumlu etkisi olduğu görülmüş olup yaprak dökümüne bir etkisi tespit edilmemiştir. Salkımın daldan kopması Uzun çeşidinin boz ve ben hasat dönemlerinde en fazla 5 000 ppm dozunda görülürken, Siirt çeşidinin boz hasat döneminde 3 000 ppm, ben hasat döneminde ise 5 000 ppm dozunda görülmüştür. Danelerin salkımdan kopma durumunda da aynı dozlar ön plana çıkmıştır. Hasat süresi bakımından makinalı hasat çok daha hızlı sonuç vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Antepfıstığı, dal sarsıcı, ethephon, mekanik hasat, hormon

Effect of Pre-Harvest Ethephon Application on Harvest Mechanization of Uzun and Siirt Pistachio Varieties

ABSTRACT: This thesis was conducted in Gaziantep in 2018 to investigate the effects of pre-harvest ethephon hormone treatments with ripening effects on plants on harvest mechanization of different pistachio (*Pistacia vera* L.) varieties. Pistachio tree of Uzun and Siirt pistachio varieties (at the age of 40) were used in experiments. Four different ethephon doses (0, 1 000, 3 000, 5 000 ppm) were applied 15 days ahead of two different harvest periods (light, dark). Harvest was performed with a shoulder-type hooked branch shaker. Manual harvest was also performed to make economic analysis. Phenological observation, cluster abscission rate, fruit breaking resistance, endocarp removal force from the seed, flower bud abscission and leaf abscission rates were determined. Also for fruits, split ratios, split space, endocarp colouring, seed colour, endocarp separation, endocarp splitting, 100 endocarped fruit weight, 100 seed weight, 100 red seed coated weight, 100 dry roasted seed weight and 100 seed weight and seed yield were determined. Manual and machine harvests were compared. Applied hormone doses had positive effects on cluster breaking force from the branch and endocarp removal force from the seed, but did not have any significant effects on leaf abscission. The greatest cluster breaking force at both harvest periods was observed in 5 000 ppm treatments of Uzun variety and in 3 000 ppm treatments in light harvest period and 5 000 ppm treatments in dark harvest period of Siirt cultivar. The doses were also prominent for fruit breaking from the clusters. Machine harvest yielded quite fast outcomes as compared to manual harvest.

Keywords: Pistachio, branch shaker, ethephon, mechanical harvesting, hormone

¹Ertuğrul İLİKÇİOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-5818-045X), Antepfıstığı Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Gaziantep, Türkiye

²Halit Seyfettin ATLI (Orcid ID: 0000-0001-9485-0898), Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Siirt, Türkiye

³Ferit ÇELİK (Orcid ID: 0000-0001-9089-2468), 100. Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Halit Seyfettin ATLI, e-mail: seyfettinatli@siirt.edu.tr

Bu çalışma Ertuğrul İLİKÇİOĞLU'nun Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Pistacia türleri dünyada kuzey ve güney yarım kürelerinin 30-45° paralellerinin uygun mikroklimalarında yetişebilmektedir (Tekin ve ark., 1995). Antepfıstığı, ilk olarak Etiler zamanında Anadolu'da kültüre alınmış ve kral sofralarına kadar girmiştir. *Anacardiaceae* familyasına giren *Pistacia* cinsinin meyve ağacı ve süs bitkisi olarak değer kazanan 11 türü vardır (Özbek, 1978). Ayfer (1959)'e göre antepfıstığının iki gen merkezi bulunmaktadır: Orta Asya Gen Merkezi; Hindistan'ın kuzeyi, Afganistan, Tacikistan ve Pakistan diğeri ise Yakın Doğu Gen Merkezi; Anadolu, Kafkasya, İran ve Türkmenistan'dır. Ülkemiz de bu gen merkezinde olup, dünya antepfıstığı üretiminde söz sahibidir.

Antepfıstığı değişik türdeki topraklara adapte olabilmekle birlikte, derin, yeteri kadar geçirgen, kumlu-tınlı ve yüksek oranda kireç içeren topraklarda daha iyi bir şekilde gelişmektedir (Joley, 1973). Her bakımdan kanaatkâr bir bitki olan antepfıstığı yoksul koşullara ve kurağa dayanıklıdır (Spiegel, 1977). Kayalık, taşlık, bitki besin elementlerince yoksul, sıg ve kireçli topraklarda da antepfıstığı yetiştiriciliği ekonomik olabilmektedir (Ayfer ve ark., 1986).

Ülkemizde Antepfıstığı yetiştiriciliği Güney Doğu Anadolu Bölgesi başta olmak üzere Ege bölgesinin iç kesimlerinde, Akdeniz bölgesinde Torosların güney yamaçlarında, Orta Anadolu ve Doğu Anadolu'nun bazı bölgelerinde, yazları sıcak ve kurak, kışları nispeten soğuk geçen alanlarda yapılmaktadır (Arpacı ve ark., 1999; Ak ve ark., 1999).

Son 10 yıllık antepfıstığı üretim istatistiklerine göre İran 453 339 ton yıl⁻¹ üretimi ile ilk sırada yer alırken bunu 220 404 ton yıl⁻¹ ile ABD izlemektedir. Türkiye 115 251 ton yıllık ortalama ile üçüncü, Çin ise 71 126 ton üretim ile dördüncü sırada yer almaktadır (Anonim, 2018a).

Antepfıstığı üreten ülkeler arasında son 10 yıllık ihracat değerlerine göre Türkiye'nin 22 810 ton ile beşinci sırada bulunmakta, İran 120 546 ton ile birinci, Amerika Birleşik Devletleri 109 480 ton ile ikinci, Çin 57 528 ton ile üçüncü sırada yer almaktadır (Anonim, 2018b). Antepfıstığının iç ve dış pazarlarda iyi gelir getirmesi sebebiyle son yıllarda ABD ve İran'daki antepfıstığı bahçe tesislerine benzer tesisler ülkemizde de kurmaktadır. Modern teknikler ve sulama sistemleri kullanılmaktadır.

Ülkemizdeki bu geleneksel yetiştiriciliğin yanında, uygun ekolojide, iyi çeşitler ve uygun tozlayıcılar kullanılarak ve kuru şartlarda 170 kg da⁻¹, sulu şartlarda 320 kg da⁻¹ ürün alınabileceği saptanmıştır (Atlı ve ark., 2002; Atlı ve ark., 2008).

Ülkemizde yaygın olarak tesis edilen antepfıstığı bahçelerinde hasat işlemi geleneksel yöntem olan antepfıstığı cumbalarının (salkım) el ile tek tek kırılarak daldan ayrılması şeklinde yapılmaktadır. Bu şekilde yapılan hasat ise işgücünü artırmakta, hasat süresini uzatmaktadır. Aynı zamanda el ile hasat yapılırken bir sonraki yılın meyvelerini oluşturacak olan karagözlerin (meyve gözü) zarar görmesi sonucunda ertesi yıl alınacak ürün miktarı önemli ölçüde azalabilmektedir (Atlı ve ark., 1999).

Dünyada sert kabuklu meyvelerin hasadı gelişmiş ülkelerde önemli ölçüde makineleşmiştir. Özellikle antepfıstığı üretiminde ortalama 220 000 tonluk üretimi ile önemli bir paya sahip olan Amerika Birleşik Devletleri'nde antepfıstığı yetiştiriciliği yapılan bahçelerin tamamında hasat işlemi makineleşmiştir. Bunun sonucunda hasat maliyeti ve süresini önemli ölçüde düşürerek ekonomik anlamda dünya pazarında önemli bir yer edinmiştir. ABD'de antepfıstığının çeşitli sorunları üzerine sürdürülen bilimsel araştırmalar bu ülkede verimin ve kalitenin çok yükselmesine yol açmıştır (Uzun, 1998).

Son yıllarda meyvecilik alanlarının genişlemesi ve büyük ticari bahçelerin kurulmasına paralel olarak özellikle meyve suyu endüstrisinin ilerlemesiyle, mekanik hasada duyulan ilgi artmaktadır. Çünkü kurulan geniş ticari meyve bahçelerinde elle hasat yapılması, elde edilecek ürünün maliyetini oldukça artırmaktadır (Pırlak ve Güleryüz, 2000). Bu nedenle, meyvelerin mekanik olarak hasat

edilmesi, birçok ürünün daha kârlı olabilmesi için anahtar bir faktör olarak düşünülmektedir (Sergio ve ark., 2008). Gaziantep'te yapılan bir çalışmada da antepfıstığı üretiminde iş gücünün büyük bir bölümünün budamanın ardından hasat işlemlerinde kullanıldığı saptanmıştır (Eldoğan ve Şahin, 2015).

Elle meyve hasadı meyveden meyveye geçmekle birlikte, ortalama olarak 450–2 000 İGH ha⁻¹ (İnsan İş Gücü-Saat hektar⁻¹) gerektirmektedir. Bu rakam üretim için toplam çalışma zamanının % 40–80'ini, toplam üretim maliyetinin % 30–60'ını oluşturmaktadır. Meyve ağaçlarının hasadı tahıla göre iş gücü bakımından 100–250 kat, üretim masrafı bakımından ise yaklaşık 40 kat fazla olmaktadır (Tuncer ve Özgüven, 1989). Bu nedenlerle, birçok meyve türünün mekanik yolla hasat edilmesi; gereksinim duyulan yüksek iş gücü ile hasat masraflarının azaltılabilmesi ve ürün maliyetinin belirlenmesi ve düşürülmesi için önemli olmaktadır (Tous ve ark., 1994; Beyhan ve Yıldız, 1996).

Polat ve ark. (2007) Antepfıstığının mekanik hasadı üzerine yapmış oldukları çalışmalarında atalet kuvvet tipli bir sarsıcı ile antepfıstığının değişik genlik (40, 50 ve 60 mm) ve değişik frekanslarda (10, 15 ve 20 Hz) maksimum hasat etkinliğini belirlemeye çalışmışlardır. Sarsma işleminde sabit bir sarsma süresi (10 sn) kullanılmıştır. Ayrıca bu yöntemi elle hasat yöntemi ile karşılaştırmışlardır. Sonuçta en yüksek hasat oranını (%100) 60 mm genlik ve 20 Hz frekansta bulmuş olmalarına rağmen 50 mm genlik ve 20 Hz frekans ile yapılan hasat işleminde makinanın daha iyi kontrol edilebildiğini ve bu nedenle bu değerlerin kullanılmasını önermektedirler. Kırmızı çeşidi antepfıstığında en uygun hasat döneminin yapmış oldukları ölçümlere göre Eylül ayı başlarında olduğunu belirtmektedirler.

Atlı ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada; bazı standart antepfıstığı çeşitlerinin hasat zamanlarının saptamış, hasat zamanlarındaki toplam sıcaklık isteklerinin tespit etmiş ve Siirt, Ohadi, Uzun çeşitlerinin makineli hasada uygunluğunu belirlemiştir.

Ethephon ; Avrupa kıtasında ticari olarak yoğun bir şekilde kullanıldıktan sonra Amerika'ya girmiş, ancak bu kıtadaki gerek yetiştirme tekniklerinin farklılığı gerekse iklim koşullarının farklılığı ethephon kullanımını sınırlandırmıştır (Simmons ve ark., 1988). Ethephon hormonunun bitkilerdeki kullanımında ortaya çıkan en önemli özelliği olgunlaşmayı hızlandırmasıdır.

Antepfıstığı gibi sert kabuklu bir meyve türü olan ceviz üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada 2009 ve 2010 yıllarında yapılan ölçümlerde ethephon uygulamasının üç farklı ceviz çeşidinde kopma kuvveti üzerinde olumlu bir etki yaptığı bildirilmiştir (Yalçın ve ark., 2012).

Çalışmamızda da bitki gelişme düzenleyici hormonlardan birisi olan ethephonun farklı dozları kullanılarak antepfıstığı meyvelerinin çeltikten, çeltiklerin ise daldan ayrılma durumları incelenmiştir. Elde edilen veriler geleneksel yöntemle karşılaştırılarak ekonomik analiz yapılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada materyal olarak; sulanmayan parseldeki, 8x8 m sıra arası ve sıra üzeri mesafelerde dikilmiş olan 40 yaşındaki Uzun ve Siirt antepfıstığı çeşidi ağaçları kullanılmıştır.

Uzun çeşidi, ülkemizde yetiştiriciliği yapılan en yaygın antepfıstığı çeşididir. Meyveleri orta irilikte olup, lezzeti ve aromasıyla ön plandadır. Meyveleri çerezlik olarak tüketilebildiği gibi erken hasat (boz kırma) edilerek yeşil iç olarak tatlı ve çikolata gibi gıda sanayisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Siirt çeşidi, son yıllarda ülkemizde yetiştiriciliği yaygınlaşmaya başlayan yüksek kaliteli standart antepfıstığı çeşitlerimizden birisidir. Periyodisite eğilimi az olup, hasat işlemi ise Eylül ayı sonundadır. İç meyve renginin sarı olduğundan genellikle çerezlik olarak tüketilmektedir (Tekin ve ark., 2001).

Uygulamalarda kullanılan Ethephon, meyvenin özellikle sapın dala bağlı olduğu kısımda yaşlanmayı hızlandırarak kopmayı kolaylaştırmaktadır. Aproz (ethephon, 480 g L⁻¹) ve yapıştırıcı olarak

Tween-20 kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan dal sarsıcı hasat makinası omuzdan asılır tipte, 12 500 devirde 3 328 vuruş yapabilmekte ve motor gücü 2.20 kW (3.00 BG) dir.

Yöntem

Çalışma tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuş, her tekerrürde 1 ağaç kullanılmıştır. Çalışmada 4 farklı ethephon dozu (0, 1 000, 3 000, 5 000 ppm) uygulanmıştır. Kontrol grubuna ise herhangi bir uygulama yapılmamıştır (Yalçın ve ark., 2012).

Hormon Uygulama Dönemleri

Antepfıstığı yetiştiriciliğinde iki farklı olgunluk döneminde (boz kırma, ben kırma) hasat yapılmaktadır. Bu hasat dönemlerinden 15'er gün önce hormon dozları ağaçlara uygulanmıştır. Boz hasat hormon uygulaması; Uzun çeşidi için 18 Temmuzda, Siirt çeşidi için 29 Temmuzda gerçekleştirilmiştir. Normal (ben) hasat hormon uygulaması; Uzun çeşidi için 11 Ağustosta, Siirt çeşidi için 15 Eylülde yapılmıştır.

Hazırlanan çözelti gece hava sıcaklığı 27 C⁰'nin altına düştüğü saatte motorlu pülverizatörle Yalçın ve ark. (2012)'ye göre tüm ağacı tamamen ıslatacak şekilde yapılmıştır.

Hasat

Normal hasat ve boz hasat hormon uygulamalarından 15 gün sonra omuzdan askılı dal sarsıcı hasat makinası ve elle yapılmıştır.

Çiçeklenme, hasat zamanları ve yaprak döküm tarihleri gözlemlenerek, çiçeklenmeden hasada kadar geçen toplam gün sayısı ve sıcaklık toplamı Atlı ve ark. (1999)'a göre hesaplanmıştır.

Dökülen Salkım Sayısı

Hasattan sonra ağaçta kalan çeltikler (salkım iskeletleri) ve dökülen salkımlar sayılmıştır. Ayrıca ben hasat döneminde ağaçta kalan çeltikler elle koparılmayıp uygulanan hormon dozlarının çeltik dökümüne etkisini gözlemek amacıyla Ocak ayında çeltik sayımı yapılmıştır.

Hasat Başarısı/Etkinlik (%) ve Hasat Süresi (sn.)

Çalışmada incelenen hasat kriterleri için hasat etkinliği ağaç başına ayrı ayrı aşağıdaki şekilde Polat ve ark., (2007)'ye göre belirlenmiş, hasat süresi kronometre ile tespit edilmiştir.

$$HY=K1/(K1+K2)*100 \quad (1)$$

HY: Hasat Yüzdesi/Etkinliği,

K1: Hasat edilebilen ürün (kg ağaç⁻¹),

K2: Hasattan sonra ağaçta kalan ürün (kg ağaç⁻¹)

Meyve Kopma Kuvveti (kgF)

Ölçüler tepe noktasını belirleyebilme özelliği olan 10 Newton (1kgF) kapasiteli analog bir dinamometre ile kgF cinsinden yapılmıştır. Ölçüm ağacın 4 yönünden olmak üzere 40 meyvede ölçüm yapılarak meyve kopma kuvvetleri tespit edilmiştir. Meyvenin sap kısmına çift uçlu kanca geçirilerek çekilmiş ve koptuğu andaki gösterge rakamı okunmuştur.

Meyvelerin Çeltikten Kopma Durumu

Meyvelerin çeltikten ayrılma durumu hasat sonrası ağaçtan yere düşen 25 çeltik gözlemlenerek salkım üzerinde kalan ve dökülen meyveler her ağaç için ayrı sayılmıştır.

Karagöz Sayımı

Uygulama yapılan ağaçlarda üzerinde karagöz bulunan beş yaşındaki birer dalda hormon uygulamasından önce ve hasattan hemen sonra ve Ocak ayında karagöz sayımı Tekin (1991)'e göre yapılarak uygulanan hormon dozlarının karagöz dökümüne etkisi belirlenmiştir.

Yaprak Dökümü

Uygulanan dozların yaprak dökümüne etkisi hasat sonrasında ağaçta kalan ve dökülen yaprak oranı gözlemlenerek belirlenmiştir (Tahtacı ve ark., 2007).

Pomolojik özellikler

Uygulanan farklı dozdaki hormonun meyve kalite değerlerine olumlu-olumsuz etkisi belirlenmiştir. Meyveler üzerinde aşağıdaki özellikler incelenmiştir.

Tekerrürleri temsil edecek şekilde her ağaçtan hasat edilen meyve karışımlarından birer kilogramlık örnekler Arpacı ve ark. (1995)'e göre alınmış ve alınan örneklerden taze olarak 100 adedinde dış kabuk renklenmesi, dış kabuk ayrılması, dış kabuk yarılmaması, yaş dış kabuklu 100 dane ağırlığı, taze kavlak 100 dane ağırlığı özellikleri belirlenmiştir.

Kalan örnekler ve 100 adet kavlak meyve oda koşullarında kurutulmuştur. Kurutulan kabuklu örneklerden 100 adet içli meyve sayılarak tartılmış ve yüz dane ağırlığı, çıtlama oranı, çıtlama aralığı (dar, orta, geniş), iç rengi (yeşil, sarımsı yeşil, gül) ve kuru iç meyve ağırlığı belirlenmiştir.

Daha önce kavlatılarak kurutulan örnekler tartılarak kuru kavlak 100 dane ağırlığı bulunmuştur. Randıman ise kuru kabuklu 100 dane ağırlığı ile bu meyvelerin içlerinin ağırlığının oranı hesaplanarak Arpacı ve ark. (1995)'e göre belirlenmiştir.

Geleneksel Yöntemle Hasat

Geleneksel hasat el ile cumbaların tek tek kırılması şeklinde yapılmıştır (Atlı ve ark., 1999).

Verilerin Değerlendirilmesi

Elde edilen veriler JMP İstatistik Paket Programı ile analiz edilmiş, çoklu karşılaştırmalar LSD testi ile değerlendirilmiştir ($p < 0.05$).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Fenolojik Gözlemler

Uzun çeşidinde tam çiçeklenme 11 Nisan 2018'de, boz hasat olgunluğu 3 Ağustos 2018 tarihinde gerçekleşmiştir. Tam çiçeklenmeden boz hasat tarihine kadar toplam 114 gün geçmiş olup, bu süre içerisinde sıcaklık toplamı 2 304 saat olarak gerçekleşmiştir. Ben olum ise 27 Ağustos 2018 tarihinde gerçekleşmiştir. Tam çiçeklenmeden ben hasat tarihine kadar toplam 138 gün geçmiş olup, bu süre içerisinde sıcaklık toplamı 3 036 saat olmuştur (Çizelge 1).

Siirt çeşidinde tam çiçeklenme 18 Nisan 2018'de, boz hasat olgunluğu 13 Ağustos 2018 tarihinde gerçekleşmiştir. Tam çiçeklenmeden boz hasat tarihine kadar toplam 117 gün geçmiş olup, bu süre içerisinde sıcaklık toplamı 2 288 saat olmuştur. Ben olum ise 1 Ekim 2018 tarihinde gerçekleşmiştir. Tam çiçeklenmeden ben hasat tarihine kadar toplam 166 gün geçmiş olup, bu süre içerisinde sıcaklık toplamı 3 680 saat olmuştur (Çizelge 1). Daha önce bu konuda çalışma yapan Atlı ve ark. (1999)'a yakın değerler elde edilmiştir.

Çizelge 1. Uzun ve Siirt çeşitlerinin fonolojik gözlem değerleri

Çeşitler	İlk çiçeklenme	Tam çiçeklenme	Çiçeklenme sonu	Hasat		Çiçeklenme - hasat gün sayısı		Sıcaklık toplamı (°C)		Yaprak döküm tarihi
				Boz	Ben	Boz	Ben	Boz	Ben	
Uzun	7 Nisan	11 Nisan	15 Nisan	3 Ağustos	27 Ağustos	114	138	2 304	3 036	27 Kasım
Siirt	13 Nisan	18 Nisan	23 Nisan	13 Ağustos	1 Ekim	117	166	2 288	3 680	21 Kasım

Yaprak dökümü Uzun çeşidinde 27 Kasım 2018'de, Siirt çeşidinde ise 21 Kasım 2018 tarihinde gerçekleşmiştir (Çizelge 1).

Gaziantep'te yapılan bir çalışmada 6 yıllık ortalama verilere göre Uzun çeşidinin tam çiçeklenmesinin 17 Nisan'da, Siirt çeşidinin ise 20 Nisan'da gerçekleştiği belirtilmiştir.

Yine aynı çalışmada bu çeşitlerin ben hasat tarihleri sırasıyla 11 Eylül ve 24 Eylül olarak bildirilmiştir. Yaprak döküm tarihleri ise Uzun çeşidinde 31 Ekim, Siirt çeşidinde 27 Ekim olarak tespit edilmiştir (Tahtacı ve ark., 2007). Yıllık iklimsel farklılıklardan dolayı söz konusu tarihler değişim gösterebilmektedir.

Dökülen Çeltik Sayısı

Uzun çeşidinin boz hasat döneminde çeltik dökülme oranlarında istatistiksel olarak önemli farklılık belirlenmiş olup, hasat sırasında en fazla çeltik dökülme oranı %71.3 ile 5 000 ppm hormon uygulanan ağaçlarda saptanmış bunu sırasıyla 1 000 ppm (%65.7) ve 3 000 ppm (%61.2) takip etmiş en az çeltik dökülme oranı ise %49.3 ile hormon uygulanmayan kontrol grubunda görülmüştür (Çizelge 2).

Siirt çeşidinin boz hasat döneminde çeltik dökülme oranlarında istatistiksel olarak önemli farklılık belirlenmiş olup, en fazla dökülme oranı %42.6 ile 3 000 ppm hormon uygulanan ağaçlarda, en az çeltik dökülme oranı ise %16 ile hormon uygulanmayan kontrol grubunda görülmüştür (Çizelge 2).

Çizelge 2. Uzun ve Siirt çeşitlerinin boz hasat döneminde hasat zamanı dökülen ve ağaçta kalan çeltik sayıları

Çeşitler	Uygulanan		Hasat zamanı		
	hormon dozları	Toplam Çeltik Sayısı	Dökülen Çeltik Sayısı	Ağaçta Kalan Çeltik Sayısı	Çeltik dökülme oranları (%)
Uzun	1 000	502	311	191	65.7 ^a
	3 000	422	269	153	61.2 ^a
	5 000	280	193	86	71.3 ^a
	Kontrol	725	358	367	49.3 ^b
LSD (%5)					10.43
Siirt	1 000	491	101	390	19.6 ^{bc}
	3 000	191	86	105	42.6 ^a
	5 000	249	84	165	33.3 ^{ab}
	Kontrol	162	26	136	16.0 ^c
LSD (%5)					14.55

Uzun çeşidinin ben hasat döneminde hasat sırasında en fazla çeltik dökülme oranı %53.3 ile 5 000 ppm hormon uygulanan ağaçlarda, en az çeltik dökülme oranı ise %20 ile hormon uygulanmayan kontrol grubunda görülmüştür.

Hasattan beş ay sonra yapılan sayımda, hormon dozlarının çeltik dökülmesi üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli olmasa da ağaçta kalan çeltiklerin dökülme oranı Uzun çeşidinde en fazla %94.1 oranı ile 5 000 ppm hormon dozunda, en az ise 91.6 ile hormon uygulanmayan gruptaki ağaçlarda görülmüştür (Çizelge 3).

Siirt çeşidinin ben hasat döneminde, hormon dozlarının çeltik dökülmesi üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli olmasa da en fazla çeltik dökülme oranı %6.2 ile 5 000 ppm hormon uygulanan ağaçlarda, en az çeltik dökülme ise %2.5 ile hormon uygulanmayan kontrol grubunda görülmüştür (Çizelge 3).

Hasattan beş ay sonra yapılan sayımda, hormon dozlarının çeltik dökülmesi üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli olmasa da ağaçta kalan çeltiklerin dökülme oranı en fazla %92.7 oranı ile 5 000 ppm dozunda, en az ise %89.2 oranı ile kontrol grubunda görülmüştür (Çizelge 3).

Uygulanan ethephon hormonunun çeltiklerin dalla bağlantı noktasında kopma yüzeyi oluşturması hormon dozları ile doğru orantılı olarak artmıştır. Hasattan sonra ağaç üzerinde kalan bu çeltikler ocak ayına kadar gözlemlenmiş ve yine hormon dozu arttıkça dökülme oranlarının arttığı tespit edilmiştir. Daha önce bu konuda çalışma yapılmadığından bu veriler antepfıstığı için bir ilktir.

Çizelge 3. Uzun ve Siirt çeşitlerinin ben hasat döneminde hasat zamanı dökülen ve ağaçta kalan çeltik sayıları ile sonraki dökülme oranları

Çeşitler	Uygulanan hormon dozları	Toplam Çeltik Sayısı	Hasat zamanı		Çeltik dökülme oranları (%)	Hasattan sonra	
			Dökülen Çeltik Sayısı	Ağaçta Kalan Çeltik Sayısı		Ocak ayı sayımı	Dökülme oranı (%)
Uzun	1 000	245	67	177	28.3 ^{bc}	14	92.1
	3 000	229	108	121	45.0 ^{ab}	8	93.4
	5 000	369	183	185	53.3 ^a	11	94.1
	Kontrol	566	113	452	20.0 ^c	38	91.6
LSD (%5)					19.68		
Siirt	1 000	180	7	173	4.1	10	89.6
	3 000	133	5	128	4.0	11	91.4
	5 000	146	9	137	6.2	10	92.7
	Kontrol	198	5	194	2.5	21	89.2
LSD (%5)					Ö.D.		

Hasat Başarısı/Etkinlik (%) ve Hasat Süresi (sn.)

Uzun çeşidinde boz hasat döneminde en yüksek hasat etkinliği %83.1 ile 1 000 ppm hormon dozunda görülürken, en az %51.6 ile hormon uygulanmayan kontrol grubunda ölçülmüştür (Çizelge 4).

Çizelge 4. Uzun çeşidinin boz ve ben hasat dönemlerinde hasat edilen ürün miktarı, hasat etkinliği, taç hacmi ve hasat süreleri

Dönem	Uygulanan hormon dozları (ppm)	Toplam hasat edilen ürün (kg)	Hasat edilen ürün (kg)	Ağaçta kalan ürün (kg)	Hasat yüzdesi/ etkinliği (%)	Hasat Süresi (sn. m ³ ağaç ⁻¹)
Boz hasat	1 000	41.39	34.45	6.94	83.1 ^a	5.07 ^b
	3 000	42.46	33.12	9.34	76.9 ^a	4.57 ^{bc}
	5 000	25.67	18.67	7.00	77.0 ^a	1.44 ^c
	Kontrol	33.35	17.20	16.15	51.6 ^b	2.76 ^{bc}
	Elle hasat	49.10	49.10	0.00		37 ^a
LSD(%5)					14.32	3.23
Ben hasat	1 000	20.20	19.42	0.78	96.2 ^b	1.36 ^b
	3 000	23.00	22.65	0.36	98.1 ^a	2.63 ^b
	5 000	34.28	34.13	0.14	99.5 ^a	6.56 ^b
	Kontrol	52.60	51.85	0.75	98.6 ^a	2.02 ^b
	Elle hasat	22.30	22.30	0.00		16.0 ^a
LSD(%5)					1.65	6.80

Boz hasat döneminde hasat süresi incelendiğinde istatistiksel olarak fark önemli bulunmuş, elle hasat uygulamasının makinalı hasada göre uzun sürdüğü, ayrıca uygulanan farklı hormon dozları arasında da 5 000 ppm hormon dozunun en kısa sürede hasat etmeye olanak sağladığı belirlenmiştir.

Ben hasat döneminde ise en yüksek hasat etkinliği %99.5 ile 5 000 ppm dozunda görülürken, en düşük %96.2 ile 1 000 ppm hormon dozu uygulanan ağaçlarda tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Ben hasat döneminde hasat süresi incelendiğinde istatistiksel olarak fark önemli bulunmuş, elle hasat uygulamasının süresi makinalı hasada göre daha uzun olmuştur.

Uzun çeşidinde el ile hasat ve makinalı hasadın karşılaştırılması Çizelge 5'te görülmektedir. Boz hasat döneminde bir kişinin bir ağacı el ile 33.1 dakika hasat etmiş, aynı büyüklükteki ağacı makine ile 3.9 dakikada hasat etmiştir. Birim taç hacmi yönünden baktığımızda ise 1 m³ taç hacminin hasadı el ile 0.62 dakikada, makine ile 0.05 dakikada yapılmıştır.

Ben hasat döneminde ise bir işçi el ile saatte 3.7 ağacı hasat etmiş, makine ile de saatte 24 ağacı hasat etmiştir (Çizelge 5).

Ben hasat dönemindeki hasadın hem el hem de makine ile boz hasat dönemine göre daha hızlı olmasının sebebi salkımların dalla bağlantı noktasının boz hasat döneminde daha kuvvetli olması ile

açıklanabilecektir. Atlı ve ark. (1999)'da çalışmalarında bizim çalışmamıza benzer şekilde ben hasat döneminde meyvelerin ve salkımların kolay koptuğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 5. Uzun çeşidinde farklı hasat dönemlerinde el ile ve makine ile hasat uygulamalarının karşılaştırılması

Hasat dönemi	Hasat metodu	Hasat oranı			
		Ağaç saat ⁻¹	Dakika kg ⁻¹	Dakika ağaç ⁻¹	Dakika m ³ ağaç ⁻¹
Boz	El	1.8	0.67	33.1	0.62
	Makine	15.4	0.11	3.9	0.05
Ben	El	3.7	0.74	16.4	0.27
	Makine	24.0	0.08	2.5	0.03

Siirt çeşidinde boz hasat döneminde en yüksek hasat etkinliği %96.4 ile kontrolde görülürken, en düşük oran %91.4 ile 1 000 ppm hormon uygulanan grupta belirlenmiştir (Çizelge 6).

Boz hasat döneminde ağaçların hasat süresi incelendiğinde istatistiksel olarak fark önemli bulunmuş, elle hasat süresinin makinalı hasada göre daha uzun olduğu, ayrıca uygulanan farklı hormon dozlarına göre hormon uygulanmayan kontrol grubunun en kısa sürede hasat edildiği belirlenmiştir.

Ben hasat döneminde ise bütün uygulamalarda ağaçtaki meyvelerin tamamı dökülmüştür. Dolayısıyla hasat etkinliği tüm uygulamalarda %100 oranı ile eşit olduğu saptanmıştır. Polat ve ark. (2007) ben hasat döneminde; Siirt antepfıstığı çeşidinin hasat etkinliğini %95.43, Kırmızı çeşidinin ise %94.69 olarak hesaplamışlardır. Bu sonuçların bizim sonuçlarımızdan daha düşük olması hasadın anı zamanda yapılmasındandır.

Çizelge 6. Siirt çeşidinin boz ve ben hasat dönemlerinde hasat edilen ürün miktarı, hasat etkinliği, taç hacmi ve hasat süreleri

Hasat dönemleri	Uygulanan hormon dozları (ppm)	Toplam hasat edilen ürün (kg)	Hasat edilen ürün (kg)	Ağaçta kalan ürün (kg)	Hasat yüzdesi/ etkinliği (%)	Hasat Süresi (sn m ³ ağaç ⁻¹)
Boz hasat	1 000	41.77	38.22	3.56	91.4 ^b	3.32 ^b
	3 000	16.27	15.05	1.22	92.8 ^b	1.88 ^{bc}
	5 000	21.22	19.82	1.40	93.6 ^b	3.06 ^{bc}
	Kontrol	13.80	13.30	0.50	96.4 ^a	1.26 ^c
	Elle hasat	31.25	31.25	0.00		26.0 ^a
LSD (%5)					2.29	2.01
Ben hasat	1 000	15.23	15.23	0.00	100.0	3.32 ^b
	3 000	11.25	11.25	0.00	100.0	1.87 ^{bc}
	5 000	12.43	12.43	0.00	100.0	3.05 ^{bc}
	Kontrol	16.65	16.65	0.00	100.0	1.26 ^c
	Elle hasat	31.25	31.25	0.00		27.93 ^a
LSD (%5)						1.83

Ben hasat döneminde ağaçların hasat süresi incelendiğinde istatistiksel olarak fark önemli bulunmuş, elle hasat uygulamasının makinalı hasada göre uzun sürdüğü, ayrıca uygulanan farklı hormon dozlarına göre hormon uygulanmayan kontrol grubunun en kısa sürede hasat edildiği belirlenmiştir (Çizelge 6).

Siirt çeşidinde boz hasat döneminde bir kişinin bir ağacı el ile 19.5 dakikada, aynı büyüklükteki ağacı makine ile 2.1 dakikada hasat ettiği belirlenmiştir. Birim taç hacmi yönünden baktığımızda ise 1 m³ taç hacminin hasadı el ile 0.37 dakikada, makine ile 0.04 dakikada yapılmıştır.

Ben hasat döneminde ise bir işçi el ile saatte 3 ağacı, makine ile de saatte 17.6 ağacı hasat etmiştir (Çizelge 7). Atlı ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada bir dekar antepfıstığı bahçesini (16 ağaç) makine (dal sarsıcısı) ile 3 işçi kullanarak 1.5 saatte hasat etmişlerdir. Elle hasatta ise 3 işçi ile 16 ağacı 2.7 saatte hasat etmişlerdir. Bu çalışmada hasat süreleri bizim çalışmamıza göre oldukça uzun olmuştur. Bunun sebebi de sarsıcıları güçlerinin farklı olmasıdır.

Her iki antepfıstığı çeşidinin boz ve ben hasat dönemlerinde hasat süresinin tespitine yönelik yapılan ölçümlerde ağaç taç hacimlerinin farklı olsa bile makinalı hasadın geleneksel (el ile) hasada göre daha hızlı olduğu belirlenmiştir.

Polat ve ark. (2007) yaptıkları bir çalışmada Kırmızı antepfıstığı çeşidini el ve makine ile hasat ederek çıkan sonuçları karşılaştırmışlardır. Çalışmada bir işçinin bir ağacı makine ile 4.85 dakikada, elle 14.7 dakikada hasat edebildiğini belirtmişlerdir. Yaptığımız çalışmada elde edilen süreler arasında da benzer farklılık olduğu Çizelge 7’de görülmektedir.

Çizelge 7. Siirt çeşidinde farklı hasat dönemlerinde el ile ve makine ile hasat uygulamalarının karşılaştırılması

Hasat dönemi	Hasat metodu	Hasat oranı			
		Ağaç saat ⁻¹	Dakika kg ⁻¹	Dakika ağaç ⁻¹	Dakika m ³ ağaç ⁻¹
Boz	El	3.1	0.40	19.5	0.37
	Makine	28.6	0.09	2.1	0.04
Ben	El	3.0	0.89	20.0	0.33
	Makine	17.6	0.24	3.4	0.06

Meyve Kopma Kuvveti (kgF)

Uzun çeşidinde boz hasat döneminde yapılan ölçümlerde çeltikten kopma kuvveti bakımından uygulamalar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar belirlenmiş, en düşük 5 000 ppm hormon dozu uygulanan ağaçlarda 0.91 kgF olarak ölçülürken, en yüksek kontrol grubunda 1.30 kgF olarak ölçülmüştür. İstatistiksel olarak tüm uygulamalar farklı bulunmuştur (Çizelge 8).

Uzun çeşidinde ben hasat döneminde ise yapılan ölçümlerde çeltikten kopma kuvveti bakımından uygulamalar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar belirlenmiş, en düşük 5 000 ppm hormon dozu uygulanan ağaçlarda 0.22 kgF olarak ölçülürken, en yüksek kontrol grubunda 0.36 kgF olarak ölçülmüştür. Daha önce bu konuda çalışma yapılmadığından bu veriler antepfıstığı için bir ilktir.

Çizelge 8. Uzun antepfıstığı çeşidinin boz ve ben hasat dönemlerinde uygulanan farklı hormon dozlarında ölçülen kopma kuvvetleri (kgF)

Hasat dönemi	Boz				Ben			
	1 000	3 000	5 000	Kontrol	1 000	3 000	5 000	Kontrol
Hormon dozları (ppm)	1 000	3 000	5 000	Kontrol	1 000	3 000	5 000	Kontrol
Meyve Kopma Kuvveti (kgF)	1.19 ^b	1.01 ^c	0.91 ^d	1.30 ^a	0.31 ^b	0.28 ^b	0.22 ^c	0.36 ^a
LSD (%5)	0.07				0.03			

Siirt çeşidinde boz hasat döneminde yapılan ölçümlerde çeltikten kopma kuvveti bakımından uygulamalar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar belirlenmiş, en düşük 5 000 ppm hormon dozu uygulanan ağaçlarda 1.10 kgF olarak ölçülürken, en yüksek kontrol grubunda 1.82 kgF olarak ölçülmüştür (Çizelge 9).

Siirt çeşidinde ben hasat döneminde ise yapılan ölçümlerde çeltikten kopma kuvveti bakımından uygulamalar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıklar belirlenmiş, en düşük çeltikten kopma kuvveti 5 000 ppm hormon dozu uygulanan ağaçlarda 0.19 kgF olarak ölçülürken, en yüksek çeltikten kopma kuvveti kontrol grubunda 0.25 kgF olarak ölçülmüştür (Çizelge 9).

Çizelge 9. Siirt antepfıstığı çeşidinin boz ve ben hasat dönemlerinde uygulanan farklı hormon dozlarında ölçülen kopma kuvvetleri (kgF)

Hasat dönemi	Boz				Ben			
	1 000	3 000	5 000	Kontrol	1 000	3 000	5 000	Kontrol
Hormon dozları (ppm)	1 000	3 000	5 000	Kontrol	1 000	3 000	5 000	Kontrol
Meyve Kopma Kuvveti (kgF)	1.52 ^b	1.29 ^c	1.10 ^d	1.82 ^a	0.23 ^{ab}	0.22 ^b	0.19 ^c	0.25 ^a
LSD (%5)	0.05				0.02			

Meyvelerin Çeltikten Kopma Durumu

Uzun çeşidinde boz hasat döneminde, salkımdan dökülen meyve oranları arasında istatistiksel olarak fark önemli olmuş, en yüksek döküm oranları %66.3 ile 5 000 ppm ve %65.4 ile 3 000 ppm hormon dozlarında gerçekleşmiştir.

Uzun çeşidinin ben hasat döneminde ise salkımdan dökülen meyve oranları arasında istatistiksel olarak fark önemli olmuş, en yüksek %93.2 döküm oranı ile 5 000 ppm ve 3 000 ppm hormon dozunda (%91.5) tespit edilmiştir (Çizelge 10).

Çizelge 10. Uzun antepfıstığı çeşidinde farklı hormon dozlarında salkımlardaki dökülen meyve sayıları ve oranları

Hasat dönemleri	Hormon dozları (ppm)	Kalan meyve sayısı (adet)	Dökülen meyve sayısı (adet)	Toplam meyve sayısı (adet)	Kalan meyve oranı (%)	Dökülen meyve oranı (%)
Boz hasat dönemi	1 000	249	320	568	43.0	57.0 ^b
	3 000	159	302	461	34.6	65.4 ^a
	5 000	157	308	465	33.7	66.3 ^a
	Kontrol	238	298	536	44.4	55.6 ^b
LSD (%5)						6.51
Ben hasat dönemi	1 000	70	503	572	12.2	87.8 ^b
	3 000	39	416	455	8.5	91.5 ^a
	5 000	36	506	543	6.8	93.2 ^a
	Kontrol	74	439	513	14.4	85.6 ^c
LSD (%5)						2.17

Siirt çeşidinde boz hasat döneminde salkımdan dökülen meyve oranları arasında istatistiksel olarak fark önemli olmamıştır. En fazla döküm %64 ile 5 000 ppm hormon dozunda, en az döküm ise %55.3 ile kontrol grubunda gerçekleşmiştir (Çizelge 11).

Çizelge 11. Siirt antepfıstığı çeşidinde farklı hormon dozlarında salkımlardaki dökülen meyve sayıları ve oranları

Hasat dönemleri	Hormon dozları (ppm)	Kalan meyve sayısı (adet)	Dökülen meyve sayısı (adet)	Toplam meyve sayısı (adet)	Kalan meyve oranı (%)	Dökülen meyve oranı (%)
Boz hasat dönemi	1 000	213	299	512	41.5	58.5
	3 000	169	290	459	36.9	63.1
	5 000	170	303	473	36.0	64.0
	Kontrol	217	268	485	44.7	55.3
LSD (%5)						Ö.D.
Ben hasat dönemi	1 000	69	554	623	11.3	88.7 ^b
	3 000	48	388	436	11.0	89.0 ^b
	5 000	34	428	463	7.4	92.6 ^a
	Kontrol	61	427	488	12.5	87.5 ^b
LSD (%5)						2.74

Siirt çeşidinin ben hasat döneminde ise salkımdan dökülen meyve oranları arasında istatistiksel olarak fark önemli olmuş, en fazla döküm %92.6 ile 5 000 ppm hormon dozunda tespit edilmiştir. Kontrol, 1 000 ppm ve 3 000 ppm dozları aynı grupta yer almıştır (Çizelge 11).

Siirt ve Uzun çeşitlerinde hormon dozlarının artmasıyla salkımdan dökülen meyve sayısının arttığı görülmektedir. Daha önce bu konuda çalışma yapılmadığından bu veriler antepfıstığı için bir ilktir.

Karagöz Sayımı

Her iki çeşitte de uygulanan ethephon hormonunun karagöz dökülmesine bir etkisinin olmadığı, herhangi bir uygulama yapılmayan kontrol grubuyla benzer sonucun ortaya çıktığı görülmüştür.

Yaprak Dökümü

Ben hasat döneminde ise Uzun çeşidinde en fazla yaprak dökümü kontrol grubunda, en az ise 1 000 ppm dozunda olmuştur. İstatistiksel olarak 1 000 ppm, 3 000 ppm hormon dozları ile elle hasat arasında fark görülmezken, bu uygulamalar ve diğer uygulamalar arasında farklılık görülmüştür.

Siirt çeşidinin ben hasat döneminde istatistiksel olarak 5 000 ppm ve kontrol aynı grupta yer alırken, diğer uygulamalar ile aralarında fark olduğu ortaya çıkmıştır. En az yaprak dökümü kontrol ve 5 000 ppm dozunda, en fazla ise elle hasatta olmuştur.

Pomolojik Özellikler

Farklı hormon dozlarının Uzun çeşidi boz hasat döneminde meyvelerinin dış kabuk rengi ve randıman değerleri haricinde diğer kalite parametrelerine etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

Uzun çeşidi boz hasat döneminde alınan örneklerde uygulamalar arasında istatistiksel olarak farklılık görülmüştür. En yüksek randıman oranı 1 000 ppm dozunda % 43, en düşük ise herhangi bir uygulama yapılmayan kontrol grubunda %38.1 ile tespit edilmiştir.

Uzun çeşidi boz hasat döneminde alınan örneklerde dış kabuk renklenmesine bakıldığında uygulamalar arasında önemli farklılıklar tespit edilmiştir. Dış kabuk renklenmesi en fazla %46.3 ile 5 000 ppm dozunda olduğu, en düşük oranın ise %10 ile kontrol grubunda olduğu tespit edilmiştir.

Uzun çeşidi ben hasat döneminde alınan örneklerde en yüksek çıtlama oranı %61.7 ile 1 000 ppm dozunda tespit edilirken, en düşük herhangi bir uygulama yapılmayan kontrol grubunda %29 olarak saptanmıştır. Ben hasat döneminde çıtlama oranları ve randıman açısından istatistiksel olarak fark görülmemiştir. Atlı ve ark. (1999) Uzun çeşidinin ben hasat döneminde çıtlama oranını bizim sonuçlarımıza benzer olarak %60 olarak belirlemişlerdir.

Uzun çeşidi ben hasat döneminde alınan örneklerde dış kabuk renklenmesine bakıldığında istatistiksel olarak uygulamalar arasında önemli farklılıklar belirlenmemiştir. Bununla birlikte dış kabuk renklenmesi en fazla %97.7 ile 3 000 ppm dozunda olduğu belirlenmiş, en düşük oranın %75 ile kontrol grubunda olduğu tespit edilmiştir.

Siirt çeşidinin boz ve ben hasat döneminde alınan örneklerde randıman oranları bakımından istatistiksel olarak fark görülmemiştir.

Siirt çeşidinin boz hasat döneminde en yüksek çıtlama oranı 5 000 ppm dozunda %77, en düşük ise kontrol grubunda %61 ile tespit edilmiştir. İstatistiksel olarak 5 000 ppm ile 1 000 ppm hormon dozu uygulamaları aynı grupta yer alırken, bu grup ile kontrol ve 3 000 ppm hormon dozu uygulamaları arasında önemli farklılıklar belirlenmiştir.

Siirt çeşidinin boz hasat döneminde dış kabuk renklenmesine bakıldığında ise en yüksek değer %80.7 ile 5 000 ppm dozunda olduğu belirlenmiş olup en düşük oranın %71.0 ile kontrol grubunda olmasına karşın istatistiksel olarak uygulamalar arasında herhangi bir fark ortaya çıkmamıştır.

Siirt çeşidinin ben hasat döneminde alınan örneklerden ise en yüksek çıtlama oranı %98.0 ile 3 000 ppm dozunda, en düşük ise %83 olarak herhangi bir uygulama yapılmayan kontrol grubunda ölçülmüş, istatistiksel olarak 1 000 ppm ve 3 000 ppm hormon uygulamaları aynı grupta yer alırken, kontrol ve 5 000 ppm hormon dozu uygulaması diğer grupta yer almıştır. Atlı ve ark. (1999) Siirt çeşidinin ben hasat döneminde çıtlama oranını bizim sonuçlarımıza benzer olarak %98.6 olarak belirlemişlerdir.

Siirt çeşidinin ben hasat döneminde dış kabuk renklenmesine bakıldığında ise istatistiksel olarak fark bulunmuştur. En fazla dış kabuk renklenmesi %96.3 ile 5 000 ppm dozunda belirlenmiş olup en düşük oranın %93.0 ile kontrol grubunda tespit edilmiştir.

Tahtacı ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada dört yılın ortalama verilerine göre Siirt çeşidinin kuru kırmızı kabuklu yüz dane ağırlığını 133.80 g, çıtlama oranını %88, randımanını %42 olarak bulmuştur. Çalışmamızda ben hasat döneminde elde ettiğimiz verilerle karşılaştırdığımızda kuru kırmızı kabuklu yüz dane ağırlığı, randıman ve çıtlama oranları bakımından birbirine çok yakın değerler ortaya çıkmıştır.

Çalışmamızda kullanılan hormon dozlarının hem boz hem de ben hasat döneminde hasat edilen meyvelerin çıtlaması üzerine olumlu etkisinin olduğu görülmüştür.

SONUÇ

Çalışma sonucunda, makinalı hasadın antepfıstığı yetiştiriciliğinde önemli bir maliyet oluşturan geleneksel hasat yöntemine karşı özellikle süre açısından oldukça avantajlı olduğu anlaşılmıştır.

Uygulanan farklı hormon dozları ise antepfıstığı salkımlarının daldan düşmesine olumlu etki yapmıştır. Aynı zamanda antepfıstığı tanelerinin salkımdan kopmasını da kolaylaştırmıştır. Çıtlama oranlarına da olumlu etki yapan ethephon hormonu, meyve dış kabuğunun renklenmesini de artırmıştır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler ışığında Türkiye koşullarına ve antepfıstığı yetiştiriciliğine uygun makinaların geliştirilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

Antepfıstığı hasadı amaca uygun olarak boz veya ben olum dönemleri iyi takip edilerek hasat edilmelidir. Boz hasadın erken yapılması iç meyvenin küçük kalmasına sebep vermekte, dolayısıyla ürün kaybı yaşanmaktadır. Geç yapılması ise ürünün yeşil iç renginin sarıya doğru dönmesine neden olarak pazar değerinin düşmesine sebep olabilmektedir. Ben hasadın erken yapılması çıtlama oranının düşmesine sebep olmakta, geciktirilmesi ise meyvenin yere dökülmesi nedeniyle fazladan işgücü gerektirmektedir. Geç hasat ayrıca kuş zararının artmasına da yol açabilmektedir.

Yeni kurulan ve kurulacak olan antepfıstığı bahçeleri mekanik hasada uygun olacak şekilde tesis edilmeli, ağaçlara mekanizasyona uygun şekil verilmelidir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2018a. Dünya Antepfıstığı Üretimi, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim Tarihi: 01.10.2018).
- Anonim, 2018b. Dünya Antepfıstığı İhracatı, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/TP> (Erişim Tarihi: 01.10.2018).
- Arpacı S, Akkök F, Tekin H, 1995. Sulu ve Kuru Koşullarda Yetiştirilen Antepfıstıklarında Gelişme ve Verim Değerlerinin İncelenmesi. Türkiye II. Bahçe Bit. Kong. Cilt 1. S. 429-433. Adana.
- Arpacı S, Atlı H S, Tekin H, 1999. Verim Çağındaki Antepfıstıklarında Budama Tekniğinin Geliştirilmesi. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tar. Araşt. Gn. Müd., Yayın No:11, S.31.
- Atlı H S, Arpacı S, Akgün A, Özgüven A I, Özgüven F, 1999. Bazı Antepfıstığı Çeşitlerinin Hasat Zamanının Saptanması ve Makineli Hasadın Uygulanabilme Durumunun Araştırılması. Türkiye III. Ulusal Bahçe Bit. Kong. S.248 - 251. Ankara.
- Atlı H S, Arpacı S, Akgün A, Uygur N, 2002. Standart Antepfıstığı Çeşitlerine Anaç Seçimi. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Sonuç Raporu.
- Atlı H S, Arpacı S, Açar İ, Kaşka N, Aydın Y, Bilgel L, Ak B E, Kafkas S, Bozkurt H, 2008. Farklı Anaçlar Üzerine Aşılı Antepfıstığı Çeşitlerinin Sulu Koşullarda, Gelişme, Meyveye Yatma, Verim ve Bazı Kalite Değerlerinin Karşılaştırılması. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Sonuç Raporu.
- Ayfer M, 1959. Antepfıstığının Döllenme Biyolojisi Üzerinde Araştırmalar. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları 148, Çalışmalar 93.104 s.

- Ayfer M, Köksal İ, Çelik M, Kaynak L, Gülşen Y, 1986. Meyvecilik Potansiyelinin Geliştirilmesi. Güneydoğu Anadolu Projesi Tarımsal Kalkınma Sempozyumu (Ayrı Basım) S. 189-210 Ankara.
- Beyhan M A, Yıldız T, 1996. Fındık ve Diğer Sert Kabuklu Meyvelerde Uygulanan Mekanik Hasat Yöntemleri. OMÜ Zir. Fak., Fındık ve Diğer Sert Kabuklu Meyveler Sempozyumu, Bildiri Kitabı, 185-194, 10-11 Ocak, Samsun.
- Eldoğan Ü, Şahin A, 2015. Gaziantep İlinde Antepfıstığı Üretim Ekonomisi Araştırması. KSÜ Doğa Bil. Derg., 18(3), 2015.
- Joley L E, 1973. (Çeviren Bilal Yardımcı). Sert Kabuklu Fıstık (Antepfıstığı). Tar. Bak. Zir. İşl. Gn. Md. Yayınları D-154. Ankara.
- Özbek S, 1978. Özel Meyvecilik Kışın Yapraklarını Döken Meyve Türleri. Ç.Ü. Ziraat Fak. Yayınları. No:128 S.322-364. Adana.
- Pırlak L, Güteryüz M, 2000. Meyvelerin Mekanik Yolla Hasadı. Tarımsal Mekanizasyon 19. Ulusal Kongresi, Bildiri Kitabı, 253-258, 1-2 Haziran, Erzurum.
- Polat R, Gezer İ, Güner M, Dursun E, Erdoğan D, Bilim H C, 2007. Mechanical Harvesting of Pistachio Nuts. Journal of Food Engineering, 79: 1131-1135.
- Sergio Castro G, Blanco-Roldán G L, Gil-Ribes J A, Agüera-Vega J, 2008. Dynamic Analysis of Olive Trees in Intensive Orchards Under Forced Vibration. Trees, 22, 795-802.
- Simmons S R, Oelke E A, Wiersma J V, Lueschen W E, Warnes D D, 1988. Spring Wheat and Barley Responses to Ethephon. Agronomy Journal 80:829-834.
- Spiegel-Roy P, Mazigh D, Evenari M, 1977. Response of Pistachio to Low Soil Moisture Conditions. J. Amer. Soc. Hort. Sci. 102 (4), 470-473.
- Tahtacı S, Arpacı S, Gözel H, Bilim C, Atlı H S, Tekin H, 2007. Antepfıstığında Çeşit Seçimi. Sonuç Raporu, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Gaziantep, 2007.
- Tekin H, 1991. Gaziantep Yöresinde Toprakta ve Yapraktan Yapılan Farklı Gübre Uygulamalarının Antepfıstığının Yaprak Bileşimi, Gelişme, Verim ve Ürün Kalitesine Etkilerinin Araştırılması. Sonuç Raporu, Antepfıstığı Araştırma Enstitüsü, 72 s.
- Tekin H, Arpacı S, Atlı H S, Karaca R, Mart C, Turan K, 1995. Antepfıstığı Yetiştirme Tekniği. Antepfıstığı Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Yayın No:4, 36 s. Gaziantep.
- Tous J, Girona J, Tacias J, 1994. Cultural Practice and Costs in Hazelnut Production. III. International Congress On Hazelnut, Acta Hort., 351, 395-418, September 14-18 Alba, Italy.
- Tuncer İ K, Özgüven F, 1989. Bağ Bahçe Sebze ve Endüstri Kültürlerinde Mekanizasyon Uygulamaları. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı, No: 115 (Prof. Dr. Ing. E. Moser'den çeviri).
- Uzun M, 1998. Antepfıstıklarında Buharlaştırarak Soğuklatma (Evaporative Cooling) Yöntemiyle Çiçeklenmenin Geciktirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, KSÜ, 51s. Kahramanmaraş.
- Yalçın M, Acıcan T, Alibaş K, Ertürk Ü, Soylu A, Akça Y, 2012. Ceviz (J. Regia L.) Meyvesinin Hasadında Kullanılan Farklı Yöntemlerin Karşılaştırılması. Bahçe, 41 (2): 13 - 21 (2012).

Beyaz Baş Lahanada (*Brassica oleracea* var. *capitata*. L) Ebeveyn Hatların Kombinasyon Yeteneklerinin Belirlenmesi

Mehtap ÖZBAKIR ÖZER^{1*}, Hayati KAR¹, Şenay MURAT DOĞRU¹,
Nur KOBAL BEKAR¹, Onur KARAAĞAÇ²

ÖZET: Bu çalışmada Türkiye sebze üretiminde önemli bir paya sahip olan beyaz baş lahanada pazar değeri yüksek, sarmalık veya sanayide kullanılmak üzere nitelikli hat ve yerli F₁ hibrit çeşitlerin geliştirilmesi ve bu çeşitlerinin tohumluk üretiminin erkek kısırılığı sistemiyle gerçekleştirilebilmesi amaçlanmıştır. Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilen 12 adet ileri kendileme kademesindeki fertil hatlar ile bu hatların CMSBY-31 ve CMSP62-1 sitoplazmik erkek kısır hatlar arasında yapılan melezlemeler sonucu ortaya çıkan hibritlerin baş özellikleri yönünden performansları incelenmiştir. Hibritlerin baş ağırlıkları 1442.5-5022.5 g, baş çapı 18.5-27.9 cm, baş uzunluğu 12.1- 22.0 cm, iç sap çapı 3.0-4.2 cm, iç sap uzunluğu 6.9-12.1 cm, baş hacmi 2457.5-7231.6 cm³, baş yoğunluğu 0.46-0.89 gcm⁻³, sap hacmi 68.7-174.1 cm³, şekil indeksi 1.16-1.74 olarak bulunmuştur. Ebeveyn materyallerde ise baş ağırlıkları 1000.0-4600.0 g, baş çapı 15.2-28.8 cm, baş uzunluğu 13.7-22.0 cm, iç sap uzunluğu 5.0-10.7 cm, iç sap çapı 2.3-3.8 cm, baş hacmi 1572.8-7120.0 cm³, baş yoğunluğu 0.31-0.94 gcm⁻³, sap hacmi 46.4-128.6 cm³ ve şekil indeksi 0.91-1.81 olduğu saptanmıştır. Genel olarak hibrit ve ebeveyn hatlarda baş şeklinin eliptik, başın üst kısmı dış yapraklar tarafından örtülü, yaprakların açılma durumu iyi, başın et renginin krem veya beyaz olduğu tespit edilmiştir. CMSBY-31 test ebeveyni ile yapılan melezlerde verime etki eden baş ağırlığı, baş çapı, baş uzunluğu, baş hacmi değerlerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Araştırmada, baş ağırlığı, baş uzunluğu ve baş hacmi CMSBY-31 x W35 hibritinde; baş çapı, sap hacmi ve iç sap uzunluğu ise CMSBY-31 x GAB-F2 hibritlerinde daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Beyaz baş lahanada, *Brassica oleracea* var. *capitata* L., kombinasyon yeteneği, hat, CMS

Determination of Combination Abilities of the Parental Lines in White Head Cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*.L)

ABSTRACT: It was aimed to develop qualified line and domestic F₁ hybrid varieties for high market value, cooking or industrial use in white cabbage that has an important share in vegetable production in Turkey and to realize seed production of these varieties with male sterility system with this research. The performance of hybrids obtained from hybridization between 12 advanced selfing generation fertile lines and cytoplasmic male sterile lines (CMSBY-31 and CMSP62-1) that developed by the Black Sea Agricultural Research Institute were examined. The values of head weight of the hybrids ranged from 1442.5-5022.5 g. Head diameter of hybrids were 18.5-27.9 cm, head height 12.1-22.0 cm, core diameter 3.0-4.2 cm, core length 6.9-12.1 cm, head volume 2457.5-7231.6 cm³, head density 0.46-0.89 gcm⁻³, core volume is 68.7-174.1 cm³. The shape index was found as 1.16-1.74. In parent materials, head weights were 1000.0-4600.0 g, head diameter 15.2-28.8 cm, head height 13.7-22.0 cm, core length 5.0-10.7 cm, core diameter 2.3-3.8 cm, head volume 1572.8-7120.0 cm³, head density 0.31-0.94 gcm⁻³, core volume 46.4-128.6 cm³ and shape index was 0.91-1.81. It is determined that the shape of the head is elliptical in the hybrid and parent lines, the upper part of the head is covered by the outer leaves, the opening of the leaves is good, the inner color of the head is cream or white. It was determined that properties affect the yield such as the head weight, head diameter, head height, head volume were higher in hybrids obtain from CMSBY-31 test parent. While the head weight, head height and head volume were higher in CMSBY-31 x W35 combination; head diameter, stem volume and core length were higher in CMSBY-31 x GAB-F2 combination.

Keywords: White head cabbage, *Brassica oleracea* var. *capitata* L., combining ability, line, CMS

¹Mehtap ÖZBAKIR ÖZER (Orcid ID: 0000-0002-9519-2169), Hayati Kar (Orcid ID: 0000-0002-7911-9295), Şenay MURAT DOĞRU (Orcid ID: 0000-0001-7794-0365), Nur KOBAL BEKAR (Orcid ID: 0000-0001-7803-4380), Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Samsun, Türkiye

²Onur KARAAĞAÇ (Orcid ID: 0000-0001-8794-2556), Tohum Sertifikasyon Test Müdürlüğü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehtap ÖZBAKIR ÖZER, e-mail: mehtap_ozbakir@hotmail.com

GİRİŞ

Lahanagil sebzeleri, dünyada olduğu kadar ülkemizde de geniş alanlarda yetiştirilerek insan beslenmesine önemli katkılar yapmaktadır. Türkiye’de yetiştirilen serin iklim sebzeleri içerisinde lahanagil sebzeleri üretim miktarı bakımından %34 pay ile 1. sırada yer almaktadır. Beyaz baş lahana (*Brassica oleracea* var. *capitata* subvar. *alba*), popüler ve sağlık açısından önemli bir kış sebzesi olmasının yanı sıra ekonomik önemi olan bir sebze türüdür. Ülkemizde beyaz baş lahananın yoğun bir şekilde yetiştiriciliği yapılmakla birlikte olup ihracat potansiyeli de yüksektir. Önemli üretim merkezleri Niğde (118.593 ton), Samsun (91.312 ton), Bursa (37.848 ton), Mersin (28.271 ton) ve Muğla (24.865 ton) illeridir (TUİK, 2019).

Sebze yetiştiriciliğinde başlangıç materyali olan tohumun elde edilmesi ve ülkemiz tohumculuğunun geliştirilebilmesi, sektörün ihtiyacına ve günümüz koşullarına uygun yeni sebze çeşitlerinin ıslahına dayanmaktadır. Dünya’da olduğu gibi Türkiye’de de hem açıkta hem de örtüaltı yetiştiriciliğinde hibrit çeşitlerin kullanımı yaygınlaşmaktadır (Yanmaz ve ark. 2020). Lahana üretiminde genelde yerel çeşitler ve açıkta tozlanan çeşitler lahanada üretiminde kullanılmakla birlikte, son yıllarda diğer sebze türlerinde olduğu gibi beyaz baş lahanada da verim ve kalite avantajlarından dolayı F₁ hibrit çeşitlerin kullanımı giderek artmaktadır. Türkiye’de hibrit lahanada üretimde olmadığından hibrit çeşitlerin nereden ise tamamı yurt dışından ithal edilmektedir. Bu durum beyaz baş lahanada yerli hibrit geliştirme çalışmalarına öncelik verme zorunluluğunu gündeme getirmiştir. Ülkemiz koşullarına iyi adapte olabilen, verimli ve kaliteli yerli hibrit beyaz baş lahana çeşitlerinin geliştirilmesi; yurtdışına olan hibrit tohum bağımlılığının azaltılabilmesi için önemlidir. Ancak yerli hibrit geliştirilmesi tek başına yeterli değildir. Geliştirilen yerli hibrit çeşitlerinin hibrit tohum üretiminin de ekonomik olarak yapılabilir özellikte olması da gerekmektedir (Kar ve Karaağaç 2016).

Yüksek oranda yabancı tozlanma gösteren bazı sebze türlerinde hibrit tohumların üretilmesinde zorluklar yaşanmaktadır. Bu türlerin çiçek yapılarının küçük ve melez başına elde edilen tohum sayılarının az olması (10-20 adet tohum) büyük oranda hibrit tohum üretim maliyetini artırmaktadır. Bu nedenle erkek kısırılığı, bitki ıslahçıları ve hibrit tohum üreticilerinin en çok arzuladığı özelliklerin başında gelmektedir (Tatlıoğlu, 2008). Sebzelerde F₁ hibrit tohum üretiminde erkek kısırılığı sisteminin kullanımı tohumculuk sektörü gelişmiş olan ülkelerde son yıllarda büyük artış göstermiştir.

Hibrit çeşit ıslahında; heterosis, genel kombinasyon yeteneği, özel kombinasyon yeteneği ve ebeveyn seçimi birbiriyle çok yakın konulardır (Tan, 2005). Hibrit kombinasyonlarda kullanılan kendilenmiş saf hatların istenilen özelliklerini melez döllere aktarabilme özelliği, kombinasyon yeteneği olarak tanımlanmaktadır (Demir, 1975; Yıldırım ve ark. 1979). Hatların kombinasyon yeteneklerinin saptanması, hibrit ıslahında melez kombinasyonlarında yer alabilecek ebeveynlerin seçilmesinde ön eleme açısından büyük fayda sağlamaktadır (Tan, 2005).

Bu çalışmada beyaz baş lahana ıslahı projesinde kombinasyon yetenekleri yönünden ön plana çıkan hatlarda sitoplazmik erkek kısırılık özelliği aktarılmış ebeveynler kullanarak yerli sitoplazmik erkek kısır (CMS) hibrit çeşitler geliştirmek hedeflenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Bu araştırmanın materyalini, Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından geliştirilen 12 tane ileri kendileme kademesindeki baba (fertil) hatlar ve bu hatların CMSBY-31 ve CMSP62-1 kısır hatları ile yapılan top cross melezleri oluşturmaktadır. Erkek kısırılığı aktarma işlemleri 8 kez kendileme ve 8 kez geriye melezleme işlemleri ile 16 yıl sürmüş ve melezleme kombinasyonlarında kullandığımız bu erkek kısır hatlar geliştirilmiştir. Materyaller ile ilgili ayrıntılı bilgiler Çizelge 1’de verilmiştir.

İntrodüksiyon yolu ile getirilen ve erkek kısırılık özelliği bulunan materyallerden, geriye melezleme metodu ile beyaz baş lahana gen havuzunda bulunan S9, S8, S7 ve S6 kendileme kademelerindeki ümitvar homojen hatlara, sitoplazmik erkek kısırılık geninin melezleme yolu ile aktarılması çalışmaları da yürütülmüştür. Bu amaçla gen havuzunda bulunan 2 adet sitoplazmik kısır beyaz baş lahana çeşidi, söz konusu hatlar ile geriye melezleme programına tabi tutulmuştur. Fakat CMS çeşitlerde polenler inaktif halde bulunacağı için üstün hatlar baba ebeveyn, CMS çeşitler ise ana ebeveyn olarak kullanılmıştır. Meydana gelen F₁ bitkilerinin hepsi kısır olmuş ve F₁ generasyonundaki bitkilerin tekrar üstün hat karakterlerine kavuşabilmesi için üstün hat ile geriye melezleme programına alınmıştır. CMS özelliği aktarılıp, 4 generasyon geriye melezleme yapıldıktan sonra meydana gelen genotipler CMS sisteminin ana ebeveynini oluşturmuştur. Ana ebeveynin (kısır) idamesi ise fertil özelliğe sahip, başlangıçta kullanılmış olan üstün hatla melezlenmesi ile elde edilmiştir.

Çizelge 1. Araştırmada kullanılan ebeveyn materyaller ve melezleri

Baba Ebeveyn	Ana Ebeveyn	
	CMSBY-31	CMSP62-1
HYP-F3	T-1	T-16
GAB-F2	T-2	T-17
W-35	T-3	T-18
Z145-1-2	T-4	T-19
SEP (F3)	T-5	T-20
SEW	T-6	T-21
541	T-7	T-22
MEN	T-8	T-23
FUY	T-9	T-24
23-1	T-10	T-25
MAT F2	T-12	T-27
W-41	T-14	T-29

Araştırma Samsun ekolojik şartlarında 2018-2019 yıllarında Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü deneme arazisinde yürütülmüştür. Hibritlerin elde edilmesi amacıyla hatların tohum ekimleri 13 Temmuz 2018 yılında yapılmıştır. Hat ve hibritlerin özelliklerinin incelenmesi amacıyla ikinci yıl 3 Temmuz 2019 tarihinde ekilmiştir. Fide yetiştiriciliği için 70 cc kök hacmine sahip 45 hücreli viyoller kullanılmıştır. Viyoller içerisine konulan yetiştirme ortamı, 3:1 oranında torf + perlit karışımından oluşmuştur. Fideler ısıtmasız plastik serada yetiştirilmiştir. Fideler 2018 yılında 15 Ağustos ve 2019 yılında ise 8 Ağustos tarihlerinde 4-5 gerçek yapraklı olduğunda dikilmiştir. Her hattan 20'şer adet fide 110 x 50 cm mesafeyle tek sıralı olarak dikilmiştir. Her iki yılda da deneme tesadüf blokları deneme deseninde kurulmuş ve deneme süresince kültürel işlemler (sulama, gübreleme, yabancı ot temizliği, ilaçlama, vs.) düzenli olarak yapılmıştır.

Lahanalarda kendine uyumsuzluk görülmekte ve bunun sonucunda yüksek oranda yabancı dölllenme meydana gelmektedir. Bu nedenle, bitkiler çiçeklenmeden önce gerek baş ve gerekse yaprak özellikleri bakımından o tipi temsil eden sağlıklı 4-5 bitki seçilerek, Şubat ayında tohum üretim parselinde bir araya getirilerek tekli bitki ve çoklu bitki izolasyonu yapılmıştır. Nisan-Mayıs ayları arasında çiçeklenmenin başlaması ile birlikte melezleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Genel kombinasyon yeteneği testinde saflaştırılmış ve öne çıkan hatlar ayrı ayrı tek bir ebeveynle melezlenmiştir. Bu amaçla seçilen ana ve baba ebeveyn hatlar arasında melezlemeler yapılmıştır. Ana ebeveyn hatlarımız kısır olduğu için melezleme işlemlerinde emaskulasyon işlemi yapılmamıştır. Baba ebeveyn olarak kullanılacak hatlardan polenler toplanarak dişicik tepesine fırça ile sürüldükten sonra

yabancı tozlanma ihtimaline karşı polietilen bir poşetle kapatılmış ve melez etiketleri bağlanmıştır. Lahana bitkilerinde baklaların tamamen sarardığı döneme kadar bekletildikten sonra tohum hasatları yapılmıştır. Her bir melez kombinasyondan elde edilen tohumlar ayrı ayrı hasat edilmiş ve ince elekten geçirilerek temizlenmiştir.

Ebeveyn ve melezlerde karakterizasyon çalışmaları baş bağlama ve hasat döneminde gerçekleştirilmiştir. İncelenen baş özellikleri Uluslararası Yeni Bitki Çeşitlerini Koruma Birliği (UPOV) tarafından geliştirilen kriterlerin Tohum Test Sertifikasyon Merkezi tarafından revize edilmesiyle belirlenen karakterizasyonlar kullanılmıştır. Ayrıca baş hacmi, baş yoğunluğu, sap hacmi ve şekil indeksi gibi verim ve kalite kriterleri de incelenmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Lahanalarda incelenen morfolojik özellikler

Özellikler	
Baş Şekli	Dar eliptik, eliptik, yuvarlak, geniş eliptik, geniş ters yumurta, geniş yumurta, köşeli yumurta olarak sınıflandırılmıştır.
Baş Örtme Durumu	Örtülü, yarı örtülü, örtüsüz olarak belirlenmiştir.
Baş Ağırlığı	Hasat edilen her bir baş tartılarak baş ağırlıkları g olarak belirlenmiştir.
Baş Çapı	Hasat edilen her bir baş orta kısmından bıçak yardımı ile dikey yönde kesildikten sonra bir cetvelle ölçülerek baş çapları cm olarak belirlenmiştir.
Baş Uzunluğu	Hasat edilen her bir baş orta kısmından bıçak yardımı ile dikey yönde kesildikten sonra bir cetvelle ölçülerek baş uzunlukları cm olarak belirlenmiştir.
İç Sap Uzunluğu	Hasat edilen her bir baş, bıçak yardımı ile dikey yönde ortadan kesildikten sonra iç kısımda bulunan iç sap uzunluğu cetvel yardımıyla cm olarak belirlenmiştir.
İç Sap Çapı	Hasat edilen her bir baş, bıçak yardımı ile dikey yönde ortadan kesildikten sonra iç kısımda bulunan iç sap çapının en geniş yeri cetvel yardımıyla cm olarak belirlenmiştir.
Yaprakların Açılma Durumu	İyi, orta, kötü olarak değerlendirilmiştir.
Başın İç Rengi	Beyazımsı, açık krem, krem, sarımsı, açık yeşil, yeşilimsi, menekşe rengi olarak sınıflandırılmıştır.
Baş Hacmi (cm ³)	Baş çapı*Baş çapı* Baş uzunluk*3 /6 (Tanaka ve Niikura, 2003)
Baş Yoğunluğu (g cm ⁻³)	Baş ağırlık/ Baş hacim
Sap Hacmi (cm ³)	0.33*3.14*(sap çapı) ² *sap yüksekliği (Wszelaki ve Kleinzhenz, 2003)
Şekil İndeksi	Baş çapı / Baş uzunluk

Elde edilen verilerin varyans analizi (ANOVA) JMP 7.0. paket programı kullanılarak varyans analizi yapılmıştır. Duncan çoklu karşılaştırma testi ile P=0,05 önem düzeyleri belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Araştırmada CMSBY-31 test ebeveyni ile yapılan melezlemelerde baş ağırlık değerleri 1555.0 ile 5022.0 g; CMSP62-1'de ise baş ağırlık değerleri 1442.5 ile 3985.0 g arasında değişmiştir (Çizelge 3). En yüksek baş ağırlığı 5022.0 g ile T-3, en düşük baş ağırlığı ise 1442.5 g ile T-25 hibritinde belirlenmiştir. Çizelge 4 incelendiğinde ebeveynlerin baş ağırlıkları 1000.0 ile 4600.0 g arasında değiştiği görülmektedir. Ebeveyn hatları arasında en yüksek baş ağırlığı CMS BY 31 genotipinde belirlenmiştir (Çizelge 4). Beyaz baş lahanalar baş iriliklerine göre küçük (1-2 kg), orta (3-5 kg), iri (6-8 kg) ve çok iri (8 kg <) olarak sınıflandırılmaktadır. Beyaz baş lahanalarda en çok 4-6 kg ağırlığındaki başlar tercih edilmektedir (Kar ve Karaağaç, 2016). Araştırma sonuçlarımız, belirtilen bu literatürleri destekler nitelikte bulunmuştur. Yapılan araştırmalarda lahanalarda baş ağırlıkları yönünden çok farklı sonuçlar elde edilmiştir. Cervenski ve ark. (2010) baş ağırlığını 429.7 ile 2671.3 g; Aşçıoğlu (2009) baş ağırlığını 1.483 ile 7.660 g; Özbakır Özer (2014) 1196.0 ile 2530 g, Kibar ve ark. (2015) 2.0 ile 4.15 g ve Shrestha (2019) ise 1318.0 ile 1622 g arasında değiştiğini belirlemiştir. Beyaz baş lahanada verim

ile baş iriliği doğru orantılı olup yüksek verimli çeşitlerin geliştirilebilmesi için yüksek kombinasyon yeteneğine sahip hatların belirlenmesi gereklidir. CMS BY 31 genotipi ile yapılan melezlerde istenilen başarı elde edilmiş ve bu hattın baş ağırlığı yönünden kombinasyon yeteneğinin üstün olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3. 2019 yılı hibrit lahanaların morfolojik karakterizasyon özellikleri

Hibritler	Baş Ağırlığı	Baş Çapı	Baş Uzunluğu	İç Sap Çapı	İç Sap Uzunluğu	Baş Hacmi	Baş Yoğunluk	Sap Hacmi	Şekil İndeksi
T1	3820.0 b	22.4 d-g	17.3 bc	3.6 c-h	10.5 a-d	4422.6 c-f	0.89 a	137.8 b-e	1.29 g-j
T2	3958.3 b	27.9 a	18.4 b	3.7 b-e	12.1 a	7148.0 a	0.55 gh	174.1 a	1.53 cde
T3	5022.5 a	25.5 bc	22.0 a	3.4 e-j	8.5 e-j	7231.6 a	0.72 a-g	102.2 f-j	1.16 j
T4	2112.5 g-j	20.9 e-j	16.2 cde	3.4 e-j	7.8 ij	3598.9 f-l	0.63 c-i	94.4 g-k	1.30 g-j
T5	2695.0 ef	22.5 d-g	16.7 bcd	3.9 a-d	7.3 j	4213.1 c-h	0.64 c-i	113.6 e-i	1.35 e-j
T6	2840.0 def	23.0 de	16.0 cde	3.4 e-j	9.5 d-h	4252.7 c-h	0.68 b-h	115.0 e-h	1.44 d-h
T7	1780.0 jkl	20.4 g-k	14.8 d-g	3.7 b-f	7.0 j	3104.3 h-l	0.59 d-i	102.6 f-j	1.39 e-i
T8	3135.0 cde	24.2 cd	18.3 b	3.6 b-g	11.5 ab	5358.7 bc	0.60 c-i	158.6 abc	1.33 f-j
T9	2132.5 g-j	19.0 jk	13.6 gh	3.5 d-i	7.1 j	2457.5 l	0.88 ab	90.1 g-k	1.40 e-i
T10	3540.0 bc	23.0 de	16.7 bcd	4.0 abc	10.0 b-f	4430.4 c-f	0.81 abc	162.8 ab	1.39 e-i
T12	1555.0 kl	20.0 h-k	13.9 fgh	3.0 j	9.5 d-h	2777.0 i-l	0.57 e-i	88.1 h-k	1.44 d-h
T14	2396.7 f-i	19.8 ijk	16.2 cde	3.8 a-d	11.3 ab	3156.2 g-l	0.77 a-f	172.7 a	1.23 ij
T16	2452.5 f-i	22.4 d-g	14.6 d-g	3.6 b-g	6.9 j	3667.9 f-j	0.68 b-h	94.4 g-k	1.54 b-e
T17	2475.0 fgh	23.2 de	15.8 c-f	3.3 f-j	8.3 g-j	4243.9 c-h	0.59 d-i	92.4 g-k	1.48 d-g
T18	2092.5 hij	20.9 e-j	17.2 bc	3.2 hij	8.5 e-j	3756.9 e-i	0.56 f-i	88.8 h-k	1.22 ij
T19	3985.0 b	25.5 bc	15.7 c-f	4.2 a	7.7 j	5143.0 bcd	0.79 a-d	142.1 a-e	1.63 a-d
T20	2827.5 ef	27.8 ab	16.1 cde	4.0 ab	9.3 d-i	6197.3 ab	0.46 i	153.5 a-d	1.73 ab
T21	2805.0 ef	25.8 abc	14.9 d-g	3.1 ij	9.7 c-g	4932.1 cde	0.57 e-i	98.5 f-k	1.74 a
T22	3300.0 cd	22.8 def	16.4 b-e	3.5 d-i	10.1 b-e	4287.8 c-g	0.77 a-e	128.6 c-f	1.39 e-i
T23	2567.5 fg	21.3 e-i	17.6 bc	3.2 g-j	11.2 abc	4006.6 d-h	0.64 c-i	121.6 d-g	1.21 ij
T24	2656.7 f	22.2 d-h	14.7 d-g	3.1 j	8.5 f-j	3635.9 f-k	0.75 a-g	82.4 ijk	1.51 c-f
T25	1442.5 l	21.4 e-i	13.6 gh	3.1 j	7.6 j	3195.7 g-l	0.49 hi	73.3 jk	1.61 a-d
T27	2003.8 ijk	20.5 f-k	12.1 h	3.0 j	7.4 j	2566.9 jkl	0.79 a-d	68.7 k	1.69 abc
T29	1872.5 jkl	18.5 k	14.5 efg	3.6 c-h	7.9 hij	2485.6 kl	0.78 a-e	105.1 f-j	1.27 hij
Önemlilik	**	**	**	**	**	**	**	**	**
CV (%)	10	6	8	7	11	17	19	17	8

**P<0.01 Aynı harfle gösterilen uygulamalar arasındaki fark istatistik açıdan önemli değildir.

Çizelge 4. 2019 yılı ebeveyn lahana hatlarının morfolojik karakterizasyon özellikleri

Ebeveyn	Baş Ağırlığı	Baş Çapı	Baş Uzunluğu	İç Sap Çapı	İç Sap Uzunluğu	Baş Hacmi	Baş Yoğunluk	Sap Hacmi	Şekil İndeksi
CMS BY31	4600.0 a	25.0 c	21.0 ab	3.5 ab	10.0 ab	6609.0 ab	0.71 b	126.9 a	1.19 cd
MAT F2	3326.7 b	25.0 c	16.0 ef	2.7 de	9.7 bc	5016.0 cd	0.67 bc	72.1 cde	1.57 b
23/1	3083.3 bc	26.7 abc	20.0 b	3.3 bc	10.7 a	7120.0 a	0.44 def	124.2 a	1.34 c
MEN	3033.3 bc	22.7 d	18.0 cd	2.3 e	9.3 bc	4652.7 de	0.66 bc	53.5 ef	1.26 cd
FUY	2986.7 bc	25.5 bc	15.5 efg	3.2 bc	6.2 f	5069.5 cd	0.60 bcd	64.2 def	1.65 b
541	2963.3 bc	24.7 cd	22.0 a	3.8 a	7.3 d	6686.0 ab	0.44 def	111.2 ab	1.12 d
W35	2833.3 c	24.7 cd	20.0 b	3.2 bc	8.8 c	6090.8 abc	0.47 def	91.9 bc	1.23 cd
GAB F2	2166.7 d	28.8 a	17.0 cde	3.2 bc	7.8 d	7067.0 a	0.31 f	82.0 cd	1.70 ab
SEP F3	2000.0 de	18.7 e	16.7 def	3.0 cd	6.3 ef	2915.3 f	0.70 b	59.1 ef	1.12 d
CMS P62-1	2000.0 de	27.2 ab	15.1 fgh	3.0 cd	9.0 c	5576.4 bcd	0.36 ef	84.2 cd	1.81 a
SEW	1666.7 ef	22.5 d	14.2 gh	3.2 bc	5.0 g	3626.4 ef	0.49 cde	52.2 ef	1.59 b
Z145-1-2	1466.7 f	15.2 f	13.7 h	2.5 e	7.2 de	1572.8 g	0.94 a	46.4 f	1.11 d
W41	1233.3 fg	16.7 ef	18.3 c	3.5 ab	10.1 ab	2550.1 fg	0.49 c-f	128.6 a	0.91 e
HYP F3	1000.0 g	18.0 e	16.0 ef	2.7 de	6.3 ef	2594.9 fg	0.39 ef	46.7 f	1.13 d
Önemlilik	**	**	**	**	**	**	**	**	**
CV	11	6	6	8	7	14	20	16	7

**P<0.01 Aynı harfle gösterilen uygulamalar arasındaki fark istatistik açıdan önemli değildir.

F₁ lahana melezlerinin baş çapı değerleri 18.5 ile 27.9 cm; ebeveyn hatların ise 15.2 ile 28.8 cm arasında değişmiştir. Hibritler arasında en yüksek baş çapı, T2 (27.9 cm) ve T20 (27.8 cm), en düşük ise T29 (18.5 cm) melezlerinden elde edilmiştir (Çizelge 3). Hatlar arasında en düşük baş çapı Z145-1-2 en yüksek ise GAB F2 genotiplerinde belirlenmiştir (Çizelge 4). Yapılan çalışmalarda lahana baş çapı değerlerinin 13.17 cm ile 38 cm arasında değiştiği bildirilmiştir (Alan ve Padem, 1995; Aşçıoğlu, 2009; Kaygısız ve Eşiyok, 2008; Kibar ve ark, 2015). Lahana veriminin düşük ya da yüksek olması çevre koşulları yanında verim unsurları olarak da bilinen birçok faktöre bağlıdır. Bunlardan bir tanesi de baş

çapıdır. Baş çapının artması, baş ağırlığının artmasına dolayısıyla da verim üzerine etki yapmaktadır. Bu yüzden baş çapının artması sekonder verim unsuru olarak kabul edilebilir. Baş ağırlığı bakımından öne çıkan CMS BY 31 genotipinin baş çapı özelliği ile de öne çıktığı ve yüksek kombinasyon yeteneği gösterdiği tespit edilmiştir.

Araştırmada ortalama baş uzunluk değerlerinin CMSBY-31 test ebeveyni ile yapılan melezlemelerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. CMSBY-31 test ebeveyni ile yapılan melezlemelerde baş uzunluğu 13.6 ile 22.0 cm; CMSP62-1 ile yapılan melezlemelerde ise 12.1 ile 17.6 cm arasında değiştiği saptanmıştır (Çizelge 3). En yüksek baş uzunluğu T3 ve en düşük ise T27 hibritinde tespit edilmiştir. En yüksek baş uzunluğuna sahip hat 541, en düşük baş uzunluğuna sahip hattın ise Z-145-1-2 olduğu saptanmıştır (Çizelge 4). Kibar ve ark. (2015), lahana baş uzunluk değerlerinin melezlerde en düşük 13.5 ile 23.2 cm olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar ebeveynlerde baş uzunluklarının ise 15.5 ile 20.0 cm arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Beyaz baş lahanalarda iç sap uzunluğu, tüketim şekline göre değişen bir özelliktir. Turşuluk olarak değerlendirilen lahanalarda iç sapın uzun olması tercih edilirken, sarmalık olanlarda ise kısa olması istenmektedir (Özbakır Özer, 2014). İç sap uzunluğu bakımından hibritler değerlendirildiğinde; en düşük iç sap uzunluğu 6.9 cm ile T16 ve en yüksek ise 12.1 cm ile T2 melezinde saptanmıştır (Çizelge 3). Hatlarda ise iç sap uzunluğu en düşük SEW (5.0 cm) en yüksek ise 23/1 genotipinde (10.7 cm) tespit edilmiştir (Çizelge 4). Aşçıoğul (2009), baştaki iç sap uzunluğunun 5.67-18.17 cm arasında; Kar ve ark. (2008), 1.5-6.0 cm arasında; Kumar ve ark. (2013), ise 7.26-12.73 cm arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Araştırma sonuçlarımıza göre iç sap uzunluğu yüksek bulunan hibritler turşuluk, kısa olan hibritler ise sarmalık lahana çeşitlerinin geliştirilmesi çalışmalarında ıslah materyalleri olarak değerlendirilebilir.

Lahanalarda iç sap çapı değeri, iç sap uzunluğu gibi sarmalık ve turşuluk lahanalarda değişkenlik göstermektedir (Özbakır Özer, 2014). Araştırmada, melezlerde iç sap çapı, 3.0 cm (T12 ve T27 hibritlerinde) ile 4.2 cm (T19 hibritinde) arasında bulunmuştur (Çizelge 3). Hatlar arasında iç sap uzunluk değeri 2.3 ile 3.8 cm arasında değişmiştir (Çizelge 4). Kar ve ark. (2008), iç sap çapının 1.5-2.5 cm ise kısa, 3.0-4.0 cm ise orta ve 4.5-6.0 cm arasını ise geniş sınıfta yer aldığını bildirmişlerdir. Buna göre çalışmada elde edilen adayların iç sapı çapı bakımından değerlendirildiğinde tamamının orta sınıfta yer aldığı görülmektedir. Aşçıoğul (2009), lahanada iç sap çapının 2.67-5.0 cm; Özbakır Özer (2014) ise 2.8-4.3 cm arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Beyaz baş lahana hibritlerinin baş hacmine ait veriler Çizelge 3'de verilmiştir. CMSBY-31 test ebeveyni ile yapılan melezlemelerde baş hacmi 2457.5 ile 7231.6 cm³ arasında; CMSP62-1 ile yapılan melezlemelerde ise 2485.6 ile 6197.3 cm³ arasında değişmiştir. Hibritler arasında en düşük baş hacmi T9, en yüksek ise T3 melezinde saptanmıştır (Çizelge 3). Hatlar baş hacmine göre değerlendirildiğinde en yüksek değer 23/1 genotipinde 7120.0 cm³ en düşük ise Z145-1-2 genotipinde 1572.8 cm³ olarak bulunmuştur (Çizelge 4). Baş yoğunluğu en yüksek 0.89 g cm⁻³ ile T1, en düşük ise 0.46 g cm⁻³ ile T20 hibritinde belirlenmiştir (Çizelge 3). Hatlarda baş yoğunluk değeri ise 0.31 g cm⁻³ (GAB F2) ile 0.94 g cm⁻³ (Z145-1-2) arasında varyasyon göstermiştir (Çizelge 4). Hatlarda ortalama baş yoğunluk değerleri en yüksek Z145-1-2 genotipinde 0.94 g cm⁻³ olarak saptanmıştır. Çizelge 3 ve 4 incelendiğinde baş yoğunluğu düşük olan HYP F3 hattının CMS BY 31 ile olan T1 melezinde en yüksek baş yoğunluk değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Sap hacmi CMSBY-31 test ebeveyni ile yapılan melezlemelerde 88.1 ile 174.1 cm³; CMS P62-1 test ebeveyni ile yapılan melezlemelerde 68.7 ile 153.5 cm³ arasında değişim göstermiştir. Ortalama sap hacmi değeri 126.9 cm³ ile CMSBY-31 test ebeveyninde daha yüksek belirlenmiştir. Hibritler arasında ise en düşük değer T27; en yüksek T2 hibritinde tespit edilmiştir.

(Çizelge 3). Sap hacmi değerleri hatlar arasında en yüksek W41 (128.6 cm³) ve en düşük Z145-1-2 (46.4 cm³) genotipinde saptanmıştır (Çizelge 4).

Melezlerde baş şekilleri, yuvarlak, dar eliptik, eliptik ve geniş eliptik arasında değişkenlik göstermiştir. Kar ve Karaağaç (2016), baş lahanalarda eliptik ya da dar eliptik şekle sahip beyaz baş lahanalar tercih edildiğini, ithal edilen hibrit beyaz baş lahana çeşitlerinin büyük bir kısmının yuvarlak şekilli olduğunu ve eliptik şekilli çeşitlere ihtiyaç olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmada T1, T3, T14 melezlerinde baş şekli yuvarlak, T2, T19, T20 melezlerinde dar eliptik, T29'da geniş eliptik ve geriye kalan genotiplerde ise eliptik olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5). Hatlarda ise baş şekillerinin daha çok eliptik ve dar eliptik olduğu; W35, W41 ve HYP F3 genotiplerinde ise yuvarlak olduğu saptanmıştır (Çizelge 6).

Çizelge 5. 2019 yılı hibrit lahanaların morfolojik karakterizasyon özellikleri

Hibritler	Baş Şekli	Baş Örtme Durumu	Başın İç Rengi	Yaprakların Açılma Durumu
T1	Yuvarlak	Örtülü	Beyaz	İyi
T2	Dar eliptik	Örtülü	Krem	İyi
T3	Yuvarlak	Örtülü	Beyaz	Kötü
T4	Eliptik	Örtülü	Beyaz	İyi
T5	Eliptik	Örtülü	Beyaz	İyi
T6	Eliptik	Örtülü	Beyaz	İyi
T7	Eliptik	Örtülü	Krem	İyi
T8	Eliptik	Örtülü	Beyaz	İyi
T9	Eliptik	Örtülü	Krem	İyi
T10	Eliptik	Örtülü	Krem	Orta
T12	Eliptik	Yarı örtülü	Beyaz	İyi
T14	Yuvarlak	Yarı örtülü	Beyaz	İyi
T16	Eliptik	Yarı örtülü	Beyaz	İyi
T17	Eliptik	Yarı örtülü	Krem	İyi
T18	Eliptik	Yarı örtülü	Krem	Kötü
T19	Dar eliptik	Örtülü	Krem	İyi
T20	Dar eliptik	Örtülü	Krem	Kötü
T21	Eliptik	Örtülü	Krem	İyi
T22	Eliptik	Yarı örtülü	Beyaz	İyi
T23	Eliptik	Örtülü	Beyaz	İyi
T24	Eliptik	Yarı örtülü	Krem	Kötü
T25	Eliptik	Örtülü	Krem	Kötü
T27	Eliptik	Yarı örtülü	Sarımsı	İyi
T29	Geniş eliptik	Örtülü	Beyaz	İyi

Çizelge 6. 2019 yılı ebeveyn lahanaların morfolojik karakterizasyon özellikleri

Ebeveynler	Baş Şekli	Baş Örtme Durumu	Başın İç Rengi	Yaprakların Açılma Durumu
CMS BY 31	Dar eliptik	Yarı örtülü	Sarımsı	İyi
MAT F2	Dar eliptik	Örtülü	Açık krem	Kötü
23/1	Eliptik	Örtülü	Krem	İyi
MEN	Eliptik	Yarı örtülü	Beyazımsı	Kötü
FUY	Dar eliptik	Örtülü	Beyazımsı	Kötü
541	Eliptik	Yarı örtülü	Sarımsı	İyi
W35	Yuvarlak	Yarı örtülü	Açık krem	Orta
GAB F2	Dar eliptik	Örtülü	Krem	İyi
CMS P62-1	Dar eliptik	Yarı örtülü	Krem	İyi
SEP F3	Eliptik	Örtülü	Krem	İyi
SEW	Dar eliptik	Örtülü	Açık krem	İyi
Z145-1-2	Eliptik	Yarı örtülü	Sarımsı	İyi
W41	Yuvarlak	Örtülü	Açık krem	İyi
HYP F3	Yuvarlak	Örtülü	Sarımsı	Kötü

Şekil indeksi değerlerinin 1'e doğru yaklaşması şeklin yuvarlak olduğunu; 1'den üst değerlere doğru gidildikçe baş şeklinin eliptikten dar eliptiğe doğru değiştiğini göstermektedir. Şekil indeksi değerleri 1.16 ile 1.74 arasında belirlenmiş olup hibritlerin baş şeklinin eliptik olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3). Hatlarda ise 0.91 ile 1.81 arasında değişkenlik gösteren başların melezlerde olduğu gibi eliptik olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4). Balkaya ve ark. (2005), Türkiye beyaz baş lahanada gen havuzundaki baş şekillerinin çoğunlukla eliptik ve dar eliptik olduklarını tespit etmişlerdir. Kar ve ark. (2008), beyaz baş lahanada başın uzunlamasına şeklinin dar eliptik ve eliptik arasında değiştiğini, F₁'lerin ise yuvarlak baş şekline sahip olduğunu bildirmişlerdir. Yonghui ve ark. (2012) ile Hong ve ark. (2012), ıslah programı ile geliştirdikleri lahanada çeşitlerinde başların yuvarlak şekle sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Başın üst kısmının dış yapraklar ile örtülü olması, başı dış etkenlerden koruduğu için tercih edilmektedir. Çizelge 5 ve 6 incelendiğinde F₁ melezler ile ebeveyn hatlar da başların örtülü olduğu tespit edilmiştir. Beyaz baş lahanada başı saran yapraklar çok sıkı ve kolay açılmıyorsa turşuluk, başlar çok gevşek ve yapraklarda oldukça kolay açılıyorsa sarmalık olarak sınıflandırılmaktadır. Hibritlerde ve ebeveyn hatlarda yaprakların açılma durumlarının iyi ve sarmalık yapıda olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5 ve 6). Hibritlerde başın iç rengi daha çok beyaz ve krem olup sadece T27 melezinde sarımsı renkte olduğu saptanmıştır (Çizelge 5). Ebeveyn hatlar da ise başın iç rengi krem, açık krem, sarımsı ve beyaz renkler arasında değişkenlik göstermiştir (Çizelge 6). Kaygısız ve Eşiyok (2008) ve Özbakır Özer (2014) beyaz baş lahanada genotiplerinde başın iç renginin genotiplere göre değişkenlik gösterdiğini bildirmişlerdir.

SONUÇ

Genel kombinasyon yeteneği ile elde edilen beyaz baş lahanada hibritleri arasında incelenen morfolojik özellikler bakımından farklılıklar olduğu saptanmıştır. CMSBY-31 test ebeveyni ile yapılan T3 ve T2 hibritleri verime etki eden baş ağırlığı, baş çapı, baş uzunluğu ve baş hacmi özellikleri yönünden öne çıkmıştır.

1998 yılından beri TAGEM, DPT ve TÜBİTAK destekli projeler ile "Yerli Baş Lahanada Hibrit Çeşit İslahı" programı kapsamında Türkiye'de beyaz baş lahanada hibrit çeşit ıslahı konusunda yürütülen ilk ve tek ıslah programı Samsun Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü bünyesinde yürütülmektedir. Ancak ülkemizde sebze tohum üretimi yapan özel sektör temsilcileri beyaz baş lahanada hibrit çeşit ıslah programlarına henüz başlamamışlardır. Konunun önemi düşünüldüğünde; özel sektör, üniversiteler ve araştırma enstitülerinin işbirliğinde daha detaylı araştırmalar yapılmalı ve ülkemizde kırsal sebze ıslahı ile ilgili çalışmalar artırılmalıdır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü (TAGEM/BBAD/10/A09/P10/17) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Alan R, Padem H, 1995. 'Toptan Seleksiyon Yoluyla Doğu Anadolu Bölgesine Uygun Lahanada Çeşitleri İslahı', Tübitak TOVAG-803 nolu proje kesin sonuç raporu, 59s.
- Aşçıoğlu TK, 2009. 'Bazı lahanada genotiplerinin morfolojik ve moleküler tanımlanmasına yönelik araştırmalar'. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 94 s.
- Balkaya A, Yanmaz R, Apaydin A, Kar H, 2005. 'Morphological characterization of white head cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata* subvar. *alba*) genotypes in Turkey', New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 33 (4): 333-341.

- Cervenski J, Gvozdanovic-Varga J, Vasic M, Glogovac S, 2010. Multivariate analysis for head weight and yield performance of experimental cabbage hybrids (*Brassica oleracea* var. *capitata* L.), Genetika, 42(2): 259-266.
- Demir İ, 1975. Genel Bitki Islahı, Ege Üniversitesi. Ziraat Fakültesi Yay. No:212.
- Hong W, ShenYun W, WanXia D, Li Y, JianBin L, 2012. A new overwintering cabbage F₁ hybrid - 'Sugan 26', China Vegetables, 4, 100-102.
- Kar H, Karaağaç O, Kibar B, Apaydın A, 2008. 'Beyaz baş lahanada geliştirilen Yerli F₁ hibrit çeşit adaylarının morfolojik özelliklerinin tanımlanması', VII. Sebze Tarımı Sempozyumu, 26-29 Ağustos 2008, Yalova.
- Kar H, Karaağaç O, 2016. Türkiyede baş lahana ıslahı. Türktob, 5 (20): 24-29.
- Kaygısız T, Eşiyok D, 2008. 'Marmara ve Ege Bölgelerinden toplanmış beyaz baş lahanada genotiplerinin morfolojik karakterizasyonu', VII. Sebze Tarımı Sempozyumu, 26-29 Ağustos 2008, Yalova,
- Kibar B, Karaağaç O, Kar H, 2015. Heterosis for yield contributing head traits in cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*). Ciencia e Investigacion Agraria. 42(2): 205-216.
- Kumar D, Kumar S, Chander P, Kumar M, Thakur KS, Dogra BS, Kumari S, Singh SP, 2013. 'Assessment of genetic variability in cabbage germplasm for yield and important horticultural traits', Plant Archives, 13 (1): 457-46.
- Shrestha SL, 2019. Performance Evaluation of Cabbage (*Brassica oleracea capitata*) Cultivars in Mid-hills of Nepal for Winter Season Production. International Journal of Horticulture, Agriculture and Food science, 3(2): 91-96
- Özbakır Özer M, 2014. 'Beyaz baş lahanada (*Brassica oleraceae* var. *capitata* subvar. *alba*) kök ur nematoduna dayanıklı hibrit çeşit ıslahı', Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Tan Ş, 2005. Bitki ıslahında istatistik ve genetik metotlar. Menemen-İZMİR.
- Tatlıoğlu T, 2008. Hibrid çeşit ıslahı ve hibrid çeşit ıslahında kullanılan genetik mekanizmalar. VII. Sebze Tarım Sempozyumu. 26-29 Ağustos 2008, Yalova.
- TUİK 2019. Bitkisel üretim istatistikleri (<http://www.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>)
- Yanmaz R, Balkaya A, Akan S, Kaymak HÇ, Sarıkamış, G, Ulukapı KÖ, Güvenç İ, Kurtar ES, Eryılmaz F, 2020. 'Sebzeçilik sektörü: Dünü, bugünü ve geleceği', Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi, 13-17 Ocak 2020, Ankara.
- Yıldırım MB, Kaslı A, Kalıpçıoğlu Z, 1979. Diallel analizler. Z.Griffing tipi analiz, E.U.Elektronik Hesap Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2: 29-37.
- YongHui W, CuiXian W, XiaoBin G, 2012. A new early-maturing spring cabbage hybrid 'Huifeng 6', Acta Horticulturae Sinica Journal, 39(2): 397-398.

MFKK Özniteliklerine Eklenen Logaritmik Enerji ve Delta Parametrelerinin Yaş ve Cinsiyet Sınıflandırma Üzerindeki Etkileri

Ergün YÜCESOY^{1*}

ÖZET: Konuşmacıların yaş ve cinsiyet gruplarının otomatik olarak belirlenmesi önemli bir araştırma konusudur ve başta çağrı merkezleri olmak üzere birçok alanda farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Bu çalışmada Mel Frekanslı Kepstrum Katsayılarına (MFKK) eklenen logaritmik enerji ve delta parametrelerinin otomatik yaş ve cinsiyet tanıma üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Konuşma sinyallerinden çıkarılan MFKK öznitelikleri, Gauss Karışım Modeli (GKM) süpervektörlerine dönüştürüldükten sonra Destek Vektör Makinesine (DVM) uygulanmış ve gerçekleştirilen optimizasyon süreci sonunda konuşmacıların yaş ve cinsiyet gruplarına karar verilmiştir. Çalışmada MFKK'ya eklenen parametrelerin yanı sıra MFKK sayısının ve GKM bileşen sayısının başarı üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. MFKK sayısı 8 ile 20, GKM bileşen sayısı ise 32 ile 256 arasında değiştirilerek sistem üzerinde testler yapılmıştır. aGender veritabanının geliştirme bölümündeki 299 konuşmacının 1388 konuşması ile yapılan testlerde en yüksek sınıflandırma oranı, 12 keprstral katsayıya logaritmik enerji, delta ve delta-delta parametrelerinin eklenmesi sonucunda %60.23 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada optimum GKM bileşen sayısı 128 olarak belirlenirken, logaritmik enerji, delta ve delta-delta parametrelerinin başarı üzerindeki etkileri sırasıyla %1.17, %3.24 ve %4.61 olarak saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yaş ve cinsiyet sınıflandırma, Konuşma işleme, Destek vektör makineleri, Gauss karışım modeli

Effect of Inclusion of Delta Derivatives and Log Energy to MFCC Features on Age and Gender Classification

ABSTRACT: Automatic recognition of the age and gender groups of the speakers is an important research topic and is used for different purposes in many fields, especially in call centers. In this study, the effects of logarithmic energy and delta parameters added to Mel Frequency Cepstral Coefficients (MFCC) on automatic age and gender recognition were investigated. After transforming the MFCC features extracted from speech signals into Gaussian Mixture Model (GMM) supervectors, they were applied to the Support Vector Machine (DVM) and the age and gender groups of the speakers were decided at the end of the optimization process. In the study, besides the parameters added to MFCC, the effects of MFCC number and GMM component number on success were also investigated. MFCC number was changed between 8 and 20 and GMM component number was changed between 32 and 256 and tests were performed on the system. In tests performed with 1388 speeches of 299 speakers in the development section of aGender database, the highest classification rate was calculated as 60.23% by adding logarithmic energy, delta and delta-delta parameters to 12 cepstral coefficients. In the study, the optimum GMM component number was determined as 128, while the effects of logarithmic energy, delta and delta-delta parameters on success were 1.17%, 3.24% and 4.61%, respectively.

Keywords: Age and gender classification, Speech processing, Support Vector Machine, Gauss Mixture Model

¹Ergün YÜCESOY (Orcid ID: 0000-0003-1707-384X), Ordu Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Ordu, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ergün YÜCESOY, e-mail: yucesoy@hotmail.com

GİRİŞ

Konuşma insanların birbirleriyle olan iletişimde kullanılan fizyolojik bir sinyaldir. Gelişen teknoloji ile birlikte bu sinyal insanların bilgisayarlarla olan iletişimde de kullanılmaya başlanmıştır. Konuşma sinyali yalnızca seslendirilen ifadenin dilsel (linguistic) bilgilerini içermez. O aynı zamanda konuşmacının kimliği, yaşı, cinsiyeti, duygusal durumu ve etnik kökeni gibi paralinguistik bilgilerini de içerir. Paralinguistik bilgilerin konuşma sinyalinden otomatik olarak çıkarılması oldukça zor bir iştir ve başta ticari, adli ve tıbbi olmak üzere birçok uygulama alanına sahiptir. Bir konuşmadaki en belirgin paralinguistik bilgi olan konuşmacının yaşı ve cinsiyeti genellikle insan-bilgisayar iletişiminin kişiye özel olarak uyarlanması için kullanılır. Örneğin otomatik diyalog sistemlerinde konuşma sentezleyicinin hızı, kullanıcının tespit edilen yaşına göre değiştirilebilir (van Heerden ve ark., 2010). Benzer şekilde bir e-ticaret platformunda kullanıcının yaşı ve cinsiyeti tespit edilerek kişiye özel ürün veya hizmet önerisi yapılabilir. Konuşmacının yaş ve cinsiyet bilgisinin kullanıldığı diğer bir alan da adli vakalardır. Ses kayıtlarının delil olarak kullanıldığı adli vakalarda suçlunun belirlenmesinde otomatik yaş tespitinden yararlanılabilir. Güvenlik alanında ise akıllı izleme ve kullanıcının yaşına göre yetkilendirilmiş farklı erişim seviyelerinin tanımlandığı sistemler düşünülebilir (Choukri ve Wu, 2019). Otomatik yaş ve cinsiyet tanıma, aynı zamanda ruhsal durum tanıma, sigara kullanan konuşmacıların belirlenmesi, sarhoşluk seviyesinin belirlenmesi ve hatta otomatik konuşma tanıma gibi diğer ses teknolojilerinin performanslarının artırılması amacıyla da kullanılabilir (Bahari ve ark., 2014).

Konuşmacının kısa süreli konuşmasından kişinin yaşının ve cinsiyetinin tanınması konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmında konuşmacıların yaş ve cinsiyet özellikleri ayrı ayrı ele alınırken bir kısmında ise bu bilgiler birlikte değerlendirilmiştir. Cinsiyet tanıma konusunda yapılan çalışmalarda genellikle yetişkin konuşmacılar kullanılmış ve konuşmacıların erkek ve kadın olarak iki sınıfa ayrılması amaçlanmıştır. Diğer taraftan yetişkin ve çocuk konuşmacıların birlikte ele alındığı çalışmalar da yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle çocuk konuşmacıların cinsiyet ayrımı yapılmamış ve konuşmacıların çocuk, erkek ve kadın olarak sınıflandırılması yapılmıştır. Yaş tanıma konusunda yapılan çalışmalarda ise yaş regresyonu ve yaş grubu sınıflandırma olmak üzere iki farklı yaklaşım söz konusudur. Yaş regresyonunda konuşmacının yıl olarak yaşının tahmin edilmesi amaçlanırken, yaş grubu sınıflandırmada ise konuşmacının yaş aralığına göre çocuk, genç, yetişkin ve yaşlı gibi sınıflara ayrılması amaçlanmaktadır. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalarda yaş grubu sınıflandırma ile cinsiyet sınıflandırma birlikte ele alınmaya başlanmıştır. Bu çalışmalarda genellikle konuşmacılar yaş grubuna göre çocuk, genç, yetişkin ve yaşlı olarak dört sınıfa ayrıldıktan sonra çocuklar hariç diğer konuşmacıların cinsiyetlerine göre erkek ve kadın olarak sınıflandırıldığı 7 sınıflı bir sınıflandırma yaklaşımı kullanılmaktadır.

Başlangıçta konuşma ve konuşmacı tanıma gibi diğer konuşma işleme uygulamaları için geliştirilen yöntemler, küçük değişikliklerle yaş ve cinsiyet tanımaya uyarlanmaktadır. Literatürde yaş ve cinsiyet tanıma konusunda farklı öznitelik çıkarma ve sınıflandırma yöntemlerinin kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Metze ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada dört farklı yaklaşım insan performansı ile karşılaştırılmıştır (Metze ve ark., 2007). Bu yaklaşımların ilkinde otomatik dil tanıma sisteminden türetilmiş paralel bir fonem tanıyıcı kullanılmıştır. Birkaç prosodik özneliğin dinamik Bayes ağı ile birleştirildiği sistem ikinci, doğrusal öngörü analizine dayanan sistem üçüncü, MFKK özniteliklerine dayalı GKM sistemi ise dördüncü yaklaşım olarak incelenmiştir. Çalışmada paralel fonem tanıyıcı sistemin performansının insan performansına yakın olduğu ancak kısa konuşmalarda performansının düştüğü rapor edilmiştir. Her bir yaklaşımın SpeechDat-II veritabanı üzerindeki doğrulukları sırasıyla %54, %40 %27 ve %42 olarak verilmiştir. Bocklet ve arkadaşları tarafından

yapılan çalışmada, GKM-Genel Arkaplan Modeli (GAM) ve GKM süpervektör DVM yaklaşımlarının 7 sınıflı yaş ve cinsiyet sınıflandırma performansları karşılaştırılmıştır (Bocklet ve ark., 2008). Yapılan testlerde DVM yaklaşımı %77 kesinlik (precision) ve %74 duyarlılık (recall) oranı ile en başarılı yöntem olarak belirlenmiştir. Meinedo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yaş ve cinsiyet sınıflandırma için iki ayrı sistem tanıtılmıştır (Meinedo ve Trancoso, 2010). Bu sistemlerden yaş sınıflandırma sistemi dört, cinsiyet sınıflandırma sistemi ise altı alt sistemin birleşimi ile oluşturulmuştur. Her bir alt sistemin eğitiminde uzun ve kısa süreli akustik ve prosodik öznitelikler, farklı sınıflandırıcılar (GKM-GAM, Çok Katmanlı Algılayıcılar (ÇKA) ve DVM) ve farklı veri kümeleri kullanılmıştır. Geliştirilen yaş ve cinsiyet sınıflandırma sistemleri aGender veri kümesinin geliştirme bölümü ile test edilmiş ve bu testlerde cinsiyet sınıflandırma sisteminin doğruluğu %83.1, yaş sınıflandırma sisteminin doğruluğu ise %51.2 olarak belirlenmiştir. Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yedi alt sistemin akustik ve prosodik seviyede birleşimine dayanan yeni bir yaklaşım sunulmuştur (Li ve ark., 2013). Çalışmada GKM-GAM, GKM/DVM ve uzun dönemli 450 özniteliğin DVM ile sınıflandırıldığı üç temel alt sisteme ilave olarak dört yeni alt sistem daha önerilmiştir. Bu alt sistemlerin farklı kombinasyonları incelenmiş ve en yüksek başarı, yaş ve cinsiyet sınıflandırma için %51.1, yaş sınıflandırma için %52.2, cinsiyet sınıflandırma için ise %88.2 olarak tüm alt sistemlerin skor seviyeli birleşimi sonucunda elde edilmiştir. Grzybowska ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada i-vektörlerin kullanımına dayalı yeni bir yaş sınıflandırma yaklaşımı sunulmuştur (Grzybowska ve Kacprzak, 2016). Test i-vektörleriyle yaş sınıflarının i-vektörleri arasındaki kosinüs uzaklığına dayalı olarak yapılan sınıflandırma sonucunda %62.9 doğruluğa ulaşılarak Interspeech 2010 yarışmasındaki en iyi sonuç %16.7 oranında geliştirilmiştir. Mallouh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yaş ve cinsiyet sınıflandırma için iki Derin Sinir Ağının (DSA) (yaş ve cinsiyet) birleşimine dayalı yeni bir DSA sistemi önerilmiştir (Mallouh ve ark., 2017). Önerilen sistemin sonuçları ile i-vektör ve GKM-GAM sistemlerinin sonuçları aGender veritabanı kullanılarak karşılaştırılmıştır. Yapılan testlerde üç sistemin genel doğruluk oranları sırasıyla %55.16, %47.89 ve %43.8 olarak hesaplanırken önerilen sistemin hem genel doğruluk açısından hem de bireysel sınıflar açısından daha başarılı olduğu görülmüştür. Safavi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çocuk konuşmalarından konuşmacı, cinsiyet ve yaş grubu tanıma konusu üzerinde durulmuştur (Safavi ve ark., 2018). Çalışmada GKM-GAM, GKM-DVM ve i-vektör tabanlı yaklaşımları içeren birkaç sınıflandırma yönteminin performans karşılaştırması yapılmıştır. Yapılan testlerde yaş arttıkça konuşmacı tanıma oranının arttığı ancak yaşın, cinsiyet ve yaş grubu tanımadaki etkisinin daha karmaşık olduğu görülmüştür. Çalışmada yaştan bağımsız GKM-DVM sisteminin cinsiyet sınıflandırma başarısı AG1, AG2 ve AG3 sınıfları için sırasıyla %76.80, %84.14 ve %75.91 olarak, i-vektör tabanlı cinsiyetten bağımsız yaş sınıflandırma sisteminin başarısı ise %82.62 olarak verilmiştir. Ertam tarafından yapılan çalışmada ise bir ses veri kümesinden konuşmacının cinsiyet öngörüsü için Uzun Kısa Süreli Bellek (Long short-term memory-LSTM) ağlarının kullanımı önerilmiştir (Ertam, 2019). Önerilen yaklaşımın ilk aşamasında en etkin 10 öznitelik seçilmiş ve daha sonra çift katmanlı LSTM yapısı ile derin öğrenme tabanlı bir ağ oluşturulmuştur. Önerilen yöntem ağaç, doğrusal ayırıcı, lojistik regresyon, DVM (farklı aktivasyon fonksiyonları ile) ve K-en yakın komşuluk gibi geleneksel makine öğrenme yaklaşımlarının sonuçları ile karşılaştırılmış ve % 98.4 başarı oranı ile önerilen yöntemin en başarılı yöntem olduğu gösterilmiştir. Choukri ve Wu tarafından yapılan çalışmada mobil cihazlara erişim yetkisinin kontrolü için yeni bir yaş ve cinsiyet sınıflandırma yöntemi önerilmiştir (Choukri ve Wu, 2019). Konuşma sinyallerinden çıkarılan 40 MFKK'nın öznitelik olarak kullanıldığı çalışmada altı DVM çekirdek modeli incelenmiş ve kübik, kuadratik ve orta Gauss çekirdek modellerinin tanıma oranını sırasıyla %93.75, %91.25 ve %93.75'e çıkarabileceği sonucuna varılmıştır. Son ve

arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sözcüksel olmayan üç konuşma özelliğinin (doldurucular-fillers, kesişme-overlapping ve uzatma-lengthening) cinsiyet sınıflandırmaya etkisi araştırılmıştır (Son ve ark., 2019). Çalışmada temel akustik öznitelik olarak MFKK ile sözcüksel olmayan özniteliklerin farklı kombinasyonları ele alınmış ve iki farklı makine öğrenme yöntemi (DVM ve RNN-Recurrent Neural Network) kullanılarak sınıflandırma yapılmıştır. Her iki yöntemde de en yüksek başarı MFKK ile kesişme ve uzatma özniteliklerinin birlikte kullanılması durumunda sağlanırken RNN ile %89.61, DVM ile ise %86.58 sınıflandırma başarısına ulaşılmıştır. Zazo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise LSTM-RNN'ye dayalı yeni bir yaş tahmin sistemi önerilmiştir (Zazo ve ark., 2018). Gerçek zamanlı bir mimaride kolayca uygulanabilmesi için kısa konuşmaların (3-10s) kullanıldığı çalışmada, önerilen yaklaşım (LSTM-RNN) ile i-vektör temelli yaklaşım NIST veri kümesi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Yapılan testlerde ortalama mutlak hata açısından önerilen sistemin %28'e varan gelişme sağladığı görülmüştür.

Konuşmaya dayalı tanıma sistemlerinin başarısını etkileyen en önemli faktörlerin başında ses sinyalinden çıkarılan özniteliklerin seçimi gelmektedir. Temel frekans, formantlara karşılık gelen frekans, genlik ve bant genişlikleri, lineer öngörü kepsral katsayıları ve Mel Frekans Kepstral Katsayılar (MFKK) ses işlemede kullanılan özniteliklerden bazılarıdır. Bu özniteliklerden MFKK en yaygın kullanılan öznitelik türü olup başta konuşma ve konuşmacı tanıma sistemleri olmak üzere birçok çalışmada tek başına veya farklı özniteliklerle birlikte kullanılmıştır. Dhonde ve arkadaşlarının çalışmasında MFKK özniteliklerinin sayısı ile delta parametrelerinin (delta ve delta-delta) kişi tanıma etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir (Dhonde ve ark., 2017). Benzer şekilde Fang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (Fang ve ark., 2019) MFKK, MFKK+delta ve normalize edilmiş MFKK+delta parametrelerinin patolojik ses tespiti üzerindeki etkisi, Koo ve arkadaşlarının çalışmasında (Koo ve ark., 2020) ise MFKK delta ve ivme parametrelerinin ruhsal durum tanıma etkisi incelenmiştir. Ancak benzer bir çalışma yaş ve cinsiyet tanıma konusunda yapılmamıştır. Bu çalışmada farklı sayıda MFKK özniteliklerine eklenen delta, delta-delta ve logaritmik enerji parametrelerinin yaş ve cinsiyet tanıma üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Her konuşmadan çıkarılan öznitelik vektörleri GKM-GAM yapılandırmasına göre GKM-süpervektörlere dönüştürüldükten sonra bir DVM'ye uygulanmış ve gerçekleştirilen optimizasyon sonucunda konuşmacıların yaş ve cinsiyet gruplarına karar verilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Mel-Frekans Kepstral Katsayılar (MFKK)

Mel-Frekans Kepstral Katsayılar sesin spektral özelliklerini temsil etmek için kullanılan bir gösterim şeklidir. Bu gösterimde insanın frekans algılaması dikkate alınır ve bu nedenle konuşma tanıma için en iyi öznitelik olarak kabul edilir (Kerkeni ve ark., 2018). MFKK özniteliklerinin çıkarılma süreci sinyalin yüksek geçiren bir filtreyle filtrelenmesi ile başlar. Filtreleme işlemi insanın ses üretim mekanizması sırasında bastırılan yüksek frekanslı kısımların telafi edilmesini sağlar. Daha sonra sinyal durağan akustik özelliklere sahip olduğu varsayılan kısa zaman aralıklarına (20-30ms) bölünür. Bu amaçla bir pencere fonksiyonu (genellikle Hamming) bir kısmı (yaklaşık 10sn) çakışacak şekilde sinyal boyunca kaydırılır. Elde edilen çerçeveler üzerinde Fourier dönüşümü uygulanarak sinyalin önce genlik spektrumu daha sonra ise mel ölçeğine göre haritalanarak mel-spektrumu tahmin edilir. Son aşamada ise logaritması alınan mel-spektrum üzerinde ayrık kosinüs dönüşümü uygulanır ve elde edilen ilk birkaç katsayı MFKK olarak değerlendirilir. Sıfırıncı katsayı ortalama logaritmik enerjiyi temsil eder ve genellikle öznitelik kümesinin dışında tutulur (Rao ve ark., 2017).

Kepsral katsayılar analiz edilen çerçevenin spektral özelliklerini iyi temsil eder. Ancak sinyalin zamanla değişen dinamik özelliklerini içermez. Sinyalin zamansal dinamikleri hakkındaki ekstra

bilgiler, kepstal katsayıların birinci ve ikinci türevleri hesaplanarak elde edilir. Kepstral katsayıların birinci türevi delta, ikinci türevi ise delta-delta (ivme) katsayıları olarak adlandırılır. Bu parametrelerin hesaplanmasında genellikle aşağıdaki eşitlik kullanılır (Rabiner ve ark., 2008).

$$\Delta c_m(n) = \frac{\sum_{i=-T}^T k_i c_m(n+i)}{\sum_{i=-T}^T |i|} \quad (1)$$

Burada $c_m(n)$ n 'inci çerçeve için m 'inci özniteliği, k_i i 'inci ağırlığı, T ise ardışık çerçeve sayısını gösterir. Genellikle T 2 olarak alınır. Delta-Delta katsayıları da aynı şekilde hesaplanır, ancak bu hesaplamada sabit kepstal katsayılar yerine delta katsayıları kullanılır.

Gauss Karışım Modeli (GKM)

Gauss Karışım Modeli, bir veri kümesinden bu verileri üreten fonksiyonun olasılık yoğunluk fonksiyonunu tahmin etmek için kullanılan yarı parametrik bir tahmin yöntemidir. Bu olasılık yoğunluk fonksiyonunun M adet Gauss fonksiyonunun doğrusal bir kombinasyonu olduğu kabul edilir. D boyutlu bir öznitelik vektörü için, x , olabilirlik fonksiyonu olarak kullanılan karışım yoğunluğu Eşitlik 2 ile tanımlanır.

$$P(x|\lambda) = \sum_{m=1}^M w_m \cdot p_m(x) \quad (2)$$

Burada $p_m(x)$ i 'inci Gauss yoğunluğunu, w_m ise ağırlığını gösterir. Her bir Gauss yoğunluğu μ_m , $D \times 1$ boyutlu bir ortalama vektörü ve Σ_m , $D \times D$ boyutlu bir kovaryans matrisi olmak üzere Eşitlik 3 ile tanımlanır.

$$p_m(x) = \frac{1}{(2\pi)^{D/2} |\Sigma_m|^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}(x-\mu_m)^T \cdot (\Sigma_m)^{-1} \cdot (x-\mu_m)} \quad (3)$$

Gauss karışım modeli tüm bileşenlerin ortalama, kovaryans ve ağırlık parametrelerinin birleşiminden oluşur ve $\lambda = \{w_m, \mu_m, \Sigma_m\} \quad m = 1, \dots, M$ şeklinde gösterilir. Bu parametrelerin tahmininde ise tekrarlamalı bir yöntem olan EM algoritması kullanılır (Dempster ve ark., 1977).

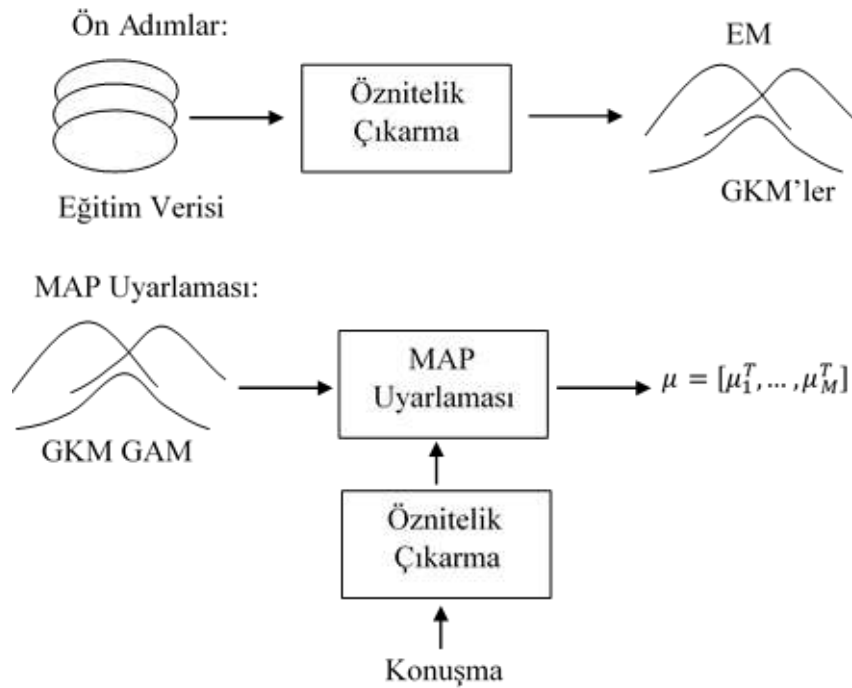
GKM Süpervektörler

Konuşma sinyallerinden çıkarılan öznitelik vektörleri çeşitli sınıflandırıcılara aktararak konuşmacıların kimlik, cinsiyet, yaş, ruhsal durum gibi farklı özellikleri tanınabilir. Ancak konuşma süreleri genellikle farklıdır ve bu durumda konuşma sinyallerinden çıkarılan öznitelik vektörlerinin uzunlukları da farklı olacaktır. Diğer taraftan sınıflandırıcıların neredeyse tamamında, giriş olarak sabit uzunluklu vektörler kullanılır. Bu sebeple konuşma sinyalinden çıkarılan öznitelik vektörlerinin sabit uzunluklu vektörlere dönüştürülmesi gerekir. GKM süpervektörler bu fikirden ortaya çıkmış bir yöntemdir ve aşağıdaki adımlar uygulanarak oluşturulur.

- İlk olarak konuşmacıdan bağımsız özniteliklerin dağılımını temsil eden geniş bir GKM modeli eğitilir. Genel Arkaplan Modeli (GAM) olarak isimlendirilen bu model herhangi bir kişiye, cinsiyete, ruhsal duruma vs. bağımlı değildir ve tüm modellerin temeli olarak düşünülür. GAM'ın eğitiminde kullanılan veritabanının farklı ortamları (örneğin farklı arka plan gürültülerini), farklı duygusal durumları, farklı konuşmacıları (erkek veya kadın) kapsayacak şekilde geniş bir veri kümesinden seçilmesi gerekmektedir.

- Her konuşma için, önceden eğitilmiş GAM, geçerli konuşmanın içerdiği bilgileri temsil edecek şekilde uyarlanır. Uyarılama işlemi için genellikle maksimum-a-posterior (MAP) algoritması kullanılır (Reynolds ve ark., 2000).

- Uyarlanmış modelin bileşenlerinin ortalama vektörleri birleştirilerek $\mu = [\mu_1^T, \dots, \mu_M^T]$ ile gösterilen süpervektörler oluşturulur. Bu süreç Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. GKM süpervektörlerin hesaplanması

Destek Vektör Makineleri (DVM)

Destek Vektör Makinesi, ayırıcı bir hiper düzlem ile sınıflandırma yapan iki sınıflı bir sınıflandırıcıdır. Hiper düzlemin konumu, eğitim vektörleri ile hiper düzlem arasındaki mesafe en az olacak şekilde belirlenir. Hiper düzlemdeki veri noktalarına destek vektörleri denir. Eğitim veri kümesi doğrusal olarak ayrılmaz ise, destek vektörleri doğrusal olmayan bir dönüşümle yüksek boyutlu bir alana dönüştürülebilir. Doğrusal olmayan bu dönüşüm çekirdek işlevi ile gerçekleştirilir. Çekirdek işlevi, öznelik uzayında iki nokta arasındaki uzaklığı temsil eder ve Eşitlik 4 ile gösterilir.

$$K(x_i, x_j) = \varphi(x_i) \cdot \varphi(x_j) \quad (4)$$

Burada $\varphi(x_i)$ giriş uzayından öznelik uzayına bir haritalama fonksiyonudur. Mercer koşulunu sağlayan çekirdek işlevi ile doğrusal olmayan sınırlara genişletilen bir DVM sınıflandırıcısı,

$$f(x) = \sum_{i=1}^L \lambda_i y_i K(x, x_i) + d \quad (5)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada y_i , $y_i \in \{-1, 1\}$ olmak üzere eğitim vektörlerinin sınıf etiketini, L destek vektörlerinin sayısını, d ise öğrenilen bir sabiti gösterir. λ_i 'ler negatif olmayan Lagrange çarpanlarıdır ve değerleri kuadratik programlama probleminin doğrusal kısıtlamalar altında çözülmesiyle hesaplanır.

DVM'nin doğrusal olmayan sınırlara genişletilmesinde kullanılan birçok çekirdek işlevi mevcuttur. Bu çekirdeklerden doğrusal, radyal tabanlı, polinomial ve GKM KL çekirdeklerinin yaş ve cinsiyet sınıflandırma üzerindeki etkilerinin ele alındığı bir çalışma yapılmıştır (Yücesoy., 2020). Bu çalışmada GKM süpervektörleri ile temsil edilen konuşmaların yaş ve cinsiyet gruplarına göre sınıflandırılmasında en başarılı çekirdek işlevinin GKM-KL çekirdeği olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada da çekirdek işlevi olarak GKM-KL çekirdeği kullanılmıştır. μ^a ve μ^b ile verilen iki GKM süpervektörü için GKM KL çekirdeği aşağıdaki eşitlikle tanımlanır (Campbell ve ark., 2006).

$$\begin{aligned} K(utt_a, utt_b) &= \sum_{i=1}^M w_i \mu_i^a \Sigma_i^{-1} \mu_i^b \\ &= \sum_{i=1}^M \left(\sqrt{w_i} \Sigma_i^{-\frac{1}{2}} \mu_i^a \right)^t \left(\sqrt{w_i} \Sigma_i^{-\frac{1}{2}} \mu_i^b \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Burada μ_i^a ve μ_i^b iki Gauss karışım modelinin i 'inci bileşenlerinin ortalamalarını gösterir. w_i ve Σ_i sırasıyla i 'inci Gauss bileşeninin ağırlık ve kovaryans matrisidir ve genellikle GAM'dan doğrudan alınır. Çalışmada DVM sınıflandırıcısının eğitimi sırasında ızgara tarama yöntemine göre parametre optimizasyonu yapılmıştır. GKM KL çekirdeğinin kullanıldığı durumda belirlenmesi gereken tek parametre ceza parametresidir. Bu nedenle çalışmada yalnızca ceza parametresinin optimizasyonu yapılmıştır. Ceza parametresi -7 ile 15 arasında taranmış ve elde edilen sonuçlara göre en uygun ceza parametresi belirlenerek DVM eğitimi tamamlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada GKM süpervektör DVM yaklaşımına dayalı olarak bir yaş ve cinsiyet sınıflandırma sistemi geliştirilmiş ve bu sistem üzerinde çeşitli testler yapılmıştır. aGender veri kümesi kullanılarak gerçekleştirilen bu testlerde MFKK özniteliklerine eklenen zamansal türev (delta ve delta-delta) ve logaritmik enerji parametrelerinin yaş ve cinsiyet tanıma üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışmada MFKK katsayıları ile delta türev ve logaritmik enerji parametrelerinin farklı birleşimlerinden oluşan 8 farklı öznitelik vektörü kullanılmıştır (Çizelge 1). MFKK sayısı 8 ile 20 (4'er aralıklarla), GKM bileşen sayısı ise 32 ile 256 arasında (ikinin üstel katlarında) değiştirilerek toplam 128 (8x4x4) durum test edilmiştir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan öznitelik vektörleri

Öznitelik birleşimleri	Sembolik gösterimi
MFKK	M
MFKK+log Enerji	Me
MFKK+delta	Md
MFKK+delta-delta	MD
MFKK+log Enerji+delta	Med
MFKK+log Enerji+delta-delta	MeD
MFKK+delta+delta-delta	MdD
MFKK+log Enerji+delta+delta-delta	MedD

Çalışmada kullanılan aGender veritabanı 965 Alman konuşmacının farklı oturumlarda (en fazla 6) seslendirdiği toplam 65241 ses kaydından oluşmaktadır. Bu kayıtlar ana dili Almanca olan konuşmacıların bir ses portalını arayarak (sabit ve cep telefonu ile) seslendirdiği metin okumalarını ve bazı açık uçlu sorulara verdikleri cevapları içermektedir. Normal konuşma süresi yaklaşık 2 saniyedir. Ancak uzunluğu 3 ile 6 saniye arasında olan konuşmalar da vardır. aGender veritabanı eğitim, geliştirme ve test olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Her bölümdeki konuşmacıların yaş ve cinsiyet gruplarına göre dağılımı yaklaşık eşittir. Eğitim bölümü 471 konuşmacının 32527 konuşmasından, geliştirme bölümü 299 konuşmacının 20549 konuşmasından, test bölümü ise 175 konuşmacının 12165 konuşmasından oluşmaktadır. Eğitim ve geliştirme bölümlerindeki konuşmaların hangi yaş ve cinsiyet sınıflarına ait oldukları veritabanında kayıtlıdır. Ancak test bölümündeki konuşmaların sınıf etiketleri veritabanında mevcut değildir. Eğitim ve geliştirme bölümlerindeki konuşmacıların yaş ve cinsiyet gruplarına göre dağılımları Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Önerilen sistemin ilk aşmasında yaştan ve cinsiyetten bağımsız Genel Arkaplan Modelinin (GMA) eğitimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla aGender veritabanının eğitim bölümünden rastgele seçilen 70 konuşmacının (her yaş grubundan 10'ar kişi) 4678 konuşması ile bir GKM (EM algoritması ile) eğitilmiş ve bu model GAM olarak kullanılmıştır. Daha sonra her konuşmaya karşılık gelen GKM'ler GAM'dan uyarlanarak oluşturulmuştur. MAP ile gerçekleştirilen uyarlama aşamasında GAM'ın yalnızca ortalama

bileşenleri uyarlanmış diğer parametreler (kovaryans ve ağırlık) GAM'dan doğrudan alınmıştır. Uyarlanan GKM'lerin ortalama bileşenleri uç uca eklenerek süpervektörlere dönüştürüldükten sonra DVM'ye uygulanmış ve gerçekleştirilen eğitim ve test aşamaları sonunda konuşmacıların yaş ve cinsiyet sınıflarına karar verilmiştir. DVM sınıflandırıcısının eğitiminde aGender veritabanının eğitim bölümündeki 331 konuşmacı tarafından 1571 oturumda seslendirilen konuşmalar kullanılırken, test aşamasında ise geliştirme bölümündeki 299 konuşmacı tarafından 1388 oturumda seslendirilen konuşmalar kullanılmıştır. Her oturumda gerçekleştirilen ses kayıtlarının tamamı tek bir konuşma olarak kabul edilmiş ve her oturum için birer GKM modeli üretilmiştir.

Çizelge 2. Yaş ve cinsiyet grupları ile birlikte eğitim ve geliştirme bölümündeki konuşmacı/konuşma sayıları.

Sınıf	Yaş ve Cinsiyet Grubu	Yaş	#Eğitim	#Geliştirme
1	Çocuk (Ç)	7-14	68/4406	38/2396
2	Genç Kadın (GK)	15-24	63/4638	36/2722
3	Genç Erkek (GE)	15-24	55/4019	33/2170
4	Yetişkin Kadın (YeK)	25-54	69/4573	44/3361
5	Yetişkin Erkek (YeE)	25-54	66/4417	41/2512
6	Yaşlı Kadın (YaK)	55-80	72/4924	51/3561
7	Yaşlı Erkek (YaE)	55-80	78/5549	56/3826

Farklı GKM bileşen sayıları (32, 64, 128 ve 256) kullanılarak geliştirilen yaş ve cinsiyet sınıflandırma sistemleri için elde edilen doğruluk oranları ayrı çizelgeler halinde aşağıda verilmiştir (Çizelge 3 – Çizelge 6). Bu çizelgeler GKM bileşen sayısı sabit olmak üzere 4 farklı MFKK sayısı (8, 12, 16 ve 20) ve 8 farklı öznitelik vektörü ile yapılan test sonuçlarını içermektedir. Öznitelik sütunundaki “M” MFKK katsayılarını, “e” logaritmik enerji parametresini, “d” delta parametresini, “D” ise delta-delta parametresini temsil etmektedir. Bu durumda yalnızca MFKK katsayıları ile oluşturulan öznitelik vektörü “M” ile MFKK, log enerji, delta ve delta-delta parametreleri ile oluşturulan öznitelik vektörü ise “MedD” ile gösterilmiştir.

Çizelge 3. 32 bileşenli GKM ile geliştirilen yaş ve cinsiyet sınıflandırma sisteminin doğruluğu

Öznitelik vektörü	MFKK-8	MFKK-12	MFKK-16	MFKK-20
M	46.61%	51.08%	50.22%	50.50%
Me	48.27%	51.22%	52.38%	52.95%
Md	52.09%	54.03%	54.18%	54.47%
MD	51.87%	53.03%	53.24%	53.89%
Med	49.71%	54.54%	53.31%	55.12%
MeD	50.79%	54.18%	55.12%	54.83%
MdD	53.03%	55.91%	56.84%	56.70%
MedD	52.74%	55.91%	54.76%	55.48%

Çizelge 4. 64 bileşenli GKM ile geliştirilen yaş ve cinsiyet sınıflandırma sisteminin doğruluğu

Öznitelik vektörü	MFKK-8	MFKK-12	MFKK-16	MFKK-20
M	47.05%	51.15%	51.51%	52.38%
Me	47.77%	52.09%	52.88%	53.60%
Md	51.66%	54.61%	54.83%	54.90%
MD	51.95%	55.33%	53.60%	54.25%
Med	53.96%	58.07%	56.56%	56.12%
MeD	52.31%	54.83%	55.76%	54.83%
MdD	54.97%	56.63%	56.63%	56.05%
MedD	55.19%	58.72%	57.64%	57.49%

Çizelge 5. 128 bileşenli GKM ile geliştirilen yaş ve cinsiyet sınıflandırma sisteminin doğruluğu

Öznitelik vektörü	MFKK-8	MFKK-12	MFKK-16	MFKK-20
M	46.11%	51.66%	52.02%	52.74%
Me	47.26%	52.31%	54.03%	53.60%
Md	53.31%	55.69%	56.34%	55.62%
MD	51.08%	54.76%	54.61%	55.04%
Med	54.32%	58.14%	57.56%	57.35%
MeD	52.88%	55.48%	55.76%	56.77%
MdD	54.61%	57.85%	56.63%	57.20%
MedD	56.63%	60.23%	58.21%	58.65%

Çizelge 6. 256 bileşenli GKM ile geliştirilen yaş ve cinsiyet sınıflandırma sisteminin doğruluğu

Öznitelik vektörü	MFKK-8	MFKK-12	MFKK-16	MFKK-20
M	45.75%	50.50%	52.09%	52.38%
Me	48.49%	52.52%	54.68%	54.68%
Md	53.10%	55.91%	56.56%	56.56%
MD	51.44%	53.82%	54.54%	54.68%
Med	54.39%	58.07%	58.29%	58.07%
MeD	53.53%	55.91%	56.05%	57.20%
MdD	54.68%	57.64%	56.92%	58.00%
MedD	56.84%	60.16%	58.93%	59.08%

Elde edilen sonuçlardan GKM bileşen sayısı arttıkça öznitelik türünden ve boyutundan bağımsız olarak sistemin başarısının arttığı görülmektedir. Ancak bu artış öznitelik türüne ve boyutuna göre değişmektedir ve belli bir değerden sonra başarı artışı olmamaktadır. Örneğin öznitelik olarak 8 MFKK'nın kullanıldığı durumda en yüksek başarı 64 bileşenli GKM'lerle elde edilirken, 20 MFKK ve diğer parametrelerin birlikte kullanıldığı durumda ("MedD") en yüksek başarı 256 bileşenli GKM'lerle elde edilmiştir. Yani öznitelik boyutu arttıkça bu vektörleri modellemek için gereken GKM bileşen sayısı da artmıştır.

Geliştirilen sistemin başarısını etkileyen bir diğer faktör de öznitelik olarak kullanılan MFKK sayısıdır. GKM bileşen sayısı gibi MFKK sayısının artırılması da sistemin başarısını arttırmış, ancak belli bir değerden sonra başarı artışı durmuş ve düşüşler görülmüştür. Bu sınır kullanılan öznitelik vektörüne göre değişiklik göstermektedir. Öznitelik vektörlerinin yalnızca MFKK katsayıları ile oluşturulduğu durumlarda ("M") en yüksek başarı 20 MFKK ile elde edilirken, log enerji ve delta parametrelerinin birlikte kullanıldığı durumda ("MedD") ise en yüksek başarı 12 MFKK'lı özniteliklerle sağlanmıştır. Yani MFKK sayısını artırmak yerine, düşük sayıda MFKK'ya log enerji ve delta parametreleri dahil edilerek oluşturulan özniteliklerin başarısı daha yüksek olmuştur.

Öznitelik vektörlerine eklenen log enerji, delta ve delta-delta parametrelerinin sistemin başarısını farklı oranlarda arttırdığı yapılan test sonuçlarından görülmektedir. Bu parametrelerden log enerji, sistemin başarısını en az etkileyen parametre olurken, bu parametreyi sırasıyla delta-delta ve delta parametreleri takip etmiştir. En yüksek başarı oranı 12 MFKK'ya log enerji, delta ve delta-delta parametrelerinin eklenmesiyle oluşturulan özniteliklerin ("MedD"), 128 bileşenli GKM'lerle modellenmesi sonucunda %60.23 olarak elde edilmiştir. En yüksek başarı oranının elde edildiği durum için sistemin karışıklık matrisi Çizelge 7'de verilmiştir. Her sınıfın bireysel sınıflandırma oranını ve sınıflar arası geçişleri ayrıntılı olarak gösteren karışıklık matrisi, sınıflandırma sistemlerinin performansını değerlendirmede yaygın olarak kullanılan bir araçtır.

Çizelge 7. En yüksek başarının elde edildiği durum için (MFKK sayısı:12, Öznitelik türü: “MedD”, GKM bileşen sayısı: 128) sistemin karışıklık matrisi.

	Ç	GK	GE	YeK	YeE	YaK	YaE
Ç	62.96%	13.58%	6.17%	8.02%	2.47%	6.79%	0.00%
GK	11.30%	69.49%	0.00%	13.56%	0.00%	5.65%	0.00%
GE	1.36%	1.36%	59.86%	0.00%	21.77%	2.04%	13.61%
YeK	2.23%	21.43%	0.00%	55.80%	0.45%	20.09%	0.00%
YeE	0.59%	0.00%	25.44%	2.37%	43.20%	0.59%	27.81%
YaK	1.22%	10.61%	0.00%	26.94%	0.00%	60.82%	0.41%
YaE	0.00%	0.00%	7.20%	0.00%	23.86%	2.27%	66.67%

Geliştirilen yaş ve cinsiyet sınıflandırma sisteminde, en yüksek başarı ile sınıflandırılan yaş ve cinsiyet sınıfı %69.49 ile genç kadın (GK) sınıfı olmuştur. Bu sınıfı sırasıyla %66.67 ile yaşlı erkek (YaE), %62.96 ile çocuk (Ç), %60.82 ile yaşlı kadın (YaK), %59.86 ile genç erkek (GE), %55.80 ile yetişkin kadın (YeK) ve %43.20 ile yetişkin erkek (YeE) sınıfları izlemiştir. Test edilen 1388 konuşmadan 836 tanesi doğru sınıflandırılırken, 552 tanesi ise hatalı sınıflandırılmıştır. Hatalı kararların %80.25'i (443 tanesi) cinsiyeti aynı olan konuşmacıların yaş grupları arasında, %3.26'si (18 tanesi) yaş grubu aynı olan konuşmacıların cinsiyet grupları arasında, %16.49'u (91 tanesi) ise çocuk grubu ile diğer gruplar arasında olmuştur. Çocuk grubunun dahil olduğu 91 hatalı kararın 74 tanesi (%81.32) çocuk ile kadın yaş grupları arasında, 17 tanesi (%18.68) ise çocuk ile erkek yaş grupları arasında görülmüştür. En yüksek karışıklık %27.81 ile yetişkin erkek (YeE) ile yaşlı erkek (YaE) grubu arasında görülmüştür. Bireysel sınıflandırılma oranı en düşük grup olan yetişkin erkek grubuna ait 169 test konuşmasının 1 tanesi çocuk (%0.59), 43 tanesi genç erkek (%25.44), 4 tanesi yetişkin kadın (%2.37), 73 tanesi yetişkin erkek (%43.20), 1 tanesi yaşlı kadın (%0.59) ve 47 tanesi de yaşlı erkek (%27.81) olarak sınıflandırılmıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada MFKK özniteliklerine eklenen log enerji ve delta parametrelerinin (delta ve delta-delta) otomatik yaş ve cinsiyet tanıma üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla GKM süpervektörlerinin DVM ile sınıflandırıldığı bir sistem, MFKK ile log enerji ve delta parametrelerinin olası birleşimlerini içeren 8 farklı öznitelik vektörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu sistemler üzerinde testler yapılarak MFKK özniteliklerine eklenen log enerji ve delta parametrelerinin başarı üzerindeki etkileri incelenmiştir. aGender veritabanının geliştirme bölümündeki 299 konuşmacının 1388 oturumda seslendirdiği konuşmalarla yapılan testlerde, MFKK'ye eklenen üç parametrenin de sistemin başarısını arttırdığı görülmüştür. Bu parametrelerden log enerjinin başarı üzerindeki etkisi %1.17 olurken, delta-delta parametresinin etkisi %3.24, delta parametresinin etkisi ise yaklaşık %4.61 olmuştur. Bu sonuçlar dört farklı MFKK sayısı (8, 12, 16 ve 20) ile elde edilen sonuçların ortalaması olup, 12 MFKK'nın kullanıldığı durumda öznitelik kümesine log enerjinin eklenmesi ile %0.65, delta-delta parametresinin eklenmesi ile %3.10 ve delta parametresinin eklenmesiyle de %4.03 başarı artışı sağlanmıştır. Çalışmada ayrıca öznitelik olarak kullanılan kepsral katsayıların sayısı ile yaş ve cinsiyet modeli olarak kullanılan GKM'lerin bileşen sayısının başarı üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Bu amaçla MFKK sayısı 8 ile 20 arasında, GKM bileşen sayısı ise 32 ile 256 arasında

değiştirilerek testler yapılmıştır. Bu testlerde, en yüksek sınıflandırma oranı 12 MFKK'li "MedD" özniteliklerinin, 128 bileşenli GKM'lerle modellenmesi sonucunda %60.23 olarak belirlenmiştir. En yüksek başarı ile sınıflandırılan yaş ve cinsiyet grubu %69.49 ile genç kadın (GK) grubu olurken, en düşük başarı ile sınıflandırılan grup ise %43.20 ile yetişkin erkek (YeE) grubu olmuştur. Bu fark (%26.29) özellikle sınıflandırma oranı düşük olan gruplar için (yetişkin) farklı özniteliklere ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda perde, enerji, formant, konuşma hızı, süre gibi prosodik ve jitter, shimmer, harmonik gürültü oranı (HNR) gibi ses kalitesine dayalı özniteliklerin MFKK ile birlikte kullanımını düşünülebilir. Ayrıca LTSM, RNN ve CNN (Convolutional Neural Network) gibi derin öğrenme temelli yaklaşımların karmaşık ve yüksek boyutlu verilerdeki karmaşık yapıları tanımlamadaki üstün performansı göz önünde bulundurulduğunda bu yaklaşımların kullanımı ile konuşmaya dayalı yaş ve cinsiyet tanıma sistemlerinin performansında ciddi artışlar sağlanabileceği değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Bahari MH, McLaren M, van Leeuwen DA, 2014. Speaker age estimation using i-vectors. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 34: 99-108.
- Bocklet T, Maier A, Bauer JG, Burkhardt F, Noth E, 2008. Age and gender recognition for telephone applications based on gmm supervectors and support vector machines. In 2008 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, Las Vegas, 31 March-4 April, 2008, pp: 1605-1608.
- Campbell, WM, Sturim DE, Reynolds DA, 2006. Support vector machines using GMM supervectors for speaker verification. *IEEE signal processing letters*, 13(5): 308-311.
- Choukri M, Wu S, 2019. Age and Gender Classification for Permission Control of Mobile Devices in Tracking Systems. In International Conference on Artificial Intelligence for Communications and Networks, Harbin, May 25-26, 2019, pp: 318-324.
- Dempster A, Laird N, Rubin D, 1977. Maximum likelihood from incomplete data via the EM algorithm, *J. Roy. Stat. Soc.* 39:1-38.
- Dhonde SB, Chaudhari A, Jagade SM, 2017. Integration of mel-frequency cepstral coefficients with log energy and temporal derivatives for text-independent speaker identification. In Proceedings of the International Conference on Data Engineering and Communication Technology, 2017: pp: 791-797
- Ertam F, 2019. An effective gender recognition approach using voice data via deeper LSTM networks. *Applied Acoustics*, 156: 351-358.
- Fang SH, Tsao Y, Hsiao MJ, Chen JY, Lai YH, Lin FC, Wang CT, 2019. Detection of pathological voice using cepstrum vectors: A deep learning approach. *Journal of Voice*, 33(5): 634-641.
- Grzybowska J, Kacprzak S, 2016. Speaker Age Classification and Regression Using i-Vectors. In INTERSPEECH 2016, San Francisco, September 8-12, 2016, pp: 1402-1406.
- Kerkeni L, Serrestou Y, Mbarki M, Raoof K, Mahjoub, MA, 2018. Speech Emotion Recognition: Methods and Cases Study. In ICAART, January 16-18, 2018, pp: 175-182.
- Koo H, Jeong S, Yoon S, Kim W, 2020. Development of Speech Emotion Recognition Algorithm using MFCC and Prosody. In 2020 International Conference on Electronics, Information, and Communication (ICEIC), January 19-22, 2020, pp: 1-4.
- Li M, Han KJ, Narayanan S, 2013. Automatic speaker age and gender recognition using acoustic and prosodic level information fusion. *Computer Speech & Language*, 27(1): 151-167.

- Mallouh AA, Qawaqneh Z, Barkana BD, 2017. Combining two different DNN architectures for classifying speaker's age and gender. In International Conference on Bio-inspired Systems and Signal Processing, Porto, February 21-23, 2017, pp: 112-117.
- Meinedo H, Trancoso I, 2010. Age and gender classification using fusion of acoustic and prosodic features. In Eleventh Annual Conference of the International Speech Communication Association, Makuhari, September 26-30, 2010, pp: 2818-2821.
- Metze F, Ajmera J, Englert R, Bub U, Burkhardt F, Stegmann J, Müller C, Huber R, Andrassy B, Bauer JG, Littel B, 2007. Comparison of four approaches to age and gender recognition for telephone applications. In 2007 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing-ICASSP'07, Honolulu, April 15-20, 2007, pp: IV-1089-IV-1092I.
- Rabiner L, Juang BH, Yegnanarayana B, 2008. Fundamentals of Speech Recognition, Pearson Education, London.
- Rao KS, Manjunath KE, 2017. Speech recognition using articulatory and excitation source features. Springer. (Appendix A MFCC Features)
- Reynolds DA, Quatieri TF, Dunn RB, 2000. Speaker verification using adapted Gaussian mixture models. Digital Signal Processing, 10(1-3), 19-41.
- Safavi S, Russell M, Jančovič P, 2018. Automatic speaker, age-group and gender identification from children's speech. Computer Speech & Language, 50: 141-156.
- Son G, Kwon S, Park N, 2019. Gender classification based on the non-lexical cues of emergency calls with recurrent neural networks (RNN). Symmetry, 11(4): 525.
- van Heerden C, Barnard E, Davel M, van der Walt C, van Dyk E, Feld M, Müller C, 2010. Combining regression and classification methods for improving automatic speaker age recognition. In 2010 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, Dallas, March 14-19, 2010, pp: 5174-5177.
- Yücesoy E, 2020. Konuşmacının Yaş ve Cinsiyetine Göre Sınıflandırılmasında DVM Çekirdeğinin Etkisi. El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 7(3):970-982.
- Zazo R, Nidadavolu PS, Chen N, Gonzalez-Rodriguez J, Dehak N, 2018. Age estimation in short speech utterances based on LSTM recurrent neural networks. IEEE Access, 6: 22524-22530.

Erzincan İli Kiraz Bahçelerindeki Zararlı ve Faydalı Türler ile Önemli Zararlı Türlerin Doğada Görülme Zamanı ve Zarar Belirtileri

İsmail ALASERHAT^{1*}

ÖZET: Bu çalışma, 2016-2018 yıllarında Erzincan ilinde kiraz bahçelerindeki zararlı, faydalı türler ile önemli bazı zararlı türlerin doğada görülme zamanını ve zarar belirtilerini saptamak amacıyla yürütülmüştür. Türlerin tespitinde darbe yöntemi, kültüre alma yöntemi, çukur ve feromon tuzaklar kullanılmıştır. Sürveyler; haftada bir kez düzenli aralıklarla Erzincan Merkez ve Üzümlü ilçeleri ile bu ilçelere bağlı belde ve köylerdeki kiraz bahçelerinde, vejetasyon periyodu boyunca yürütülmüştür. Çalışma sonucunda, kiraz bahçelerinde 48 zararlı (47 böcek, 1 akar) ve 34 faydalı böcek türü saptanmıştır. *Rhagoletis cerasi* (Linnaeus), *Archips rosana* (Linnaeus), *Myzus cerasi* (Fabricius), *Tropinota (Epicometis) hirta* (Poda) ve *Tetranychus urticae* (Koch) en yaygın ve yoğun zararlı türler olarak belirlenmiştir. *Chrysoperla carnea* (Stephens) (Neuroptera: Chrysopidae), *Adalia bipunctata* (Linnaeus), *Adalia fasciatopunctata revelieri* (Mulsant), *Coccinella semtempunctata* (Linnaeus), *Oenopia (Synharmonia) conglobata* (Linnaeus) (Coleoptera: Coccinellidae) ve *Episyrphus balteatus* De Geer (Diptera: Syrphidae)'un en yoğun yararlı türler olduğu tespit edilmiştir. Doğada, zararlı türlerden olan *R. cerasi* erginlerinin mayıs-temmuz, *A. rosana* erginlerinin haziran-temmuz, *M. cerasi* nimf ve erginlerinin mayıs-ekim, *T. urticae* nimf ve erginlerinin mayıs-ekim ve *T. hirta* erginlerinin mayıs ayı içerisinde kiraz bahçelerinde görüldüğü saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kiraz, zararlı, parazitoit, predatör, Erzincan

Harmful and Beneficial Species in Cherry Orchards, Time To Be Seen and Damage Symptoms of Important Harmful Species in Nature in Erzincan Province

ABSTRACT: This study was carried out to determine harmful and beneficial species and time to be seen and damage symptoms of some harmful species in cherry orchards in Erzincan province in 2016-2018. In determining the species, the impact method, cultivation method, pitfall and pheromone traps were used. Surveys were carried out at regular intervals once a week in the cherry orchards of the towns and villages of Erzincan Central and Üzümlü districts, throughout the vegetation period. As a result of the study, 48 harmful (47 insect, 1 mite) and 34 useful species were identified in cherry orchards. *Rhagoletis cerasi* (Linnaeus), *Archips rosana* (Linnaeus), *Myzus cerasi* (Fabricius), *Tropinota (Epicometis) hirta* (Poda) and *Tetranychus urticae* (Koch) were determined as the most common and intensive pest species. *Chrysoperla carnea* (Stephens) (Neuroptera: Chrysopidae), *Adalia bipunctata* (Linnaeus), *Adalia fasciatopunctata revelieri* (Mulsant), *Coccinella semtempunctata* (Linnaeus), *Oenopia (Synharmonia) conglobata* (Linnaeus) (Coleoptera: Coccinellidae) and *Episyrphus balteatus* De Geer (Diptera: Syrphidae) were found to be the most intensive useful species. In nature, it was determined that adults of *R. cerasi* in May-July; adults of *A. rosana* in June-July, nymph and adults of *M. cerasi* in May-October, nymph and adults of *T. urticae* in May-October, adults of *T. hirta* in May were seen in the cherry orchards.

Keywords: Cherry, pest, parasitoid, predator, Erzincan

¹İsmail ALASERHAT (Orcid ID: 0000-0002-6929-0179), Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Erzincan, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İsmail ALASERHAT, e-mail: i_alaserhat36@hotmail.com

GİRİŞ

Kiraz, meyveleri erken olgunlaşan ılıman iklim meyvesi olup anavatanı Hazar Denizi ve Kuzeydoğu Anadolu arasındaki bölge ile Güney Kafkasya'dır. Gen merkezleri olarak bilinen bu alanlardan doğuya ve batıya yayılarak dünya üzerinde geniş bir alanı kaplamıştır (Özbek, 1978). Kirazın orijin merkezlerinden olan ülkemizin coğrafi yapısı ve ilkim koşulları birçok bölgede kaliteli kiraz yetiştiriciliğine uygundur (Demircan ve ark., 2004). Dünya kiraz üretimi 2 563 134 ton olup Türkiye 639 564 ton ile dünya kiraz üretiminde birinci sırada yer almaktadır (Anonymous, 2018).

Kiraz, besin değeri de yüksek aynı zamanda lezzetli olan bir meyvedir. Ayrıca gerek iç satımda gerekse ihracatında önemli getirisi olan bir meyve olup, yoğun işgücü kullanımı ile istihdam olanakları oluşturması bakımından önemlidir (Kaplan, 2019a). Öyle ki, 2017 yılında 60 121 ton kiraz ülkemizden ihraç edilmiş olup yaklaşık 159 milyon dolar ülke ekonomisine getirisi olmuştur (Anonymous, 2017).

Ülkemizde kiraz alanlarındaki faydalı ve zararlı türlerin belirlenmesine yönelik Nizamlioğlu, 1954; Aysu, 1955; Nizamoğlu, 1957; Gökmen, 1965; Ulu, 1983; Özbek ve ark., 1996; Özder, 1999; Ulusoy ve ark., 1999; Kovancı ve Kovancı, 2000; Çınar ve ark., 2004, Özkan ve ark., 2005; Özdem ve Kılınçer, 2009; Ertop ve Özpınar, 2011; Güneş, 2014; Özdem ve ark., 2017; Kaplan ve Alaserhat, 2018, Kaplan, 2019a, Özbek Çatal ve ark., 2020 vb. birçok çalışma yürütülmüş olup kirazda 70'in üzerinde zararlı türün olduğu ifade edilmiştir. Araştırmacılar, bu türlerden bazılarının çiçek, tomurcuk, yaprak ve meyvelerde bazılarının ise ağacın dal, gövde ve kök kısmında beslenerek zararlara yol açtıklarını ifade etmişlerdir.

Erzincan ili kiraz bahçelerinde üretimi sınırlayan birçok etken vardır. Bitki koruma sorunları, bu etkenlerden birisidir. Bilakis gerek il genelinde yürütülen saha çalışmaları, gerekse üreticilerden ve ilgili tarım kuruluşları ile yapılan istişareler sonucunda zararlıların önemli oranda kiraz bahçelerinde zarara yol açtığı, pestisit kullanımının da buna bağlı olarak giderek arttığı belirlenmiştir. Benzer sorunlar kiraz üretiminin yapıldığı bölgedeki diğer illerde (Erzurum, Iğdır) de baş göstermeye başlamıştır.

Son zamanlarda bölgede meyve yetiştiriciliğinin yapıldığı bahçelerde zararlılarla mücadelede rastgele insektisit kullanımı var olan doğal dengenin bozulmasına, zamanla zararlıların kullanılan kimyasallara dayanıklılık kazanmalarına yol açacaktır. Hatta daha önceden zarar oranı düşük olan bazı türlerin ilerde salgın yapma ihtimalini artıracaktır. Bu olumsuzlukların giderilmesi, çevre ve insan sağlığı açısından olduğu gibi piyasaya kaliteli ürünlerin sunulması açısından da önemlidir. Bu bağlamda entegre mücadelenin uygulanması sürdürülebilir bir tarımsal üretimi devam ettirebilmek ve kalkınmayı sağlamak için elzemdir.

Erzincan ilinde kiraz alanlarında bulunan zararlı ve faydalı türlerin tespitine yönelik şu ana bir çalışma yürütülmemiştir. Sonuçlandırılan çalışmamızla kiraz zararlıları ile mücadelede başarılı olabilmek için gerekli olan kiraz alanlarındaki türler belirlenmiş, doğada bulunma zamanları ve zarar şekilleri de ortaya çıkarılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmanın ana materyalini; Erzincan ili Üzümlü ve Merkez ilçelerindeki kiraz bahçeleri, farklı böcek türlerine ait ergin ve ergin öncesi dönemler oluşturmuştur. Ayrıca stereomikroskop, feromon ve çukur tuzaklar, böcek iğneleri, ephendorf tüpleri ve kültür kapları çalışmada kullanılan diğer materyalleri oluşturmuştur.

Yöntem

Zararlı ve Faydalı Türlerin Tespiti

Türlerin tespiti çalışmaları; Erzincan Merkez ve Üzümlü ilçesinde toplam 10 bahçede gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1). Çalışmada kontrol edilen ağaç sayısı il genelindeki kiraz ağaçlarının% 0.1'ini içermiştir (Bora ve Karaca, 1970). Örnekler 2016-2018 yıllarında haftada bir kez düzenli aralıklarla vejetasyon süresi boyunca kiraz bahçelerinden alınmıştır. Her bahçede incelenen ağaç sayısı Lazarov ve Grigorov (1961) esas alınarak belirlenmiş ve örnekleme bahçelerin bakımsız ve ilaçlanmamış olmasına özen gösterilmiştir (Çizelge 2).

Çizelge 1. Çalışmaların gerçekleştirildiği kiraz bahçeleri, bahçedeki ağaç sayıları

İlçeler	Belde ve Köyler	Bahçedeki Ağaç Sayısı	İncelenen Ağaç Sayısı
Merkez	Bahçeliköy	50	25
	Değirmenköy	35	25
	Elmaköy	40	25
	Ekmekli	55	25
	Kavakyolu	30	25
	Yalnızbağ	80	35
Üzümlü	Üzümlü Merkez	15	15
	Üzümlü Merkez	20	20
	Üzümlü Merkez	40	25
	Üzümlü Merkez	50	25
	Üzümlü Merkez	35	25

Çizelge 2. Kiraz bahçelerindeki toplam ağaç sayıları ve incelenmesi gereken ağaç sayıları

Toplam Ağaç Sayısı	İncelenmesi Gereken Ağaç Sayısı
1-20	Tamamı
21-70	21-30
71-150	31-40
151-300	41-80
301-1000	% 15

Türlerin tespitinde göz ile inceleme, darbe yöntemi, dal sayım yöntemi, feromon ve çukur tuzaklar kullanılmıştır.

Göz ile inceleme yöntemi

Kiraz ağaçlarındaki zararlı ve faydalıları saptayabilmek için vejetasyon süresince haftalık olarak yeterli sayıda (Lazarov ve Grigorov 1961) kiraz ağacının yaprak, tomurcuk, çiçek, meyve, dal, sürgün, gövde ve kök boğazı bir büyüteç (10 büyütme lup) ile incelenmiştir (Anonim, 2011). Ayrıca bu bitki parçaları gerek duyulduğunda polietilen torbalar içerisine konulmuş, laboratuvara getirilerek stereo mikroskop altında incelenmiştir.

Darbe yöntemi

Ağaçların üzerindeki hareketli zararlı ve faydalıların tespit edilmesi amacı ile kullanılan bir yöntem olup haftalık aralıklarla ve vejetasyon süresince uygulanmıştır. Bu yöntem göre örnekleme yapılıcağı bahçedeki ağaç sayısı esas alınmış, bahçe içerisinde tesadüfen ağaçlar seçilmiş, dört yönünden birer dalına üzerine lastik hortum geçirilmiş bir sopa ile aynı hızla üç kez vurulmuş (toplam 100 darbe), zararlı ve faydalıların steiner hunisinin içine düşmeleri sağlanmıştır (Anonim, 2011). Darbe sonucu steiner hunisinin altındaki şişede toplanan türler, öncelikle etil asetat kullanılarak öldürülmüş

sonra şişeden alınan ölü bireyler bir petri kutusu içerisinde laboratuvara getirilmiş, familyalarına göre ayrılmış, usulüne uygun olarak teşhise hazır hale getirilmiş ve teşhis edilmek üzere ilgili uzmana gönderilmiştir.

Dal sayımı ve kültüre alma yöntemi

Yaprakbitlerinin parazitoitleri ve ağaç üzerinde kışı geçiren kabuklubit, koşnil gibi zararlıları tespit etmek için takriben 20 cm uzunluğundaki sürgün ve dal örnekleri kesilerek bir kese kâğıdına konulmuştur. Daha sonra bu örnekler buz kutusu içerisine yerleştirilmiş ve laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvara getirilen bu örnekler stereomikroskop altında incelenerek diğer zararlılardan ve artıklardan temizlenmiş, oda koşulları olan 25°C sıcaklık ve %60–80 nemde parazitoit çıkartma kutularına konarak kültüre alınmıştır (Anonim, 2011). Elde edilen parazitoitler öncelikle bir ağız aspiratörü veya yumuşak pens vasıtası ile parazitoit çıkartma kutusundan alınmış, içerisinde %90 etil alkol bulunan ephendorf tüplere aktarılmış, familyalarına göre gruplandırılmış, daha sonra teşhis edilmek üzere ilgili taksonomiste gönderilmiştir.

Çukur tuzak (pitfall) yöntemi

Kiraz bahçelerinde bulunan Carabidae, Silphidae, Staphylinidae, Tenebrionidae vb. türleri tespit etmek amacı ile Erzincan Merkez ve Üzümlü ilçesinden birer bahçede, her bahçeye 20 adet pitfall tuzak (çukur) yerleştirilmiştir. Hedeflenen familyalara ait böcek türlerinin yakalanması amacı ile 15 cm derinliğinde, 17 cm genişliğinde çukur kaplar kullanılmıştır. Öncelikle bu kapların içerisine bir miktar su konulmuş, içerisine bir iki damla bulaşık deterjanı damlatılarak karıştırılmış, daha sonra kapların ağız kısmı toprağın üst seviyesi ile aynı hizada olacak şekilde kiraz ağaçlarının taç izdüşümüne denk gelen kısımlarında toprağın içine gömülmüştür (Aslan ve ark., 2008).

Feromon tuzakların kullanımı

Yaprakbükten (Tortricidae) türlerini belirlemek amacı ile Erzincan Merkez ve Üzümlü ilçesinden birer bahçede yerden 1,5–2 metre yüksekliğe ve ağaçların güneydoğu yönüne Pherocon tipi eşeysel çekici tuzaklar asılmıştır. Tuzak içerisindeki feromon kapsüller, prospektüsüne uygun (4–6 haftalık aralıklarla) bir şekilde değiştirilmiştir (Canbay ve Tozlu, 2013). Ayrıca Kiraz sineğinin izlenmesinde 15x20 cm boyutlarında Rebell sarı renkli görsel yapışkan tuzak + Amonyak tablet kullanılmıştır (Özdem, 2001). Kiraz ağaçlarına asılı olan bu tuzaklar, vejetasyon süresince düzenli aralıklarla (haftalık) incelenmiş, gerek duyulduğunda yenileri ile değiştirilmiştir.

Laboratuvar Çalışmaları

Çalışmaların yürütüldüğü bahçelerden toplanan akar türü, böcekler laboratuvarında öncelikle familyalarına göre gruplandırılarak numaralandırılmıştır. Buna ilaveten kırmızı örümcek ve yaprakbiti gibi türler içerisinde %70 etil alkol bulunan tüplere konulmuştur. Ergin öncesi dönemler üzerinde buldukları bitki parçaları ile birlikte laboratuvarında kültür kafeslerine alınmış ve erginler elde edilmiştir. Son olarak yakalanan ve erginleri elde edilen böcekler takım, familya ve türlerine göre iğnelenmiş, etiketlenmiş ve teşhisleri yapılmak üzere ilgili konu uzmanlarına gönderilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Erzincan ili kiraz bahçelerinde tespit edilen zararlı türler

Çalışma sonucunda Erzincan ili kiraz bahçelerinde 1 akar ve 47 böcek olmak üzere toplam 48 zararlı tür saptanmıştır (Çizelge 3). Belirlenen zararlı türlerden *Tetranychus urticae* (Koch), *Myzus cerasi* (Fabricius), *Tropinota (Epicometis) hirta* (Poda), *Rhagoletis cerasi* (Linnaeus) ve *Archips rosana* (Linnaeus)'nın ekonomik yönden önemli zararlılar (en yaygın ve yoğun türler) olduğu saptanmıştır.

Çizelge 3. Erzincan ili kiraz bahçelerinde tespit edilen zararlı akar ve böcek türleri

Takım	Familya	Tür	
Acarina	Tetranychidae	<i>Tetranychus urticae</i> (Koch)	
Hemiptera	Aphididae	<i>Hyalopterus pruni</i> (Geoffroy)	
		<i>Myzus cerasi</i> (Fabricius)	
		<i>Myzus (Nectarosiphon) persicae</i> (Sulzer)	
	Cicadellidae	<i>Empoasca decipiens</i> (Pao)	
	Tingidae	<i>Stephanitis pyri</i> (Fabricius)	
Coleoptera	Buprestidae	<i>Capnodis tenebrionis</i> (Linnaeus)	
	Carabidae	<i>Amara (Amara) aenea</i> (De Geer)	
		<i>Microlestes shalbergi</i> Holdhaus	
		<i>Procrustes</i> sp.	
		<i>Scarites (Parallelomorphus) subcylindricus</i> Chaudoir	
		<i>Pseudoophonus (Pseudoophonus) griseus</i> (Panzer)	
	Curculionidae	<i>Pseudoophonus (Pseudoophonus) rufipes</i> (De Geer)	
		<i>Uphonus cribricollis</i> (Dejean)	
		<i>Ceutorhynchus picitarsis</i> Gyllenhal	
		<i>Magdalis ruficornis</i> (Linnaeus)	
		<i>Phyllobius glaucus</i> (Scopoli)	
		<i>Sitona hispidulatus</i> (Fabricius)	
		Melolonthidae	<i>Polyphylla (Polyphylla) fullo</i> (Linnaeus)
		Rhynchitidae	<i>Tatianaerhynchites aequatus</i> (Linnaeus)
Scarabaeidae		<i>Tropinota (Epicometis) hirta</i> (Poda)	
Scolytidae		<i>Scolytus rugulosus</i> (Müller)	
Silphidae	<i>Ablattaria laevigata</i> (Fabricius)		
	<i>Silpha carinata</i> Herbst		
	<i>Silpha obscura</i> Linnaeus		
Tenebrionidae	<i>Gonocephalum pusillum</i> (Fabricius)		
	<i>Crypticus quisquilius</i> (Linnaeus)		
Diptera	Tephritidae	<i>Rhagoletis cerasi</i> (Linnaeus)	
	Tenthredinidae	<i>Caliroa limacina</i> (Retzius)	
Hymenoptera	Formicidae	<i>Camponotus xerxes</i> Forel	
		<i>Cataglyphis aenescens</i> (Nylander)	
		<i>Cataglyphis nodus</i> (Brullé)	
		<i>Formica cunicularia</i> Latreille	
		<i>Formica sanguinea</i> Latreille	
		<i>Lasius flavus</i> (Fabricius)	
		<i>Lasius paralienus</i> Seifert	
		<i>Lasius turcicus</i> Santschi	
		<i>Myrmica sabuleti</i> Meinert	
		<i>Plagiolepis taurica</i> Santschi	
		<i>Ponera coarctata</i> (Latreille)	
		<i>Solenopsis fugax</i> (Latreille)	
		<i>Tapinoma erraticum</i> (Latreille)	
Lepidoptera	Tortricidae	<i>Tetramorium cf. caespitum</i> (Linnaeus)	
		<i>Archips rosana</i> (Linnaeus)	
		<i>Archips xylosteana</i> (Linnaeus)	
	Gelechiidae	<i>Cnephasia tianshanica</i> (Filipjev)	
		<i>Spilota ocellana</i> (Denis & Schiffermüller)	
		<i>Recurvaria nanella</i> (Denis & Schiffermüller)	

Ülkemiz kiraz üretim alanlarında gerçekleştirilen araştırmalarda, Özder (1999), Tekirdağ kiraz plantasyonlarında 23 zararlı tür belirlemiş ve bunlardan 5 türün yaygın olduğunu belirtmiştir. Ulusoy ve ark. (1999), Adana'nın Pozantı ve Ulukışla ilçeleri kirazlıklarında toplam 86; Çınar ve ark. (2004), Mardin ve Elazığ kiraz bahçelerinde toplam 36 zararlı böcek türü belirlemişlerdir. Ertop ve Özpınar

(2011), Çanakkale ili kiraz bahçelerinde yürüttükleri çalışma sonucunda 51 böcek ve 4 akar türü belirlemişler. Ayrıca belirlenen türlerden *R. cerasi*, *A. rosana*, *M. cerasi*, *Cydia molesta* (Busck), *Lymantria dispar* (L.), *T. hirta*, *S. rugulosus* ve *C. tenebrionis*'in kiraz ağaçlarında önemli zarara neden olduklarını gözlemlemişlerdir. Kaplan (2019a), Diyarbakır ili kiraz bahçelerinde yürüttüğü çalışma sonucunda biri akar olmak üzere toplam 29 zararlı tür belirlemiş, bunlardan *A. rosana*, *R. cerasi*, *T. hirta*, *S. pyri*, *C. tenebrionis*, *S. rugulosus*, *M. cerasi* ve *T. urticae*'nin ekonomik yönden zararlı olduğunu gözlemlemiştir. Özbek Çatal ve ark. (2020), Adana ili kiraz yetiştiriciliği yapılan alanlarda yürüttükleri çalışma sonucunda 7 takıma bağlı 17 familyadan 26 zararlı tür belirlemişlerdir. Ayrıca tespit edilen zararlı türlerden *R. cerasi*, *Drosophila suzukii* (Matsumura), *T. hirta*, *S. rugulosus*, *M. cerasi*, *A. rosanus* ve *S. pyri*'nin bölgede yaygın olarak bulunduğu ve zarar yaptığı ifade edilmiştir.

Erzincan ili kiraz bahçelerinde tespit edilen faydalı türler

Çalışma sonucunda kiraz bahçelerinde 6 takıma ait 10 familya giren 34 faydalı tür tespit edilmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. Erzincan ili kiraz bahçelerinde tespit edilen genel predatör ve parazitoit türler

Takım	Familya	Tür
Dermaptera	Forficulidae	<i>Forficula auricularia</i> Linnaeus
	Anthocoridae	<i>Anthocoris pilosus</i> (Jakovlev) <i>Orius minutus</i> (Linnaeus)
Hemiptera	Miridae	<i>Deraeocoris (Knightocapsus) lutescens</i> (Schilling) <i>Deraeocoris (Deraeocoris) rutilus</i> (Herrich-Schaeffer) <i>Deraeocoris (Camptobrochis) serenus</i> (Douglas & Scott)
	Chrysopidae	<i>Chrysoperla carnea</i> (Stephens)
Neuroptera	Carabidae	<i>Calathus (Calathus) longicollis</i> Motschulsky <i>Carabus (Tomocarabus) scabripennis</i> Chaudoir <i>Harpalus</i> sp.
	Coccinellidae	<i>Adalia bipunctata</i> (Linnaeus) <i>Adalia fasciatopunctata revelieri</i> (Mulsant) <i>Brumus (Exochomus) quadripustulatus</i> (Linnaeus) <i>Brumus (Exochomus) sp.</i> (Linnaeus) <i>Chilocorus bipustulatus</i> (Linnaeus) <i>Coccinella quatuordecimpustulata</i> (Linnaeus) <i>Coccinella semtempunctata</i> (Linnaeus) <i>Exochomus migromaculatus</i> (Goeze) <i>Oenopia (Synharmonia) conglobata</i> (Linnaeus) <i>Psyllobora vigintiduopunctata</i> (Linnaeus) <i>Scymnus frontalis</i> (Fabricius) <i>Stethorus punctillum</i> Weise
Coleoptera	Staphylinidae	<i>Paederus mesopotamicus</i> Eppelsheim <i>Platydracus (Platydracus) stercorarius</i> (Olivier) <i>Philonthus (Philonthus) laminatus</i> (Creutzer) <i>Xantholinus</i> sp.
	Syrphidae	<i>Episyrphus balteatus</i> De Geer <i>Sphaerophoria scripta</i> (Linnaeus)
Diptera	Chamaemyiidae	<i>Leucopis</i> sp.
	Braconidae	<i>Aphidius ambiguus</i> (Haliday) <i>Aphidius avenae</i> (Haliday) <i>Aphidius eadyi</i> (Stary, González&Hall) <i>Lipolexis gracilis</i> (Foerster) <i>Praon dorsale</i> (Haliday)
Hymenoptera		

Özder (1999), Tekirdağ ili kiraz bahçelerinde yürüttüğü çalışma sonucunda 17 parazitoit ve 12 predatör olmak üzere toplam 29 faydalı tür tespit etmiştir. Ertop ve Özpınar (2011), Çanakkale ili kiraz bahçelerinde 13 predatör ve 6 parazitoit tür olmak üzere 19 faydalı tür belirlemiştir. Kaplan (2019a), Diyarbakır ili kiraz bahçelerinde yürütmüş olduğu çalışma sonucunda 5 takım, 6 familya giren 14 faydalı tür saptamıştır.

Belirlenen doğal düşmanlardan olan Braconidae familyasına giren parazitoit türler, çalışma süresince tespit edilen yaprakbitlerinden elde edilmiştir. Kiraz bahçelerindeki genel predatör türlerden olan Coccinellidae familyasına ait 12 tür belirlenmiştir. Bu türlerden sırası ile *C. semtempunctata*, *A. fasciatopunctata revelieri*, *O. conglobata* ve *A. bipunctata*'nın Erzincan ili kiraz bahçelerinde yaygın ve yoğun oldukları gözlenmiştir. Ayrıca Syrphidae familyasına bağlı *E. balteatus* ve *S. scripta* türleri belirlenirken, Chrysopidae familyasından *C. carnea* ergin ve larvalarının kiraz bahçelerinde yoğun olarak buldukları da gözlenmiştir.

Bozbek (2012) ve Alaserhat (2019) elma bahçelerinde; Alaserhat ve Güçlü (2016) kuşburnu plantasyonlarında; Kütük ve Güçlü (2016) kirazlıklarda; Alaserhat ve Canbay (2017) biber tarlalarında; Alaserhat ve Kaplan (2017) akasya alanlarında *O. minutus* (Anthocoridae), *Nabis punctatus* Costa (Nabidae), *Nagusta goedeli* Kolenatil (Reduvidae), *C. carnea* (Chrysopidae), *A. fasciatopunctata revelieri*, *Adalia decempunctata* (Linnaeus), *A. bipunctata*, *Chilocorus bipustulatus* (Linnaeus), *Coccinella semtempunctata*, *C. undecimpunctata* L., *Exochomus quadripustulatus* (Linnaeus), *Hippodamia variegata* Goeze, *O. conglobata*, *Scymnus* sp. ve *Stethorus* sp. (Coccinellidae), *Episyrphus balteatus*, *Eristalis arbustorum* L. ve *Eupeodes corollae* (Fabricius) (Syrphidae)'nin zararlı böcek türleri ile bir arada bulunan predatörler olduğunu ve bu predatör türlerin yayılış ve yoğunluk açısından önemli olduklarını belirtmişlerdir.

Çalışmada genel predatör türlerden olan *Chrysoperla carnea* larvalarının kiraz bahçelerinde zararlı olan yaprakbitlerinin nimf ve erginleri ile beslendikleri saptanmıştır. *Chrysoperla carnea* üzerinde daha önceden yapılan çalışmalarda Kaya ve Öncüer (1988) ve Yoldaş (1994), *C. carnea* larvalarının bazı akar türleri ve kabuklubitler, thripsler, yaprakbitleri, psyllidler, beyazsinekler, Lepidoptera'ların larva ve yumurtaları ve Chrysomelidlerin larvaları ile beslendiğini; Cranshaw (2004) ise erginlerin polen ve nektar ile beslendiğini, larvalarının ise thrips, yaprakbiti ve bazı küçük tırtıllar üzerinde predatör olarak beslendiğini bildirmişlerdir.

Bazı önemli zararlı türlerin doğada görülme zamanı

Kiraz sineği, *Rhagoletis cerasi* (Linnaeus)

Rhagoletis cerasi ülkemizde olduğu gibi Erzincan ilinde de kirazın ana zararlısı olarak tespit edilmiştir. Kiraz sineği mayıs ayının ilk haftasından temmuz ayının üçüncü haftasına kadar olan dönemde eşeysel çekici (feromon) tuzaklarda yakalanmıştır. Ergin sineklerin uçuş periyodu doğada takriben 2,5 ay kadar sürmüştür. Polenlerle beslenen erginlerin yumurtalarından çıkan larvaların meyvelerde zararlı olduğu, meyvenin etli kısmında beslendiği, larvanın olgunlaştıktan sonra meyveyi delerek toprağa düştüğü ve burada pupa olup kışladığı tespit edilmiştir. Kiraz sineği zararına uğrayan meyvelerin sağlıklı olan diğer meyvelere nazaran kalite ve kantitesinin düştüğü belirlenmiştir. Gerek Avrupa'da ve gerekse Türkiye'de Kiraz sineği ile mücadele edilmediği takdirde ekonomik düzeyde meyve zararı ve verim kayıplarının kaçınılmaz olacağı ifade edilmiştir (Ulusoy ve ark., 1999; Vogt, 2002; Daniel ve Wyss, 2003; Özbek Çatal ve Ulusoy, 2018). Ulusoy ve ark. (1999), Adana'nın Pozantı ilçesi kiraz bahçelerinde *R. cerasi* erginlerinin mayıs sonlarında çıkış yaptığını, erginlerinin ağustos ortalarına kadar doğada bulunduğunu; Tezcan ve Gülperçin (2000), *R. cerasi*'nin Manisa ve İzmir kiraz bahçelerinin ana zararlısı olduğunu; erginlerin nisan sonunda çıkış yaptıklarını ve mayıs sonuna kadar

ergin çıkışının doğada devam ettiğini ifade etmişlerdir. Borovinoва ve Sredkov (2006), Bulgaristan'da, kiraz üretiminin entegre ve geleneksel yöntemlerle yapıldığı alanlarda ana zararlı olarak *R. cerasi*'yi belirlemişlerdir. Kaplan (2019b), Elazığ ili kiraz bahçelerinde yürüttüğü çalışmada Kiraz sineği erginlerinin Mayıs ayının ilk haftasından itibaren görülmeye başladığını, ergin uçuşunun 21-42 gün sürdüğünü tespit etmiştir. Ayrıca vejetasyon süresi, rakım, yöney ve ekolojik koşulların; doğada ilk erginlerin çıkış tarihi, popülasyon gelişimi ve bitişini etkilediğini, bununla birlikte yıllara göre değişmekle birlikte meyvelerde %0.2-0,4 oranında bulaşıklığa yol açtığını ifade etmiştir. Özbek Çatal ve ark. (2020), kirazın ana zararlısı olan ve kirazda ekonomik ölçüde zarar meydana getiren *R. cerasi* erginlerinin Adana ili kiraz bahçelerinde Mayıs ayının sonlarına doğru görülmeye başladığını ve meyvelerde kurtlanmaya sebep olduğunu ifade etmişlerdir. Araştırmacılar larva zararının çok önemli olduğunu meyve verim ve kalitesini olumsuz etkilediğini, özellikle de ihracata gidecek ürünlerin pazar değerini düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Elma yaprakbükeni, *Archips rosana* (Linnaeus)

Archips türleri içinde en yoğun ve yaygın tür olarak *A. rosana* belirlenmiştir. Erzincan ilinde *A. rosana*'nın larvaları kiraz yapraklarında nisanın ikinci haftasından sonra, erginleri ise haziranın birinci haftasından itibaren görülmüştür. Temmuzun ikinci haftasında ise erginler son kez tuzaklarda görülmüştür. Ergin uçuş periyodunun doğada yaklaşık olarak 1,5 ay sürdüğü tespit edilmiştir. Zararlının larvaları yeni sürmüş yaprakların uç kısmını, gözleri yiyerek beslenirler. Larvaların ağızlarından çıkardıkları ipeksi ağlarla tek yaprağı orta damar doğrultusunda puro gibi uzunlamasına sardıkları, birkaç adet genç yaprağı ise birbirine bağlayıp buket haline getirdikleri saptanmıştır. Yüksek popülasyon yoğunluğuna sahip bahçelerde önlem alınmadığında tüm yaprakların zarar gördüğü dolayısı ile kiraz ağaçlarında verim ve kalite kaybına yol açtığı da saptanmıştır. Özder (1999), Tekirdağ kiraz alanlarında yürüttüğü çalışma sonucunda 23 zararlı tür tespit etmiş, bunlar içerisinde *Archips* türlerinin yoğun bir şekilde bahçelerde bulunduğunu ifade etmiştir. Çınar ve ark. (2004), Mardin ili kiraz bahçelerinde *A. rosanus* larvalarının Şubat sonlarında yapraklarda, Elazığ kiraz alanlarında ise Mart ayının ilk yarısında gözlemlendiğini, birinci ve ikinci dönem larvaların tomurcuk ve çiçeklerde beslendiği, yeni sürmüş 2-10 yaprağı birbirine bağlayıp buket haline getirdiğini bildirmişlerdir. Canbay ve Tozlu (2013), Erzincan ili elma ağaçlarında yürüttükleri çalışma sonucunda *Archips rosana*, *Archips podana* (Scopoli) ve *Archips xylosteana* (L.) (Lepidoptera: Tortricidae) yaprakbükten türlerini tespit etmişlerdir. Bu türlerden *A. rosana* larvalarının ilk olarak 2010 yılında 16 Mart'ta, 2011 yılında 7 Nisan'da; ilk erginlerin tuzaklarda 2010 yılında 26 Mayıs'ta 2011 yılında 16 Haziran'da görüldüğü; erginlerin son olarak tuzaklarda 2010 yılında 8 Temmuz'da, 2011 yılında 20 Temmuz'da görüldüğünü saptamışlardır. Araştırmacılar doğadaki ergin uçuş periyodunun 2010 yılında 35 gün, 2011 yılında 34 gün sürdüğünü belirtmişlerdir. Kaplan ve Alaserhat (2018), *A. rosana* erginlerinin Elazığ ve Mardin kiraz plantasyonlarında tuzaklarda Mayısın üçüncü haftası ile temmuzun son haftasına kadar olan dönemde tespit edildiğini ve doğada 64-71 gün kadar uçuşunu devam ettirdiğini bildirmişlerdir. Kaplan (2019a), *Archips* türlerinin genç yaprakları büküğünü, tek yaprağı orta damar doğrultusunda puro şeklinde uzunlamasına sardığını, 3-6 adet yaprağı birbirine bağladığını ve buket haline getirdiğini belirtmiştir. Yüksek popülasyon yoğunluğuna sahip bahçelerde önlem alınmadığında yaprakların tamamında zararlanmaların olduğu, ağaçlarda verim ve kalite kaybına neden olduğu ifade edilmiştir. Özbek Çatal ve ark. (2020), Adana ili kiraz bahçelerinde Elma yaprakbükeni, *A. rosanus*'un yaygın görülen ve zarar yapan bir diğer tür olduğunu, larvaların karakteristik olarak yaprakları bükerek birbirine bağlayıp buket haline getirdiğini belirtmişlerdir.

Kiraz siyah yaprakbiti, *Myzus cerasi* (Fabricius)

Myzus cerasi, yaprak bitleri içerisinde en yaygın ve yoğun tür olarak tespit edilmiş, Mayıs-ekim ayları boyunca ağaçların genç sürgün ve yapraklarında görüldüğü, bilhassa Mayıs ayının ilk haftasından Haziran ayının sonuna kadar olan dönemde popülasyonlarının maksimum seviyelere [720 adet/sürgün (10 cm uzunluğunda sürgün)] ulaştığı tespit edilmiştir. Zararlının özellikle kiraz yapraklarının alt yüzeylerinde ve sürgün uçlarında beslendikleri ve bu beslenme sonucunda yaprakların kıvrıldığı, buruştuğu ve sürgünlerin de gelişemediği belirlenmiştir. Ayrıca beslenme sonucunda bol miktarda tatlı madde salgıladıkları ve bunun da fumajine yol açtığı saptanmıştır. Çınar ve ark. (2004), Kiraz siyah yaprakbitinin Elazığ, Mardin kiraz bahçelerinde nisan-eylül döneminde görüldüğünü ve zarar yaptığını belirtmiştir. Kaplan (2019a), Diyarbakır ili kiraz bahçelerinde *M. cerasi*'nin yaygın bir tür olarak bulunduğunu, nisan-eylül ayları arasında görüldüğünü ifade etmiştir. Araştırmacı zararlının nisan ve Mayıs aylarında genç sürgünlerde ve küçük yapraklarda yoğun koloniler oluşturduğunu, beslenme sonucunda yaprakların bükülmesine ve fumajine yol açtığını saptamıştır. Özbek Çatal ve ark. (2020), Adana ili kiraz bahçelerinde yaygın olarak görülen zararlıların başında *M. cerasi*'nin olduğunu, bu türün rakıma bağlı olarak nisan ayının sonlarından itibaren bahçelerde görüldüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca zararlının özellikle yağışlı geçen ilkbahar aylarında koloni oluşturarak sürgün gelişimini bozduğu ve çok fazla miktarlarda fumajine neden olduğunu da gözlemişlerdir.

Baklazınını, *Tropinota (Epicometis) hirta* (Poda)

Kiraz ağaçlarının çiçeklenmesi ile beraber Baklazınını (*T. hirta*) erginleri, içerisinde su olan mavi leğen tuzaklarda Mayısın ilk haftasından itibaren görülmüş, ergin sayısı Mayısın ikinci haftasında en yüksek düzeye çıkmış ve Mayısın son haftasına kadar erginler tuzaklarda görülmüştür. Zararlının direkt çiçekleri yiyerek beslendiği ve zarara neden olduğu belirlenmiştir. Erden (1988), polifag bir zararlı olan Baklazınını erginlerinin yumuşak ve taş çekirdekli meyve ağaçlarının çiçeklerinde beslenerek zarar yaptığını ifade etmiştir. *Tropinota hirta*'nın Çınar ve ark., (2004) kiraz çiçekleri ile beslendiğini, Ulusoy ve ark. (1999) ise kirazlarda önemli bir zararlı tür olduğunu bildirmiştir. Kaplan (2019a), Diyarbakır ili kiraz bahçelerinde Baklazınını erginlerinin çiçekleri yiyerek zarara yol açtığını, çiçeklenme başlangıcı olan nisanın ilk haftasından itibaren mavi leğen tuzaklarda görüldüğünü, tuzaklardaki ergin sayısının nisanın ortalarında maksimum seviyeye çıktığını ve Mayısın birinci haftasında ise erginlerin tuzaklarda son olarak görüldüğünü saptamıştır. Alaserhat (2019), Baklazınını'nın Erzincan ili elma bahçelerinde çiçekleri yiyerek zararlı olduğunu, çiçeklenme başlangıcı olan Mayısın ikinci haftasından itibaren erginlerinin görüldüğünü, ergin sayısının Mayısın üçüncü haftasında maksimum seviyeye çıktığını, erginlerin Mayıs sonunda son olarak görüldüğünü ifade etmiştir. Özbek Çatal ve ark. (2020), Adana ilinde çiçeklenmenin çok yoğun olduğu kiraz bahçelerinde *T. hirta* popülasyonunun yüksek olduğunu, üreticilerin birçoğunun meyve seyreltmesine neden olduğunu düşünerek zararlıyı önemsemediklerini ifade etmişlerdir.

İki noktalı kırmızı örümcek, *Tetranychus urticae* Koch

Tetranychus urticae nimf ve erginleri ilk olarak yapraklarda Mayısın son haftasından itibaren görülmeye başlanmış, Haziranın son haftasında (sıcaklıkların yükselmeye başladığı dönem) popülasyonları artmıştır. Bu dönem hasat sonuna denk geldiği için, bu dönemden sonra üreticilerin bu duruma çok dikkat etmediği; öyle ki bazı bahçelerde yaprakların tamamına yakın kısmında iki noktalı kırmızı örümcek zararından dolayı kurumaların görüldüğü saptanmıştır. Kiraz yapraklarında *T. urticae*'nin nimf ve erginleri bitki özsuynunu emerek beslenirler. Bu beslenme sonucunda yapraktaki klorofillerin parçalanmasına ve fotosentezin engellenmesine neden olurlar. İki noktalı kırmızı örümceğin yapraklardaki beslenmesi sonucunda yapraklarda önce beyaz, daha sonra sarımsı ve kahverengimsi

alanlar oluşur. Zamanla bu alanlar birleşerek yaprakların kurumasına, dökülmesine, meyvelerin de güneş ışığına maruz kalmasına ve meyvelerde güneş yanıklığının oluşmasına, nihayetinde ürün kaybına neden olur. Kaplan (2019a), iki noktalı kırmızı örümcek erginlerinin ilk olarak nisan ayının ikinci veya üçüncü haftasında Diyarbakır ili kiraz bahçelerinde yapraklarda görüldüğünü ve kiraz ağaçlarında önemli zararlılardan biri olduğunu ifade etmiştir. Alaserhat (2019), *T. urticae* erginlerinin ilk olarak iklim koşullarına göre mayısın son haftasında Erzincan ili elma bahçelerinde yapraklarda saptandığını, popülasyonunun temmuzda yükseldiğini, elma plantasyonlarında önemli zararlılardan biri olduğunu belirtmiştir.

SONUÇ

Erzincan ili kiraz bahçelerinde zararlı ve faydalı türler, kiraz yetiştiriciliği için önem arz eden bazı zararlı türlerin doğada görülme zamanı ve zarar belirtilerinin saptanması maksadı ile gerçekleştirilen bu çalışma neticesinde 1'i akar ve 47'si böcek toplam 48 zararlı tür ile 5'i parazitoit ve 29 predatör toplam 34 faydalı tür tespit edilmiştir.

Kiraz alanlarında önemli tür olarak tespit edilen türlerden olan ve kirazın ana zararlısı olan Kiraz sineği, *R. cerasi* erginleri mayısın ilk haftasından itibaren kiraz bahçelerinde saptanmış, ergin sineklerin uçuş periyodu ise yaklaşık 2,5 ay kadar sürmüştür. Elma yaprakbükeni, *A. rosana* erginleri haziranın ilk haftasından temmuzun ikinci haftasına kadar olan dönemde tuzaklarda tespit edilmiş, ergin kelebeklerin doğada 1,5 ay kadar uçuşlarının devam ettiği belirlenmiştir. Tespit edilen yaprakbiti türleri içerisinde en yoğun ve yaygın olarak belirlenen tür olan Kiraz siyah yaprakbiti, *M. cerasi* mayıs-ekim aylarında ağaçların taze olan uç sürgünlerinde ve yaprak alt yüzeyinde yoğun popülasyonlar oluşturduğu ve beslendiği saptanmıştır. Önemli olarak tespit edilen türlerden Baklazınını, *T. hirta* erginleri çiçeklenme dönemini kapsayan mayıs ayı boyunca kiraz bahçelerinde saptanmıştır. Önemli zararlılardan bir diğeri olan İki noktalı kırmızı örümcek, *T. urticae* nimf ve erginleri ilk olarak mayısın son haftasından itibaren yapraklarda görülmeye başlamış ve vejetasyon sonuna kadar kiraz ağaçlarının yapraklarında buldukları ve yapraklardaki bitki öz suyunu emerek zarara yola açtıkları belirlenmiştir.

Günümüzde gelişigüzel insektisit kullanımının olumsuz etkilerinin görülmeye başlaması sonucunda insan-çevre sağlığının ve biyolojik çeşitliliğin korunması ön planda tutulmaya başlanmıştır. Bu bağlamda zararlı bir tür ile mücadelede ederken tüm faktörlerin çevresiyle olan etkileşimine bakmak gerekmektedir. Doğal düşman çeşitliliği ve zararlı popülasyonunun yüksek olduğu kiraz alanlarında geniş spektrumlu kimyasallardan ve gereksiz ilaçlamalardan kaçınılması önerilmektedir. Çünkü zararlılara karşı mücadelede uygulanmasını hedeflediğimiz tüm mücadele metotlarını içerisinde alan entegre mücadele çalışmalarında önemli adımlar atabilmek için biyolojik mücadele kapsamında olan faydalı türlerin korunması ve etkinliklerinin artırılması gerekmektedir. Tarımsal üretimin yapıldığı bir alanda var olan faunanın belirlenmesi ise "Entegre mücadele" programlarının ilk basamağıdır.

Kiraz zararlıları ağaçların tomurcuk, çiçek, yaprak, sürgün ve meyvelerinde beslenerek kalite ve kantiteyi düşürmektedir. Gerek kiraz ve gerekse diğer meyve bahçelerinde zararlı olan türlere karşı gelişigüzel pestisit kullanımı o alanda bulunan canlılar arasındaki doğal dengeyi bozacak, zararlı türlerin dayanıklılık kazanmalarına yol açacak, buda ileride mevcut olan yâda yeni türlerin salgın yapma ihtimalini artıracaktır. Nihayetinde kiraz plantasyonlarında zararlılarla mücadelede başarılı olabilmek doğada var olan doğal düşmanların tespitine, korunmasına ve bu türlerin etkinliklerinin artırılmasına bağlıdır. Bu bağlamda çalışma sonucunda elde edilen somut veriler kiraz üreticileri ile paylaşılarak ilaçlama zamanı ve sayısı konusunda onlara yardımcı olacaktır. Böylece ürünlerdeki verim ve kalite kaybının, gereksiz ilaçlamaların önüne geçilecek; kalıntı problemleri giderilmesi ile ihracattaki sorunlar yaşanmayacak ve sağlıklı bir şekilde ilaç kalıntısı olmayan kiraz tüketilebilecektir.

TEŞEKKÜR

Coccinellidae teşhisleri emekli öğretim üyesi Prof. Dr. Nedim UYGUN (Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü), Dermaptera teşhisi Prof. Dr. Ali DEMİRİSOY (Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü), Diptera teşhisleri Prof. Dr. Rüstem HAYAT (Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü), Chrysopidae teşhisleri Prof. Dr. Ali SATAR (Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü), Buprestidae teşhisi Prof. Dr. Göksel TOZLU (Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü), Staphylinidae teşhisleri Prof. Dr. İnanç ÖZGEN (Fırat Üniversitesi, Baskil Meslek Yüksekokulu), Curculionidae ve Rhynchitidae teşhisleri Doç. Dr. Mahmut ERBEY (Ahi Evran Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü), Carabidae teşhisleri Doç. Dr. Memiş KESDEK (Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fethiye Ali Sıtkı Mefharet Koçman Meslek Yüksekokulu), Formicidae teşhisleri Doç. Dr. Kadri KIRAN (Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü), Lepidoptera teşhisleri Dr. Mustafa ÖZDEMİR (Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü), Anthocoridae ve Miridae teşhisleri Dr. Gülten YAZICI (Ankara Zirai Mücadele Merkez Araştırma Enstitüsü) ve Braconidae teşhisleri Doç. Dr. Coşkun GÜÇLÜ (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü) tarafından yapılmış olup, tüm hocalarıma teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü'ne ve Erzincan Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

KAYNAKLAR

- Alaserhat İ, Güçlü Ş, 2016. Survey of aphid species (Hemiptera: Aphididae) and their associated parasitoid and predator species on *Rosa* spp. in Turkey. *Egyptian Journal of Biological Pest Control*, 26 (4): 849-850.
- Alaserhat İ, Canbay A, 2017. Aphididae species, their parasitoids, predators, and parasitism rates on pepper (*Capsicum annuum* L.). *Entomological News*, 127 (1): 36-50.
- Alaserhat İ, Kaplan M, 2017. Ovacık (Tunceli) ilçesindeki Akasyalarda (*Robinia* spp.) bulunan zararlı ve faydalı böcek türleri. *Türkiye Entomoloji Bülteni*, 7 (3): 21-28.
- Alaserhat İ, 2019. Erzincan ili elma ağaçlarında bulunan zararlı ve faydalı böcek türleri ile bazı önemli zararlı türlerin doğada görülme zamanı. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 17: 1116-1124.
- Anonim, 2011. Kiraz Entegre Mücadele Teknik Talimatı. Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara, 156 s.
- Anonymous, 2017. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim tarihi: 14.02.2020).
- Anonymous, 2018. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (Erişim tarihi: 14.02.2020).
- Aslan B, Aslan EG, Karaca İ, Kaya M, 2008. Kasnak meşesi tabiatı koruma alanında (Isparta) farklı habitatlarda çukur tuzak yöntemi ile yakalanan Carabidae ve Tenebrionidae (Coleoptera) türleri ile biyolojik çeşitlilik parametrelerinin karşılaştırması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi (E-dergi)*, 3 (2): 122-132.
- Aysu R, 1955. Yaprakbükten "Cocoecia". *Bornova Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü Yayınları*, İzmir, Yayın no: 39.
- Bora T, Karaca İ, 1970. Kültür Bitkilerinde Hastalığın ve Zararın Ölçülmesi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Yardımcı Ders Kitabı*, İzmir, Yayın no:167, 43 s.

- Borovinova, M, Sredkov I, 2006. Comparison of integrated and conventional plant protection of cherry orchards. Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj, XXXIV
- Bozbek Ö, 2012. Erzincan İlinde Elma Ağaçlarında Görülen Coccoidea (Hemiptera) Türleri ile Bunların Parazitoit ve Predatörleri. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (basılmamış), 60 s.
- Canbay A, Tozlu G, 2013. Erzincan ilinde elma ağaçlarında zarar yapan *Archips* (Lepidoptera: Tortricidae) türlerinin tespiti, popülasyon değişimleri ile önemli tür *Archips rosana* (L., 1758)'nın biyolojisi. Türkiye Entomoloji Dergisi, 37 (3): 305-318.
- Cranshaw W, 2004. Biological Controls IX. Insect Predators. <http://highplainsippm.org> (Erişim tarihi: 20.02.2020).
- Çınar M, Çimen İ, Bolu H, 2004. Elazığ ve Mardin illeri kiraz ağaçlarında zararlı olan türler, doğal düşmanları ve önemlileri üzerinde gözlemler. Türkiye Entomoloji Dergisi, 28 (3): 213-220.
- Daniel C, Wyss E, 2003. "Neue Wege zur Regulierung der Kirschfruchtfliege *Rhagoletis cerasi* in der biologischen Süsskirschenproduktion. [New approaches to control the cherry fruit fly *Rhagoletis cerasi* in organic cherry production.], 541-542". Paper at: 7. Wissenschaftstagung zum ökologischen Landbau: Ökologischer Landbau der Zukunft, A-Wien, Institut für ökologischen Landbau (24-26. February 2003, Wien, Universität für Bodenkultur, Wien), 700 pp.
- Demircan V, Hatırlı SA, Aktaş AR, 2004. Isparta ilinde kirazın pazarlama yapısı ve sorunları. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8 (1): 26-33.
- Erden F, 1988. Erzincan Bölgesi Yumuşak Çekirdekli Meyve Ağaçlarının Böcek Kökenli Zararlılarının Tanınmaları ve Önemlilerinin Zararlılık Durumları Üzerinde Araştırmalar. Tarım ve Orman Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Yayınları, No: 4, Ankara, 96 s.
- Ertop S, Özpinar A, 2001. Çanakkale ili kiraz ağaçlarındaki fitofag ve yararlı türler ile bazı önemli zararlıların popülasyon değişimi. Türkiye Entomoloji Bülteni, 1 (2): 109-118.
- Gökmen N, 1965. Kirazlarda Yaprak Büken (*Cacoecia* spp.) ve Mücadelesi. Tarım Bakanlığı, Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü, Neş. Ser. Ç.B.No:3, 12s.
- Güneş U, 2014. Aydın İli Kiraz Üretim Alanlarında Kiraz Sineği (*Rhagoletis cerasi* L.) (Diptera: Tephritidae)'nin Çıkış Zamanı, Popülasyon Takibi ve Farklı Tip Tuzakların Yakalama Etkinliği. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (basılmamış), 43 s.
- Kaplan M, Alaserhat İ, 2018. Phytophagous and beneficial species on cherry trees and time to being seen of some important species in nature in Mardin and Elazığ provinces Turkey. IV. International Congress on Mathematics, Engineering & Natural & Health Sciences in Kiev, (11-14 August 2018, Kiev-Ukraine), 44 p.
- Kaplan M, 2019a. Diyarbakır ili bazı kiraz bahçelerinde bulunan zararlı ve faydalı böcek türleri ile bazı önemli zararlı türlerin doğada görülme zamanı. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 17: 283-289.
- Kaplan, M., 2019b. Elazığ ili kiraz üretim alanlarında Kiraz sineği (*Rhagoletis cerasi* L.) (Diptera: Tephritidae)'nin doğaya çıkış zamanı, popülasyon değişimi ve bulaşıklık oranını belirlenmesi. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi Sayı, 16: 363-366.
- Kaya Ü, Öncüer C, 1988. Laboratuvarında üretilen *Chrysoperla carnea* (Steph.) (Neuroptera: Chrysopidae)'nın biyolojisine farklı iki besinin etkisi üzerinde bir araştırma. Türkiye Entomoloji Dergisi, 12 (3): 151-159.

- Kovancı OB, Kovancı B, 2000. Bursa ilinde *Rhagoletis cerasi* (L.) (Diptera: Tephritidae)'ye karşı savaşım uygulamalarının değerlendirilmesi. Türkiye IV. Entomoloji Kongresi Bildirileri, (12-15 Eylül 2000, Aydın), 187-196 s.
- Tezcan S, Gülperçin N, 2000. İzmir ve Manisa illeri ekolojik kiraz üretim bahçelerinin ana zararlılarından Kiraz sineği *Rhagoletis cerasi* L. (Diptera: Tephritidae) ile savaşta sarı yapışkan tuzaklardan yararlanma olanakları. Türkiye IV. Entomoloji Kongresi, (12-15 Eylül 2000, Aydın), 167-176 s.
- Kütük Y, Güçlü Ş, 2016. Erzincan ilinde kirazlarda (*Prunus avium* L.) zarar yapan Aphididae (Hemiptera) türleri ile parazitoit ve predatörlerinin belirlenmesi. Bitki Koruma Bülteni, 56 (2): 155-163.
- Lazarov A, Grigorov P, 1961. Karantina na Rastenijata. Zemizdat. Sofia. p. 258
- Nizamlıoğlu K, 1954. *Rhagoletis cerasi* L.'nin İstanbul ve Marmara Bölgeleri'nde Biyoloji ve Mücadelesi Üzerinde Araştırmalar. Ressam Cahit Matbaası, İstanbul, 67 s.
- Nizamoğlu K, 1957. Türkiye Meyve Ağaçları Zararlıları ve Mücadelesi. Koruma Tarım ilaçları A.Ş. No:5, 508 s.
- Özbek Çatal B, Ulusoy MR, 2018. Investigation into control of cherry fruit fly, *Rhagoletis cerasi* (L., 1758) (Diptera: Tephritidae), in organic cherry production. Türkiye Entomoloji Dergisi, 42 (1): 33-42.
- Özbek Çatal B, Amangeldi Z, Çalışkan Keçe AF, Ulusoy MR, 2020. Adana ili kiraz yetiştiriciliği yapılan alanlarda belirlenen zararlı böcek türleri. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 18: 332-337.
- Özdem A, 2001. Orta Anadolu Bölgesinde Kiraz sineği [*Rhagoletis cerasi* L.] (Diptera: Tephritidae)'nin Biyolojisi ve Biyoteknik Savaşım Yöntemleri Üzerinde Araştırmalar. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı, Doktora Tezi, (basılmamış), 114 s.
- Özbek S, 1978. Özel Meyvecilik (Kışın Yaprak Döken Meyve Türleri). Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No: 128, 486 s, Adana.
- Özbek H, Güçlü Ş, Hayat R, 1996. Kuzeydoğu Tarım Bölgesinde taş çekirdekli meyve ağaçlarında bulunan fitofag ve predatör böcek türleri. Türk Tarım ve Ormancılık Dergisi, 20: 267-282.
- Özdem A, Kılınçer N, 2009. The effectiveness of the trap types and lures used for mass trapping to control Cherry fruit fly [*Rhagoletis cerasi* (L. 1758) (Diptera: Tephritidae)]. Munis Entomology Zoology, 4 (2): 371-377.
- Özdem A, Bozkurt V, Güler Y, Özdemir M, 2017. Afyonkarahisar ili kiraz bahçelerinde zararlı Yaprakbükücü [*Pandemis cerasana* (Hübner, 1786) (Lepidoptera: Tortricidae)]'in doğal düşmanlarının belirlenmesi. İç Anadolu Bölgesi III. Tarım ve Gıda Kongresi Bildirileri (26-28 Ekim 2017, Sivas), 107-108 s.
- Özder N, 1999. Tekirdağ ilinde kiraz bahçelerinde bulunan doğal düşmanlar ve bunlardan yumurta parazitoiti *Trichogramma cacoeciae* March. (Hym.: Trichogrammatidae)'nin yaprak bükücü türlerinde (Lep.: Tortricidae) doğal etkinliği üzerinde araştırmalar. Türkiye IV. Biyolojik Mücadele Kongresi Bildirileri, (26-29 Ocak 1999, Adana), 341-355 s.
- Özkan C, Gürkan O, Hancıoğlu Ö, 2005. Çubuk (Ankara) ilçesi vişne ağaçlarında zararlı olan türler, doğal düşmanları ve önemlileri üzerinde gözlemler. Tarım Bilimleri Dergisi, 11 (1): 57-59.

- Ulu O, 1983. İzmir ve Manisa İlleri Taş Çekirdekli Meyve Ağaçlarında Zarar Yapan *Archips* (*Cacoecia* spp.) (Lepidoptera: Tortricidae) Türleri, Tanımları, Konukçuları, Yayılışları ve Kısa Biyolojileri Üzerinde Araştırmalar. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü, Bornova Bölge Zirai Mücadele Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Araştırma Serisi No: 45,165s, Ankara.
- Ulusoy MR, Vatansever G, Uygun N, 1999. Ulukışla (Niğde) ve Pozantı (Adana) yöresinde kirazlarda zararlı olan türler, doğal düşmanları ve önemlileri üzerindeki gözlemler. Türkiye Entomoloji Dergisi, 23 (2): 111-120.
- Vogt H, 2002. Expertenkolloquium Kirschfruchtfliege. BBA Dossenheim, 27-28 November 2001. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes, 54: 77-79.
- Yoldaş Z, 1994. İki farklı avla beslenen *Chrysoperla carnea* (Stephens) (Neuroptera: Chrysopidae)'nın biyolojisi üzerinde araştırmalar. Türkiye III. Biyolojik Mücadele Kongresi Bildirileri, (25-28 Ocak 1994, İzmir), 375-380 s.

Bacillus licheniformis VO1'den α -Amilaz Üretimi için Tarımsal Endüstriyel Atıkların ve Fiziksel Faktörlerin İncelenmesi

Nurullah AKCAN^{1*}

ÖZET: Biyokütlenin değerlendirilmesi, çevre kirliliğinin önlenmesi bağlamında büyük ilgi görmektedir. Tarımsal sanayi atıkları ve yan ürünleri çok miktarda meydana gelmekte ve çürümeye bırakıldıklarında çevre kirliliğine neden olmaktadır. Katı faz fermantasyon (KFF) teknolojisinde tarımsal sanayi atıklarının kullanımı antibiyotikler, pigmentler, aromalar, amilazlar, proteazlar, selülozlar ve lipazlar gibi endüstriyel açıdan önemli enzimlerin üretiminde çeşitli avantajlar sunmaktadır. α -Amilaz, nişastanın rastgele hidrolizini katalize eden bir enzimdir. Bu enzimler tekstil, kağıt, gıda, biyoyakıtlar, deterjanlar ve ilaç endüstrileri gibi çeşitli biyoteknolojik uygulamalarda kullanılır. Bu çalışmada, seçilen bakteri suşu, *Bacillus licheniformis* VO1, elma, kavun, muz ve portakal kabuklarının bulunduğu katı faz fermantasyon ortamlarına inoküle edildi ve test edilen katı substratlar arasında en yüksek α -amilaz üretimi elma kabuklarının bulunduğu ortamdan elde edildi. Fermantasyon süresi, fermantasyon sıcaklığı, başlangıç pH, inokülüm oranı, azot, karbon ve metal kaynaklarının etkisi ayrı ayrı incelendi. Maksimum α -amilaz üretimi 45 °C, pH 6.0 ve 48. saatte elde edildi. Elma kabuklarının bulunduğu fermantasyon ortamına eklenen çeşitli karbon ve azot kaynaklarının etkisi incelendiğinde, maksimum α -amilaz üretimi sırasıyla nişasta ve maya özütü bulunan ortamlardan elde edildi. Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, meyve işleme sanayinde meydana gelen elma kabuğu atıklarının katı faz fermantasyonunda (KFF) substrat olarak kullanımı ile *Bacillus licheniformis* VO1'den α -amilaz üretimi gelecekte çevresel iyileştirme süreçlerinde kullanılmak üzere potansiyel bir aday olarak düşünülebilir.

Anahtar Kelimeler: α -Amilaz, *Bacillus licheniformis* VO1, biyoteknoloji, katı faz fermantasyonu.

Screening of Agro-industrial Wastes and Physical Factors for the Production of α -Amylase from *Bacillus licheniformis* VO1

ABSTRACT: Evaluation of biomass is of great interest in the context of preventing environmental pollution. Agricultural industry wastes and by-products occur in large amounts and cause environmental pollution when left to decay. The use of agro-industrial wastes in solid state fermentation (SSF) technology offers several advantages in the production of antibiotics, pigments, flavors and industrially important enzymes such as amylases, proteases, lipases, cellulases and lipases. α -Amylase is an enzyme that catalyzes the random hydrolysis of starch. These enzymes are used in various biotechnological processes such as textile, paper, food, biofuels, detergents and pharmaceutical industries. In this study, the selected bacterial strain, *Bacillus licheniformis* VO1, was inoculated into solid state fermentation media containing apple, melon, banana and orange peels, and the highest α -amylase production was obtained from the apple peel medium among the tested solid substrates. Fermentation time, fermentation temperature, initial pH, inoculum size, the effects of nitrogen, carbon and metal sources were examined separately. Maximum α -amylase production was achieved at 45 °C, pH 6.0 and 48 hours. When the effect of various carbon and nitrogen sources added to the fermentation medium where apple peels are examined, the maximum α -amylase production was obtained from the media with starch and yeast extract, respectively. Considering the results obtained, the production of α -amylase from *Bacillus licheniformis* VO1 can be considered as a potential candidate for future environmental improvement processes, with the use of wastes such as apple peels in the fruit processing industry as a solid state fermentation (SSF).

Keywords: α -Amylase, *Bacillus licheniformis* VO1, biotechnology, solid state fermentation

¹Nurullah AKCAN (Orcid ID: 0000-0003-3960-95530000-0003-0516-0014), Siirt Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Hemşirelik Bölümü, Siirt, Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nurullah AKCAN, e-mail: nakcan@siirt.edu.tr

GİRİŞ

Nişasta parçalayan α -amilazlar (EC 3.2.1.1) doğada yaygın olarak dağılım göstermektedir. Bu enzim nişastadaki α -1,4 glikozidik bağlarını rastgele hidroliz ederek maltoz, glukoz ve alfa dekstrinleri içeren monosakkarit ve oligosakkaritleri meydana getirmektedir (Tripathi ve ark., 2017). α -Amilazlar biyoteknolojik çalışmalarda büyük öneme sahip en önemli endüstriyel enzimler arasındadır ve dünya enzim pazarının % 25-33'ünü temsil etmektedir (Tiwari ve ark., 2015; Akatı, 2019; Msarah ve ark., 2020). α -Amilazlar doğada geniş bir şekilde dağılım göstermekle birlikte, bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilir. Genelde α -amilaz üretimi için mikroorganizmaların kullanılmasının ana yararı, makul toplu üretim kabiliyetidir, ayrıca istenen özelliklere sahip enzimleri elde etmek için kolayca manipüle edilebilir (Ahmed ve ark., 2020). Kaplıcalar gibi sıcak su kaynaklarında bakteri ve mantar içeren birçok mikroorganizmanın habitatlarına ve ekolojik işlevlerine bağlı olarak α -amilaz gibi farklı enzimler ürettiği bilinmektedir. Mikrobiyal α -amilazlar günümüz biyoteknolojisinde en önemli enzimler arasındadır ve gıda, ilaç, tekstil, deterjan vb. çeşitli endüstriyel uygulamalarda potansiyel yararlarından faydalanılmaktadır (Maria ve ark., 2019; Melnichuk ve ark., 2020; Far ve ark., 2020).

Endüstrileşmenin gelişmesiyle birlikte araştırma alanında en ileri avantajlara sahip yeni yöntemler her geçen gün artmaktadır. α -Amilazların üretimi esas olarak kültür sistemine (sıvı (SmF) veya katı faz fermantasyonu), biyoreaktör tasarımına ve ortam bileşimine bağlıdır (Sahnoun ve ark., 2015). Katı faz fermantasyonu (KFF), düşük miktarlarda su kullanılan ve bitki bazlı tarımsal endüstriyel atıkları enzimler, biyoyakıtlar, nanopartiküller ve diğer biyoaktif bileşikler gibi değerli ürünlere dönüştüren sürdürülebilir bir süreçtir (Oliva ve Uribe, 2020). KFF yönteminin SmF'e göre çekici bir alternatif haline gelmesini sağlayan bir dizi özelliği vardır. Literatürde tanımlanan çeşitli avantajlar biyolojik, işleme, çevresel ve ekonomik olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir (López-Gómez, 2020). KFF işleminde kullanılacak substratın seçimi birçok tarımsal atığın incelenmesini içeren bir süreçtir. Bu işlemde kullanılan substratlar çoğunlukla tarım, gıda ve ormancılık endüstrilerinde meydana gelen mahsul atıkları, odun kırıntıları, meyve ve sebze kabukları ve diğer yenilenebilir ham maddeler gibi kalıntılardan oluşur. Bu substratlar yüksek kullanılabilirliğe sahiptir ve ucuzdur, yani üretim maliyetleri ve olumsuz çevresel etkiler (örneğin bertaraf nedeniyle) azalır (Steudler ve ark., 2019). KFF'de başlıca sıcaklık, fermantasyon süresi, nem içeriği, pH ortamı, inokülüm oranı, karbon ve azot kaynakları mikrobiyal büyümeyi ve dolayısıyla enzim üretimini kontrol ettikleri için optimize edilmelidir. Bu çalışmada, çevre kirliliğini ve ürün maliyetini azaltmak amacıyla *Bacillus licheniformis* VO1'den α -amilaz üretmek için alternatif bir karbon kaynağı olan tarımsal endüstriyel atıkların kullanımı ve enzim üretim optimizasyonu hedeflendi.

MATERYAL VE METOT

Mikroorganizma

Çalışmada biyolojik materyal olarak Bitlis, Norşin-Budaklı kaplıcalarından izole edilen *Bacillus licheniformis* VO1 (Accession number: KJ842085.1) kullanıldı. Mikroorganizma 24 saat boyunca nutrient agar katı besiyerinde 45°C'de üremeye bırakıldı ve daha sonra bir öze yardımıyla Luria broth (LB) sıvı besiyeri ortamına transfer edildi.

Substrat

Çalışmada substrat olarak elma, kavun, muz ve portakal kabukları kullanıldı. Bu bitkisel atıklar kullanım öncesi öğütüldükten sonra farklı çaplardaki elekler (500-1000-1500 ve 2000 μ m çaplı) yardımıyla elendi ve 90°C'de 3 saat kuruma işlemine tabi tutuldu.

Katı Faz Fermantasyon (KFF)

Besiyeri ortamında, kurutulmuş bitkisel atıklar (1500 μ m parça büyüklüğünde) %30 (w/v) olacak şekilde 3 g tartıldı ve 100 mL'lik erlenmayerlere bırakıldı. Üzerlerine 10 mL çeşme suyu eklendi ve 121°C'de 15 dk. otoklavlandı. Fermantasyon ortamı 3 mL spor suspansiyonu ile inoküle edildi ve erlenmayerler 150 rpm'de 45°C'de 144 saat çalkalanmaya bırakıldı. KFF ortamındaki enzimi ekstrakte etmek için fermantasyon ortamına 10 mL çeşme suyu eklenerek 30 dk. çalkalanmaya bırakıldı. Bu süre sonunda örnekler steril sargı beziyle süzüldü ve +4°C'de 7.000 rpm'de 8 dk. santrifüjlendi. Süpernatant üzerinden α -amilaz aktivite tayini yapıldı.

α -Amilaz Aktivite Tayini

Çalışmamızda α -amilaz aktivite tayini Bernfield (1955) yöntemine göre yapıldı. Bu yöntemde 150 μ L enzim çözeltisi ve 200 μ L %0.5'lik nişasta çözeltisi (0.1 M Sodyum-Fosfat tamponu pH:7.0) 37°C'de 30 dk. inkübasyona bırakıldı. Bu sürenin sonunda ortama reaksiyon durdurucu olarak 400 μ L DNS (3.5 dinitro salisilik asit) çözeltisi ilave edildi ve 5 dk. kaynar su banyosunda bekletildi. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra reaksiyon ortamına 8 mL saf su ilave edilerek seyreltme yapıldı ve örneklerin absorban değerleri 489 nm'de spektrofotometrik ölçüm ile gerçekleştirildi. Tüm deneyler üç defa tekrarlandı ve ortalama standart sapma ile gösterildi.

Protein Miktar Tayini

Bovine serum albumin (BSA) standart olarak kullanılarak protein miktar tayini Lowry yöntemine göre ölçüldü (Lowry ve ark., 1951).

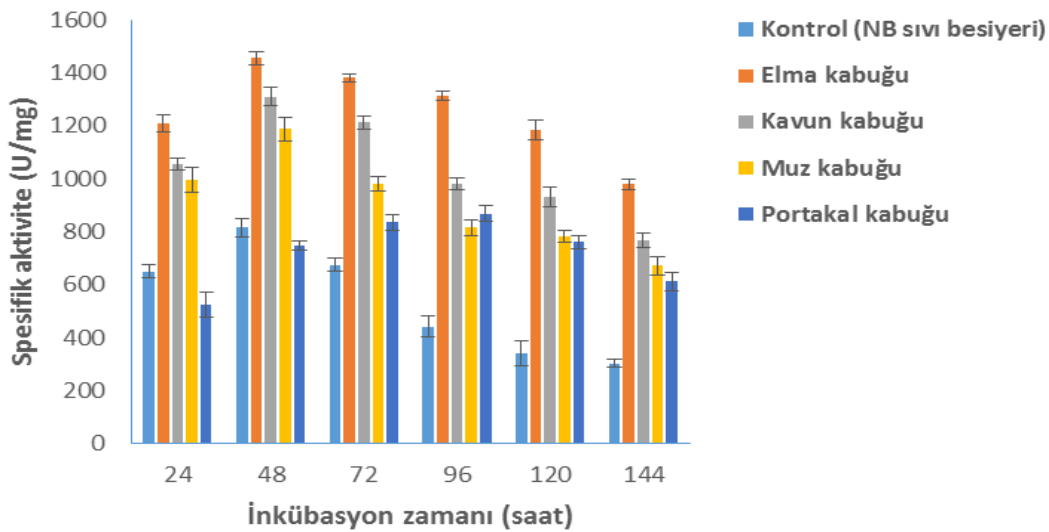
KFF'de Uygun Substratın Belirlenmesi ve Bazı Fiziksel Parametrelerin Optimum α -Amilaz Üretimi Üzerine Etkisi

Katı faz fermantasyonunda (KFF), enzim üretimi için uygun substratın belirlenmesi önemli bir etmendir. Optimum enzim üretimi için bu işlem birçok tarım atığının incelenmesini içerir. Çalışmada, *Bacillus licheniformis* VO1'den α -amilaz üretimi için substrat olarak elma, kavun, muz ve portakal kabuklarının bulunduğu fermantasyon ortamları 24 saat aralıkla 144 saat, optimum sıcaklığın belirlenmesi için uygun inkübasyon süresinde 5°C artış ile 30-70°C, optimum başlangıç pH'nın belirlenmesi için 0.1 N HCl ve NaOH kullanılarak ortam pH'sı 1 birim aralıkla 4.0-10.0 arasında ayarlandı. İnokülüm oranının belirlenmesi için farklı miktarlarda (5, 10, 15, 20,25 30, 35, 40, 45 ve %50 (w/v)) bakteri kültürü ile inoküle edildi. Karbon ve azot kaynaklarının etkisini belirlemek için KFF ortamına %1 oranında sırasıyla nişasta, maltoz, glukoz, laktoz, fruktoz, galaktoz, ksiloz ve sukroz gibi karbon kaynakları, kazein, tripton, maya özütü, üre, trizon, amonyum sülfat ve amonyum nitrat gibi organik ve inorganik azot kaynakları eklendi. Metal iyonlarının etkisini incelemek için fermantasyon ortamına 1mM konsantrasyonunda CaCl₂, ZnCl₂, CdCl₂, HgCl₂, Cu(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ ve AlCl₃ daha önce belirlenen optimum şartlarda eklendi. α -Amilaz aktivitesi standart protokole göre yapıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

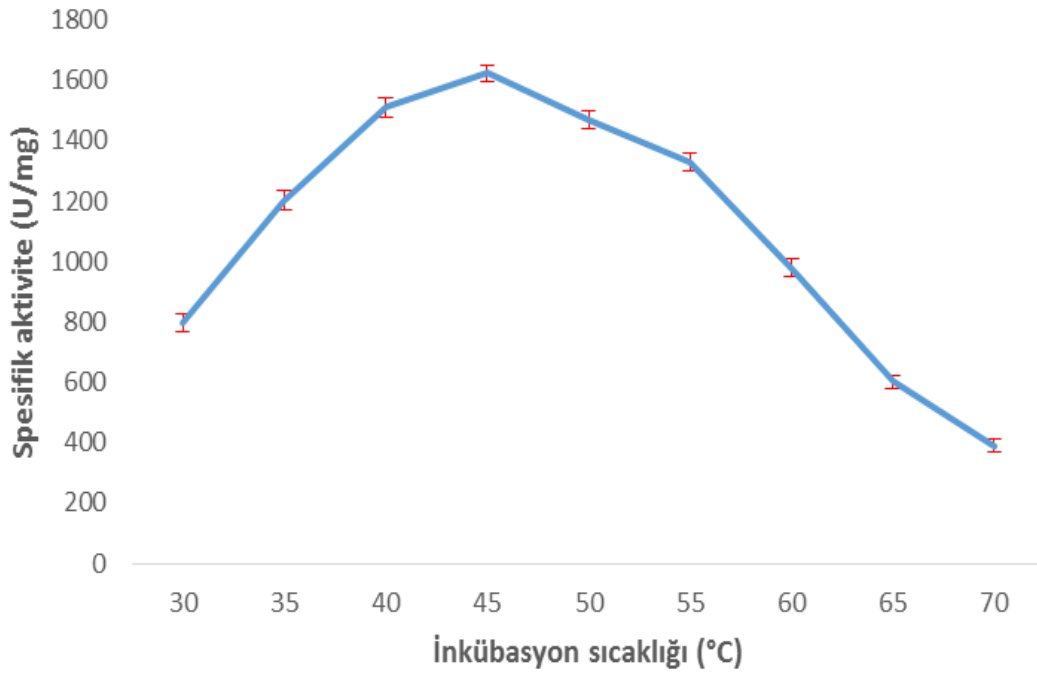
Dünyada artan nüfusa paralel olarak üretilen gıda ihtiyacının yaklaşık %35'i yok olmakta veya israf edilmektedir. Meyve işleyen fabrikaların sayısının da her geçen gün artması, atık miktarlarının fazlaşmasına ve sonuç olarak yeni atık problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Türkiye, elma ve elma işleme ürünleri, üretim alanı ve miktarları bakımından dünyadaki ilk on ülke arasında yer almaktadır. Dünyadaki elma üretimi genellikle Çin, ABD ve Türkiye'de gerçekleştirilmektedir. Endüstriyel ölçekte gerçekleştirilen meyve işleme uygulamalarında ortaya çıkan katı atıklardan değerli ürünlerin elde edilmesi, yalnızca çevre kirliliğinin önlenmesi konusunda değil, aynı zamanda insan

sağlığı ve ülke ekonomisi konusunda da büyük önem arz etmektedir (Sülük ve ark., 2018). Bu yönüyle elma kabuğu, meyve suyu endüstrisinde bol miktarda meydana gelen bir yan üründür ve ticari kullanım için potansiyel fırsatlar sunar. KFF'deki ideal bir substrat, mikroorganizmanın büyümesi için gerekli tüm besinleri sağlar. Substratın karbon ve azot bileşimi, tipik bir KFF işleminde kritik bir rol oynar. Karbon, mikrobiyal büyümeyi sağlayan önemli bir enerji kaynağıdır ve glikoz gibi basit moleküllerde veya nişasta gibi polimerlerde bulunabilir. Azot mikrobiyal büyüme için gerekli ikinci önemli elementtir ve çoğu zaman spesifik bir substrat üzerinde büyümeyi sağlamak veya büyümeyi arttırmak için harici bir azot kaynağının eklenmesi gereklidir (López-Gómez ve ark., 2020). KFF'de başlıca sıcaklık, fermantasyon süresi, nem içeriği, pH, inokülüm oranı, karbon ve azot kaynakları mikrobiyal büyümeyi ve dolayısıyla enzim üretimini kontrol ettikleri için optimize edilmelidir (Uygun ve Tanyildizi, 2018). KFF'de uygun substrat ve optimum inkübasyon süresinin belirlenmesi enzim üretim maliyetini belirleyen önemli parametlerden biridir. KFF ortamında farklı bitkisel atıkların ve inkübasyon sürelerinin α -amilaz üretimi üzerine etkisi incelendi. İnkübasyon süresinin 48. saatinde elma kabuklarının bulunduğu fermantasyon ortamında enzim üretimi maksimum değere ulaştı (Şekil 1). Artan inkübasyon sürelerinde α -amilaz üretimi kademeli olarak azalma gösterdi. Bunun nedeni inkübasyon süresinin uzamasıyla, fermantasyon ortamında enzimin denatürasyonu ve diğer ortam bileşenleriyle etkileşimi sonucu inhibisyonundan kaynaklanabilir (Abdullah ve ark., 2018).



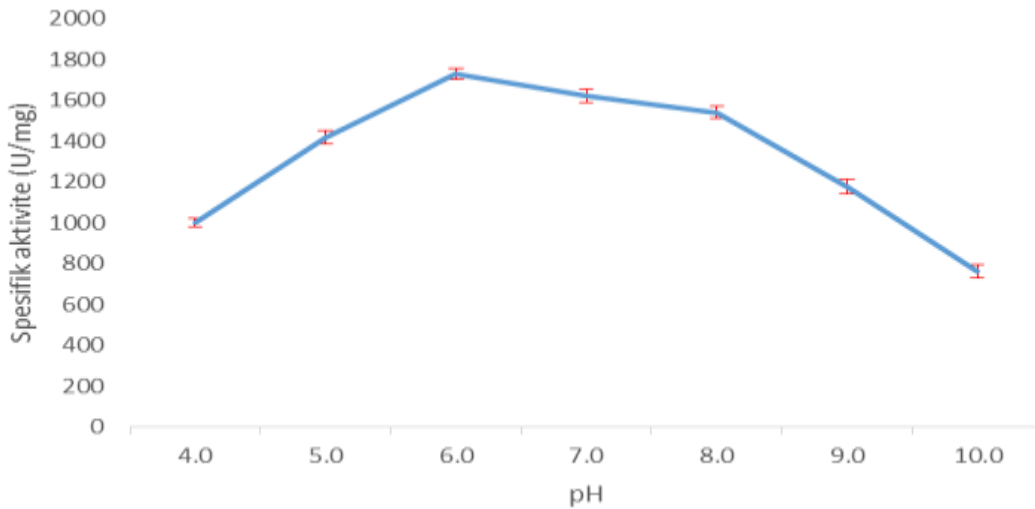
Şekil 1. İnkübasyon zamanının α -amilaz üretimi üzerine etkisi

Sıcaklık, enzim üretiminin yanı sıra mikroorganizmaların büyümesini de kontrol eden hayati önemde fiziksel bir faktördür (Abdullah ve ark., 2018). Sıcaklığın α -amilaz üretimi üzerine etkisi, organizmanın çeşitli sıcaklıklarda (30-70°C) optimize edilmiş koşullar altında inkübe edilmesiyle çalışıldı (Şekil 2). *Bacillus licheniformis* VO1 organizması, 45°C'de en yüksek α -amilaz üretimi gösterdi. İnkübasyon sıcaklığı 45°C'nin üzerine çıktığında enzim üretiminde azalma gözlemlendi. Muhtemelen yüksek sıcaklıkta bakteriyel büyüme baskılanmış ve sonuç olarak, enzim formasyonu inhibe olmuştur (Nusrat ve Rahman, 2007). Optimize edilmiş koşullar altında optimum α -amilaz üretimi önceki çalışmalarda benzer şekilde 45°C olarak rapor edilmiştir (Nwagu ve Okolo, 2011; El-Shishtawy ve ark., 2014; Issac ve Prince, 2015). Yapılan önceki çalışmalarda KFF koşullarında, maksimum α -amilaz üretimi için optimum inkübasyon sıcaklığı sırasıyla 30, 37, 40 ve 50°C rapor edilmiştir (Raul ve ark., 2014; Simair ve ark., 2017; Salim ve ark., 2019; Pranay ve ark., 2019).



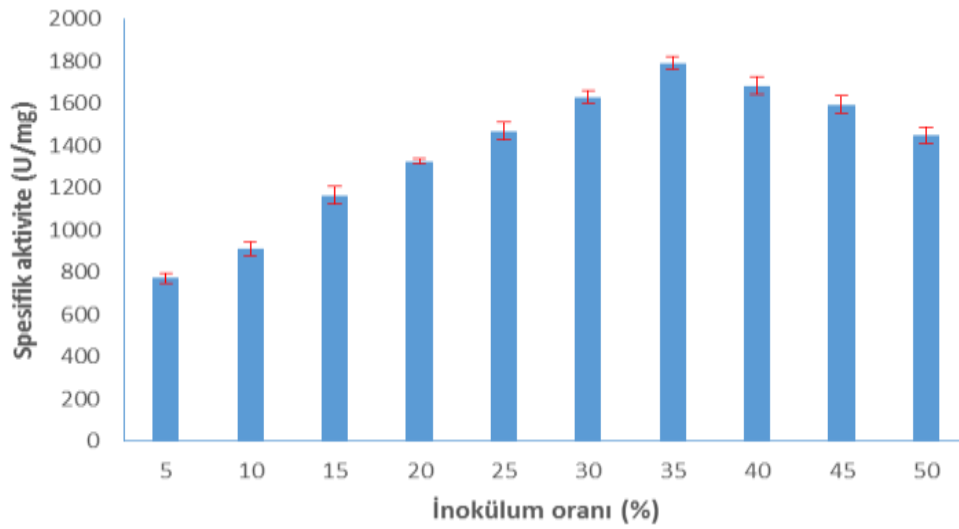
Şekil 2. İnkübasyon sıcaklığının α -amilaz üretimi üzerine etkisi

PH'nın KFF'yi etkileyen en kritik fizikokimyasal parametrelerden biri olduğu tespit edilmiştir (Mitchell ve ark., 2006; López-Gómez ve ark., 2020). Başlangıç pH'nın α -amilaz üretimi üzerine etkisini araştırmak için pH 4.0-10.0 değerlerinde çalışıldı. Şekil 3'te başlangıç pH'nın *Bacillus licheniformis* VO1'in ürettiği α -amilaz üzerine etkisi incelendiğinde maksimum enzim üretimi pH 6.0'da elde edildi. Önceki yapılan çalışmalarda optimum başlangıç pH sırasıyla 5.5, 6.5, 7.0 ve 8.0 gibi farklı değerlerde bulunmuştur (Saxena ve Singh 2011; Unakal ve ark., 2012; Alghabpoor ve ark., 2013; Issac ve Prince, 2015). Genelde *Bacillus* türlerinin çoğu 7.0 ile 9.0 arasında değişen farklı pH'larda maksimum α -amilaz üretmektedir.

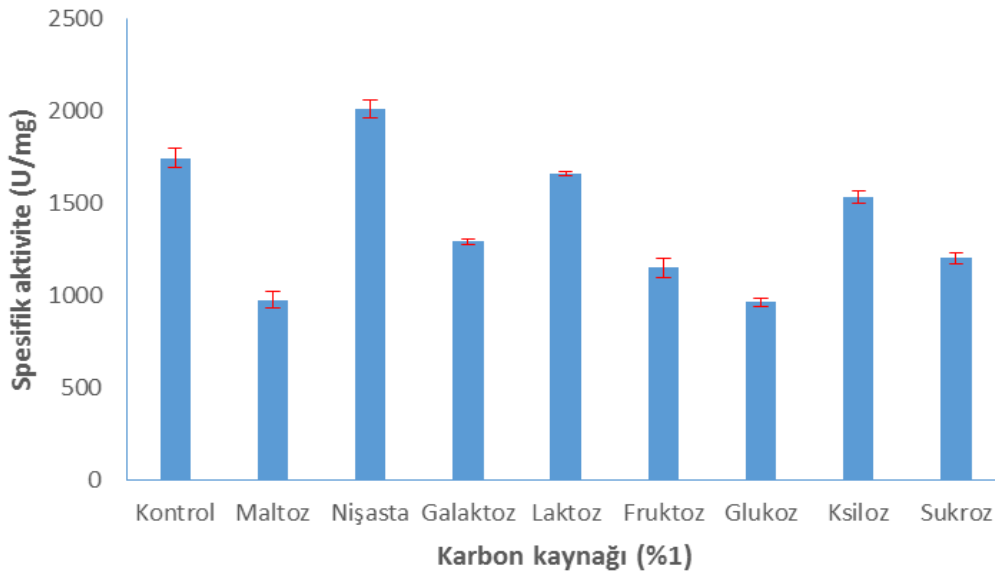


Şekil 3. Başlangıç pH'nın α -amilaz üretimi üzerine etkisi

İnokülüm oranı KFF'de α -amilaz üretimini büyük ölçüde etkilemektedir. Yapılan çalışmada *Bacillus licheniformis* VO1'den maksimum α -amilaz üretimi %35 (w/v) oranında inokülüm yapılan fermantasyon ortamından elde edildi (Şekil 4). Sonuçlarımız inokülüm oranına bağlı olarak çeşitli türlerden enzim üretimi için yapılan çalışmalar ile uyumludur (Issac ve Prince, 2015; Simair ve ark., 2017; Pranay ve ark., 2019). İnokülüm yaş ve oranı fermantasyon verimi yönünden önemli bir parametredir. Bu nedenle inokülüm oranı her zaman önemli bir fermantasyon parametresi olarak dikkate alınmalıdır.



Şekil 4. İnokülüm oranının α -amilaz üretimi üzerine etkisi

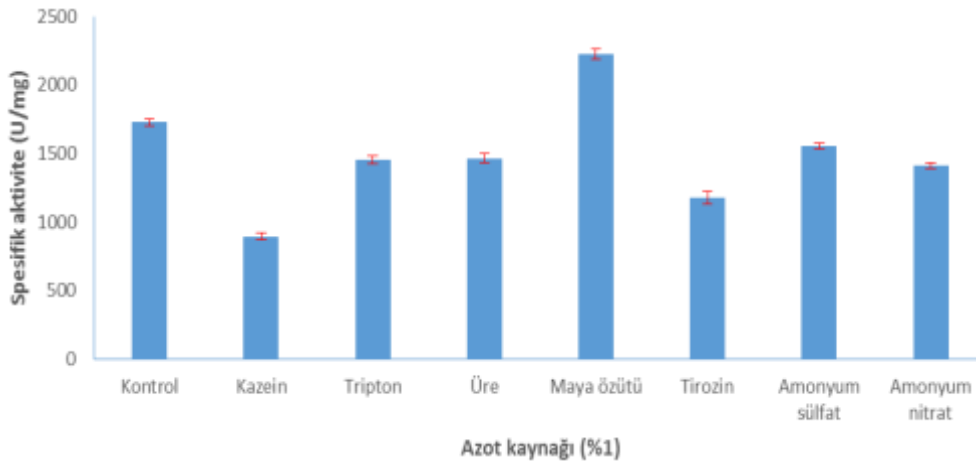


Şekil 5. Karbon kaynaklarının α -amilaz üretimi üzerine etkisi

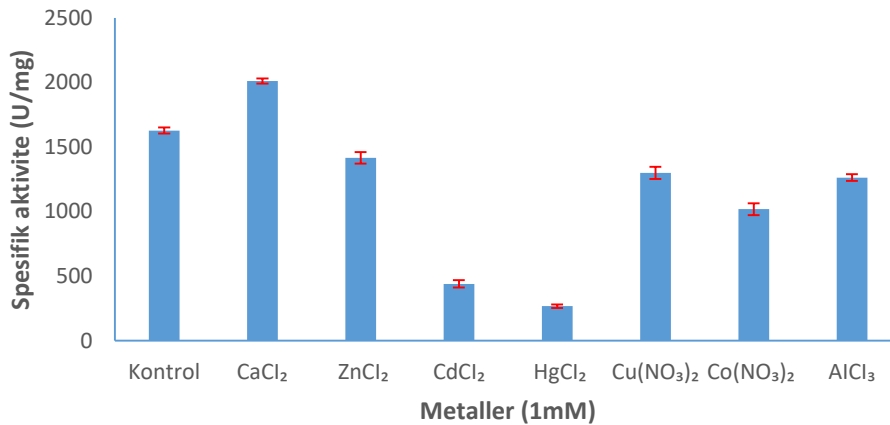
Farklı karbon kaynaklarının *Bacillus licheniformis* VO1'den α -amilaz üretimi üzerine etkisi incelendiğinde, en yüksek enzim üretimi %1 nişasta bulunan KFF ortamında elde edildi (Şekil 5). Nişasta, amilolitik enzimlerin indüksiyonu için genel olarak kabul edilen bir besin bileşenidir (Lal ve ark., 2017). Bu sonuç, α -amilaz üretimi için nişastanın iyi bir indükleyici olduğunu rapor eden birçok çalışma ile uyumludur (Mukherjee ve ark., 2009; Maity ve ark., 2015; Pranay ve ark., 2019; Almanaa ve ark., 2020). İndüklenebilir bir enzim olan α -amilaz üretiminin nişasta varlığında fermantasyon

ortamında artması, nişastanın kademeli şekilde metabolize olmasından kaynaklanabilir (Abdullah ve ark., 2018) Öte yandan fermantasyon ortamına eklenen bazı karbon kaynaklarının bulunduğu ortamlarda α -amilaz üretiminin azaldığı gözlemlendi. Farklı karbon kaynakları başlıca amilaz türleri olmak üzere ekstrasellüler enzimler üzerinde farklı etkilere sahiptir (Rao ve Satyanarayana, 2009).

Kültür ortamındaki azot içerikleri, mikroorganizmaların büyümesinde önemli bir role sahiptir (Far ve ark., 2020). Yapılan çalışmada, farklı organik ve inorganik azot kaynakları (maya özütü, üre, tripton, kazein, tirozin, amonyum sülfat ve amonyum nitrat) %1 konsantrasyonunda *Bacillus licheniformis* VO1'den α -amilaz üretimi üzerine etkisini incelemek üzere KFF ortamına eklendiğinde, test edilen azot kaynakları arasında maya özütü bulunan fermantasyon ortamında maksimum enzim üretimi elde edildi (Şekil 6). Bu artış maya özütünün α -amilaz üretimi için bakteriyel büyümeyi desteklemesinden kaynaklı olabilir (Dash ve ark., 2015). Bununla birlikte, gerekli olan bu azot kaynakları türden türe farklılık gösterebilir. Benzer sonuçlar önceki yapılan çalışmalarda *Bacillus* sp. (Elmansy ve ark., 2018; Pranay ve ark., 2019), *Bacillus cereus* (Vijayaraghavan ve ark., 2015) ve *Bacillus subtilis* D19 (Almanaa ve ark., 2020) elde edilmiştir.



Şekil 6. Azot kaynaklarının α -amilaz üretimi üzerine etkisi



Şekil 7. Metallerin α -amilaz üretimi üzerine etkisi

Bacillus licheniformis VO1'den α -amilaz üretimi üzerine farklı metal iyonlarının etkisi incelendiğinde, 1mM konsantrasyonunda CaCl_2 eklenen KFF ortamında en yüksek enzim üretimi elde edildi (Şekil 7). α -Amilaz yapısındaki varlığı nedeniyle Ca^{2+} iyonları α -amilaz üretiminde önemli rol oynar ve bundan dolayı çoğu kültür ortamına, α -amilaz üretmek için kalsiyum klorür (CaCl_2) eklenir (Far ve ark., 2020). Benzer şekilde kültür ortamına Ca^{2+} eklendiğinde α -amilaz üretimini artırdığı yapılan farklı çalışmalarda rapor edilmiştir (Zhao ve ark., 2011; Sethi ve ark., 2016). CdCl_2 ve HgCl_2 bulunan fermantasyon ortamında α -amilaz üretimi önemli oranda baskılandı.

SONUÇ

Yıllar geçtikçe bakteri türleri, özellikle *Bacillus* cinsine ait olanlar ve ilgili cinsler endüstriyel ölçekte önem kazanmakta ve gelecek vaat eden α -amilaz üreticileri olarak ortaya çıkmaktadır. α -Amilazların çeşitli endüstriyel uygulamaları vardır. Bu açıdan bakıldığında, amilazların kullanıldığı endüstriyel alanlarda enzim üretim maliyetinin düşürülmesi ve tüketici taleplerinin karşılanması esastır. Mikroorganizmalar tarafından α -amilaz üretiminin çeşitli fizyokimyasal faktörlerden, yani kültür ortamının bileşimi, inokülüm oranı, inkübasyon süresi, pH, sıcaklık, karbon kaynağı, azot kaynağı ve mineral elementlerden etkilendiği bilinmektedir. Bu çalışmada, bakteri izolatu *Bacillus licheniformis* VO1 KFF'de substrat olarak kullanılan elma, kavun, muz ve portakal kabuklarının bulunduğu ortama inoküle edildi. Uygun substrat olarak elma kabuklarının bulunduğu fermantasyon ortamında en yüksek α -amilaz üretimi elde edildi. Enzim üretimini etkileyen fermantasyon süresi, fermantasyon sıcaklığı, başlangıç pH ve inokülüm oranı gibi fiziksel parametreler incelendiğinde maksimum enzim üretimi 45 °C, pH 6.0, %35 inokülüm oranı ve 48. saatte elde edildi. Fermantasyon ortamına %1 nişasta ve maya özütü eklendiğinde α -amilaz üretiminde artış gözlemlendi. Bu sonuçlar, KFF'de substrat olarak kullanılan elma kabuklarının yeni biyolojik dönüşümünün α -amilaz üretmek için uygun bir sistem olduğunu göstermektedir. Fermantasyon sonucunda kalan parçalanmış biyokütle atılabilir veya biyoetanol ve organik asitler vb. gibi diğer ürünleri üretmek için yeniden kullanılabilir. Son olarak bu süreç Türkiye'de ve diğer elma üreticisi ülkelerde bol miktarda meydana gelen bu tarımsal atıkların çevre kirliliğine neden olmasını engelleyebilir.

KAYNAKLAR

- Abdullah R, Naeem N, Aftab M, Kaleem A, Iqtedar M, Iftikhar T, Naz S, 2018. Enhanced Production of Alpha Amylase by Exploiting Novel Bacterial Co-Culture Technique Employing Solid State Fermentation. Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science, 42: 305-312.
- Akati MY, 2019. An Overview of Amylase Production by Solid State Fermentation (SSF) since 2010. Journal of Technical Sciences, 9 (1): 1-7.
- Alghabpoor SS, Panosyan H, Popov Y, Trchounian, A, 2013. Production of Thermostable Alpha-Amylase by *Bacillus* sp. Iranian S2 using Solid State Fermentation. Electronic Journal of Natural Sciences, 20 (1): 47-50.
- Ahmed NE, El-Shamy AR, Awad HM, 2020. Optimization and Immobilization of Amylase Produced by *Aspergillus terreus* using Pomegranate Peel Waste. Bulletin of the National Research Centre, 44 (109): 1-12.
- Almanaa TN, Vijayaraghavan P, Alharbi NS, Kadaikunnan S, Khaled JM, Alyahya SA, 2020. Solid State Fermentation of Amylase Production from *Bacillus subtilis* D19 using Agro-Residues. Journal of King Saud University-Science, 32 (2): 1555-1561.
- Bernfield P, 1955. Amylases, α and β . In, Methods in Enzymology, Vol. 1, pp. 149-158. Academic Press, New York, USA.

- Dash BK, Rahman MM, Sarker PK, 2015. Molecular Identification of a Newly Isolated *Bacillus subtilis* BI19 and Optimization of Production Conditions for Enhanced Production of Extracellular Amylase. *BioMed Research International*, 2015 (ID: 859805): 1-9.
- Elmansy EA, Asker MS, El-Kady EM, Hassanein SM, El-Beih FM, 2018. Production and Optimization of α -Amylase from Thermo-Halophilic Bacteria Isolated from Different Local Marine Environments. *Bulletin of the National Research Centre*, 42 (31): 1-9.
- El-Shishtawy RM, Mohamed SA, Asiri AM, Gomaa, AM, Ibrahim, I.H, Al-Talhi HA, 2014. Solid Fermentation of Wheat Bran for Hydrolytic Enzymes Production and Saccharification Content by a Local Isolate *Bacillus megatherium*. *BMC Biotechnology*, 14 (29): 1-8.
- Far BE, Ahmadi Y, Khosroushahi AY, Dilmaghani A, 2020. Microbial Alpha-Amylase Production: Progress, Challenges and Perspectives. *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, 10 (3): 350-358.
- Issac R, Prince R, 2015. Production of Alpha-Amylase by Solid State Fermentation using *Bacillus cereus* MTCC 7524 and *Bacillus licheniformis* MTCC 7445 from Dairy Sludge-A Comparative Study. *International Journal of Pharmtech Research*, 8: 111-117.
- Lal N, Jyoti J, Sachan P, 2017. Optimization of Carbon Sources for the Amylase Production and Growth of *Bacillus licheniformis* JAR-26 under Submerged Fermentation. *Indian Journal of Experimental Biology*, 4 (1): 31-36.
- López-Gómez JP, Manan MA, Webb C, 2020. Solid-State Fermentation of Food Industry Wastes: In *Food Industry Wastes (Second Edition)*. Elsevier, pp, 135-161. London-United Kingdom.
- Lowry OH, Rosebrough NJ, Farr AL, Randall RJ, 1951. Protein Measurement with the Folin-Phenol Reagents. *Journal of Biology and Chemistry*, 48: 17-25.
- Maity S, Mallik S, Basuthakur R, Gupta S, 2015. Optimization of Solid State Fermentation Conditions and Characterization of Thermostable Alpha Amylase from *Bacillus subtilis* (ATCC 6633). *Journal of Bioprocessing and Biotechniques*, 5 (4): 1-7.
- María AC, Ravalan C, Andrews BA, Asenjo JA, 2019. Heterologous Expression and Biochemical Characterization of a Novel Cold-Active α -Amylase from the Antarctic Bacteria *Pseudoalteromonas* sp. 2-3. *Protein Expression and Purification*, 155: 78-85.
- Melnichuk N, Braia MJ, Anselmi PA, Meini MR, Romanini D, 2020. Valorization of Two Agroindustrial Wastes to Produce Alpha-Amylase Enzyme from *Aspergillus Oryzae* by Solid State Fermentation. *Waste Management*, 106: 155-161.
- Mitchell DA, Berovic M, Krieger N, 2006. Introduction to Solid-State Fermentation Bioreactors. In: *Solid-State Fermentation Bioreactors: Fundamentals of Design and Operation*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, pp 33-45.
- Msarah MJ, Ibrahim I, Hamid AA, Aqma WS, 2020. Optimisation and Production of Alpha Amylase from Thermophilic *Bacillus* spp. and Its Application in Food Waste Biodegradation. *Heliyon*, 6 (6): 1-9.
- Mukherjee AK, Borah M, Rai SK, 2009. To Study The Influence of Different Components of Fermentable Substrates on Induction of Extracellular α -Amylase Synthesis by *Bacillus subtilis* DM-03 in Solid-State Fermentation and Exploration of Feasibility for Inclusion of α -Amylase in Laundry Detergent. *Biochemical Engineering Journal*, 43 (2): 149-156.
- Nusrat A, Rahman SR, 2007. Comparative Studies on the Production of Extracellular α -Amylase by Three Mesophilic *Bacillus* Isolates. *Bangladesh Journal of Microbiology*, 24 (2): 129-132.
- Nwagu TN, Okolo BN, 2011. Extracellular Amylase Production of a Thermotolerant *Fusarium* sp. Isolated from Eastern Nigerian Soil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54 (4): 649-658.
- Oliva RV Uribe JAG, 2020. Beyond Enzyme Production: Solid State Fermentation (SSF) as an Alternative Approach to Produce Antioxidant Polysaccharides. *Sustainability*, 495: 1-12.
- Pranay K, Padmadeo S.R., Prasad B, 2019. Production of Amylase from *Bacillus subtilis* sp. Strain KR1 Under Solid State Fermentation on Different Agrowastes. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 21 (ID: 101300): 1-8.

- Raul D, Biswas T, Mukhopadhyay S, Das SK, Gupta S, 2014. Production and Partial Purification of Alpha Amylase from *Bacillus subtilis* (MTCC 121) Using Solid State Fermentation. *Biochemistry Research International*, 2014 (ID: 568141): 1-5.
- Rao UMJL, Satyanarayana T, 2009. Hyperthermostable, Ca²⁺ Independent, and High Maltose-Forming α -Amylase Production by an Extreme Thermophile *Geobacillus thermoleovorans*: Whole Cell Immobilization. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 159: 464-477.
- Sahnoun M, Kriaa M, Elgharbi F, Ayadi DZ, Bejar S, Kammoun R, 2015. *Aspergillus oryzae* S2 Alpha-Amylase Production Under Solid State Fermentation: Optimization of Culture Conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 75: 73-80.
- Salim AA, Grbavcic S, Sekuljica N, Sekulic MV, Jovanovic J, Tanaskovic SJ, Lukovic N, Knezevic-Jugovic Z, 2019. Enzyme Production by Solid-State Fermentation on Soybean Meal: A Comparative Study of Conventional and Ultrasound-Assisted Extraction Methods. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 66 (3): 361-368.
- Saxena R, Singh R, 2011. Amylase Production by Solid-State Fermentation of Agro-Industrial Wastes Using *Bacillus* sp. *Brazilian Journal of Microbiology*, 42 (4): 1334-1342.
- Sethi BK, Jana A, Nanda PK, Mohapatra PKD, Sahoo SL, Patra JK, 2016. Production of α -Amylase by *Aspergillus terreus* NCFT4269.10 Using Pearl Millet and Its Structural Characterization. *Frontiers in Plant Science*, 7 (ID: 639): 1-13.
- Silva IF, Langbehn RK, Silva RGC, Pantoja LDA, Vanzela APFC, Santos ASD, 2016. α -Amylase Production by *Bacillus Amyloliquefaciens* Utilizing Macauba Cake (*Acrocomia aculeata*) and Peach Palm Flour (*Bactris gasipaes*-Kunth) as Substrates. *Biocatalysis and Biotransformation*, 34 (2): 76-82.
- Simair AA, Qureshi AS, Khushk, Ali CH, Lashari S, Bhutto MA, Mangrio GS, Lu C, 2017. Production and Partial Characterization of α -Amylase Enzyme from *Bacillus* sp. BCC 01-50 and Potential Applications. *BioMed Research International*. 2017 (ID: 9173040): 1-9.
- Stuedler, S., Werner, A., Walther, T, 2019. It Is the Mix that Matters: Substrate-Specific Enzyme Production from Filamentous Fungi and Bacteria Through Solid-State Fermentation. *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology*, 169: 51-81.
- Sülük K, Tosun İ, Ekinci K, 2018. Elma İşleme Atıklarının Özelliklerinin Belirlenmesi ve Bertaraf Yöntemlerinin İncelenmesi. *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, 2 (Special Issue): 98-108.
- Tiwari SP, Srivastava R, Singh CS, Shukla K, Singh RK, Singh P, Singh R, Singh NL, Sharma R, 2015. Amylases: An Overview with Special Reference to Alpha Amylase. *Journal of Global Biosciences*, 4 (1): 1886-1901.
- Tripathi AD, Joshi A, Singh SP, Shrivastava A, 2017. Production of Amylase by *Bacillus polymyxa* NCIM No. 2539 from Agroindustrial Wastes. *Applied Food Biotechnology*, 4 (2): 103-112.
- Unakal C, Kallur RI, Kaliwal BB, 2012. Production of A-Amylase Using Banana Waste by *Bacillus subtilis* under Solid State Fermentation. *European Journal of Experimental Biology*, 2 (4): 1044-1052.
- Uygut MA, Tanyildizi MŞ, 2018. Optimization of Alpha-Amylase Production by *Bacillus amyloliquefaciens* Grown on Orange Peels. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 42, 443-449.
- Vijayaraghavan P, Kalaiyarasi M, Vincent SGP, 2015. Cow Dung Is an Ideal Fermentation Medium for Amylase Production in Solid-State Fermentation by *Bacillus cereus*. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 13: 111-117.
- Zhao W, Zheng J, Wang YG, Zhou HB, 2011. A Marked Enhancement in Production of Amylase by *Bacillus amyloliquefaciens* in Flask Fermentation Using Statistical Methods. *Journal of Central South University Technology*, 18 (4): 1054-1062.

NRK-52E Hücre Serisinde Timokinon İndüklü PI3K/AKT/mTOR Yolak Aktivasyonu

Veysel YÜKSEK^{1*}

ÖZET: Çalışma birçok hastalığın geleneksel tedavisinde kullanılan *Nigella sativa* (çörek otu)'nın önemli içeriklerinden biri olan ve bazı ilaçların üretiminde kullanılan timokinonun (TQ), hücre proliferasyonunda rol oynayan PI3K/AKT/mTOR yolağında yer alan kavşak genlerinin ekspresyon seviyesine etkisini araştırmak amacıyla gerçekleştirildi. Çalışma materyali olarak NRK-52E hücre serisi kullanıldı. Hücrelere farklı konsantrasyonlarda TQ uygulanarak MTT canlılık testi ile TQ'nun proliferatif konsantrasyonu belirlendi. Belirlenen TQ konsantrasyonu hücrelere uygulandı ve PI3K/AKT/mTOR yolağında yer alan önemli kavşak genlerin ekspresyon düzeyleri gerçek zamanlı kantitatif polimeraz zincir reaksiyonu (RT-qPCR) yöntemiyle tespit edildi. TQ'nun belli konsantrasyona kadar hücre canlılığını artırdığı, sonrasında ise artan konsantrasyon miktarıyla birlikte sitotoksite oluşturduğu tespit edildi. TQ'nun proliferatif konsantrasyonu 10 µM olarak belirlendi. TQ uygulandıktan 24 saat sonra bir reseptör kinaz alt ünitesi olan ERBB2 artışı ile birlikte PI3K ve AKT1 gen düzeylerinin de arttığı, buna karşın mTOR ekspresyon düzeyinde azalma olduğu belirlendi. Bu verilere göre, geleneksel tıpta çokça kullanılan ve içeriğinde timokinon bulunan *N. Sativa*'nın düşük konsantrasyonda tüketilmesinin yararlı olabileceği, buna karşın yüksek konsantrasyonda tüketilmesinin böbrek hasarına yol açabileceği düşünülmektedir. Bu olasılığın araştırılmaya değer olduğu ve bu amaçla daha ileri çalışmaların planlanmasının yararlı olabileceği, TQ'un moleküler düzeyde farklı hücre türlerine olan etkisinin araştırılmasında ileriki çalışmalara ışık tutabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Timokinon, hücre proliferasyonu, PI3K, AKT, mTOR

Activation of PI3K/AKT/mTOR Pathway Thymoquinone-induced in NRK-52E Cell Line

ABSTRACT: The study was carried out to investigate the effect of thymoquinone (TQ), one of the important ingredients of *Nigella sativa* (*N. Sativa*-black seed) used in traditional treatment of many diseases and production of some drugs, on the expression level of some major genes involved in cell proliferation in the PI3K/AKT/mTOR pathway. NRK-52E cell line was used as study material. The proliferative concentration of TQ was determined by MTT viability assay by treating different concentrations of TQ on the cells. The determined TQ concentration was administered to the cells and the expression levels of the important junctional genes in the PI3K/AKT/mTOR pathway were determined by real-time quantitative polymerase chain reaction (RT-qPCR). It was determined that TQ increased cell viability up to a certain concentration, and then caused cytotoxicity with increasing concentration. In this study, the proliferative concentration of TQ was determined as 10 µM. It was detected that 24 hours after TQ administration, ERBB2, a receptor tyrosine kinase subunit, increased with the increase in PI3K and AKT1 gene levels, however a decrease in the mTOR expression level. According to these data, it is thought that consuming TQ and its contents in low concentrations may be beneficial, whereas consumption in high concentrations may lead to kidney damage. It was concluded that this possibility is worth investigating and it may be useful to plan further studies for this purpose and shed light on future studies in investigating the effect of TQ on different cell types at the molecular level.

Keywords: Thymoquinone, cell proliferation, PI3K, AKT, mTOR

¹Veysel YÜKSEK (Orcid ID: 0000-0001-7432-4989), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Özalp Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Laboratuvar Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Veysel YÜKSEK, e-mail: veyselyukse@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Nigella sativa (çörek otu) baharat olarak ve geleneksel tedavide yüzyıllardır kullanılan bir bitki tohumudur. Tıbbi-Nebevi'de faydalı olduğu bildirilen *N. Sativa*, Orta ve Uzak Doğu toplumlarında geleneksel tıpta; karaciğer hastalıkları, bronşit, enfeksiyonel hastalıklar ve kanser olmak üzere birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır (Xu ve ark., 2014; Khader ve Eckl, 2014). *N. sativa* tohumlarının ana bileşenleri timokinon (TQ), timol ve ditimokinon'dur. TQ, antineoplastik, antiinflamatuvar ve antioksidan ilaçların üretiminde kullanılmaktadır. TQ'nun böbrekler ve böbrek hücre hattı üzerindeki önemli etkilerine dair bazı çalışmalar yapılmıştır (Ghosheh ve ark., 1999; Hosseinzadeh ve ark., 2012; Dede ve ark., 2019).

PI3K/AKT/mTOR yolağı, hücre dışı sinyallere cevap olarak metabolizmayı, hücre sağ kalımını, çoğalmayı, büyümeyi ve anjiyogenezi destekleyen bir hücre içi sinyal iletim yoludur. Bu sinyal yolunda rol oynayan kilit moleküller; reseptör tirozin kinaz (RTK'ler), fosfatidilinositol 3-kinaz (PI3K), fosfatidilinositol-4,5-bisfosfat (PIP2), fosfatidilinositol-3,4,5-bisfosfat (PIP3), AKT ve Rapamisin protein kompleksinin memeli hedefi (mTOR) (Brazil ve Hemmings, 2001; Hemmings ve Restuccia, 2012).

Bu çalışmanın amacı, proliferatif konsantrasyondaki timokinonun (TQ), proliferatif etkiyi gerçekleştirirken, hücre içi moleküler düzenlemede önemli role sahip olan PI3K/AKT/mTOR yolak üzerine etkisini ortaya koymaktır. Bu amaç doğrultusunda NRK-52E böbrek hücrelerine proliferatif konsantrasyonda TQ uygulanarak PI3K/AKT/mTOR yolağında yer alan önemli kavşak genlerin ekspresyonu belirlendi.

MATERYAL VE METOT

Çalışma Materyali

Çalışmada rat renal epitelyal NRK-52E (ATCC® CRL-1571™) hücre hattı kullanıldı. PI3K/AKT/mTOR yolağında yer alan majör genlerin ekspresyon seviyelerine bakıldı. Hedef gen bölgelerine ait forward(F), reverse(R) primer diziliminde NCBI (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/refseq/>) ve Primer3web version 4.1.0 (<http://primer3.ut.ee/>) web sitelerinden yararlanıldı. Her bir gene ait primer gen dizilimleri Çizelge 1 'de verildi. Çalışma öncesinde hedef genlere ait gerçek zamanlı kantitatif PCR (RT-qPCR) reaksiyon şartları optimize edilerek tespit edildi (Çizelge 2).

Çizelge 1. RT-qPCR için hedef genler ve dizilimleri

Gen	F (5'-3')	R (5'-3')
ERBB2	ATGCTCATCGCTCACAACCA	AACTCCTCCCTTCAGGATCTC
AKT1	CTCCTCAAGAATGATGGCACC	ACTCAAACCTCGTTCATGGTC
PI3K	GGAGAACTATGAACAACCTGTG	CATCTTCCAGTAACGTAGGCAG
ACTB	CTCCTCAAGGATGGCACC	GCTCATTGTAGAAAGTGTGGT
mTOR	GCCATTGCCAGCCTCATTG	GAAAGTGTCCCCTGCCATTG

Hücre Kültürü

NRK-52E hücresi; 37 °C, %5 CO₂ ve %95 nem içeren ortamda, %10 FBS, %1 L-glutamin ve %1 penisilin/streptomisin RPMI 1640 (Kat. No: RPMI-A) besi yerinde çoğaltıldı. Hücrelerin yoğunluğu flask içerisinde %70-80 sıklığa (confluency) ulaşıncaya pasajlandı. MTT testi için 96'lık pleytlere kuyucuk başına 10⁴ hücre ekildi. Bu pasajlama süreci, eşit sayıda hücre içeren deney grupları oluşturulurken de takip edildi.

TQ Konsantrasyonlarının Hazırlanması

TQ, Dimetil sülfoksit (DMSO)'de çözdürüldü. Final konsantrasyonları (0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 and 40 μ M), toksik olmayan oranda DMSO ($\leq 0.05\%$) içerecek şekilde hücre medyumunda hazırlandı.

MTT Hücre Canlılık Testi

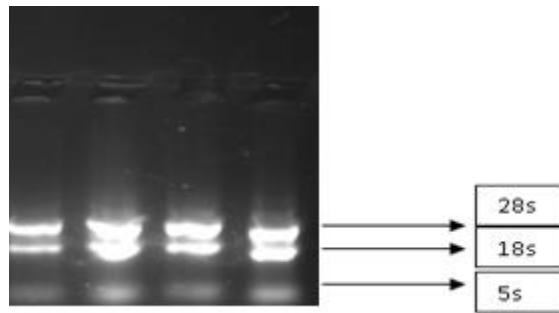
MTT(3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium bromide) canlılık testi, redoks potansiyelinin bir fonksiyonu olarak hücre canlılığını değerlendirmek için kullanıldı. Aktif olarak solunum yapan hücreler MTT'yi suda çözünmeyen mor formazana dönüştürür. Bu çalışmada hücrelere TQ final konsantrasyonları 6, 12 ve 24 saat boyunca hücrelere uygulandı. İnkübasyon sonunda hücrelerin üzerindeki medyum atılarak yerine 1/10 oranında medyumla sulandırılmış MTT solüsyonu eklenerek formazan kristalleri oluştu. Oluşan formazan MTT lizingde (100 ml için 90ml izopropil alkol, 9 ml 0.1 N HCl, 1 ml Triton-x) çözülerek herbir kuyucuğun konsantrasyonu 570 nm'de optik yoğunluk ile belirlendi. TQ verilen hücrelerin canlılığı kontrol grubu %100 kabul edilerek belirlendi.

Deney Gruplarının Hazırlanması

Çalışma grupları kontrol ve TQ olarak belirlendi. Proliferatif TQ konsantrasyonu MTT ile belirlendikten sonra her bir çalışma grubu için 25 cm² lik flasklara, flask başına 75x10⁴ hücre olacak şekilde ekim yapıldı. Hücrelerin yapışması için 24 saat beklendikten sonra üzerindeki medyum atıldı. Atılan medyum yerine hücrelere FBS içermeyen medyum eklenerek hücrelerin G1 fazında durması için 8 saatlik serum açlığına bırakıldı. 8 saatlik serum açlığından sonra hücrelere çalışma gruplarına göre medyumları ilave edildi. 24 saat inkübasyon sonrası hücreler tripsin ile muamele edilerek kaldırıldı. Total mRNA izolasyon aşamasına geçildi.

Total mRNA İzolasyonu ve Analizi

Bu basamaktaki işlemler aksi belirtilmedikçe soğuk ortam üzerinde devam edildi. Hücreler soğuk PBS ile yıkandıktan sonra trizol reagent protokolü kullanılarak total RNA elde edildi. Saflık ve miktar tayini için spektrofotometrede (Biodrop, İngiltere) ölçüldü. rRNA'nın kırılmadan sağlam olduğunu anlamak için ise 5-7 μ L alınarak agaroz jelde yürütüldü (Şekil 1). Komplementer DNA (cDNA) sentez aşamasına geçildi.



Şekil 1.Çalışma gruplarına ait RNA agaroz jel görüntüsü.

cDNA sentezi

Elde edilen mRNA'lardan, RT-qPCR'da ekspresiyon analizinde kullanılmak amacıyla cDNA sentezi gerçekleştirildi. cDNA Wizbio marka (WizScript, catno: W2211) kitin önerdiği protokol kullanılarak elde edildi.

RT-qPCR

PI3K/AKT/mTOR yolak mekanizması için, Beta aktin (ACTB), ERBB-2, AKT-1, PI3K mTOR genlerinin ekspresyonları belirlendi.

RT- qPCR aşamasında, master mix kit (wizPure, kat no: w1711) kullanıldı. Reaksiyon içerikleri hem hedef hem de kontrol geni (housekeeping) için aynıdır. Yöntemin aşamaları kit protokoline göre aşağıdaki Çizelge 2’de özetlendiği şekilde yapıldı.

Çizelge 2. RT-qPCR için reaksiyon içeriği

Reaksiyon içeriği	Bir örnek için	Reaksiyon döngüsü
Master miks (2X)	10 µL	*95°C 7' denatürasyon
Primer	Forward: 1 µL Reverse: 1 µL	*95°C 20" *52-55°C 60"
dH ₂ O	7 µL	} 40 döngü <i>MeltingCurve</i>
cDNA	1 µL	
Toplam	20 µL	Ramp: 50-99 (1'er derece artış) ‘90 °C 5’’

*Başlangıç denatürasyonu, master mix protolüne göre yapıldı. Hedef genlerin baz uzunluğu yaklaşık olarak 140-180 bp aralığındadır. Daha önce optimizasyonu yapılan tüm hedef genlerin primer bağlanma sıcaklığı (tm) belirlendi. Dolayısıyla tm sıcaklıkları değişkenlik gösterdi.

Kontrol geni olarak beta aktin (ACTB) kullanıldı. Her bir örnek için üç bağımsız tekrar yapıldı. Bir ct (cycletreshold), amplifikasyonların logaritmik fazının başlangıcı itibarıyla belirlendi.

Hedef genlerin ekspresyon düzeyleri $2^{-\Delta\Delta Ct}$ metoduyla tespit edildi (Livak ve Schmittgen, 2001). Gruplar arasındaki farklılık kontrol genin ekspresyonunun artış-azalış kat (foldchanges) sayısı ile karşılaştırılıp değerlendirildi.

İstatistik Analiz

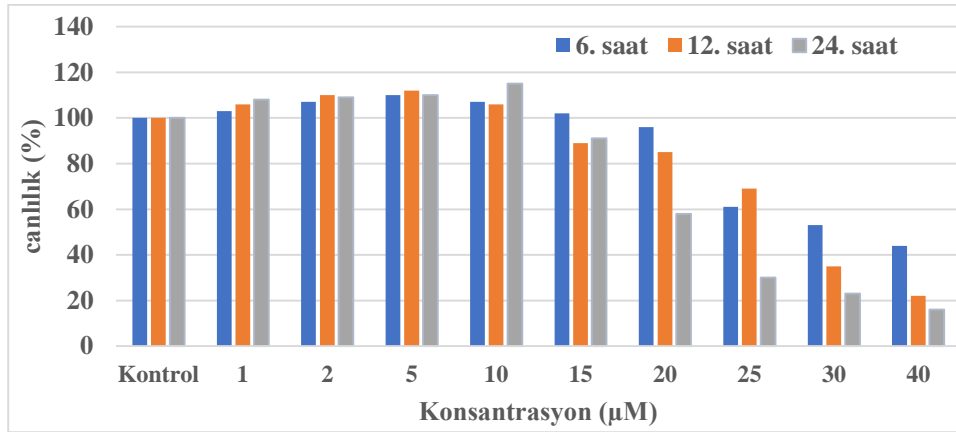
Üzerinde durulan özellikler için tanımlayıcı istatistikler; medyan, ortalama, standart sapma, minimum ve maksimum değer olarak ifade edildi. Gruplar arasında özelliklere göre farklılık olup olmadığını belirlemek için Student-t testi yapılmıştır. Hesaplamalarda istatistiksel anlamlılık düzeyi %5 olarak alınmıştır. Hesaplamalar için SPSS (ver: 22) istatistik paket programı kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA**MTT sonuçları**

Çalışmadan elde edilen MTT sonuçları, kontrol grupları %100 canlı olarak kabul edilerek hesaplandı. 12 ve 24 saat için 10 µM konsantrasyona kadar, 6 saat için ise 15 µM kadar kontrol grubuna göre hücre canlılığının arttığı tespit edildi. Genel itibarıyla 20 µM konsantrasyondan sonra TQ sitotoksik etki gösterdiği görüldü. 6 saat için en yüksek hücre proliferasyonu %10 artışla 5 µM, 12 saat için %12 artışla 5 µM ve 24 saat için ise %15 artışla 10 µM olarak hesaplandı (Çizelge 3 ve Şekil 2). RT-qPCR çalışması için gruplara uygulanacak TQ konsantrasyonu 10 µM olarak belirlendi.

Çizelge 3. Süre ve konsantrasyona bağlı olarak elde edilen MTT canlılık testi sonuçları

	Kontrol	1 µM	2 µM	5 µM	10 µM	15 µM	20 µM	25 µM	30 µM	40 µM
6. saat	100	103	107	110	107	102	96	61	53	44
12. saat	100	106	110	112	106	89	85	69	35	22
24. saat	100	108	109	110	115	91	58	30	23	16



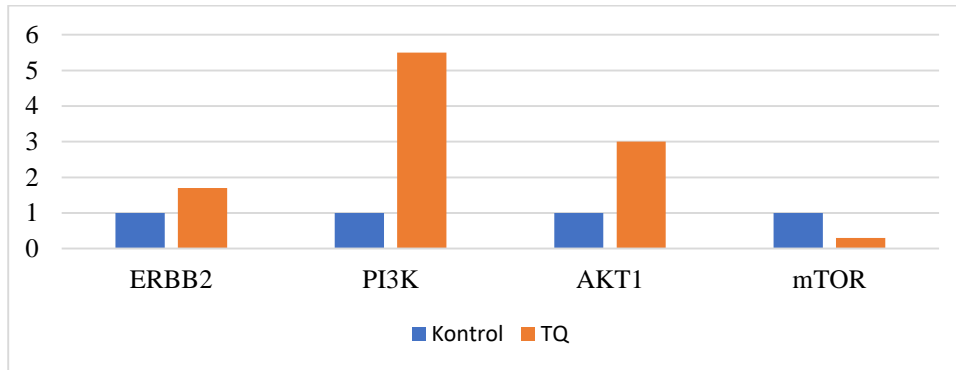
Şekil 2. Süre ve konsantrasyona bağlı olarak uygulanan farklı konsantrasyondaki TQ MTT grafiği

Çalışmaya ait hedef genlerin ekspresyon seviyeleri Çizelge 4 ve Şekil 3'te verildiği gibidir. Kontrol grubuna göre, ERBB2, PI3K ve AKT1 genlerde ekspresyonun istatistiksel olarak artış ($P<0.05$) gösterdiği tespit edildi. mTOR gen ekspresyonunda ise kontrol grubuna göre istatistiksel olarak azalma ($P<0.05$) belirlendi.

Çizelge 4. Çalışma gruplarına ait hedef genlerin RT-qPCR ekspresyon değişimleri

	Kontrol grubu S±SD (N:6)	TQ grubu S±SD (N:6)	*p.
ERBB2	1.00±0.00	1.73±0,91	0.042
PI3K	1.00±0.00	5.54±2,54	0.005
AKT1	1.00±0.00	2.97±2.07	0.005
mTOR	1.00±0.00	0.31±0.23	0.028

*($P<0.05$) göre sonuçlar önemlidir.



Şekil 3. Hedef genlere ait gen ekspresyon düzey grafiği

Laboratuvarımızda daha önce yapılan bir çalışmada, NRK-52E hücre serisine zaman ve süreye bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda TQ uygulandı ve TQ'nun süreye bağlı olarak belli konsantrasyona kadar hücre proliferasyonunu artırdığı, sonrasında ise sitotoksik etki göstererek hücre proliferasyonunu azalttığı tespit edildi (Yüksek ve ark., 2017). Bu sonuçların, mevcut sunulan çalışma ile uyumlu olduğu görüldü.

Kanser hücre serilerine zamana ve konsantrasyona bağlı olarak TQ uygulanarak hücre proliferasyonu ve sitotoksik konsantrasyon belirlenmesi yapılan çalışmalar mevcuttur. Xu ve ark. (2014), TFK-1 and HuCCT1 hücre serilerine farklı dozlarda (0-80 µM) ve zamana (24, 48 ve 72 saat) bağlı olarak TQ uyguladıkları çalışmada 10 µM'dan itibaren hücre proliferasyonunun kontrol grubuna göre hızla düştüğünü saptamışlar. Ayrıca aynı çalışmada 48 saatlik inkübasyon sonunda PI3K/AKT

yolağında yer alan p-AKT ve AKT miktarı belirlenmiş ve AKT miktarının değişmediği, p-AKT miktarının TQ konsantrasyonu artıka azaldığı görülmüş.

HSCs ve sağlıklı hücelere farklı konsantrasyonlarda (3.125, 6.25, 12.5, 25, 50 ve 100 μ M) TQ uygulandıktan 24 sonra yapılan MTT testi sonucunda, 3.125 ve 6.25 μ M TQ uyguladıkları hücelerde hücre proliferasyonun kontrol grubuna göre değişmediği, fakat 12.5'dan itibaren hücre proliferasyonun giderek azaldığı rapor edilmiştir. Çalışmada sitotoksik olmayan konsantrasyonlardaki TQ'nun HSC hücelerinde PI3K ve AKT miktarını değiştirmedeği, fakat bunların fosforilasyonunu azalttığı bildirilmiştir (Bai ve ark., 2013). Yapılan birçok farklı çalışmalarda sitotoksik konsantrasyondaki TQ nun kanser hücelerinde PI3K/AKT/mTOR yolağının aktivasyonunu azalttığı tespit edilmiştir (Yang et al., 2014; Iskender et al., 2016).

Sunulan bu çalışmada NRK-52E hücelerine farklı konsantrasyon ve sürelerde uygulan TQ'nun konsantrasyon ve süreye bağlı olarak proliferasyon artış miktarları değişkenlik gösterse de 10 μ M kadar olan konsantrasyonlarda hücre proliferasyonun arttığı tespit edildi. MTT sonucuna göre TQ konsantrasyonun belli bir konsantrasyona kadar hücre proliferasyonunu artırması literatürlerle uyumlu değildir. Bunun nedenleri, yapılan farklı çalışmalarda kullanılan hücre türlerinin birçoğunun kanser hüceleri olması, yani sağlıklı hücre serileri olmaması, kullanılan hücelerin insan kökenli olması ve kuyucuk başına ekilen hücre sayılarının farklı olmasından kaynaklı olabilir. Buna karşın 10 μ M dan sonra artan TQ konsantrasyonların sitotoksik etki göstermesi ise literatürlerle uyumludur.

Bu çalışmada proliferatif konsantrasyon olarak 10 μ M uygulandıktan 24 saat sonra RT-qPCR ile tespit edilen gen ekspresyon sonuçlarına göre, bir reseptör kinaz alt ünitesi olan ERBB2 gen ekspresyonunda artış olduğu, bununla birlikte PI3K ve AKT1 gen düzeylerinin de arttığı ve bu durumun proliferatif konsantrasyonda verilen TQ'nun MTT sonuçlarıyla uyumlu olduğu görüldü. Fakat TQ uygulaması sonucu artan PI3K, AKT1 artışına karşı mTOR gen ekspresyon düzeyinde bir azalma tespit edildi. Ancak kanser hücelerindeki hücre proliferasyonu ile ilgili yapılan çeşitli araştırmalarda PI3K/AKT yolağında yer alan AKT gen ekspresyon artışı ile birlikte mTOR ekspresyonun arttığı rapor edilmiş (Beck ve ark., 2014; Porta ve ark., 2014). Bu durumun, TQ uygulanan hücre hatlarının ve uygulama dozlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

SONUÇ

Sonuç olarak, proliferatif TQ konsantrasyonlarının NRK-52E çoğalmasını arttırdığı, buna karşın artan TQ konsantrasyona bağlı olarak hücre proliferasyonunu azaldığı görüldü. TQ'nun NRK-52E proliferasyonunu arttırırken hücre döngüsü, hücre çoğalması, hücre sağ-kalımı vb hücre içi molekülleri düzenleyen PI3K/AKT/mTOR yolağını kullandığı, bu yolağın aktivasyonunu hücre dışı sinyalizasyon iletimini kullanarak reseptör tirozin kinazı (RTK) arttırarak yaptığı, proliferasyonu mTOR üzerinden değil, farklı bir yolak üzerinden sağladığı düşünölmektedir. Bu verilere göre, geleneksel tıpta çokça kullanılan ve içeriğinde timokinon bulunan *N. Sativa*'nın düşük konsantrasyonda tüketilmesinin yararlı olabileceği, buna karşın yüksek konsantrasyonda tüketilmesinin böbrek hasarına yol açabileceği düşünölmektedir. Bu olasılığının araştırılmaya değer olduğu ve bu amaçla daha ileri çalışmaların planlanmasının yararlı olabileceği ve TQ'un molekülleri düzeyde, farklı hücre türlerine olan etkisinin araştırılmasında ileriki çalışmalara ışık tutabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

Bai T, Lian LH, Wu YL, Wan Y, Nan JX, 2013. Thymoquinone Attenuates Liver Fibrosis via PI3K and TLR4 Signaling Pathways in Activated Hepatic Stellate Cells. *International Immunopharmacology*, 15(2):275-281. doi: 10.1016/j.intimp.2012.12.020.

- Beck JT, Ismail A, Tolomeo C, 2014. Targeting The Phosphatidylinositol 3-kinase (PI3K)/AKT/Mammalian Target of Rapamycin (mTOR) Pathway: an Emerging Treatment Strategy for Squamous Cell Lung Carcinoma. *Cancer Treatment Reviews*, 40(8): 980-989. doi: 10.1016/j.ctrv.2014.06.006.
- Brazil DP, Hemmings BA, 2001. Ten Years of Protein Kinase B Signalling: A Hard Akt to Follow. *Trends in Biochemical Sciences*, 26(11): 657-664. doi: 10.1016/s0968-0004(01)01958-2.
- Dede S, Yur F, Taşpınar M, Çetin S, Usta A, Yüksek V, 2019. In Vitro Evaluation of Thymoquinone and Lycopene Supplementation on Oxidative DNA Damage and Oxidant Status in High Glucose Conditions. *Latin American Journal Pharmacy*, 38 (1): 209-912.
- Ghosheh OA, Houdi A, Crooks PA, 1999. High Performance Liquid Chromatography Analysis of The Pharmacologically Active Quinines and Related Compounds in The Oil of The Black Seed (*Nigella Sativa*). *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 19(5): 757-762.
- Hemmings BA, Restuccia DF, 2015. PI3K-PKB/Akt Pathway. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 1;4(9): a011189. doi: 10.1101/cshperspect.a011189.
- Hosseinzadeh H, Taiari S, Nassiri-Asl M, 2012. Effect of Thymoquinone, a Constituent of *Nigella Sativa* L., On İschemia–Reperfusion İn Rat Skeletal Muscle. *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*, 385(5), 503-508.
- Iskender B, Izgi K, Canatan H, 2016. Novel Anti-Cancer Agent Myrtucommulone-A And Thymoquinone Abrogate Epithelial-Mesenchymal Transition in Cancer Cells Mainly Through The İnhibition of PI3K/AKT Signalling Axis. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 416(1-2):71-84. doi: 10.1007/s11010-016-2697-y.
- Khader M, Eckl PM, 2014. Thymoquinone: An Emerging Natural Drug withth a Wide Range of Medical Applications. *Iran Journal Basic Medicine Science*, 17(12): 950-957
- Porta C, Paglino C, Mosca A, 2014. Targeting PI3K/Akt/mTOR Signaling in Cancer. *Frontiers in Oncology*, 14;4:64. doi: 10.3389/fonc.2014.00064.
- Xu D, Ma Y, Zhao B, Li S, Zhang Y, Pan S, Wu Y, Wang J, Wang D, Pan H, Liu L, Jiang H, 2014. Thymoquinone Induces G2/M Arrest, Inactivates PI3K/Akt and Nuclear factor-κB Pathways in Human Cholangiocarcinomas both *in vitro* and *in vivo*. *Oncology Reports*, 31(5):2063-2070. doi: 10.3892/or.2014.3059..
- Yang XL, Lin FJ, Guo YJ, Shao ZM, Ou ZL, 2014. Gemcitabine Resistance in Breast Cancer Cells Regulated By PI3K/AKT-Mediated Cellular Proliferation Exerts Negative Feedback via The MEK/MAPK and mTOR Pathways. *OncoTargets and Therapy*, 7:1033-1042. doi: 10.2147/OTT.S63145.
- Yüksek V, Dede S, Taşpınar M, Yur F, Çetin S, 2017. Effects of Thymoquinone Application in The Renal Cell Line. *International Congress on Medicinal and Aromatic Plants, Konya, May 10-12, 2017*, pp: 842-844.

Erzurum Jeolojik Oluşumları ve Muş Hamurpet Gölü Helophoridae, Hydrochidae, Hydrophilidae (Coleoptera) Üzerine Faunistik Bir Çalışma

Serhat ÖZCAN^{1*}, Numan YILDIZ¹, Ahmet POLAT¹, Ümit İNCEKARA¹

ÖZET: Bu çalışmada, sıra dışı sulak alan habitatlarına sahip Erzurum Jeolojik Oluşumları'ndan ve Muş Hamurpet (Akdoğan) Gölü'nden toplanan Helophoridae, Hydrochidae ve Hydrophilidae türleri değerlendirilmiştir. Örnekler Haziran 2016-Ağustos 2017 tarihleri arasında çeşitli lokalitelerden toplanmıştır. Araştırma bölgesinde; Helophoridae'den 10, Hydrochidae'den 1, Hydrophilidae'den 11 tür ve 1 alttür olmak üzere toplam 23 takson tespit edilmiştir. Bu taksonlardan 1 tür Erzurum, 14 tür Muş, 1 tür ise hem Erzurum hem de Muş illeri için yeni kayıt olarak sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Helophoridae, Hydrochidae, Hydrophilidae, fauna, sistematik, Türkiye.

A Faunistic Study of Helophoridae, Hydrochidae, Hydrophilidae (Coleoptera) in Erzurum Geological Formations and Muş Hamurpet Lake

ABSTRACT: In this study, it has been evaluated the species of the Helophoridae, Hydrochidae and Hydrophilidae collected from Erzurum Geological Formations which have unusual wetland habitats and Muş Hamurpet (Akdoğan) lake. The specimens have been collected from various localities between June 2016-August 2017. Totally, 23 taxa have been determined which of them 10 species belonging to the Helophoridae, one species belonging to the Hydrochidae and 11 species and one subspecies belonging to the Hydrophilidae. Of these taxa, one species is first record for Erzurum, 14 species are for Muş and one species is reported as a new record for both Erzurum and Muş.

Keywords: Helophoridae, Hydrochidae, Hydrophilidae, fauna, systematics, Turkey.

¹Serhat ÖZCAN(Orcid ID: 0000-0002-5817-8739), Numan YILDIZ (Orcid ID: 0000-0002-0581-4770), Ahmet POLAT (Orcid ID: 0000-0002-5172-9753), Ümit İNCEKARA(Orcid ID: 0000-0002-3283-5841), Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Serhat ÖZCAN, e-mail: s.ozcn@hotmail.com

Bu çalışma Serhat ÖZCAN'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir

GİRİŞ

Dünya genelinde 201 tür ile temsil edilen Helophoridae çok geniş bir yaşayış alanına sahiptir (Angus, 1992, 1996, 1998; İncekara ve ark., 2004). 156'sı Paleartik (Angus, 1992; Taşar, 2018a), 41'i Nearktik (Smetana, 1985; Hansen, 1987), yalnızca dört türü ise Etiyopya bölgesinden kayıt altına alınmıştır (Angus, 1992). Ülkemizde bilinen 51 türü vardır (Darılmaz ve İncekara, 2011).

Tüm zoocoğrafik bölgelerde yayılış gösteren Hydrochidae tek bir cins ve 87 tür ile temsil edilmektedir. (Angus, 1977; Hansen, 1987, 1999; Hebauer ve Klausnitzer, 1998; Valladares ve ark., 1999). Paleartik Bölgeden 27 türü ve 2 alttürü kaydedilen familyanın Türkiye'den bilinen 8 türü vardır (Darılmaz ve İncekara 2011; Taşar 2017, 2018a, 2018b).

Hydrophilidae, 172 cins ve 2932 tür ile temsil edilmekte ve tüm zoocoğrafik bölgelerde yayılış göstermektedir. Ülkemizden kayıt edilen 100 tür ve 3 alttür Asya faunasına daha fazla benzemektedir (Kosswing, 1995; Mart ve ark., 2014a; Taşar 2017, 2018a).

Doğu Anadolu bölgesine her ne kadar Erzurum, Bingöl ve Van Gölü havzasında burada bahsedilen familyalarla ilgili daha önce bazı çalışmalar yürütülmüş olsa da, yüksek rakımlı alanların faunası ile ilgili bilgiler sınırlı kalmıştır. Bu çalışma ile, neredeyse yılın büyük bölümünü kar altında geçiren yüksek rakımlı iki daimi sulak habitat periyodik olarak örneklenmiş ve söz konusu türlerin Türkiye'deki yayılışlarına katkı sağlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Araştırma alanı olarak birbirine uzak olmayan, yüksek rakımlı ve izole alanlara sahip, Erzurum ili Hınıs ilçesi Güzeldere mevkiinde 2650-2670 m rakıma sahip Bingöl dağları üzerinde bulunan, yerleşim yerlerine uzak ve ulaşımın yılda sadece 3 ay mümkün olduğu, yaklaşık 1464 ha aşan, çok sayıda jeolojik olarak oluşan göllerin bulunduğu Erzurum Jeolojik Oluşumları ve Muş ili Varto ilçesinde yer alan, 2150-2200 m rakıma sahip Hamurpet Dağları üzerinde bulunan, her tarafı dik kayalarla çevrili, yaklaşık 12 ha aşan Hamurpet (Akdoğan) Gölü seçilmiştir.

Numuneler, Erzurum Jeolojik Oluşumları'nın ve Muş Hamurpet Gölü'nün kıyıya yakın yerlerinden, yavaş akan suların içerisinde böceklerimizin yaşayabildiği çimenlik alanlar ve bitkisel çürümenin çok olduğu yerler ile mevsimler dikkate alınarak toplanmıştır. Örnekler, Haziran-Ağustos 2016 ve 2017 tarihleri arasında gözenek çapı 2 mm olan elek, ağ ve kepçe kullanılarak toplanmıştır. Toplanan böcek örnekleri, etil asetat ile öldürülmesinden sonra laboratuvara alınmıştır.

Tür teşhisleri için aedeagoforlar, kitin yapısı etrafındaki kas dokusunun ayrılması için %10 KOH solüsyonunda 1-2 saat ısıtılmıştır. Daha sonra bir damla gliserin bulunan lam üzerine yerleştirilmiştir. Nikon SMZ1500 stereomikroskop üzerinde ölçümler aedeagofor şekilleri çizilerek yapılmıştır. Türlerin ortak ve ayırt edici özelliklerinin fotoğrafları Leica DFC295 marka mikroskobu ile alınmıştır.



Şekil 1. Araştırma alanının haritası



Şekil 2. Erzurum Jeolojik Oluşumları ve Muş Hamurpet (Akdoğan) Gölü uydu görüntüleri (Google Earth, erişim tarihi 9.6.2017)



Şekil 3. Erzurum Jeolojik Oluşumları'ndaki göllerden görüntüler

BULGULAR VE TARTIŞMA**Çizelge 1.** Türkiye yayılışlarında kullanılan illere verilen kodlar

İLLER	KODLAR	İLLER	KODLAR
Adana	01	İstanbul	34
Adıyaman	02	İzmir	35
Afyon	03	Kahramanmaraş	36
Aksaray	04	Kars	37
Amasya	05	Kastamonu	38
Ankara	06	Kayseri	39
Antalya	07	Kırklareli	40
Ardahan	08	Kırşehir	41
Artvin	09	Kocaeli	42
Aydın	10	Konya	43
Balıkesir	11	Kütahya	44
Batman	12	Malatya	45
Bayburt	13	Manisa	46
Bilecik	14	Mardin	47
Bingöl	15	Mersin	48
Bitlis	16	Muğla	49
Bolu	17	Muş	50
Burdur	18	Niğde	51
Bursa	19	Ordu	52
Çanakkale	20	Osmaniye	53
Çorum	21	Rize	54
Denizli	22	Sakarya	55
Diyarbakır	23	Samsun	56
Edirne	24	Sinop	57
Elazığ	25	Sivas	58
Erzincan	26	Şanlıurfa	59
Erzurum	27	Şırnak	60
Gaziantep	28	Tokat	61
Giresun	29	Trabzon	62
Gümüşhane	30	Uşak	63
Hakkari	31	Van	64
Hatay	32	Yozgat	65
Isparta	33		

Çizelge 2. Toplanan numunelere ait lokalite numaraları ve koordinatlar

Lokalite numarası	Koordinatlar
H1	39°08'03"K 41°42'14"D, 2169m, 21.06.2017
H2	39°07'57"K 41°42'15"D, 2167m, 21.06.2017
H3	39°07'54"K 41°42'16"D, 2165m, 30.07.2017
H4	39°08'04"K 41°42'15"D, 2161m, 30.07.2017
H5	39°07'59"K 41°42'15"D, 2156m, 30.07.2017
J1	39°24'06"K 41°26'21"D, 2651m, 29.07.2017
J2	39°24'04"K 41°26'08"D, 2661m, 01.07.2017
J3	39°24'11"K 41°26'15"D, 2637m, 29.07.2017
J4	39°23'56"K 41°26'04"D, 2672m, 01.07.2017
J5	39°23'41"K 41°26'39"D, 2693m, 29.07.2017
J6	39°24'10"K 41°26'10"D, 2654m, 01.07.2017
J7	39°24'19"K 41°26'10"D, 2654m, 01.07.2017
J8	39°23'59"K 41°26'09"D, 2670m, 01.07.2017

Familiya: Helophoridae

Helophorus aquaticus (Linnaeus, 1758) (Şekil 4. a1, b1)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H1, 3♂, 3♀; H2, 3♂, 2♀; H3, 3♂, 2♀. Jeolojik Oluşumlar: J1, 3♂, 2♀; J2, 2♂, 2♀; J3, 3♂, 2♀; J4, 3♂, 2♀.

Türkiye'deki yayılışı: 01, 02, 03, 04, 06, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 25, 27, 29, 30, 31, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 40, 44, 47, 48, 50, 52, 55, 56, 57, 59, 60, 63, 64 (İncekara ve ark., 2009a, 2010; Darılmaz ve ark., 2010; Mart ve ark., 2010, 2014a; Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Yılmaz ve ark., 2014; Aslan ve ark., 2015; Mart, 2016, Akünel ve Aslan, 2017; Erdihan ve ark., 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b).

Helophorus brevipalpis Bedel, 1881 (Şekil 4. a2, b2)

İncelenen örnekler: Jeolojik Oluşumlar: J5, 1♂.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 03, 04, 06, 07, 09, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 21, 22, 23, 26, 27, 29, 30, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 44, 46, 49, 51, 52, 56, 57, 59, 62, 63, 64 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Topkara ve ark., 2011; Taşar ve ark., 2014; Yılmaz ve ark., 2014; Aslan ve ark., 2015; Akünel ve Aslan, 2017; Erdihan ve ark., 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Helophorus daedalus d'Orchymont, 1932 (Şekil 4. a3, b3)

İncelenen örnekler: Jeolojik Oluşumlar: J2, 1♂, 3♀; J3, 1♂, 2♀; J4, 1♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 03, 06, 13, 18, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 33, 35, 36, 39, 44, 50, 52, 56, 60, 61, 63, 64 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Yılmaz ve ark., 2014; Aslan ve ark., 2015; Mart, 2016; Erdihan ve ark., 2017; Taşar, 2017, 2018a, Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Helophorus discrepans Rey, 1885 (Şekil 4. a4, b4)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H1, 5♂, 5♀; H3, 3♂, 4♀; H2, 1♂, 2♀; H4, 4♂, 3♀; H5, 4♂, 4♀.
Jeolojik Oluşumlar: J3, 1♂, 2♀; J5, 5♂, 4♀.

Türkiye'deki yayılışı: 03, 06, 07, 09, 13, 17, 21, 22, 25; 26, 27, 29, 30, 31, 36, 37, 39, 44, 52, 61, 62, 63, 64, 65 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Taşar ve ark., 2014; Topkara ve Ustaoglu, 2015; Erdihan ve ark., 2017, Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Helophorus grandis (Illiger, 1798) (Şekil 4. a5, b5)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H1, 3♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 07, 10, 12, 18, 22, 23, 25, 35, 36, 46, 47, 59, 61, 64 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Topkara ve ark., 2011; Taşar ve ark., 2012; Mart ve ark., 2014a; Aslan ve ark., 2015; Topkara ve Ustaoglu, 2015; Akünel ve Aslan, 2017, Erdihan ve ark., 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b;).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Helophorus hilaris Sharp, 1916 (Şekil 4. a6, b6)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H4, 1♂, 1♀. Jeolojik Oluşumlar: J1, 1♂, 1♀; J3, 2♂, 2♀.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 10, 12, 13, 18, 23, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 36, 37, 39, 47, 50, 52, 56, 59, 60, 61, 64 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Taşar ve ark., 2014; Aslan ve ark., 2015; Akünel ve Aslan, 2017; Erdihan ve ark., 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b).

Helophorus lapponicus Thomson, 1853 (Şekil 4. a7, b7)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H2, 1♂, 2♀; H4, 2♂, 2♀; Jeolojik Oluşumlar: J6, 1♂; J7, 3♂; J8, 5♂, 2♀.

Türkiye'deki yayılışı: 03, 08, 13, 26, 27, 30, 37, 44, 52, 56, 61, 62, 64 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Taşar ve ark., 2012, Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Helophorus longitarsis Wollaston, 1864 (Şekil 4. a8, b8)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H2, 2♂, 2♀. Jeolojik Oluşumlar: J4, 2♂, 2♀.

Türkiye'deki yayılışı: 04, 06, 10, 11, 18, 26, 30, 33, 36, 39, 52, 64 (Mart ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Taşar ve ark., 2012; Yılmaz ve ark., 2014; Erdihan ve ark., 2017).

Erzurum ve Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Helophorus micans Falderman, 1835 (Şekil 4. a9, b9)

İncelenen örnekler: Jeolojik Oluşumlar: J1, 2♂, 2♀; J2, 3♂, 2♀; J3, 1♂, 3♀.

Türkiye'deki yayılışı: 01, 02, 03, 04, 06, 10, 11, 12, 13, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 33, 35, 36, 37, 39, 44, 45, 46, 47, 48, 56, 59, 61, 62, 64 (Darılmaz ve ark., 2010; Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Taşar ve ark., 2012, 2014; Yılmaz ve ark., 2014; Mart, 2016; Akünel ve Aslan, 2017; Erdihan ve ark., 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b).

Helophorus montenegrinus Kuwert, 1885 (Şekil 4. a10, b10)

İncelenen örnekler: Jeolojik Oluşumlar: J5, 2♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 06, 11, 17, 18, 19, 25, 29, 33, 34, 35, 36, 38, 40, 44, 48, 52, 56, 57, 61, 62 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Yılmaz ve ark., 2014; Aslan ve ark., 2015; Akünel ve Aslan, 2017; Erdihan ve ark., 2017; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Erzurum'dan ilk kez kaydedilmiştir.

Familiya: Hydrochidae

Hydrochus flavipennis Küster, 1852 (Şekil 4. a11, b11)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H1, 1♂, 1♀; H4, 1♂.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 03, 15, 22, 23, 27, 36, 44, 59, 61, 64 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Taşar ve ark., 2012; Erdihan ve ark., 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Familiya: Hydrophilidae

Berosus guttalis (Rey, 1883) (Şekil 4. a12, b12)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H1, 1♂.

Türkiye'deki yayılışı: 16, 58, 64 (Darılmaz ve İncekara, 2011; İncekara ve ark., 2011; Bayram ve ark., 2012; Taşar ve ark., 2012).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Berosus signaticollis (Charpentier, 1825) (Şekil 4. a13, b13)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H2, 1♂.

Türkiye'deki yayılışı: 03, 05, 06, 07, 09, 10, 13, 15, 22, 25, 26, 27, 32, 33, 35, 37, 38, 39, 52, 54, 56, 58, 61 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Bayram ve ark., 2012; Mart ve ark., 2014a, 2014b; Yılmaz ve Aslan, 2014; Mart ve Erman, 2017; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Enochrus bicolor (Fabricius, 1792) (Şekil 4. a14, b14)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H3, 2♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 03, 04, 06, 07, 10, 11, 18, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 35, 37, 39, 41, 44, 45, 46, 48, 52, 58, 59, 63, 64 (Darılmaz ve İncekara, 2011; Hızarcıoğlu ve ark., 2010; Topkara ve ark., 2011; Bayram ve ark., 2012; Taşar ve ark., 2012; Mart ve ark., 2014a; Topkara ve Ustaoglu, 2014; Aslan ve ark., 2015; Mart, 2016; Akünel ve Aslan, 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Enochrus quadripunctatus (Herbst, 1797) (Şekil 4. a15, b15)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H1, 2♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 07, 12, 15, 22, 23, 24, 25, 33, 35, 37, 45, 46, 47, 52, 58, 59, 64 (Darılmaz ve Kıyak, 2009, 2018; Darılmaz ve İncekara, 2011; Bayram ve ark., 2012; Taşar ve ark., 2012, 2014; Mart ve ark., 2014a; Yılmaz ve Aslan, 2014; Mart, 2016; Akünel ve Aslan, 2017; Mart ve Erman, 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Enochrus fuscipennis (Thomson, 1884) (Şekil 4. a16, b16)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H3, 1♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 03, 04, 06, 09, 10, 11, 13, 15, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 37, 39, 44, 45, 46, 52, 54, 58, 63, 64 (Darılmaz ve Kıyak, 2006, 2009, 2018; Darılmaz ve ark., 2010; Hızarcıoğlu ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Topkara ve ark., 2011; Bayram ve ark., 2012; Taşar ve ark., 2012, 2014; Mart ve ark., 2014a, 2014b; Yılmaz ve Aslan, 2014; Aslan ve ark., 2015; Topkara ve Ustaoglu, 2015; Akünel ve Aslan, 2017; Mart ve Erman, 2017).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Helochares obscurus (Müller, 1776) (Şekil 4. a17, b17)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H3, 1♂; H5, 1♂.

Türkiye'deki yayılışı: 01, 02, 03, 06, 11, 13, 15, 18, 19, 20, 22, 23, 25, 29, 32, 33, 35, 36, 39, 44, 47, 52, 55, 56, 58, 59, (İncekara ve ark., 2009a, 2010; Mart ve ark., 2010, 2014a, 2014b; Darılmaz ve İncekara, 2011; Bayram ve ark., 2012; Yılmaz ve Aslan, 2014; Aslan ve ark., 2015; Akünel ve Aslan, 2017; Erdihan ve ark., 2017; Mart ve Erman, 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Hydrobius fuscipes (Linnaeus, 1758) (Şekil 4. a18, b18)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H3, 1♂; H5, 2♂.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 03, 06, 09, 10, 12, 13, 14, 15, 18, 21, 22, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 37, 39, 43, 44, 48, 52, 54, 56, 58, 61, 62 (Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Topkara ve ark., 2011; Bayram ve ark., 2012; Mart ve ark., 2014a, 2014b; Taşar ve ark., 2014; Yılmaz ve Aslan, 2014; Aslan ve ark., 2015; Akünel ve Aslan, 2017; Mart ve Erman, 2017; Taşar, 2017, 2018a).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Hydrochara dichroma (Fairmaire, 1892) (Şekil 4. a19, b19)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H4, 3♂, 2♀. Jeolojik Oluşumlar: J1, 1♂; J2, 1♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 01, 02, 03, 05, 06, 11, 12, 13, 15, 20, 22, 23, 25, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 37, 39, 44, 52, 54, 56, 58, 59, 61, 62 (İncekara ve ark., 2009a, 2009b, 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Bayram ve ark., 2012; Mart ve ark., 2014a; Taşar ve ark., 2014; Mart ve Erman, 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Laccobius bipunctatus (Fabricius, 1775) (Şekil 4. a20, b20)

İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H3, 1♂, 1♀. Jeolojik Oluşumlar: J1, 3♂, 1♀; J2, 2♂, 2♀; J3, 1♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 02, 03, 09, 12, 13, 15, 17, 21, 23, 25, 27, 29, 30, 33, 37, 38, 44, 52, 58, 59, 62 (İncekara ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Bayram ve ark., 2012; Mart ve ark., 2014a; Taşar ve ark., 2014; Yılmaz ve Aslan, 2014; Mart ve Erman, 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.

Laccobius obscuratus aegaeus Gentili, 1974 (Şekil 4. a21, b21)

İncelenen örnekler: Jeolojik Oluşumlar: J2, 2♂, 1♀.

Türkiye'deki yayılışı: 01, 02, 03, 06, 07, 09, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 38, 39, 40, 42, 43, 44, 46, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 56, 57, 58, 61, 62, 63, 64 (İncekara ve ark., 2009a, 2010; Darılmaz ve ark., 2010; Hızarcıoğlu ve ark., 2010; Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Topkara ve ark., 2011; Bayram ve ark., 2012; Mart ve ark., 2014a, 2014b; Yılmaz ve Aslan, 2014; Topkara ve Ustaoglu, 2015; Mart ve Erman, 2017; Taşar, 2017; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Laccobius sulcatulus Reitter, 1909 (Şekil 4. a22, b22)

İncelenen örnekler: Jeolojik Oluşumlar: J1, 2♂, 2♀.

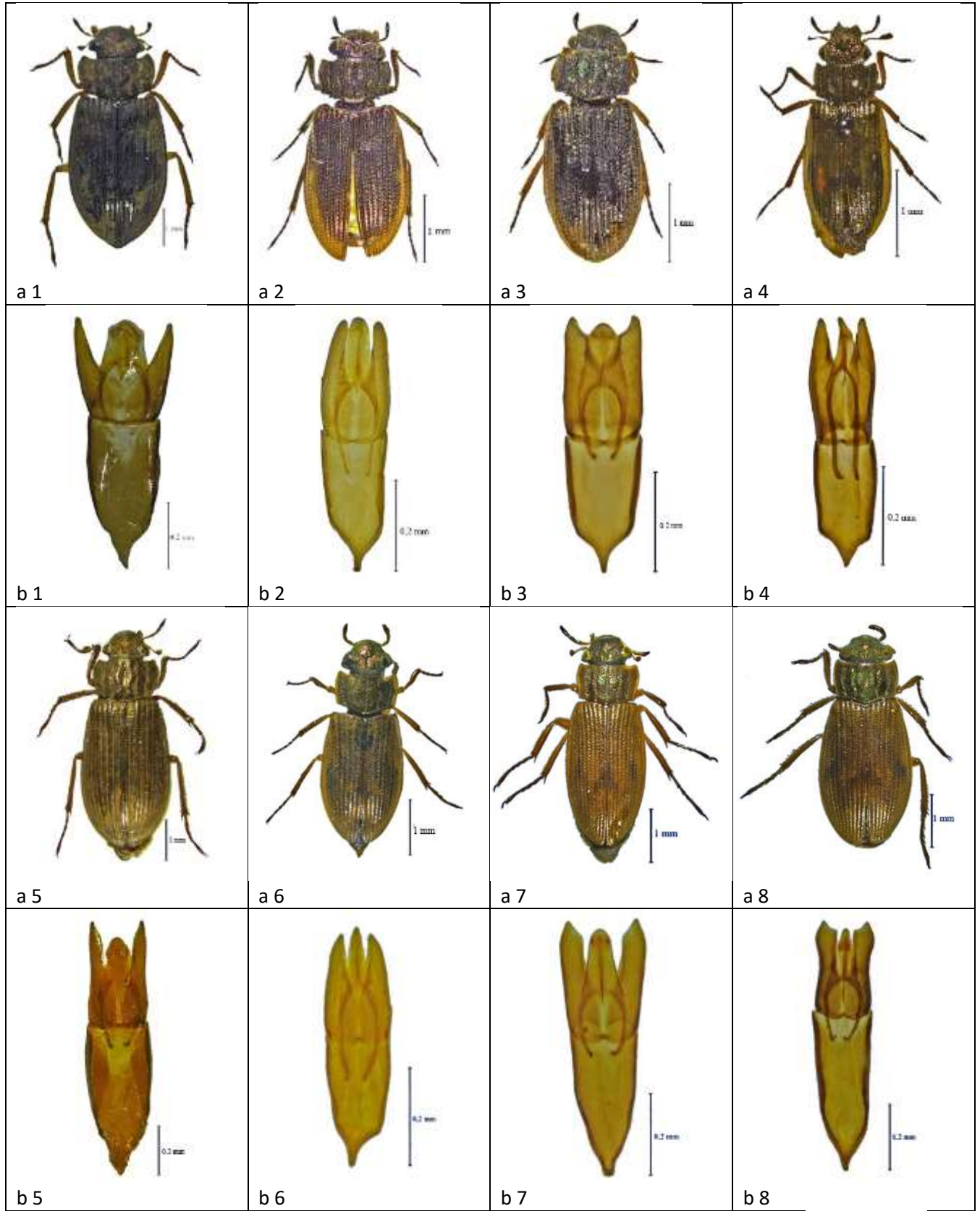
Türkiye'deki yayılışı: 03, 05, 06, 07, 13, 15, 16, 18, 22, 23, 26, 27, 30, 33, 36, 37, 39, 43, 44, 46, 56, 58, 63, 64 (İncekara ve ark., 2010; Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Bayram ve ark., 2012; Yılmaz ve Aslan, 2014; Erdihan ve ark., 2017; Mart ve Erman, 2017; Darılmaz ve Kıyak, 2018).

Laccobius syriacus Guillebeau, 1896 (Şekil 4. a23, b23)

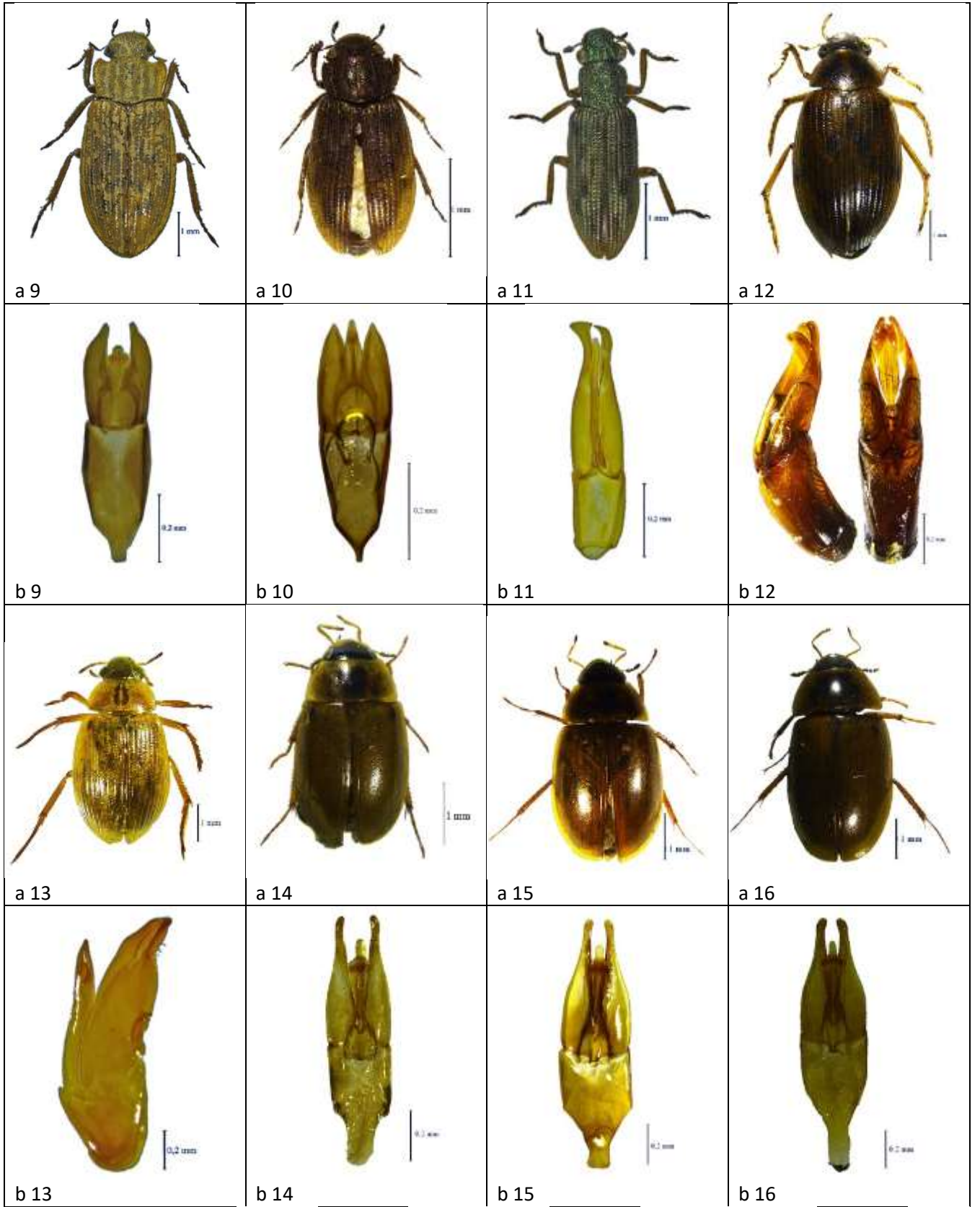
İncelenen örnekler: Hamurpet Gölü: H3, 4♂, 2♀. Jeolojik Oluşumlar: J1, 3♂, 3♀; J2, 5♂, 2♀; J3, 4♂, 3♀.

Türkiye'deki yayılışı: 01, 02, 03, 04, 06, 07, 09, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64 (İncekara ve ark., 2009a, 2010; Darılmaz ve ark., 2010; Hızarcıoğlu ve ark., 2010; Polat ve ark., 2010; Darılmaz ve İncekara, 2011; Bayram ve ark., 2012; Mart ve ark., 2014a; Yılmaz ve Aslan, 2014; Aslan ve ark., 2015; Mart, 2016; Akunal ve Aslan, 2017; Erdihan ve ark., 2017; Mart ve Erman, 2017; Taşar, 2017, 2018a, 2018b).

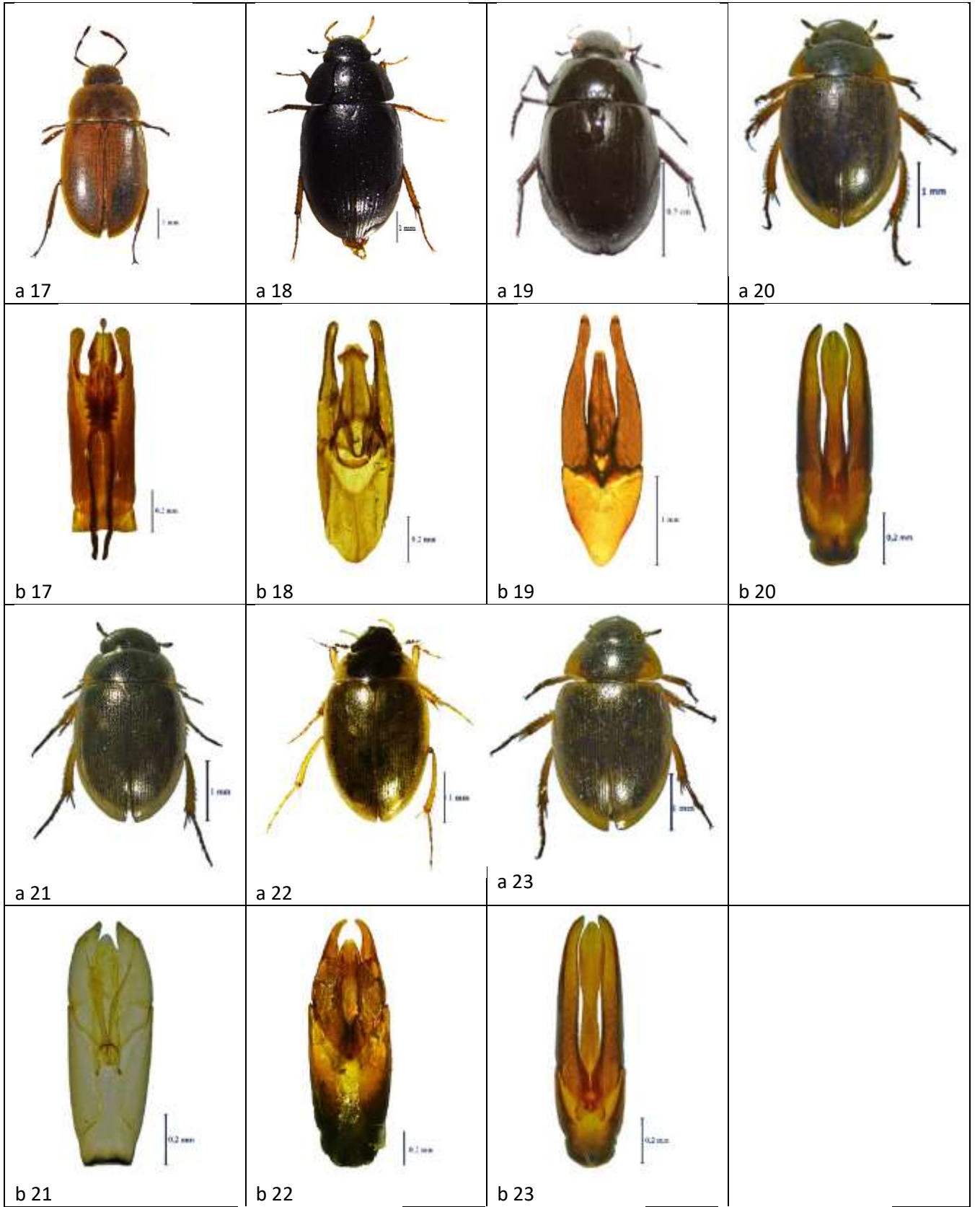
Muş'tan ilk kez kaydedilmiştir.



Şekil 5. Türlerin dorsal görüntüleri ve adegophor görüntüleri. (a1, b1 *Helophorus aquaticus*, a2, b2 *H. brevipalpis*, a3, b3 *H. daedalus*, a4, b4 *H. discrepans*, a5, b5 *H. grandis*, a6, b6 *H. hilaris*, a7, b7 *H. lapponicus*, a8, b8 *H. longitarsis*)



Şekil 5. (devamı). (a9, b9 *H. micans*, a10, b10 *H. montenegrinus*, a11, b11 *Hydrochus flavipennis*, a12, b12 *Berosus guttalis*, a13, b13 *B. signaticollis*, a14, b14 *Enochrus bicolor*, a15, b15 *E. quadripunctatus*, a16, b16 *E. fuscipennis*)



Şekil 5.(devamı). (a17, b17 *Helochaeres obscurus*, a18, b18 *Hydrobius fuscipes*, a19, b19 *Hydrochara dichroma*, a20, b20 *Laccobius bipunctatus*, a21, b21 *L. obscuratus aegaeus*, a22, b22 *L. sulcatulus*, a23, b23 *L. syriacus*).

SONUÇ

Bu çalışmada; 2016-2017 yılları arasında Haziran-Ağustos aylarında Erzurum Jeolojik Oluşumları'ndan ve Muş Hamurpet Gölü'nden çeşitli lokalitelerden toplanan Helophoridae, Hydrochidae ve Hydrophilidae familyalarına ait 124'ü erkek birey, 93'ü dişi birey olmak üzere 217 örnek değerlendirilmiştir. Bu taksonlardan 1 tür (*Helophorus montenegrinus* Kuwert, 1885) Erzurum, 14 tür (*Helophorus grandis* (Illiger, 1798); *H. discrepans* Rey, 1885; *H. lapponicus* Thomson, 1853; *Hydrochara dichroma* (Fairmaire, 1892); *Berosus guttalis* (Rey, 1883); *B. signaticollis* (Charpentier, 1825); *Laccobius bipunctatus* (Fabricius, 1775); *L. syriacus* Guillebeau, 1896; *Hydrobius fuscipes* (Linnaeus, 1758); *Helochares obscurus* (Müller, 1776); *Enochrus bicolor* (Fabricius, 1792); *E. quadripunctatus* (Herbst, 1797); *E. fuscipennis* (Thomson, 1884); *Hydrochus flavipennis* Küster, 1852) Muş ve 1 türünde (*H. longitarsis* (Wollaston, 1864)) hem Erzurum hem de Muş illerinde yayılış gösterdiği ilk kez bu çalışma ile ortaya konmuştur.

Tespit edilen türlerden *H. montenegrinus* tüm Türkiye'de 1500-2500 m rakımları arasında yaygın rastlanılan bir türdür. *Helophorus grandis* ve *H. longitarsis* ise nadir rastlanılan türlerden olup bu çalışma ile yayılış bilgilerine katkı sağlanmıştır. Diğer tüm türler, hem çalışma alanında hem de Türkiye'nin diğer bölgelerinde daha geniş rakım aralığında ve daha sık rastlanılan türlerdir. *Hydrochus flavipennis*, Hydrochidae familyasını alanda temsil eden tek tür olup, Türkiye'nin diğer bölgelerinde olduğu gibi nispeten temiz sulardan toplanmıştır. *Berosus* (Hydrophilidae) cinsine ait türler genelde ilk bahar sezonunda aktif olup, sonraki zamanlarda çok az rastlanmaktadır. Diğer bölgelerden farklı olarak bu çalışmada, tüm örnekleme zamanlarında toplanabilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi tarafından 2016/143 nolu B.A.P ile desteklenmiş olup, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde yürütülmüştür.

KAYNAKLAR

- Akünel A, Aslan EG, 2017. Ecological investigations on Hydrophilidae and Helophoridae (Coleoptera) specimens gathered from several water bodies of Western Turkey. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 17: 777-785.
- Angus RB, 1977. A re-evaluation of the Taxonomy and Distribution of the Some European Species of *Hydrochus* Leach (Coleoptera: Hydrophilidae). Entomologist's Monthly Magazine, 112: 177-201.
- Angus RB, 1992. Süsswasserfauna von Mitteleuropa (Insecta: Coleoptera: Hydrophilidae: Helophorinae), Gustav Fischer Verlag, 144 pp, Jena.
- Angus RB, 1996. A re-evaluation of the *Helophorus flavipes* group of species (Coleoptera: Hydrophilidae), based on chromosomal analysis, larva and biology. Nouvelle. Revue D'Entomologie, (N.S.), 13: 111-122.
- Angus RB, 1998. A New Turkish *Helophorus*, with notes on *H. griseus* Herbst and *H. montanus* d'Orchymont (Coleoptera: Hydrophiloidea). The Entomologist's Monthly Magazine, 134: 5-9.
- Aslan B, Yılmaz A, Bayram F, Aslan EG, 2015. Contributions to the Insect Fauna of Burdur Province (Turkey) in terms of Hydrophilidae, Helophoridae and Chrysomelidae (Coleoptera) with Chorotype Analyses. Fresenius Environmental Bulletin, 24 (5b): 1932-1939.
- Bayram S, Mart A, İncekara Ü, Polat A, Taşar GE, 2012. A faunistic study on the Hydrophilidae in Sivas province (Turkey). Mun. Ent. Zool. 7 (2): 881-892.

- Darılmaz MC, İncekara Ü, 2011. Checklist of Hydrophiloidea of Turkey (Coleoptera: Polyphaga). *Journal of Natural History*, 45 (11): 685-735.
- Darılmaz MC, Kıyak S, 2006. A Contribution to the knowledge of the Turkish Water Beetles Fauna (Coleoptera). *Munis Entomology and Zoology*. 1 (1): 129-144.
- Darılmaz MC, Kıyak S, 2009. The genus *Enochrus* (Coleoptera: Hydrophilidae) from Turkey, checklist and new records. *Archives of Biological Sciences, Belgrade*, 61 (4): 762-772.
- Darılmaz MC, Kıyak S, 2018. Research of aquatic Coleoptera fauna of the inner Western Anatolia, Part-II (Coleoptera: Helophoridae, Hydrochidae and Hydrophilidae). *Munis Entomology and Zoology*, 13 (1): 58-69.
- Darılmaz MC, Salur A, Mesci S, 2010. Aquatic Coleoptera fauna of Çorum and Yozgat Provinces (Turkey). *Biological Diversity Conservation*, 3 (2): 89-96.
- Erdihan İ, Polat A, İncekara Ü, 2017. Further notes on Turkish Polyphaga (Coleoptera: Helophoridae, Hydrochidae, Hydrophilidae) from Kahramanmaraş province, Turkey. *Munis Entomology and Zoology*, 12 (1): 354-358.
- Hansen M, 1987. The Hydrophilidae (Coleoptera) of Fennoscandia and Denmark. *Fauna Entomologica Scandinavica*. 18: 1-253.
- Hansen M, 1999. *World Catalogue of Insects. Hydrophiloidea (Coleoptera)*. Apollo Books, 2, 416 pp, Stenstrup-Denmark.
- Hebauer F, Klausnitzer B, 1998. Süßwasserfauna von Mitteleuropa 20/7, 8, 9, 10 Insecta: Coleoptera: Hydrophiloidea (Exkl. Helophorus). Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag, 134 pp, Berlin-Germany.
- Hızarcıoğlu R, Kıyak S, Darılmaz M.C, 2010. Some aquatic Coleoptera from Ankara province, Turkey. *Munis Entomology and Zoology*, 5 (1): 278-282.
- İncekara Ü, Mart A, Erman O, 2004. Distribution of Turkish *Helophorus* Fabricius, 1775 (Coleoptera; Helophoridae) I. Subgenus *Rhopalhelophorus*, with two new records. *Journal of the Entomological Research Society*, 6 (2): 51-62.
- İncekara Ü, Mart A, Erman O, 2005. Studies on Turkish Hydrophilidae (Coleoptera) I. genus *Enochrus* Thomson, 1859. *Turkish Journal of Zoology*, 29: 155-158.
- İncekara Ü, Darılmaz MC, Mart A, Polat A, Karaca H, 2009a. Faunistic study on two sister plain (Bafra and Çarşamba) aquatic Coleoptera fauna in Turkey: two similar geography but rather different fauna, with a new record. *Munis Entomology and Zoology*, 4 (1):125-138.
- İncekara Ü, Mart A, Polat A, Karaca H, 2009b. Studies on Turkish Hydrophilidae (Coleoptera) III. Genus *Hydrochara* Berthold 1827 with description of *Hydrochara major* sp. n. *Turkish Journal of Zoology*, 33: 315-319.
- İncekara Ü, Polat A, Darılmaz MC, Mart A, Taşar GE, 2010. Aquatic Coleoptera fauna of *Ramsar site Sultan Sazlığı (Kayseri, Turkey) and its surroundings*: new distribution records of four species from the southern limit of its range. *Archives of Biological Sciences, Belgrade*, 62 (4): 1181-1191.
- İncekara Ü, Mart A, Polat A, Aydoğan Z, Türken H, Taşar GE, Bayram S, 2011. Studies on Turkish Hydrophilidae (Coleoptera) IV. Genus *Berosus* Leach, 1817, with description of a new species: *Berosus dentalis* sp. n. *Turkish Journal of Entomology*, 35 (2): 231-244.
- Kosswig C, 1995. Zoogeography of the near east. *Systematic Zoology*, 4 (1-4): 48-96.

- Mart A, 2016. Contribution to The Knowledge on Distribution of Aquatic Coleoptera in Hakkari and Malatya Provinces in Turkey (Helophoridae and Hydrophilidae). *Munis Entomology and Zoology*, 11 (1): 219-222.
- Mart A, Erman O, 2017. Water Scavenger Beetles (Coleoptera: Hydrophilidae) from Bingöl Province of Turkey. *Pakistan Journal of Zoology*, Volume 49 (1): 313-318.
- Mart A, İncekara Ü, Karaca H, 2010. Faunistic study of the aquatic beetles (Coleoptera: Helophoridae) provinces (Bayburt, Giresun, Gümüşhane, Ordu and Trabzon) of Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, 34 (4): 509–521.
- Mart A, Aydoğan A, Fırat Z, 2014a. A contribution on zoogeographical distribution of Hydrophilidae species in Turkey. *Munis Entomology and Zoology*, 9 (2): 842-847.
- Mart A, Tolan R, Caf F, Koyun M, 2014b. A Faunistic Study on Aquatic Coleoptera (Helophoridae, Hydrophilidae) Species in Elazığ Province, Turkey. *Pakistan Journal of Zoology*, 46 (3): 681-696.
- Polat A, İncekara Ü, Mart A, 2010. A Faunistic study on the Helophoridae, Hydrophilidae and Hydrochidae (Coleoptera) in Samsun and Tokat provinces (Turkey), with new record and first description of female of *Hydrochara major* İncekara, 2009. *Turkish Journal of Entomology*, 34 (2): 227-239.
- Smetana A, 1985. Revision of the subfamily Helophorinae of the Nearctic region (Coleoptera: Hydrophilidae). *Memoirs of the Entomological Society of Canada*, 131: 1-151.
- Taşar GE, 2017. Hydrophiloidea (Coleoptera: Helophoridae, Hydrochidae and Hydrophilidae) Fauna of Adıyaman Province. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 20 (2): 103-110.
- Taşar GE, 2018a. Contributions to the knowledge of Aquatic Coleoptera Fauna (Dryopidae, Helophoridae, Heteroceridae, Hydrochidae, Hydrophilidae, Gyrinidae, Haliplidae and Noteridae) of Diyarbakır, Mardin and Batman Provinces. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 18: 927-936.
- Taşar GE, 2018b. Investigations on The Hydrophiloidea (Coleoptera: Helophoridae, Hydrochidae and Hydrophilidae) Fauna of Şanlıurfa Province, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniveritesi Tarım ve Doğa Dergisi, 21 (2): 111-118.
- Taşar GE, Erman O, Polat A, İncekara Ü, 2012. Phoresy on the aquatic Coleoptera: Helophoridae and Hydrophilidae species in lake Van basin. Turkey. *Munis Entomology and Zoology*, 7 (2): 867-869.
- Taşar GE, Polat A, İncekara Ü, Bektaş M, 2014. Hydrophilidae and Helophoridae (Coleoptera: Polyphaga) Fauna in Ramsar Site Lake Kuyucuk. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 7 (1): 11-13.
- Topkara ET, Ustaoglu MR, Balık S, 2011. Tahtalı Barajı Havzası'nın (Menderes-İzmir) Sucul Coleoptera ve Sucul ve Yarisucul Heteroptera (Classis: Insecta) Faunasına Bir Bakış. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*. 14 (2): 10-21.
- Topkara ET, Ustaoglu MR, 2014. Gönen Çayı (Balıkesir, Çanakkale-Türkiye)'nda yaşayan sucul Coleoptera ve sucul ve yarisucul Heteroptera faunası üzerine bir çalışma. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 31 (1): 19-26.
- Topkara ET, Ustaoglu MR, 2015. Kartal Gölü'nün (Denizli) sucul Coleoptera ve sucul-yarisucul Heteroptera (Insecta) faunası üzerine bir çalışma ve ekolojik notlar. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 32 (1): 45-50.

- Valladares LF, Diaz AJ, Delgado AJ, 1999. *Hydrochus ibericus* sp. n. (Coleoptera: Hydrochidae) from the Iberian Peninsula. *Aquatic Insects*, 21 (2): 81-87.
- Yılmaz A, Aslan, EG, 2014. Faunistical and ecological investigations on water Scavenger Beetles (Coleoptera: Hydrophilidae) of Isparta Province, Turkey. *Pakistan Journal of Zoology*, 46 (6): 1663-1671.
- Yılmaz A, Aslan EG, Ayvaz Y, 2014. Notes on Aquatic Beetle (Coleoptera: Helophoridae) knowledge of Isparta Province (Turkey) with new locality records. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23 (8): 1979-1984.

Seasonal Variation of Fatty Acid Composition in Muscle Total Lipids of Male and Female Individuals of *Alburnus tarichi*

Veysi KIZMAZ^{1*}, Mehmet BAŞHAN², Tarık ÇİÇEK²

ABSTRACT: In our study, sixteen types of fatty acids were determined as a result of muscle tissue analysis, among which, out of saturated fatty acids, 16:0; out of monounsaturated ones, 16:1n-7 and 18:1n-9; and out of polyunsaturated ones, 20:5n-3 and 22:6n-3 were major. Other fatty acids were found in trace amounts. Out of saturated fatty acids, 16:0 was found to be 14.94% on average in females and 15.34% in males. 16:0 increased in August in both sexes. The ratio of 18:0 was at the level of 4% in both sexes. Furthermore, this component was found to fluctuate depending on the months. 16:1n-7 was 13.28% in female individuals and 13.16% in males. The ratio of 18:1n-9, which was the other major MUFA component, was 21.67- 25.40% in females, while it was 20.63-27.73% in male individuals. It was observed that this component decreased in both sexes in February, while it increased in females in October and in male fish in August. The ratio of 20:5n-3, which is another polyunsaturated component, did not change significantly among months, with an average value of 11.60% in females and 10.93% in males. The ratio of 22:6n-3, which was found as the other major one, decreased in October with a rate of 12.61% in females and 12.67% in males and showed a similar distribution in the other months. In the analyses, the ratio of $\omega 3/\omega 6$, which is important in terms of the nutritional value of fish, was determined as 3.97 on average in females and 3.88 on males. These components increased in December in both sexes, whereas they decreased in February. We determine \sum SFA increased in August in both sexes, and \sum MUFA increased in October, but \sum PUFA decreased in the same month. In all analyzed months, \sum MUFA and \sum PUFA were more than \sum SFA in both sexes.

Keywords: Fatty Acid, *Alburnus tarichi*, Van Lake

¹Veysi KIZMAZ (Orcid ID: 0000-0002-7864-5912), Vocational Higher School of Healthcare Studies Medical Laboratory Techniques, Mardin Artuklu University, Mardin, Turkey

²Mehmet BAŞHAN (Orcid ID: 0000-0002-1228-9548), Tarık ÇİÇEK (Orcid ID: 0000-0001-8491-5598), Dicle University, Department of Biology, Faculty of Science, Diyarbakir, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Veysi KIZMAZ, e-mail: vkizmaz@yahoo.com

*This study was produced from Veysi KIZMAZ's PhD thesis.

Sabahattin Payzın Health Sciences Research and Application Center Experimental Animals Local Ethics Committee "Ethics committee approval was obtained with protocol number 2012/27.

INTRODUCTION

The fish are divided into three groups as lean, medium-fat, and fatty, according to the amount of fat they contain. Fish are classified as lean if the fat they contain is less than 5%, medium-fat if it is between 5-10% and fatty if it is more than 10% (Ackman 1989, Ackman 1990, Dean, 1990). Since the ratio of fat in freshwater fish is less than 5%, they are regarded as the lean class. Fish with low fat content has been reported to have high water content and their meats are whiter (Feeley et al., 1972). Especially lean fish usually store lipids in muscle and liver tissue. However, muscle tissues of mammals and trout are lean since they store lipids in fat tissue (Huss, 1988). The tissue in which fat is stored varies depending on the fish type. Moving fish store fat in muscle tissue, while fish living in the bottom of water store it in their livers (Castell et al., 1972). In the studies carried out on freshwater fish, total lipid content was found to be in the range of 0.6-30% (Atchison, 1975; Farkas and Csengeri, 1976; Dave et al., 1976; Farkas et al., 1978). It was reported that this distribution in total lipid changes according to whether the fish is natural or farm fish (Nettleton and Exler, 1992; George and Bhopal, 1995), climate conditions (Osaka et al., 2002), season (Berg et al., 2000), development of gonad (Uysal and Aksoylar, 2005), sex and size of fish (Osibona et al., 2009), age and geographic regions (Su et al., 2004).

The fats in fish meat both increase the quality of the fish and make it delicious. Especially, the unsaturated fats it contains are important for the organism. Out of these components in fish fats, Eicosapentaenoic acid (EPA) and DHA are very important components in terms of their functions in learning and vision. Arachidonic acid and EPA, which are physiologically active substances, are the precursors of eicosanoids (Whelan et al., 1993; Reilly et al., 1998). EPA and DHA have been reported to have positive effects on many diseases, from cardiovascular diseases to cancer (Steffens and Wirth, 2005). Many studies have been carried out on the lipid components of fish due to their health benefits.

Since Pearl Mullet (*Alburnus tarichi*) is the only fish species that can live in Lake Van and it is responsible for 1/3 of fish production in the region and inland waters of Turkey (Sarı, 1997) in our study, it was aimed to reveal the importance of this fish in terms of both biological and human health by introducing fatty acid profiles and making total fatty acid analysis in muscle tissue of this fish, which is consumed as an economically important source of nutrition in Eastern Anatolia region.

MATERIALS AND METHODS

Collection of Samples

Yeşil Su Village (38°46'55.69"K, 43°17'19.56"D, 1648m) Van Lake, which is close to the Van province, was selected as sampling stations. Fish were caught using blind (pulling) nets through local fishermen in the region. Three males and females were selected for analysis.

Sex Determination

The abdominal areas of the caught fish were opened with the help of dissection scissors and their sexes were determined by morphological observation of the gonads. In young samples, sex was determined by examining a piece taken from gonads under a light microscope.

Lipid Extraction and Gas Chromatography Conditions

Lipid Extraction was performed according to Folch (1957) the method of chloroform/methanol (2: 1 v / v). Fatty acids of fat samples converted into methyl esters were analyzed using a SHIMADZU GC 2010 PLUS model Gas Chromatography instrument, flame ionization detector (FID) ve DB-23 (Bonded 50% cyanopropyl) (J & W Scientific, Folsom, CA, USA) capillary column (30m x 0.25mm inner diameter x 0.25µm film thickness). The temperature program used was as follows. The initial temperature (170 °C) was kept for 8 min, raised to 190 °C at a rate of 2 °C min⁻¹ and kept at 190 °C for

17 min, raised to 220 °C at a rate of 10 °C min⁻¹, and maintained at this temperature for 10 min. The injection and the detector temperatures were 250 °C. The split ratio was 40/1. Chromatograms for methyl esters of fatty acids and total amounts of fatty acids were obtained using the GC Solution (Version 2.4) computer software. The peaks in the chromatogram of the analyzed samples were identified by comparing the retention times of the methyl esters of all fatty acids in the standard. The results are given as qualitative value as % fatty acid. Percentages of fatty acid were compared with SPSS 16 computer program by using one-way analysis of variance (ANOVA). The differences were determined by the TUKEY HSD test. As a result of the statistics, the differences were accepted to be significant when the data was at P <0.05 level.

RESULTS AND DISCUSSION

Especially the major components of the fish we analyzed did not show significant differences in different seasons. 16:0 was found to be higher, albeit slightly, towards the end of the summer season (August) in the male and female individuals. There were no major changes in other seasons. It has been noted that oleic acid decreased slightly in both sexes in the winter season (February), while it increased somewhat in fall in females and in summer in males (Table 1. and 2.).

Out of polyunsaturated, 20:4n-6 decreased in fall (October) in females and at the end of summer in males. DHA was slightly lower in fall compared to other seasons. Out of the other major components, 16:1n-7 and 20:5n-3 did not show significant variations among seasons. In female fish, Σ SFA increased towards the end of summer (August) and Σ MUFA increased, albeit slightly, in fall, while Σ PUFA was close to each other in all seasons in females and decreased in late summer and fall in male fish (Tables 1. and 2.). Total SFA was found to be lower in both individuals compared to Σ MUFA and Σ PUFA in all analyzed months. In females, Σ PUFA was high in winter and Σ MUFA was high in fall, while Σ PUFA was high in winter and spring and Σ MUFA was high in fall in males. In all seasons analyzed for Pearl Mullet, out of Σ SFA, 16:0; out of Σ MUFA, 18:1n-9 and 16:1n-7; and out of Σ PUFA, 22:6n-3 and 20:5n-3 were determined as major.

Fatty acids can be found at low ratios in winter, since it is the period when many fish species minimize their nutritional activity and, out of food organisms, many planktonic organisms reproduce less in this period. Researches showed that fatty acids that change the most seasonally in fish are unsaturated acids, while saturated ones do not change much throughout the year.

Deng et al. (1976) found that the ratio of saturated fatty acids in muscle tissue of *M. cephalus* was 45.3% in May, 43.6% in June, 40.9% in August, 51.4% in October and 44.9% in November. The researchers found that the ratio of palmitic acid out of total fatty acids was 25.1% in May, 26.1% in June, 21.5% in August, 27.7% in October, and 28.3% in November. "According to Akpınar and Aksoylar (1988)", increase of the ratio of total PUFA and n-3 series fatty acid in *G. rufa* in spring is due to the high intake of these fatty acids in this season.

In his study on fatty acid composition in muscle tissue of *C. c. umbla*, Yılmaz (1995) found that the ratio of MUFA varied between 26.76-34.44%, and that of oleic acid changed between 18.95-25.73% over the year. The researcher reported that the ratio of total MUFA in muscle tissue of female individuals was significantly higher in fall and winter than that in spring and summer, the ratio of PUFA and n-3 fatty acids in fish was at the maximum level in spring, and decreased remarkably at the end of summer (Yılmaz, 1995).

Seasonal Variation of Fatty Acid Composition in Muscle Total Lipids of Male and Female Individuals of *Alburnus tarichi*

Table 1. The change of female *Alburnus tarichi*'s muscle total fatty acid percentages by months

Fatty acids	February (Mean ± SE)*	April (Mean ± SE)*	June (Mean ± SE)*	August (Mean ± SE)*	October (Mean ± SE)*	December (Mean ± SE)*	Average (Mean ± SE)*
14:0	3.06±0.35	3.25±0.31	3.40±0.45	3.41±0.47	3.25±0.31	3.10±0.19	3.24±0.06
15:0	0.38±0.04	0.36±0.01	0.31±0.05	0.32±0.02	0.32±0.02	0.32±0.01	0.34±0.01
16:0	15.37±0.81	14.71±1.40	13.47±0.19	17.73±1.04	14.87±0.56	13.48±0.26	14.94±0.64
17:0	0.97±0.21	0.77±0.10	0.84±0.03	0.38±0.02	0.52±0.02	0.60±0.02	0.68±0.09
18:0	4.11±0.24	3.93±0.37	3.98±0.34	4.88±0.80	4.56±0.27	3.96±0.04	4.24±0.16
∑S.F.A	23.88±1.16	23.03±1.40	22.00±0.63	26.73±2.81	23.51±0.50	21.46±0.07	23.44±0.76
16:1n-7	12.56±1.33	12.50±0.52	13.51±1.08	13.48±2.25	14.33±1.09	13.31±0.35	13.28±0.28
18:1n-9	22.12±1.95	24.75±3.04	24.91±1.14	21.67±3.12	25.40±0.47	23.30±0.19	23.69±0.64
20:1n-9	0.51±0.03	0.53±0.22	0.19±0.04	0.09±0.07	0.57±0.06	0.69±0.04	0.43±0.10
∑M.U.F.A	35.19±3.27	37.78±1.39	38.61±1.98	35.25±4.87	40.30±0.59	37.30±0.33	37.40±0.81
18:2n-6	3.75±0.66	3.46±0.53	3.47±0.33	3.40±0.32	3.16±0.32	2.74±0.09	3.33±0.14
18:3n-3	2.07±0.29	1.83±0.10	1.63±0.34	1.71±0.34	1.59±0.18	1.56±0.04	1.73±0.08
20:2n-6	0.60±0.07	0.55±0.07	0.67±0.07	0.31±0.05	0.42±0.02	0.54±0.02	0.52±0.05
20:3n-6	1.46±0.74	0.70±0.03	1.01±0.13	0.49±0.06	0.64±0.06	0.77±0.03	0.84±0.14
20:4n-6	3.07±0.14	3.66±0.57	3.27±0.97	3.23±1.03	2.78±0.11	3.10±0.11	3.19±0.12
20:5n-3	11.99±2.22	10.56±0.77	11.43±0.51	11.85±0.67	11.22±0.31	12.53±0.67	11.60±0.28
22:5n-3	4.89±0.48	5.47±0.26	6.32±0.09	3.80±0.33	5.59±0.58	6.03±0.17	5.35±0.37
22:6n-3	13.09±1.71	12.96±0.92	11.59±0.97	13.23±1.15	10.78±1.16	13.98±0.74	12.61±0.48
∑P.U.F.A	40.92±4.43	39.19±1.42	39.39±1.66	38.03±2.22	36.19±1.09	41.24±0.27	39.16±0.77
n-3	32.04±3.99	30.82±1.36	30.97±1.30	30.59±0.96	29.19±1.25	34.09±0.16	31.28±0.67
n-6	8.88±0.53	8.37±0.44	8.42±0.71	7.43±1.28	7.00±0.26	7.15±0.11	7.88±0.32
n-3/n-6	3.61	3.68	3.68	4.12	4.17	4.77	3.97

Values are provided as mean ± SE

SFA saturated fatty acid, MUFA monounsaturated fatty acid, PUFA polyunsaturated fatty acid

Table 2. The change of male *Alburnus tarichi*'s muscle total fatty acid percentages by months

Fatty acids	February (Mean ± SE)*	April (Mean ± SE)*	June (Mean ± SE)*	August (Mean ± SE)*	October (Mean ± SE)*	December (Mean ± SE)*	Average (Mean ± SE)*
14:0	2.85±0.30	2.84±0.19	2.32±0.07	3.41±0.51	3.58±0.38	3.55±0.38	3.09±0.21
15:0	0.37±0.01	0.33±0.01	0.23±0.02	0.27±0.04	0.33±0.02	0.32±0.01	0.31±0.02
16:0	16.67±0.44	15.15±1.25	14.12±0.29	16.92±0.55	15.72±0.43	13.43±0.30	15.34±0.57
17:0	0.74±0.05	0.68±0.18	0.70±0.02	0.20±0.03	0.51±0.10	0.61±0.03	0.57±0.08
18:0	4.68±0.30	4.38±0.14	4.73±0.27	4.14±0.44	4.39±0.36	3.84±0.24	4.36±0.14
∑S.F.A	25.32±0.45	23.38±1.03	22.11±0.23	24.93±1.23	24.53±0.80	21.75±0.21	23.67±0.61
16:1n-7	11.36±0.89	12.87±0.59	10.62±0.03	13.74±0.85	15.53±0.56	14.86±1.01	13.16±0.79
18:1n-9	20.63±1.41	22.35±1.62	24.68±1.69	27.73±1.26	25.75±1.41	25.70±0.57	24.47±1.05
20:1n-9	0.56±0.09	0.09±0.03	0.14±0.01	0.04±0.02	0.56±0.07	0.66±0.06	0.34±0.12
∑M.U.F.A	32.54±2.14	35.31±2.19	35.44±1.66	41.50±1.38	41.85±0.83	41.22±1.38	37.98±1.64
18:2n-6	3.83±0.40	3.29±0.12	3.31±0.39	3.57±0.92	2.80±0.12	2.84±0.09	3.28±0.16
18:3n-3	1.94±0.25	2.03±0.15	1.37±0.08	1.28±0.13	1.66±0.10	1.74±0.04	1.67±0.12
20:2n-6	0.91±0.33	0.58±0.04	0.73±0.12	0.27±0.02	0.38±0.06	0.47±0.02	0.56±0.10
20:3n-6	0.72±0.03	0.78±0.03	0.84±0.05	0.41±0.10	0.70±0.09	0.74±0.06	0.70±0.06
20:4n-6	3.89±0.25	4.16±1.05	3.69±0.43	2.53±0.66	2.89±0.05	2.80±0.16	3.33±0.27
20:5n-3	12.19±1.50	12.16±0.80	11.12±1.03	9.89±1.34	10.00±0.67	10.19±0.27	10.93±0.43
22:5n-3	5.04±0.16	5.38±0.58	6.74±0.54	3.69±0.21	4.71±0.06	5.85±0.27	5.23±0.42
22:6n-3	13.61±0.84	12.92±0.83	14.65±0.75	11.93±2.43	10.48±0.52	12.40±0.97	12.67±0.59
∑P.U.F.A	42.13±1.69	41.30±1.47	42.46±1.65	33.57±3.69	33.62±1.23	37.03±1.29	38.35±1.70
n-3	32.77±2.05	32.49±1.89	33.88±1.62	26.79±4.03	26.85±1.22	30.18±1.26	30.49±1.26
n-6	9.36±0.36	8.82±0.95	8.57±0.18	6.78±0.70	6.78±0.25	6.85±0.08	7.86±0.48
n-3/n-6	3.50	3.69	3.95	3.95	3.96	4.41	3.88

Values are provided as mean ± SE

SFA saturated fatty acid, MUFA monounsaturated fatty acid, PUFA polyunsaturated fatty acid

PUFAs were found to be higher than MUFAs and SFAs in all seasons in zander living in Lake Beyşehir. The percentage of oleic acid was not so much affected by the season. The amount of DHA, which was in the range of 17.1-23.3% of total fatty acids, varied depending on the season. The ratio of total PUFAs decreased in winter due to the gonad maturation (Guler et al., 2007).

In a study carried out on *C. carpio* in Lake Beyşehir, it was found that polyunsaturated fatty acids were in higher amounts than saturated ones in the spring, summer, and fall, that 16:0 was the most abundant one as a percentage (14.6-16.6%) in all seasons, and that 18:1n-9 was the main MUFA (15.1-20.3%). Docosahexaenoic acid was the main PUFA in summer and winter, whereas 18:2n-6 was the main one in spring and fall. The data obtained show that the fatty acid content in the muscle of the carp is affected by the season and feeding period. Low amounts of 16:1n-7 reduced the MUFA content in carp, while the high percentage of DHA (11%) increased the content of PUFA in the summer. The low ratio of 18:2n-6 in winter also reduced the ratio of PUFA. It has been suggested that low PUFA content (29.3%) in winter in carp depends on the season (Güler et al., 2008).

16:0 in *C. carpio*, *S. triostegus* and *T. grpus* from Atatürk Dam Lake increased in summer and in the beginning of fall, while 22:6n-3 decreased in the last period of spring. Percentage of Σ SFAs increased in summer and fall in *C. carpio* and *S. triostegus*. In males of *C. carpio* and in male and female individuals of *S. triostegus*, PUFA increased in winter, whereas 20:5n-3 increased in fall in *C. carpio* and *T. grpus* (Kaçar, 2010).

The amounts of 20:4n-6, 22:5n-3, and 22:6n-3 in *C. chalcoides* and *L. cephalus* started to decrease as of July and decreased to the lowest level in September, which represents the fall period. There was an increase in their amounts with the winter period. Total SFA in the muscle tissue of all three species decreased in winter (Görgün, 2011).

In the case of total lipid of the dorsal muscle of *S. triostegus*, which was analyzed for a year, total monounsaturated fatty acids increased in summer, while total polyunsaturated ones increased in winter and spring. Out of the monounsaturated fatty acids, 16:1n-7 was higher in fall and summer, 18:1n-9 in summer; out of n-6 polyunsaturated fatty acids, 18:2n-6 in fall and winter, 20:4n-6 in spring and winter; out of n-3 polyunsaturated fatty acids, 18:3n-3 in winter, 20:5n-3 and 22:6n-3 in spring compared to the other seasons (Cengiz et al., 2012).

Fatty acid quantitative content in dorsal muscle total lipid of *C. trutta* varied depending on the season. In the case of dorsal muscle total lipid of *C. trutta*, total MUFA in summer and total PUFA at other times were found to be at a higher rate compared to the other analyzed periods. Total SFA and MUFA increased in summer, while total PUFA increased in fall. Out of the individual fatty acids, 16:0 increased in winter and summer, 16:1n-7 in summer, 18:1n-9 in winter and summer, 22:6n-3 in spring, 18:2n-6 in winter, 20:4n-6 in fall compared to the other seasons. The ratio of total n-3 was found between 26.51% (summer) - 40.77% (spring), while that of total n-6 was between 6.45% (summer)-21.45% (fall) (Satar et al., 2012).

The percentage of saturated fatty acids in Pearl Mullet was determined mostly in summer. It has been suggested that these components are of low value and close to each other in spring, fall, and winter (Duyar, 1995).

In our study, the data we obtained from the analysis of fatty acids in the muscle tissue of Pearl Mullet in different seasons are in agreement with some other studies. For instance, as in many studies (Duyar, 1995; Kaçar, 2010; Satar et al., 2012), we found that the percentage of 16:0 and total SFA in Pearl Mullet was higher in summer. The increase and decrease of total MUFA, total PUFA and the fatty acids forming them change in different seasons. For example, as in *S. triostegus* (Satar et al., 2012) and

C. trutta (Satar et al., 2012) taken from the Tigris River, in our study, total MUFAs increased in summer in males.

The amounts of DHA in freshwater fish and the distribution of this component by the seasons differ between species even if they are collected from the same lake. For example, the ratio of 22:6n-3 in zander fish from Lake Beyşehir varied between 17.1-23.3% depending on the season. This component was found mostly in spring and at least in summer (Güler et al., 2007). In contrast, the ratio of DHA in *C. carpio* collected from the same lake varied between 4.32-11.0% depending on the season. This fatty acid was found mostly in summer and at least in fall (Güler et al., 2008).

It was determined that the percentage of DHA in the fish we analyzed was close to each other in all months representing different seasons.

As in *V. v. tenella* from Lake Eğirdir (Kalyoncu et al., 2009) and in much freshwater fish, out of MUFA, 18:1n-9 and out of PUFAs, 22:6n-3 was major in all three fish species we analyzed. As seen, the most abundant type of fatty acid in terms of the percent distribution in SFA, MUFA, and PUFA are similar among fish.

The ratio of PUFA in zander (Güler et al., 2007) decreased in winter, the ratio in the three fish species in Atatürk Dam Lake (Kaçar, 2010) decreased in the first periods of spring and in summer, and in our study, it decreased in late summer and in the fall for male fish. This difference may be due to the fact that sources of water from which fish are taken are different.

The amounts of n-3 PUFA, n-6 PUFA, and EPA + DHA in the muscle of *B. p. escherichi* and *C. c. capoeta* were found higher in January than those in July. The amount of SFAs in *B. p. escherichi* and that of MUFAs in *C. c. capoeta* were found to be lower in January than in July. The ratio of MUFAs was higher than that of SFAs in both months (July and January) in the studied species. This result was found to agree with a study carried out on freshwater fish (Uysal et al., 2008).

As determined in the muscle of *B. p. escherichi* and *C. c. capoeta* in the previous study (Uysal et al., 2008), the amounts of n-3 PUFA, n-6 PUFA, EPA, and DHA in *C. carpio*, *T. grypus*, and *S. triostegus* were found higher in January than those in July. SFAs in both individuals of *C. carpio*, MUFAs in both individuals of *S. triostegus*, both SFAs and MUFAs in female and male individuals of *T. grypus* were lower in January than those in July.

MUFAs were found higher in all seasons than SFAs and PUFAs in *V. v. tenella* from Lake Eğirdir, which is the Turkey's second-largest lake (Kalyoncu et al., 2009).

In our study, \sum SFA was found less than \sum MUFA and \sum PUFA in both individuals of Pearl Mullet in all analyzed months. \sum PUFA was found high in winter and \sum MUFA in fall in females, while \sum PUFA was high in winter and spring, and \sum MUFA in fall. This result shows that the fish is rich in especially unsaturated fatty acids in all seasons.

CONCLUSION

Herein, we examined the fatty acid distribution of pearl mullet, an endemic fish species, by months. Fatty acid analysis were given percentage distribution as quantitatively. As a result of the analysis, the fatty acid distribution is given in table 1. and 2. When in the analyses, the ratio of $\omega 3/\omega 6$, which is important in terms of the nutritional value of fish, was determined as 3.97 on average in females and 3.88 on males. These components increased in December in both sexes, whereas they decreased in February. We determine \sum SFA increased in August in both sexes, and \sum MUFA increased in October, but \sum PUFA decreased in the same month. In all analyzed months, \sum MUFA and \sum PUFA were more than \sum SFA in both sexes.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was financially supported by Dicle University, Research Fund Project (Project no: DÜBAP13-FF-43).

REFERENCES

- Ackman RG, 1989. Nutritional composition of fats in seafood. Progress in food and nutrition science. 13: 161-241.
- Ackman RG, 1990. Seafood lipids and fatty acids. Food Reviews International, 6 (4): 617-646.
- Akpınar MA, Aksoylar MY, 1988. Garra rufa Heckel, 1843'nın yağ asidi bileşimine sıcaklığın, besinsel yağ asitlerinin ve açlığın etkileri. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 12(1): 1-8.
- Atchison GJ, 1975. Fatty acid levels in developing Brook Trout (*Salvenus fontinalis*) eggs and fry. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 32: 2513-2515.
- Berg OK, Thronaes E, Bremset G, 2000. Seasonal cycle of body composition and energy of Brown Trout (*Salmo trutta*) in a temperate zone lake. Ecology of Freshwater Fish, 9:163-169.
- Castell JD, Lee DJ, Sinnhuber RO, 1972. Essential fatty acids in the diet of Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*): Lipid metabolism and fatty acid composition. The Journal of Nutrition, 102: 93-100.
- Cengiz Eİ, Ünlü E, Başhan M, Satar A, Uysal E, 2012. Effects of seasonal variations on the fatty acid composition of total lipid, phospholipid and triacylglycerol in the dorsal muscle of Mesopotamian catfish (*Silurus triostegus* Heckel, 1843) in Tigris River (Turkey). Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. 12: 33-39.
- Dave G, Johanson-Sjöbeek ML, Larsson A, Lewander K, Lidman U, 1976. Metabolic and hemetological effects of starvation in the European Eel. *Anguilla anguilla* L.-III. Fatty acid composition. Comparative Biochemistry and Physiology, 53(B): 509-515.
- Dean LM, 1990. Nutrition and preparation, in R.E. Martin, G.J. Flick eds, The Seafood Industry 255-267. Published Van Nostrand Reinhold, New York.
- Deng JC, Orthefer FT, Dennison RL, Watson M, 1976. Lipids and fatty acids in Mullet (*Mugil cephalus*): Seasonal and locational variations. Journal of Food Science, 4, 1479-1483.
- Duyar HA, 1995. İnci kefali (*chalcalburnus tarichi pallas*, 1811) kas ve yumurtasının kimyasal kompozisyonu ve kroket yapımı üzerinde bir araştırma. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri ve İşleme Teknolojisi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 118 s., İzmir.
- Farkas T, Csengeri I, 1976. Biosynthesis of fatty acids by the Carp, *Cyprinus carpio* L., in relation to environmental temperature. Lipid, 11: 401-407.
- Farkas T, Csengeri I, Majoros F, Olah J, 1978. Metabolism of fatty acids in fish. II. Biosynthesis of fatty acids in relation to diet in the Carp, *Cyprinus carpio* Linnaeus 1758. Aquaculture, 14: 57-65.
- Feeley RM, Criner DEC, Watt BK, 1972. Cholesterol content of foods. Journal of the American Dietetic Association, 61; 134-48.
- Folch J, Lees M, Sladane-Stanley GHA, 1957. Simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. J. Biol. Chem., 226: 497-509.
- George R, Bhopal R, 1995. Fat composition of free living and farmed sea species: Implications for human diet and sea-farming. British Food Journal, 97:19-22.
- Görgün S, 2011. Tödürge Gölü'nde (Sivas) yaşayan bazı Cyprinidae türlerinin karaciğer ve kas dokusu yağ asiti bileşiminin mevsimsel değişimi ve karaciğer lipaz enziminin saflaştırılması ve biyokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması, Doktora tezi Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 212 sayfa.

- Güler GO, Aktümsek A, Çitil OB, Arslan A, Torlak E, 2007. Seasonal variations on total fatty acid composition of fillets of Zander (*Sander lucioperca*) in Beyşehir Lake (Turkey). *Food Chemistry*, 103: 1241-1246.
- Güler GO, Kızıtanır B, Aktümsek A, Çitil OB, Özparlak H, 2008. Determination of the seasonal changes on total fatty acid composition and n-3/n-6 ratios of Carp (*Cyprinus carpio* L.) muscle lipids in Beyşehir Lake (Turkey). *Food Chemistry*, 108: 689-694.
- Huss H, 1988. Fresh fish quality and quality changes. Ministry of Fisheries Technical Universty Press, Copenhagen, Denmark.
- Kaçar S, 2010. Atatürk Baraj Gölü'nden toplanan *Cyprinus carpio*, *Tor grypus* ve *Silurus triostegus*'un kas, gonat ve karaciğerindeki total lipid ile fosfolipit ve triasilgliserol fraksiyonlarındaki yağ asitlerinin mevsimsel içeriğinin incelenmesi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji A.B.D. Doktora tezi. 2010
- Kalyoncu L, Kıssal S, Aktümsek A, 2009. Seasonal changes in the total fatty acid composition of *Vimba vimba tenella* (Nordmann, 1840) in Eğirdir Lake. *Food Chemistry*, 116: 728-730.
- Nettleton JA, Exler J, 1992. Nutrients in wild and farmed fish and shellfish. *Journal of Food Science*, 57: 257-260.
- Osaka K, Yamaguchi A, Kurokawa T, Kuwahara K, Saito H et al, 2002. Chemical components and body color of Horse Mackerel caught in different areas. *Fisheries Science*, 68:587-594.
- Osibona AO, Kusemiju K, Akande GR, 2009. Proximate composition and fatty acids profile of the African Catfish (*Clarias gariepinus*). *acta Satech* 3(1): 85-89.
- Reilly MP, Lawson JA, Fitzgerald GA, 1998. Eicosanoids and isoeicosanoids: Indices of cellular function and oxidant stress. *The Journal of Nutrition*, 128: 434-438.
- Sarı M, 1997. Van Gölü İnci Kefalinin (*Chalcalburnus tarichi*, Pallas, 1811) stok miktarının tayini ve balıkçılık yönetim esaslarının belirlenmesi (Doktora Tezi). E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 85-117s.
- Satar E, Uysal E, Ünlü E, Başhan M, Satar A, 2012. The effects of seasonal variation on the fatty acid composition of total lipid, phospholipid, and triacylglycerol in the dorsal muscle of *Capoeta trutta* found in the Tigris River (Turkey). *Turkish Journal of Biology*, 36 (1) , 113-123 .
- Steffens W, Wirth M, 2005. Freshwater fish - an important source of n-3 polyunsaturated fatty acids. *Archives of Polish Fisheries*, 13 (1): 5-16.
- Su XQ, Antonas KN, Li D, 2004. Comparison of n-3 polyunsaturated fatty acid contents of wild and cultured Australian abalone. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 55:149-154.
- Uysal K, Aksoylar MY, 2005. Seasonal variations in fatty acid composition and the n-6/n-3 fatty acid ratio of pikeperch (*Sander lucioperca*) muscle lipids. *Ecology of Food and Nutrition*. 44: 23-35.
- Uysal K, Bülbül M, Dönmez M, Seçkin AK, 2008. Changes in some components of the muscle lipids of three freshwater fish species under natural extreme cold and temperate conditions. *Fish Physiology and Biochemistry*, 34, 455-463.
- Whelan J, Surette ME, Hardarottir I, 1993. Dietary arachidonate enhances tissue arachidonate levels and eicosanoid production in Syrian hamsters. *The Journal of Nutrition*, 123: 2174-2185.
- Yılmaz Ö, 1995. Elazığ Hazar Gölü'nde yaşayan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'nın total yağ asidi miktarı ve yağ asitleri cinslerinin mevsimlere göre değişimi. Fırat Üniv. Fen Bil. Enst Biyoloji A.B.D., Doktora Tezi, 120s. Elazığ

The Winter Activity of the Endemic Lizard Species, *Anatololacerta danfordi* (Günther, 1876)

Hatice ÖZKAN¹, Ufuk BÜLBÜL^{1*}

ABSTRACT: A winter activity of the Danford's lizard, *Anatololacerta danfordi* (Günther, 1876) has been observed during two winter seasons in Sütçüler and Aksu districts of Isparta province of Turkey. There is no information in the literature about the active season of this species. Our data showed that this lizard species may be active in winter. Activations of the adult individuals of the species mainly consisted of sunbathing on the rocks and preying.

Keywords: Danford's lizard, Isparta, hibernation, *Anatololacerta*, climate

Endemik Kertenkele Türü, *Anatololacerta danfordi* (Günther, 1876)'nin Kış Aktivitesi

ÖZET: Türkiye'nin Isparta ilinin Sütçüler ve Aksu ilçelerinde Toros Kertenkelesi, *Anatololacerta danfordi* (Günther, 1876)'nin bir kış aktivitesi iki kış sezonu boyunca gözlenmiştir. Literatürde bu türün aktif sezonu hakkında herhangi bir bilgi yoktur. Verilerimiz, bu kertenkele türünün kış aylarında da aktif olabileceğini göstermiştir. Türün yetişkin bireylerinin faaliyetleri esas olarak kayaların üzerinde güneşlemekten ve avlanmaktan oluşmaktaydı.

Anahtar Kelimeler: Toros kertenkelesi, Isparta, kış uykusu, *Anatololacerta*, iklim

¹Hatice ÖZKAN (Orcid ID: 0000-0002-7810-864X), Ufuk BÜLBÜL (Orcid ID: 0000-0001-6691-6968) Karadeniz Technical University, Faculty of Science, Department of Biology, Trabzon, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ufuk BÜLBÜL, e-mail: ufukb@ktu.edu.tr

INTRODUCTION

The annual cycle of temperate zone squamates is divided into two main periods: 1) an active period, going from spring to autumn, in which animals move, feed, reproduce and molt; 2) a hibernation period, going from autumn to spring, in which they spend time within subterranean shelters in a latency status (Rugiero, 1995). The seasonal periods of low temperatures cause the hibernation of ectotherm animals in winter (Ultsch, 1989). Hibernation as a behavioral response to seasonal change is most likely a direct response to the cold temperatures and to the changes in the resource availability (Gregory, 1982; Vongrej et al., 2008).

Lizards are ectothermic organisms. Therefore, they often have limited climatic tolerance and are strongly dependent on climatic conditions (Buckley and Kingsolver Joel, 2012; Kıraç and Mert, 2018). Reptiles may have winter activity when the winters become milder because of some factors such as global warming and climate change (Corn, 2005; Zug et al., 2001; Zani et al., 2012). Researchers from different regions of the world reported winter activity for different species of lizards: *Darevskia rudis* (Koç et al., 2018), *Lacerta media* (Bülbül et al., 2019), *Lacerta viridis* (Vongrej et al., 2008), *Mediodactylus kotschy* (Mollov et al., 2015), *Ophisops elegans* (Franzen, 1986), *Podarcis erhardi* (Buresh and Tsonkov, 1933; Beshkov, 1977), *Podarcis muralis* (Rugiero, 1995; Beshkov and Nanev, 2002; Westerstrom, 2005; Tzankov et al., 2014), *Sceloporus jarrovi* (Tinkle and Hadlez, 1973) and *Zootoca vivipara* (Grenot et al., 2000).

It is a known fact that the members of family Lacertidae are hibernating species in the Northern Hemisphere (Smith, 1946). The Lacertid lizards usually hibernate from middle of October to early April in lowland populations (up to about 500 m a.s.l.). However, the hibernation periods may be changed from late September to early May in colder highland populations above 2000 m a.s.l. (Kurnaz et al., 2016).

Anatololacerta danfordi (Günther, 1876) is an endemic lizard species of the Lacertidae family in Turkish herpetofauna (İlgaz et al., 2019). This species is widespread in the southern Anatolia region, from the Burdur province to Adana province (Baran et al., 2012) and it is classified in the LC (Least Concern) category in the IUCN Red List (Tok et al., 2009). Although there is no information in the literature about the hibernation, period of *A. danfordi*, the individuals of *Anatololacerta pelasgiana* (Mertens, 1959), which is another species of *Anatololacerta* living in Turkey (Bellati et al., 2015), can be active in December and January months according to findings of Franzen (1986).

Anatololacerta danfordi lives on rocks and stone walls in wooded areas and forests not far from water (Baran et al., 2012). It prefers habitats with the bioclimate features including 12 mm of precipitation of driest month, 1-2°C for the mean temperature of wettest quarter, -4°C for minimum temperature of the coldest month, and 600 mm of annual precipitation (Kıraç and Mert, 2018).

The present study provides the first observation of winter activity for *A. danfordi* in the Isparta province of Turkey.

MATERIALS AND METHODS

The individuals were observed in Sütçüler and Aksu districts of the province of Isparta during the day excursions in two winter seasons (2018 and 2019). Most of the observations were performed in sunny weather. The observation dates, air temperatures, coordinates, and altitudes of the localities were recorded. All photos of the habitats and individuals were taken by Hatice ÖZKAN with a digital camera (Canon D610). Then, the lizards were captured by hand for sex determination. The sex of the adult individuals was determined based on their primer sexual characters (presence of hemipenis in males). According to morphological and molecular findings of Eiselt and Schmidtler (1986) and Candan et al.

(2016), the individuals (living around Burdur and Isparta provinces) in the *Anatololacerta* genus are representatives of a lineage, which emerged from hybridization events, of *A. danfordi* species. In addition, Eiselt and Schmidtler (1986) reported that the lizards in Isparta province and its immediate surroundings belonged to the *Anatololacerta danfordi bileki* subspecies. The subspecies differs from the nominate subspecies in particular by the the coloration of throat ranging from red to white (not blue) in adult individuals and also due to lower average values for the femoral pores. Based on the morphological values determined in the study of Eiselt and Schmidtler (1986), we decided that the lizards in the studied populations belonged to *Anatololacerta danfordi bileki* subspecies according to the numbers of the plaques of circumanalia (with the number 17 in some male individuals) and gularia (not exceeding 25-29 in all individuals), white throat in all individuals, and the number of femoral pores (not exceeding 21-24 in all individuals). After sex determination and pholidolial examination, the lizards were released back their habitats.

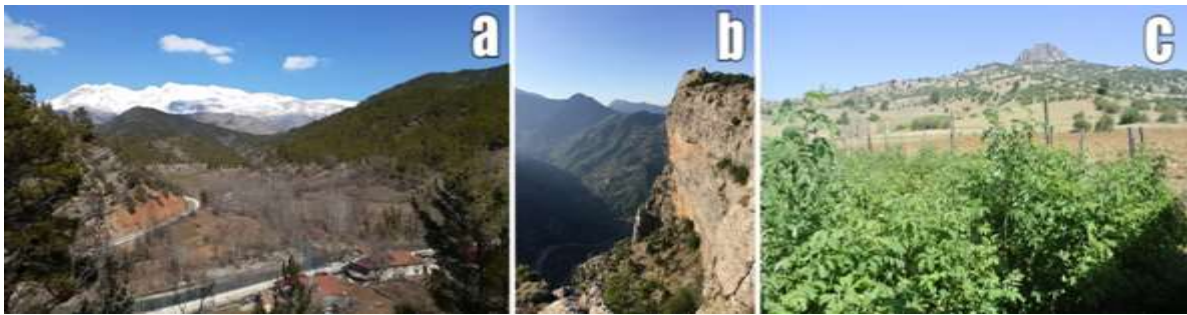


Figure 1. General views of the habitats where the individuals were observed. (a) İbişler Küme Evler Village, Sütçüler District, (b) Kesme Village of Sütçüler District and (c) Yakaafşar Village of Aksu District

RESULTS AND DISCUSSION

January 2018

A female individual of *Anatololacerta danfordi* was observed in the İbişler Küme Evler Village, (Sütçüler District) on 28 January, 2018 during the field work at 11:45 a.m. (Figure 2a). The field work took two hours between 11:00 a.m. and 2:00 p.m. The observation site was located at the (37°32' 55" N; 31°14'59" E, 884 m a.s.l.). The habitat was consisted of a rock near the creek and an unused car road. There were sycamore, oak, willow and abundant rock rose plants in the region. We did not observe any other reptile species during the field work. The air temperature was 10°C in the observation time. The lizard was found in the hollow of a rock.

February 2018

During a field visit on 4 February, 2018 at 12:30 p.m., a female (Figure 2b) individual of *A. danfordi* was observed in Kesme Village of Sütçüler District in a locality (37°28'06" N; 31°13'38" E, 1048 m a.s.l.). The habitat was consisted of a stony area outside the village, where the forest began. Juniper, oak, rock rose and cyclamen plants were seen in the region. We did not observe any other reptile species during the field work. The air temperature was 13°C in the observation time. Lizards were found at the bottom of a plant in the form of a bush.

December 2019

Two male individuals of *A. danfordi* were observed on 16 December, 2020 in the İbişler Küme Evler Village of Sütçüler District (37°31'46" N; 31°15'00" E, 841 m a.s.l.) between 2:00 and 2:30 p.m. (Figure 2c and 2d). The field work took three hours between 1:00 and 4:00 p.m. The habitat was

consisted of a wooded area near the creek with abundant rocks and the stone walls (Figure 1). The lizards were observed on the concrete wall of a house and between the wooden wall of a barn. Sycamore, oak, cherry, plum plants were in the region. We did not observe any other reptile species during the field work. The air temperature was 21°C in the observation time.

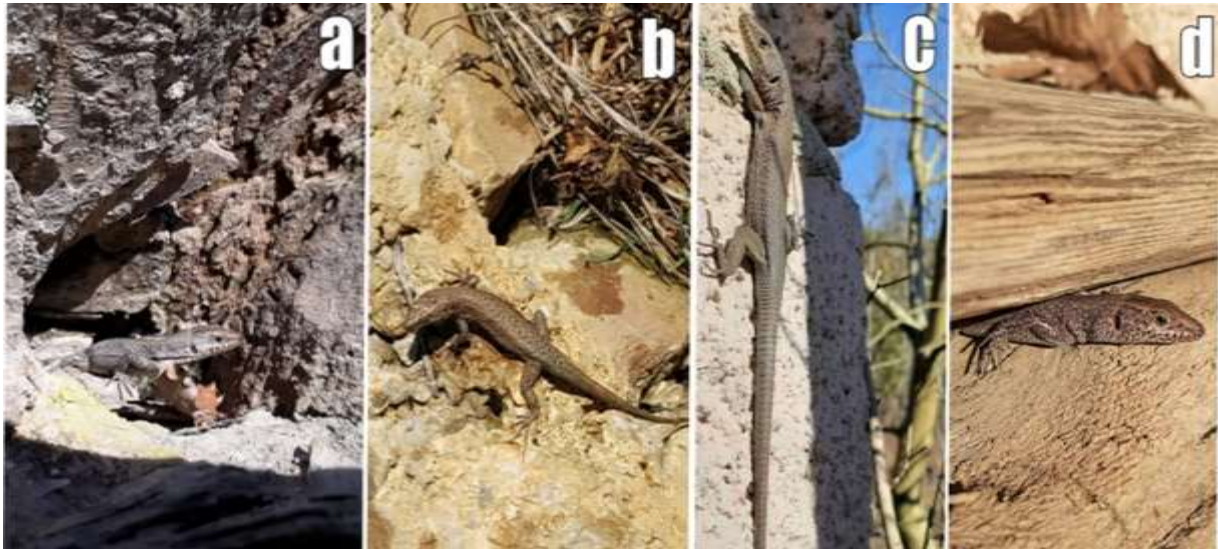


Figure 2. (a) The observed female individual of *A. danfordi* from the İbişler Küme Evler Village, on 28 January, 2018, (b) a female individual observed in Kesme Village on 4 February, 2018 and (c) and (d) the observed two male individuals from İbişler Küme Evler Village, on 16 December, 2020

January 2020

On 24 January, 2020, a male individual of *A. danfordi* was observed during a day excursion at 1:50 p.m. in İbişler Küme Evler Village of Sütçüler District (Figure 3a). The observation site was located at the 1000 m a.s.l. (37°33'09" N; 31°14'58" E, 905 m a.s.l.). The habitat was consisted of an area near the farmland and bushes with the stone walls and unused ruined houses. There were mulberry, pomegranate, apple, cherry, plum, sycamore, oak, willow and abundant rock rose plants in the region. The air temperature in the locality was 12°C in the observation time. The lizard was found on the wooden wall of a ruined straw warehouse.

February 2020

During our field surveys in the February of 2020, the adult individuals of *A. danfordi* were observed from two different localities; Yakaafşar Village of Aksu District and İbişler Küme Evler Village of Sütçüler District. Firstly, a female individual was observed in Yakaafşar (37°44'33" N; 31°10'23" E, 1250 m a.s.l.) on 18 February, 2020 during a day excursion at 1:20 p.m. (Figure 3c). The habitat was consisted of an area near the irrigation canal with fields and the stone walls. Sycamore, oak, cherry, plum plants were in the region. There were plane trees, oak, apple, plum plants and many rose gardens in the region. The air temperature in the locality was 9°C in the observation time. The lizards were found on the concrete wall near the irrigation canal.

The second observation was performed on 19 February, 2020 in İbişler Küme Evler Village (37°31'46" N; 31°15'01" E, 840 m a.s.l.). Two male individuals of *A. danfordi* were observed during a day excursion between 1:40 and 2:00 p.m. (Figure 3b and d). The lizards were observed on the walls of a house. The air temperature was 13°C in the observation time.

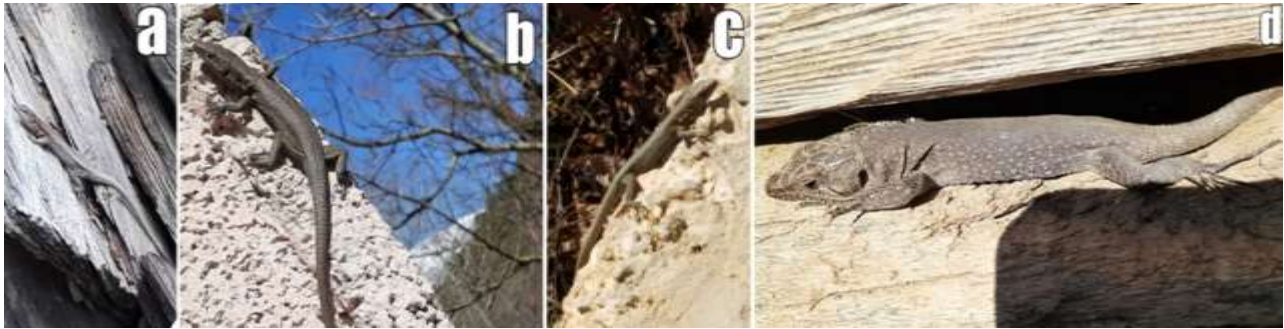


Figure 3. (a) The observed male individual of *A. danfordi* from the İbişler Küme Evler Village, on 24 January, 2020, (b) a female individual observed in Yakaafşar Village, on 18 February, 2020 and (c) and (d) the observed male individuals from İbişler Küme Evler Village, on 19 February, 2020

During the last visits in İbişler Küme Evler Village (37°31'45" N; 31°15'04" E, 841 m a.s.l.), a male individual (Figure 4a) was observed basking on the house wall on 23 February, 2020 at 3:20 p.m. The weather was partly cloudy and the air temperature was 12°C in the observation time. One day later, a subadult individual and a female individual of *A. danfordi* were observed in a rock hollow during a day excursion at 3:20 p.m. (37°31'43" N; 31°14'59" E, 855 m a.s.l.) (Figure 4b). The weather was cloudy and the air temperature was 18°C. On 25 February, 2020, a female individual (Figure 4c) was observed on wooden Wall while basking hollow during a day excursion at 11:57 a.m. (37°31'46" N; 31°15'01" E, 840 m a.s.l.). The weather was sunny and the air temperature was 18°C. The habitat was consisted of an area near the creek with buildings, fields and the stone walls.



Figure 4. (a) The observed male individual of *A. danfordi* from the İbişler Küme Evler Village, on 23 February, 2020, (b) a subadult individual and a female individual of observed on 24 February, 2020 and (c) a female individual observed on 25 February, 2020

Warmer winter temperatures have been presumed to cause interruption of winter dormancy for reptile species (Gregory, 1982). Up to now, there has been no record on winter activity of *A. danfordi*, the endemic lizard species living in the South Anatolian region. Our results showed the winter activity of *A. danfordi*. Similar to our findings, Franzen (2000) reported the winter activity of *Anatololacerta pelasgiana* distributed in southwestern Anatolia and some islands of Greece. On the other hand, active periods have been reported previously for some lizards living in settlements in northern Anatolia during the winter months (Kurnaz et al., 2016; Koç et al., 2018; Bülbül et al., 2019). According to Franzen (2000), the activities of the lizards were restricted by heavy rain cycles in northern Anatolia in summer. That's why animals must compensate for the lack of sunbathe in this region in winter.

Certain vital activities (e.g. mobility, fertility, food availability and escaping behavior) of lizards mainly depend on air temperature and low temperatures can have negative effects on these activities (Adolph and Porter, 1993). In most studies, researchers reported that the lizards had winter activity on sunny days when the air temperature did not drop below 8 °C [8°C (Kurnaz et al., 2016), 8-10 °C (Vongrej et al., 2008), 10 °C (Koç et al., 2018), 11 °C (Rugiero, 1995), and 15 °C (Bülbül et al., 2019)]. Similar to these findings, we observed active individuals of *A. danfordi* at least at 9 °C during winter seasons of 2018-2020.

Based on our findings, we can say that individuals of *A. danfordi* can be active when the ambient temperatures do not decrease to eight degrees. *Anatololacerta danfordi* can be referred to as having a smaller body size than other lizard species from different altitudes (Beşer et al., 2020). Small sized lizards are able to warm rapidly by basking in the sun. Therefore, small size in lizards seems an advantageous factor aiding thermal regulation and favoring activity at low environmental temperatures as compared with larger species (Porter et al., 1973; Paulissen, 1988; Blázquez et al., 1996). Thus, differences in levels of winter activity occurred based on the size and thermoregulatory behavior of each species (Grant, 1990).

CONCLUSION

Duration of the hibernation and seasonal activities of the lizards depends on air temperature. Our study showed preliminary results on a winter activity of the Danford's lizard. Long-term researches are needed to define the effects of climate change on hibernation and breeding of *Anatololacerta danfordi*.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank to Songül ULUDAĞ, Recep DEMİRBAŞ, Hasan Ali ULUDAĞ, Osman YILDIZ and Keziban KORKMAZ for their help in the field.

REFERENCES

- Adolph SC, Porter WP, 1993. Temperature, Activity, and Lizard Life Histories. *The American Naturalist*, 142 (2): 273-295.
- Baran İ, Ilgaz Ç, Avcı A, Kumlutaş Y, Olgun K, 2012. Türkiye Amfibi ve Sürüngenleri, 4. Baskı, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Ankara.
- Bellati A, Carranza S, Garcia-Porta J, Fasola M, Sindaco R, 2015. Cryptic Diversity within the *Anatololacerta* Species Complex (Squamata: Lacertidae) in the Anatolian Peninsula: Evidence from a Multi-locus Approach. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 82: 219-233.
- Beshkov V, 1977. The Winter Lodgings of the Amphibians and the Reptiles. *Priroda Iznanie*, 28 (1): 9-11.
- Beshkov V, Nanev K, 2002. Amphibians and Reptiles in Bulgaria. Pensoft, Sofia-Moscow.
- Buckley LB, Kingsolver JG, 2012. Functional and Phylogenetic Approaches to Forecasting Species' Responses to Climate Change. *Annual Review of Ecology, Evolution and Systematics*, 43 (1): 205-226.
- Buresh I, Tsonkov Y, 1933. Untersuchungen Über die Verbreitung der Reptilien und Amphibien in Bulgarien und Auf der Balkanhalbinsel. I Teil: Schildkröten (Testudinata) und Eidechsen (Sauria). *Mitteilungen Aus den Königlichen Naturwissenschaftlichen Instituten in Sofia-Bulgarien*, 6: 150-207.
- Bülbül U, Koç H, Orhan Y, Odabaş Y, Kutrup B, 2019. Early Waking from Hibernation in Some Amphibian and Reptile Species from Gümüşhane Province of Turkey. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4 (1): 63-70.
- Candan K, Kankılıç T, Güçlü U, Kumlutaş Y, Durmuş SH, Lymberakis P, Poulakakis N, Ilgaz Ç, 2016. First assessment on the molecular phylogeny of *Anatololacerta* (Squamata, Lacertidae) distributed in Southern Anatolia: insights from mtDNA and nDNA markers. *Mitochondrial DNA Part A*, 27 (3): 2285-2292.
- Corn PS, 2005. Climate Change and Amphibians. *Animal Biodiversity and Conservation*, 28 (1): 59-67.
- Eiselt J, Schmidtler JF, 1986. Der *Lacerta danfordi* Komplex (Reptilia: Lacertidae). *Spixiana, München*, 9 (3): 1243-1252.

- Franzen M, 1986. Zur Winterlichen Aktivität Einiger Echsen in der Südlichen Türkei. *Herpetofauna*, 8 (45):6-10.
- Franzen M, 2000. Winteraktivität von *Darevskia*-Arten in der Nordost-Türkei. *Die Eidechse*, 11 (3): 77-81.
- Gregory PT, 1982. *Reptilian Hibernation*. Academic Press, pp. 53-154, New York.
- Grenot CJ, Garcin L, Dao J, Herold JP, Fahys B, Tsere-Pages H, 2000. How Does the European Common Lizard, *Lacerta vivipara*, Survive the Cold of Winter? *Comparative Biochemistry and Physiology Part A*, 127: 71-80.
- Ilgaz Ç, 2019. Türkiye Sürüngen Faunasının Endemizm Durumu. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (3): 1243-1252.
- Kıraç A, Mert A, 2018. Will Danford's Lizard Become Extinct in the Future? *Polish Journal of Environmental Studies*, 28 (3): 1-9.
- Koç H, Bülbül U, Kutrup B, 2018. Is the Spiny-tailed Lizard *Darevskia rudis* (Bedriaga, 1886) Active All Year? *Ecologia Balkanica*, 10 (1): 47-51.
- Kurnaz M, Kutrup B, Bülbül U, 2016. An Exceptional Activity for *Darevskia derjugini* (Nikolsky, 1898) from Turkey. *Ecologica Balkanica*, 8 (2): 91-93.
- Mollov I, Georgiev D, Basheva S, 2015. Is the Kotschy's Gecko *Mediodactylus kotschy* (Steindachner, 1870) (Reptilia: Gekkonidae) Active During the Winter? *ZooNotes*, 84: 1-3.
- Rugiero L, 1995. Winter Activity of a Common Wall Lizard (*Podarcis muralis*) Population in Central Italy. *Russian Journal of Herpetology*, 2 (2): 148-152.
- Smith HM, 1946. *Handbook of Lizards: Lizards of the United States and of Canada*. Cornell University Press, USA.
- Tinkle DV, Hadley NF, 1973. Reproductive Effort and Winter Activity in the Viviparous Montane Lizard *Sceloporus jarrovi*. *Copeia*, 1973 (2): 272-277.
- Tok V, Uğurtaş İH, Sevinç M, Böhme W, Crochet PA, Kaska Y, Kumlutaş Y, Kaya U, Avcı A, Üzüm N, Yenyurt C, Akarsu F, 2009. *Anatololacerta danfordi* (errata version published in 2016). The IUCN Red List of Threatened Species 2009: e.T164744A86443842, <https://www.iucnredlist.org/species/164744/86443842> (Date of access: 19 February 2020).
- Tzankov N, Popgeorgiev G, Naumov B, Stojanov A, Kornilev Y, Petrov B, Dyugmedzhiev A, Vergilov V, Dragomirov R, Lukanov S, Westerström A, 2014. Identification Guide of the Amphibians and Reptiles in Vitosha Nature Park. Directorate of Vitosha Nature Park, Bulgaria.
- Ultsch GR, 1989. Ecology and Physiology of Hibernation and Overwintering Among Freshwater Fishes, Turtles and Snakes. *Biological Reviews*, 64 (4): 435-516.
- Vongrej V, Smolinský R, Bulánková E, Jandzik D, 2008. Extraordinary Winter Activity of the Green Lizard *Lacerta viridis* (Laurenti, 1768) in Southwestern Slovakia. *Herpetozoa*, 20 (3/4):173.
- Westerstrom A, 2005. Some Notes on the Herpetofauna in Western Bulgaria. In: Ananjeva N., Tsinenko O. (Eds.): *Herpetologia Petropolitana, Proceedings of the 12th Ordinary General Meeting of the Societas Europaea Herpetologica*, pp. 241-244, St. Petersburg.
- Zani PA, Irwin JT, Rollyson ME, Counihan JL, Heals SD, Lloyd EK, Kojanis, LC, Fried B, Sherma J, 2012. Glycogen, Not Dehydration or Lipids, Limits Winter Survival of Side-Blotched Lizards (*Uta stansburiana*). *The Journal of Experimental Biology*, 215: 3126-3134.
- Zug GR, Vitt LJ, Caldwell JP, 2001. *Herpetology, Second Edition: An Introductory Biology of Amphibians and Reptiles*. Academic Press, San Diego, USA.

2019 Yılında Türkiye'deki Partikül Madde (PM₁₀) Kirliliğinin Değerlendirilmesi

Özgür ZEYDAN^{1*}

ÖZET: Şehirlerdeki hava kalitesinin belirlenmesi ve temiz hava eylem planlarının oluşturulması için hava kirlleticilerinin konsantrasyonları sürekli olarak ölçülmeli ve değerlendirilmelidir. 2019 yılında Türkiye, partikül madde (PM₁₀) için Avrupa Birliği ile aynı sınır değerleri kullanmaya başlamıştır (yıllık 40 µg m⁻³ ve günlük 50 µg m⁻³). Bu çalışmada, 2019 yılında Türkiye'deki tüm hava kalitesi izleme istasyonlarında (mobil ve test istasyonları hariç) kaydedilen PM₁₀ konsantrasyonları, yönetmelikteki sınır değerlere göre değerlendirilmiştir. Yetersiz veri üreten istasyonlar veri setinden çıkarılmıştır. 176 istasyonda hem yıllık hem de günlük limit değerlerin aşılması değerlendirilmiştir. Coğrafi Bilgi Sistemleri, limit aşım haritalarını ve PM₁₀ kirlilik dağılım haritasını hazırlamak için kullanılmıştır. Sonuç olarak, 71 istasyon yıllık eşik değerini sağlarken 105 istasyon yıllık limiti aşmıştır. 2019 yılında Muş, İğdır ve Kahramanmaraş - Elbistan istasyonları en yüksek PM₁₀ değerlerine sahiptirler. 145 istasyonda günlük PM₁₀ ölçümleri, yönetmelik sınır değerini aşmıştır. Marmara Denizi etrafındaki bölgede daha iyi hava kalitesi gözlemlenmekteyken, Muş ve İğdır, partikül madde kirliliği açısından en kirli şehirlerdir. 2019'da Türkiye'nin 81 ilinden 49'u partikül madde açısından kirli hava solmuştur. İstasyon türlerine göre yapılan değerlendirme sonucunda da en fazla trafik istasyonlarında (%72) yıllık ortalama sınır değerini aştığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PM₁₀, hava kirliliği, Türkiye, sınır değer, limit aşımı.

Assessment of Particulate Matter (PM₁₀) Pollution in Turkey in 2019

ABSTRACT: In order to determine air quality of cities and to prepare clean air action plans, concentrations of air pollutants should be continuously measured and assessed. In 2019, Turkey has started to use the same limit values for particulate matter (PM₁₀) as European Union use (40 µg m⁻³ yearly and 50 µg m⁻³ daily). In this study, PM₁₀ concentrations recorded in all air quality monitoring stations (except mobile and test stations) in Turkey in 2019 are evaluated according to the limit values in Turkish air quality regulation. Insufficient data producing stations are removed from the dataset. Geographical Information Systems are used to create limit exceedance maps and PM₁₀ pollution distribution map. Exceedances of limit values for both yearly and daily are determined for 176 stations. As a result, 71 stations satisfied yearly threshold value whereas 105 stations exceeded annual limit. Muş, İğdır and Kahramanmaraş - Elbistan stations have the highest PM₁₀ values in 2019. Daily PM₁₀ measurements at 145 stations exceeded the regulation limit value. Better air quality is observed near the Sea of Marmara. Muş and İğdır are the most polluted cities in terms of particulate matter pollution. 49 of 81 provinces of Turkey have inhaled polluted air in terms of particulate pollution in 2019. As a result of the evaluation made according to the station types, it was determined that the annual average limit value was exceeded highest at the traffic stations (72%).

Keywords: PM₁₀, air pollution, Turkey, threshold value, exceedance.

¹ Özgür ZEYDAN (Orcid ID: 0000-0003-1148-6870) Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özgür ZEYDAN, e-mail: ozgurzeydan@yahoo.com

GİRİŞ

İnsan hayatının kaçınılmaz bir yan ürünü olan çevre kirliliği kavramı hava, su ve toprak kirliliği gibi çeşitli türlerde karşımıza çıkmaktadır. Bu kirlilik türleri içinde hava kirliliği hâlâ önemli bir sorun olarak insan sağlığını tehdit etmektedir. Havanın normal bileşiminde bulunmayan kirleticilerin, canlılara ve materyallere zarar verecek konsantrasyonda ve yeterince uzun süre atmosferde bulunması hava kirliliği olarak adlandırılır. Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ), dünya nüfusunun %91'ini oluşturan popülasyonun yaşadığı yerlerde, hava kalitesinin sınır değerleri aştığını ve her yıl 4.2 milyon kişinin hava kirliliğine bağlı olarak yaşamını yitirdiğini belirtmektedir (WHO, 2020). Hava kirleticilerini gazlar ve aerosol kirleticiler olarak gruplandırmak mümkündür. Karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), kükürt dioksit (SO₂) ve uçucu organik bileşikler (UOB) başlıca gaz kirleticilerdir. Partikül maddeler (PM₁₀ ve PM_{2.5}) ise solunma riskleri nedeniyle aerosol kirleticilerin en tehlikeli fraksiyonudur. PM₁₀ aerodinamik çapı 10 µm'den küçük olan kaba solunabilir partikülleri, PM_{2.5} ise aerodinamik çapı 2.5 µm'den küçük olan ince solunabilir partikülleri ifade etmek için kullanılır (Kim ve ark., 2015). Partikül maddelere maruziyet, literatürde solunum ve dolaşım sistemi hastalıklarıyla ilişkilendirilmiştir (Polichetti ve ark., 2009; Kim ve ark., 2015). Güncel bulgular, partikül madde kirliliğinin aynı zamanda beyin ve sinir sistemini de etkilediğini (Chew ve ark., 2020), bebeklerin daha düşük kilo ile doğmasına sebep olduğunu (Kim ve ark., 2016) obezite ve metabolik sendrom riskini arttırdığını (Wei ve ark., 2016) da belirtmektedir. Partikül madde kirliliği, sağlık etkilerinin haricinde kuru ve yaş çökeltme ile ekosistemlerin yapısına da dâhil olmakta ve toprağın yapısını değiştirmektedir. Yeşil bitkilerde de yapraklar üstünde birikerek fotosentez oranını etkilemektedir (Rai, 2016). Benzer şekilde güneş enerjisi sistemlerinin üzerinde biriken partiküller de enerji üretim verimini düşürmektedir (Sarver ve ark., 2013). Tüm bu olumsuz etkilerden dolayı atmosferdeki partikül madde kirliliğinin sürekli olarak izlenmesi ve sınır değerlerin aşılması durumunda gerekli tedbirlerin alınması gerekmektedir.

Avrupa Birliği (AB) üyelik sürecindeki Türkiye, mevzuatlarını AB ile uyumlu hale getirirken hava kirleticilerinin sınır değerlerini de azaltarak Avrupa ülkelerinde uygulanan değerler seviyesine getirmiştir. 2017 yılının başından itibaren karbon monoksit (CO) için; 2019 yılının başından itibaren de PM₁₀ ve kükürt dioksit (SO₂) için Avrupa Birliği ülkelerinde uygulanan sınır değerler, ülkemizde de yürürlüğe girmiştir. Ozon (O₃) için 1 Ocak 2022 ve azot dioksit (NO₂) için de 1 Ocak 2024 tarihleri, AB sınır değerlerinin uygulanacağı tarihlerdir. Şehirlerimizde hava kalitesi Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından işletilen Ulusal Hava Kalite İzleme Ağı sayesinde sürekli olarak izlenmekte ve sonuçlar web sitesi ve mobil uygulama aracılığıyla duyurulmaktadır. Bakanlığın verileri kullanılarak hazırlanan "Hava Kirliliği Raporu 2018"de Türkiye'de hava kirliliğinin artarak devam ettiği belirtilmiştir (ÇMO, 2019).

Hava kalitesindeki değişikliklerin sürekli olarak izlenmesi ve değerlendirilmesi gerektiğinden bu konuda yapılan çalışmalara da sıklıkla rastlamak mümkündür. Ancak işin zaman boyutu devreye girdiğinde veya bir başka deyişle çalışmanın üzerinden vakit geçtiğinde ve çalışma güncelliğini kaybettiğinde, çalışmaların tekrar edilmesi gerekmektedir. Literatürdeki yakın zamanda ülkemizdeki partikül madde kirliliği hakkında yayımlanan makalelerin listesi Çizelge 1'de sunulmuştur.

Bu çalışmanın amacı, Ulusal Hava Kalite İzleme Ağı'nda yer alan hava kalitesi izleme istasyonları tarafından 2019 yılında ölçülen PM₁₀ konsantrasyonlarının yönetmelikteki sınır değerlere göre değerlendirmesidir. 2019'da PM₁₀ için AB'de uygulanan sınır değerlerin ilk kez ülkemizde de uygulanmış olması, bu yılın partikül madde kirliliği açısından değerlendirilmesini daha da önemli kılmaktadır. Çalışmada öncelikle, ülkemizdeki hava kalitesi mevzuatında partikül madde sınır değerlerinden bahsedilmiş ve sınır değerlerin yıllar içerisinde nasıl azaltıldığına değinilmiştir. Daha sonra, 2019 yılında ülkemizdeki PM₁₀ konsantrasyonunu ölçen tüm hava kalitesi izleme istasyonlarının verileri temin edilerek sınır değerlere göre yorumlanmıştır. Yıllık ortalama değerler kullanılarak PM₁₀

açısından hava kalitesi en iyi ve en kötü istasyonlar belirlenmiştir. Günlük ortalama değerler yardımı ile de limit aşım sayıları belirlenmiştir. Elde edilen veriler Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) yardımıyla görselleştirilmiş ve değerlendirilmiştir. Ayrıca, ülkemiz için partikül madde kirlilik dağılım haritası oluşturulmuştur. Son olarak da istasyon türlerine göre değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 1. Ülkemizdeki partikül madde kirliliği hakkında yayımlanan makaleler.

Konu	Kaynak
Sadece bir il ya da birbirine yakın illerdeki PM ₁₀ kirliliğinin değerlendirilmesi	(İskender ve ark., 2016; Akan ve Morcalı, 2017; Garipağaoğlu ve Duman, 2017; Bozkurt, 2018; Yılmaz, 2018; Tepe ve Doğan, 2019)
Özel bir koşula göre (kömürlü termik santrallere yakın olmak gibi) seçilen belirli istasyonlardaki PM ₁₀ kirliliğinin değerlendirilmesi	(Şişman, 2019)
Bir bölgenin tümündeki PM ₁₀ kirliliğinin değerlendirilmesi	(Dolar ve Saraç, 2015; Özbey ve ark., 2017; Demirarslan ve Akıncı, 2018)
Tüm Türkiye'deki PM ₁₀ kirliliğinin değerlendirilmesi	(Zeydan ve Karakaya, 2017; Dikmen, 2019)
PM ₁₀ konsantrasyonlarının istatistiksel olarak değerlendirilmesi ve sınır değer aşımalarının belirlenmesi	(Dolar ve Saraç, 2015; Özel ve Cakmakyapan, 2015; Özbey ve ark., 2017; Zeydan ve Karakaya, 2017)
PM ₁₀ konsantrasyonlarının sağlık açısından değerlendirilmesi	(Yılmaz, 2018; Gül ve ark., 2019)
Kirlilik kaynağı belirleme çalışmaları	(Akan ve Morcalı, 2017; Tepe ve Doğan, 2019)
Trend analizi	(Şişman, 2019)
Zamansal değişimler ve partikül madde konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler ile ilişkisinin belirlenmesi	(İskender ve ark., 2016; Garipağaoğlu ve Duman, 2017; Bozkurt, 2018; Kara ve ark., 2018; Yılmaz, 2018)
Uzun mesafeli partikül madde taşımının hava kalitesine etkileri	(Kabatas ve ark., 2014; Şengün ve Kıranşan, 2013)
Yakıt değişikliğine bağlı hava kalitesinin değişimi	(Çetin ve Demirci, 2016)
Coğrafi bilgi sistemleri yardımıyla PM ₁₀ mekansal dağılımının haritalanması	(Demirarslan ve Akıncı, 2018)

MATERYAL VE METOT

Hava Kalitesi Mevzuatında Partikül Maddeler

Ülkemizde hava kirleticileri için uygulanacak olan limit değerler Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDYY) (ÇŞB, 2008) hükümlerine göre belirlenir. Türkiye, 2009 yılından başlayarak hava kirleticilerinin sınır değerlerini azaltmaya başlamıştır. Partikül madde için 2009 ve önceki yıllarda günlük 300 µg m⁻³ ve yıllık 150 µg m⁻³ olan sınır değerler önce 2014 yılına kadar eşit miktarlarda azaltılmıştır. 2014 yılından 2019 yılına kadar da uygulanan tolerans payları sıfırlanarak PM₁₀ limitleri Avrupa ülkelerinde kullanılan sınır değerler ile eşitlenmiştir. 2019 yılından itibaren ülkemizdeki PM₁₀ sınır değerleri günlük ve yıllık süreler için sırasıyla 50 µg m⁻³ ve 40 µg m⁻³ olarak uygulanmaktadır. PM₁₀ için sınır değerlerin yıllara göre değişimi Çizelge 2'de yer almaktadır. Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'ne göre günlük limit değer yılda 35 kereden fazla aşılamaz. Dünya Sağlık Örgütü ise PM₁₀ sınır değerleri olarak günlük ortalama 50 µg m⁻³'ü önerirken yıllık ortalama değer ise 20 µg m⁻³'tür (WHO, 2018).

Çizelge 2. Türkiye için yıllara göre PM₁₀ sınır değerleri (µg m⁻³).

Süre	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
24 saat	300	260	220	180	140	100	90	80	70	60	50
Yıl	150	132	114	96	78	60	56	52	48	44	40

PM₁₀ için uygulanan sınır değerler AB standardına ulaşmışken sağlık için daha tehlikeli olan PM_{2.5} için yönetmeliğimizde maalesef herhangi bir sınır değer belirtilmemiştir. Ayrıca, ülkemizde Hava Kalitesi İndeksi hesaplamasında da PM_{2.5} yer almamaktadır. Bu kirleticisi için AB sınır değeri 25 µg m⁻³

(yıllık) iken DSÖ tarafından önerilen değerler PM_{2.5} için yıllık 10 µg m⁻³ ve günlük 25 µg m⁻³'tür (WHO, 2018; EU, 2019).

Veri Temini

2019 yılına ait günlük ortalama partikül madde (PM₁₀) konsantrasyon değerleri Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından işletilen Hava Kalitesi İzleme İstasyonlarından temin edilmiştir. Tüm istasyonların verilerini Ulusal Hava Kalite İzleme Ağı web sitesinden (ÇŞB, 2020) indirmek mümkündür. Ülkemizdeki seyyar ve test istasyonları hariç olmak üzere PM₁₀ ölçümü yapan tüm istasyonların verileri indirilmiştir. Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'ne göre bir istasyonun verisinin değerlendirilmeye tabi tutulabilmesi için istasyonun en az %75 veriye sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle yeterli miktarda PM₁₀ ölçümü yapılmamış olan istasyonlar değerlendirme kapsamından çıkarılmıştır. Veri oranı %75'den az olan ve dolayısıyla değerlendirme dışı tutulan toplam 48 hava kalitesi izleme istasyonu Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Değerlendirme dışı tutulan hava kalitesi izleme istasyonları.

Afyon	Bitlis	İstanbul - Bağcılar	Kocaeli - OSB	Tokat - Erbaa
Ağrı	Bolu - Karaçayır Parkı	İstanbul - Sancaktepe	Konya - Selçuklu	Tokat - Turhal
Ağrı - Doğubeyazıt	Düzce - Kalıcı Konut	İstanbul - Sultangazi 1	Konya-Selçuklu-Belediye	Trabzon - Meydan
Ağrı - Patnos	Eskişehir	İstanbul - Tuzla	Ordu - Karşıyaka	Trabzon - Valilik
Amasya - Merzifon	Eskişehir - Cumhuriyet Bulvarı	İzmir - Aliaga	Rize	Tunceli
Ankara - Siteler	Eskişehir - Metin Sonmez	Karabük - 75. Yıl	Samsun - Canik	Zonguldak - Eren Enerji Tepeköy
Artvin	Eskişehir - Vişne Park	Karabük - Safranbolu	Samsun - İlkadım Hastane	Zonguldak - Karadeniz Ereğli
Artvin - Hopa	Hatay - İskenderun	Kars - Trafik	Sinop - Erfelek	Zonguldak - Kilimli
Batman	İçel	Kırklareli - Limanköy - MTHM	Tekirdağ - Çorlu - MTHM	
Bayburt	İstanbul - Arnavutköy	Kocaeli - Dilovası	Tokat	

Analiz Yöntemleri

Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS), hava kalitesi izleme çalışmalarında sıklıkla kullanılan bir haritalandırma aracıdır. CBS, hava kalitesi ile ilgili çalışmalarda emisyon envanterinin hazırlanması (Markakis ve ark., 2010) kirliliğin mekânsal dağılımının belirlenmesi (Arslan ve Akyürek, 2018) veya hava kalitesinin değerlendirilmesinde (Demirarslan ve Akıncı, 2018) kullanılabilir. Bu çalışmada, hava kalitesi izleme istasyonlarında ölçülen PM₁₀ değerlerinin mekânsal incelenmesi açısından, istasyonların koordinatları CBS ortamına girilmiştir. CBS yazılımı olarak MapInfo Pro (17. Sürüm) kullanılmıştır. Günlük ve yıllık sınır değerlerin aşılması tematik haritalandırma yöntemi ile analiz edilmiştir. Tematik haritalar, verilen kriterlerdeki coğrafi verileri farklı renklerde gösteren haritalardır. Bu çalışmada, hava kalitesi izleme istasyonları limit değerinin aşılması veya aşılmaması durumuna göre sınıflandırılmıştır. Ayrıca, illerdeki hava kalitesinin PM₁₀ açısından incelenebilmesi için il genelindeki tüm istasyonların ölçümlerinin aritmetik ortalaması alınarak o ile ait partikül madde kirliliği belirlenmiştir. Bu sayede Türkiye'deki illere ait partikül madde haritası oluşturulmuştur.

Partikül maddenin mekânsal dağılım haritasının elde edilmesi amacıyla da CBS ortamında konumsal enterpolasyon analizi yapılmıştır. Bu çalışmada, Ters Mesafe Ağırlıklı (Inverse Distance Weigthing - IDW) enterpolasyon metodu yaygın kullanımından dolayı (Li ve ark., 2016; Khir ve ark., 2018) konumsal analiz yöntemi olarak kullanılmıştır. IDW, Tobler'in temel coğrafya yasası ilkesine dayanmaktadır: "her şey diğer her şeyle ilgilidir, ama yakın şeyler uzak şeylerden daha fazla ilişkilidir" (Li ve ark., 2016). IDW enterpolasyon algoritması bilinen koordinatlardaki değeri (örneğin hava izleme istasyonundaki kirlenici konsantrasyonunu) kullanılarak başka bir koordinattaki değerin tahmin

edilmesidir (Jumaah ve ark., 2019). IDW yönteminin formülü Eşitlik 1'de gösterilmiştir (Xie ve ark., 2017). Hava kalitesinin izlenmediği noktadaki konsantrasyon ($u(x,y)$), izleme istasyonlarında ölçülen konsantrasyonlar ($u_n(x_n,y_n)$) kullanılarak ve istasyonların uzaklığıyla (d_n) ters ağırlıklı olarak hesaplanır. Ağırlıklı ortalamalar uzaklık fonksiyonunun tersi ile belirlenir. Böylelikle, yakındaki istasyonların etkisi daha fazla, uzaktaki istasyonların ise etkisi daha az olur (Rivera-González ve ark., 2015). Eşitlik 1'de n her bir istasyonu, N ise hesaplamada kullanılacak toplam istasyon sayısını ifade etmektedir. p ile gösterilen değişken de kuvvet (power) değeridir. Kuvvet değerinin artması yakındaki istasyonların katkısını daha da arttıracaktır. Kuvvet değeri literatürde genellikle 2 olarak alınmıştır (Rivera-González ve ark., 2015; Kumar ve ark., 2016; Sajjadi, ve ark., 2017; Xie ve ark., 2017; Jumaah ve ark., 2019). Bu nedenle, bu çalışmada da $p=2$ olarak hesaplamalar yapılmıştır. IDW yönteminde bir başka önemli parametre yarıçap (radius) değeridir. Bir noktadaki değer hesaplanması sırasında ne kadarlık bir yarıçap içerisinde kalan istasyonlardaki değerlerin kullanılacağı belirtilmelidir. Wong ve ark. (2004), Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) yaptıkları çalışmada 250 km yarıçap değeri kullanmışlardır. Daha küçük yarıçap değeri kullanıldığında ise bazı bölgelerde konsantrasyon değerinin hesaplanmadığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada ise, Türkiye'nin ABD'ye göre daha az yüzey alanına sahip olması göz önünde bulundurularak ve harita üzerinde de boş alan kalmaması için 150 km yarıçap değeri olarak seçilmiştir.

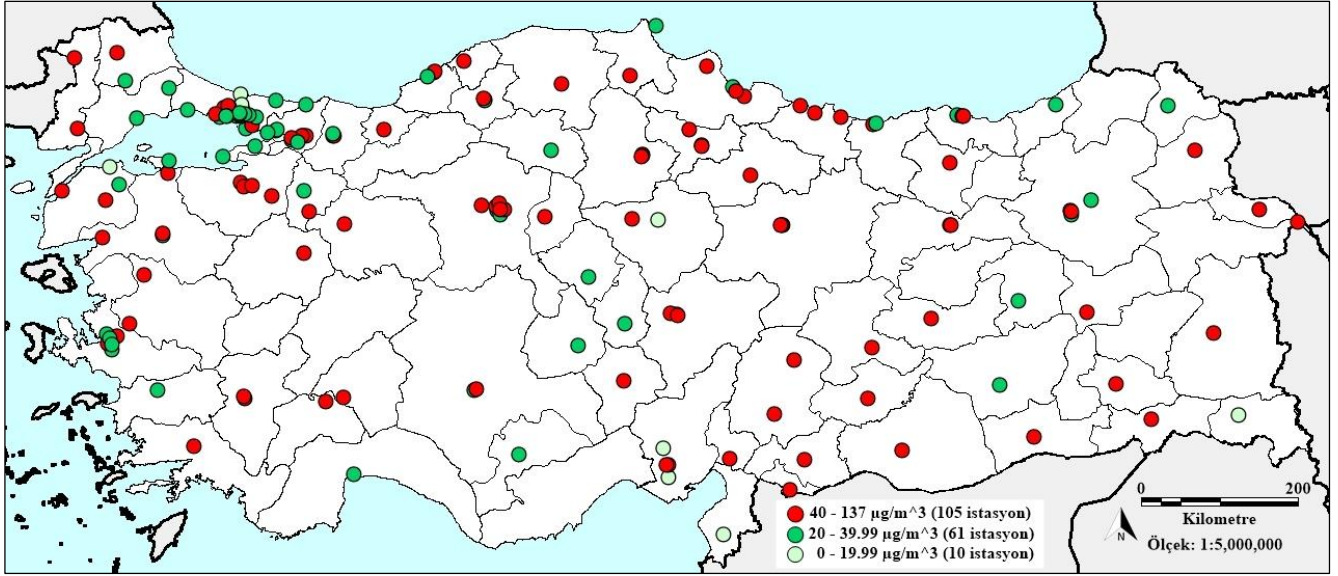
$$u(x, y) = \frac{\sum_{n=1}^N \frac{u_n(x_n, y_n)}{(d_n)^p}}{\sum_{n=1}^N \frac{1}{(d_n)^p}} \quad (1)$$

Çalışmada son olarak, hava kalitesi izleme istasyonları türüne göre geri plan (background), trafik ve sanayi olarak sınıflandırılmıştır. İstasyon türlerine göre yapılan değerlendirmede ise yıllık ortalama değerleri aşım sayıları belirlenmiştir. Ayrıca, kutu grafiği yardımıyla partikül madde konsantrasyonları istasyon türüne göre yorumlanmış ve uç değerlerin olup olmadığı tespit edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Limit Aşımalarının Değerlendirilmesi

Seyyar istasyonlar, test istasyonları ve yetersiz veri üretmiş olan 48 hava kalitesi izleme istasyonu değerlendirme dışı bırakıldığında toplam 176 istasyonunda ölçülen PM₁₀ verileri analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında değerlendirilen istasyonların günlük ortalama PM₁₀ ölçümlerine göre sınıflandırılmaları Şekil 1'de gösterilmiştir. Yönetmelikte PM₁₀ için belirtilen yıllık sınır değer olan 40 µg m⁻³'ü aşan istasyon sayısı 105'dir. Geriye kalan 71 istasyon partikül madde kirliliğinde, yönetmelikte verilen sınır değer altında kalmışlardır. Ancak bu istasyonlardan sadece 10 tanesinin yıllık ortalaması, Dünya Sağlık Örgütü tarafından önerilen sınır değer olan 20 µg m⁻³'ün altındadır. Diğer bir deyişle, yönetmelikteki PM₁₀ yıllık sınır değerini sağlayan 61 istasyon maalesef Dünya Sağlık Örgütü'nün sınır değerinin üzerindedir. Şekil 1'de yer alan harita dikkatli olarak incelendiğinde yönetmelikteki sınır değeri sağlayan istasyonların çoğunun Marmara Denizi etrafında olduğu görülmektedir. Özellikle Tekirdağ, İstanbul ve Kocaeli illerinin yer aldığı bölge sanayi emisyonları açısından oldukça önemlidir. Ülkemizdeki ilk temiz hava merkezinin bu bölgede kurulmuş olması ve hava kalitesi izlemesinin daha fazla sayıda istasyon ile yapılıyor olması (seyyar ve kalibrasyon dahil 62 istasyon) bu bölgedeki hava kalitesine daha fazla önem verildiğinin göstergesidir.



Şekil 1. İstasyonların günlük ortalama PM₁₀ ölçümlerine göre sınıflandırılmaları (2019).

2019 yılında partikül madde kirliliği bakımından en iyi hava kalitesine sahip istasyonlar ve ortalama PM₁₀ konsantrasyon değerleri Çizelge 4'te gösterilmiştir. Hatay - Antakya, Adana - Doğan kent ve Kocaeli - Dilovası - İMES OSB 1-MTHM istasyonlarında ölçülen PM₁₀ değerlerinin yıllık ortalaması 14 µg m⁻³'ün altında kalmaktadır. Bu istasyonları sırasıyla, İstanbul - Kandilli, Hakkâri, İstanbul - Sarıyer, Yozgat - Sorgun, Çanakkale - Biga İçdaş, İstanbul - Kumköy ve Adana - Çatalan istasyonları izlemektedir. Dilovası'ndaki istasyonun PM₁₀ değerlerin düşük çıkması düşündürücüdür ve bu bölgedeki istasyonların ölçümleri ayrıca analiz edilmelidir.

Çizelge 4. 2019 yılında yıllık ortalama PM₁₀ değerleri en düşük 10 istasyon.

Hava Kalitesi İzleme İstasyonu	PM ₁₀ Konsantrasyonu (µg m ⁻³) (Ortalama ± Standart Sapma)
Hatay - Antakya	13.26 ± 8.09
Adana - Doğan kent	13.95 ± 10.29
Kocaeli - Dilovası - İMES OSB 1 - MTHM	13.96 ± 5.94
İstanbul - Kandilli	14.52 ± 8.89
Hakkâri	14.81 ± 8.97
İstanbul - Sarıyer	16.31 ± 11.44
Yozgat - Sorgun	16.89 ± 7.58
Çanakkale - Biga İçdaş	17.85 ± 6.97
İstanbul - Kumköy	19.12 ± 8.41
Adana - Çatalan	19.89 ± 11.37

2019 yılında PM₁₀ kirliliği açısından en kötü hava kalitesine sahip istasyonlar ve bu istasyonların ortalama PM₁₀ değerleri de Çizelge 5'te gösterilmiştir. Muş'ta bulunan hava kalitesi izleme istasyonu 136.61 µg m⁻³'lük PM₁₀ değeri ile en kötü hava kalitesine sahip olan istasyondur. Bu istasyonu 117.80 µg m⁻³ ile Iğdır ve 87.06 µg m⁻³ ile de Kahramanmaraş - Elbistan istasyonları izlemiştir. Bursa, Adana - Meteoroloji, Şırnak, Çorum - Mimar Sinan, İstanbul - Sultangazi 3, Ordu - Ünye ve Erzurum - Taşhan istasyonları partikül madde kirliliği açısından en yüksek konsantrasyonların ölçüldüğü diğer istasyonlardır. Dikmen (2019) tarafından yayımlanan ve hava kirliliği eğilimlerinin belirlendiği çalışmada Iğdır ve Muş istasyonlarında, 2014 ve 2018 yılları arasındaki ortalama PM₁₀ değerlerinin 100 µg m⁻³'den daha yüksek olduğu görülmektedir (ilgili makaledeki Şekil 3-b). Yapılan bir başka çalışmada ise 2015 ve 2016 yıllarında Bursa'nın en yüksek PM₁₀ değeri ölçülen ilimiz olduğu vurgulanmıştır (Demirarslan ve Akıncı, 2018). Temiz Hava Hakkı (THH) Platformu'nun 2019 yılı Mayıs ayında

yayımlamış olduğu "Kara Rapor"da da 2018 yılında PM₁₀ ortalaması en yüksek istasyonların Kahramanmaraş - Elbistan, Iğdır ve Bursa olduğu belirtilmiştir (THH, 2019). Aynı istasyonlar 2019 yılında da ilk 4 sırada yer almaktadır. 2018 yılında Muş istasyonu yetersiz veri üretmiş olduğu için değerlendirme kapsamına alınmamıştır (THH, 2019). 2014'de Doğu ve Güneydoğu illerini kapsayan bir hava kalitesi çalışmasında (Dolar ve Saraç, 2015) da en yüksek PM₁₀ konsantrasyonlarının Siirt, Iğdır ve Muş'ta görüldüğü belirtilmiştir. Bunun sebebi de kışın evsel ısınma ve yazın da çöl tozlarının taşınımı olarak açıklanmıştır. Şengün ve Kıranşan (2013), Güneydoğu Anadolu Bölgesinde çöl tozlarının özellikle ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde etkili olduğunu bildirmiştir. Ayrıca, 2014 yılında Iğdır ve Muş'un en az doğalgaz tüketimine sahip olan iller olduğu da vurgulanmıştır (Dolar ve Saraç, 2015). Türkiye Doğal Gaz Dağıtıcıları Birliği (GAZBİR) tarafından yayımlanan "2018 Yılı Doğalgaz Dağıtım Sektörü Raporu"na göre de Muş'ta kilometre kareye düşen abone sayısı 1 ve Iğdır'da aynı değer 4 olarak ifade edilmiştir. Muş ve Iğdır'daki doğalgaz abone sayıları sırasıyla 9132 ve 12859'dur (GAZBİR, 2018). Doğalgazın bu illere geç gelmiş olması sebebiyle henüz kullanımının yaygınlaşmaması, kışın ısınma amacıyla katı yakıtların kullanımı ve yazın da toz taşınımalarının gerçekleşmesi gibi olayların, 2019 yılında Muş ve Iğdır hava kalitesi izleme istasyonundaki yüksek PM₁₀ değerlerin nedenleri olduğu söylenebilir. Çizelge 5'e göre 2019'da en yüksek 3. PM₁₀ yıllık ortalamasının (87.06 µg m⁻³) Kahramanmaraş - Elbistan hava kalitesi izleme istasyonunda olduğu görülmektedir. Bu değer Kahramanmaraş istasyonunun yıllık ortalaması olan 63.47 µg m⁻³ değerinden yaklaşık 24 µg m⁻³ daha fazladır. Yapılan bir başka çalışmada da Elbistan ve çevresindeki partikül madde kirliliğinin Kahramanmaraş merkezdekine kıyasla oldukça kötü durumda olduğu bildirilmiştir (Şişman, 2018). 2020 yılının başında filtresiz çalıştığı ve havayı kirlettiği için faaliyetlerine son verilen Kahramanmaraş Afşin-Elbistan A Termik Santrali'nin 2019 yılında Kahramanmaraş - Elbistan istasyonunda ölçülen yüksek partikül madde değerlerine katkı sağlamış olduğu söylenebilir.

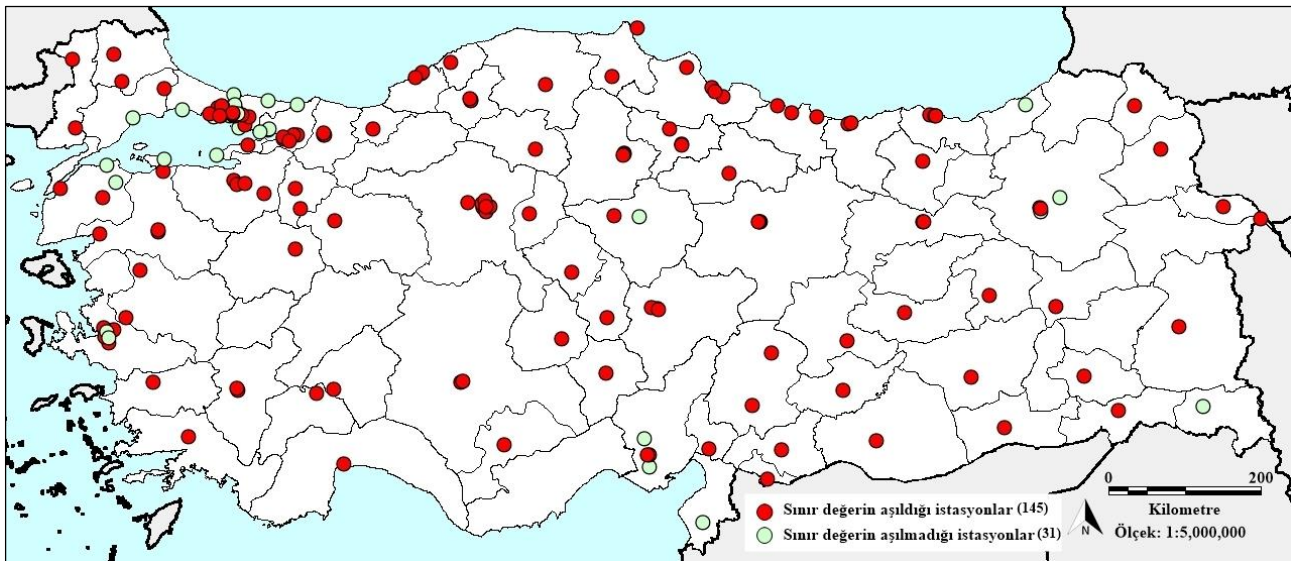
Çizelge 5. 2019 yılında yıllık ortalama PM₁₀ değerleri en yüksek 10 istasyon.

Hava Kalitesi İzleme İstasyonu	PM ₁₀ Konsantrasyonu (µg m ⁻³) (Ortalama ± Standart Sapma)
Muş	136.61 ± 74.81
Iğdır	117.80 ± 82.71
Kahramanmaraş - Elbistan	87.06 ± 67.19
Bursa	83.79 ± 37.81
Adana - Meteoroloji	82.58 ± 38.46
Şırnak	81.43 ± 29.95
Çorum - Mimar Sinan	78.29 ± 45.53
İstanbul - Sultangazi 3	78.04 ± 30.10
Ordu - Ünye	76.68 ± 39.58
Erzurum - Taşhan	74.17 ± 52.64

2019 yılında hava kalitesi izleme istasyonlarında PM₁₀ için günlük ortalama sınır değer olan 50 µg m⁻³ olan değerinin aşılma sayıları da ayrıca incelenmiştir. Çanakkale - Biga İçdaş, Kocaeli - Dilovası-İMES OSB 1-MTHM ve Yozgat - Sorgun istasyonlarında PM₁₀ günlük limit değeri hiçbir gün aşılmamıştır. Bu istasyonlar aynı zamanda yıllık ortalama sınır değeri de sağlamaktadırlar (Çizelge 4). Böylelikle, bu üç istasyonun 2019 yılında partikül madde kirliliği açısından en temiz istasyonlar olduğu sonucuna varılabilir. İstanbul - Kandilli, Hakkari, Hatay - Antakya, İstanbul - Kumköy, Adana - Doğan kent, Adana - Çatalan, Rize - Ardeşen, İstanbul - Büyükkada, İstanbul - Sarıyer, Kocaeli - Kandıra - MTHM, İstanbul - Şile - MTHM, Balıkesir - Erdek - MTHM, Çanakkale - Biga - MTHM, İstanbul - Silivri - MTHM, Erzurum - Palandöken, Kocaeli - Dilovası - İMES OSB 2 - MTHM, Yalova - Armutlu - MTHM, İstanbul - Ümraniye - MTHM, İstanbul - Avcılar, Kocaeli - Gebze - MTHM, İstanbul - Üsküdar, Erzurum - Pasinler, İstanbul - Selimiye, İzmir - Şirinyer, İzmir - Karşıyaka, İstanbul -

Çatladıkapı, Tekirdağ ve İzmir - Alsancak istasyonlarında ise PM₁₀ günlük ortalama sınır değerin aşıldığı gün sayısı 35 ve altında olduğu için bu istasyonlar da yönetmeliğe göre limit aşımı olmayan istasyonlar olarak kabul edilmektedir. Dolayısıyla, 2019 yılında toplam 31 hava kalitesi izleme istasyonunda PM₁₀ günlük sınır değeri olan 50 µg m⁻³ aşılmamıştır. Geriye kalan 145 istasyonda ise PM₁₀ günlük limit değeri aşımı söz konusudur. 2019 yılında yönetmelikte belirtilen günlük ortalama PM₁₀ sınır değerini aşan ve aşmayan istasyonların haritası Şekil 2'de gösterilmiştir. Sınır değerin aşılmadığı istasyonların çoğunluğunun Marmara Bölgesi'nde olduğu dikkat çekmektedir.

Sınır değer aşımının en çok olduğu 10 istasyon ve limit aşımı olan gün sayıları Çizelge 6'da gösterilmiştir. Yönetmeliğe göre limit değerin aşıldığı gün sayısı toplam limit aşım sayısının 35 eksisidir. Limit değerin en çok aşıldığı ilk üç istasyon sırasıyla Iğdır (265 gün), İstanbul - Sultangazi 3 (257 gün) ve Bursa (244 gün) istasyonlarıdır. Daha sonra bu istasyonları Şırnak, Muş, Çorum - Mimar Sinan, İstanbul - Mecidiyeköy - MTHM, Adana - Meteoroloji, Ordu - Ünye ve Manisa istasyonları izlemektedir. 2018 yılında ise limit aşımı en yüksek olan 3 istasyonun Bursa, Kahramanmaraş - Elbistan ve Iğdır olduğu belirtilmiştir (THH, 2019). Dolar ve Saraç (2015) tarafından yayımlanan, 2014 yılında doğu illerinin hava kalitesini inceleyen çalışmada da Siirt, Iğdır, Muş, Batman, Hakkari, Adıyaman ve Diyarbakır illerinin PM₁₀ günlük sınır değeri aştığı belirtilmiştir. Muş ve Iğdır istasyonlarının yıllık ortalama PM₁₀ değerleri en yüksek 2 istasyon olduğu da göz önüne alındığında (Çizelge 5) adı geçen 2 istasyonun 2019 yılında partikül madde açısından ülkemizdeki en kirli istasyonlar olduğu söylenebilir.

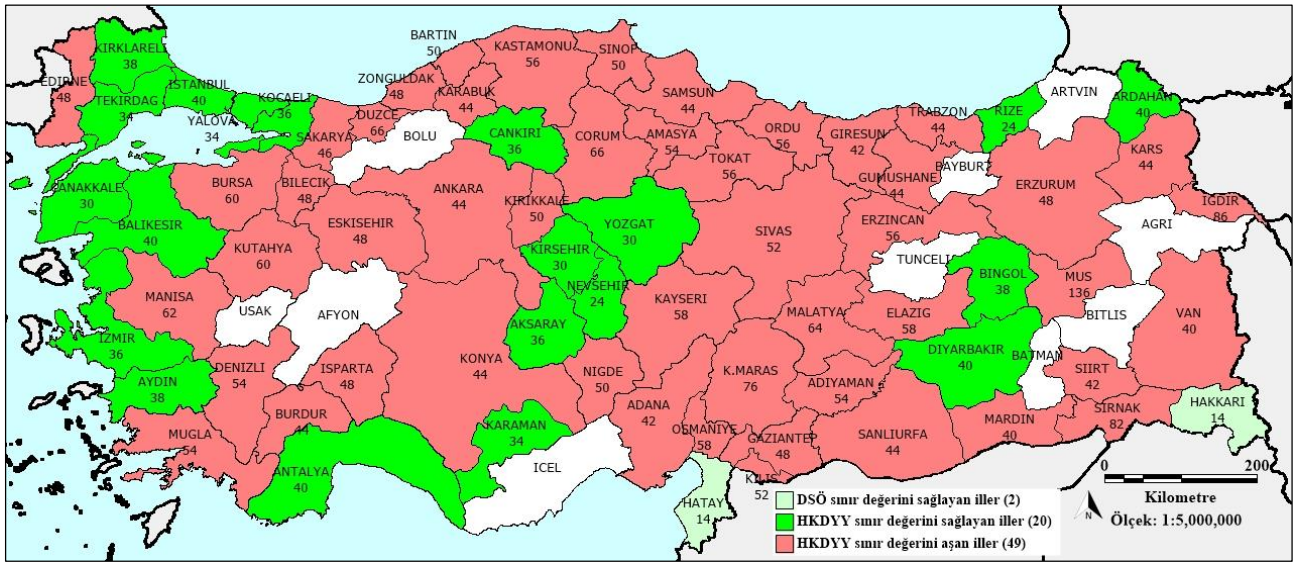


Şekil 2. Günlük ortalama PM₁₀ sınır değerini aşan ve aşmayan istasyonlar (2019).

Çizelge 6. 2019 yılında PM₁₀ günlük limit değerinin en fazla aşıldığı 10 istasyon.

İstasyon	Limitin Aşıldığı Gün Sayısı	Yönetmeliğe Göre Limitin Aşıldığı Gün Sayısı
Iğdır	300	265
İstanbul - Sultangazi 3	292	257
Bursa	279	244
Şırnak	264	229
Muş	262	227
Çorum - Mimar Sinan	244	209
İstanbul - Mecidiyeköy - MTHM	240	205
Adana - Meteoroloji	236	201
Ordu - Ünye	235	200
Manisa	227	192

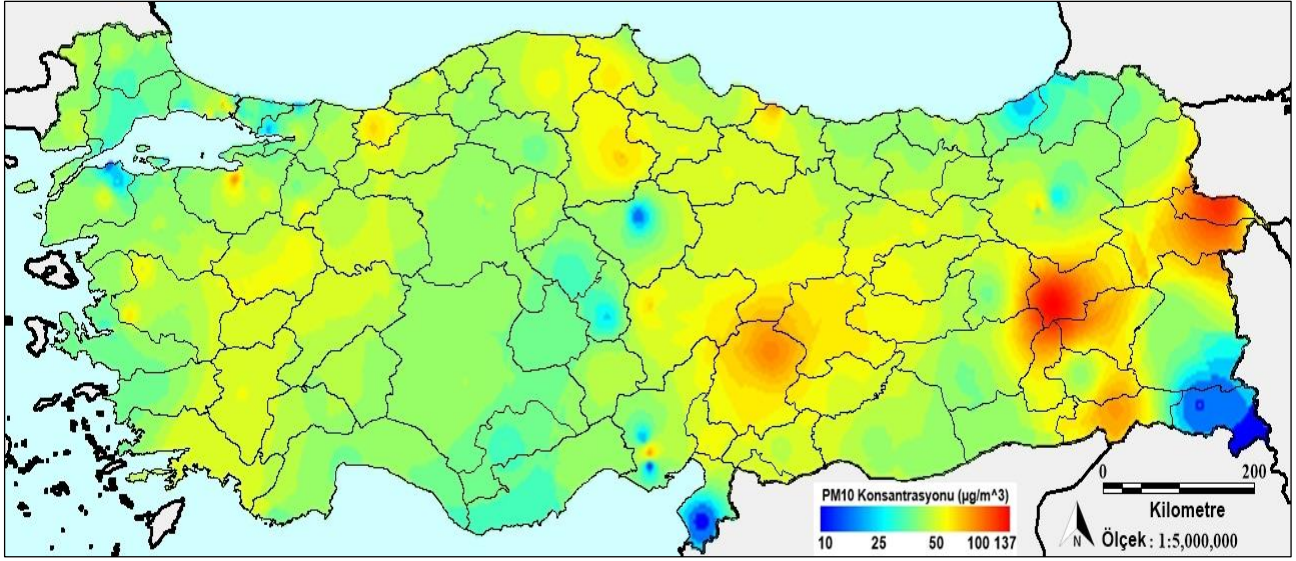
Ülkemizde illerin genel hava kalitesinin PM₁₀ açısından değerlendirilmesi yapılırken, o ilde yer alan tüm istasyonların PM₁₀ ölçümlerinin aritmetik ortalaması alınmış ve hesaplanan bu değere göre illerdeki partikül madde kirliliğinin haritası oluşturulmuştur (Şekil 3). İllerdeki yıllık ortalama PM₁₀ konsantrasyonları haritada il adı altına yazılmıştır. Verisi eksik olan istasyonlar değerlendirme kapsamından çıkartıldığı için toplam 10 ilde (Afyon, Ağrı, Artvin, Bayburt, Batman, Bitlis, Bolu, İçel, Tunceli ve Uşak) partikül madde kirliliği hakkında yorum yapmak mümkün olmamıştır. Bu iller Şekil 3'de yer alan haritada beyaz renk ile gösterilmiştir. Haritada açık yeşil ile gösterilen Hatay ve Hakkari, 2019 yılında DSÖ tarafından önerilen yıllık ortalama PM₁₀ değeri olan 20 µg m⁻³'ün altında kalan illerdir. Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDYY) yıllık ortalama PM₁₀ sınır değerinin altında kalan diğer 20 il ise koyu yeşil renk ile gösterilmektedir. Bu illerin bir kısmının Marmara Denizi'nin etrafında bir kısmının da İç Anadolu Bölgesi'nde olduğu görülmektedir. Değerlendirme kapsamındaki toplam 49 ilde ise ortalama PM₁₀ konsantrasyonu yönetmeliğin izin verdiği sınır değerinin üzerindedir. Diğer bir deyişle, 2019'da Türkiye'nin 81 ilinden 49'u partikül madde açısından kirli hava solumuştur.



Şekil 3. İllerin PM₁₀ yıllık sınır değeri açısından değerlendirilmesi (2019).

PM₁₀ Kirlilik Dağılım Haritası

Şekil 4'te yıllık ortalama PM₁₀ ölçüm değerleri kullanılarak oluşturulan partikül madde dağılım haritası yer almaktadır. Harita üzerinde 3 bölgede sıcak nokta olduğu görülmektedir. Bu bölgeler Muş, Iğdır ve Kahramanmaraş - Elbistan hava kalitesi izleme istasyonlarının etrafındaki bölgelerdir. Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yer alan hava kalitesi izleme istasyonlarının sayıları nispeten ülkemizin batı bölgelerinde yer alan istasyon sayısına göre daha az olduğundan, istasyonlar daha seyrek olarak konumlandırılmıştır. Ayrıca Ağrı, Bitlis ve Batman'da yer alan istasyonların yetersiz veri üretmesi sebebiyle değerlendirmeye katılmamış olması Muş ve Iğdır'da yer alan sıcak noktaların daha geniş olarak görülmesine sebep olmuştur. 2019 yılında yıllık ortalama PM₁₀ değeri en yüksek 4. izleme istasyonu olan Bursa istasyonunun etkisi, ilk üç istasyona kıyasla çok daha sınırlı bir alanda kalmıştır. Bunun sebebi ise Bursa ve Yalova illerinde yer alan diğer istasyonlardaki PM₁₀ ölçüm sonuçlarının Bursa istasyonuna kıyasla çok daha düşük olmasından ve istasyonların birbirine yakınlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. Yıllık ortalama PM₁₀ kirlilik dağılım haritası (2019).

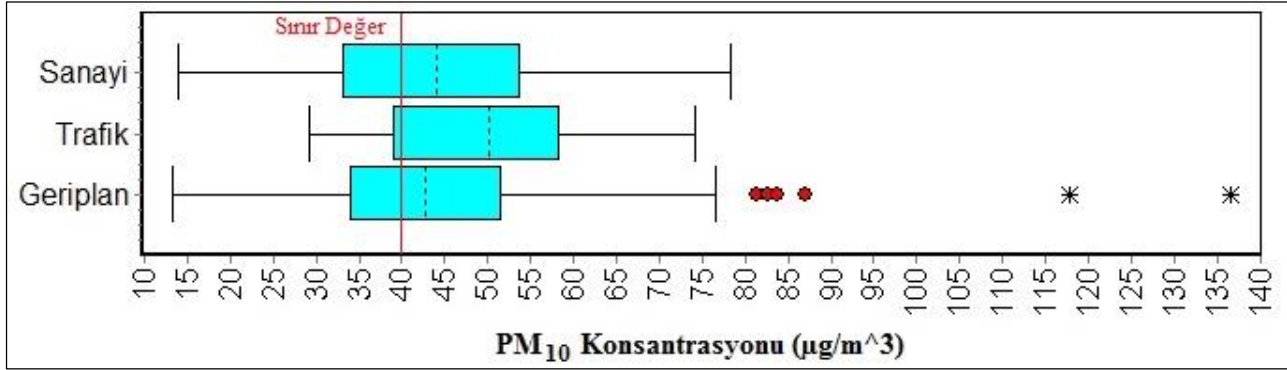
İstasyon Türlerine Göre Değerlendirme

Hava kalitesi izleme istasyonları konumlarına göre 3 temel sınıfa ayrılmışlardır: geri plan (background), sanayi ve trafik. Bu çalışmada incelenen toplam 176 istasyondan sadece 3 tanesi geri plan, sanayi veya trafik olarak sınıflandırılmadıkları için istasyon türüne göre değerlendirme kapsamından çıkarılmışlardır. Değerlendirmeye alınmayan istasyonlar şunlardır: İstanbul - Maslak (atık geri kazanım), İstanbul - Sultangazi 3 (taş ocakları) ve İstanbul - Kumköy (diğer tesisler). Geriye kalan 173 istasyondan 133 tanesi geri plan, 15'i sanayi ve 25'i ise trafik istasyonudur.

Çizelge 7'de her bir kategoride, PM₁₀ yıllık ortalama limit değerinin altında kalan ve limit aşan istasyon sayıları verilmiştir. 133 geri plan istasyonundan 57'si 40 µg m⁻³ sınır değerinin altında kalırken 76 istasyon ise bu değeri aşmıştır. Sanayi istasyonlarında ise 5 istasyon sınır değerinin altında kalırken, 10 istasyonda limit aşımı gözlenmiştir. Trafik istasyonlarında ise sadece 7 istasyon limit değeri sağlamaktayken 18 istasyonda limit aşımı söz konusudur. Limit aşımının en fazla gözlemlendiği istasyon türü trafik istasyonlarıdır (%72). Sanayi istasyonlarında bu oran yaklaşık %67 olmuştur. Geri plan istasyonlarında ise limit aşan istasyon oranı %57'dir. Şekil 5'de her bir istasyon türündeki yıllık ortalama PM₁₀ ölçüm sonuçlarına ait kutu grafiği görülmektedir. En yüksek medyan (50.1 µg m⁻³) değerinin trafik istasyonlarında olduğu görülmekteyken en düşük medyan değeri (43.1 µg m⁻³) ise geri plan istasyonlarında olduğu görülmüştür. Sanayi istasyonlarında ise medyan değeri 44.1 µg m⁻³ olarak hesaplanmıştır. Şekil 5 dikkatli olarak incelendiğinde trafik istasyonlarının dağılımının diğer istasyonlara kıyasla daha farklı olduğu görülmektedir. Trafik istasyonlarının yaklaşık %75'inin sınır değerinin üzerinde olduğu söylenebilir. Çizelge 7 ve Şekil 5 bir arada incelendiğinde, 2019 yılında PM₁₀ açısından yıllık ortalama sınır değerinin en çok trafik istasyonlarında aşıldığı ve motorlu taşıt kirliliğinin sanayi ve ısınma kaynaklı kirliliğe göre daha fazla olduğu sonucu çıkarılabilir. Yapılan başka bir çalışmada da Antalya, Hatay ve Mersin illerinde trafiğin yoğun olduğu sabah ve akşam saatlerinde, Adana'da ise trafiğin yoğun olduğu akşam saatlerinde PM₁₀ kirliliğinin arttığı belirtilmiştir (Tepe ve Doğan 2019). Uç değerler hariç, geri plan ve sanayi istasyonlarının benzer dağılım gösterdiği fakat geri plan istasyonlarındaki çeyrekler açıklığı değerinin (Q3-Q1) sanayi istasyonlarına göre daha dar olduğu göze çarpmaktadır. Üst uç değerler sadece geri plan istasyonlarında görülmüştür. Geri plan istasyonlarında ortaya çıkan bu uç değerler, Çizelge 5'te yer alan ilk 6 sıradaki izleme istasyonlarına aittir. Bu istasyonlardaki PM₁₀ kirliliğinin özel olarak incelenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 7. İstasyon türlerine göre yıllık limitin altındaki ve limit aşan istasyon sayıları ve oranları (2019 yılı).

İstasyon türü	Sayı	Limitin altı	Limiti aşan	Limitin altı (%)	Limiti aşan (%)
Geri plan	133	57	76	42.9	57.1
Trafik	25	7	18	28.0	72.0
Sanayi	15	5	10	33.3	66.7

Şekil 5. İstasyon türlerine göre yıllık ortalama PM₁₀ konsantrasyonlarının kutu grafiği (2019 yılı).

SONUÇ

Türkiye, hava kalitesi mevzuatını Avrupa Birliği ile uyumlaştırmak için hava kirleticilerinin sınır değerlerini düşürmüş ve PM₁₀ için 2019 yılında AB ülkelerinde uygulanan limit değer ülkemizde de yürürlüğe girmiştir. Bu çalışmada, 2019 yılında ülkemizdeki hava kalitesi izleme istasyonlarında PM₁₀ konsantrasyonu ölçümü yapmış ve yeterli veri miktarını üretmiş toplam 176 istasyonun verileri Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği kapsamında değerlendirilmiştir. PM₁₀ için yıllık ortalama sınır değer olan 40 µg m⁻³ değerini 71 istasyon sağlamışken bu istasyonlardan sadece 10 tanesi aynı zamanda DSÖ tarafından önerilen 20 µg m⁻³ seviyesinin de altında kalmışlardır. 105 istasyonun yıllık PM₁₀ ortalamaları ise 40 µg m⁻³'ün üzerindedir. Değerlendirme kapsamındaki istasyonlardaki günlük PM₁₀ limit aşım değerlerine bakıldığında ise 31 istasyonda 50 µg m⁻³ olan sınır değer aşılmamış, 145 istasyonda ise PM₁₀ günlük limit değer aşılmıştır (yönetmeliğin 35 gün limit aşımına müsaade ettiği unutulmamalıdır). İllerimizdeki PM₁₀ kirliliği hakkında genel bir yorumda bulunmak için de ildeki tüm istasyonların ortalaması alınarak değerlendirme yapılmıştır. Toplam 22 ildeki hava kalitesinin 40 µg m⁻³'ün altında olduğu 49 ilde ise havanın partikül madde açısından kirli olduğu sonucuna varılmıştır. İstasyonların yetersiz veri ölçmesi nedeniyle 10 ilin hava kalitesi hakkında yorum yapmak mümkün olmamıştır. Çalışma sonucunda Marmara Denizi etrafındaki istasyonların çoğunun (İstanbul'daki bazı istasyonlar hariç) PM₁₀ açısından yönetmelikteki sınır değerleri sağladığı görülmüştür. Muş ve Iğdır ise 2019 yılında PM₁₀ kirliliği bakımından en kirli iller olmuşlardır. Çalışma kapsamında ayrıca, partikül madde kirlilik dağılım haritası oluşturulmuş ve 3 tane sıcak nokta tespit edilmiştir. İstasyon türlerine göre yapılan değerlendirme sonucunda da trafik istasyonlarında %72 oranında yıllık ortalama sınır değer aşıldığı ve medyan değerinin geri plan ve sanayi istasyonlarına kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, hava kalitesinin değerlendirilmesi sadece PM₁₀ için ve 2019 yılını kapsayacak şekilde yapılmıştır. Diğer hava kirleticileri için de benzer çalışmaların yapılması gereklidir. Bu tip çalışmalar üzerinden zaman geçtikçe tekrar edilmelidir. Ayrıca, 2020 yılının başında havayı kirlettikleri için kapatılan termik santrallerin bulunduğu yerlerdeki hava kalitesinin değişimi de özellikle çalışılması gereken başka bir konudur.

TEŞEKKÜR

MapInfo yazılımının akademik lisansı için Başarsoft A.Ş.'ye teşekkürü borç bilirim.

KAYNAKLAR

- Akan D S, Morcalı M H, 2017. Kahramanmaraş hava kirliliği kaynaklarının izlenmesi ve belirlenmesi. *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20 (2): 105–115.
- Arslan O, Akyürek Ö, 2018. Spatial modelling of air pollution from PM₁₀ and SO₂ concentrations during winter season in Marmara Region (2013-2014). *International Journal of Environment and Geoinformatics*, 5 (1): 1–16.
- Bozkurt Z, 2018. PM₁₀ ve PM_{2.5} boyutundaki atmosferik partiküllerin bölgesel, mevsimsel değişimlerinin ve meteorolojik parametrelerle ilişkilerinin incelenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4: 1305–1320.
- Chew S, Kolosowska N, Saveleva L, Malm T, Kanninen K M, 2020. Impairment of mitochondrial function by particulate matter: Implications for the brain. *Neurochemistry International*, 135: 104694.
- Çetin M, Demirci O K, 2016. Erzincan'da doğal gaz kullanımının hava kalitesine etkisi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9 (1): 8–18.
- ÇMO (TMMOB Çevre Mühendisleri Odası), 2019. Hava Kirliliği Raporu 2018. http://www.cmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=99283&tipi=78&sube=0, (Erişim Tarihi: 21.08.2020).
- ÇŞB (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı), 2008. Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği. <https://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.12188&MevzuatIliski=0&sourceXml>, (Erişim Tarihi: 25 Şubat 2020).
- ÇŞB (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı), 2020. Ulusal Hava Kalite İzleme Ağı. https://sim.csb.gov.tr/STN/STN_Report/StationDataDownload, (Erişim Tarihi: 7 Şubat 2020).
- Demirarslan K O, Akıncı H, 2018. CBS ve hava kalitesi verileri kullanılarak Marmara Bölgesinin kış sezonunda hava kalitesinin değerlendirilmesi. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 4 (1): 11–27.
- Dikmen A Ç, 2019. Ulusal hava kalitesi gözlemleri bağlamında Türkiye'de hava kirliliğinin yerel durum ve eğilim görünümlerinin belirlenmesi. *Uluslararası Ekonomi ve Yenilik Dergisi*, 5 (1): 49–65.
- Dolar A, Saraç H T K, 2015. Türkiye'nin doğu illerindeki hava kalitesinin PM₁₀ yönüyle incelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (4): 25–32.
- EU (European Commission), 2019. Air Quality Standard. <https://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>, (Date of access: 5 March 2020).
- Garipağaoğlu N, Duman C, 2017. Bursa kenti hava kalitesinin zaman içerisindeki değişimi. *Marmara Coğrafya Dergisi*, Temmuz (36): 57–70.
- GAZBİR (Türkiye Doğal Gaz Dağıtıcıları Birliği), 2018. 2018 yılı doğal gaz dağıtım sektörü raporu, <https://www.gazbir.org.tr/uploads/page/2018-Dogal-Gaz-Sektor-Raporu.pdf>, (Erişim Tarihi: 5 Mart 2020).
- Gül İ, Yorulmaz F, Altınok A, Eskiocak M, 2019. Edirne il merkezinde 2014-2016 yılları arasında dış ortam hava kalitesinin değerlendirilmesi. *ESTÜDAM Halk Sağlığı Dergisi*, 4 (2): 131–142.
- İskender S, Bolu F, Yılmaz M, Mayda A S, 2016. Düzce hava kalitesi izleme istasyonu 1 Nisan 2015-31 Mart 2017 tarihleri arasındaki verilerinin incelenmesi. *Düzce Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6 (3): 161–167.
- Jumaah H J, Ameen M H, Kalantar B, Rizeei H M, Jumaah S J, 2019. Air quality index prediction using IDW geostatistical technique and OLS-based GIS technique in Kuala Lumpur, Malaysia. *Geomatics, Natural Hazards and Risk*, 10 (1): 2185–2199.
- Kabatıs B, Unal A, Pierce R B, Kindap T, Pozzoli L, 2014. The contribution of Saharan dust in PM₁₀ concentration levels in Anatolian Peninsula of Turkey. *Science of the Total Environment*, 488–489 (1): 413–421.
- Kara G, Yalçınkaya B, Özdil B, Avcı E, 2018. Konya ilinin hava kirliliğine bazı meteorolojik faktörlerin etkisi. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1 (2): 104–109.
- Khair M S M, Muda K, Hussein N, Khanan M F A, Othman M N, Hashim N, Dahari N, 2018. Spatio-temporal analysis of PM₁₀ in Southern Peninsular Malaysia. *International Journal of Engineering and Technology*, 7 (3): 27–30.
- Kim E, Park H, Park E A, Hong Y C, Ha M, Kim H C, Ha E H, 2016. Particulate matter and early childhood body weight. *Environment International*, 94: 591–599.
- Kim K H, Kabir E, Kabir S, 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environment International*, 74: 136–143.

- Kumar A, Gupta I, Brandt J, Kumar R, Dikshit A K, Patil R S, 2016. Air quality mapping using GIS and economic evaluation of health impact for Mumbai City, India. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 66 (5): 470–481.
- Li L, Zhou X, Kalo M, Piltner R, 2016. Spatiotemporal interpolation methods for the application of estimating population exposure to fine particulate matter in the contiguous U.S. and a real-time web application. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13 (8): 749.
- Markakis K, Poupkou A, Melas D, Zerefos C, 2010. A GIS based anthropogenic PM₁₀ emission inventory for Greece. *Atmospheric Pollution Research*, 1 (2): 71–81.
- Ozel G, Cakmakyapan S, 2015. A new approach to the prediction of PM₁₀ concentrations in central Anatolia region, Turkey. *Atmospheric Pollution Research*, 6 (5): 735–741.
- Özbey B G, Geven F, Güney K, Bölükbaşı A, Günday B, 2017. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin hava kalite analizi (Mayıs 2016 -2017). *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 5 (2): 50–64.
- Polichetti G, Cocco S, Spinali A, Trimarco V, Nunziata A, 2009. Effects of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) on the cardiovascular system. *Toxicology*, 261: 1–8.
- Rai P K, 2016. Impacts of particulate matter pollution on plants: Implications for environmental biomonitoring. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 129: 120–136.
- Rivera-González L O, Zhang Z, Sánchez B N, Zhang K, Brown D G, Rojas-Bracho L, Osornio-Vargas A, Vadillo-Ortega F, O'Neill M S, 2015. An assessment of air pollutant exposure methods in Mexico City, Mexico. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 65 (5): 581–591.
- Sajjadi S A, Zolfaghari G, Adab H, Allahabadi A, Delsouz M, 2017. Measurement and modeling of particulate matter concentrations: Applying spatial analysis and regression techniques to assess air quality. *MethodsX*, 4: 372–390.
- Sarver T, Al-Qaraghuli A, Kazmerski L L, 2013. A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: History, investigations, results, literature, and mitigation approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22: 698–733.
- Şengün M T, Kıranşan K, 2013. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde çöl tozlarının hava kalitesi üzerine etkisi. *Türk Coğrafya Dergisi*, 59: 59–68.
- Şişman E, 2019. Türkiye'de seçilen hava kalitesi izleme istasyonları için eğilim (trend) değerlendirmeleri. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 5 (1): 134–152.
- Tepe A M, Doğan G, 2019. Türkiye'nin güney sahilinde yer alan dört şehrin hava kalitelerinin incelenmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 7 (3): 585–595.
- TTH (Temiz Hava Hakkı Platformu), 2019. Kara Rapor, <https://www.temizhavahakki.com/kara-rapor/>, (Erişim Tarihi: 11 Mart 2020).
- Wei Y, Zhang J J, Li Z, Gow A, Chung K F, Hu M, Sun Z, Zeng L, Zhu T, Jia G, Li X, Duarte M, Tang X, 2016. Chronic exposure to air pollution particles increases the risk of obesity and metabolic syndrome: findings from a natural experiment in Beijing. *FASEB Journal*, 30: 1–8.
- WHO (World Health Organization), 2018. Ambient (outdoor) air pollution. [https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health), (Date of access: 5 March 2020).
- WHO (World Health Organization), 2020. Air Pollution. https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_2, (Date of access: 5 March 2020).
- Wong D W, Yuan L, Perlin S A, 2004. Comparison of spatial interpolation methods for the estimation of air quality data. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 14 (5): 404–415.
- Xie X, Semanjski I, Gautama S, Tsiligianni E, Deligiannis N, Rajan R T, Pasveer F, Philips W, 2017. A review of urban air pollution monitoring and exposure assessment methods. *ISPRS International Journal of Geo-Information*, 6 (12): 1–21.
- Yılmaz M, 2018. Güneydoğu Anadolu Bölgesi 2011 ile 2015 yılları arasındaki partikül madde ve kükürt dioksit ölçümlerinin değerlendirilmesi. *Konuralp Tıp Dergisi*, 10 (3): 305–310.
- Zeydan Ö, Karakaya B, 2017. Assessment of PM₁₀ limit exceedances in Turkish cities. *Journal of Young Scientist*, 5: 115–120.

Otonom Sualtı Araçlarında Genel Tasarım İlkeleri

Serhat YILMAZ¹, Sadettin Burak KILCI^{2*}

ÖZET: Avrupa Birliği'nde yasallaşmakta olan ve zorunlu hale getirilen sualtı yaşamı ve kirliliğinin düzenli olarak kontrol edilmesine yönelik çalışmalarda sualtı araçları kullanılmaktadır. Dünyanın farklı yerlerinde yaşanan kimyasal sızıntıların okyanuslarda neden olduğu çevre felaketler, özellikle bölgemizde denizlerde artan petrol ve doğalgaz arama çalışmaları sondaj platformlarında kullanılan sualtı araçlarının önemini arttırmıştır. Sualtı araçları açık deniz balıkçılığı ve batık gemi incelemelerinde önemli bir role sahiptirler. Bu çalışmada sualtı araçlarında genel olarak kullanılan çevre birimler, algılayıcılar, işleticiler ve bunların aracın denetimi ve seyir planlaması üzerindeki etkileri, insansız sualtı araçlarında otonom hareketin aşamaları verilmiştir. Bu kapsamda, tasarım sırasında ölçüt olarak karşımıza çıkan genel hedef, görev ve amaçlar açıklanmıştır. Ardından bunları sağlamak için gerekli mekanik, elektronik ve yazılım geliştirmeye yönelik tasarımlarda dikkat edilmesi gereken temel kavramlara değinilmiştir. Örnek olarak, Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektronik ve Haberleşme Bölümünde geliştirilen sualtı aracı (SA) Lucky Fin'in dinamiğine ait bazı parametrelerin nasıl belirleneceği ele alınmıştır. İnsansız sualtı araçları; robot kinematığı, hidrodinamik, modelleme, kontrol, görüntü işleme, elektronik kart tasarımı, sensör teknolojileri, gömülü sistemler, sürücü sistemleri, güç yönetimi, aydınlatma, sualtı haberleşmesi, imge işleme algoritmaları, seyir planlama gibi birçok konuyu bir arada kullanmayı ve disiplinler arası eşgüdümü gerektiren bir çalışma alanıdır. Makale, araç tasarımında karşılaşılan kavramlar ve tasarım ilkelerini genel hatlarıyla okuyucuya vermeyi amaçlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Sualtı aracı tasarımı, otonom araçlar, kontrol.

General Design Principles For Autonomous Underwater Vehicles

ABSTRACT: Underwater vehicles are used for regular control of underwater life and pollution, which are legalized and made mandatory in the European Union. In addition to environmental disasters caused by chemical leaks to oceans in different parts of the World, increasing oil and natural gas exploration studies in the seas, especially in our region, have increased the importance of underwater vehicles that are used in drilling platforms. Underwater vehicles have an important role in offshore fishing and sunken ship investigations. In this study, the peripheral units, sensors, operators used in underwater vehicles and their effects on vehicle control and cruise planning and the stages of autonomous movement in unmanned underwater vehicles are given. In this context, the general goals, tasks and objectives that we encounter as criteria during the design stage are explained. Then, the basic concepts that should be considered in designs for mechanical, electronic and software development required to achieve these are mentioned. As an example, it has been discussed how to determine some dynamics parameters of the underwater vehicle Lucky Fin developed in the Electronics and Communication Department of Kocaeli University Faculty of Engineering. Unmanned underwater vehicles use many subjects such as robot kinematics, hydrodynamics, modeling, control, image processing, electronic card design, sensor technologies, embedded systems, drive systems, power management, lighting, underwater communication, image processing algorithms, navigation planning which require an interdisciplinary coordination. The article aims to contribute in providing the reader an overview of the generic concepts and design principles encountered in vehicle design.

Keywords: Underwater vehicle design, autonomous vehicles, control.

¹Serhat YILMAZ (Orcid ID: 0000-0001-9765-7225), Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

²Sadettin Burak KILCI (Orcid ID: 0000-0002-6583-8379), Beykent Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sadettin Burak KILCI, e-mail: burakkilci1@gmail.com

GİRİŞ

İnsansız sualtı araçları, günümüzde sualtı hareketlerinin izlenmesi, okyanus dibi sıcaklık haritalarının çıkarılması, tuzlu su katmanlarının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Benzer şekilde kayıp arama ve kurtarma, sünger toplama, mayın temizleme, gemi altı bakımı, gemi altı hasarların görüntülenmesine yönelik ekspertiz işlemleri yapılmaktadır. Buna ek olarak; tehlikeli derinliklerde görüntü alma, batıkların incelenmesi, sahil güvenliğini sağlama, askeri bir takım görevleri yerine getirilmektedir. Baraj tabanlarının temizlenmesi, göl, tatlı su kaynakları, sualtı mağaraları, aktif su altı volkanları, akarsuların denizlere döküldüğü akarsu ağızları gibi alıcı su ortamlarının düzenli kirlilik analizi ve kirlilik haritalarının çıkarılması gibi çok geniş bir alanda kullanılmaktadırlar (Dumlu ve İstefanopulos, 1995).

Bu çalışmada sualtı araçlarında genel olarak göz önünde bulundurulması gereken belli başlı tasarım kavramları ele alınmıştır. Bunun için, referans gösterdiğimiz uluslararası yarışmalara ait ölçütler ve seyir planlama hedefleri temel alınmıştır. Yarışmaların amacı ileride sualtında gerçek görevler üstlenebilmek için senaryolar, taktiklerin denendiği yeni nesil Otonom Sualtı Araçları (OSA) geliştirmektir. Üniversite öğrencileri, hocaları ve profesyonel olarak sualtıyla ilgilenen uzmanlardan oluşan ekipler tarafından tasarlanan donanım ve yazılımlar yarışarak, başarıyı arttıran farklar ortaya koyulmakta, sonuçlar hem katılımcının ülkesine hem de OSA teknolojisinin gelişimine katkıda bulunmakta, üniversite öğrencileri ve bu alanda çalışan firmalar arasındaki bağlar güçlendirilmektedir (Ferri ve ark., 2015). Yarışmacıların tasarımları çoğunlukla katıldıkları ülkelerin savunma bakanlıkları ve savunma sektöründe iş yapan firmaları tarafından desteklenmektedir. Yarışmaları düzenleyen organizasyonlar çoğunlukla düzenleyen ülkelerin savunma bakanlıklarına bağlı birimlerdir (Caseley ve ark., 2012). Otonom araçların, karada, havada veya suda çalışması kapalı döngü kontrol sisteminin genel yapısını fazla değiştirmemektedir. Otomatik kontrol sistemleri, bilindiği gibi algılayıcılar, denetleyiciler ve kumanda elemanlarından oluşmaktadır. Belirli bir süre otonom çalışması gereken dinamik tüm sistemlerin; temel olarak elektronik pusulayla yönünü, basınç sensörü veya altimetreyle derinlik veya yüksekliğini ölçebiliriz. Günümüzde bulanık mantık, yapay sinir ağları, genetik algoritmalar gibi akıllı hesaplama yöntemlerinin kara, hava ve deniz araçlarının kontrolünde kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Bulanık karar verme sistemleri, istenen derinlik veya irtifa değeri ile ölçülen değer arasındaki hata ve hatanın türevi bilgilerine bakarak, ilgili aracın dümen açısını geleneksel yöntemlere göre daha başarılı olarak denetleyebilmektedir (Karakoç ve ark., 2015). Çevresel örüntüleri çıkarabilmek için ise kamera ve sonarlara başvurulmaktadır. Doppler prensibine dayalı ivmeölçerlerle aracın hız ve ivmesi hesaplanmaktadır. Bunlara bağlı olarak sürücü kısmında tekerler ve motorlar işletilmektedir. OSA'nın dinamik ve kinematik modellerinin çıkarılması ve bu modeller üzerinde yapılan benzetim çalışmaları, araç tasarım ve geliştirme aşamalarını hızlandırmaktadır. OSA'nın açık çevrim cevabı incelenerek başarılı denetleyiciler ve kapalı çevrim kontrol sistemleri tasarlanabilmektedir (Raju ve ark., 2020). Öğrencilerimizin ve öğretim elemanlarımızın bu tür kapalı çevrim kontrol sistem elemanları ve aralarındaki işaretleşmeleri kurması, gerçekleştirmesi, yazılımlarını hazırlaması ve geliştirmesi, otonom sistemler hakkında genel bir kavrayışa erişmelerini sağlayacaktır. Yetiştirilmiş elemanlar yeni otonom sistemler tasarlamada yetkinlik kazanacaklardır.

MATERYAL VE METOT

OSA Tasarımında Temel Hedefler ve Ölçütler

Otonom sualtı aracı (OSA) tasarımı konusu, bir takım dinamik, statik hesaplamaları, modellemeleri, makine, yazılım ve elektronik bilgisi gerektiren disiplinler arası bir konudur. Gerek literatüre, gerekse her yıl düzenlenen yarışmaların amaçlarına koşut olarak problemi sürekli daha iyi

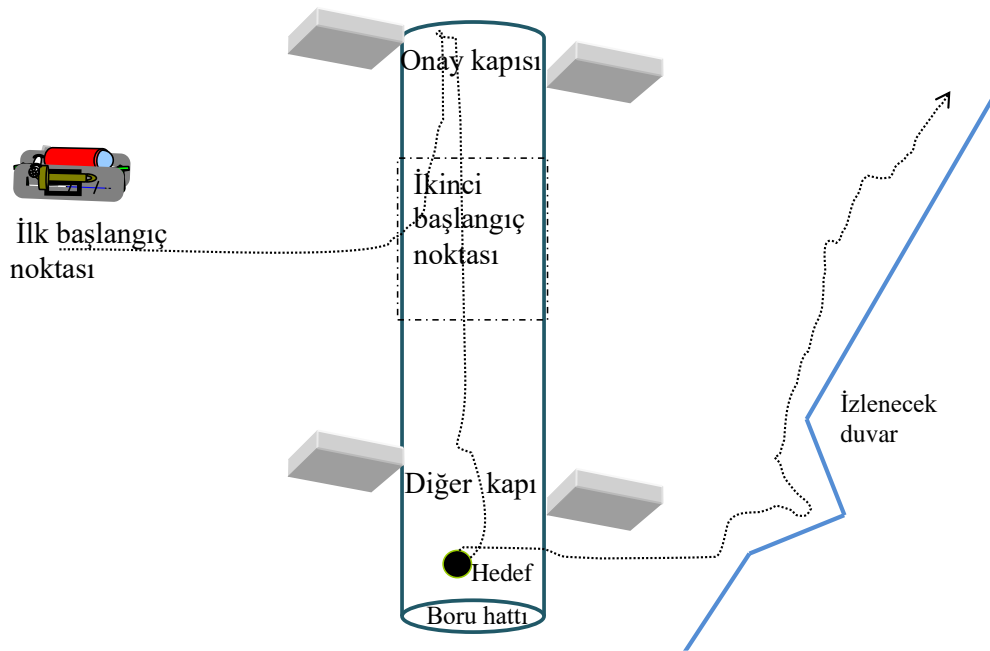
yöntemleri arayarak kendini geliştiren bir optimizasyon problemi olarak görebiliriz. En kısa yol planlama, işaret işleme ve akıllı kontrol algoritmaları geliştirme için sayısal yöntemlere ihtiyaç bulunmaktadır. Elektronik, yazılım ve kontrol sistemleri ne kadar iyi tasarlanırsa tasarlanırsa araç gövdesinin bunların çalışmasına izin verecek bir ortam sağlaması gerekmektedir. Gövde sürtünme yüzeyini en aza indirecek, manevra yeteneği yüksek olacak şekilde tasarlanmalıdır. Su altında basınç dayanım ve sızdırmazlık testlerinden geçmelidir.

Tasarımlar özel hedeflere göre elbette farklılıklar gösterirler. Bu çalışmanın amacı, tasarım açısından kendi içinde bir bütünlük arz edebilmesi için, bahsedilen yarışmalara katılabilecek yeteneklerde otonom bir su altı aracının genel ilkelerinin verilmesi olarak sınırlandırılmıştır. Hedef olarak, İngiltere Savunma Bakanlığına bağlı, Savunma Bilim ve Teknolojileri Laboratuvarı (Dstl)'nin Avrupa'da öğrenciler arasında düzenlediği otonom sualtı aracı müsabakaları, Europe (SAUC-E)'nin katılım şartları kıstas alınmıştır (Ferri ve ark., 2017). Bu yarışmada istenen esas koşullar aşağıdaki gibi maddelenebilir;

- Tasarlanacak araçlar, bir dizi görevi özerk olarak yerine getirmek zorundadır. Uzaktan denetim, yönlendirme, bir kişi veya GPS sistemi de dahil dışarıdaki bir bilgisayarla haberleşmesi yasaktır. Araçlar, OSA'ların konumu üzerine yerleştirilen 37 KHz frekansında bir verici ile yarışma komitesi tarafından takip edilecektir. Bunun için önceden gövdede 30 mm çapında ve 150 mm uzunluğunda bir yer ayrılmalıdır.

- Özerk olarak yapılacak ilk başlangıç veya ikinci başlangıç noktalarından başlayan 2 görev seçeneği vardır. Takımlar istediğini seçebilir.

- Görevler, genel olarak bir başlangıç noktasından yola çıkıp, onay kapısına ulaşarak buradan geri dönmeyi hedeflemektedir. Bunun için bir boru hattını izleyerek diğer bir kapıya ulaşip geçme ve misinayla bağlı sonar veya lazerle tespit edilebilen bir hedefi bağından kurtarıp, yüzeyi düzgün olmayan bir duvarı belirli bir mesafeyi koruyarak takip etme, sonra geri dönüp başlangıç noktasında tekrar yüzeye çıkma işlemlerini kapsamaktadır. Örneğin tüm işlemlerin 40 dakika gibi belirli bir zaman sınırlaması içinde yapılması istenmektedir.



Şekil 1. Temsili bir görev haritası (Ribas ve ark., 2007).

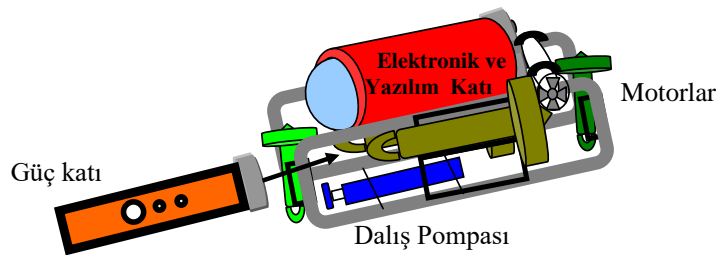
Boyutlar, araç görevleri yerine getirebilecek güçte olduktan sonra ne kadar küçük olursa o kadar iyidir. En büyük boyutlar: 2m uzunluk X 1m genişlik X 1m yükseklik şeklindedir. Verilen ölçütlere göre tasarlanacak aracın su dışındaki ağırlığının 35kg ile 70kg aralığında olması öngörülmektedir. OSA üzerinde denize indirme amaçlı 30 cm aralıklı, iç yarıçapları 4'er cm olan 4 kanca yeri olmalıdır. Gövde üzerinde dalgıçların kolay erişebileceği, tüm elektriksel donanımı aküden ayıracak bir kapama düğmesi bulunmalıdır. Araç kapatıldığında en az % 0.5'lik bir batmazlık oranına sahip olmalıdır.

İstenen Ölçütleri Sağlayabilecek Tasarım Önermeleri

İstenenleri yerine getirebilecek otonom bir sualtı aracını gerçekleştirebilmek için tasarlanacak aracın teknik özelliklerinin detaylı olarak ortaya konulması gerekmektedir. Çalışmada, ilişki şemaları ve algoritmalar özgün olarak çıkarılmıştır. Mekanik tasarımda farklı yarışmalara katılan çok sayıda üniversitenin tasarımları, kullandıkları algılayıcı, işlemci, ana kart ve diğer ekipman önerileri incelenmiş, başarıyı arttıran faktörler yorumlanarak tercih edilen ekipmanlar verilmiştir.

Mekanik Tasarım

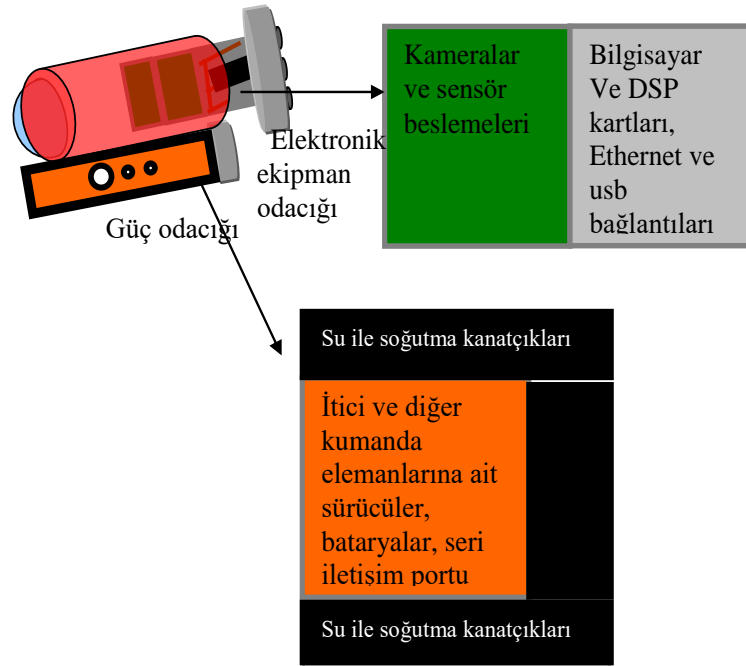
Aracın gövdesi, itici motorları, elektronik kontrol birimlerini, vericileri, sensörleri ve diğer parçalarını barındıracak ve koruyacak, sızdırmazlığı ve basınç dayanımları sağlayacak, sürtünme yüzeyi düşük, araca yüksek hareket kabiliyeti sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Başka üniversitelerin hem fikir oldukları tasarımlardan yola çıkarak genel hatlarıyla temsili bir gövde şu şekilde olmalıdır; aracın mekanik aksamı, omurga, odacık ve elektromekanik parçalardan oluşacaktır. Elektronik kontrol kartları ve kamera su geçirmez odacıkta (kırmızı) saklanacaktır. Motorlar ve harici sensörlerle bağlantılar kablolar aracılığıyla yapılacaktır. Yatay hareketi sağ ve sol itici motorlar (kahverengi) sağlayacaktır. Dikey hareketi ön ve arkadaki iticiler (yeşil), yatay ekseninde eksernel dönüş hareketini pupa motoru (beyaz) sağlayacaktır. Dalışa yardımcı olmak için değişik tuzlulukta su ortamlarına göre batmazlığı servo motor kontrollü hava pompası (mavi) sağlayacaktır. Ağırlığı azaltmak için omurga (gri) ABS malzeme, teflon veya delrin plastikten yapılacaktır. Omurga boyutları; en uç noktalar göz önüne alındığında uzunluk 65 cm, en 25 cm, yükseklik ise 13 cm civarında olacaktır.



Şekil 2. Aracın gövde tasarım modeli (Yılmaz, 2012).

İç Donanım

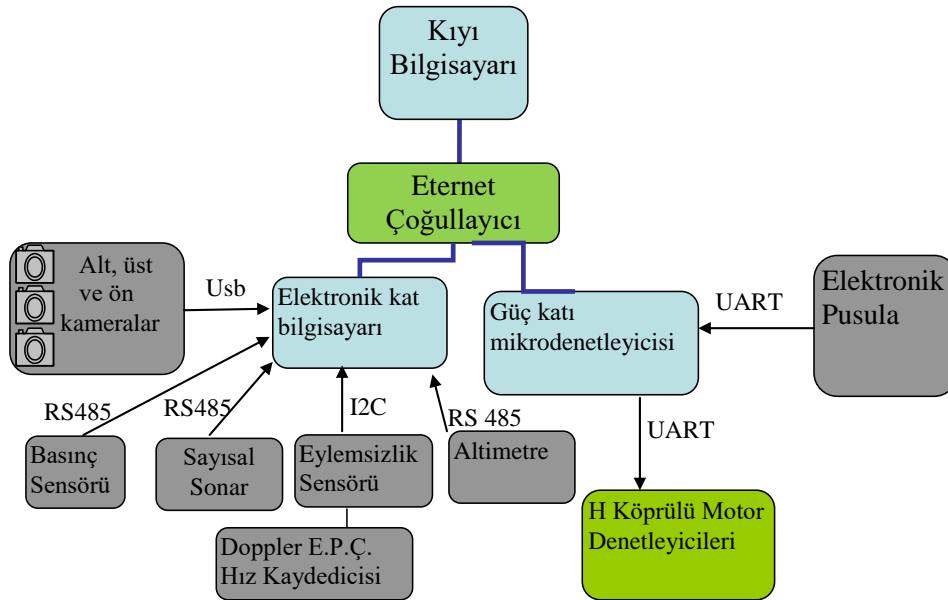
Elektronik donanımın yerleşimi ve kablolaması aşağıdaki şemada görüldüğü gibi olacaktır. Sensörlere ait bağlantılar, kamera ve gömülü sistemler elektronik ekipman katını oluşturmaktadır ve bunlar elektronik ekipman odacığında korunmaktadır. Elektromanyetik gürültüleri önlemek için motorları süren H köprüleri, bataryalar ve diğer yüksek güçlü ekipmanlar izole ve su soğutma yüzeyi geniş ayrı bir odacıkta yer almaktadır. Güç odacığı adını vereceğimiz bu bölme ağırlık merkezini tabanda tutmak için aşağıya yerleştirilecektir. Araçta ön, yukarı ve aşağı olmak üzere 3 kamera bulunacaktır. Kameralar 45° dönebilmelidir.



Şekil 3. Su geçirmez elektronik katı ve güç katı odacıkları (Yılmaz, 2012).

Kontrol Kartı ile Çevre Birimler Arasındaki İlişki Şeması

Gerekli görev değişiklikleri ve elektronik kat ve güç katı bilgisayarlarına ait programlara kısıydan erişim için bir Ethernet bağlantısı bulunmaktadır. Elektronik kat bilgisayarı, kameralardan gelen görüntüleri işleme gibi DSP gerektiren yüksek hızlı işlemlere ayrılmıştır.



Şekil 4. Kontrol Kartı ile Çevre Birimler Arasındaki İlişki Şeması (Ergan, 2014).

Ayrıca, daha yavaş değişen bilgilerden kameralarla doğrudan ilintili olanların bir kısmını da işlemektedir. Basınç sensöründen, yüzeyden ne kadar derinde olduğumuz bilgisi alınmaktadır. Altimetre bir tür sonardır ve suyun (havuz, deniz, göl, okyanus..) zemininden ne kadar yüksekte olduğumuzu gösterir. Sayısal Sonar, burada izleyeceğimiz kıyı duvarına yakınlığımızı ölçmektedir. İvme

sensöründen gelen bilgilerin integrali alınarak aracın hızı kestirilecektir. Üç eksenli elektronik pusula aracın yön bilgisini bize verecektir. Çevre birimler kontrol kartı ile Usb, UART, I2C, RS485 gibi farklı protokollerde haberleşmektedir.

Gömülü Bilgisayar: Araçta kullanılacak bilgisayarlar, 2 adet MSM800 PC104 gömülü bilgisayarından oluşacaktır. Bu model düşük güç tüketimi, buna koşut olarak ortamı fazla ısıtmaması ve küçük boyutları nedeniyle tercih edilmiştir. 4 adet usb 2.0 çıkışı 2 seri portu ve 100 Mbitlik bir ethernet portu bulunmaktadır. Bilgisayarlar birbirlerine ethernetle bağlı olacak, biri düşük seviyeli kontrol işlemlerini (Doğan ve ark., 2015), diğeri kameralara bağlı olarak görüntü yakalama ve işleme işlemlerini yapacaktır (Bo ve ark., 2009).

Güç Katı: 10 adet Lityum-Polimer pil akü olarak kullanılacaktır. Seri bağlanarak 24V elde edilecektir. Şarj ve kullanım için iki ayrı bağlantı bulunacaktır. Böylece piller araç üzerindeyken çıkarılmadan şarj edilebilecektir. Pillerin kapasitesi 9 A/h. Sigortalar, şarj ve deşarj sırasındaki tehlikeli akım seviyelerini önlemek için konulacaktır. Elektronik katta ve iticilerin sürülmesinde +5V'da 3A, -5V'ta 0.5A, 12V'ta 1A ve -12V'ta 0.5A akıma gereksinim olması beklenmektedir. Güç katı akünün ürettiği gerilimi, regülatörler aracılığıyla +/-5V ve +/-12V'a dönüştüreceklerdir.

İtici: OSA'da 5 adet itici motor bulunacaktır. Araca inip çıkma, ilerleme, dönme gibi 4 serbestlik derecesinde hareket imkanı verecektir. Motorlar maksimum 4.25 A çekmektedir. 19V DC ile beslendiklerinde her biri 80W'lık bir güç sağlamaktadır. Motorlar USART protokolü üzerinden bilgisayar ile seri haberleşen STM32 mikrodenetleyicileri tarafından kontrol edilen H köprüleri ile sürülecektir.

Basınç Sensörü (Derinlik Ölçer) :Aracın su yüzeyinden derinliğini ölçecektir. Keller 33X serisi bir basınç sensörü kullanılacaktır RS485 bağlantısı ile doğrudan bilgisayara veri iletebilmektedir. 5 cm mutlak hatayla 0-90m aralığında çalışmaktadır. Beslemesi 8-28V'tur.

Altimetre (Yükseklik Ölçer)

Deniz veya havuz tabanından araca olan yüksekliği ölçecektir. En fazla 50 m'ya kada ölçebilmektedir. PA500 Altimetresi analog ve sayısal çıkış verebilmektedir (Jiang ve ark., 2019).

Elektronik Pusula: Yön kontrolünün yapılabilmesi için gerekli olan eksen konum bilgisinin elde edilmesinde kullanılacaktır. TCM3: 3 eksenli elektronik pusulası 0.5 o duyarlılıkla aracın rotasını ölçebilmektedir. Aracın yatayda ve dikeyde 80° ye kadar yaptığı açıları ölçebilmektedir. Bu da aracın yapacağı hareketler bakımından, daha üst modellere göre yeterli bir donanımdır.

Kameralar: İlerideki, alttaki veya üstteki hedeflerin tespiti ve takibi için su altında 8 m menzilli 3 kamera kullanılacaktır (Bo ve ark., 2009).

Sayısal Sonar: Engellerden sakınmak ve haritalandırma amaçlı olarak kullanılacaktır. 75 m menzili vardır. Dikey bant genişliği 35o, yatay bant genişliği 3o'dir. Neredeyse bütün yarışma bölgesini tarayıp haritalandırabilir. 12V-50V arasında gerilime ve 4VA güce ihtiyaç duyar. Bilgisayarla RS485 veya RS232 protokolleri aracılığıyla doğrudan haberleşebilir. Boyutları küçüktür: maksimum 6.8 cm eninde ve 7.9 cm boyundadır. İstenirse 360°'lik bir alanı sürekli dönerek tarayabilir. 650-750 kHz frekansları arasında çalışır (Hansen, 1993; Harsdorf ve ark., 1998).

Eylemsizlik Ölçüm Sensörü (IMU) ve Doppler Etkisi Prensibine Göre Çalışan Hız Kaydedicisi (DVL): Navigasyona destek amaçlı olarak kullanılırlar. GPS, CTD ve elektronik pusula gibi diğer algılayıcılarla haberleşebilme altyapısı bulunmaktadır. 600 KHz'de çalışır. 300m derinliğe kadar

çalışabilmektedir. Yazılım aracılığıyla veriler filtrelenerek daha gerçekçi hız ve konum bilgileri elde edilebilmektedir (Lindsay ve ark., 1998).

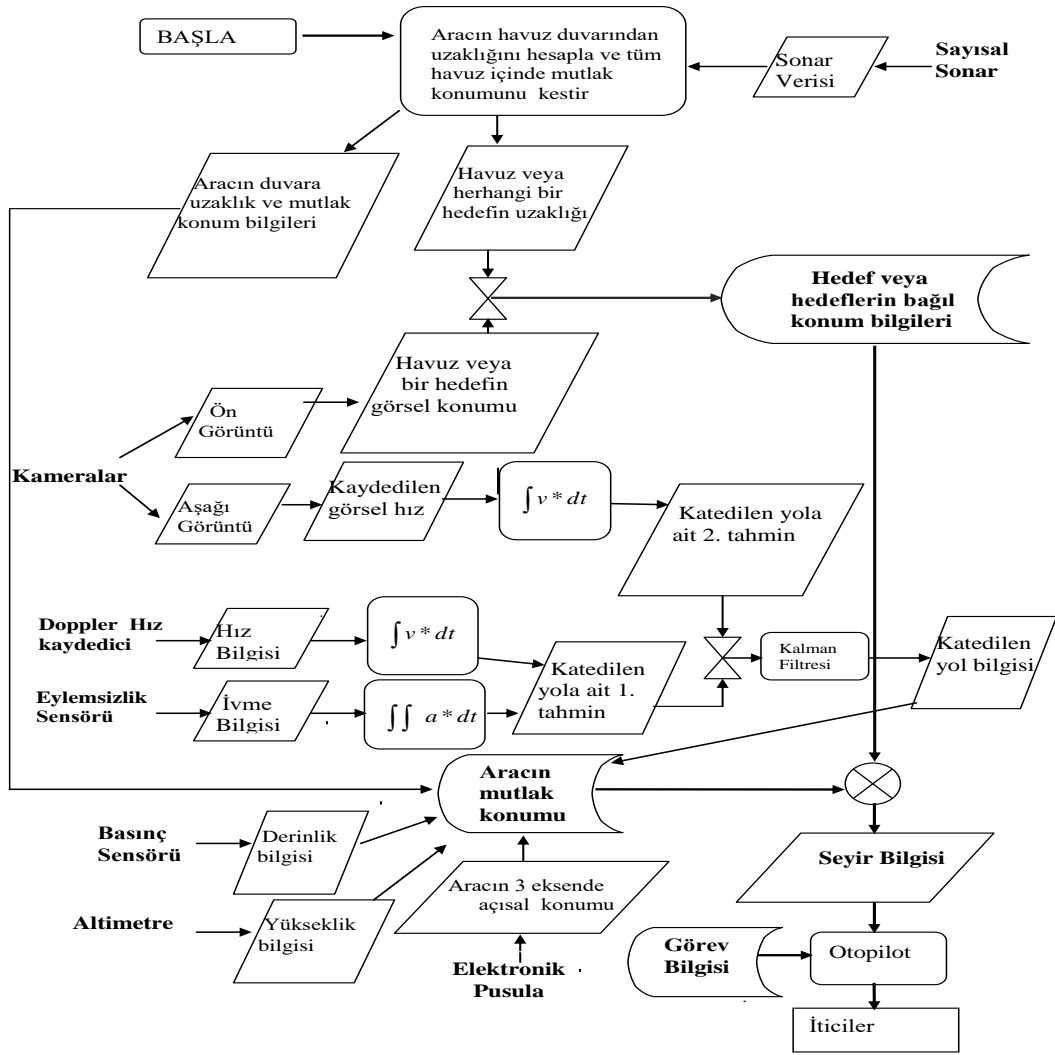
Kablosuz Ve Kablolü Haberleşme Modülü: Aracın kıyı bilgisayarı ile haberleşmesi Ethernet hattı üzerinden yapılacaktır. Aracı yüzeye çıktığında uzaktan durdurma, program yükleme gibi uzaktan yapılacak işlemlerde D-Link 802.11G erişim noktası kablosuz haberleşme modülü kullanılacaktır (Çubukçu ve ark., 2015).

Yazılım: Program birkaç altıyordam modülü ve bir ana programdan oluşacaktır (Şekil 5). Görev bilgisinin kaydedildiği modül, görüntü ve işaret işleme-dsp modülleri, sensör verilerinin alındığı, dsp modülünden gelen verilerle araç ve hedef konumlarının sentezlendiği navigasyon modülü olmak üzere görev yönetim yazılımını birkaç başlık altında gruplayabiliriz. Bunlara ek olarak kontrol çıkışında görev ve navigasyon bilgilerine göre motorları denetleyen otopilot veya denetleyici modülü bulunmaktadır.

Seyir: Sefer-seyir sistemi iki ana kısımdan oluşmaktadır; Hareket kestirimi ve küresel yer belirlemesi. Hareket kestirimi; kaydedilen görsel hız aracılığıyla ve diğer Doppler prensibine dayalı hız kaydedicisi ve ivme sensörleri aracılığıyla yapılmaktadır. Aşağı kamera görsel hızı kaydeder. Burada görsel hızdan kasıt bir önceki çerçevedeki piksellerin ve şu anki çerçevedeki piksellerin uzamsal olarak birim zamandaki yer değiştirmesine bakarak hareket vektörlerinden gerçek hızı ve bunun integralinden, katedilen mesafeyi kestirmektir (Poupart ve ark., 2000; Zhang ve ark., 2001). Kestirimdeki kaymayı önlemek ve düzeltmek için yerimizin nerede olduğunun belirli aralıklarla küresel olarak belirlenmesi gerekir.

Otopilot: Aracın su altındaki hareketi 6 farklı hızın bileşkesinden oluşmaktadır. Denetlenecek her ekseninde denetleyici olarak PID denetleç kullanılacaktır. Her eksen için mevcut konum ve istenen konum arasındaki fark, denetleyici girişi olarak verilecektir (Wang ve Lee, 2003). Hata, türevi ve integrali işlenip, bunlarla orantılı uygun bir denetim işareti üretilecektir. Bunun için önce sistemin doğrusal matematiksel modeli elde edilip, model üzerinde uygun denetleyici katsayıları belirlenecektir. Katsayılar; kararlılık, kalıcı durum hatası istenen değere hızlı ulaşma ve az salınım yapma olarak özetleyebileceğimiz bir takım kriterleri sağlayacak ölçütleri (en büyük yüzde aşma, yükselme zamanı, aşma zamanı, yatışma zamanı vb.) sağlayacak şekilde ayarlanacaktır. Bunun sayısal yöntemlerle analizi için, model üzerinde gerek zaman düzleminde gerekse frekans düzleminde, kararlılığa yönelik (Nyquist, Routh-Hurwitz, Bode Eğrileri, Köklerin Geometrik Yer Eğrileri vb.) bilinen araçlar kullanılarak benzetim programları üzerinde analiz ve sentez çalışmaları tamamlanacaktır. Bozucu etkiler altında denetleyici modellerinin başarımı incelenecektir.

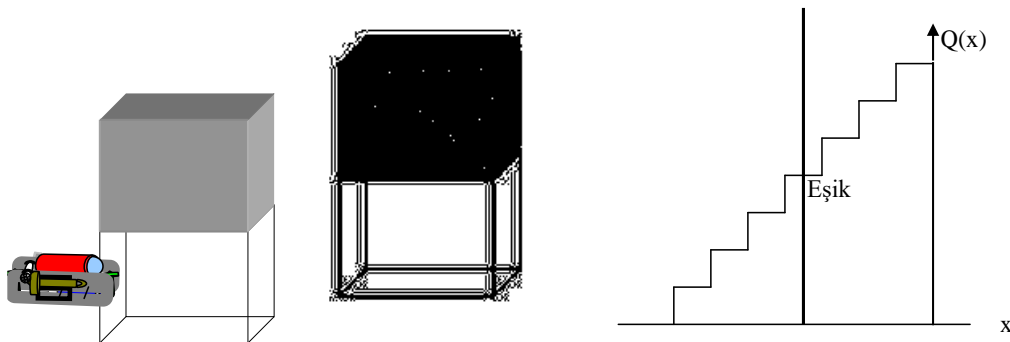
Görsel Nesne Tespiti: Kenar tespiti sonarla yapılmaktadır. Yarışmalarda amaçlanan hedeflerden biri de tank içindeki farklı nesnelerin yerini belirlemektir. Kameraların çerçeve hızları sonara göre daha yüksek olduğundan ve tanktaki su berrak olduğu için hedef tespitinde kameralar kullanılır. Hata durumunda sonara başvurulur. Görüntü işleme algoritmaları Intel'in Computer Vision Library 1.0 kütüphanesinde bulunan hazır açık kaynak kodları kullanılarak hazırlanır (Shi ve ark., 2015). Hedef türüne göre nesne tespitinde kullanılacak yöntemlere aşağıda değinilmiştir.



Şekil 5. Görev yönetimi algoritması

1) Yerdeki hedefler: Bir iskeleye veya bir hedefe yanaşma denizcilikte başlı başına bir problemdir. Yarışmalarda yerdeki bir hedefi bulma, üzerine gelip belirli bir cm yüksekliğe kadar otonom olarak yanaşma gibi koşullar bulunmaktadır. Bu hedeflerde alt kamera kullanılacaktır ve Canny Algoritması ile hedefin kenarlarını tespit etmek, hedefi belirlemek için yeterli olacaktır (Eriksen ve ark., 2001).

2) Yanaşıp içine girilecek hedefler: Şekildeki gibi yarısı kapalı yarısı açık bir dolaba girebilmesi için aracın ön kamera görüntüsünü yine bir kenar bulma algoritmasıyla tespit etmesi gerekir. Daha sonra eşiklenmiş bölütlemeyle görüntünün dolu ve boş kısımları ayırt edilir.



Şekil 6. Araç ve hedefin temsili görüntüsü ve 8 bitlik nicemlenmiş bir görüntünün eşiklenmesi.

3) Ortadaki bir hedefin tespiti: Örnek olarak, bir yarışmada misinaya bağlanmış, suyun derinlik olarak ortasında duran turuncu renkli yuvarlak bir dubanın tespiti ve yanına gidilmesi istenmiştir. Bu gibi hedefler için 2 farklı algoritma hazırlanabilir. Kenar bulma algoritmasıyla daire şeklindeki hedeflerin tespiti veya renk filtresiyle istenilen renkteki dubanın tespiti yapılabilir.

Duvar İzleme

Duvar izleme, gerek endüstride gerekse askeri uygulamalarda sık sık karşılaşılan bir problemdir. Sonar düzenli olarak 180°'lik bir bölgeyi tarayarak oluşturduğu mesafe vektörü içinde en kısa değeri bulacaktır. Bu mesafenin istenen değerde kalması için pupa motoru ve yatay motorlardan ilgili olanı birlikte çalıştırılarak mesafe korunur.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Dinamik Modelleme: Kocaeli Üniversitesi SA Lucky Fin

Bir aracın dinamik modelinin çıkarılabilmesi araca 3 ekseninde etki eden kuvvet ve momentleri belirlemek gerekir. Kuvvet ve momentler, deneysel testler veya akışkanlar dinamiği programları aracılığıyla bulunabilir. Sualtı araç hidrodinamiğini belirlemeye yönelik deneysel çalışmalar, araştırma ve geliştirmede zaman kaybına neden olan uzun geliştirme süreleri gerektirir. Bu nedenle araştırma ve geliştirmede bilgisayarların ve hesaplamalı akışkanlar dinamiği (HAD) yazılımlarının kullanımına ihtiyaç duyulur. Bir aracın hidrodinamik davranışı akışkan dinamiği görüntüleme ve benzetim programları ile çıkarılabilir (Satria ve ark., 2019). LUCKY FIN, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektronik ve Haberleşme Bölümü tarafından gerçekleştirilen dört serbestlik dereceli bir sualtı aracıdır (Yılmaz,2012). Araç iki dikey, iki yatay motor tarafından sürülmektedir (Şekil.7).

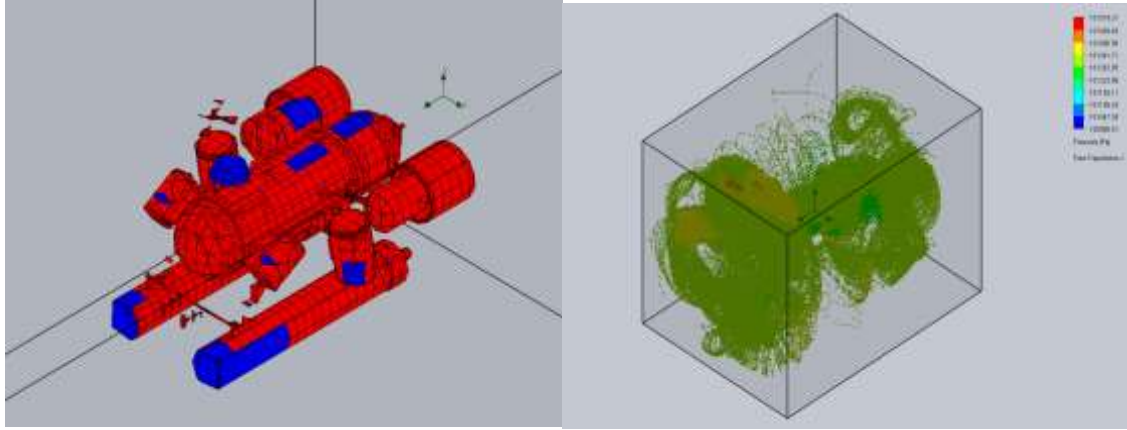


Şekil.7. KOÜ Lucky Fin SA (Yılmaz,2012)

Aracın yalpa (roll) ve rota (yaw) moment katsayıları, dinamik modelin belirlenmesi gereken önemli iki parametresidir. Yalpa momenti (M_R) denklemi, Denklem.1'de verilmiştir. Aracın sağ ve sol taraflarına etki eden düşey kuvvetler eşit olmadığında y_c mesafesinde M_R momenti aracı hidrodinamik yan kuvvet olarak bir yöne yatırır. Diğer katsayılar bulunabilir sabit değerlerdir. C_{MR} ise birimsiz yalpa momenti katsayısıdır. Deneysel olarak veya HAD yöntemleri ile elde edilebilir (Söylemez, 2015).

$$M_R = F_y y_c = q A L C_{MR} \quad (1)$$

Benzer şekilde, rota momenti (M_Y) denklemi, Denklem.2’de verilmiştir. Yanal akışların aracın önünü ve arkasını farklı kuvvetler ile etkilediği durumlarda oluşan hidrodinamik rota momenti M_Y , x_c mesafesinde etki eden yan kuvvetten kaynaklanmaktadır. C_{MY} , birimsizdir ve bulunması gereken rota moment katsayısıdır (Eng ve ark.,2009).



Şekil.8. (a) Lucky Fin CAD modelinin Solidworks’te mesh’lere ayrılmış ağ modeli (Yılmaz, 2020)

(b) HAD analizi yoluyla sıvı akışının Lucky Fin üzerindeki görünümü ve basınç dağılımları

$$M_Y = F_y x_c = q A L C_{MY} \quad (2)$$

Aracın 3 boyutlu CAD çizimi hazırlanır (Yılmaz ve Kılıcı, 2020). CAD çizimi, Solidworks Paket programının altında çalışan Flow Simulation HAD analiz yazılımında açılır (Şekil.8) ve akışkan içinde benzetim testleri yapılır (Şekil.9): HAD yazılımı, çalışılacak çerçeveyi oluşturur ve bu çerçeve içine bir mesh ağı tasarlanır. Bir CFD kodu akışkanın belirleyici Navier-Stokes denklemlerini (akışkanların tanımını yapan temel üçüncü derece denklemlerdir) ağın içindeki tüm hücelere uyarlar. Flow Simulation programı bize dinamik modelde gerekli olacak, araca ait kritik C_{MR} ve C_{MY} katsayılarını verir (Tablo.1).

Tablo.1. 4 serbestlik dereceli Lucky Fin SA’nın yalpa ve rota katsayıları (Yılmaz, 2020).

Hareket Katsayıları	C_{MR}	C_{MY}
HAD Hesaplama Sonuçları	-0.0046	-0.052

Örnek Benzetim Uygulaması:

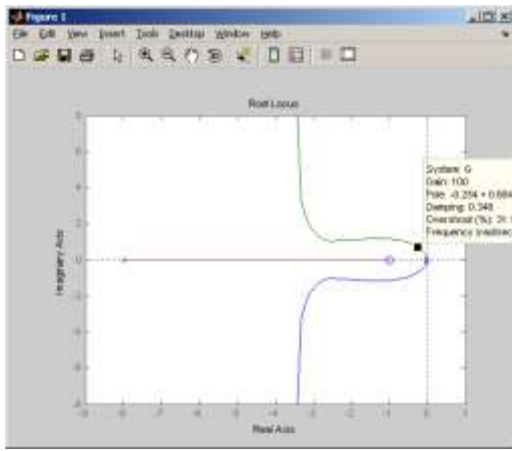
Şekil 9’da K, a ve b değişkenleri kontrol parametreleri, J ise aracın sudaki eylemsizlik momenti olmak üzere bir sualtı aracı (SA)’nda derinliği denetleyen kontrol sisteminin blok şeması verilmiştir.



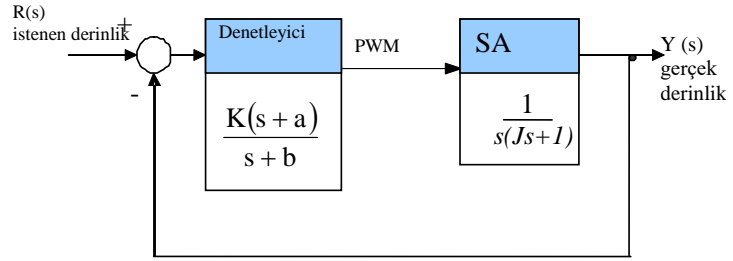
Lucky Fin SA

KOÜ. Elektronik ve Haberleşme Müh. Bölümü

$$GD(s) = K \frac{(s+a)}{s+b} : \text{denetleyici}, G_A(s) = \frac{1}{Js^2 + s} : \text{SA}$$



Sualtı Aracı karakteristik köklerinin kazançla bağlı geometrik yerleri

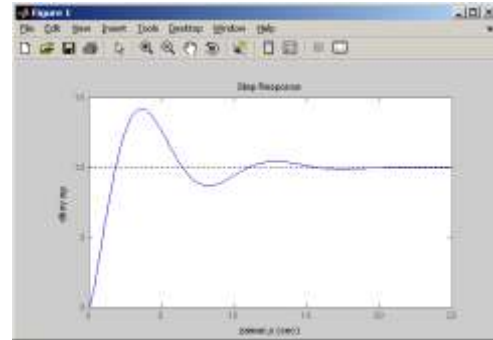


Sualtı Aracının düşey eksende kontrol sistemi

```

Editor - C:\Documents and Settings\Administratör\Belgelerim\...
File Edit Text Go Cell Tools Debug Desktop Window Help
1 R=100; a=1; b= 8; J=25;
2 GD=tf([1 a],[1 b]); GA=tf([1],[J 1 0]);
3 G=series(GD, GA); T=feedback(K*G,[1]);
4 step(10*T)
5 xlabel(' zaman')
6 ylabel(' Derinlik ')
7 rlocus(G)
Matlab kodları
script Ln 7 Col 11

```



Kontrol sisteminin basamak yanıtı

Şekil 9. OSA derinlik kontrolü için örnek benzetim uygulaması

Program, blokları indirger ve 10°'lik basamak girişine verilen yanıtının gösterilmiştir. Eylemsizlik momentinin nominal değerinin $J=25$, kontrol parametre değerlerinin ise sırasıyla $K=100$, $a=1$, $b=8$. Şekil 7'deki örnekte aracın dinamiği doğrusal alınmıştır. Bir kutup ve bir sıfırdan oluşan denetleyici ile kapalı çevrim denetim döngüsü oluşturulmuştur. En büyük aşım ve yükselme zamanını düşük tutacak şekilde uygun bir kazanç seçilmiştir. Aracın basamak yanıtı kabul edilebilir sınırlar içinde (En büyük aşım: %40, Kalıcı durum hatası: 0, Yükselme zamanı: 2sn) çıkmıştır.

SONUÇ

İnsansız sualtı araçları çalışma prensibi açısından; uzaktan kumandalı ve otonom olmak üzere ikiye ayrılır. Otonom araçların tasarımlarında kullanılacak yöntemler, elektronik ve mekanik ekipmanlar, güç yönetimi, analiz, benzetim ve tasarım yazılımları ve bunlar arasındaki ilişkiler aracın başarımını doğrudan etkilemektedir. Aracın görevi verilen bir sıra içinde yapması, istenilen yörüngeyi takip edebilmesi otonomluğun en önemli ölçütlerinden birisidir. Bu da algılayıcıların doğru seçimini ve yazılımla doğru ilişkilendirilmesini gerektirmektedir. Bu çalışmada; otonom araçların tasarımı ile ilgili yapılan birçok çalışmanın ortak yanları incelenmiştir. Kocaeli Üniversitesi'nde geliştirilen SA Lucky Fin'e ait dinamik parametrelerin elde edilmesine yönelik akışkan analizi açıklanmıştır. Yalpa katsayısı -0.0046, rota katsayısı -0.052 bulunmuştur. Denetleyici tasarımıyla ilgili temel bir benzetim örneği verilmiştir. Ülkemizde ve dünyada insansız araç tasarımı ve otonomi konularına ilgi giderek artmaktadır. Bu çalışmada, sualtı aracı tasarımına ilgi duyan araştırmacıların başlangıç seviyesinde ihtiyaç

duyabilecekleri genel kavramların çerçevesi çizilmeye çalışılmış ve bu konuda Türkçe kaynakların artmasına katkı sağlamak amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

- Bo H, Ke Y, Bingsen L, Chunyun R, Jing L, 2009. Design and Reliability Analysis of Data Logging and Management System for AUV, WASE International Conference on Information Engineering, Vol.1, s. 75-78, Taiyuan
- Casele P R, Strong G T, Holland Smith D J, Bown K J, Madahar B K, 2012. Emerging Technologies with the Potential to Impact Safety in Defence, 7th IET International Conference on System Safety, incorporating the Cyber Security Conference, s 1-9, Edinburg.
- Çubukçu A, Kuncan M, Kaplan K, & Ertunc, HM 2015. Development of a voice-controlled home automation using Zigbee module, 23rd Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), IEEE 1801-1804.
- Doğan H, Kaplan K, Kuncan M & Ertunç HM, 2015. Araç Süspansiyon Sistemi Kontrolüne PID ve Bulanık Mantık Yaklaşımları - PID and Fuzzy Logic Approach to Vehicle Suspension System Control, TOK 2015, Denizli; Türkiye, 699-704.
- Dumlu D, Istefanopulos Y, 1995. Design of an Adaptive Controller for Submersibles via Multimodel Gain Scheduling, Ocean Engng, Vol. 22, No. 6, pp. 593-614.
- Eng Y H, Lau W S, Low E, Seet G G L and Chin C S, 2009. Estimation of The Hydrodynamic Coefficients of an ROV using Free Decay Pendulum Motion, Engineering Letters, 3rd Edition.
- Ergan A F, 2014. Sualtı Deney Platformu için Donanım ve Kullanıcı Arayüzünün Tasarlanarak Gerçeklenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- Eriksen C C, Osse T J, Light R D, Wen T, Lehman T W, Sabin P L, Ballard J W, Chiodi A M, 2001. Seaglider: A Long-Range Autonomous Underwater Vehicle for Oceanographic Research. IEEE Journal of Oceanic Engineering, VOL. 26, NO. 4, 424-435.
- Ferri G, Ferreira F, Djapic V, 2015. Boosting the Talent of New Generations of Marine Engineers Through Robotics Competitions in Realistic Environments: the SAUC-E and EuRathlon Experience, Oceans, s.1-6,. Genova.
- Ferri G, Ferreira F, Djapic V, 2017 Multi-domain robotics competitions: The CMRE experience from SAUC-E to the European Robotics League Emergency Robots, , s.1-7,. Aberdeen
- Hansen R K, 1993. An Acoustic Camera for 3D Underwater Imaging. IEE Acoustic Sensing and Imaging, Conference Publication No: 369, 99-102.
- Harsdorf S, Janssen M, Reuter R, Wachowicz B, Willkomm R, 1998. Lidar as part of an ROV-based Sensor Network for Detection of Chemical Pollutants on the Seafloor. IEEE 1250-1253.
- Jiang M, Xu K, Xu X, Shi L, Yu X, Liu P, 2019. Range Noise Level Estimation of HY-2b Radar Altimeter and Its Comparison With Jason-2 And Jason-3 Altimeters, IGARSS - IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, s. 8312-8315, Yokohama.
- Karakoç H, Erin K, Çağırın R, Kuncan M, Kaplan K & Ertunç H M, 2015. Uçak yükseklik kontrolünde PD kontrolör ve bulanık mantık kontrolör performans karşılaştırması- The Performance Comparison of PD Controller and Fuzzy Logic Controller for the Aircraft Height Control, TOK 2015, 10-12 Eylül 2015, Denizli; Türkiye, 1020-1026.
- Lindsay J A, Coles B, Babb I, Tomey D, 1998. Acoustical/Optical Technology Integration with a Manned Submersible and a ROV for the Investigation of a Radioactive Materials Disposal Site and a Sewage Diffuser Outfall. IEEE 395-400.

- Poupart M, Benefice P, Plutarque M, 2000. Subaquatic Inspections of EDF (Electricite de France) Dams. IEEE 939-942.
- Raju S S, Swamy G N, Bharath Y and Nandini, C H N, 2020, Simulation and Performance Analysis of Autonomous Underwater Vehicle using Advanced Control Algorithms, International Conference on Communication and Signal Processing, July 28 - 30, 2020, India, 905-909
- Ribas D, Palomeras N, Ridao P, Carreras M, Hernandez E, 2007. CTINEUAUV Wins the First SAUC-E Competition, IEEE International Conference on Robotics and Automation, Roma,s.10-14.
- Shi X, Xiong H, Wnag C, Chang Z, 2005. A New Model of Fuzzy CMAC Network with Application to the Motion Control of AUV. Proceedings of IEEE International Conference on Mechatronics and Automation, 2173-2178.
- Satria D, Wiryadinata R, Esiswitoyo D P A, Adji M I, Rosyadi I, Listijorini E, Sunardi, 2019. Hydrodynamic Analysis of Remotely Operated Vehicle (ROV) Observation Class using CFD, The International Conference on Aerospace and Aviation, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng, 645
- Söylemez I, 2015. The Importance Of Aerodynamic Design in Vehicles and Analysis With Ansys Fluent, Karadeniz Technical University, Mechanical Engineering Department Graduation Study, Turkey
- Wang J S, Lee C G, 2003. Self-Adaptive Recurrent Neuro-Fuzzy Control of an Autonomous Unerwater Vehicle. IEEE Transactions on Robotics and Automation, 19/2, 283-295.
- Yılmaz S, 2012. Derinlik Ve Yön Kontrol Uygulamaları İçin Deney Platformu Tasarımı, Tübitak 1002 Projesi, Proje No:111e294, Süre:12 Ay, Yürütücü: Serhat YILMAZ.
- Yılmaz S, Kılıcı S B, Dört Serbestlik Dereceli Bir İnsansız Sualtı Aracının 3 Boyutlu Bilgisayar Benzetimi, 2020. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10/2, 888 – 899.
- Yılmaz G, 4 Serbestlik Dereceli Sualtı Aracının Tam Dinamik Modelinin Elde Edilmesi Ve Kontrol Uygulaması,2020. Doktora Tez İzleme Dönem Raporu, Danışman: Serhat YILMAZ, KOÜ FBE, Kocaeli
- Zhang Y, Baggeroer A B, Bellingham J G, 2001. Spectral-Feature Classification of Oceanographic Processes Using an Autonomous Underwater Vehicle. IEEE Jornal of Oceanic Engineering, 26, 726-741.

Güneş Işınımı Tahmininde Ayırıştırma-Birleştirme Öğrenme Yaklaşımı

Ardan Hüseyin EŞLİK^{1*}, Emre AKARSLAN¹, Fatih Onur HOCAOĞLU¹

ÖZET: Güneş enerjisi sistemlerinden elde edilecek elektrik enerjisi miktarı büyük oranda güneş ışınım değerine bağlı olarak değişmektedir. Bir güneş enerji sisteminin tasarımı ve planlaması, ışınım değerinin bilinmesi ile mümkündür. Güneş ışınım şiddetinin gün içerisinde yüksek değişkenlik gösteren bir yapıya sahip olması nedeniyle tek bir tahmin modeli kullanılarak bu değişimlerin yakalanması oldukça güçtür. Bu bağlamda, son yıllarda araştırmacılar tarafından tekli modellerin sınırlamalarının üstesinden gelmek ve öngörme hassasiyetini artırmak için farklı hibrit modeller ve yaklaşımlar önerilmiştir. Bu çalışmada, güneş ışınım şiddeti verilerinin tahmininde hibrit bir yaklaşım olan Ayırıştırma-Birleştirme öğrenme yaklaşımı kullanılarak yöntemin uygulanabilirliği ve performansı araştırılmıştır. Ayrıca ileriye yönelik güneş ışınımı tahminlerinin zaman çözünürlüğünün artırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda Afyon Kocatepe Üniversitesi, Güneş ve Rüzgâr Enerjisi Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan bir piranometre ile saatlik olarak ölçülmüş bir yıllık güneş ışınım verisi kullanılarak 15 günlük güneş ışınımı değeri saatlik olarak tahmin edilmiştir. Öğrenme yaklaşımında ayırıştırma işlemi için Ampirik Kip Ayırışımı (AKA), bireysel tahminler için ise En Küçük Kareler Destek Vektör Regresyon (EKK-DVR) yöntemleri kullanılmıştır. EKK-DVR modellerinin en uygun parametre değerleri grid arama algoritması ve 5 katlamalı çapraz doğrulama yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Ayırıştırma-Birleştirme öğrenme yaklaşımının güneş ışınım verilerinin tahmininde başarılı olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Güneş ışınımı tahmini, ayırıştırma-birleştirme öğrenme yaklaşımı, ampirik kip ayırışımı (AKA), en küçük kareler destek vektör makineleri (EKK-DVR)

Decomposition-Ensemble Learning Approach in Solar Radiation Forecasting

ABSTRACT: The amount of electrical energy to be obtained from solar energy systems varies greatly depending on the solar radiation value. The design and planning of a solar energy system are possible by knowing the radiation value. Since solar radiation intensity has a highly variable structure throughout the day, it is very difficult to capture these changes using a single prediction model. In this context, in recent years, different hybrid models and approaches have been proposed by researchers to overcome the limitations of single models and increase predictive accuracy. In this study, the applicability and performance of the method were investigated by using the Decomposition-Ensemble learning approach, which is a hybrid approach to the estimation of solar radiation intensity data. In addition, it is aimed to increase the time resolution of forwarding solar radiation forecasts. In this context, 15-day solar radiation value was forecasted hourly, using an annual solar radiation data measured hourly with a pyranometer located within Afyon Kocatepe University, Solar and Wind Energy Application and Research Center. In the learning approach, Empirical Mode Decomposition (EMD) method is used for decomposition and Least Squares Support Vector Regression (LS-SVR) method is used for individual predictions. The most appropriate parameter values of LS-SVR models were determined by using a grid search algorithm and 5 fold cross-validation methods. The results obtained from the study showed that the Decomposition-Ensemble learning approach is successful in estimating solar radiation data.

Keywords: Solar radiation forecasting, decomposition-ensemble learning approach, empirical mode decomposition (EMD), least squares support vector machines (LS-SVM)

¹Ardan Hüseyin EŞLİK (Orcid ID: 0000-0002-3495-8490), Emre AKARSLAN (Orcid ID: 0000-0002-5918-7266), Fatih Onur HOCAOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-3640-7676), Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ardan Hüseyin EŞLİK, e-mail: aheslik@aku.edu.tr

GİRİŞ

Enerji, bir ülkenin kalkınmasında ve arzu edilen gelişmişlik düzeyine ulaşmasında rol oynayan önemli bir faktördür. Gelişmiş ülkelerin gelişmelerini sürdürülebilir kılma, gelişmekte olan ülkelerin ise gelişmiş ülkeler seviyesine ulaşma istekleri, enerjiyi sürekli bir ihtiyaç haline getirmektedir. Teknolojinin gelişmesi, artan nüfus ve sanayileşme ile birlikte ihtiyaç duyulan enerji miktarı da her geçen gün artmaktadır. Türkiye, enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü petrol, doğalgaz, kömür gibi fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Enerji tüketiminin yaklaşık %60'ını ithal enerji kaynaklarından temin eden ülkemiz, 2015 yılında enerji talebini karşılamak için yaklaşık 60 milyar dolar harcamıştır ve enerji maliyetleri de artmaya devam etmektedir (Kok ve Benli, 2017). Artan maliyetlerin ülke ekonomisinde oluşturduğu yükün yanında, fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve enerji kaynağı olarak kullanımlarına bağlı çevreye vermiş oldukları hava kirliliği, küresel ısınma, iklim değişikliği gibi zararlar temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacı net bir şekilde ortaya koymaktadır (Koç ve ark., 2018).

Güneş enerjisi, hayatımızın kaçınılmaz bir parçası haline gelen, en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir (Eroğlu, 2018). Yenilenebilir enerjiye duyulan ihtiyaçla birlikte dünyada ve ülkemizde son yıllarda artan güneş enerjisi kullanımı, güneş enerjisinden en efektif şekilde yararlanma ihtiyacını da beraberinde getirmiştir. Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmekte kullanılan fotovoltaik panellerin anlık güç çıkışı, büyük oranda güneş ışınım değerine bağlıdır. Güneş ışınım değerinin gün, saat ve atmosferik şartlara göre büyük oranda değişkenlik göstermesi, güneş enerjisini kesikli ve değişken özelliklere sahip yenilenebilir enerji kaynağı haline getirmektedir (Behrang ve ark., 2010; Dong ve ark., 2013). Bu değişkenlikler, voltaj dalgalanmaları, yerel güç kalitesi ve kararlılık sorunları gibi bir dizi başka sorunu da beraberinde getirerek güneş enerjisi üretiminin güvenilirliğini azaltmakta ve kurulması planlanan elektrik şebekesinin entegrasyon maliyetlerini de arttırmaktadır (Chu ve ark., 2013). Güneş enerjisinin sahip olduğu bu karakteristik yapı itibarıyla, bir bölgeye kurulması planlanan güneş enerji sisteminin tasarımı, optimizasyonu, performans değerlendirmelerinin yapılabilmesi ve güvenli, uygun maliyetli bir elektrik tedarik sistemi oluşturabilmesi için güneş ışınım değerinin bilinmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Trapero ve ark., 2015). Bu nedenle mevcut verileri kullanarak, güneş ışınım şiddetini en doğru şekilde tahmin edebilecek modeller geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Günümüze kadar güneş ışınımı tahmini popüler araştırma konularından biri olmuştur ve araştırmalar sonucunda uygulanabilir ve sonuçları tatmin edici birçok yöntem ortaya konmuştur. Literatürde güneş ışınımı tahmini için regresyon analizi (Trapero ve ark., 2015), otoregresif model (AR) (Bracale ve ark., 2013), otoregresif hareketli ortalamalar model (ARMA) (Voyant ve ark., 2012), çok boyutlu doğrusal tahmin filtreleri (Akarslan ve ark., 2014), en küçük mutlak daralma ve seçme operatörü (LASSO) (Yang ve ark., 2015) gibi doğrusal ve bulanık mantık teorisi (Chen S. ve ark., 2013), dalgacık analizi (Mellit ve ark., 2006), adaptif sinirsel bulanık çıkarım sistemi (ANFIS) (Moghaddamnia ve ark., 2009), gizli markov modeli (Hocaoğlu, 2011), Angstrom–Prescott modeli (Mecibah ve ark., 2014) gibi doğrusal olmayan birçok modelleme yöntemi kullanılmıştır.

Yapay zekâ ve veri madenciliği alanındaki gelişmelerle birlikte güneş ışınımı tahmininde makine öğrenmesi yöntemlerinin kullanımı oldukça popüler hale gelmiştir. Yapay sinir ağları kullanılarak aylık (Alsina ve ark., 2016), günlük (Piri ve ark., 2015; Belaid ve Mellit, 2016; Lazarevska, 2016; Karasu ve ark., 2017), saatlik (Yadav ve Chandel, 2014; Hocaoğlu ve Serttas, 2017; Karasu ve Altan, 2019) güneş ışınımı tahminleri gerçekleştirilmiştir. Bir diğer makine öğrenmesi yöntemi olan destek vektör makinelerinin, yapay sinir ağlarına kıyasla üstün genelleme kabiliyetleri sayesinde sınıflandırma ve

regresyon problemlerinin çözümünde daha başarılı sonuçlar göstermesi, (Li ve ark., 2009; Mokhtarzad ve ark., 2017; Meenal ve Selvakumar, 2018) güneş ışınım tahmininde kullanımını yaygınlaştırmıştır. Chen vd. (Chen JL. ve ark., 2013) Çin'deki günlük küresel güneş ışınım değerini tahmin etmek için güneş ışığı süresini kullanan destek vektör makinesi uygulaması sunmuşlardır. Farklı girdi özellikleri kullanan yedi destek vektör makinesi modeli ve beş ampirik güneş temelli model, Çin'in Liaoning eyaletinden elde edilen meteorolojik veriler kullanılarak eğitilmiştir. Tüm destek vektör makinesi modellerinin ampirik modellerden önemli ölçüde iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Belaid vd. (Belaid ve Mellit, 2016) destek vektör makinelerini kullanarak günlük ve ortalama aylık güneş radyasyonu tahminini gerçekleştirmişlerdir. Ölçülen ortam sıcaklıklarının, hesaplanan maksimum güneşlenme süresinin ve hesaplanan dünya dışı güneş radyasyonunun farklı kombinasyonları modelin eğitim sürecinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde tahmin sonuçlarının gözlenen değerlere oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Guermoui vd. (Guermoui ve ark., 2020) günlük olarak güneş ışınımını tahmin etmek amacıyla girdi olarak yalnızca sıcaklık değerini kullanan iki farklı destek vektör makinesinden oluşan yeni bir yaklaşım önermişlerdir. Destek vektör makinelerinden ilki yatay küresel güneş radyasyonunu tahmin etmekte kullanılırken, ikincisi ilk modelin ürettiği hatayı tahmin etmekte kullanılmıştır. Önerilen yaklaşım Cezayir bölgesi için değerlendirilmiş ve geleneksel tek model yaklaşımlarına göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yao vd. (Yao ve ark., 2018) güneş ışınımı tahmini için iki farklı destek vektör makinesi modelini içeren bir yaklaşım geliştirmiştir. Bu yaklaşımda birinci modelin eğitiminde geleneksel meteorolojik veriler kullanılırken, ikinci modelde geleneksel verilere ek olarak hava kalitesi endeksi kullanılmıştır. Hava kalitesi endeksi girdisi kullanılarak eğitilen modelin birinci modele oranla genellikle daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

Son zamanlarda araştırmacılar, yukarıda örnekleri verilmiş olan yapay sinir ağları, destek vektör makineleri gibi tek tahmin modeline sahip çalışmalara, farklı yöntemlerin avantajlarını en üst düzeye çıkarmak ve böylelikle tahmin başarısını arttırabilmek amacıyla farklı algoritmalar ekleyerek hibrit yöntemler ve öğrenme yaklaşımları geliştirmişlerdir. Geliştirilen bu yaklaşımlar ve yöntemlerle birlikte, orijinal güneş ışınımı zaman serisi, önışleme algoritmaları kullanılarak daha kolay modellenebilecek bir dizi sabit bileşene ayrıştırılmış, ardından her bileşen için tahmin modelleri bileşenlerin özelliklerine göre oluşturulmuştur (Cao ve Cao, 2006; Alvanitopoulos ve ark., 2014; Monjoly ve ark., 2017; Li ve ark., 2018; Altan ve ark., 2019). Teorik ve deneysel sonuçlar, hibrit yöntemler ve öğrenme yaklaşımlarının tahmin performansını etkili bir şekilde iyileştirebileceğini göstermektedir (Ji ve Chee, 2011; Sun ve ark., 2018).

Bu çalışmanın amacı; doğrusal olmayan dinamiklere sahip güneş ışınımı zaman serilerinin tahmininde ayırıştırma-birleştirme öğrenme yaklaşımının uygulanabilirliğinin ve performansının araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda Afyon Kocatepe Üniversitesinde ölçülen 1 yıllık güneş ışınım verisi kullanılarak 15 günlük güneş ışınım verisi saatlik olarak tahmin edilmiştir. Öğrenme yaklaşımında ayırıştırma algoritması olarak ampirik kip ayrışımı (AKA), bireysel tahminler için ise en küçük kareler destek vektör regresyonu (EKK-DVR) yöntemleri kullanılmıştır. EKK-DVR modelleri için en uygun parametre değerleri 5 katlamalı çapraz doğrulama yöntemi ve grid arama algoritması kullanılarak belirlenmiştir. Söz konusu modellerin oluşturulması ve çalıştırılmasında MATLAB R2018b yazılımından yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ayırıştırma-birleştirme öğrenme yaklaşımının güneş ışınımı tahmininde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

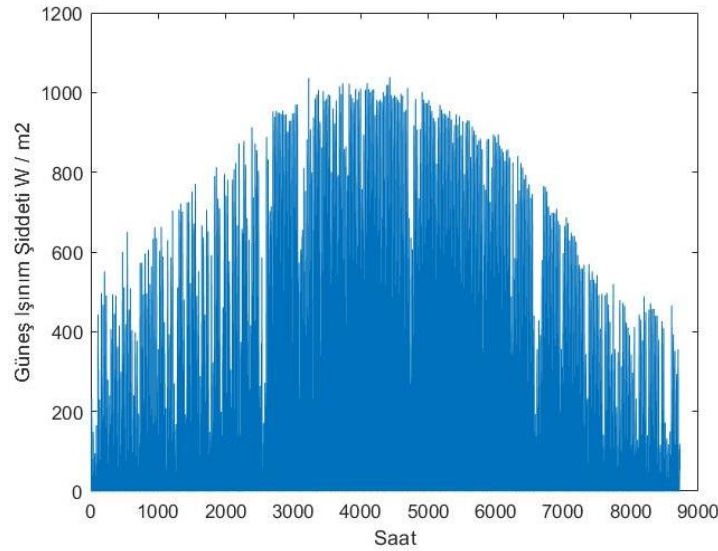
Makalenin organizasyonu şu şekilde planlanmıştır: ilk olarak materyal ve yöntem başlığı altında; kullanılan veri, ayırıştırma-birleştirme öğrenme yaklaşımı, ampirik kip ayrışımı ve en küçük kareler destek vektör makineleri açıklanmıştır. Ardından bulgular ve tartışmalar başlığı altında; veri hazırlama

süreci, değerlendirme kriterleri ve yapılan deneysel çalışmalardan bahsedilmiştir. Son olarak yapılan deneysel çalışmalara ait analiz sonucuna yer verilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Kullanılan Veri

Bu çalışmada kullanılan güneş ışınımı verileri 1 Ocak 2013 ve 31 Aralık 2013 tarihleri arasında Afyon Kocatepe Üniversitesi yerleşkesinde konumlandırılan Kipp&Zonen marka CMP-6 model bir pıranometre ile saatlik olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Bu pıranometre, $5-20 \mu\text{VW}^{-1}\text{m}^2$ ölçme hassasiyetine ve 64 ısıl çift bileşenlerini algılayabilen bir yapıya sahiptir. Şekil 1’de çalışmada kullanılan bir yıllık veriler sunulmuştur. Afyonkarahisar iline ait 1 yıllık saatlik güneş ışınım değerleri incelendiğinde, güneş ışınım değerlerinin belirli bir trend veya değişime sahip olmadığı, bununla birlikte farklı nedenlere bağlı olarak beklenmedik değişimler gözlenebildiği görülmektedir. Dolayısıyla güneş ışınımı değişimini modellemek oldukça karmaşık bir problem olmakla birlikte, doğrusal olmayan yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

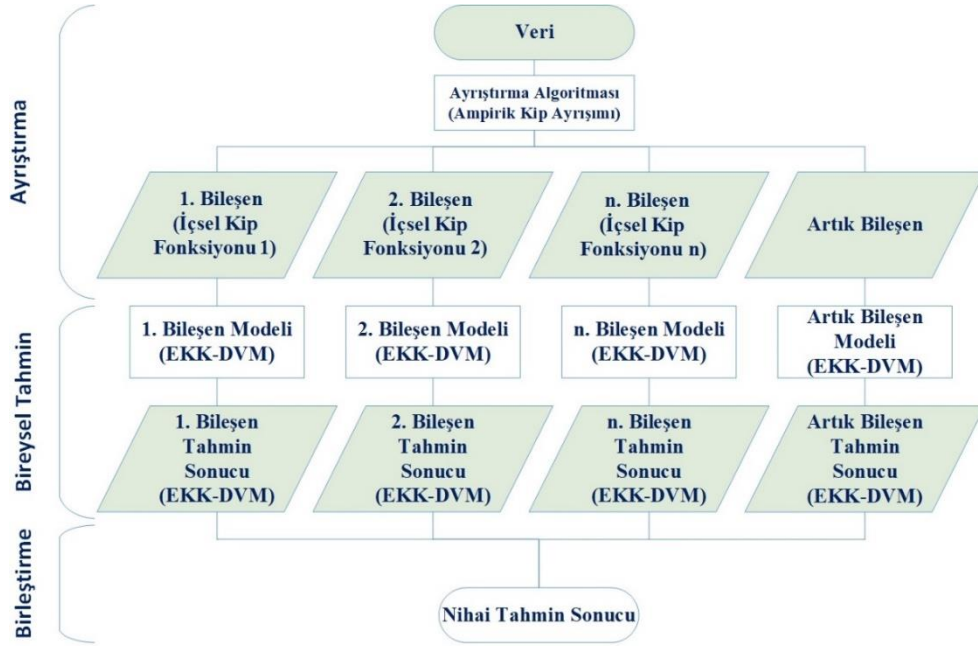


Şekil 1. 1 Ocak 2013 ve 31 Aralık 2013 tarihleri arasında saatlik olarak ölçülen Afyon güneş ışınım verisi

Ayırıştırma – Birleştirme Öğrenme Yaklaşımı

Bir olaya ilişkin gözlem değerlerinin zamana göre sıralanmasıyla oluşturulan dizilere zaman serisi adı verilmektedir. Güneş ışınımı, rüzgâr hızı gibi doğrusal ve durağan olmayan bir yapıya sahip zaman serilerinin modellenmesi oldukça karmaşık bir problemdir. Bu problemi basitleştirmek ve tahmin başarısını arttırabilmek amacıyla Huang vd. (Huang ve ark., 1998) tarafından parçala ve fethet mantığına sahip, ayırıştırma-birleştirme öğrenme yaklaşımı önerilmiştir. Önerilen bu yaklaşım ile, modellenmesi güç olabilecek zaman serileri alt bileşenlere parçalanmakta ve tekrar birleştirilmektedir. Bu makalede de kullanılan yaklaşım 3 ana adımdan oluşmaktadır. Şekil 2’de ilgili öğrenme yaklaşımına ait akış diyagramı verilmiştir.

1. Ayırıştırma: Seçilen ayırıştırma algoritması kullanılarak, zaman serisi kendisini oluşturan daha anlamlı, modellenmesi ve analizi nispeten daha kolay alt bileşenlere ayrıştırılır.
2. Bireysel Tahmin: Ayırıştırma sonucu ortaya çıkan alt bileşenler seçilen makine öğrenmesi yöntemi kullanılarak modellenir ve tahmin sonuçları elde edilir.
3. Birleştirme: Son aşama olan birleştirme aşamasında bireysel tahmin sonuçları kullanılarak nihai tahmin sonucu elde edilir.



Şekil 2. Çalışmada Kullanılan Ayırıştırma-Birleştirme öğrenme yaklaşımı akış diyagramı

Literatürde ayırıştırma-birleştirme öğrenme yaklaşımında kullanılan farklı birçok ayırıştırma algoritması ve tahmin yöntemi bulunmaktadır. Bu makalede, ayırıştırma algoritması olarak Ampirik Kip Ayırışımı yöntemi, tahmin ve modelleme için ise En Küçük Kareler Destek Vektör Makineleri tercih edilmiştir.

Ampirik Kip Ayırışımı (AKA)

Huang vd. tarafından önerilen Ampirik Kip Ayırışımı (AKA), sinyali, kendisini oluşturan İçsel Kip Fonksiyonları'na (İKF) ve artık bileşene ayırıştıran bir sinyal ayırıştırma yöntemidir. Bir salınımin İKF olarak adlandırılabilmesi için; yerel minimum ve maksimum noktaları sayısının birbirine eşit veya aralarındaki farkın en fazla bir olması, ayrıca alt ve üst zarfların ortalamalarının her noktada sıfır olması gerekmektedir (Huang ve ark.,1998).

AKA'yı diğer ayırıştırma yöntemlerinden ayıran en büyük fark sinyalin özelliğine bakmaksızın, herhangi bir ön bilgi gerektirmeden bileşenlerine ayırıştırabilmesidir. AKA yöntemi ile İKF ve artık bileşene ayırıştırma algoritması aşağıdaki gibidir; (Rato ve ark., 2008)

1. İlk olarak ayırıştırılmak istenen sinyal $x(t)$ içerisindeki tüm yerel maksimum M_i , $i = 1,2, \dots$ ve minimum m_k , $k = 1,2, \dots$ noktaları bulunur.
2. Bulunan yerel maksimum ve minimum noktaları kübik interpolasyon yöntemiyle birleştirilerek alt $m(t)$, $f_m(m_k, t)$ ve üst M_t , $f_M = (M_i, t)$ zarflar elde edilir.
3. Alt ve üst zarfların ortalamaları bulunur, $e(t) = (M(t) + m(t))/2$.
4. Elde edilen alt ve üst zarfların ortalaması sinyalden çıkartılır, $h(t) = x(t) - e(t)$.
5. $h(t)$ sinyalinin İKF olma şartlarını sağlayıp sağlamadığı kontrol edilir. Şartlar sağlanıyorsa $\phi_i(t) = h(t)$ olur ve 6. adıma geçilir. Aksi takdirde $x(t) = h(t)$ olur ve 1. adıma dönlür.
6. İKF, $\phi_i(t)$, elde edildikten sonra sinyalden çıkartılır $x(t) = x(t) - \phi_i(t)$, ve $x(t)$ birden fazla yerel minimum veya maksimum noktası içeriyorsa adım 1'e dönlür. Aksi takdirde artık bileşen $r(t)$ (sabit, monoton artan veya azalan sinyal) elde edilmiş olur ve ayırıştırma sonlandırılır.

AKA algoritması sonrası sinyal kendisini oluşturan n adet İKF ve artık bileşene ayırıştırılmış olur.

$$x(t) = \sum_{i=1}^n \varphi_i(t) + r(t) \quad (1)$$

Asıl sinyalden elde edilen tüm İKF'ler farklı frekans aralıklarına sahiptir ve bu nedenle sinyalin farklı detaylarını vurgulayabilirler. AKA yönteminin diğer yöntemlere göre temel avantajı, temel fonksiyonun, önceden belirlenmiş bir sabit temel fonksiyondan ziyade doğrudan orijinal sinyalden türetilmesidir. Özellikle doğrusal ve durağan olmayan sinyallerin analizi için kullanımı oldukça uygundur (Sun ve ark., 2018).

En Küçük Kareler Destek Vektör Makineleri (EKK-DVM)

Sınıflandırma ve regresyon problemlerinin çözümünde kullanılan Destek Vektör Makineleri (DVM), ilk olarak Vapnik vd. tarafından önerilmiş bir makine öğrenmesi yöntemidir. (Vapnik, 2013) Yapısal risk minimizasyonu ve istatistiksel öğrenme teorisine dayanan çalışma ilkesi sayesinde, geleneksel makine öğrenmesi yöntemlerinde karşılaşılan düşük yakınsama oranı, yerel minimuma takılma ve aşırı doyum (overfitting) gibi sorunlarla karşılaşmaz (Lu ve ark., 2002).

DVM'i diğer makine öğrenmesi yöntemlerine göre avantajlı kılan bu özelliklerine rağmen, büyük ölçekli verilerde, hesaplama yükünün beraberinde getirdiği yavaşlama sorunu çözüm sürecini oldukça uzatmaktadır. Bu sıkıntının önüne geçebilmek amacıyla Suykens vd. tarafından En Küçük Kareler Destek Vektör Makineleri (EKK-DVM) önerilmiştir (Suykens ve ark., 2002). En Küçük Kareler Destek Vektör Makineleri regresyon problemlerinin çözümünde kullanıldığı takdirde En Küçük Kareler Destek Vektör Regresyon (EKK-DVR) olarak adlandırılabilir.

Destek vektör regresyon (DVR) yöntemi, verinin haritalama fonksiyonu kullanarak girdi uzayından daha yüksek boyutlu bir uzaya taşınıp, bu uzayda doğrusal regresyon uygulanması esasına dayanır ve şu şekilde formüle edilebilir; (Sun ve ark., 2018)

$$f(x) = w^T \varphi(x) + b \quad (2)$$

$\varphi(x)$ doğrusal olmayan haritalama fonksiyonu, $f(x)$ tahmin değeri, w^T ve b ağırlıklardır. 2 nolu eşitliği optimizasyon problemine çevirirsek;

$$\min \frac{1}{2} w^T w + \frac{\gamma}{2} \sum_{t=1}^T (\xi_t - \xi_t^*) \quad (3)$$

$$\begin{cases} w^T \varphi(x_t) + b - y_t \leq \varepsilon + \xi_t, (t = 1, 2, \dots, T) \\ y_t - (w^T \varphi(x_t) + b) \leq \varepsilon + \xi_t^*, (t = 1, 2, \dots, T) \\ \xi_t, \xi_t^* \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

γ model kompleksliğini ve eğitim hatasını dengeleyen düzenleme faktörüdür. ξ_t ve ξ_t^* parametreleri ise aylak değişkenleri (slack variable) ifade etmektedir. Bu DVM optimizasyon problemini çözmek yukarıda bahsedildiği gibi zaman alıcı olacağı için EKK-DVR kullanılarak problem;

$$\min \frac{1}{2} w^T w + \frac{\gamma}{2} \sum_{t=1}^T (e_t^2) \quad (5)$$

$$y_t = w^T \varphi(x_t) + b + e_t, (t = 1, 2, \dots, T) \quad (6)$$

Şekline dönüştürülür. e_t parametresi t. veri için gerçek ve hesaplanan çıktı arasındaki hatayı belirtir. (Sun ve ark., 2018) (Genç, 2018)

EKK-DVR’de kullanılabilecek birçok haritalama fonksiyonu bulunmaktadır. Bu çalışmada diğer haritalama fonksiyonlarına oranla parametreleri nispeten daha kolay ayarlanabilen, eğitim verilerini sonsuz uzayda doğrusal olmayan şekilde haritalandırabilen ve literatürdeki çalışmalarda oldukça sık kullanılan Gaussian RBF radyal tabanlı haritalama fonksiyonu (Gaussian RBF) tercih edilmiştir. Gaussian radyal tabanlı haritalama fonksiyonuna ait denklem eşitlik 7’de verilmiştir (Genç, 2018).

$$K(x, x_t) = \exp\left(-\frac{\|x - x_t\|^2}{\sigma^2}\right) \quad (7)$$

Burada σ^2 radyal tabanlı harita fonksiyonun genişliğini ifade etmektedir. Özetle, EKK-DVR modellemesinde eşitlik 5’de verilen düzenleme faktörü γ (gama) ve eşitlik 7’de verilen Gaussian radyal tabanlı haritalama fonksiyonunun genişlik parametresi σ^2 (sigma) olmak üzere iki adet kalibre edilmesi gereken parametre bulunmaktadır. Bu parametre değerlerinin artırılıp azaltılmasıyla modelin daha doğrusal veya daha kompleks bir yapıya sahip olması sağlanabilmektedir. Bu nedenle zaman serisinin yapısına en uygun modelin oluşturulabilmesi için parametre değerlerinin en optimal şekilde belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Gerçekleştirilen çalışmada en uygun parametre değerlerinin bulunması için 5 katlamalı çapraz doğrulama yöntemi ve grid arama algoritması kullanılmıştır. Ayrıca EKK-DVR modeli Pelckmans ve arkadaşları tarafından geliştirilen EKK-DVM Matlab araç kutusu kullanılarak oluşturulmuştur. (Pelckmans ve ark., 2002)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, Ayırıştırma - Birleştirme öğrenme yaklaşımının uygulanabilirliği ve performansı, ölçülen güneş ışınım şiddeti verileri kullanılarak matlab ortamında test edilmiştir. İlk olarak veri hazırlama ve değerlendirme kriterlerine, ardından deney sonuçlarına yer verilmiştir.

Veri Hazırlama ve Değerlendirme Kriterleri

Öğrenme yaklaşımının performansını arttırabilmek ve veriyi ayırıştırma ve modelleme sürecine hazır hale getirebilmek için güneş ışınım verisi birtakım ön işlemlerden geçirilmiştir. İlk olarak; 1 Ocak 2013 ile 31 Aralık 2013 tarihleri arasında saatlik olarak ölçülen 8760 güneş ışınım gözlem değerini içeren veri setinden, güneş ışınım değerinin sıfır olduğu değerler (güneşin bulunmadığı saatlere ait ışınım değerleri) çıkartılmıştır ve veri seti 4235 değere indirgenmiştir. Bu değerlerin veri setinden çıkartılmasıyla, ayırıştırma ve modelleme sürecinde işlem yükünün hafifletilmesi ve performansın arttırılması hedeflenmiştir. İkincil olarak veri seti, eğitim verisi ve test verisi olmak üzere iki sınıfa ayrılmıştır. Bu kapsamda, 1 Ocak 2013 ve 16 Aralık 2013 tarihleri arasında gözlenen 4100 güneş ışınım değeri ayırıştırma ve modelleme süreçlerinde kullanılmıştır. 17 Aralık 2013 ve 31 Aralık 2013 tarihleri arasında ölçülen 135 güneş ışınım gözlem değeri ise test verisi olarak ayrılmış ve eğitime dahil edilmemiştir.

Ayırıştırma – Birleştirme öğrenme yaklaşımının performansının değerlendirilmesinde, Ortalama Hata Kare Kökü (Root Mean Square Error - RMSE) hata ölçüt kriteri kullanılmıştır. RMSE, makine öğrenmesi modelinin tahmin ettiği değer ile gerçek değer arasındaki uzaklığın hesaplanmasında sıklıkla kullanılan hata ölçüt kriteridir. Eşitlik 8. de RMSE ‘ye ait formül verilmiştir.

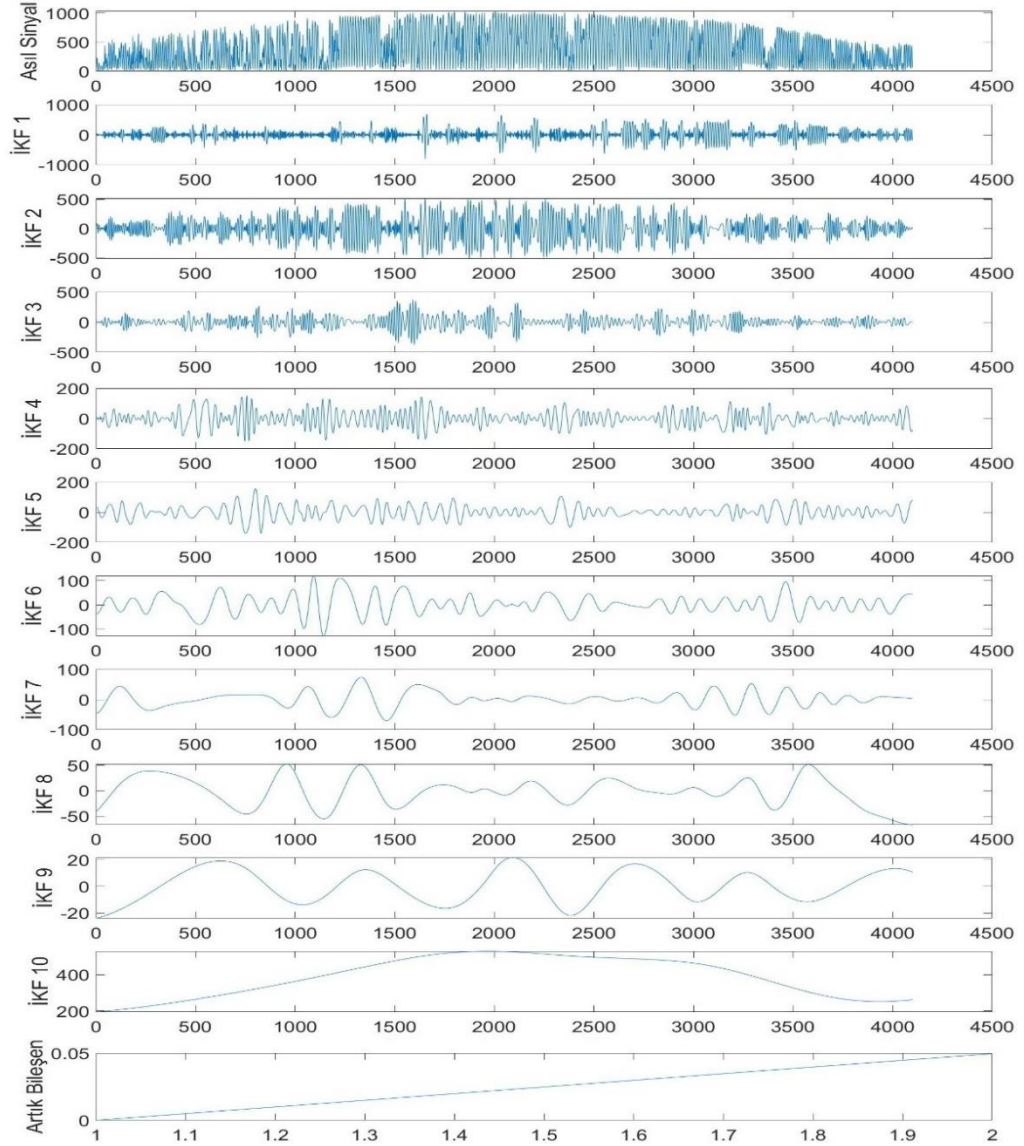
$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (y_n - \hat{y}_n)^2}{N}} \quad (8)$$

Burada y_n zaman serisinde n. zamandaki gözlenen gerçek değeri, \hat{y}_n ise tahmin edilen değeri ifade etmektedir. İlgili formül kullanılarak test verisi üzerinde gerçekleştirilen deneylerde her bir gözlem noktası için gerçek değer ile bulunan tahmin değeri arasındaki fark hesaplanarak toplam hata değerine ulaşılmıştır. Bu sayede yöntemin performansı değerlendirilmiştir.

Deney Sonuçları

Güneş ışınımı şiddeti verilerinin 15 günlük saatlik tahminini gerçekleştirebilmek amacıyla, eğitim verisi, ilk olarak öğrenme yaklaşımının ilk basamağı olan ayırıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Literatürde zaman serilerini bileşenlerine ayırıştırmakta sıklıkla kullanılan fourier analizi, doğrusal olmayan bir sistemin doğrusal sistemlere indirilmesi mantığına dayanmaktadır. Bu yöntem matematiksel olarak oldukça geçerli olmasına rağmen zaman serisinin yüksek doğrusal olmayan dinamiklere sahip olması durumunda etkin çalışmamaktadır. Zaman serilerinin bileşenlerine ayırıştırılmasında kullanılan bir diğer ayırıştırma yöntemi dalgacık analizi ise ayarlanabilir pencere kullanılarak fourier analizi yapılmasını ifade etmektedir. İlgili bu yöntemler durağan olmayan zaman serilerinde kullanılmasına rağmen doğrusal ayırıştırma prensibine dayanmaktadırlar ve taban fonksiyonu seçimi gerektirmektedirler. (Huang ve ark., 1998) AKA yöntemi, zaman serisinin dinamik özelliklerinden bağımsız olarak, herhangi bir ön bilgi gerektirmeden zaman serisini bileşenlerine kolayca ayırıştırabilmektedir. Güneş ışınımı zaman serilerinin doğrusal ve durağan olmayan yapısının göz önünde bulundurulması ve herhangi bir ön bilgiye ihtiyaç duyulmaması nedeniyle çalışmamızda ayırıştırma işlemi için AKA ayırıştırma algoritması tercih edilmiştir. Matlab R2018b yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen AKA ayırıştırma algoritması sonrası, eğitim verisine ait asıl sinyal, kendisini oluşturan 10 İKF ve artık bileşene ayırıştırılmıştır. Şekil 3'te gösterilen AKA ayırıştırma algoritması sonucu oluşan İKF'ler incelendiğinde, her bir İKF'nin farklı frekans bilgileri içerdiği ve sinyalin farklı karakteristik özelliklerini yansıttığı görülebilmektedir. Ayrıca asıl sinyalden daha az karmaşıklığa sahip İKF'lerin elde edilmesiyle birlikte, doğrusal ve durağan olmayan yapıya sahip zaman serisi modellenmesi gibi oldukça güç olabilecek bir problem, nispeten daha basit çözülebilecek problemler haline getirilmiştir.

Ayırıştırma işlemi sonucunda ortaya çıkan İKF'lerin modellenmesi ve bireysel tahminlerinin yapılabilmesi için EKK-DVR makine öğrenmesi yöntemi kullanılmıştır. İlgili modellerin matlab ortamında oluşturulmasında EKK-DVM Matlab araç kutusundan faydalanılmıştır. Bu yöntemde; her bir İKF'nin modellenmesinde, ayarlanması gereken parametre sayısının diğer haritalama fonksiyonlarına göre az olması ve literatürde oldukça yaygın şekilde kullanılması nedeniyle Gaussian RBF haritalama fonksiyonu tercih edilmiştir. EKK-DVR parametrelerinin, regresyon tahmin doğruluğu üzerinde büyük etkisi bulunmasından dolayı, en uygun parametre değerlerinin bulunması başarılı tahminler üretebilmek için oldukça kritik öneme sahiptir. (Lu ve ark., 2009). Bu nedenle yapmış olduğumuz çalışmada eğitim verisinde en az hatayı üreten gama (γ) ve sigma (σ^2) değerlerinin bulunabilmesi için 5 katlamalı çapraz doğrulama yöntemi ve grid arama algoritması kullanılmıştır. Grid arama algoritması, belirli aralıklarda bulunan tüm (γ, σ^2) çiftlerini deneyerek en iyi çapraz doğruluk derecesine sahip çifti bulmayı amaçlamaktadır. 5 katlamalı çapraz doğrulama yöntemi ile grid arama algoritması sonucu bulunan ve Çizelge 1'de sayısal olarak verilen γ ve σ^2 parametre değerleri kullanılarak her bir İKF ayrı ayrı modellenmiş ve eğitimleri gerçekleştirilmiştir. Eğitilen modellerden elde edilen gelecek 15 güne ait 135 saatlik tahmin sonuçları toplanarak nihai tahmin sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen tahmin sonuçları ve eğitime dahil edilmeyen 17 Aralık 2013 ve 31 Aralık 2013 tarihlerine ait 135 güneş ışınımı test verisi kullanılarak hesaplanan RMSE hata ölçütü değeri 145.157 W m⁻² olarak bulunmuştur.



Şekil 3. Ampirik Kip Ayrışımı sonucunda oluşan İçsel Kip Fonksiyonları (İKF)

Çizelge 1. 5 katlamalı çapraz doğrulama yöntemi ve grid arama algoritması kullanılarak bulunan γ ve σ^2 değerleri

İKF	Gama (γ)	Sigma(σ^2)
1	15.154	5.229
2	1 596.943	15.012
3	147 689.608	52.308
4	106 220 773.470	116.009
5	4 137 548.035	10.724
6	157 348 544.841	3.665
7	698 561 532.728	0.422
8	4 309 188.157	0.057
9	7 306 008.629	0.022
10	46 785 808.536	0.002

RMSE hata ölçütü değerinin küçük olması, tahmin edilen değer gerçeğe daha yakın olduğunu göstermektedir. Bu nedenle çalışmalarda RMSE hata değerinin oldukça küçük olması istenmektedir. Güneş ışınımı tahmininde, tahmin edilmek istenen zaman ufku arttıkça başarılı tahminler yapmak zorlaşmaktadır. Geleneksel olarak kullanılan birçok yöntemde, yüksek çözünürlüklü ve uzun periyotlu başarılı tahminler yapmak pek mümkün değildir. Bununla birlikte, güneş ışınımı zaman serisinin sahip olduğu doğrusal ve durağan olmayan yapı çalışmamızda ele aldığımız problemin güçlüğünü ortaya koymaktadır. Bu problem karşısında Ayırıştırma – Birleştirme öğrenme yaklaşımı kullanılarak güneş ışınımı zaman serisi kendisini oluşturan alt bileşenlerine ayrıştırılmıştır ve elde edilen her bir bileşen kendi karakterine uygun şekilde modellenmiştir. Bu sayede karmaşık ve çözümü güç olan problem, çözümü nispeten daha kolay parçalara indirgenmiştir. Ayrıca 17 Aralık 2013 ve 31 Aralık 2013 tarihleri arasında bulunan 15 günün saatlik olarak tahminini ele alınan problemin zorluğu düşünüldüğünde 145.157 Wm^{-2} RMSE değeri gibi kabul edilebilir bir hata oranıyla gerçekleştirebilmiştir.

SONUÇ

Bu makalede, güneş ışınımının saatlik bir zaman vektörü şeklinde tahmini için Ayırıştırma-Birleştirme öğrenme yaklaşımına sahip bir uygulama gerçekleştirilmiş ve yöntemin performansı, uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu sayede sadece tek bir saat sonraki ışınım değerinin tahmini yerine 135 saat ilerisine kadar saatlik tahmin yapılabilmektedir. İnceleme için Afyon Kocatepe Üniversitesine yerleştirilmiş bir piranometre aracılığıyla saatlik olarak toplanan bir yıllık güneş ışınım verisi kullanılmıştır. Öğrenme yaklaşımının ilk adımı olan ayırıştırma algoritması için AKA, modelleme ve tahmin için ise EKK-DVR makine öğrenmesi yöntemi tercih edilmiştir. EKK-DVR yönteminde bulunan parametrelerin en uygun değerleri grid arama algoritması ve 5 katlamalı çapraz doğrulama yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Yaklaşımın tahmin doğruluğu RMSE değerlendirme kriteri kullanılarak ölçülmüştür ve RMSE hata ölçütü değeri 145.157 Wm^{-2} olarak bulunmuştur.

Güneş ışınım tahmininde, tahmin edilecek ışınım değerinin uzaklığı ile tahmin zorluğunun doğru orantılı olarak arttığı düşünüldüğünde, çalışmamızda gerçekleştirdiğimiz 17 Aralık 2013 ve 31 Aralık 2013 tarihleri arasında bulunan 15 günün saatlik olarak tahmininin oldukça güç bir problem olduğu görülebilmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde, çalışmamızda kullanılan Ayırıştırma-Birleştirme yaklaşımının makul bir hata değeriyle başarılı bir sonuç verdiği gözlenmiştir. Bu nedenle, güneş ışınım şiddeti tahmini ve benzeri çalışmalarda kullanılabilir bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır. İleriki çalışmalarda, öğrenme yaklaşımının farklı yöntemler kullanılarak uygulanması ve sonuçlarının incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akarşlan E, Hocoğlu FO, Edizkan R, 2014. A novel M-D (multi-dimensional) linear prediction filter approach for hourly solar radiation forecasting. *Energy*, 73, 978–986. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.113>
- Alsina EF, Bortolini M, Gamberi M, Regattieri A, 2016. Artificial neural network optimisation for monthly average daily global solar radiation prediction. *Energy Conversion and Management*, 120, 320–329. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.101>
- Altan A, Karasu S, Bekiros S, 2019. Digital currency forecasting with chaotic meta-heuristic bio-inspired signal processing techniques. *Chaos, Solitons and Fractals*, 126, 325–336. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2019.07.011>
- Alvanitopoulos PF, Andreadis I, Georgoulas N, Zervakis M, Nikolaidis N, 2014. Solar radiation prediction model based on Empirical Mode Decomposition. *IST 2014 - 2014 IEEE International Conference on Imaging Systems and Techniques, Proceedings*, 161–166. <https://doi.org/10.1109/IST.2014.6958466>

- Behrang MA, Assareh E, Ghanbarzadeh A, Noghrehabadi AR, 2010. The potential of different artificial neural network (ANN) techniques in daily global solar radiation modeling based on meteorological data. *Solar Energy*, 84(8), 1468–1480. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.05.009>
- Belaid S, Mellit A, 2016. Prediction of daily and mean monthly global solar radiation using support vector machine in an arid climate. *Energy Conversion and Management*, 118, 105–118. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.082>
- Bracale A, Caramia P, Carpinelli G, Di Fazio AR, Ferruzzi G, 2013. A Bayesian method for Short-Term probabilistic forecasting of photovoltaic generation in smart grid operation and control. *Energies*, 6(2), 733–747. <https://doi.org/10.3390/en6020733>
- Cao JC, Cao SH, 2006. Study of forecasting solar irradiance using neural networks with preprocessing sample data by wavelet analysis. *Energy*, 31(15), 3435–3445. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.04.001>
- Chen JL, Li GS, Wu SJ, 2013. Assessing the potential of support vector machine for estimating daily solar radiation using sunshine duration. *Energy Conversion and Management*, 75, 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.06.034>
- Chen S, Gooi HB, Wang MQ, 2013. Solar radiation forecast based on fuzzy logic and neural networks. *Renewable Energy*, 60, 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.05.011>
- Chu Y, Pedro HTC, Coimbra CFM, 2013. Hybrid intra-hour DNI forecasts with sky image processing enhanced by stochastic learning. *Solar Energy*, 98(PC), 592–603. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.10.020>
- Dong Z, Yang D, Reindl T, Walsh WM, 2013. Short-term solar irradiance forecasting using exponential smoothing state space model. *Energy*, 55, 1104–1113. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.027>
- Eroğlu H, 2018. The Suitability Map Determination for Solar Power Plants: A Case Study. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 8(4), 97–106. <https://doi.org/10.21597/jist.430615>
- Genç, A. 2018. Denim Kumaşın Laminasyon Teknikleriyle Fonksiyonelleştirilmesinin Araştırılması, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış). <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Guermoui M, Abdelaziz R, Gairaa K, Djemoui L, Benkaciali S, 2020. New temperature-based predicting model for global solar radiation using support vector regression. *International Journal of Ambient Energy*, 1–11. <https://doi.org/10.1080/01430750.2019.1708792>
- Hocaoğlu FO, 2011. Stochastic approach for daily solar radiation modeling. *Solar Energy*, 85(2), 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.003>
- Hocaoğlu FO, Serttas F, 2017. A novel hybrid (Mycielski-Markov) model for hourly solar radiation forecasting. *Renewable Energy*, 108, 635–643. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.08.058>
- Huang NE, Shen Z, Long SR, Wu MC, Shih HH, Zheng Q, Liu HH, 1998. The empirical mode decomposition and the Hilbert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 454(1971), 903–995. <https://doi.org/10.1098/rspa.1998.0193>
- Ji W, Chee KC, 2011. Prediction of hourly solar radiation using a novel hybrid model of ARMA and TDNN. *Solar Energy*, 85(5), 808–817. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.01.013>
- Karasu S, Altan A, 2019. Recognition Model for Solar Radiation Time Series based on Random Forest with Feature Selection Approach. *ELECO 2019 - 11th International Conference on Electrical and Electronics Engineering*, 8–11. <https://doi.org/10.23919/ELECO47770.2019.8990664>
- Karasu S, Altan A, Sarac Z, Hacıoğlu R, 2017. PREDICTION OF SOLAR RADIATION BASED ON MACHINE LEARNING METHODS. In *The Journal of Cognitive Systems*, 2(1), 16-20. www.dergipark.gov.tr/jcs
- Koç A, Yağlı H, Koç Y, Uğurlu İ, 2018. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Görünümünün Genel Değerlendirilmesi. In *Mühendis ve Makina*, 59 (692) , 86-114. <https://dergipark.org.tr/pub/muhendismakina/issue/48388/614281>

- Kok B, Benli H, 2017. Energy diversity and nuclear energy for sustainable development in Turkey. *Renewable Energy*, 111, 870–877. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.001>
- Lazarevska E, 2016. Neural network approach based on convex incremental learning machine for prediction of diffuse solar radiation. *International Congress on Ultra Modern Telecommunications and Control Systems and Workshops*, 2016-December, 29–36. <https://doi.org/10.1109/ICUMT.2016.7765228>
- Li FF, Wang SY, Wei JH, 2018. Long term rolling prediction model for solar radiation combining empirical mode decomposition (EMD) and artificial neural network (ANN) techniques. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 10(1), 013704. <https://doi.org/10.1063/1.4999240>
- Li Q, Meng Q, Cai J, Yoshino H, Mochida A, 2009. Predicting hourly cooling load in the building: A comparison of support vector machine and different artificial neural networks. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.033>
- Lu CJ, Lee TS, Chiu CC, 2009. Financial time series forecasting using independent component analysis and support vector regression. *Decision Support Systems*, 47(2), 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.dss.2009.02.001>
- Lu W, Wang W, Leung AYT, Lo SM, Yuen RKK, Xu Z, Fan H, 2002. Air pollutant parameter forecasting using support vector machines. *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks*, 1, 630–635. <https://doi.org/10.1109/ijcnn.2002.1005545>
- Mecibah MS, Boukelia TE, Tahtah R, Gairaa K, 2014. Introducing the best model for estimation the monthly mean daily global solar radiation on a horizontal surface (Case study: Algeria). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 36, pp. 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.054>
- Meenal R, Selvakumar AI, 2018. Assessment of SVM, empirical and ANN based solar radiation prediction models with most influencing input parameters. *Renewable Energy*, 121, 324–343. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.005>
- Mellit A, Benhanem M, Kalogirou SA, 2006. An adaptive wavelet-network model for forecasting daily total solar-radiation. *Applied Energy*, 83(7), 705–722. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2005.06.003>
- Moghaddamia A, Remesan R, Kashani MH, Mohammadi M, Han D, Piri J, 2009. Comparison of LLR, MLP, Elman, NNARX and ANFIS Models-with a case study in solar radiation estimation. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 71(8–9), 975–982. <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2009.04.009>
- Mokhtarzad M, Eskandari F, Jamshidi VN, Arabasadi A, 2017. Drought forecasting by ANN, ANFIS, and SVM and comparison of the models. *Environmental Earth Sciences*, 76(21), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7064-0>
- Monjoly S, André M, Calif R, Soubdhan T, 2017. Hourly forecasting of global solar radiation based on multiscale decomposition methods: A hybrid approach. *Energy*, 119, 288–298. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.061>
- Pelckmans K, Suykens JA, Van Gestel T, De Brabanter J, Lukas L, Hamers B, Vandewalle J, (2002). LS-SVMlab: a matlab/c toolbox for least squares support vector machines. *Tutorial. KULeuven-ESAT. Leuven, Belgium*, 142(1–2).
- Piri J, Shamshirband S, Petković D, Tong CW, Rehman MHU, 2015. Prediction of the solar radiation on the Earth using support vector regression technique. *Infrared Physics and Technology*, 68, 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2014.12.006>
- Rato RT, Ortigueira MD, Batista AG, 2008. On the HHT, its problems, and some solutions. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 22(6), 1374–1394. <https://doi.org/10.1016/j.ymsp.2007.11.028>
- Sun S, Wang S, Zhang G, Zheng J, 2018. A decomposition-clustering-ensemble learning approach for solar radiation forecasting. *Solar Energy*, 163, 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.006>
- Suykens JAK, Van GT, Brabanter JD, Moor BD, Vandewalle J, 2002. *Least Squares Support Vector Machines*. World Scientific, Singapore. Singapore: World Scientific Pub. Co.

- Trapero JR, Kourentzes N, Martin A, 2015. Short-term solar irradiation forecasting based on dynamic harmonic regression. *Energy*, 84, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.02.100>
- Vapnik V, 2013. *The nature of statistical learning theory*. Springer science & business media.
- Voyant C, Muselli M, Paoli C, Nivet ML, 2012. Numerical weather prediction (NWP) and hybrid ARMA/ANN model to predict global radiation. *Energy*, 39(1), 341–355. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.01.006>
- Yadav AK, Chandel SS, 2014. Solar radiation prediction using Artificial Neural Network techniques: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 33, pp. 772–781. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.055>
- Yang D, Ye Z, Lim LHI, Dong Z, 2015. Very short term irradiance forecasting using the lasso. *Solar Energy*, 114, 314–326. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.01.016>
- Yao W, Zhang C, Hao H, Wang X, Li X, 2018. A support vector machine approach to estimate global solar radiation with the influence of fog and haze. *Renewable Energy*, 128, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.05.069>

S-Bant Adımlı Septum Kutuplaştırıcı Tasarımı ve Analizi

Volkan AKAN^{1*}

ÖZET: Dalga kılavuzlarının kullanılma fikri ve ilk tasarımları on dokuzuncu yüzyılın ikinci yarısına kadar uzanmaktadır. Ayrıca İkinci Dünya Savaşı'nda özellikle radar teknolojisinin temellerinin atılmasıyla dalga kılavuzları ve bu iletim hatları üzerinde tasarlanarak üretilen RF/Mikrodalga bileşenler kablosuz haberleşme teknolojilerinin vazgeçilmez yapılarından birisi olmuştur. Günümüzde de özellikle yüksek güç ihtiyacı olan RF/Mikrodalga sistemlerde sıklıkla görev almaktadırlar. Ayrıca dairesel kutuplanmalı açıklık antenler ve bu antenlerin besleme bileşenleri özellikle uydu haberleşmesinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Mobil haberleşme sistemlerinde kutuplanma kaybının azaltılması, veri hızının artırılması için kutuplanma çeşitliğinin kullanılması vb. uygulamalarda bu yapılara ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle dalga kılavuzu ile beslenen antenlerin dairesel kutuplanmalı elektromanyetik dalga yayması ya da alması için kutuplaştırıcı yapıları kullanılmaktadır. Bu yapılar antenin çevresine yerleştirilen özellikte olabileceği gibi anten girişinde ve dalga kılavuzu içinde de olabilmektedir. Bunlardan birisi de septum kutuplaştırıcıdır. Septum yapısı dalga kılavuzunun içinde yer aldığı için dış etkilere daha az maruz kalmakta ayrıca az hacimli ve hafifliği dolayısıyla da kullanım ve uygulama kolaylığı sağlamaktadır. Bu çalışmada hem uzay kesimi hem de yer kesimi S-Bant uydu haberleşme sistemlerinde dairesel kutuplanmalı anten beslemelerinde kullanılmak üzere dört adımlı septum kutuplaştırıcının analiz ve tasarımı gerçekleştirilerek ticari bir elektromanyetik çözümleyicide benzetimleri yapılmıştır. Belirlenen yalıtım hedefleri doğrultusunda tasarım geri dönüş kaybı, port yalıtımı ve eksenel oran değerleri bakımından iyileştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar da belirtilen geri dönüş kaybı, port yalıtımı, eksenel oran ve ışınma örüntüsü olarak sunulmuştur. Bu sonuçlara göre tasarımı gerçekleştirilen dört adımlı septum kutuplaştırıcı yapısı özellikle S-Bant uydu haberleşme sistemlerinde dairesel kutuplanma elde etmek için anten girişlerinde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Dairesel kutuplanma, septum kutuplaştırıcı, mikrodalga, anten, S-Bant

S-Band Stepped Septum Polarizer Design and Analysis

ABSTRACT: The idea of using waveguides and their initial designs date back to the second half of the nineteenth century. Furthermore, after foundation of the radar technology was laid during the Second World War, waveguides and the RF/Microwave components designed on this transmission line became indispensable for the wireless communication technologies. Today, it is frequently encountered particularly in RF/Microwave systems that require high power. In addition, circularly polarized aperture antennas and their feeding components constitute an important place especially in the satellite communication system. These structures are commonly needed in applications of using polarization diversity to increase data rate, reducing polarization loss in mobile communication systems, etc. In particular, the polarizing structures of the antennas fed with the waveguides are used to emit or receive electromagnetic waves with circular polarization. These structures can be placed around the antenna or can be at the input of the antenna within waveguide. One of these is the septum polarizer. Since the septum polarizer is located inside the waveguide, it is less affected by external effects and also provides an advantage due to its low volume and lightness. In this study, analysis and design of a four-step septum polarizer to be used in circularly polarized antenna feeds of S-Band satellite communication systems/ground-stations has been performed and then a commercially available electromagnetic solver has been utilized to simulate this waveguide structure. In line with the determined optimization objects, the design has been improved in terms of return loss, port isolation and axial ratio values. The results are presented as input reflection loss, port isolation, axial ratio and radiation pattern. Based on these results, four-step septum polarizer can be used at antenna inputs to provide circular polarization, especially in S-Band satellite communication.

Keywords: Circular polarization, septum polarizer, microwave, antenna, S-Band

¹Volkan AKAN (Orcid ID: 0000-0001-7774-8752), TÜBİTAK Uzay Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Mikrodalga ve Anten Sistemleri Grubu, ODTÜ, Ankara, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Volkan AKAN, e-mail: volkanakan@hotmail.com

GİRİŞ

Son yıllarda haberleşme sistemlerinde gerçekleşen gelişmelerle beraber anten ve anten besleme donanımlarında kullanılan mikrodalga bileşenlere olan ihtiyaçlar da önemli ölçüde artmıştır. İkinci Dünya Savaşı sonrasında özellikle radar ve askeri haberleşme teknolojileri ciddi olarak önem kazanmış, sonrasında ise sayısal bilgisayarların ortaya çıkmasıyla analitik ve hesaplamalı elektromanyetik teknikler ile tasarımlar bilgisayar ortamında yapılmaya başlanmıştır. Bu durum tasarım süreçlerine büyük ölçüde ivme kazandırmış ve bu alandaki teknolojik gelişmeleri ileri seviyelere taşımıştır. Özellikle uydu haberleşmesi için yer ve uzay kesimlerinde yer alan RF (radyo frekans) alıcı ve verici birimlerin daha hızlı veri gönderme ve almaları için çalışmalar devam etmektedir (Akan ve Yazgan, 2020).

Haberleşme sistemlerinin önem kazandığı alanlardan birisi de DDY'de (Düşük Dünya Yörüngesi) yer alan uydulardır. Bu uydular farklı görevler için kullanılabilirler. Bu görevler optik ya da mikrodalga enstrümanlarla yer gözlem, bilimsel araştırma, veri haberleşmesi, IoT için internet yayını sağlama vb. olarak sayılabilir (Akan ve Yazgan, 2010; Imbriale, 2012; Akan ve Dudak, 2014; Akan, 2015; Akan ve ark., 2017; Akan, 2020; Akan ve Yazgan, 2020). Bunun yanında yer sabit uydularda da haberleşme alt sistem ve donanımları oldukça önemli bir yere sahiptir. Burada yer alan donanımlardan birisi de huni antenler ve besleme bileşenleridir. Balanis (Balanis, 2005) tarafından belirtildiği üzere standart dörtgensel huni anten mikrodalga antenler arasında en çok kullanılan yapılardan birisidir. Bu antenlerin kullanımını 19. yy'ın sonunda başlamış ve hala radyo astronomi, uydu takip, haberleşme çanakları gibi birçok yapıda sıklıkla görev almaktadırlar. Faz dizi yapıları için genel bir eleman olup diğer yüksek kazançlı antenlerin kazanç ölçümleri için ölçümleme standardı olarak kullanılmaktadırlar. Bu nedenle genellikle standart kazanç huni anteni olarak nitelendirilir. Tek bir besleme kullanarak yüksek saflıkta dairesel kutuplanmalı anten elde etmenin basit ve etkin bir yolu kare dalga kılavuzu içerisine septum kutuplaştırıcı yerleştirilmesidir (Chen ve Tsandoulas, 1973; Schrank, 1983; Balanis, 2005). (Davis ve ark., 1967)'de ilk olarak septum kutuplaştırıcı literatüre sunulmuştur. Buradaki çalışmada beş elemanlı huni anten dizisinde her bir huni antenin dairesel kutuplanmada çalışması için eğimli septum kutuplaştırıcı tasarımı yapılmıştır. Septum kutuplaştırıcının çalışma prensibi (Chen and Tsandoulas, 1973)'de temel olarak verilmiştir. Ayrıca bu çalışmanın Materyal ve Yöntem kısmında da sunulmaktadır. Chen ve Tsandoulas çalışmalarında (Chen and Tsandoulas, 1973) tek ve çift mod uyarımları ile dairesel kutuplanmanın septum kutuplaştırıcıda nasıl meydana geldiğini açıklamaya çalışmışlardır. Schrank ayrıca (Schrank, 1982)'de yamuk (trapezoidal) septum kutuplaştırıcı tasarlayarak, eksenel oran ölçümlerinde bu yapının sağlıklı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. (Mrnka ve ark., 2016)'da anten ölçümleri için Küresel Konumlandırma Sistemlerinde (KKS) kullanılan antenlerin ölçümlerini gerçekleştirebilmek için çift mod olarak ve dairesel kutuplanmalı olarak çalışan huni anten tasarımı sunulmaktadır. Buradaki huni anten yapısının dairesel kutuplanmada çalışmasını sağlayan septum kutuplaştırıcıdır. Shu ve ark. tarafından yapılan çalışmada (Shu ve ark, 2019) W-Bant'da Sol El Dairesel Kutuplanmalı (SoEDK) veya Sağ El Dairesel Kutuplanmalı (SaEDK) yayın yapabilecek şekilde septum kutuplaştırıcılı milimetrik dalga haberleşmesinde kullanılacak huni anten tasarımı verilmektedir. Yapılan bu çalışmada prototip üretimi yapılan antenin 76.8 ile 94.7 GHz aralığında %21'lik bağıl bant genişliğine sahip olduğu gösterilmiştir. (Chio ve ark., 2016)'de ise yine çift dairesel kutuplanmalı olarak çalışacak huni anten için X-Bant'da çalışacak bir tasarım yapılmış ve 3-Boyutlu metal yazıcı teknolojisi kullanılarak prototip üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu kez oluklu huni antenin tasarlandığı bu çalışma özellikle eklemeli imalat teknolojilerinin ön plana çıktığı düşünüldüğünde mikrodalga ve anten teknoloji alanı için önem arz etmektedir. Ayrıca Wang ve ark.

tarafından septum kutuplaştırıcının bir dalga kılavuzunun içinde dielektrik bölücü kullanılarak yapılabileceği gösterilmiştir (Wang ve ark., 2004). Buradaki dielektrikli septum kutuplaştırıcı 60 ile 62.5GHz frekans aralığında eksenel oran 0.5dB'nin altında olacak şekilde tasarlanmış ve prototip ile doğrulanmıştır. Kim ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen ve (Kim ve ark., 2011)'de sunulan çalışmalarında ise X-Bant'da huni antenlerin dairesel kutuplanmalarını sağlamak üzere üçgensel yapıdaki adımlı septum kutuplaştırıcı tasarımı sunulmuş ve literatürdeki benzer yapılarla karşılaştırılmıştır. Bir diğer çalışmada (Deutschmann and Jacob, 2020) ise 75 ile 110GHz bandı ve 18 ile 26GHz bantlarında çalışacak iki septum kutuplaştırıcı üçgensel dalga kılavuzu portlarına sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. Buradaki amaç ise septum kutuplaştırıcının dalga kılavuzunun kesim frekansları tarafından sınırlanan bant genişliğini arttırmaktır. Prototip üretimleri ise birinci yapı bilgisayar kontrollü torna diğeri de 3-Boyutlu yazıcı teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Balanis, 2005)'de belirtildiği üzere birçok uygulamada iyi bir verimlilik ve performans isteneceğinden iç kısımdaki metalik yüzeylerin iyi birer iletken olması gerekmektedir. Huni antenlerin, dalga kılavuzlarının ve bileşenlerinin üretimi torna tezgâhında veya bilgisayar kontrollü makinelerde yapılabilmektedir. Özellikle 100GHz'in üzerindeki tasarımlar için üretimler zorlaşmakta ve özelleşmiş farklı üretim tekniklerinin kullanılması zorunlu hale gelebilmektedir. Farklı bir septum kutuplaştırıcı profiline sahip çalışmada ise dalga kılavuzunun ortasında yer alan septum kutuplaştırıcı üç parçalı yarıktan oluşan bir tasarım kullanılmıştır (Wang ve ark., 2016). Reflektör antenlerin beslemelerinde sıklıkla kullanılan huni antenlerin girişlerinde septum kutuplaştırıcılar dairesel kutuplanma sağlamak için kullanılmaktadır. Buna örnek verilecek uygulamalardan birisi de radyo teleskoplardır. İsveç'te yer alan Onsala Uzay Gözleminde bulunan 20m çapındaki radyo astronomi teleskobunun besleme kısmında yer alan S-Bant huni antenin girişinde septum kutuplaştırıcı kullanılarak dairesel kutuplanmalı elektromanyetik dalgaların alımı sağlanmaktadır (Elgered ve ark., 1997; Elgered ve ark., 1999).

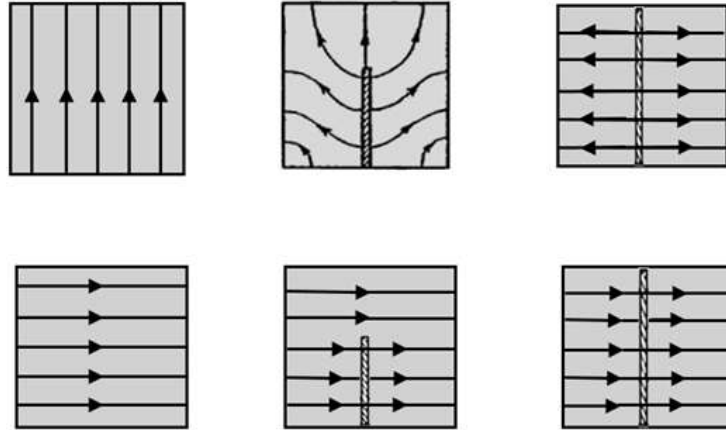
Bu makalede S-Bant'da dalga kılavuzu ile beslenen antenlerin dairesel polarizasyon ışına karakteristiğine sahip olabilmesi için adımlı septum kutuplaştırıcı tasarımı ve analizi gerçekleştirilmiştir. Bunun için ticari olarak mevcut olan üç boyutlu bir elektromanyetik çözümleyici kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar giriş geri dönüş kaybı, port yalıtımı, eksenel oran değeri olarak sunulmuştur. Bu sonuçlara göre S-Bant'da 2200MHz ve 2300MHz frekans aralığı içerisinde kullanılacak düşük yansımaya kaybına ve eksenel orana sahip dört adımlı septum kutuplaştırıcı tasarımı gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Mikrodalga Septum Kutuplaştırıcının Analizi

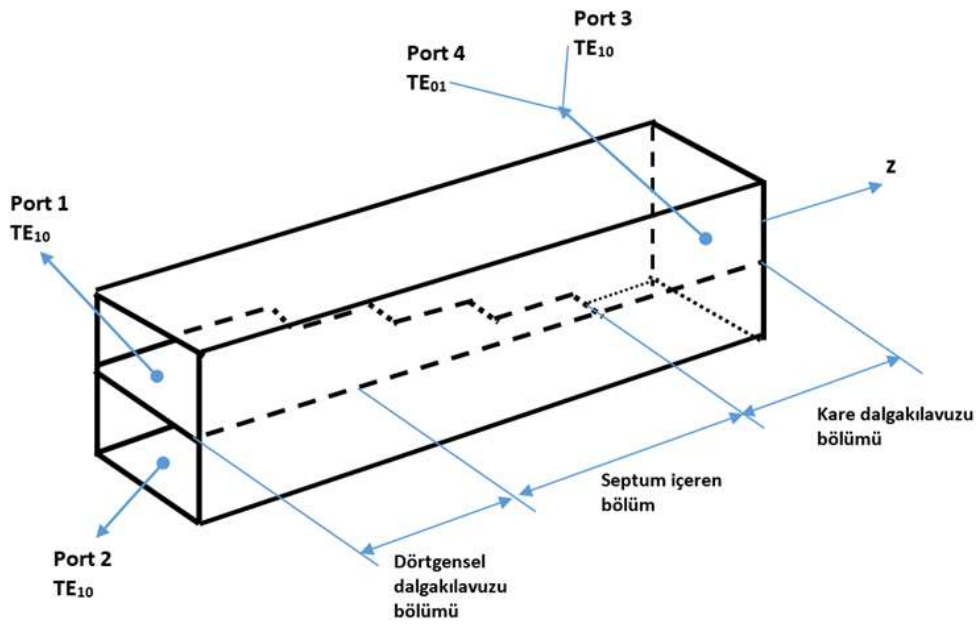
(Schrank, 1982)'de belirtildiği ve açıklandığı üzere huni anten dairesel kutuplanmalı bir elektromanyetik dalganın geldiği durum için gelen dalga septum kutuplaştırıcıda kare dalga kılavuzundaki TE_{10} ve TE_{01} modlarının süper pozisyonu olarak ifade edilebilir. Bu nedenle bunlar uzaysal olarak dik elektrik alanlara, eşit genliklere ve bağıl olarak $\pm\pi/2$ faz farkına (kutuplanma tipine göre değişen) sahiptir. Septum kutuplayıcı etrafındaki alan geçişleri Şekil 1'de görülmektedir.

Kare dalga kılavuzu TE_{10} modu septumun düzlemine dik olan elektrik alan ile kutuplanmıştır ki bu nedenle yapı faz bölücü olarak çalışmaktadır. Bununla beraber kare dalga kılavuzu TE_{01} modu elektrik alanı ile birlikte septuma paralel gelmektedir. Bu nedenle bu, mod çevirmenin gerçekleşmesiyle iki zıt faza sahip TE_{10} modu alt ve üstte yer alan dikdörtgen dalga kılavuzlarına aktarılmış olurlar. Gelen TE_{01} kare dalga kılavuzunun kutuplanma düzlemi $\pi/2$ boyunca septumun dik düzlemine uzanmak için döner.

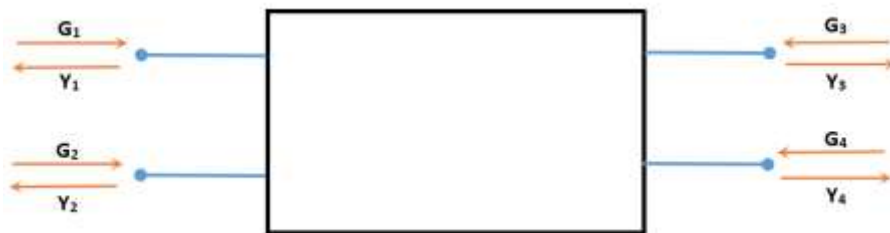


Şekil.1. Septum kutuplaştırıcıda alan geçişleri (Schrank, 1982).

En sonunda septumun uzunluğu eş-eksenli sonda (prob) tarafında iki TE_{10} moduna eş fazlı ekleme yapmak amacıyla tasarlanırken bu tasarım diğer tarafta zıt fazlı iki alanın birbirini yok etmesini sağlar (Chen and Tsandoulas, 1973; Kim ve Rahmat-Samii, 2011). Septum kutuplaştırıcının içinde modların nasıl oluştuğu Şekil 2’de görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil.2. Septum kutuplaştırıcı içeren kare dalga kılavuzu içerisinde modların oluşması ve dörtgenel dalga kılavuzlarına bölüşülen TE modlar, (a) Septum kutuplaştırıcı ile kare dalga kılavuzu konfigürasyonu, (b) Kutuplaştırıcı eşdeğer ağı (Chen and Tsandoulas, 1973).

Ayrıca dalga kılavuzunun sonundaki açıklıktan yayılacak dalga iki farklı tipte olacağından dalga kılavuzunun son kısmı da iki portlu kabul edilebilir. Dolayısıyla septum kutuplaştırıcı toplamda dört portlu olarak düşünülebilir.

(Chen and Tsandoulas, 1973)'de tanımlandığı üzere portlara gelen ve yansıyan dalga sırasıyla G_i ve Y_i ile port numaraları da i ($i=1,2,3,4$ olmak üzere) ile ifade edilirse Şekil 2'deki gibi gelen ve yansıyan dalgalar gösterilebilir. Çift mod uyarımlama durumunda $G_1=G_2=1$ ve $G_3=G_4=0$ oluşmakta ayrıca septum tarafından ikiye bölünen kare dalga kılavuzundan ortaya çıkan iki dürtgensel dalga kılavuzundaki elektrik ve manyetik alanlar büyüklük olarak birbirlerine eşit olmakla beraber yapının ortak duvarında zıt yönlerde oluşmaktadır. Bu sebeple her bir dürtgensel dalga kılavuzunda oluşan alanlar septum sayesinde birbirlerini bozmadan ve ters yönlerde akım oluşturacak şekilde ilerleyebilmektedir. Sonuç olarak çift modun ilerlemesine septumun herhangi bir olumsuz etkisi yoktur ve toplam enerji kare dalga kılavuzunda TE_{10} moduna transfer edilmektedir.

Yine (Chen and Tsandoulas, 1973) 'de açıklandığı üzere tek mod uyarım durumunda ise $G_1 = 1$, $G_2 = -1$, $G_3 = G_4 = 0$ olmak üzere çift mod uyarımına göre aşağıda yer alan dürtgensel dalga kılavuzunda alan ve akımlar ters şekilde oluşurlar. Bu durum akımın dalga kılavuzlarının arasındaki ortak duvarın üst ve alt yüzeylerinde aynı yönde oluşmasına neden olur ve bu ortak duvarda oluşturulan bir açıklık alanın bozulmasına, sonrasında ise mod kuplajına ve yansımaya neden olur. İkili dürtgensel dalga kılavuzunda tek mod uyarımıyla oluşan enine (transverse) alan yukarı ve aşağı tek simetri ile karakterize olurken kare dalga kılavuzundaki TE_{10} modu çift yukarı ve aşağı simetriye sahiptir ki bu aralarında herhangi bir kuplajın oluşmamasına neden olur. Dolayısıyla tek mod uyarımıyla oluşturulmuş dalganın bir kısmı kare dalga kılavuzunda TE_{10} moduna dönüştürülürken bir kısmı geri yansır. Birinci portun uyarımlanması çift ve tek mod uyarımlarının üst düşümüne (süper poze) eşittir. Bu durum dairesel kutuplanmaya sahip olan dalganın oluşmasıdır ve matematiksel olarak (Chen and Tsandoulas, 1973)'de tanımlandığı üzere aşağıdaki gibi

$$Y_1 = \frac{\Gamma}{2} = -Y_2 \quad (1)$$

$$Y_3 = \frac{1}{2} \quad (2)$$

$$Y_4 = \frac{1}{2} (1 - |\Gamma|^2)^{1/2} e^{j\theta} \quad (3)$$

ifade edilebilir.

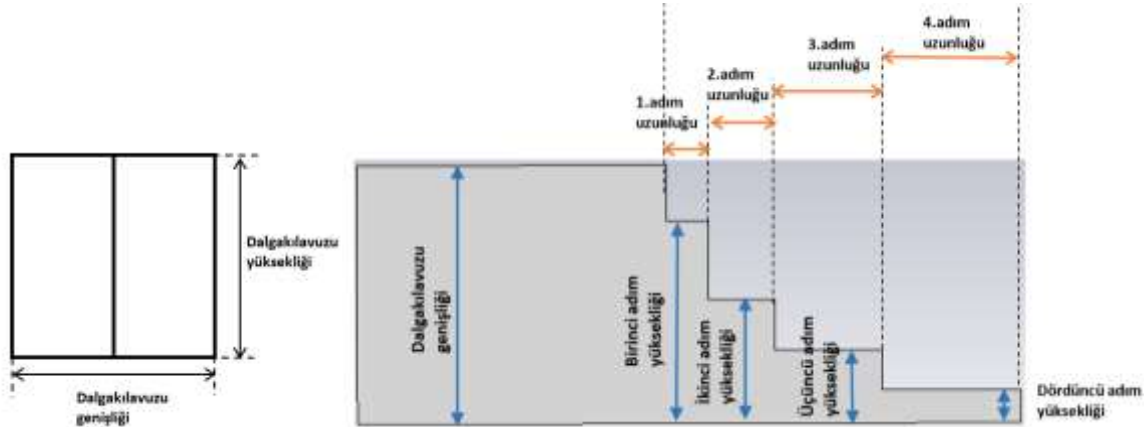
Burada Γ tek mod için yansımaya katsayısını, Y_1 giriş portuna geri yansıyan gücü ve Y_2 uyarımlanmayan giriş portuna kuplajlanan gücü bir başka deyişle portlar arasındaki yalıtımı ifade eder.

Y_3 ve Y_4 'ün bağıl genlik ve fazları eksene oran ile eliptik polarize dalganın temel eksendeki kayma miktarını hesaplamak için yeterlidir. Bilindiği üzere ideal bir dairesel kutuplanmış dalgada Y_3 ve Y_4 'ün genlikleri eşit olmalı faz farkları ise $\pi/2$ 'ye eşit olmalıdır. Sonuç olarak tasarım sırasında hedef yansımaya katsayısının genliğini 0'a çıkış faz açısını da mümkün olduğunca $\pi/2$ 'ye yerleştirmek gerekmektedir.

Besleme olarak dalga kılavuzu kullanılabileceği gibi eş-eksenli sonda da kullanılabilir. Bu eş-eksenli sondanın canlı ucu dalga kılavuzunun içinde yer almaktadır. (SoEDK) veya (SaEDK) olması sondanın septuma göre alta ya da üste yerleştirilmesiyle belirlenmektedir. Sondanın arka duvara olan mesafesi ve canlı ucun dalga kılavuzuna dalma uzunluğuna göre gerekli olan giriş empedansı ve dolayısıyla uyumlandırma sağlanabilmektedir.

S-Bant Septum Kutuplaştırıcının Tasarım ve Optimizasyonu

(Chen and Tsandoulas, 1973)'de tanımlandığı üzere septum kutuplaştırıcının belirlenen çalışma dalga boyuna göre fiziksel parametreleri Şekil 3'de verilmiştir. Ancak burada görüldüğü üzere septum kutuplaştırıcının beslemesi doğrudan dalga kılavuzu yapısındadır. Dolayısıyla eş-eksenli sonda ile besleme yapıldığında geri yansımaya kaybı ile eksenel oranın istenen seviyelerin altına çekilebilmesi için optimizasyon gerekmektedir. Bu nedenle Şekil 3'de verilen fiziksel parametreleri optimizasyona başlama değerleri olarak kabul edilmiş ve daha sonra elektromanyetik çözümleyici programın genetik algoritma aracı kullanılarak yapı hedeflenen geri yansımaya kaybı ile eksenel oran değerleri için optimize edilmiştir. Optimizasyon için CST Microwave Studio'nun genetik optimizasyon aracı kullanılmıştır. Benzetimler sırasında dalga kılavuzu, dalga kılavuzu portu ile beslenmiştir. Sınır koşulları olarak ışımaya örüntüsü de dikkate alınacağından soğuran sınır koşulları tanımlanmıştır. Burada mutasyon oranı 0.6 olarak belirlenmiştir. Optimizasyon yöntemi olarak Genetik Algoritma seçilmesinin en önemli nedenleri olarak çoklu değişkenlerle optimizasyon yapılabilmesi, paralel hesaplama yöntemlerine uyumlu olması, sürekli ve ayrık değişkenlerle optimizasyon yapılabilmesi şeklinde sıralanabilir. Tüm benzetimlerde septum ve dalga kılavuzunun metal kalınlığı 0.25mm, metaller ise mükemmel elektrik iletken olarak tanımlanmıştır.



Şekil.3. S-Bant septum kutuplaştırıcı optimizasyonu öncesi başlangıç fiziksel parametreleri.

S-bant septum kutuplaştırıcı için optimizasyon öncesi ilk değerler ile optimizasyon sonrası tasarım değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Optimizasyon ile 2200-2300MHz bandı için geri dönüş kaybının 15dB'den daha iyi olması ve eksenel oranın dik bakış açısında 2dB'den daha iyi olması hedeflenmiştir.

Üç boyutlu elektromanyetik çözümleyicide modellenen kutuplaştırıcı ile eş-eksenli sonda besleme yapısı Şekil 4'de görülmektedir. Gerçekleştirilen optimizasyondan sonra elde edilen giriş yansımaya kaybı, portlar arası yalıtım ve eksenel oranın frekansa ve açısız değerlere göre değişimi ile dalga kılavuzu açıklığından yayılan ışımaya sonucu elde edilen kazanç örüntüleri bir sonraki bölümde sunulmuştur.

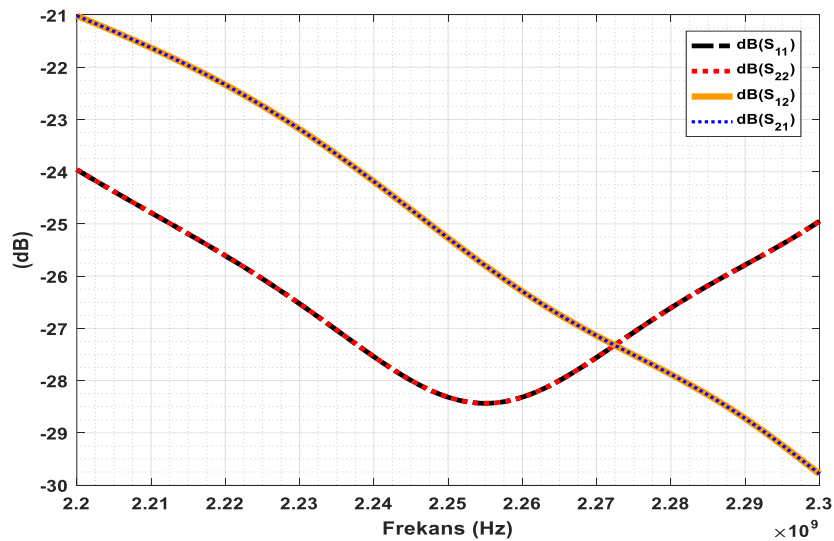
Tablo 1. S-Bant septum kutuplaştırıcının fiziksel parametreleri.

Parametre	Optimizasyon öncesi ilk değer	Optimizasyon sonrası elde edilen değer
Giriş adım uzunluğu	$0.35 \lambda_0$	$0.670 \lambda_0$
1.Adım yüksekliği	$0.491 \lambda_0$	$0.542 \lambda_0$
1.Adım uzunluğu	$0.101 \lambda_0$	$0.142 \lambda_0$
2.Adım yüksekliği	$0.301 \lambda_0$	$0.336 \lambda_0$
2.Adım uzunluğu	$0.364 \lambda_0$	$0.287 \lambda_0$
3.Adım yüksekliği	$0.178 \lambda_0$	$0.290 \lambda_0$
3.Adım uzunluğu	$0.623 \lambda_0$	$0.310 \lambda_0$
4.Adım yüksekliği	$0.080 \lambda_0$	$0.141 \lambda_0$
4.Adım uzunluğu	$0.961 \lambda_0$	$0.388 \lambda_0$
Besleme canlı pin uzunluğu	$0.189 \lambda_0$	$0.206 \lambda_0$
Besleme sonda merkezinin dalga kılavuzu arka duvarına olan uzaklık	$0.233 \lambda_0$	$0.223 \lambda_0$
arka duvarına olan uzaklık		
Dalga kılavuzu genişliği	$0.695 \lambda_0$	$0.695 \lambda_0$
Dalga kılavuzu yüksekliği	$0.695 \lambda_0$	$0.695 \lambda_0$
Dalga kılavuzu uzunluğu	$2.221 \lambda_0$	$2.221 \lambda_0$
λ_0	120mm	120mm

**Şekil.4.** S-Bant septum kutuplaştırıcının boyuna kesit görüntüsü ve iki portlu eş-eksenli besleme yapısı.

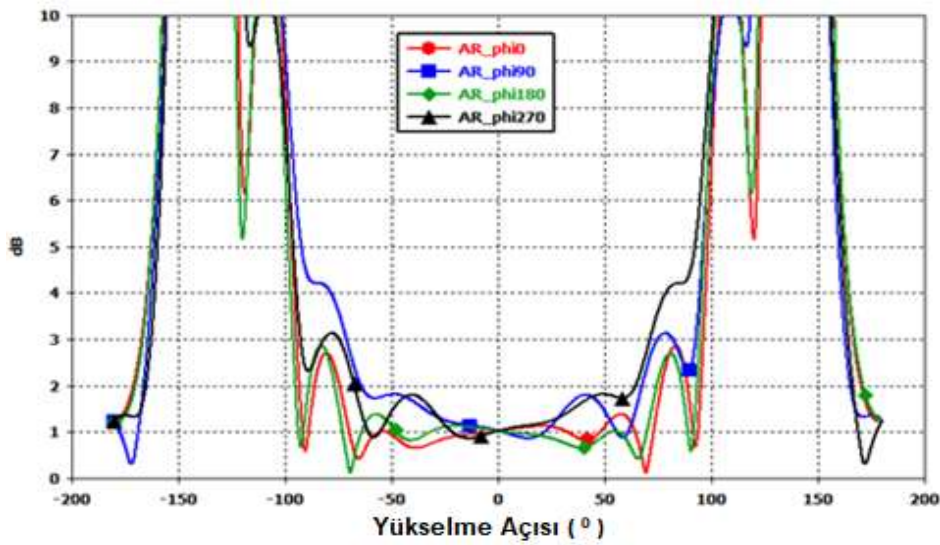
BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 1’de verilen optimize edilmiş fiziksel boyutlar dikkate alınarak gerçekleştirilen benzetim sonuçlarına göre elde edilen sonuç grafikleri Şekil 5 ile Şekil 11 arasında sunulmaktadır.

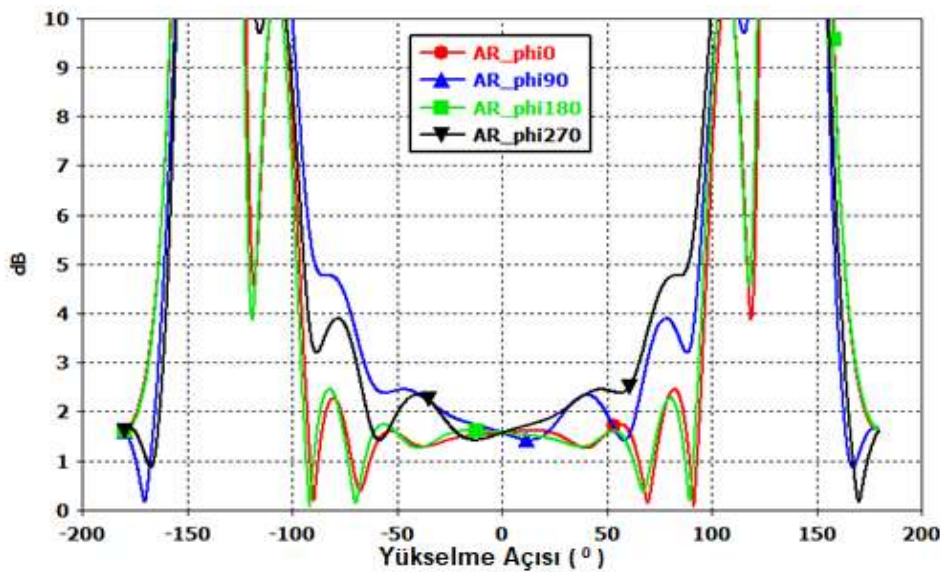
**Şekil.5.** Optimize edilen S-Bant septum kutuplaştırıcının çalışma frekans aralığında elde edilen S-parametreleri.

Şekil 5’de görüldüğü üzere tasarımı gerçekleştirilen S-Bant Septum Kutuplaştırıcının çalışma frekans aralığı boyunca her iki portu için geri yansıma katsayısının (S_{11} ve S_{22}) -23dB’nin altında olduğu görülmektedir. Portlar arasındaki yalıtım (S_{21} ve S_{12}) ise -20dB’den daha iyidir.

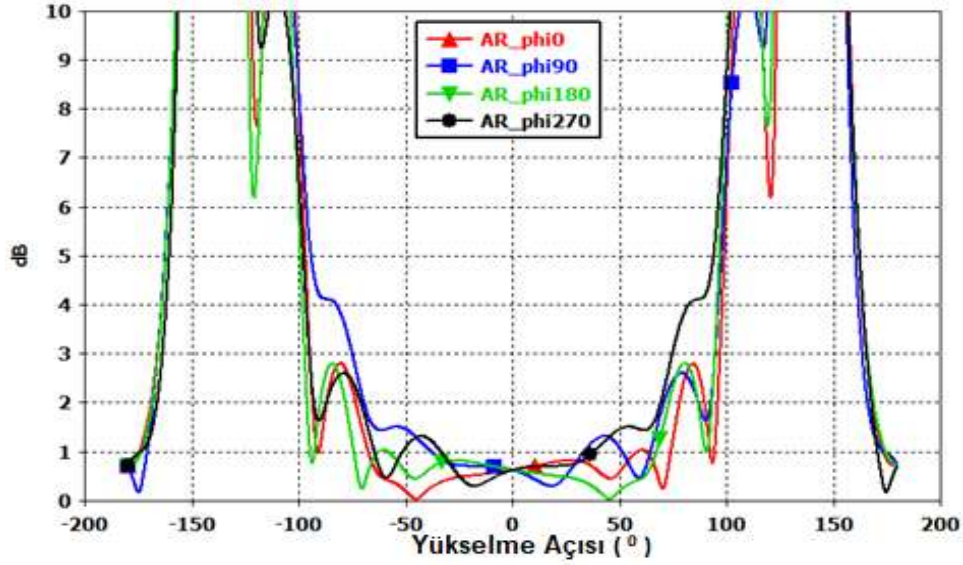
Tasarımı gerçekleştirilen kutuplaştırıcı yapısı birinci porttan uyarımlandığı zaman SoEDK, ikinci porttan uyarımlandığı zaman ise SaEDK elektromanyetik dalga ışınması elde edilmektedir. Şekil 6’da ise birinci port uyarımıyla farklı yanca açıları için çalışma merkez frekansında (2250MHz) elde edilen eksenel oran sonucuna göre değeri $\pm 95^\circ$ yükselme açısı aralığında 3dBnin altında kalmaktadır. Dik bakış açısında ise 1dB civarında olduğu görülmektedir ki bu dairesel polarizasyon saflığının oldukça yüksek elde edildiğini göstermektedir. Bu durumun farklı yanca açılarında da korunduğu bu grafikten açıkça görülmektedir. Benzer sonuçlar çalışma frekansının başlangıç ve bitiş değeri olan 2200MHz ile 2300MHz frekansları için de elde edilmiştir. Bu sonuçlar da sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8’de sunulmaktadır.



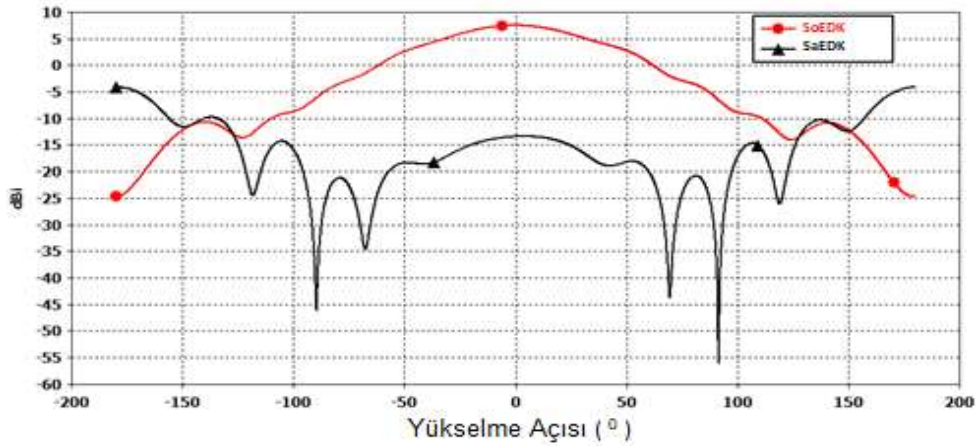
Şekil.6. Optimize edilen S-Bant septum kutuplaştırıcının merkez çalışma frekansında (2250MHz) farklı yanca açıları için yükselme açısına göre elde edilen eksenel oran (AR) değeri.



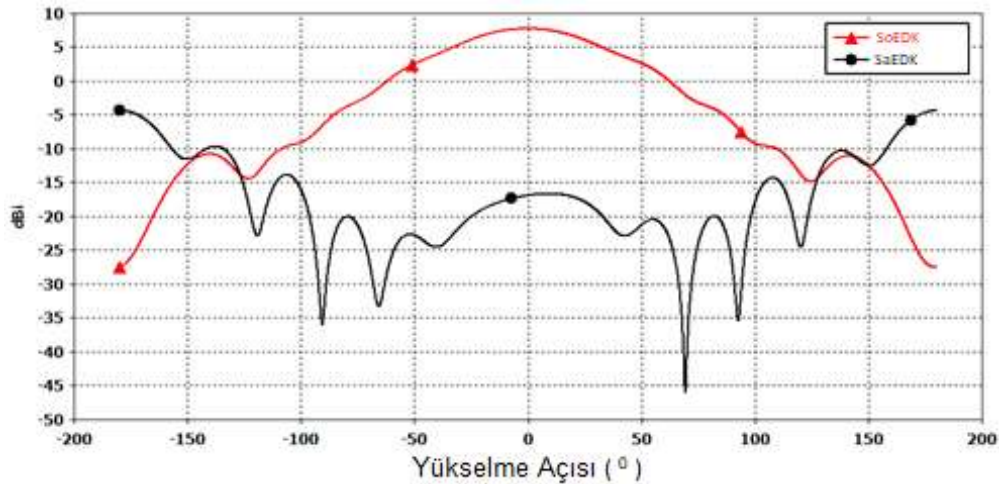
Şekil.7. Optimize edilen S-Bant septum kutuplaştırıcının 2200MHz çalışma frekansında farklı yanca açıları için yükselme açısına göre elde edilen eksenel oran (AR) değeri.



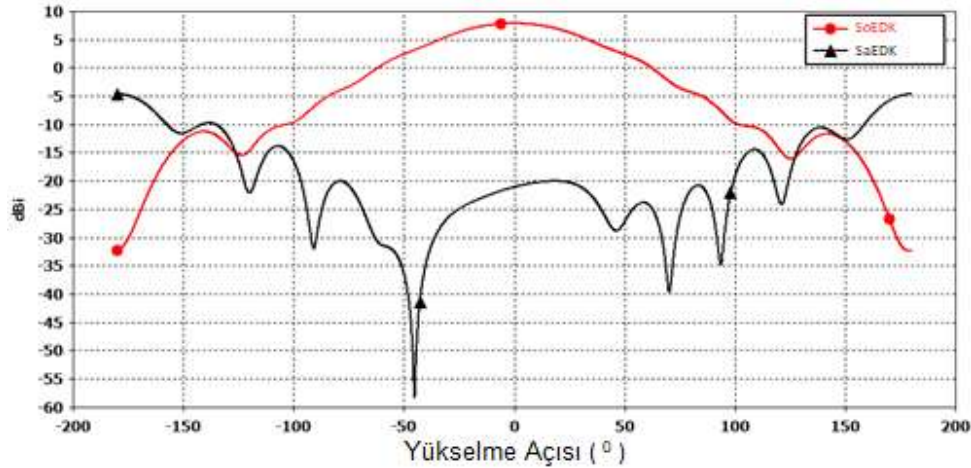
Şekil.8. Optimize edilen S-Bant septum kutuplaştırıcının 2300MHz çalışma frekansında farklı yanca açıları için yükselme açısına göre elde edilen eksenel oran (AR) değeri.



Şekil.9. Optimize edilen S-Bant septum kutuplaştırıcının 2200MHz çalışma frekansında yanca açısı $\phi=0^\circ$ için yükselme açısına göre elde edilen eş ve çapraz polarizasyon kazanç örüntüsü.



Şekil.10. Optimize edilen S-Bant septum kutuplaştırıcının 2250MHz çalışma frekansında yanca açısı $\phi=0^\circ$ için yükselme açısına göre elde edilen eş ve çapraz polarizasyon kazanç örüntüsü.



Şekil.11. Optimize edilen S-Bant septum kutuplaştırıcının 2300MHz çalışma frekansında yanca açısı $\phi=0^{\circ}$ için yükselme açısına göre elde edilen eş ve çapraz polarizasyon kazanç örüntüsü.

Son olarak doğrudan dizi anten yapılarında anten elemanı olarak kullanılmak üzere de değerlendirilebilecek bu yapının yine birinci port uyarımıyla 2200MHz, 2250MHz ve 2300MHz frekanslarında yükselme açılara göre elde edilen kazanç örüntüleri sırasıyla Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11’de verilmiştir. Benzetim sonuçlarına göre en yüksek kazanç dik bakış açısında ve 8dBic seviyelerinde elde edilmektedir. Buradaki kazanç örüntüleri doğrudan dalga kılavuzu yapısının çıkışından elde edilmiştir. Gerekliğinde dalga kılavuzu açıklığı dizisi oluşturularak kazancı yüksek anten elde edileceği gibi dalga kılavuzunun çıkışına huni anten bağlanarak da kazanç seviyesi artırılabilir. Böylece anten kazancı uydu haberleşmesi için hat bütçesinin gerektirdiği daha yüksek değerlere getirilebilir.

SONUÇ

Bilindiği üzere dalga kılavuzu yapısındaki anten beslemeleri yüksek güç taşıma kapasitesi, bant genişliği avantajı ve düşük kayıpları nedeniyle haberleşme sistemlerinde tercih edilen yapılar arasındadır. Uydu haberleşme sistemlerinde de belirtilen bu avantajları nedeniyle sıklıkla tasarımlarda kullanılmaktadır. Dalga kılavuzu yapısı ile beslenen antenlerde dairesel kutuplanmalı ışımaya karakteristiği elde etmek için farklı kutuplaştırıcı yapıları kullanılabilir. Bunlardan en temel olanları antenin hemen dışına yerleştirilen kutuplaştırıcılar ile septum kutuplaştırıcılardır. Ancak septum kutuplaştırıcı yapısının dalga kılavuzunun içinde yer alması dolayısıyla dış etkilerden korumaya ihtiyacının olmaması, yapısı gereği hafif ve az hacim kaplaması gibi nedenlerden ötürü tasarımlarda daha çok tercih edildiği bilinmektedir.

Bu makalede özellikle anten beslemelerinde dairesel kutuplanma elde etmek için kullanılabilir S-Bant adımlı septum kutuplaştırıcı tasarımı ve analizi sunulmaktadır. Öncelikle bu kutuplaştırıcı da elektromanyetik alanların portlar arasında nasıl iletildiği ve dalga kılavuzu yapısı içerisinde hangi mod uyarımlarıyla oluşup ilerlediği analitik olarak anlatılmış sonrasında özellikle DDY uydu haberleşmesi için kullanılabilir 2200MHz-2300MHz frekans bandında çalışabilecek bir yapının fiziksel parametreleri ticari bir benzetim programı yardımıyla optimize edilmiştir. Optimizasyonda genetik algoritma tercih edilmiştir. Bunun en önemli nedenleri olarak çoklu değişkenlerle optimizasyon yapılabilmesi, paralel hesaplama yöntemlerine uyumlu olması, sürekli ve ayrık değişkenlerle optimizasyon yapılabilmesi gibi özellikleri gösterilebilir. Optimize edilen bu parametrelere göre yapılan benzetimlerle septum kutuplaştırıcının giriş geri dönüş kaybı, portları arasındaki yalıtım değerleri frekansa göre; dalga kılavuzu açıklığından elde edilen ışımaya sonrası oluşan aksel oran ile kazanç değeri ise yanca ve yükselme açısına göre elde edilmiş ve incelenmiştir. Yapılan tasarım ve bu tasarımın

benzetim sonuçlarına göre DDY uydu haberleşme uygulamalarında düşük kayıp ve geniş bant ihtiyacı olan dairesel kutuplanmalı anten yapılarının beslemelerinde rahatlıkla kullanılabileceği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akan V, 2015. Electrically small printed antenna for applications on CubeSat and Nano-satellite platforms. *Microwave and Optical Technology Letters*, 57 (4): 891–896.
- Akan V, 2020. Design of polyrod antenna having isoflux radiation characteristic for satellite communication systems. *International Advanced Researches and Engineering Journal*, 4 (3): 226 - 232.
- Akan V, Dudak C, 2014. Antenna subsystem of GAMALINK platform. 6th European CubeSat Symposium, Estavayer-le-Lac, Switzerland, October 14-16, 2014, pp:85-89.
- Akan V, Köse S, Öztürk F 2017. Technical Report for Research Project: YADAS, 71150800-MASG-RPR-2017007-01 funded by TUBITAK Space Technology Research Institute, Ankara, Turkey (in Turkish).
- Akan V, Yazgan E, 2020. Antennas for Space Applications: A Review. Book chapter in *Advanced Radio Frequency Antennas for Modern Communication and Medical Systems* (Ed. A. Saban), 2020, UK: IntechOpen, pp. 139-171.
- Akan V, Yazgan E, 2010. Analysis and Design of Circularly Polarized and Frequency Tunable Microstrip Antenna having Conical Radiation Pattern Characteristic. 32nd ESA Antenna Workshop on Antennas for Space Applications 2010, European Space & Technology Centre (ESTEC), Noordwijk, Netherlands, October 05-08 2010, pp:185-188.
- Balanis CA, 2005. *Antenna Theory Analysis and Design*. Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp.156-165.
- Imbriale WA, Gao S, Boccia L, 2012. *Space Antenna Handbook*. John Wiley & Sons, Inc. USA, pp.205-211.
- Chen M, Tsandoulas G, 1973. A wide-band square-waveguide array polarizer. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 21(3): 389-391.
- Chio TH, Huang GL, Zhou SH, Lim WY, 2016. A 3D-printed compact dual-circularly polarized corrugated horn with integrated septum polarizer. 2016 International Symposium on Antennas and Propagation (ISAP), Okinawa, Japan, October 24-28 2016, pp.272-273.
- Davis D, Digiondomenico O, Kempic J, 1967. A New Type of Circularly Polarized Antenna Element. 1967 Antennas and Propagation Society International Symposium, Ann Arbor, MI, USA, October 17-19 1967.
- Deutschmann B, Jacob AF, 2020. Broadband Septum Polarizer with Triangular Common Port. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 68(2): 693-700.
- Elgered G, Kildal PS, Flodin J, Hansson B, Pettersson L, Rafaelli S, Rubinos-Lopez JO, Tengs A, 1997. A dual frequency feed system for the 20 m radio telescope at the Onsala Space Observatory. *Nordic Antenna Conference Antenna-97, Proceedings of the Nordisk Antenna Symposium Goteborg, May 27-29, p: 279-287*.
- Elgered G, Haas R, Pettersson L, 1999. The IVS Technical Development Center at the Onsala Space Observatory. Vandenberg, N.R. (Ed.), *International VLBI Service for Geodesy and Astrometry 1999 Annual Report*, NASA / TP _ 1999 – 2092431999, GreenBelt, USA, pp:272-275.
- Kim I, Rahmat-Samii Y, 2011. Revisiting stepped septum circular polarizer using full-wave simulations. 2011 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation (APSURSI), Spokane, WA, USA, July 3-8 2011, pp.919-921.
- Kim J, Yoon S, Jung E, Lee JW, Lee TK, Lee WK, 2011. Triangular-shaped stepped septum polarizer for satellite communication. 2011 IEEE International Symposium on Antennas and Propagation (APSURSI), Spokane, WA, USA, July 3-8 2011, pp.854-857.
- Mrnka M, Pavlovic M, Raida Z, 2016. Antenna Range Illuminator Based on a Septum Polarizer and a Dual-Mode Horn. *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 58(4): 82-86.
- Schrank H, 1982. Polarization Measurements using the Septum Polarizer. 1982 Antennas and Propagation Society International Symposium, Albuquerque, NM, USA, May 24-28 1982.

- Shu C, Wang J, Hu S, Yao Y, Yu J, Alfadhl Y, Chen X, 2019. A Wideband Dual-Circular-Polarization Horn Antenna for mm Wave Wireless Communications. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 18(9): 1726-1730.
- Wang SW, Chien CH, Wang CL, Wu RB, 2004. A circular polarizer designed with a dielectric septum loading. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 52(7):1719-1723.
- Wang X, Huang X, Jin X, 2016. Novel square/rectangle waveguide septum polarizer. 2016 IEEE International Conference on Ubiquitous Wireless Broadband (ICUWB), Nanjing, China, October 16-19 2016, pp. 1-4.

Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Bariyer Diyotların Üretimi ve Temel Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Gülçin ERSÖZ DEMİR^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, Metal-Yarıiletken (Au/p-Si) diyotlar, polimer arayüzey malzemesinin diyotların elektriksel özellikleri üzerine etkisini araştırmak ve geliştirmek için; saf polivinil alkol (PVA) arayüzeyli (Au/PVA/p-Si) ve %3 Grafen katkılı PVA arayüzeyli (Au/PVA:Gr/p-Si) olmak üzere üç farklı tip Schottky Bariyer diyot üretildi. Hazırlanan diyotların elektriksel özelliklerinin yanı sıra PVA ve PVA:Gr arayüzey malzemesinin etkisi araştırıldı. Her bir diyotun akım-gerilim karakteristiği oda sıcaklığında incelendi. Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Bariyer diyotların seri direnç (R_s), bariyer yüksekliği (Φ_{B0}), arayüz durum yoğunluğu (N_{ss}) ve idealite faktörü (n) gibi temel elektriksel parametreleri akım-gerilim verileri kullanılarak Termiyonik Emisyon (TE) teorisinden elde edildi. Termiyonik Emisyon teorisi ile elde edilen R_s ve Φ_{B0} parametrelerini karşılaştırmak amacıyla Norde metodu da kullanıldı. TE teorisi ile elde edilen n , R_s ve Φ_{B0} değerleri, Au/p-Si için sırasıyla 14.46, 275.33 Ω , 0.66 eV, Au/PVA/p-Si için 4.98, 155.58 Ω ve 0.72 eV olarak bulunurken, Au/PVA:Gr/p-Si için ise sırasıyla 5.61, 432.43 Ω ve 0.77 eV olarak hesaplandı. Norde metodu ile elde edilen R_s ve Φ_{B0} değerleri ise, Au/p-Si için 362.39 Ω ve 0.70 eV, Au/PVA/p-Si için 175.07 Ω ve 0.75 eV olarak elde edilirken, Au/PVA:Gr/p-Si için 525.21 Ω ve 0.76 eV (PVA:Gr) olarak bulundu. Norde ve Termiyonik Emisyon teorisi yöntemleriyle bulunan değerler birbiri ile uyumludur. Deneysel sonuçlar, PVA:Gr arayüzeyinin MPY yapıların elektriksel parametrelerinde iyileştirme sağladığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Akım-gerilim özellikleri, Arayüzey durum yoğunluğu, MPY Schottky Diyot

The Fabrication of Au/p-Si, Au/PVA/p-Si and Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Barrier Diodes and The Investigation of Their Basic Electrical Properties

ABSTRACT: In this study, three different types of Schottky Barrier diodes were fabricated: Metal-Semiconductor (Au/p-Si) diodes, and pure polyvinyl alcohol (PVA) interface (Au/PVA/p-Si) and 3% Graphene doped PVA interface (Au/PVA:Gr/p-Si) in order to investigate and develop the effect of polymer interface material on the electrical properties of diodes. The electrical properties of the prepared diodes besides the effect of PVA and PVA:Gr interfacial material was investigated. The current-voltage characteristics of each diodes were examined at room temperature. Basic electrical parameters of Au/p-Si, Au/PVA/p-Si, and Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Barrier diodes such as series resistance (R_s), barrier height (Φ_{B0}), interface state density (N_{ss}) and ideality factor (n) was obtained from Termionic Emission (TE) theory by using current-voltage data. Norde method was also used to compare the R_s and Φ_{B0} parameters obtained by the Thermionic Emission theory. The values of n , R_s , and Φ_{B0} obtained by TE method were found as 14.46, 275.33 Ω , and 0.66 eV for Au/p-Si, 4.98, 155.58 Ω , and 0.72 eV for Au/PVA/p-Si, while it was calculated as 5.61, 432.43 Ω , and 0.77 eV for Au/PVA:Gr/p-Si, respectively. The R_s and Φ_{B0} values obtained by the Norde method were obtained as 362.39 Ω and 0.70 eV for Au/p-Si, 175.07 Ω and 0.75 eV for Au/PVA/p-Si, while it was found as 525.21 Ω and 0.76 eV for Au/PVA:Gr/p-Si. Values found with Norde and Termionic Emission methods are compatible with each other. Experimental results show that the PVA:Gr interface provides an improvement in the electrical parameters of MPYs.

Keywords: Current-voltage characteristics, Interface state density, MPY Schottky Diode.

¹Gülçin ERSÖZ DEMİR (Orcid ID: 0000-0003-2636-3291), Selçuk Üniversitesi, Beyşehir Ali Akkanat İşletme Fakültesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, Konya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Gülçin ERSÖZ DEMİR, e-mail: gulcin.ersozdemir@selcuk.edu.tr

GİRİŞ

Literatürde, Schottky Bariyer Diyotları (SBD) ile ilgili Metal-Yarıiletken arasına kaplanan arayüzey tabakalı (Metal-Yalıtkan-Yarıiletken (MY)/Metal-Polimer-Yarıiletken (MPY)) veya arayüzey tabakasız (Metal-Yarıiletken (MY)) çok çeşitli çalışmalar mevcuttur (Yücedağ, 2009; Mikhelashvili ve ark., 2010; Jiang ve ark., 2018; Mirzanezhad-Aslb ve ark., 2019; Raj ve ark., 2020; Ramadan ve Martin-Palma, 2020). SBD'lerin elektrik/elektronik devre teknolojilerindeki kullanım alanı oldukça fazla olduğundan, akım-iletim mekanizmalarının anlaşılması büyük önem taşımaktadır (Ersöz ve ark., 2017; Greco ve ark., 2020). Akım-iletim mekanizmalarının anlaşılmasında ileri besleme voltajının düşüklüğü ve yüksek anahtarlama hızları önemli parametrelerdir ve bu üstünlükler, yüksek frekanslı uygulamalar ve anahtarlama güç kaynaklarında tercih edilecek çıkış cihazları için ideal üstünlüklerdir (Singh ve ark., 2009; Çetinkaya ve ark., 2015; Buzio ve ark., 2020). MY, MPY ve MYY yapıların akım-gerilim karakteristikleri; üretim yöntemleri, arayüzey malzemesinin türü, arayüzey tabakasının oluşumu, cihaz sıcaklığı ve uygulanan ön gerilim voltajı gibi çeşitli parametrelerden etkilenir (Sze, 1981; Rhoderick ve Williams, 1988; Ersöz ve ark., 2016). Bu bağlamda, geleneksel MY yapıların elektronik ve yük taşınım özellikleri, MY arayüzeyine organik arayüzey katmanı oluşturularak kontrollü bir şekilde değiştirilmektedir. İnorganik arayüzey yerine organik/polimerik arayüzey tabakasının kullanılmasının diyotun doğrultma davranışına katkıda bulunduğu son araştırmalardan anlaşılmaktadır (Özdemir ve ark., 2007; Altındal ve ark., 2014; Baraz ve ark., 2017). Polimerler kolay işlenebilirlikleri nedeniyle en çok tercih edilen arayüzey malzemeleridir. Bu polimerler arasından PVA polimeri suda çözünürlüğü, düşük toksikolojik etkileri, zayıf iletkenliği (veya güçlü izolasyonu), iyi kristallığı, iyi dielektrik sabiti, iyi yük depolama özellikleri, pürüzsüz ve homojen film oluşumu ve diğer fiziksel özellikler açısından arayüz polimeri olarak oldukça fazla tercih edilen bir malzemedir (Reddy ve ark., 2006; Uslu ve ark., 2011). Bir polimere, çeşitli miktarlarda ve formlarda Zn, Co, Ni, Cu ve Fe gibi geçiş elementleri katıldığında iletkenliği arttırması beklenebilir (Peppas ve Merril, 1977; Garrel ve ark., 1991; Altındal ve ark., 2014; Padma ve ark., 2016). Katkı malzemesinin polimerin içine difüze olması iletim sürecinde önemli bir rol oynar. MPY yapıların performansı, film homojenliği, arayüz yoğunluğu, seri direnç, üretim yöntemi, frekans ve katkı konsantrasyonu gibi birçok parametreye bağlıdır. Ayrıca katkılama işlemi polimerlerin kimyasal yapısını, kristallığını ve elektrik iletkenliğini etkiler (Wöhrle ve Meissner, 1991; Güneş ve ark., 2007). Bu nedenle, polimere katılanacak maddenin özellikleri çok önemlidir. Grafen (Gr), çevresel etki, UV spektrumunda yüksek şeffaflık, kolay kullanılabilirlik, yüksek mobilite ($15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), yüksek dayanıklılık, geniş yüzey alanı (yaklaşık $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve yarı iletken ile yüksek uyumluluk gibi özellikleri sayesinde ideal bir katkı malzemesi olarak tercih edilir (Novoselov ve ark., 2004; Li ve ark., 2014). Grafen, yarı iletkenlerin yanı sıra polimerlerle de uyumlu olduğundan, polimer-kompozit malzemeler üretmek için oldukça uygundur. Grafenin, polimer malzemeye katılanması ile metal-yarıiletken yüzeyinde biriken yüklerin sayısı azalmakta ve elektrik alanın azalması önlenmektedir. Bu şekilde, daha uzun menzil ve daha uzun ömür ile iletim mekanizması ve gevşeme mekanizmasına daha fazla yük katılabilmektedir (Uslu ve ark., 2011; Cicek ve ark., 2018). Bu çalışmada, Metal-Yarıiletken (MY) ve Metal-Polimer-Yarıiletken (MPY) diyotların temel elektriksel özelliklerini araştırmak ve karşılaştırmak için, Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si olmak üzere 3 tip Schottky diyot üretildi. PVA arayüzey polimeri içerisine Gr katılanmasının amacı, metal ile yarıiletken arasındaki arayüzey durum yoğunluğunu azaltmak ve yük geçişlerini düzenlemektir. Bu yüzden Gr katkı maddesinin arayüzey polimerinin pasifizasyon özelliklerini iyileştirmesi ve MPY diyotların performansına etkilerinin araştırılması bu çalışmanın odak noktası olmuştur. Her bir diyot akım-gerilim (I-V) ölçümlerinden elde edilen elektriksel parametrelerine göre karşılaştırıldığında, Au/

PVA:Gr/p-Si tipi SBD'nin Au/PVA/p-Si ve Au/p-Si tipi SBD'lere göre daha iyi doğrultma özelliklerine sahip olduğu sonucuna varıldı. Her bir SBD için, idealite faktörü (n), bariyer yüksekliği (Φ_{B0}), kaçak akım (I_0), arayüz durumlarının yoğunluğu (N_{ss}), seri direnç (R_s) ve şönt direnci (R_{sh}) gibi temel elektriksel parametrelerin özellikle arayüzey tabakası ve katkı malzemesinin türünden etkilendiğini göstermektedir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Bariyer diyotların üretiminde yarıiletken olarak; (100) yönelimli, 350 mikrometre kalınlıklı ve $4.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı yoğunluklu p-Si alttaşı kullanıldı. Yarıiletken yüzeyindeki kirlilikleri önlemek için p-Si alttaşı öncelikle aseton ve metil alkol içerisinde 5 dakika süreyle ultrasonik titreştirici ile temizlendi. Her teknik solvent temizleme işleminden sonra p-Si alttaşı deiyonize su ($18 \text{ M}\Omega$) içerisinde çalkalanarak yıkandı. Bu aşamadan sonra, p-Si alttaşın mat yüzeyine ultra yüksek saflıkta Au (% 99.995) yaklaşık 10^{-6} Torr basınçta metal buharlaştırma sistemi kullanılarak buharlaştırıldı. Daha iyi kontak oluşturmak için, p-Si alttaşı fırına yerleştirilerek $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, saf azot ortamında, 5 dakika boyunca tavlandı. Omik kontak oluşturulan p-Si alttaşlardan birisinin parlak yüzüne saf altın metali 1 mm çapında delikleri olan maske kullanılarak metal buharlaştırma sistemi ile 10^{-6} Torr basınçta buharlaştırıldı ve Au/p-Si SBD için 1500 \AA kalınlığında doğrultucu kontaklar elde edildi. Arayüzey katmanını oluşturmak için ise PVA ve ağırlıkça %3 Gr katkılı PVA çözeltileri saf suda çözülürülerek hazırlandı. Hazırlanan her iki çözelti Elektrosipin tekniği ile p-Si'nin parlak yüzeyine kaplandı. Oluşturulan arayüzey katmanlarının üzerine saf altın metali 1 mm çapında delikleri olan maske kullanılarak metal buharlaştırma sistemi ile 10^{-6} Torr basınçta buharlaştırıldı ve 1500 \AA kalınlığında doğrultucu kontaklar elde edildi. Böylece Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Bariyer diyotların üretim işlemi tamamlandı. İleri ve geri beslem I-V ölçümleri, Keithley 2400 kaynak ölçer cihazı kullanılarak $\pm 6 \text{ V}$ gerilim aralığında ve oda sıcaklığında incelendi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

MY, MPY ve MYY Schottky bariyer diyotların temel elektriksel parametrelerini belirlemek için en çok kullanılan metotlardan birisi termiyonik emisyon (TE) teorisidir. TE teorisine göre, ileri beslem (pozitif gerilim) bölgesinde akım (I) ve gerilim (V) arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir (Ersöz ve ark., 2017):

$$I = I_0 \exp\left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-q(V - IR_s)}{kT}\right)\right] \quad (1)$$

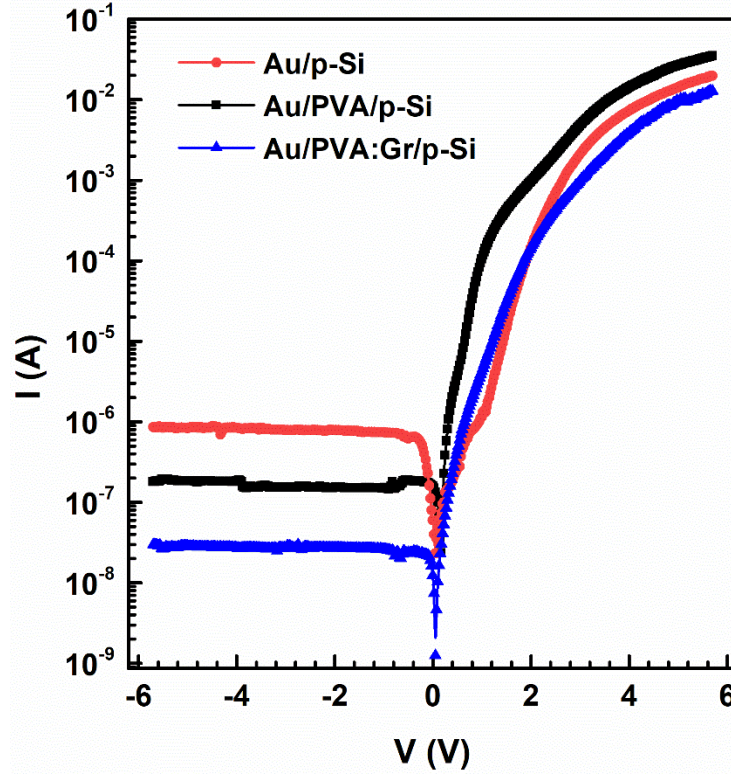
Eşitlik (1)'de I_0 ters doyum akımı, q elektron yükü, IR_s diyotun seri direnç karşısında voltaj düşüşü, n idealite faktörü, k Boltzmann sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık, I akım ve V uygulanan gerilimdir (Sze, 1981; Ersöz ve ark., 2017). I_0 , ters doyum akımıdır ve sıfır gerilimde $\ln(I)$ - V grafiğinin doğrusal kısmının kesişiminden çıkartılır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$I_0 = AA * T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{B0}}{kT}\right) \quad (2)$$

Eşitlik (2)'de A kontağın alanı, Φ_{B0} sıfır gerilimde Schottky bariyer yüksekliği ve A^* etkin Richardson sabitidir. Hesaplamalarda p-Si için etkin Richardson sabitinin değeri $32 \text{ A K}^{-2} \text{ cm}^{-2}$ olarak alınmıştır. Deneysel I-V verilerinin TE teorisinden sapmasını hesaba katmak için idealite faktörü (n)

hesaplandı. İdealite faktörü arayüzey durumları, uygulanan gerilim ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Üretilen diyotların n değerleri yarı logaritmik I-V eğrisinin eğiminden Eşitlik (3) kullanılarak hesaplanmıştır (Sze, 1981; Ersöz ve ark., 2017):

$$n = \frac{q}{kT} \frac{d(V - IR_s)}{d(\ln(I))} \quad (3)$$



Şekil 1. Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyotların yarı logaritmik I-V grafiği

Üretilen Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Bariyer diyotlar için ileri ve geri beslem yarı logaritmik I-V karakteristikleri Şekil 1'de verilmiştir. Her bir diyotun yarı logaritmik I-V grafikleri, ± 6 V gerilim aralığında iyi bir doğrultma davranışı göstermektedir. Şekil 1'i incelediğimizde, I-V karakteristikleri ileri beslemde lineer bir artış göstermektedir ve yaklaşık 2 V'tan sonra seri direnç (R_s) ve arayüzey katmanı etkisinden dolayı lineerlikten sapma gösterir. (-6 V) - (-1 V) gerilim aralığında akımın voltaja bağımlılığının zayıf olduğu görülmektedir. Geri beslemde (-6 V ile 0 V gerilim aralığı) görülen doymamışlık davranışı, üretim-rekombinasyon ve ara katman varlığının sonucudur. ± 6 V'da Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyotun doğrultma oranı (RR) Au/PVA/p-Si Schottky diyota göre yaklaşık 2.5 kat ve Au/p-Si Schottky diyota göre yaklaşık 15 kat daha büyüktür. PVA:Gr arayüzey tabakasının doğrultma oranını ve şönt direnci (R_{sh}) arttırdığı, kaçak akımı ise azalttığı gözlenmiştir.

Sıfır gerilimdeki bariyer yüksekliği (Φ_{B0}) değeri, aşağıda verilen Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanabilir (Sze, 1981; Rhoderick ve Williams, 1988):

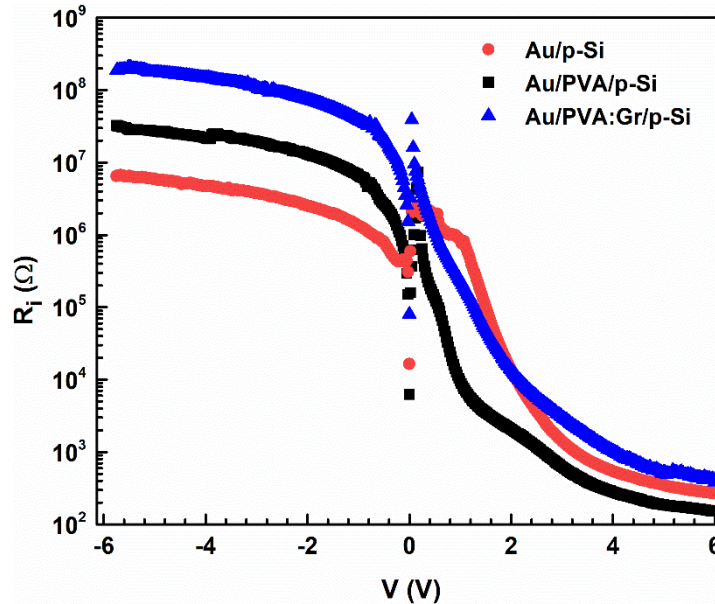
$$\Phi_{B0} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_0} \right) \quad (4)$$

Her bir diyot için, temel elektriksel parametre değerleri yukarıda verilen eşitliklerden hesaplanarak (I_0 , n , Φ_{B0}) Tablo 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky Bariyer diyotların I-V verilerinden elde edilen temel elektriksel parametreleri

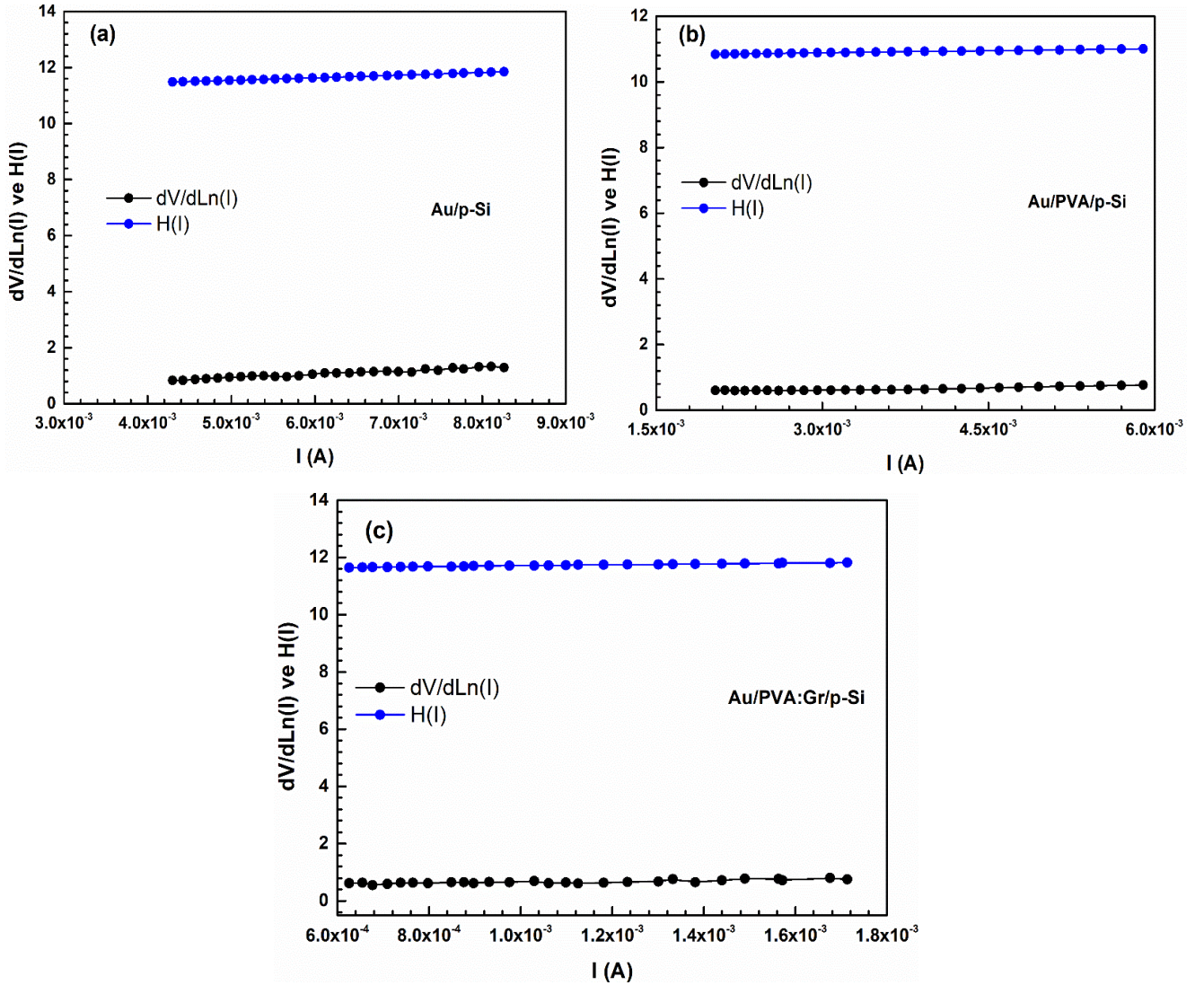
	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)	RR	I_0 (A)	Φ_{B0} (eV)	n
Au/p-Si	275.33	6.71×10^6	2.31×10^4	6.51×10^{-8}	0.66	14.46
Au/PVA/p-Si	155.58	3.13×10^7	1.45×10^5	7.14×10^{-8}	0.72	4.98
Au/PVA:Gr/p-Si	432.43	1.91×10^8	3.31×10^5	1.26×10^{-8}	0.77	5.61

Bir diyotun kalitesini belirlemek için önemli parametrelerden biride doğrultma oranıdır (RR = IF/IR). Doğrultma oranı (RR) ± 6 V'da Au/p-Si diyot için 2.31×10^4 , Au/PVA/p-Si diyot için 1.45×10^5 ve Au/PVA:Gr/p-Si diyot için ise 3.31×10^5 olarak bulunmuştur. Au/PVA:Gr/p-Si diyotun doğrultma değeri Au/PVA/p-Si diyottan 2.5 kat ve Au/p-Si diyottan yaklaşık 15 kat daha büyüktür. Bu durum geleneksel Metal-Yarıiletken diyotta PVA arayüzeyinin daha iyi performans sağladığını ve PVA katmanı yerine ise PVA:Gr arayüzey katmanı tercih edilmesinin kaçak akım değerini azaltabileceğini göstermektedir. Tablo 1'de temel elektriksel parametreler verilmiştir. I_0 , Φ_{B0} ve n değerleri sırasıyla Au/p-Si için sırasıyla 6.51×10^{-8} A, 0.66 eV ve 14.46, Au/PVA/p-Si Schottky diyot için 7.14×10^{-8} A, 0.72 eV ve 4.98 ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyot için 1.26×10^{-8} A, 0.77 eV ve 5.61 olarak bulunmuştur. Kaçak akım ve PVA:Gr/p-Si arayüzeyinde elektron tünellemesinin azalması nedeniyle Au/PVA:Gr/p-Si diyotta bariyer yüksekliği daha yüksektir. Au/p-Si arayüzünde bulunan PVA:Gr ara katmanı fiziksel bir bariyer görevi görür ve ayrıca Metal/Yarıiletken arasındaki ara difüzyonu ve reaksiyonları önler. Ek olarak, her bir diyot için elde edilen deneysel idealite faktörü (n) değeri beklenenden oldukça yüksektir. Bu yüksek n değerleri, p-Si/PVA:Gr arayüzünde lokalize olan yüksek arayüzey durum yoğunluğuna (N_{ss}), bariyerin homojen olmamasına, ara katmanın varlığına ve kalınlığına atfedilebilir (Card ve Rhoderick, 1971; Tung, 1992; Ersöz ve ark., 2017).

**Şekil 2.** Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyotların direnç grafiği

Akım-voltaj (I-V) karakteristiğini etkileyen önemli parametreler diyotun seri ve şönt direncidir. Şekil 2'de verilen R_i -V grafiği, Ohm yasasından ($R_i = V_i/I_i$) yararlanarak I-V verilerinden elde edilmiştir. Seri direnç (R_s) ve şönt direnç (R_{sh}) değerleri, Au/p-Si diyot için 275.33 Ω ve 6.71×10^6 Ω , Au/PVA/p-Si diyot için 155.58 Ω ve 3.13×10^7 Ω , Au/PVA:Gr/p-Si diyot için 432.43 Ω ve 1.91×10^8 Ω olarak bulundu. Au/PVA:Gr/p-Si diyotun R_{sh} değeri Au/PVA/p-Si diyottan yaklaşık 6 kat ve Au/p-Si yapıdan

yaklaşık 28 kat daha yüksektir. Bu R_{sh} değeri, PVA:Gr diyotu ideal diyota daha çok yakınlaştırmaktadır. R_i -V grafiğinden görülmektedir ki direnç değerleri özellikle düşük ve orta gerilim bölgesinde ((-2 V) - (4 V) gerilim aralığı) uygulanan voltaja oldukça bağlıdır. Yeterince yüksek ileri ön gerilimde cihazların direnci azalmaktadır. ± 5 V'dan sonra direnç değerleri neredeyse voltajdan bağımsız hale gelmektedir.



Şekil 3. Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyotların $dV/dLn(I)$ -I ve $H(I)$ -I grafikleri

Ayrıca, R_s ve n değerleri, başka bir yöntem olan Cheung metodu kullanılarak belirlenmiştir (Cheung ve Cheung, 1986):

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = IR_s + \left(\frac{nkT}{q} \right) \quad (5)$$

$$H(I) = V - \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(\frac{I}{AA * T^2} \right) = IR_s + n\Phi_B \quad (6)$$

Şekil 3a, b ve c'de her bir diyot için $dV/d(LnI)$ -I ve $H(I)$ -I grafikleri verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, değerlerin geniş akım-gerilim aralığında doğrusal bölgeye sahip olduğu görülmektedir. Bu grafiklerin en iyi lineer fit edilmiş eğiminden R_s değerleri, Au/p-Si diyot için 120.54 Ω , Au/PVA/p-Si diyot için 46.08 Ω , Au/PVA:Gr/p-Si diyot için 149.31 Ω olarak elde edildi. $dV/dLn(I)$ -I grafiğinin

lineer denklemi kullanılarak her bir diyot için H(I)-I grafikleri çizildi ve H(I)-I incelendiğinde iyi doğrusallık gösterdiği görülmektedir. H(I)-I grafiklerinin de en iyi fit edilmiş eğimlerinden R_s ve Bariyer Yüksekliği (BH) değerleri Au/p-Si diyot için 92.08Ω ve 0.53 eV , Au/PVA/p-Si diyot için 42.06Ω ve 0.55 eV , Au/PVA:Gr/p-Si diyot için 171.51Ω ve 0.57 eV bulundu.

Her bir diyot için, Eşitlik 7'de (Norde, 1979) verilen alternatif bir yöntem olan Norde fonksiyonu kullanılarak BH ve R_s değerleri bulunmuştur.

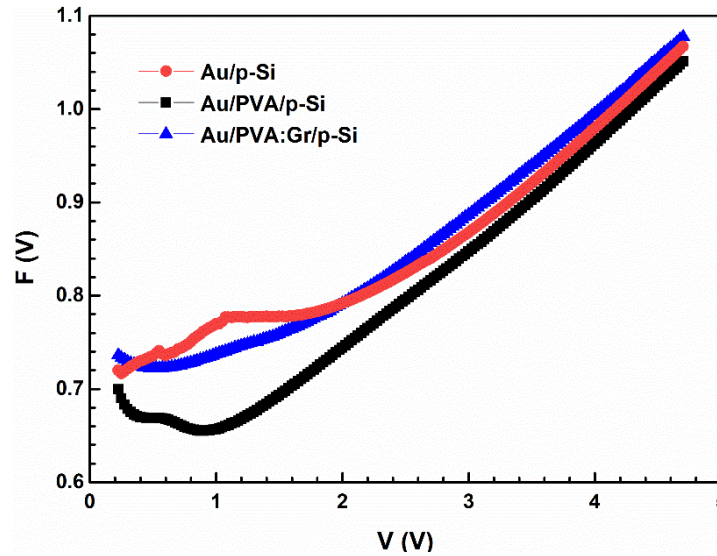
$$F(V) = \frac{V}{\gamma} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I(V)}{AA^*T^2}\right) \quad (7)$$

Eşitlik 7'de γ boyutsuz tamsayıdır ve iki yapı için $\ln(I)$ -V grafiklerinin eğiminden türetilen idealite faktöründen daha büyük olmalıdır. Başka bir ifadeyle, γ değeri ideallik faktöründen küçük olmamak üzere ($1 < n < \gamma$) ilk büyük tam sayıdır. Şekil 4, ileri besleme Norde karakteristiğini göstermektedir. BH aşağıdaki eşitliklerden elde edildi:

$$\Phi_B = F(V_0) + \frac{V_0}{\gamma} - \frac{kT}{q} \quad (8)$$

V_0 , $F(V_0)$ karşılık gelen minimum voltajdır. R_s değeri aşağıdaki ilişki kullanılarak türetilir:

$$R_s = \frac{kT(\gamma - n)}{qI_0} \quad (9)$$

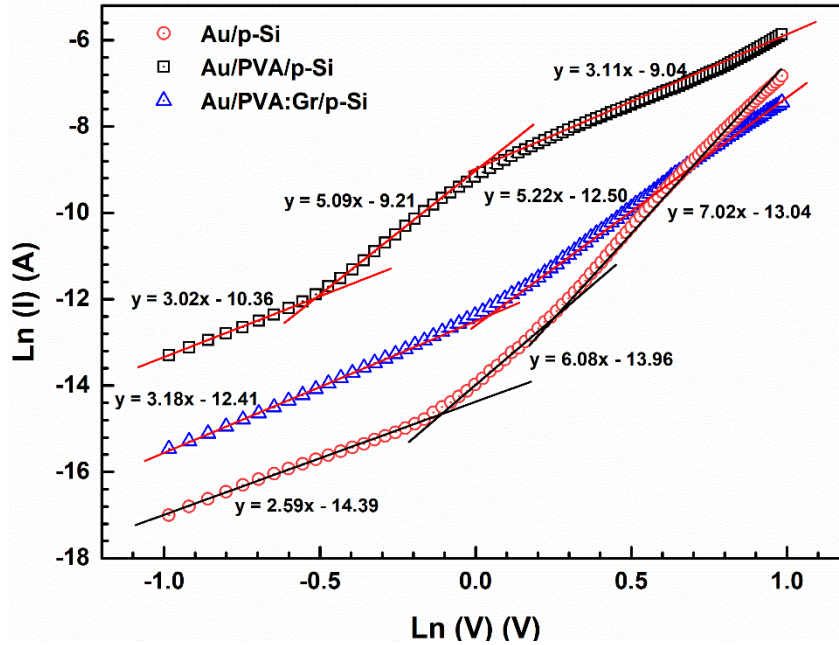


Şekil 4. Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyotların F(V)-V Norde fonksiyonu grafikleri

F(V)-V karakteristiği incelendiğinde, BH ve R_s değerleri, Au/p-Si diyot için 0.70 eV ve 362.39Ω , Au/PVA/p-Si diyot için 0.75 eV ve 175.07Ω ve Au/PVA:Gr/p-Si diyot için 0.76 eV ve 525.21Ω olarak bulunmuştur. Norde fonksiyonu ve Cheung metodu karşılaştırıldığında, Cheung metodundan elde edilen R_s değerlerinin daha düşük olması I-V'nin farklı bölgelerinden kaynaklanabilmektedir. Doğrusal olmayan bölgede Cheung metodu kullanılırken, ileri beslem I-V karakteristiğinde Norde'de kullanılabilir (Norde, 1979; Cheung ve Cheung, 1986).

Çift logaritmik ölçekte çizilmiş olan $\ln(I)$ - $\ln(V)$ grafiği Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'de akım ve gerilim arasındaki ilişki, $I \sim V^m$, bir güç yasası davranışı gösterir. Burada m , grafikte her bölge için eğim olarak ifade edilebilir. Şekil incelendiğinde, Au/p-Si ve Au/PVA/p-Si diyotlarının 3 lineer bölgeye, Au/PVA:Gr/p-Si diyotun ise 2 lineer bölgeye sahip olduğu görülmektedir.

Au/p-Si ve Au/PVA/p-Si Schottky diyotlar için Bölge-I'in eğimleri sırasıyla 2.59 ve 3.02, Bölge-II'nin eğimleri sırasıyla 6.08 ve 5.09, Bölge-III'ün eğimleri sırasıyla 7.02 ve 3.11 iken, Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyotun Bölge-I ve Bölge-II'nin eğimleri sırasıyla 3.18 ve 5.22'dir. PVA:Gr katkısının etkisiyle yüklerin tuzaklanmasının sınırlandırıldığı ve bu nedenle tuzak bölge sayısının 3'den 2'ye düştüğü görülmektedir. Au/p-Si ve Au/PVA/p-Si diyotlar için Bölge I ve Bölge II'de, Au/PVA:Gr/p-Si için Bölge I'de baskın akım mekanizması Tuzak Yükü-Sınırlı Akım (TCLC)'dir. TCLC'ye göre, elektron sayılarındaki bir artış, arayüz tuzaklarının dolmasına neden olur ve böylece uzay yükü artar (Cetinkaya ve ark., 2013). Diğer yandan, Au/p-Si ve Au/PVA/p-Si diyotlar için Bölge-III ve Au/PVA:Gr/p-Si için ise Bölge-II'de baskın akım mekanizması uzay yükü sınırlı akımdır (SCLC). Uygulanan voltajın artması ile arayüz katmanından doğrultucu kontağa doğru SCLC artar. Elektronların artması tuzakları doldurmakta ve SCLC ye sebep olmaktadır (Cetinkaya ve ark., 2013). Akım/iletim mekanizmasının farklılık göstermesinde N_{ss} , Metal/Yarıiletken arayüzündeki bariyer homojenliği, R_s , doğal veya çeşitli yöntemler ile oluşturulmuş ara katman tabakası etkili olmaktadır (Card ve Rhoderick, 1971; Sze, 1981; Rhoderick ve Williams, 1988).



Şekil 5. Au/p-Si, Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyotların ileri beslemde Ln(I)-Ln(V) grafikleri

Elektronik cihazlarda doğrultucu ve omik kontakları arasında bir polimer veya yalıtkan tabaka olduğu iyi bilinmektedir ve uygulanan uygun ileri gerilim voltajı diyotun elektriksel özellikleri üzerinde etkilidir. Bu cihazlarda, yüklerin depolanabileceği ve serbest bırakılabileceği arayüzey durumları veya tuzakları (N_{ss}) da mevcuttur (Sze, 1981; Sharma, 1984; Rhoderick ve Williams, 1988). Bu arayüzey durumları/tuzaklar yapısal kusurlar, alıcı-verici atomlar, zayıf moleküler bağlantı ve safsızlıktan kaynaklanmaktadır. Arayüzey durumları, yarıiletken yasak enerji bant aralığında olup belirli bir yoğunluğa sahiptir.

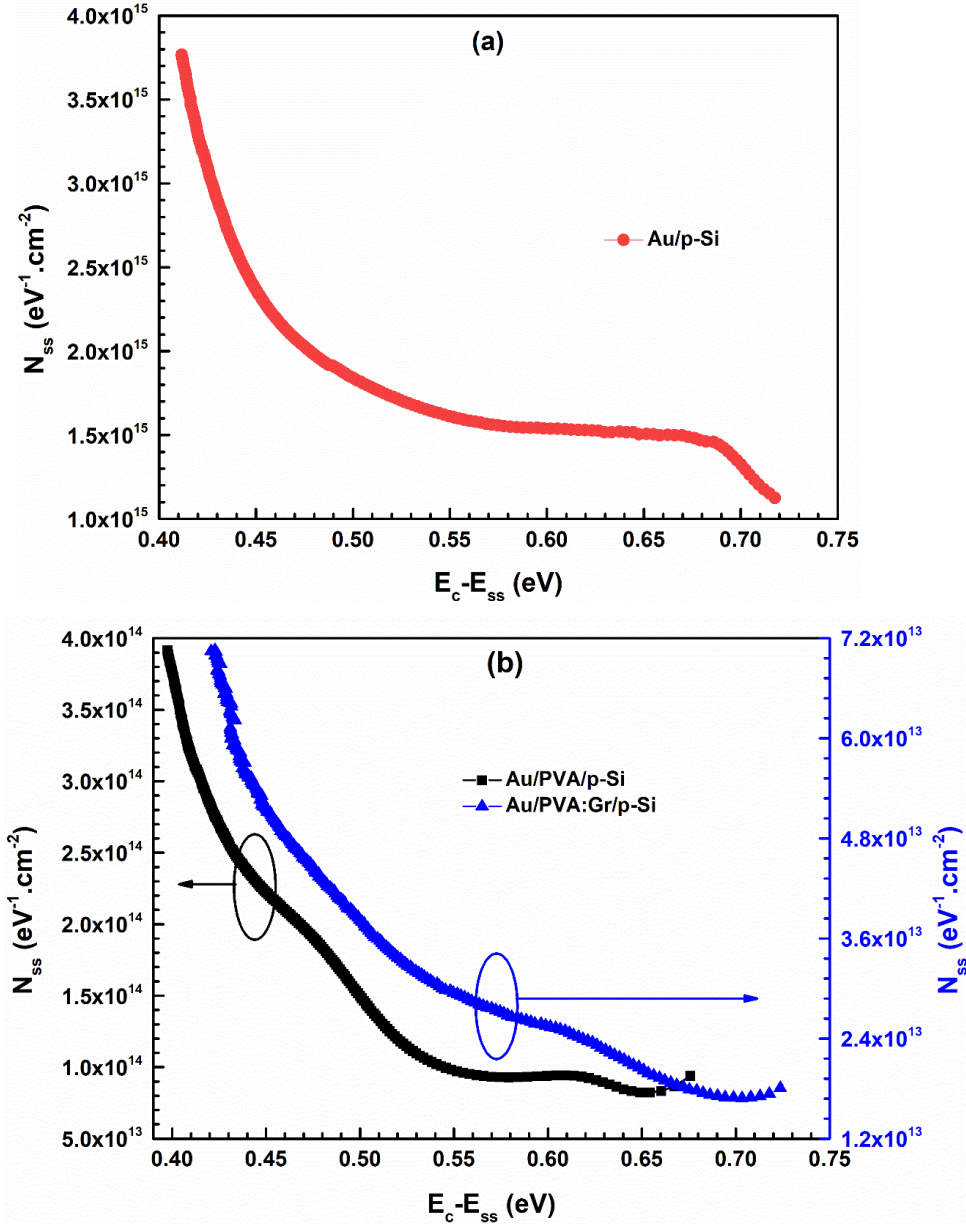
I-V karakteristikleri yardımıyla Schottky diyotların arayüzey tuzak yoğunlukları (N_{ss}) değeri (Sze, 1981; Ashery ve ark., 2020):

$$N_{ss}(V) = \frac{1}{q} \left[\frac{\epsilon_i}{\delta} (n(V) - 1) - \frac{\epsilon_s}{W_D} \right] \quad (10)$$

ifadesi kullanılarak elde edilmiştir. q elektron yükü, δ arayüzey tabakası kalınlığı, W_D tükenim tabakası genişliği, ϵ_i arayüzey katmanı geçirgenliği, ϵ_s yarıiletkenin elektriksel geçirgenliği olarak ifade edilir. p tipi bir yarıiletken için iletim bandının alt seviyesine göre arayüzey durumlarının enerjileri (E_{ss}) (Sze, 1981; Ashery ve ark., 2020):

$$E_c - E_{ss} = q(\Phi_e - V) \quad (11)$$

ile verilir.



Şekil 6. (a) Au/p-Si, (b) Au/PVA/p-Si ve Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyotların arayüzey durumları dağılım grafikleri

Her bir diyot için arayüzey durum yoğunluğunun enerjiye bağlı dağılımı Şekil 6 (a) ve (b)'de verilmiştir ve Şekil 6 (b)'deki N_{ss} değerleri 6 (a)'dan daha düşüktür. Bu durum PVA:Gr arayüzey katmanının, Al/p-Si arasındaki reaksiyonu ve ara difüzyonu engellediğini ve yasak enerji aralığında bulunan arayüz durumlarını azaltarak diyot performansını iyileştirdiğini göstermektedir.

N_{ss} grafiği incelendiğinde, elde edilen arayüzey durum yoğunluğu değerleri uygulanan voltaj ile azalmaktadır. Yasak enerji bant aralığının ortasından başlayarak bir minimum seviyede başlayan arayüzey durumları, iletim bandının alt seviyesine doğru artış göstermektedir. Arayüzey durumların değerleri Au/p-Si diyot için 0.71 eV enerji seviyesinde $1.1 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 0.41 eV enerji seviyesinde $3.7 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, Au/PVA/p-Si diyot için 0.67 eV enerji seviyesinde $9.3 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 0.40 eV enerji seviyesinde $3.7 \times 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak, Au/PVA:Gr/p-Si diyot için 0.73 eV enerji seviyesinde $1.8 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ve 0.42 eV'de seviyesinde $7.0 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak elde edildi. Elde edilen değerlere baktığımızda arayüzey durumların yoğunluğu yasak enerji bandına doğru azalmakta ve iletim bandına doğru ise artmaktadır.

Her bir diyot için taşıyıcı konsantrasyonu eşitlik 12 ile hesaplanmıştır (Farag ve Yahia, 2011):

$$N_d = \frac{2}{A^2 \epsilon_s \epsilon_0 q} \frac{\partial(1/C^2)}{\partial V} \quad (12)$$

Burada N_d taşıyıcı konsantrasyonunu ifade etmektedir. A diyotların doğrultucu kontaklarının alanı, q ve ϵ_0 sırasıyla temel elektrik yükü ve boşluğun elektriksel geçirgenliğidir. C arayüzeyin kapasitansı ve V ise uygulanan ön gerilimdir. Eşitlik 12 uygulanırken en yüksek frekans (yaklaşık 1 MHz) ve tükenim bölgesinin maksimumunda her bir diyotun taşıyıcı konsantrasyonları bulunmuştur. Au/p-Si diyot için taşıyıcı konsantrasyonu $1.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, Au/PVA/p-Si diyot için taşıyıcı konsantrasyonu $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ve Au/Gr:PVA/p-Si diyot için taşıyıcı konsantrasyonu ise $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olarak hesaplanmıştır. Au/Gr:PVA/p-Si diyotun taşıyıcı konsantrasyonun Au/p-Si ve Au/PVA/p-Si diyotlardan sırasıyla yaklaşık 93 ve 1.5 kat fazla olduğu anlaşılmaktadır. Gr katkısının taşıyıcı konsantrasyonunu arttırdığı görülmüştür. Bu artışın Gr malzemesinin iletkenliğe katkı sağladığını göstermektedir. Başka bir ifadeyle, Gr malzemesinin iletkenliğe sağladığı katkı Gr'nin yapı içine verdiği hareketli yüklerden gelmektedir. Yapı içerisinde hareketli yüklerin artışı ise taşıyıcı yoğunluğunun artmasına doğrudan katkı sağlamaktadır.

SONUÇ

Bu çalışmada, hem arayüzeysiz hem de PVA ve %3 grafen katkılı PVA (PVA:Gr) arayüzey tabakalı olmak üzere üç tip Schottky diyotun ileri ve geri beslemde I-V verilerinden elde edilen temel elektriksel özellikleri araştırıldı. Bu amaçla, p-Si alttaş üzerinde PVA ve PVA:Gr arayüzey tabakalı Schottky diyotlar üretildi ve bu üretilen diyotların elektriksel özellikleri ayrıntılı olarak karşılaştırıldı. Her bir Schottky diyotun I-V karakteristiği incelendiğinde, Au/p-Si diyotun doğrultma oranının PVA ara tabakalı Schottky diyotun doğrultma oranından yaklaşık 6 kat ve PVA:Gr ara tabakalı Schottky diyottan ise yaklaşık 15 kat daha az olduğu bulunmuştur. Ek olarak, Au/p-Si diyotun ters doyum akımı (I_0), Au/PVA:Gr/p-Si Schottky diyottan 6.5 kat daha yüksektir. Termiyonik emisyon (TE) teorisi kullanılarak elde edilen R_s , n ve Φ_{B0} değerleri Au/p-Si için sırasıyla 275.33 Ω , 14.46, 0.66 eV, Au/PVA/p-Si için 155.58 Ω , 4.98 ve 0.72 eV ve Au/PVA:Gr/p-Si için 432.43 Ω , 5.61 ve 0.77 eV olarak elde edilmiştir. Norde metodu kullanılarak, BH ve R_s değerleri, Au/p-Si için sırasıyla 0.70 eV ve 362.39 Ω , Au/PVA/p-Si diyot için 0.75 eV ve 175.07 Ω ve Au/PVA:Gr/p-Si diyot için 0.76 eV ve 525.21 Ω bulunmuştur. N_{ss} yoğunluk dağılımı enerjinin bir fonksiyonu olarak ($E_c - E_{ss}$) ve üç diyot için I-V verilerinden elde edilen n ve BH değerleri dikkate alınarak hesaplandı. Au/p-Si diyot için 0.71 eV enerji seviyesinde $1.1 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 0.41 eV enerji seviyesinde $3.7 \times 10^{15} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, Au/PVA/p-Si diyot için 0.67 eV enerji seviyesinde $9.3 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, 0.40 eV enerji seviyesinde $3.7 \times 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak,

Au/PVA:Gr/p-Si diyot için 0.73 eV enerji seviyesinde $1.8 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ve 0.42 eV'de seviyesinde $7.0 \times 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ yüzey durum dağılımı bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar elektronik cihazlarda yalıtım amaçlı kullanımlarda PVA içerisine Grafen katkılanmasıyla yüzey pasifizasyonunun daha da arttığını, direncin artmasına rağmen kaçak akımın azaldığını ve bu durumun cihaz güvenilirliğini arttırdığını ortaya koymuştur. Ayrıca, Grafen malzemesinin yalıtkanların geleneksel olarak kullanıldığı tüm cihazlarda performansı arttırmak amacı ile katkılanabileceği, Grafenin bir katkı malzemesi olarak elektrik-elektronik sanayii ve endüstrisinde ümit vaat eden bir malzeme olacağı kanaatindeyiz.

KAYNAKLAR

- Altındal Ş, Tunç T, Tecimer H, Yücedağ İ, 2014. Electrical and photovoltaic properties of Au/(Ni, Zn)-doped PVA/n-Si structures in dark and under 250 W illumination level. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28: 48-53.
- Ashery A, Shaban H, Gad SA, Mansour BA, 2020. Investigation of electrical and capacitance-voltage characteristics of GO/TiO₂/n-Si MOS device. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 114: 105070.
- Baraz N, Yücedağ İ, Azizian-Kalendaragh Y, Altındal Ş, 2017. Determining electrical and dielectric parameters of dependence as function of frequencies in Al/ZnS-PVA/p-Si (MPS) structures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2): 1315-1321.
- Buzio R, Gerbi A, He QM, Qin Y, Mu WX, Jia ZT, Tao XT, Xu GW, Long SB, 2020. Benchmarking β -Ga₂O₃ Schottky Diodes by Nanoscale Ballistic Electron Emission Microscopy. *Advanced Electronic Materials*, 6 (3): 1901151.
- Card HC, Rhoderick EH, 1971. Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4: 1589.
- Cetinkaya HG, Tecimer H, Uslu H, Altındal Ş, 2013. Photovoltaic characteristics of Au/PVA (Bi-doped)/n-Si Schottky barrier diodes (SBDs) at various temperatures. *Current Applied Physics*, 13 (6): 1150-1156.
- Cheung SK, Cheung NW, 1986. Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49: 85-87.
- Cicek O, Tan SO, Tecimer H, Altındal Ş, 2018. Role of Graphene-Doped Organic/Polymer Nanocomposites on the Electronic Properties of Schottky Junction Structures for Photocell Applications. *Journal of Electronic Materials*, 47 (12): 7134-7142.
- Çetinkaya S, Çetinkara HA, Kahraman S, Bayansal F, 2015. Characterization of Al/n-ZnO/p-Si/Al structure with low-cost solution-grown ZnO layer. *Philosophical Magazine Letters*, 93 (9): 550-559.
- Ersöz G, Yücedağ İ, Azizian-Kalendaragh Y, Orak İ, Altındal Ş, 2016. Investigation of electrical characteristics in Al/CdS-PVA/p-Si (MPS) structures using impedance spectroscopy method. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 63 (7): 2948-2955.
- Ersöz G, Yücedağ İ, Bayrakdar S, Altındal Ş, Gümüş A, 2017. Investigation of photo-induced effect on electrical properties of Au/PPy/n-Si (MPS) type schottky barrier diodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (9): 6413-6420.
- Garrel DR, Gaudereau P, Zhang L, Reeves I, Brazeau P, 1991. Chronic administration of growth hormone-releasing factor increases wound strength and collagen maturation in granulation tissue. *Journal of Surgical Research*, 51 (4): 297-302.
- Greco G, Di Franco S, Bongiorno C, Grzanka E, Leszczynski M, Giannazzo F, Roccaforte F, 2020. Thermal annealing effect on electrical and structural properties of Tungsten Carbide Schottky contacts on AlGaN/GaN heterostructures. *Semiconductor Science and Technology*, 35 (10): 105004.
- Güneş S, Neugebauer H, Sariçiftçi NS, 2007. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 107 (4): 1324-1338.
- Jiang, Y, Sung W, Baliga J, Wang S, Lee B, Huang A, 2018. Electrical Characteristics of 10-kV 4H-SiC MPS Rectifiers with High Schottky Barrier Height. *Journal of Electronic Materials*, 47 (2): 927-931.
- Li H, Jiao W, Yanan O, Jianling Z, Jian Y, Guosheng W, Guangwen X, 2014. Effects of the graphene content and the treatment temperature on the supercapacitive properties of VO_x/graphene nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 449: 148-156.

- Mikhelashvili V, Thangadurai P, Kaplan WD, Eisenstein G, 2010. The correlation of the electrical properties with electron irradiation and constant voltage stress for MIS devices based on high-k double layer (HfTiSiO:N and HfTiO:N) dielectrics. *Microelectronic Engineering*, 87 (9): 1728-1734.
- Mirzanezhad-Asl R, Phirouznia A, Altındal Ş, Badali Y, Azizian-Kalandaragh Y, 2019. Fabrication, structural and electrical characterization of Au/(CuSe-polyvinyl alcohol)/n-Si (MPS) Schottky barrier structures. *Physica B-Condensed Matter*, 561: 1-8.
- Norde H, 1979. A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance. *Journal of Applied Physics*, 50: 5052.
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA, 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306 (5696): 666-669.
- Özdemir AF, Gök A, Türüt A, 2007. The electrical measurements in poly(2-chloroaniline) based thin film sandwich devices. *Thin Solid Films*, 515 (18): 7253- 7258.
- Padma R, Balaram N, Reddy IN, Reddy VR, 2016. Influence of nanostructure Fe-doped ZnO interlayer on the electrical properties of Au/n-type InP Schottky structure. *Materials Chemistry and Physics*, 177: 92-98.
- Peppas NP, Merril EW, 1977. Development of semicrystalline poly(vinyl alcohol) hydrogels for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research*, 11 (3): 423-434.
- Raj M, Joseph C, Subramanian M, Perumalsamy V, Elayappan V, 2020. Superior photoresponse MIS Schottky barrier diodes with nanoporous:Sn-WO₃ films for ultraviolet photodetector application. *New Journal of Chemistry*, 44 (19): 7708-7718.
- Ramadan R, Martin-Palma RJ, 2020. Electrical Characterization of MIS Schottky Barrier Diodes Based on Nanostructured Porous Silicon and Silver Nanoparticles with Applications in Solar Cells. *Energies*, 13 (9): 2165.
- Reddy CVS, Han X, Zhu QY, Mai MLQ, Chen W, 2006. Dielectric spectroscopy studies on (PVP+PVA) polyblend film. *Microelectronic Engineering*, 83 (2): 281-285.
- Reddy VR, Manjunath V, Janardhanam V, Kil YH, Choi CJ, 2014. Electrical Properties and Current Transport Mechanisms of the Au/n-GaN Schottky Structure with Solution- Processed High-k BaTiO₃ Interlayer. *Journal of Electronic Materials*, 43: 3499-3507.
- Rhoderick EH, Williams RH, 1988. *Metal Semiconductor Contacts*. Clarendon Press, Oxford-İngiltere.
- Sharma BL, 1984. *Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their application*. Plenum Press, New York-Amerika Birleşik Devletleri.
- Singh AK, Dwivedi ADD, Chakrabarti P, Prakash R, 2009. Electronic and optical properties of electrochemically polymerized polycarbazole/aluminum Schottky diodes. *Journal of Applied Physics*, 105 (11): 114506.
- Sze SM, 1981. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York-Amerika Birleşik Devletleri.
- Taşcıoğlu I, Farooq WA, Turan R, Altındal Ş, Yakuphanoglu F, 2014. Charge transport mechanisms and density of interface traps in MnZnO/p-Si diodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 590: 157-161.
- Tung RT, 1992. Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. *Physical Review B*, 45: 13509.
- Uslu H, Altındal Ş, Tunç T, Uslu İ, Mammadov TS, 2011. The illumination intensity and applied bias voltage on dielectric properties of au/polyvinyl alcohol (Co, Zn-doped)/n-Si Schottky barrier diodes. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 322-328.
- Wöhrle D, Meissner D, 1991. *Organic Solar Cells*. *Advanced Materials*, 3 (3): 129-138.
- Yücedağ İ, 2009. On the anomalous peak at low and moderate frequency C-V curves of Al/SiO₂/p-Si structure at the forward bias region. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 3 (6): 612-615.
- Farag AAM, Yahia IS, 2011. Rectification and barrier height inhomogeneous in Rhodamine B based organic Schottky diode. *Synthetic Metals*, 161 (1-2): 32-39.

Tekrarlı Açgözlü Algoritması ile Esnek Atölye Tipi Çizelgeleme Problemi Üzerine Bir Uygulama

Yunus DEMİR^{1*}

ÖZET: En iyileme (optimizasyon), belirli kriterler çerçevesinde muhtemel çözümler arasından en iyinin (min/max) seçilmesidir. En iyileme problemlerinin çözümü için; kesin çözüm yöntemleri, yakınsama metotları, meta-sezgisel teknikler gibi farklı sınıflarda birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Ancak gerçek hayat problemlerinin devasa boyutlara ulaşması, araştırmacıları kısa zamanda, kabul edilebilir çözümler veren meta-sezgisel tekniklere yöneltmiştir. Bu çalışma ile meta-sezgisel algoritmaların çeşitli alanlarda uygulanması konusunda kısıtlı olan Türkçe literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, sade yapısı ile ön plana çıkan tekrarlı açgözlü algoritması ile bir uygulama yapılmıştır. Uygulama için esnek atölye tipi çizelgeleme problemi ele alınmıştır. Bu çalışmada, yapım-yıkım fazında probleme özgü kritik yol tabanlı bir yaklaşım geliştirilmiştir. Ayrıca iterasyon sayısına bağlı olarak azalan kalitede çözümlerin kabulüne dayalı özgün bir yaklaşım önerilmiştir. Geliştirilen algoritmanın performansı, Fattahi ve ark., (2007) tarafından geliştirilen örnek problemler ile test edilmiş ve sonuçlar literatürde yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kombinatoriyal en iyileme, tekrarlı açgözlü algoritma, esnek atölye tipi çizelgeleme problemi

An Application on Flexible Job Shop Scheduling Problem with Iterated Greedy Algorithm

ABSTRACT: Optimization is the selection of the best possible solution (min / max) under certain criteria. For the solution of optimization problems; many approaches have been developed in different classes such as exact solution methods, approximation methods, meta-heuristic techniques. However, the enormous size of real-life problems have led researchers to meta-heuristic techniques that provide acceptable solutions in a short time. In this study, an application has been made with the iterated greedy algorithm, which stands out with its simple structure. Flexible job shop scheduling problem is addressed for application. Basically, the iterative greedy algorithm starts the optimization process with a single solution. The current solution then enters the construction-destruction phase to find a better solution. The solution obtained after this stage is replaced with the incumbent solution according to the previously determined acceptance criteria. This cycle, which consists of two operators, construction and destruction, continues until a certain stopping criterion is met. In this study, a problem-specific critical path-based approach was developed in the construction-destruction phase. In addition, a novel approach based on the acceptance of solutions of decreasing quality depending on the number of iterations is proposed. The aim of this study is to contribute to the limited Turkish literature on the application of meta-heuristic algorithms in various fields.

Keywords: Combinatorial optimization, Iterated greedy algorithm, Flexible job shop scheduling problem

¹Yunus DEMİR (Orcid ID: 0000-0003-3868-1860), Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yunus DEMİR, e-mail: yunus.demir@btu.edu.tr

GİRİŞ

Çizelgeleme faaliyetleri, üretim ve hizmet sektörü için kritik karar süreçlerindedir. Sevkiyat, üretim planlama, dağıtım, ulaştırma, bilgi işleme gibi birçok alanda kullanılan çizelgeleme iyi yapıldığında işletme kaynaklarının verimli kullanımını beraberinde getirir (Antczak ve ark., 2009). Bu çalışmada klasik atölye tipi çizelgeleme (AÇP, Job Shop Scheduling Problem-JSP) probleminin uzantısı olan esnek atölye tipi çizelgeleme problemi (EAÇP, Flexible Job Shop Scheduling Problem-FJSP) ele alınmıştır. AÇP’de önceden belirlenmiş sırada ve yine önceden belirlenmiş makinelerde, işlenmeyi bekleyen operasyonlar çizelgelenir. Ancak EAÇP’de operasyonlar birden fazla makinede işlem görebilir. Dolayısıyla EAÇP, işlem için alternatifler arasından makinenin seçilmesi ve makineler üzerindeki operasyonların belirli amaçları en iyilemek üzere sıralanması olmak üzere iki alt problemden oluşur. Bu haliyle EAÇP klasik atölye tipi çizelgeleme probleminin özelleşmiş halidir. Klasik atölye tipi çizelgeleme problemi NP-hard zorlukta olduğu daha önceden Garey ve Johnson (1979) tarafından ispatlanmıştır. Dolayısıyla bir tür sıralama problemin olan AÇP’ye ilaveten atama problemini de içeren EAÇP de NP-hard zorlukta bir problem tipidir (Gao ve ark., 2008).

Ele alınan problem şu şekilde formülize edilmektedir: m makinede $\mathcal{M} = \{M_1, M_2, \dots, M_m\}$ işlenmeyi bekleyen n adet iş $\mathcal{J} = \{J_1, J_2, \dots, J_n\}$ bulunmaktadır. Her J_i işi h_i operasyondan oluşmaktadır. Her operasyon O_{ij} (i işinin j operasyonunu) birden fazla farklı makinede $\mathcal{M}_k \subset \mathcal{M}$ işlenebilir. O_{ij} operasyonunun alternatif makineler üzerindeki işlem süresi p_{ijk} şeklinde ifade edilir. Problemde amaç toplam tamamlanma zamanının C_{max} ($\max_{i=1,2,\dots,n} C_i$) minimizasyonudur. Problem ile ilgili genel varsayımlar şu şekildedir:

- Her makine aynı anda sadece bir işi işleyebilir.
- Operasyonlar kesintisiz bir şekilde yapılır.
- Bir operasyon aynı anda birden fazla makinede işlenemez.
- Hazırlık ve taşıma zamanları ihmal edilmiştir.

EAÇP ile ilgili ilk çalışma Bruker ve Schlie (1990) tarafından yapılmıştır. Önemli bir yöneylem araştırması problemi olan EAÇP, doksanlardan günümüze kadar popüleritesini korumakta ve araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Problemin en yalın hali (C_{max} minimizasyonu) için birçok farklı algoritma geliştirilmiş, yanı sıra onlarca farklı versiyonu için çalışmalar yapılmıştır. EAÇP ile ilgili kapsamlı literatüre Chaudhry ve Khan (2016), Amjad ve ark. (2018), Gao ve ark. (2019), Xie ve ark. (2019), Demir ve İşleyen (2014)’ün çalışmalarından ulaşılabilmektedir. Chaudhry ve Khan (2016) 1990-2014 yılları arasında yapılmış 404 yayını taramıştır. Yazarlar EAÇP’nin 55 farklı amaç için çözüldüğünü ortaya koymuşlardır. Amjad ve ark. (2018) EAÇP’nin çözümü için geliştirilmiş genetik algoritma tabanlı çözüm yaklaşımlarını incelemiştir. Gao ve ark. (2019) EAÇP için geliştirilen sürü zekâsı (*swarm intelligence*) ve evrimsel algoritmalar (*evolutionary algorithms*) taramıştır. Xie ve ark. (2019) EAÇP literatürünü çözüm metotlarına göre kesin çözüm, sezgisel ve meta-sezgisel yaklaşımlar olmak üzere üçe ayırarak incelemiştir. Ayrıca yazarlar çalışmalarında EAÇP ile ilgili gerçek hayat uygulamalarını da tanıtmış ve gelecek araştırma fırsatları ile ilgili bir değerlendirmeye yer verilmiştir. Demir ve İşleyen (2014) EAÇP için geliştirilmiş matematiksel model yaklaşımlarını sınıflandırmış ve performanslarını karşılaştırmalı bir şekilde sunmuşlardır.

Bu çalışmada klasik EAÇP problemi için tekrarlı açgözlü algoritması (TAA, Iterated Greedy Algorithm-IGA) önerilmiştir. Araştırmalarımıza göre literatürde EAÇP problemi için TAA’ya iki defa başvurulmuştur. Bunlardan ilki Aqel ve ark. (2018) tarafından yapılmış çalışmadır. Yazarlar çalışmalarında, tek çözüm tabanlı yapıda olan TAA’yı popülasyon tabanlı olacak şekilde modifiye

etmişlerdir. Aynı yazar grubu tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada klasik TAA'yı ardışık bir şekilde işleyen iki fazlı bir şekilde düzenlemişlerdir (Aqel ve ark., 2019). EAÇP, atama ve sıralama olmak üzere iki alt problemten oluşması bu konuda üretilen çözüm yöntemlerini iki fazlı yaklaşımlar geliştirmeye itmiştir. Bu çalışmada da benzer bir yaklaşım takip edilmiş atama ve sıralama alt problemleri için farklı stratejiler takip edilmiştir. Yıkım-yeniden (*destruction-reconstruction*) yapım fazı için kritik yol temelli yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir. Ayrıca yeni bir kabul yapısı oluşturulmuştur.

Çalışmanın devam eden kısımları şu şekilde organize edilmiştir: Materyal ve yöntem bölümünde TAA'nın temel yapısı ve önerilen TAA'dan bahsedilmiş, kullanılan/geliştirilen operatörlere geniş yer verilmiştir. Bulgular ve tartışma bölümünde geliştirilen algoritma test edilmiş ve elde edilen sonuçlar literatürde daha önce yapılmış çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Sonuç bölümünde çalışma ile ilgili genel bir değerlendirmeye yer verilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Önerilen Çözüm Yaklaşımı: Tekrarlı Aç Gözlü Algoritması

Yapıcı sezgiseller ile yerel arama tekniklerinin birleşiminden oluşan tekrarlı açgözlü algoritması (TAA) ilk defa Jacobs ve Brusco (1995) tarafından önerilmiş, çizelgeleme problemlerinde ilk defa Ruiz ve Stütze (2007) tarafından kullanılmıştır. TAA, temel olarak yapıcı bir sezgisel (*constructive heuristics*) ile başlangıç çözümünün oluşturulması ile başlar. Daha sonra önceden tanımlanmış durdurma kriteri sağlanana kadar tekrarlı bir şekilde işletilen iki ayrı fazdan oluşmaktadır. Yıkım (*destruction*) fazı olarak isimlendirilen ilk fazda çözüme ait bazı bileşenler çıkarılır ve yeniden yapım (*reconstruction*) olarak isimlendirilen ikinci fazda, çıkarılan bileşenler probleme özgü aç gözlü teknikler ile yeniden çözüme ilave edilir. İsteğe bağlı olarak çözüm kalitesini artırmak adına başlangıç çözüm ve yeni oluşturulmuş çözüm (*reconstructed solution*) sonrası yerel arama uygulanır. Daha sonra yeni oluşan çözümün (*reconstructed solution*) mevcut çözüm (*incumbent solution*) ile değiştirilip değiştirilmeyeceğine karar vermek için bir karar kriteri kullanılır (Ruiz ve Stütze, 2007). Bu çalışmada ele alınan problemin çözümü için geliştirilen TAA alt başlıklar halinde tanıtılmış olup algoritmanın genel yapısı Şekil 1'de sunulmuştur.

Prosedür: Tekrarlı Açgözlü Algoritması

S_0 := Başlangıç çözümünün oluşturulması

S_i := Yerel arama(S_0)

% Seçmeli

While (Sonlandırma kriteri karşılanmadığı sürece)

S_D := Yıkım(S_i)

S' := Yeniden yapım(S_D, S_R)

S_C := Yerel arama(S')

% Seçmeli

S_i := Karar kriteri(S_C, S_i)

endWhile

return $S_{max/min}$

Şekil 1. TAA Genel Yapısına Ait Pseudo (Sözde) Kodu

Ele alınan problemde C_{max} minimizasyonu yapılmaktadır. Yani Gantt diyagramı üzerinde tüm operasyonlar mümkün olduğunca sola (sıfır noktasına) yaslanmaya çalışılmaktadır. Dolayısıyla optimum çözümün, makine iş yükleri dengeli dağıtılmış çizelgelerde aranması makul bir yaklaşım olacaktır. Bu bağlamda başlangıç çözüm ve yeniden yapım aşamasında makine atama alt problemi için

Kacem ve ark. (2002) tarafından geliştirilen, güncel makine iş yüklerini dikkate alan yapıcı bir sezgisel benimsenmiştir. EAÇP iki alt problemden oluştuğundan bu çalışmada makine atama ve operasyon sıralama olmak üzere iki farklı dizi halinde gösterilmiş ve önerilen TAA operatörleri atama ve sıralama alt problemleri için farklı tasarlanmıştır. Klasik TAA'da yıkım-yeniden yapım aşamasında d kadar bileşen çıkarılarak dizideki diğer pozisyonlara yerleştirilir. Permutasyon gösterimine uygun olan operasyon sıralama kısmı için bu yapı sorunsuz sonuç verir. Ancak makine atama kısmında uygunsuz çözümlere sebep olabilir. Bu yüzden makine atama kısmı için özgün bir yıkım-yeniden yapım operatörü geliştirilmiştir. Geliştirilen operatörün işleyişine yönelik detaylar ilgili bölümde verilmiştir. Ayrıca her iterasyonda azalan çözüm kalitesi tabanlı yeni bir kabul kriteri oluşturulmuştur. İlk iterasyonda en az ulaşılan en iyi sonuçtan daha iyi bir sonuç aranır. Her iterasyonda çözüm kalitesi % q kadar düşürülmektedir. Önerilen TAA'nın Pseudo (Sözde) Kodu Şekil 2'de verilmiştir.

Prosedür: Önerilen Tekrarlı Açgözlü Algoritması

```

 $\alpha$  ( $\alpha_1 \cup \alpha_2$ ):= Başlangıç çözümün oluşturulması
 $\alpha_i$ := Yerel arama( $\alpha_2$ )           Sadece  $\alpha_r$  için
 $q:=1$ 
While (İterasyon limitine ulaşıncaya kadar)
  do
     $\alpha_d, \alpha_r$ := Yıkım( $\alpha_0$  ( $\alpha_1 \cup \alpha_2$ ))
     $\alpha'$ := Yeniden yapım( $\alpha_d, \alpha_r$ )
     $\alpha_c$ := Yerel arama( $\alpha'$ )           Sadece  $\alpha_r$  için
     $q:= q-0.05$ 
    while( $\alpha_i < [\alpha_c * q]$ )
  endWhile
return  $C_{max}$ 

```

Şekil 2. Önerilen TAA'ya Ait Pseudo (Sözde) Kodu

Önerilen TAA'yı daha iyi anlatmak adına Çizelge 1'deki açıklayıcı örnek sunulmuştur. Örnek Fattahi ve ark. (2007) tarafından oluşturulan test problemlerinden MFJS5 kodlu problemdir. 5 makine, 3 iş ve her işe ait 3 operasyonun olduğu bu örnekte her operasyon ikişer alternatif makinede işlem görebilmektedir.

Çizelge 1. Açıklayıcı örnek probleme ait bilgiler

	O1		O2		O3	
	Mak.	İnd. Süre	Mak.	İnd. Süre	Mak.	İnd. Süre
J1	1	117	4	140	4	150
	2	125	2	130	5	160
J2	1	214	3	55	5	78
	3	150	2	66	3	65
J3	1	87	4	70	4	190
	2	62	3	80	5	100

Çözümün Gösterimi

Bu gösterim Gen ve ark. (1997) tarafından geliştirilmiştir. İki ayrı tam sayılı diziden oluşmaktadır. Her dizinin uzunluğu toplam operasyon sayısı kadardır. Gösterimin ilk kısmı (α_1) makine atama, diğer kısmı (α_2) operasyon sıralama için kullanılmaktadır. Gösterimin her iki parçası için aşağıda bir örnek verilmiştir (Şekil 3).

α_1

O11	O12	O13	O21	O22	O23	O31	O32	O33	Operasyon
1	4	5	3	2	5	1	3	4	

 α_2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	Okuma sırası
1	2	1	3	2	1	3	2	3	

Şekil 3. Problemin gösterimi

α_1 kısmında her hücre bir operasyonu ifade etmektedir. Hücre içindeki değer ilgili operasyonun atandığı makine indisi göstermektedir. Örneğin 3. hücredeki 5 değeri, 1 numaralı işin 3 numaralı operasyonunun (O_{13}), 5 numaralı makineye atandığını göstermektedir.

α_2 kısmında hücre içerisindeki değerler iş indisini ifade etmektedir. Soldan sağa doğru okunarak operasyonların atandıkları makinelerdeki işleme sırası belirlenir. Karşılaşma sayısı operasyon indisini belirler. Örneğin soldan sağa okunduğunda 3. Hücredeki “1” işine ikinci defa karşılaşılmış olur. Bu 1. işin ikinci operasyonunu (O_{12}) ifade eder. Bu gösterimin permutasyon gösteriminden en önemli farkı, operasyonlar arası bağlılığın gözetilmesi ve her seferinde uygun çözüm elde edilebilmesidir.

Yapıcı sezgisel ve Başlangıç Çözüm Oluşturulması

Bu bölümde başlangıç çözümün oluşturulmasında ve algoritmanın yeniden yapım (*reconstruction*) fazında kullanılan yapım sürecinden bahsedilmiştir. Genel olarak bu süreç parçalı bir çözüme, uygun bir şekilde tanımlanmış çözüm bileşenlerinden oluşan U kümesinden alınan bir bileşenin eklenmesi ile yürütülür (Rodriguez ve ark., 2013). Bu çalışmada kullanılan yapıcı sezgisel, makine atama (α_1) ve operasyon sıralama (α_2) kısımları için iki ayrı prosedür şeklinde tanımlanmıştır.

Makine atama kısmı için Kacem ve ark. (2002) tarafından geliştirilen yaklaşım benimsenmiştir. Bu yaklaşıma göre makine ataması yapılmamış operasyonlar arasından rastgele biri seçilir. Seçilen operasyonun, o an en düşük iş yüküne sahip makineye ataması yapılır ve makine iş yükleri güncellenir. Tüm operasyonların ataması yapılanaya kadar bu döngü devam ettirilir. Konuyla ilgili detaylı açıklamaya Kacem ve ark. (2002), Pezzella ve ark. (2008) ve Zhang ve ark. (2011)’in çalışmalarından ulaşılabilir. Operasyon sıralama kısmı tamamen rassal oluşturulmuştur.

Amaç (Uygunluk) Değerinin Hesaplanması

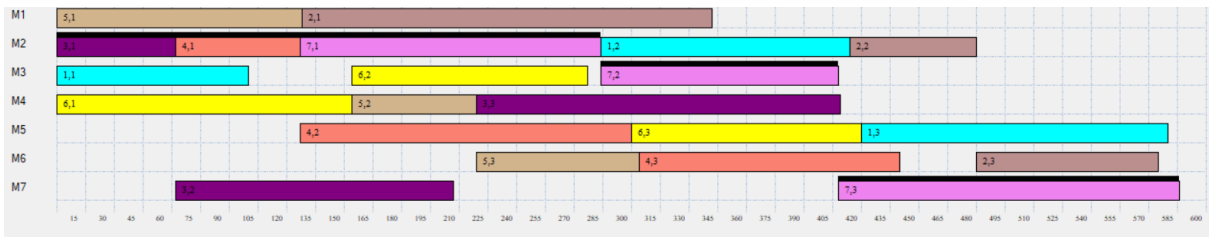
Operasyonlar arasına girebilecek gereksiz boşluklar sebebiyle çözüm gösterimi üzerindeki veri ile sonsuz sayıda çizelge oluşturulabilir (Gao ve ark., 2008). Böylesine büyük bir çözüm uzayında optimumu aramak makul bir yöntem olmayacağından Pinedo (2002) tarafından ortaya konulan aktif çizelge kavramından faydalanılmıştır. Pinedo 2002 çizelgeleri gecikmesiz (*non-delay*), aktif (*active*) ve yarı aktif (*semi-active*) olmak üzere üç sınıfa ayırmıştır. Bu yaklaşıma göre her optimum çizelge aynı zamanda aktif çizelgedir (tersi geçerli değildir). Dolayısıyla çözüm uzayını daraltmak adına bu yaklaşım tercih edilmiştir. Öncelik tabanlı çözümlenme (*Priority-based decoding*) şeklinde de isimlendirilen bu yaklaşım ile ilgili detaylara Gao ve ark. (2008) ve Zang ve ark. (2011) çalışmalarından ulaşılabilir.

Yıkım ve Yeniden Yapım

Bu aşamada n elemandan oluşan mevcut çözümden (*incumbent solution*) d kadar bileşen çıkarılarak parçalı aday bir çözüm α_d (*partial candidate solution*) ve $n-d$ elemandan oluşan çıkarılmış

elemanlar kümesi α_r oluşturulur. Ardından gelen yeniden yapım sürecinde, çıkarılan parçalar yapıcı bir sezgisel ile parçalı aday çözüme sırayla eklenerek tüm bir çözüm ξ_c elde edilir (Lin ve ark., 2013).

Bu çalışmada yıkım ve yeniden yapım süreci, gösterimin makine atama (α_1) ve operasyon sıralama (α_2) kısımları için ayrı ayrı tasarlanmıştır. Makine atama (α_1) kısmı için proje yönetimde kullanılan kritik yol yaklaşımından faydalanılmıştır. Çıkarılacak elemanların bir kısmı (d_a) kritik yol üzerindeki operasyonlardan ve diğer bir kısmı (d_b) kritik olmayan operasyonlardan seçilmektedir. Literatürde çıkarılacak eleman sayısı (d_a+d_b) yıkım derecesi (*degree of destruction*) olarak ifade edilir ve bir problem parametresidir. En erken ve en geç tamamlanma zamanı eşit olan operasyonlar kritik operasyonlardır ve kritik yol C_{max} 'ı belirleyen ardışık operasyonları içermektedir. Örnek olarak Çizelge 1'de sunulan probleme ait optimum çözümün Gantt diyagramı Şekil 4'te sunulmuştur. Her renk bir işi ifade etmektedir. Kutucuklar içerisinde ilgili operasyonun hangi işe ait olduğu ve kaçınıcı sırada geldiği verilmiştir (İş no, operasyon sıra no). Üzeri koyu çizgiler ile belirtilen operasyonlar kritik operasyondur.

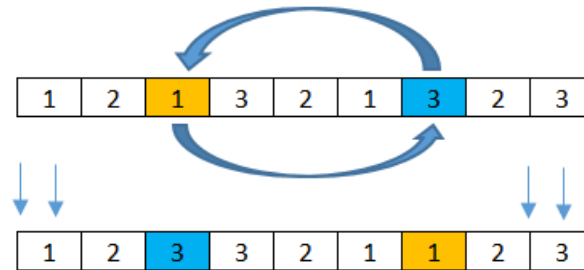


Şekil 4. Gantt diyagramı üzerinde kritik yol gösterimi

Bu çalışmada yıkım aşamasında kritik operasyonlardan $d_a=2$ ve kritik olmayan operasyonlardan $d_b=3$ eleman olmak üzere toplam 5 eleman çıkarılmaktadır. Yeniden yapım aşaması da aynı şekilde makine atama (α_1) ve operasyon sıralama (α_2) kısımları için ayrı ayrı ele alınmıştır.

Makine atama kısmı için önce çıkarılan elemanlar arasından rastgele biri seçilmiştir. Daha sonra seçilen işin yapılabileceği alternatif makinelerden iş yükü en az olan alternatife atanması yapılmıştır. Ancak çözüm çeşitliliğini artırmak adına kritik operasyonların mevcut makineye atanması engellenmiştir. Kritik olmayanlar için böyle bir sınırlandırma yoktur. Yani bu aşamasında, başlangıç çözümde kullanılan yaklaşıma benzer bir yaklaşım kullanılmıştır.

Operasyon sıralama kısmı için Riahi ve ark. (2020) tarafından da kullanılan değiş-tokuş hareketi benimsenmiştir (swap move). Bu yaklaşıma göre her defasında dizi içerisinde aynı olmamak üzere iki pozisyon belirlenmekte ve bu iki pozisyon içerisindeki bilgi birbirini ile yer değiştirmektedir. Belirtilen süreç Şekil 5'te resmedilmiştir.

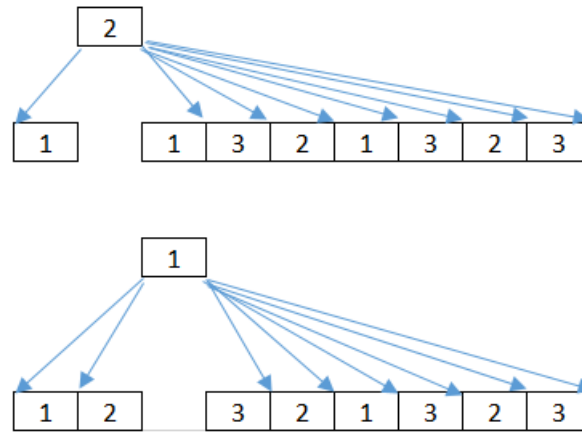


Şekil 5. Operasyon sıralama kısmı için yıkım-yeniden yapım fazı

Buna göre 3 ve 7 numaralı pozisyonlar rastgele seçilmiştir. Daha sonra bu hücrelerdeki değerler yer değiştirilmiştir.

Yerel Arama

Bu çalışmada sadece operasyon sıralama (α_2) kısmı için yeniden yapım fazından sonra ulaşılan sonucu daha da iyileştirmek adına ekleme komşuluk operatörüne dayalı bir yerel arama prosedürü uygulanmıştır. Bu yaklaşım değiş tokuş (swap) operatörü ile literatürde en çok kullanılan komşuluk operatörüdür. Ruiz and Stützle (2007) tarafından oluşturulan ve TAA içinde kullanılan bu yerel arama metodu genel olarak şu şekilde işlemektedir: α_2 dizisi içerisinde s pozisyonunda bulunan iş indeksi çıkarılır. Daha sonra çıkarılan indeks, n boyutlu α_2 dizisi içerisinde çıkarıldığı yer hariç n-1 muhtemel pozisyona eklenir. n-1 pozisyona ekleme sonucu elde edilen sonuçlar arasından en iyisi α_2 çözümü α_2 'den iyi ise yeni çözüm α_2 olur. Bu işlem tüm n pozisyon için tekrarlanır. Süreç Şekil 6'da resmedilmiştir:



Şekil 6. Operasyon sıralama (α_2) kısmı için yeniden yapım fazı

Şekil 6'dan görüleceği üzere ikinci pozisyondan sökülen 2 indeksi ikinci pozisyon harici tüm konumlarda denenmiştir. Daha sonra Üçüncü pozisyondan sökülen 1 indeksi diğer tüm pozisyonlarda denemiştir. Tüm pozisyonlar için aynı süreç tekrarlanır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Önerilen TAA C# dilinde kodlanmış ve 1.8 GHz i5 işlemci ve 8.0 GB RAM özelliklerinde bir bilgisayarda koşulmuştur. Önerilen model literatürdeki diğer bazı çözüm yöntemleri ile Cmax amaç değerlerine göre karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma için Fattahi ve ark. (2007) tarafından oluşturulmuş test problemleri kullanılmıştır. Yirmi örnekten oluşan problem seti küçük (SFJS1-SFJS10) ve orta-büyük (MFJS1-MFJS10) olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Test problemlerinin boyutlarına ait bilgiler sırasıyla iş sayısı (i), operasyon sayısı (j) ve makine sayısını (k) göre Çizelge 2'de verilmiştir.

Önerilen TAA'da dört girdi parametresi bulunmaktadır. Bunlar; maksimum iterasyon sayısı (MİS), her iterasyonda indirilecek çözüm kalitesi oranı (q), yıkım aşamasında kritik yol üzerinden çıkarılacak eleman sayısı (d_a) ve kritik olmayan operasyonlardan çıkarılacak eleman sayısıdır (d_b). Deney tasarımı yapılarak aşağıdaki parametreler şu şekilde belirlenmiştir.

Parametre	Değer
MİS	100
q	0.05
d_a	2
d_b	3

Çizelge 2. Test problemlerine ait boyut bilgileri

	i	j	k		i	j	k	
Küçük Boyutlu	SFJS1	2	2	2	MFSJ1	5	3	6
	SFJS2	2	2	2	MFSJ2	5	3	7
	SFJS3	3	2	2	MFSJ3	6	3	7
	SFJS4	3	2	2	MFSJ4	7	3	7
	SFJS5	3	2	2	MFSJ5	7	3	7
	SFJS6	3	3	2	MFSJ6	8	3	7
	SFJS7	3	3	5	MFSJ7	8	4	7
	SFJS8	3	3	4	MFSJ8	9	4	8
	SFJS9	3	3	3	MFSJ9	11	4	8
	SFJS10	4	3	5	MFSJ10	12	4	8

Orta ve Büyük Boyutlu

Her bir test problemi için algoritma 10 defa koşturulmuş ve en iyi ulaşılan sonuç kaydedilmiş ve Çizelge 3'te karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur.

Çizelge 3. Karşılaştırmalı sonuçlar

Problem	Bagheri ve ark., (2010)	Fattahi ve ark., (2007)	Fattahi ve ark., (2007)-2	Zandieh ve ark., (2008)	Önerilen TAA
SFJS1	66	66	66	66	66
SFJS2	107	107	107	107	107
SFJS3	221	221	221	221	221
SFJS4	355	355	355	355	355
SFJS5	119	119	119	119	119
SFJS6	320	320	320	320	320
SFJS7	397	397	397	397	397
SFJS8	253	253	253	253	253
SFJS9	210	210	215	210	210
SFJS10	516	516	516	516	516
MFJS1	468	469	488	468	468
MFJS2	448	468	457	448	457
MFJS3	468	533	599	466	482
MFJS4	554	618	703	554	583
MFJS5	527	625	674	514	559
MFJS6	625	717	816	634	704
MFJS7	879	1020	1048	881	1008
MFJS8	884	1030	1220	891	1026
MFJS9	1088	1105	1124	1094	1225
MFJS10	1267	1384	1546	1286	1431

Çizelge 3'ten görüleceği üzere önerilen algoritma küçük ve orta ölçekli problemler için optimum sonuç vermiştir. Büyük boyutlu problemler için kabul edilebilir çözümlere ulaşılmıştır.

SONUÇ

Bu çalışmada esnek atölye tipi çizelgeleme problemi için tekrarlı arama algoritması geliştirilmiştir. Toplam tamamlanma zamanı (Cmax) minimize edilmeye çalışılmıştır. Ele alınan problem, gezgin satıcı veya tek makine çizelgeleme problemi gibi permutasyon gösterimine uygun olmadığından probleme özgün yıkım-yeniden yapım operatörü geliştirilmiştir. Cmax değerini belirleyen operasyon kümesinden

(kritik operasyonlar) sökülen belirli sayıda (d_a) operasyon, kritik olmayan operasyonlar ile yer değiştirilmiştir. Başka bir deyişle kritik operasyonların atandığı makineler, kritik olmayanların atandığı makineler ile yer değiştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada özgün bir kabul kriteri tasarlanmıştır. İterasyona bağlı bu yaklaşımda ilk iterasyonda, en az ulaşılan en iyi sonuç seviyesinde ve daha iyi çözümler kabul edilirken, sonraki her iterasyonda bu kalite belirli oranda (q) düşürülmektedir. Küçük boyutlu problemler için optimum çözüme ulaşılmıştır. Ancak orta ve büyük boyutlu problemler için kabul edilebilir çözümlere ulaşılmıştır. Kritik operasyonlar üzerine kurulu bir şekilde geliştirilen yıkım-yeniden ile algoritmanın global arama kabiliyetinin geliştirildiği düşünülmektedir. Gelecek çalışma olarak çeşitli sıralama kuralları ile algoritmanın yerel arama kabiliyetinin artırılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Al Aqel G, Li X, Gao L, Gong W, Wang R, Ren T, Wu G, 2018. Using Iterated Greedy with a New Population Approach for the Flexible Jobshop Scheduling Problem. In 2018 IEEE International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management (IEEM), 1235-1239.
- Al Aqel G, Li X, Gao L, 2019. A modified iterated greedy algorithm for flexible job shop scheduling problem. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 32(1): 21.
- Antczak A, Antczak P, Witkowski T, 2009. Using of evolving cellular automata for flexible job shop with makespan criterion. In 2009 IEEE International Workshop on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications, 297-302.
- Amjad MK, Butt SI, Kousar R, Ahmad R, Agha MH, Faping Z, ... Asgher U, 2018. Recent research trends in genetic algorithm based flexible job shop scheduling problems. Mathematical Problems in Engineering.
- Bagheri A, Zandieh M, Mahdavi I, Yazdani M, 2010. An artificial immune algorithm for the flexible job-shop scheduling problem. Future Generation Computer Systems, 26(4), 533-541.
- Bruker P, Schlie R, 1990 Job-shop scheduling with multi-purpose machines. Computing 45(4):369-375.
- Chaudhry I A, Khan A A, 2016. A research survey: review of flexible job shop scheduling techniques. International Transactions in Operational Research, 23(3): 551-591.
- Demir Y, İşleyen SK, 2014. An effective genetic algorithm for flexible job-shop scheduling with overlapping in operations. International Journal of Production Research, 52(13): 3905-3921.
- Fattahi P, Saidi Mehrabad M, Jolai F, 2007. Mathematical modeling and heuristic approaches to flexible job shop scheduling problems. Journal of Intelligent Manufacturing, 18(3): 331-342.
- Gao J, Sun L, Gen M, 2008. A hybrid genetic and variable neighborhood descent algorithm for flexible job shop scheduling problems. Computers & Operations Research, 35(9): 2892-2907.
- Gao K, Cao Z, Zhang L, Chen Z, Han Y, Pan Q, 2019. A review on swarm intelligence and evolutionary algorithms for solving flexible job shop scheduling problems. IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica, 6(4): 904-916.
- Garey M R, Johnson D S, 1979. Computers and intractability (Vol. 174). San Francisco: freeman.
- Gen M, Cheng R, 1997. Genetic algorithms & engineering design. NewYork:Wiley.
- Jacobs L W, Brusco M J, 1995. A local search heuristic for large set-covering problems. Naval Research Logistics Quarterly, 42(7): 1129-1140
- Kacem I., Hammadi S, Borne P, 2002. Approach by localization and multiobjective evolutionary optimization for flexible job-shop scheduling problems. IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part C (Applications and Reviews), 32(1): 1-13.

- Lin S. W, Ying K C, Huang C Y, 2013. Minimising makespan in distributed permutation flowshops using a modified iterated greedy algorithm. *International Journal of Production Research*, 51(16): 5029-5038.
- Pezzella F, Morganti G, Ciaschetti G, 2008. A genetic algorithm for the flexible job-shop scheduling problem. *Computers & Operations Research*, 35(10): 3202-3212.
- Pinedo M, 2002. *Scheduling theory, algorithms, and systems*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.
- Riahi V, Chiong R, Zhang Y, 2020. A new iterated greedy algorithm for no-idle permutation flowshop scheduling with the total tardiness criterion. *Computers & Operations Research*, 117, 104839.
- Rodriguez FJ, Lozano M, Blum C, GarcíA-MartíNez C, 2013. An iterated greedy algorithm for the large-scale unrelated parallel machines scheduling problem. *Computers & Operations Research*, 40(7): 1829-1841.
- Ruiz R, Stutzle T, 2007. A Simple and Effective Iterated Greedy Algorithm for the Permutation Flowshop Scheduling Problem, *European Journal of Operational Research*, 177, 2033–2049.
- Xie J, Gao L, Peng K, Li X, Li H, 2019. Review on flexible job shop scheduling. *IET Collaborative Intelligent Manufacturing*, 1(3): 67-77.
- Zandieh M, Mahdavi I, Bagheri A, 2008. Solving the flexible job-shop scheduling problem by a genetic algorithm. *JApSc*, 8(24): 4650-4655.
- Zhang G, Gao L, Shi Y, 2011. An effective genetic algorithm for the flexible job-shop scheduling problem. *Expert Systems with Applications*, 38(4): 3563-3573.

An Intuitionistic Fuzzy-based MCDM Approach For Location Selection Of Pilot Area For Green Roof Systems In Iğdir Province, Turkey

Seda TÜRK^{1*}

ABSTRACT: Green roof systems have been placed as the key to facilitating to mitigate the effects of climate change and weather effects on urban environmental conditions. Green roof systems are defined as sustainable systems due to fact that these systems improve building envelope performance along with many advantages such as improvement on air quality, reduction on carbon emission and mitigation of urban heat island. In addition, Iğdir is one of the provinces with the highest carbon emission-environmental pollution in Turkey. Hence, green roof system infrastructure is critical to mitigating effects of anthropogenic emissions of carbon dioxide and other “greenhouse” gases in Iğdir. In this study, an intuitionistic fuzzy-based multi-criteria decision making approach is proposed to evaluate 5 neighborhoods that have been selected according to population density to find out a pilot area for installation. Three main; economical, environmental and social, and 12 their corresponding sub-criteria are used and the results indicate that the approach indeed found out that Bağlar neighbourhood is the best area as a pilot to build up a green roof system.

Keywords: Green roof system, Multi-criteria decision making (MCDM) method, Intuitionistic fuzzy sets, Location selection problem

¹Seda TÜRK (Orcid ID: 0000-0001-9045-0694), Iğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Iğdır, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Seda Türk, e-mail: seda.turk@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

Green roof is widely perceived as one of the most important solutions to mitigate climate change which causes increase of temperatures, drought, flooding in urban areas and air pollution in cities all over the world (Rosasco and Periri, 2019). Many researchers have been focused on green roofs in order to decrease the impacts of climate change in countries which have different climatic conditions (Berardi et al., 2014). Technological and economical aspects of these systems were investigated and it is found out those green roof systems able to save energy, to increase the building envelope performance and the quality of water run-off (Rosato et al., 2015; Coma et al., 2018). Green infrastructure also improves the air quality along with a decrease in carbon mass levels and urban heat island (Tan and Sia, 2005). It has positive impacts on human thermal comfort and some benefits on reduction on flood risks, carbon reduction and aesthetics (Razzaghmanesh et al., 2016). For long-term, there are several economic benefits of green roofs. For instance, efficiency of energy has risen along with thermal performance where winter heating decreased and summer cooling increased while there is a decrease on competitive life cycle costs due to better roof longevity. In addition, green roof provides extra space on the rooftop where people able to be interact and socialise and this adds more value into facilities for long-term even though short-term cost inefficiencies (Tabatabaee et al., 2019). Green roofs are able to decrease dust, particulate matter and smog in the environment This makes greenhouse gas emissions reduce. Electromagnetic radiation penetration is also decreased by green roofs (Herman, 2003). There are numerous benefits of green roof as explained above and Table 1 indicates them.

Table 1. Benefits of green roof systems (Onder, 2014; Rosasco and Periri, 2019; Tabatabaee et al., 2019).

Types	Benefits
Ecological	Utilising storm water, Mitigating urban heat island effect, Improving the quality of air, Reducing noise, Reducing electromagnetic radiation, Developing waste diversion, Mitigating negative impacts of urbanization on birds.
Economical	Increasing efficiency of energy, Increasing retention of water, Increasing roof longevity, Providing retardation of possible fire, Developing urban agriculture, Reducing tax, Increasing job employment.
Social	Improving building aesthetic, Improving urban aesthetic and biodiversity, Human thermal comfort, Proving extra space for socialising, Health.

Due to a number of benefits that green roof systems have, the number of cities which changed policies to support green roofs has been increased. Since the 1970s, German governments started to take green roof systems into the normal life affording certain amount of cost for each building which installed green roofs (Getter and Rowe, 2006). Financial support policies have been applied in many European countries such as Denmark, Austrian. In addition, there are few Asian countries which have

developed policies to support green roof systems such as Singapore, Japan, Hong Kong while the USA and Canada have been provided monetary support to increase the number of green roofs installations (Brudermann and Sangkakool, 2017). In these countries, the constructions built up roof gardens are named as “Green Architecture” or “Sustainable Building” assessing them with a consideration of the various certifications. Green roof systems have been paid attention in Turkey nowadays, especially metropolitan cities such as Ankara and Istanbul. Figure 1 shows an example of a green roof installation in Istanbul. According to the work of Beyhan and Erbas (Beyhan and Erbas, 2013), this green roof system provides less dust environments, mitigation on ambient noise, water efficiency, decrease on the amount of waste water with an improvement of the roof thermal insulation. In addition, the shopping centre gained an aesthetic appearance. Although, there are few examples of green roof installations, it not yet widely dispersed in urban areas. A thorough review of previous studies on green roof systems, to the authors’ knowledge, there is no research found on the eastern part of Turkey.



Figure 1. Kanyon Shopping Centre and Its Roof Garden, Istanbul (Beyhan and Erbas, 2013).

Iğdir is one of the cities in the eastern part of Turkey and it has borders with three countries; Armenia, Nakhichevan and Iran. Iğdir is closed to the Metsamor nuclear power plant in Armenia. Iğdir province also surrounded by high-altitude areas such as Ararat Mountain. This leads Iğdir has microclimatic aspects while surrounding cities have continental climate. This feature increases the variety of plants along with a high rainfall (Altikat, 2020). Despite the benefits derived from the location of Iğdir, the air is not capable to disperse because of its location as in the middle of the bowl. This causes intensive air pollution and low air quality keeping polluted air on the city. The amount of particulate matter and dust are also high not to underestimate when the heating systems are on during winter (Sahin et al., 2020). Hence, the main objective of this study is to find out the best location to be a pilot area for green roof installations in Iğdir province using an intuitionistic fuzzy-based multi-criteria decision making (MCDM) approach.

Multi-criteria decision making methods consist of a number of approaches such as Analytic Hierarchy Process (AHP), Analytic Network Process (ANP), and Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) and fuzzy sets. A MCDM method can also be integrated with other MCDM methods such as fuzzy AHP, AHP and TOPSIS. In addition, MCDM methods have been applied to a range of location selection problems such as solar power plant location selection using AHP (Turk and Sahin, 2020), underground storage site selection using fuzzy-Delphi methodology

(Deveci, et al., 2018), ambulance location selection using interval type-2 fuzzy sets (Abdullah et al., 2017), hotel location selection using interval-valued intuitionistic fuzzy sets (Shou-Hsiung, 2018), electric vehicle charging stations selection using a Pythagorean fuzzy VIKOR method (Cui et al., 2018), shipyard location selection using a fuzzy ANP approach (Guneri et al., 2009), a healthcare facility location selection using a fuzzy TOPSIS approach (Mic and Antmen, 2019). The main factors that influence green roof adoption are investigated using a SWOT/AHP method in order to evaluate and determine factors for green roof systems in Thailand (Sangkakool et al., 2018). In this study, the green roof location selection problem is considered as a multi-criteria decision-making problem which consists of decision factors, criteria and alternatives. Due to the uncertain nature of the decision making process based on various criteria and their variability for green roof location selection and decision makers' subjective judgments, an intuitionistic fuzzy approach is proposed to solve the problem considering 3 main criteria and 12 sub-criteria.

The rest of the paper is structured as follows. Section "MATERIALS AND METHODS" describes the methodology for the intuitionistic fuzzy approach proposed and then explains the real-world problem with its description, the criteria selected and alternatives. Next, Section "RESULTS AND DISCUSSION" gives the results of the study. Finally, Section "CONCLUSION" concludes the study and proposes some potential future works.

MATERIALS AND METHODS

In this section, some definitions of an intuitionistic fuzzy set and multi-criteria decision making (MCDM) procedures are provided.

Intuitionistic fuzzy sets

Atanassov (Atanassov, 1986) introduced an intuitionistic fuzzy set (A-IFS) characterized by a membership function and a non-membership function. Membership degree and non-membership degree of each element are considered in A-IFS. This provides not to lose accuracy of fuzzy sets simply and detects inconsistencies in evaluation of each element (Gau & Buehrer, 1993; Wang and Li, 2019). For this reason, in this study, an intuitionistic fuzzy set approach is used and necessary explanations and definitions are given in the followings:

Definition 1: A fuzzy set \tilde{S} in a universe of discourse A is expressed as:

$$\tilde{S} = \{(a, \mu_{\tilde{S}}(a)) | \forall a \in A\} \quad (1)$$

where $\mu_{\tilde{S}}(a): a \rightarrow [0,1]$ is a membership value of a fuzzy set \tilde{S} (Zadeh, 1975).

Definition 2: An intuitionistic fuzzy set (IFS) \tilde{S} is expressed as:

$$(IFS)\tilde{S} = \{(a, \mu_{\tilde{S}}(a), \nu_{\tilde{S}}(a)) | \forall a \in A\} \quad (2)$$

where $\mu_{\tilde{S}}(a): a \rightarrow [0,1]$ and $\nu_{\tilde{S}}(a): a \rightarrow [0,1]$ providing the condition of $0 \leq \mu_{\tilde{S}}(a) + \nu_{\tilde{S}}(a) \leq 1$ for each element a in the universe of discourse A for a fuzzy set (IFS) \tilde{S} . $\mu_{\tilde{S}}(a)$ is defined as the degree of membership while $\nu_{\tilde{S}}(a)$ express the degree of non-membership (Atanassov, 1986).

Definition 3: The intuitionistic fuzzy hesitation (the non-determinacy) degree $\pi_{\tilde{S}}(x)$ is expressed as:

$$\pi_{\tilde{S}}(a) = 1 - \mu_{\tilde{S}}(a) - \nu_{\tilde{S}}(a) \quad (3)$$

So, an intuitionistic fuzzy set can be indicated as: $(IFS)\tilde{S} = (\mu_{\tilde{S}}(a), v_{\tilde{S}}(a), \pi_{\tilde{S}}(a))$ (Atanassov, 1986). The algebraic operations used in this study are indicated in the followings for two intuitionistic fuzzy sets $\tilde{S} = (\mu_{\tilde{S}}(a), v_{\tilde{S}}(a), \pi_{\tilde{S}}(a))$ and $\tilde{M} = (\mu_{\tilde{M}}(a), v_{\tilde{M}}(a), \pi_{\tilde{M}}(a))$ in the universe A (Atanassov, 1986):

1. $\tilde{S} \otimes \tilde{M} = \{(\mu_{\tilde{S}}(a)\mu_{\tilde{M}}(a)), (v_{\tilde{S}}(a) + v_{\tilde{M}}(a) - v_{\tilde{S}}(a)v_{\tilde{M}}(a)), (1 - \mu_{\tilde{S}}(a)\mu_{\tilde{M}}(a) - (v_{\tilde{S}}(a) + v_{\tilde{M}}(a) - v_{\tilde{S}}(a)v_{\tilde{M}}(a)))\}$,
2. $\tilde{S}^\delta = (\mu_{\tilde{S}}(a)^\delta, 1 - (1 - v_{\tilde{S}}(a))^\delta, (1 - v_{\tilde{S}}(a))^\delta - \mu_{\tilde{S}}(a)^\delta), \delta > 0,$
3. $\delta\tilde{S} = (1 - (1 - \mu_{\tilde{S}}(a))^\delta, v_{\tilde{S}}(a)^\delta, (1 - \mu_{\tilde{S}}(a))^\delta - v_{\tilde{S}}(a)^\delta), \delta > 0,$

A normalised Euclidean distance introduced by Szmidt and Kacprzyk is used to calculate the distance between two intuitionistic fuzzy sets and intuitionistic fuzzy arithmetic weighted averaging operator is used to get an aggregated intuitionistic fuzzy decision matrix (Szmidt & Kacprzyk, 2000).

Definition 4: Let consider $\tilde{S}_1, \tilde{S}_2, \dots, \tilde{S}_n$ is an IFS where $\tilde{S}_k = (\mu_{\tilde{S}_k}(a), v_{\tilde{S}_k}(a), \pi_{\tilde{S}_k}(a))$ and $k = 1, 2, \dots, n$. The intuitionistic fuzzy arithmetic weighted averaging (IFWAA) operator is explained as:

$$\begin{aligned} IFWAA_w(\tilde{S}_1, \tilde{S}_2, \dots, \tilde{S}_n) &= \sum_{k=1}^n w_k \tilde{S}_k \\ &= \left(1 - \prod_{k=1}^n (1 - \mu_{\tilde{S}_k}(a))^{w_k}, \prod_{k=1}^n (v_{\tilde{S}_k}(a))^{w_k}, \prod_{k=1}^n (1 - \mu_{\tilde{S}_k}(a))^{w_k} \right. \\ &\quad \left. - \prod_{k=1}^n (v_{\tilde{S}_k}(a))^{w_k} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

where w_k is the weight of \tilde{S}_k .

Intuitionistic fuzzy membership functions

In this study, importance of each criterion is rated using the linguistic terms “Very important (VI)”, “Important (I)”, “Medium (M)”, “Unimportant (U)”, “Very unimportant (VU)” as seen Table 2. The corresponding intuitionistic fuzzy sets are also shown in Table 2.

Table 2. Linguistic variables for evaluating each criterion (Mondal and Pramanik, 2004).

Linguistic variables	IFNs (μ, v, π)
Very important (VI)	(1,0,0)
Important (I)	(0.75,0.20,0.05)
Medium (M)	(0.50,0.40,0.10)
Unimportant (U)	(0.25,0.60,0.15)
Very unimportant (VU)	(0.10,0.80,0.10)

The performance evaluation of each alternative is done using the linguistic terms “Extreme high (EH)”, “Very high (VH)”, “High (H)”, “Medium high (MH)”, “Medium (M)”, “Medium low (ML)”, “Low(L)”, “Very low (VL)”, “Extreme low (EL)” and Table 3 demonstrates the associated intuitionistic fuzzy sets for each term.

Table 3. Linguistic variables for evaluating each alternative (Mondal and Pramanik, 2004).

Linguistic variables	IFNs (μ, ν, π)
Extreme high(EH)	(0.95,0.05,0.00)
Very high(VH)	(0.85,0.10,0.05)
High(H)	(0.75,0.15,0.10)
Medium high(MH)	(0.65,0.25,0.10)
Medium(M)	(0.50,0.40,0.10)
Medium low(ML)	(0.35,0.55,0.10)
Low(L)	(0.25,0.65,0.10)
Very low(VL)	(0.15,0.80,0.05)
Extreme low(EL)	(0.05,0.95,0.00)

Intuitionistic fuzzy-based MCDM approach

In this section, the proposed approach is explained in the following:

- 1) 3 main and 12 sub-criteria are selected based on literature review and experts' opinions and their importance are defined using linguistic terms shown in Table 2.
- 2) These terms are converted into intuitionistic fuzzy sets multiplying each main criterion and its corresponding sub-criterion.
- 3) Performance of each alternative neighbourhood is evaluated in the same way explained above.
- 4) The performance of each alternative is multiplied by importance of each criterion in order to calculate the aggregate intuitionistic fuzzy decision matrix.
- 5) The aggregate weighted intuitionistic fuzzy super decision matrix is calculated using IFWAA operator shown in Equation 4.
- 6) Negative-ideal solution and positive-ideal solution for intuitionistic fuzzy sets are calculated as:

$$I^+_i = (\mu_{I^+_i}(x), \nu_{I^+_i}(x), \pi_{I^+_i}(x)) \quad (5)$$

$$I^-_i = (\mu_{I^-_i}(x), \nu_{I^-_i}(x), \pi_{I^-_i}(x)) \quad (6)$$

where I^+_i and I^-_i indicates an intuitionistic fuzzy positive-ideal solution and negative-ideal solution, respectively. Each ideal solution is found as:

$$\mu_{I^+_i}(a) = \left(\max_j \mu_{\tilde{s}_{ij}}(a) | \in A_i \right); \nu_{I^+_i}(a) = \left(\min_j \nu_{\tilde{s}_{ij}}(a) | \in A_i \right);$$

$$\mu_{I^-_i}(a) = \left(\min_j \mu_{\tilde{s}_{ij}}(a) | \in A_i \right); \nu_{I^-_i}(a) = \left(\max_j \nu_{\tilde{s}_{ij}}(a) | \in A_i \right) \quad (7)$$

where A_i is i^{th} criterion and $\tilde{S} = [\tilde{s}_{ij}]_{np}$ is the aggregate weighted intuitionistic fuzzy decision matrix where i, j represent the number of criteria and alternatives, respectively.

- 7) The intuitionistic fuzzy normalised Euclidean distance is used to calculate positive and negative distances.
- 8) Alternatives are ranked measuring the closeness confidents based on negative-ideal solution and positive-ideal solution.

Criteria for Decision Making

Although, there are many criteria defined in literature, in this study, 3 main; Economical (M1), Environmental (M2) and Social (M3), and 12 sub-criteria shown in Table 4 are identified according to literature review and expert opinion about green roof installation location selection problem. Each criterion is explained shortly in the following:

Table 4. Main criteria and their corresponding sub-criteria used in this study.

Main Criteria	Sub-criteria
Economical (M1)	Installation cost (C1) Maintenance and disposal cost (C2) Energy savings (C3) Increase in property value (C4)
Environmental (M2)	Possible damage (C5) Reduction of electromagnetic radiation (C6) Safety and security (C7) Environmental awareness (C8)
Social (M3)	The lack of respective skills (C9) Collaboration levels (C10) Aesthetic (C11) Health (C12)

Economical (M1) impacts of green roof systems have been studied by many researchers as explained in Introduction Section. In this study, four of them are selected considering the area that will be evaluated.

Installation cost (**C1**) is the cost paid to install the greenery system considering materials, labour, equipment (either rental or buy), transportation costs (Shafique et al., 2018). According to Perini and Rosasco, traditional roof costs varying from 80 to 100 €/m² while the cost of a green roof is changing between 139 and 249 €/m² (Perini and Rosasco, 2016).

Maintenance and disposal cost (**C2**) covers pruning, fertilizing, and repairing or replacing any elements belongs to the green roof. This cost is related to all cost within the life span of a green roof system where roof longevity is found as 40-45 years although in the conventional roof, it is about 20 years (Rosasco and Perini, 2019).

Energy savings (**C3**) is related to decrease on the energy demand for cooling and heating. Green roofs improve the thermal comfort saving electricity for cooling and sources of heating (Shafique et al., 2018).

Increase in property value (**C4**) is another positive impact on the buildings when a green roof is present. The value of property is increased due to the aesthetic factors and an extra space for socialising. For instance, using a green roof increases the price of renting a flat by 16.2% in New York (Ichihara and Cohen, 2011).

Environmental (M2) impacts of green roof systems are too important to underestimate. There are a number of positive effects varying from air quality to control of storm water as seen Table 1. Despite them, there are some negative aspects which need to consider evaluation of a possible location. In this study, four criteria which covers both effects are chosen.

Possible damage (**C5**) could be naturally caused by wind, rain and sun. The damage can be mechanical or structural and it arising from nature and the quality or weakness of installations can be defined in possible damage for green roof features (Vijayaraghavan, 2016).

Reduction of electromagnetic radiation (**C6**): It is proven that green roof systems mitigate the electromagnetic radiation caused by base-stations involved in telecommunications by 99.4% (Herman, 2003). In addition, it is effective to reduce ultraviolet radiation.

Safety and security (**C7**): Protecting infrastructure from hazards and maintaining equipment securely is necessary for establishment for any facility. In addition, issues on occupational health and safety are planned at the design stage and it is very important to be able to maintain it.

Environmental awareness (C8) should be increased among dwellers and other stakeholders to increase investment on green roofs. Lack of environmental awareness of green roof among urban planners, investors and city dwellers causes not to notice that green roof is one of the approaches for the sustainable environment. Low motivation in state and private sectors can also be recognised because of costs of green roof technology (Rahman et al., 2013).

Social (M3) impacts of green roofs varying from aesthetic to biodiversity can be listed as in Table 1. Green roofs improve social welfare providing extra green space where people are able to socialise and to relief in urban areas.

The lack of respective skills (C9) is one of the essential criteria for selecting the right location for green roofs system due to the difficulties causing in building infrastructure (Rosasco and Perini, 2019).

Collaboration levels (C10) is important to the progress of the work and the collaboration between stakeholders that consists of architects, civil engineers, environmental engineers, and dwellers (Shafique et al., 2018). The weakness member of stakeholders defines the quality of collaboration.

Aesthetic (C11) is related to the presence of green roofs which makes residents or neighbours pleased and it is completely about physical appearance of either buildings or city. Aesthetics for green roofs can be divided into two groups; building aesthetic and urban aesthetic. In general, green roofs provide green spaces that have panoramic views of their surroundings and are cultivated (Rosasco and Perini, 2019).

Health (C12): Green roof systems reduce pollution and increase the quality of water. That makes demands of healthcare decrease in a long term. Green roofs also help mental health of citizen providing them community hubs, social activities (Onder, 2014).

Alternative locations

There are 24 neighborhoods in the centre of Iğdir. Due the fact that some neighborhoods have low population, I selected the 5 neighborhoods with the highest population density namely; Baglar (A1), Ozgur (A2), Topcular (A3), Emek (A4) and Karaagac (A5) as seen in Figure 2. In this study, each neighbourhood will be evaluated with respect to 3 main and 12 sub-criteria defined in the previous sub-section.



Figure 2. Neighborhoods map of Iğdir for 5 alternatives.

Application of an intuitionistic fuzzy-based MCDM approach

In this section, the proposed approach is explained in the following:

- 1) 3 main and 12 sub-criteria selected are evaluated in terms of their importance using linguistic terms. Table 5 indicates linguistic evaluation of importance of each criterion.

Table 5. Linguistic evaluation of importance of criteria and their corresponding intuitionistic fuzz sets.

Criteria	Linguistic term (Abb.)	Its corresponding fuzzy set
M1	VI	(1,0,0)
M2	I	(0.75,0.20,0.05)
M3	I	(0.75,0.20,0.05)
C1	M	(0.50,0.40,0.10)
C2	M	(0.50,0.40,0.10)
C3	VI	(1,0,0)
C4	VI	(1,0,0)
C5	VI	(1,0,0)
C6	VI	(1,0,0)
C7	VI	(1,0,0)
C8	I	(0.75,0.20,0.05)
C9	I	(0.75,0.20,0.05)
C10	I	(0.75,0.20,0.05)
C11	U	(0.25,0.60,0.15)
C12	M	(0.50,0.40,0.10)

- 2) These terms are converted into intuitionistic fuzzy sets multiplying each main criterion and its corresponding sub-criterion. For instance, the importance of installation cost (C1) is multiplied by Economical (M1) criterion and new (C1) is occurred as seen in Equation 8.

$$M1 \otimes C1 = (1,0,0) \otimes (0.50,0.40,0.10) = (0.50, 0.40, 0.10) \quad (8)$$

Table 6. Linguistic evaluation of alternatives in terms of criteria

Alternatives	C1	C2	C3	C4	C5	C6
A1	H	H	H	VH	ML	VH
A2	VH	VH	MH	M	VH	EH
A3	H	H	H	VH	M	VH
A4	H	H	H	H	M	EH
A5	VH	VH	MH	M	VH	VH
Alternatives	C7	C8	C9	C10	C11	C12
A1	H	VH	H	H	VH	VH
A2	M	ML	H	ML	MH	MH
A3	MH	MH	H	H	MH	H
A4	MH	H	H	M	VH	H
A5	M	ML	H	ML	H	H

Table 7. Linguistic evaluation of alternatives in terms of installation cost (C1) and their corresponding intuitionistic fuzz sets.

Alternatives	Linguistic term (Abb.)	Its corresponding fuzzy set
A1	H	(0.75,0.15,0.10)
A2	VH	(0.85,0.10,0.05)
A3	H	(0.75,0.15,0.10)
A4	H	(0.75,0.15,0.10)
A5	VH	(0.85,0.10,0.05)

- 3) Performance of each alternative neighbourhood is evaluated in terms of each criterion in the same way explained above as seen in Table 6 and Table 7 shows performance of alternatives for installation cost (C1) as an example and the rest evaluation is done in the same way.
- 4) The performance of each alternative is multiplied by importance of each criterion in order to calculate the aggregate intuitionistic fuzzy decision matrix.
- 5) The aggregate weighted intuitionistic fuzzy super decision matrix is calculated using IFWAA operator shown in Equation 4.
- 6) Negative-ideal solution and positive-ideal solution for intuitionistic fuzzy sets are calculated as seen Table 7.
- 7) The intuitionistic fuzzy normalised Euclidean distance is used to calculate positive and negative distances and values found are shown in Table 8.
- 8) Alternatives are ranked measuring the closeness confidents based on negative-ideal solution and positive-ideal solution as seen in Table 8.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 8. Positive and negative ideal distances, closeness coefficients and rank of alternatives.

Alternatives	Positive-ideal	Negative-ideal	Closeness Coefficients	Rank
A1	0.3351	0.5046	0.6009	1
A2	0.4976	0.3370	0.4038	4
A3	0.3627	0.4770	0.5680	2
A4	0.3779	0.4631	0.5507	3
A5	0.5037	0.3334	0.3983	5

The results from the intuitionistic fuzzy approach is summarised in Table 8, providing values for positive-ideal solution and negative-ideal solution of each alternative and the rank of alternatives based on the value of closeness coefficients. It is shown that Baglar is the best neighbourhood alternative for placing green roofs with the crisp value of 0,6009 while the second best place namely Topcular is achieved 0,5680 crisp value. In addition, Baglar neighbourhood is differentiated from the other neighborhoods with its substantially larger green roofs space. In addition, Baglar consisting of new structures could be lead investors to build up green roof systems. In Baglar, income level and education level of neighbourhood residents are quite higher than others. Topcular is one of developed neighborhoods due to its location between Baglar and Emek. This makes it quite suitable for installation green roofs. Moreover, Emek neighbourhood is moderately appropriate as a potential location. The fact that a university campus is in this neighbourhood puts it in the 3rd rank even though it is close like Ozgur and Karaagaç and its poor performance in economic and social criteria. In addition, Ozgur and Karaagac are the worst options having quite close closeness coefficients values.

As the actions of small changes on the roof systems contribute substantially to economical impacts, in this study, it is clearly seen which economic aspects are received the necessary attention. Although installation cost could be higher than convenient roof systems, in a long term, it could be turned to an advantage and maintenance and disposal cost is worth to endure. In this study, more emphasis has been placed on short-term income. Therefore, energy savings (C3) and increase in property value (C4) are defined as “Very Important” and have played an essential role on Baglar becoming the best option and Topcular being the second best option. In addition, environmental impacts of green roof systems have been played a significant role on the result of this study. Three sub-criteria of Environmental (M2) impacts are defined as “Very Important” while the criterion of environmental awareness (C8) is received less attention by the decision maker. According to result found in this study, the linguistic values given for the importance of each criterion for environmental

impacts are not similar and there is not much to observe considering each criterion separately as they interact with each other. Therefore, all criteria need to be considered together and the final ranking of alternatives is looked into.

All over the world, the number of the cities which paid attention to the green roof systems has been increased. Some governments have released the policies which provide financial support to people who installed green roofs and these supports are increasing day by day. There are also several studies which evaluate economic benefits of green roof systems which are already installed. For instance, economic evaluation of green roof has been done in Hong Kong using two different scenario and it is found that the total annual monetary value of properties have been increased to 22.02 million dollars from 12.98 million dollars (to 18.33 dollars from 10.77 dollars per m^2 for each year) (Peng and Jim, 2015). Another work which evaluates five different typologies of green roofs in Europe shows that in warm climates, energy demand for cooling is strongly reduced up to 8 percentage while for in cold climates, winter heating need is decreased up to 5 percentage (Ascione et al., 2013). Despite these, in Turkey, green roof systems are not yet received the necessary attention. There are few installation can be found in metropolitan cities such as Ankara and Istanbul and these structures are not evaluated in terms of their economic, environmental and social benefits. Iğdir is the city that placed the first in air pollution in Turkey. Therefore, this work is good attempt to fill an important gap in the literature.

CONCLUSION

Green roof systems have the potential to be an important part of sustainable systems that bring human and natural systems together. Green roofs reduce air pollution, noise pollution and the amount of waste water in terms of sustainable system. In addition, urban heat island effect can be taken under control using green roofs along with urban biodiversity. Hence, it is clearly seen that there are various benefits of green roofs on cities and the number of cities supporting green roofs have been increased day by day. In Turkey, there are few applications found in metropolitan cities such as Istanbul and Ankara. However, there has been no attempt to install green roofs in the rest of cities in Turkey yet Iğdir is one of the cities that should have a green roof application because of fact that the level of air pollution is quite high according to the surrounding cities and the city has microclimatic aspects and this makes wide variety in vegetation and plants. Plant diversity will make it easier for the investor to choose the plant to be used on green roofs and encourage investors. For this reason, in this study, Iğdir is selected to investigate using an intuitionistic fuzzy approach.

The proposed MCDM based intuitionistic fuzzy approach provides a feasible way to dealing with this location selection for green roof systems in Iğdir. This work is also one of the first studies in the context of green roofs which mitigate impacts of climate change and air pollution in urban areas. In literature, there are few studies which assess benefits, opportunities, costs, and risk of green roofs. This study filled an important gap in the literature in terms of finding desirable places to build up green roofs. In addition, based on the same line of thinking as in green roof systems, the proposed approach could be improved taking the opinion of more professionals and academics. There are many different criteria could be considered, hence a survey can be organised with the relevant experts to determine the validity of existing criteria and to see whether any missing criteria for location selection of building which covers green roofs. In addition, other MCDM methods could be applied to the same problem to check consistency of the approach proposed in this study.

REFERENCES

- Abdullah L, Adawiyah CWR, Kamal CW, 2017. A Decision Making Method Based on Interval Type-2 Fuzzy Sets: An Approach for Ambulance Location Preference. *Applied Computing and Informatics*. 14. 10.1016/j.aci.2017.04.003.
- Altikat A, 2020. Modeling air pollution levels in volcanic geological regional properties and microclimatic conditions. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 17: 2377–2384.
- Ascione F, Bianco N, de' Rossi F, Turni G, Vanoli GP, 2013. Green roofs in European climates. Are effective solutions for the energy savings in air-conditioning?. *Applied Energy* 104:845-859.
- Atanassov K, 1986. Intuitionistic fuzzy sets. *Fuzzy Sets Syst.* 20: 87–96.
- Berardi U, Ghaffarian AH, Ghaffarian A, 2014. State-of-the-art analysis of the environmental benefits of green roofs. *Appl. Energy* 115: 411-428.
- Beyhan F, Erbas M, 2013. A Study on Green Roofs with the Examples from the World and Turkey. *Gazi University Journal of Science* 26(2): 303-318.
- Brudermann T, Sangkakool T, 2017. Green roofs in temperate climate cities in Europe – An analysis of key decision factors. *Urban Forestry & Urban Greening* 21: 224-234.
- Coma J, Perez G, Cabeza LF, 2018. Chapter 4.8—Life Cycle Assessment of Green Roofs. In *Nature Based Strategies for Urban and Building Sustainability*. Pérez, G., Perini, K., Eds. Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, pp. 341–351.
- Cui FB, Yoy XY, Shi H, Liu HC, 2018. Optimal Siting of Electric Vehicle Charging Stations Using Pythagorean Fuzzy VIKOR Approach. *Mathematical Problems in Engineering*:1-12.
- Deveci M, 2018. Site selection for hydrogen underground storage using interval type-2 hesitant fuzzy sets. *International Journal of Hydrogen Energy*. 10.1016/j.ijhydene.2018.03.127.
- Gau WL, Buehrer DJ, 1993. Vague sets, *IEEE Trans. Syst. Man Cybern* 23: 610–614.
- Getter KL, Rowe DB, 2006. The role of extensive green roofs in sustainable development. *Hort Science* 41 (5): 1276–1285.
- Herman R, 2003. Green roofs in Germany: yesterday, today and tomorrow. p. 41-45. In *Proc. of 1st North American Green Roof Conference: Greening Rooftops for Sustainable Communities*, Chicago. 29-30 May 2003. The Cardinal Group, Toronto.
- Ichihara K, Cohen JP, 2011. New York City property values: what is the impact of green roofs on rental pricing? *Lett Spat Resour Sci* 4: 21–30.
- Mic P, Antmen Z F, 2019. A Healthcare Facility Location Selection Problem with Fuzzy TOPSIS Method for a Regional Hospital. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* (16): 750-757.
- Mondal K, Pramanik S, 2014. Intuitionistic Fuzzy Multicriteria Group Decision making Approach to Quality Clay-Brick Selection Problems Based on Grey Relational Analysis. *Journal of Applied Quantitative Methods* 9(2):35-50.
- Onder S, 2014. Advances of Green Roofs for Environment in Urban Areas. *Turkish Journal of Agricultural and Natural Sciences Special Issue*: 2: 2068-2074.
- Peng LLH, Jim CY, 2015. Economic evaluation of green-roof environmental benefits in the context of climate change: The case of Hong Kong, *Urban Forestry & Urban Greening* 14(3): 554-561.
- Perini K, Rosasco P, 2016. Is greening the building envelope economically sustainable? An analysis to evaluate the advantages of economy of scope of vertical greening systems and green roofs. *Urban Forestry and Urban Green* 20: 328–337.
- Rahman SRA, Ahmad H, Rosley MSF, 2013. Green Roof: Its Awareness Among Professionals and Potential in Malaysian Market *Procedia. Social and Behavioral Sciences* 85: 443-453.
- Razzaghmanesh M, Beecham S, Salemi T, 2016. The role of green roofs in mitigating Urban Heat Island effects in the metropolitan area of Adelaide, South Australia. *Urban Forestry and Urban Green* 15: 89-102.

- Rosato P, Valcovich E, Stival CA, Berto R, Cechet G, 2015. Horizontal extensive green roofs in existing buildings. Part one—Technological feature. *Valori e Valutazioni Theories and Experiences* 8: 29-44.
- Rosasco P, Perini K, 2019. Selection of (Green) Roof Systems: A Sustainability-Based Multi-Criteria Analysis. *Buildings* 9(5): 134-151.
- Sahin F, Kara MK, Koc A, Sahin G, 2010. Multi-criteria decision-making using GIS-AHP for air pollution problem in Iğdir Province/Turkey. *Environmental Science and Pollution Research* 27: 36215–36230.
- Sangkakool T, Techato K, Zaman R, Brudermann T, 2018. Prospects of green roofs in urban Thailand – A multi-criteria decision analysis. *Journal of Cleaner Production* 196: 400-410.
- Shafique M, Kim R, Rafiq M, 2018. Green roof benefits, opportunities and challenges – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90: 757-773.
- Shou-Hsiung C, 2018. Autocratic multiattribute group decision making for hotel location selection based on interval-valued intuitionistic fuzzy sets. *Information Sciences*. Volume 427:77-87.
- Szmidt E, Kacprzyk J, 2000. Distances between intuitionistic fuzzy sets. *Fuzzy Sets and Systems* 114 (3): 505-518.
- Tabatabaee S, Mahdiyar A, Durdyev S, Mohandes SR, Ismail S, 2019. An assessment model of benefits, opportunities, costs, and risks of green roof installation: A multi criteria decision making approach. *Journal of Cleaner Production* 238: 117956-117969.
- Tan PY, Sia A, 2005. A pilot green roof research project in Singapore. In *Proceedings of the Third Annual Greening Rooftops for Sustainable Communities Conference*. Toronto, ON, Canada, 4–6 May 2005.
- Turk S, Sahin G, 2020. Corrigendum to “Multi-criteria decision-making in the location selection for a solar PV power plant using AHP” [Measurement 129 (2018) 218–226], *Measurement*, Volume 153.
- Vijayaraghavan K, 2016. Green roofs: A critical review on the role of components, benefits, limitations and trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57: 740-752.
- Wang B, Li JY, 2019. Model for evaluating the enterprise financial performance with interval-valued intuitionistic uncertain linguistic information. *Journal of Intelligent and Fuzzy Systems* 37 (2): 1587-1596.
- Zadeh L, 1975. The concept of a linguistic variable and its applications to approximate reasoning. *Inform Science* 8:199-249.

İki W UMa Tipi Örtlen Çift Yıldız Sisteminin Işık Eğrisi Analizleri: KIC 7375612 ve KIC 9898401

Ahmet BULUT^{1*}, İbrahim BULUT²

ÖZET: Bu çalışmada, çok kısa yörünge dönemli W UMa türü örtlen çift sistemler KIC 7375612 ve KIC 9898401'nin ışık eğrileri analizleri yapılarak, sistemlere ilişkin geometrik ve fiziksel parametreler ilk kez hesaplanmıştır. Işık eğrisi analizi için kullanılan gözlem verileri Kepler Örtlen Çiftler Kataloğundan alınmıştır. Işık eğrisi analizleri PHOEBE kodu kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin sonuçlarına göre, KIC 7375612 ve KIC 9898401'nin fotometrik kütle oranları sırasıyla 0.8059 ± 0.0002 , 0.8103 ± 0.0002 ve yörünge eğimleri $60^\circ.18 \pm 0.05$, $67^\circ.17 \pm 0.11$ olarak elde edilmiştir. Sistemleri oluşturan bileşenlerin sıcaklıkları KIC 7375612 için 6682 K ve 6672 K, KIC 9898401 için ise 7376 K ve 7365 K olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: W UMa türü çift yıldız, Işık eğrisi analizi, Değen çift sistemler, KIC 7375612, KIC 9898401

Two Light Curves Analysis of W UMa-Type Eclipsing Binary Systems: KIC 7375612 and KIC 9898401

ABSTRACT: In this study, the light curves of the ultra-short period W UMa type KIC 7375612 and KIC 9898401 systems were analyzed for the geometric and physical parameters of the systems for the first time. Observation data for light curve analysis were taken from Kepler Eclipsing Binary Catalog. The light curves of KIC 7375612 and KIC 9898401 were analyzed by using PHOEBE code. According to the results, we calculated KIC 7375612 and KIC 9898401 of the photometric mass ratio 0.8059 ± 0.0002 and 0.8103 ± 0.0002 , and inclination $60^\circ.18 \pm 0.05$ and $67^\circ.17 \pm 0.11$, respectively. The effective temperatures were obtained to be 6682 K and 6672 K for KIC 7375612, to be 7376 K and 7365 K for KIC 9898401.

Keywords: W UMa type binary stars, Light curve analysis, Contact binary systems, KIC 7375612, KIC 9898401

¹Ahmet BULUT (Orcid ID: 0000-0002-7215-926X), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Çanakkale, Türkiye

²İbrahim BULUT (Orcid ID: 0000-0002-7128-8887), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Uzay Bilimleri ve Teknolojileri Bölümü, Çanakkale, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ahmet BULUT, e-mail: abulut@comu.edu.tr

GİRİŞ

Çift yıldızlar üzerine yapılan çalışmalar, yıldız astrofizğinde önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmalar, kütle, yarıçap, ışınım gücü, sıcaklık gibi temel yıldız parametrelerinin doğrudan hesaplamasını sağladığı gibi yıldızlarda meydana gelen çok sayıda fiziksel olayın (manyetik etkiler, kütle aktarımı veya kaybı, açısal momentum aktarımı veya kaybı gibi) gözlenerek ve kuramsal modellerle test etmesini de sağlar. Son yıllarda sayısı gittikçe artan uydu teleskoplarıyla yapılan gözlemlerin analizleri sonucunda, yıldız parametrelerinin çok daha duyarlı belirlenmesine imkan verdi. Uydu teleskoplarından en önemlilerinden birisi olan Kepler Uydusu (Borucki ve ark., 2010; Batalha ve ark., 2010) görüş alanında yer alan yaklaşık 156000 tane yıldızın sürekli olarak gözlemini yapmıştır. Kepler uydusu, güneş sistemi dışı öte gezegenlerin keşfi için gerçekleştirilen uzun dönemli bir gözlem projesidir. Bu yıldızların içinden 2165 tanesi örtlen çift yıldız olarak belirlenmiş ve kataloglanmıştır (Slawson ve ark., 2011; Prsa ve ark. 2011). Bu katalog, yıldızlarla ilgili bireysel ya da istatistiksel çalışmalar yapmak önemli bir kaynaktır.

W UMa türü örtlen çift yıldızlar ise, genelde her iki bileşen birbirine değme ve hemen hemen benzer iki yıldızdan oluşmuş sistemlerdir. Bu sistemlerde sistemi saran ortak bir atmosfer vardır. İki yıldızın fiziksel olarak birbirine değmesi nedeniyle birinden diğerine kütle ve ışınım akışı mümkün olmaktadır. Bu çalışmada, Kepler kataloğunda yer alan çok kısa yörünge dönemli W UMa türü örtlen çift yıldız sistemleri olan KIC 7375612 ve KIC 9898401'nin ışık eğrisi analizleri yapılarak fotometrik parametreleri belirlenmiştir. Rucinski (1992) ve Drake ve ark. (2014) tarafında yörünge dönemi 0.22 gün altındaki sistemler çok kısa yörünge dönemli sistemler olarak adlandırılmıştır. KIC 7375612 (0.16 gün) ve KIC 9898401 (0.15 gün) sistemlerinin dönemleri bu limit değerinin altındadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Gözlem Verileri

Bu çalışma için seçilen örtlen çift yıldızlar KIC 7375612 ve KIC 9898401 sistemleri hakkında temel bilgileri Çizelge 1'de verilmiştir. Bu sistemlerin analizlerinde kullanılacak fotometrik gözlem verileri Kepler veri tabanından kısa poz süreli (short cadance) gözlemlerden alınmıştır (Kepler Eclipsing Binaries, 2019). Her iki sistem için toplam 1000 gözlem noktası elde edilmiştir. Bu veriler ışık eğrisi analizinde kullanılmıştır.

Çizelge 1. Kepler kataloğundan alınan KIC 7375612 ve KIC 9898401 sistemleri için genel bilgiler

Sistemler	α_{2000} (sa dk sn)	δ_{2000} (° ' ")	V (kadir: m)	Tayf Türü	Yörünge Dönemleri (P) (gün)
KIC 7375612	19 41 52.071	42 55 40.348	12.16	A9III	0.1600729
KIC 9898401	19 39 22.759	46 42 15.047	12.22	-	0.1527742

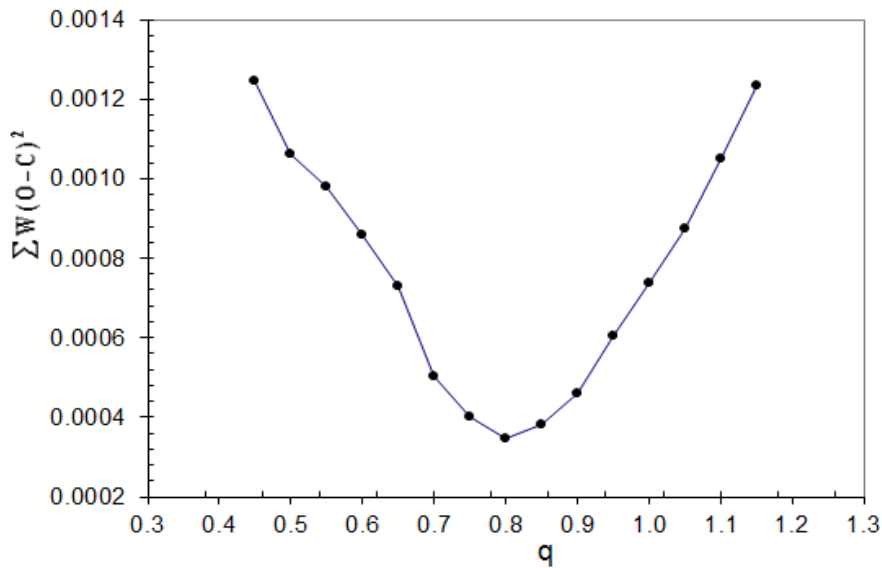
Işık Eğrisi Analizi

KIC 7375612 ve KIC 9898401 sistemlerinin ışık eğrisi analizi, Wilson–Devinney (W-D) programına (Wilson ve Devinney, 1971) dayanan PHOEBE programı (Prsa ve Zwitter, 2005) kullanılarak yapılmıştır. W-D programı örtlen çift sistemine ilişkin geometrik ve fiziksel parametreleri diferansiyel düzeltme yoluyla hesaplar. Bu programa göre yıldızların yüzeyleri eş potansiyelli kabul edilir. Kuramsal ışık eğrisi; yörünge eğimi (i), yörünge dış merkezliği (e), enberi argümanı (ω), yüzey potansiyelleri ($Q_{1,2}$), akı ağırlıklı ortalama yüzey sıcaklıkları ($T_{1,2}$), kütle oranı ($q = m_2/m_1$), normalize edilmemiş tek renk ışıtmaları ($L_{1,2}$), lineer kenar kararım katsayıları ($x_{1,2}$), çekim kararım üsleri ($g_{1,2}$) ve bolometrik albedo ($A_{1,2}$) parametrelerinin fonksiyonu olarak hesaplanır.

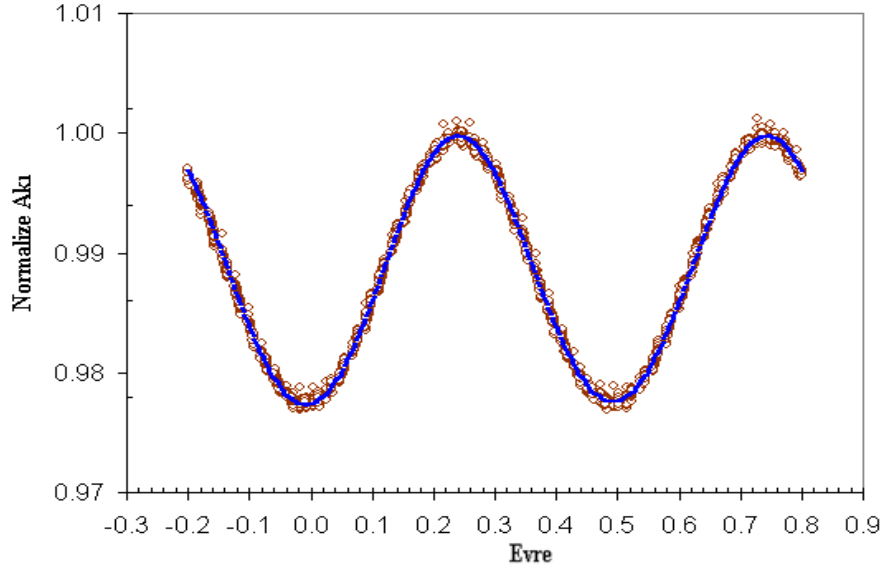
Analizler için ışık eğrileri, 0.25 ve 0.75 evrelerinde parlaklıkların ortalamalarına göre normalize edilmiştir. W-D programında yapılan analizler, değen çift sistemler için kullanılan Mod 3 seçilerek yapılmıştır. Bileşenlerin bazı parametreleri ışık eğrisi çözümü sırasında sabitlenmiştir. Her bir yıldızın doğrusal kenar kararım katsayıları Van Hamme (1993) tablolarından yıldızların sıcaklığına bağlı olarak belirlenmiştir. Çekim kararım üsleri ($g_{1,2} = 0.32$) ve bolometrik albedo katsayıları ($A_{1,2} = 0.5$) için, sistemlerin Kepler veri tabanında verilen sıcaklıklarına göre konvektif atmosfer kabulü altında Lucy (1968) tarafından önerilen değerler alınmıştır.

Kütle oranı ($q = m_2/m_1$) W-D yönteminde önemli bir parametredir. Çünkü W-D yöntemi, kütle oranına duyarlı olan sistemin Roche geometrisine dayanmaktadır. KIC 7375612 ve KIC 9898401 sistemler için, kütle oranları için tayfsal olarak belirlenmiş bir değer bulunmadığından, ilk olarak sistemlere ilişkin q -taraması yapılmıştır. İşlem, $0.3 \leq q \leq 1.3$ aralığında olacak şekilde 0.05 arttırmayla seçilen q değerleri sabit tutularak yapılmıştır. Bu işlem yapılırken yukarıda verilen girdi parametrelerinden i , T_2 , $\Omega_1 = \Omega_2$ ve L_1 parametreleri değişken seçilmiştir. q taramasına ilişkin Şekil 1 ve Şekil 4'de verilmiştir. Böylece her iki sistemde de kütle oranı ($q = m_2/m_1$) için yaklaşık 0.8 değerine ulaşılmıştır. Bu değer daha sonra programın diferansiyel düzeltmeler aşamasında kütle oranının başlangıç değeri olarak kullanılmıştır. Bu sistemlerin analizinde, Kepler veri tabanından birinci yıldızların etkin sıcaklıklarını 6682 K ve 7376 K olarak alınmıştır.

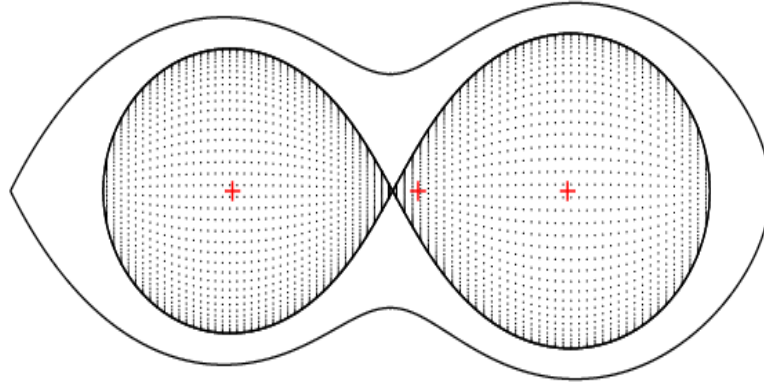
Analizlerde i , q , T_2 , $\Omega_1 = \Omega_2$ ve L_1 serbest bırakılan parametrelerdir. Işık eğrilerinin çözümlerinin sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. W-D programı ile hesaplanan diferansiyel düzeltmelerin standart sapmaları parametreler için hata olarak verilmiştir. Çizelge 2'de $r_{1,2}$ bileşenlerin ortalama kesirsel yarıçapları gösterilmektedir. KIC 7375612 ve KIC 9898401'in kütle oranları sırasıyla $q = 0.8059 \pm 0.0002$, $q = 0.8103 \pm 0.0002$ olarak bulunmuştur. V filtresindeki ışık eğrilerinin modellenmesinden elde edilen parametreler kullanılarak oluşturulan kuramsal ışık eğrilerinin, gözlemsel ışık eğrileriyle uyumu Şekil 2 ve Şekil 5'de verilmiştir. Hesaplanan parametrelerle çizilen sistemlerin Roche geometrileri ise Şekil 3 ve Şekil 6'da verilmiştir.



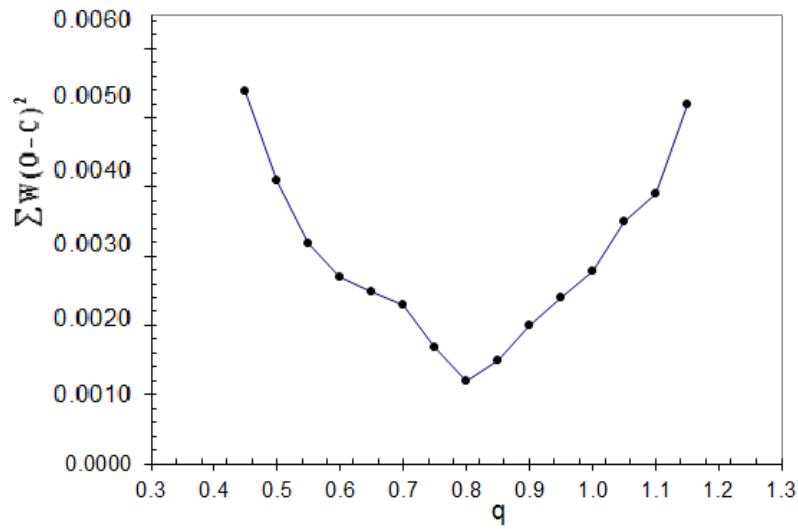
Şekil 1. KIC 7375612 sistemi için q -taraması



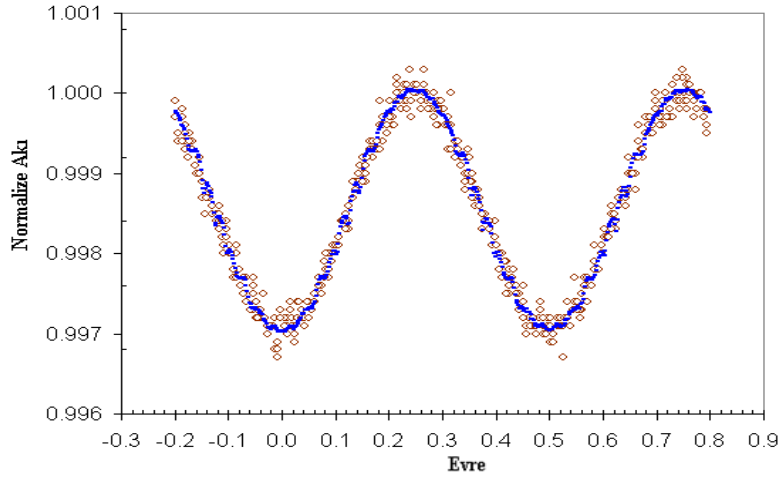
Şekil 2. KIC 7375612 sisteminin gözlemsel ışık eğrisi ile kuramsal ışık eğrisinin uyumu



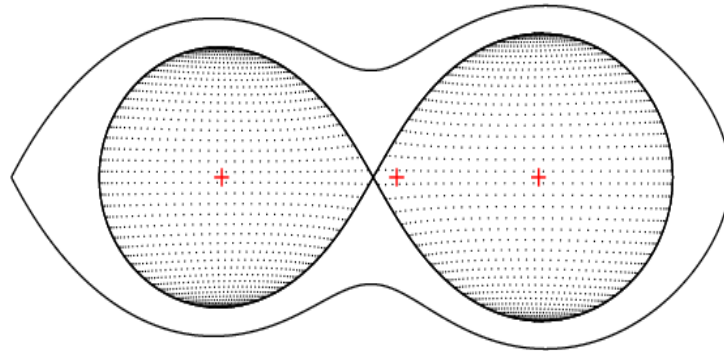
Şekil 3. KIC 7375612 sistemin Roche geometrisi (Evre = 0.25)



Şekil 4. KIC 9898401 sistemi için q -taraması



Şekil 5. KIC 9898401 sisteminin gözlemsel ışık eğrisi ile kuramsal ışık eğrisinin uyumu



Şekil 6. KIC 9898401 sistemin Roche geometrisi (Evre = 0.25)

Çizelge 2. KIC 7375612 ve KIC 9898401 sistemleri için yeni ışık eğrisi analiz sonuçları

Parametre	KIC 7375612	KIC 9898401	Açıklama
T_0 (HJD)	2454953.6387	2454964.7340	Referans minimum zamanı
P (gün)	0.1600729	0.1527742	Yörünge dönemi
i (derece)	60.18 ± 0.05	67.17 ± 0.11	Eğim açısı
T_1 (K)	6682	7376	Yüzey sıcaklıkları
T_2 (K)	6672 ± 5	7365 ± 8	Yüzey sıcaklıkları
$\Omega_1 = \Omega_2$	4.6577	8.0607	Yüzey potansiyelleri
q	08059 ± 0.0002	0.8103 ± 0.0002	Kütle oranı
x_1	0.423	0.500	Kenar kararma sabitleri
x_2	0.422	0.500	Kenar kararma sabitleri
$A_1 = A_2$	0.5	0.5	Bolometrik albedolar
$g_1 = g_2$	0.32	0.32	Çekim kararma üsleri
$L_1 / (L_1 + L_2)$	05706 ± 0.0012	0.5859 ± 0.0013	Kesirsel ışıınım güçleri
$L_2 / (L_1 + L_2)$	0.42942	0.41401	Kesirsel ışıınım güçleri
r_1 (kutup)	0.258260 ± 0.000012	0.137853 ± 0.000004	Birinci bileşenin kesirsel yarıçapı
r_1 (kenar)	0.262434 ± 0.000017	0.138181 ± 0.000004	Birinci bileşenin kesirsel yarıçapı
r_1 (arka)	0.267701 ± 0.000015	0.138592 ± 0.000004	Birinci bileşenin kesirsel yarıçapı
r_2 (kutup)	0.226143 ± 0.000014	0.116381 ± 0.000004	İkinci bileşenin kesirsel yarıçapı
r_2 (kenar)	0.229140 ± 0.000015	0.116586 ± 0.000004	İkinci bileşenin kesirsel yarıçapı
r_2 (arka)	0.233867 ± 0.000017	0.116906 ± 0.000004	İkinci bileşenin kesirsel yarıçapı
r_1 (ortalama)	0.262798 ± 0.000015	0.138209 ± 0.000004	Ortalama kesirsel yarıçaplar
r_2 (ortalama)	0.229717 ± 0.000015	0.116624 ± 0.000004	Ortalama kesirsel yarıçaplar

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mutlak Parametreler

Radyal hız verilerinin olmaması nedeniyle, her iki sistemin mutlak parametrelerini belirlemek için (Dimitrov ve Kjurkchieva, 2015)'nin $P < 0.27$ gün'e sahip sistemler yönelik verdiği yörünge dönemi – yarı büyük eksen uzunluğu ($P - a$) ilişkisi kullanıldı.

$$a = -1.154 + 14.633xP - 10.319xP^2 \quad (1)$$

burada, P gün biriminde, a ise güneş yarıçapı birimindedir. Bu ifadeyle sistemlerin bir yarı büyük eksen (a) (R_{\odot}) hesaplandı. Burada \odot sembolü Güneşi temsil etmektedir. Yine kısa dönemli çift sistemler için aşağıda “dönem-kütle” ilişkisi

$$M = 0.0134 / P^2 x (-1.154 + 14.633xP - 10.319xP^2)^3 \quad (2)$$

kullanılarak M , ikilinin toplam kütlesi hesaplandı (Dimitrov ve Kjurkchieva, 2015). Bileşenlerin ortalama kesirsel yarıçapları aşağıdaki formülle elde edildi.

$$r_{1,2ortalama} = (r_{kutup} + r_{kenar} + r_{arka})^{1/3} \quad (3)$$

(1)'den hesaplanan yarı büyük eksen değerleri kullanarak bileşenlerin yarıçapları

$$R_{1,2} = ar_{1,2ortalama} \quad (4)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşenlerin kütleleri ise

$$q = M_1 / M_2 \quad (5)$$

$$M_1 + M_2 = \frac{a^3}{P^2} \quad (6)$$

bağıntıları kullanılarak hesaplanmıştır. Güneşin sıcaklığı $T_{\odot} = 5780$ K olarak alınarak, bileşenlerin bolometrik mutlak parlaklıklar ise aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Mbol_{1,2} = 4.77 - 5 \log(R_{1,2} / R_{\odot}) - 10 \log(T_{1,2} / T_{\odot}) \quad (7)$$

$$L_{1,2} = (R_{1,2} / R_{\odot})^2 x (T_{1,2} / T_{\odot}) \quad (8)$$

Yukarıda belirtilen adımlarla hesaplanan mutlak parametrelere ilişkin sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir.

SONUÇ

Bu çalışmada, Kepler Örtlen Çiftler Kataloğunda yer alan çok kısa yörünge dönemli W UMa türü örtlen çift yıldız sistemlerinden seçilen KIC 7375612 ve KIC 9898401'nin Kepler ışık eğrileri Wilson-Devinney yöntemi kullanarak ilk kez analiz edilmiştir. Her iki örtlen çift sisteme ilişkin geometrik ve fiziksel parametreler elde edilmiş ve sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Işık eğrilerinde belirgin bir

O'Connell etkisi gözlenmemiştir. Elde edilen değerlere göre her iki sisteminde A alt tipi W UMa olduğu görülmüştür. KIC 7375612 ve KIC 9898401'in fotometrik kütle oranları sırasıyla $q = 0.8059 \pm 0.0002$ ve $q = 0.8103 \pm 0.0002$ olarak bulunmuştur. Yüzey potansiyel değerleri kullanılarak sistemlere ait Roche modeli konfigürasyonları çizilmiştir. Sonuçlara göre her iki sistemde de bileşenler Roche Loblarının yaklaşık %100 doldurduğu görülmüştür. Şu ana kadar bu sistemler için literatürde tayfsal çalışmalar bulunmamaktadır. Ancak, mutlak parametreler Dimitrov ve Kjurkchieva'nın (2015) kısa yörünge dönemli çift sistemler için verdiği ifadeler kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 3'de verilmiştir.

Her iki sistemde de mevcut gözlem aralığının yeterli olmaması nedeniyle (*O-C*) eğrilerinde anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. Ancak gelecekte yapılacak gözlemler, sistemlerdeki olası dönem değişimlerinin incelenmesine imkan sunabileceği düşünüldüğünde önemli olacaktır.

Çizelge 3. KIC 7375612 ve KIC 9898401 sistemleri için bu çalışmada hesaplanan mutlak parametreleri

Parametre	Açıklama	KIC 7375612	KIC 9898401
$a (R_{\odot})$	Yarı büyük eksen uzunluğu	0.924	0.841
$M_{toplam} (M_{\odot})$	Toplam kütle	0.412	0.341
$M_1 (M_{\odot})$	Birinci bileşenin kütlesi	0.228	0.188
$M_2 (M_{\odot})$	İkinci bileşenin kütlesi	0.184	0.153
$R_1 (R_{\odot})$	Birinci bileşenin yarıçapı	0.242	0.116
$R_2 (R_{\odot})$	İkinci bileşenin yarıçapı	0.211	0.098
$L_1 (L_{\odot})$	Birinci bileşenin yüzey potansiyel	0.105	0.036
$L_2 (L_{\odot})$	İkinci bileşenin yüzey potansiyel	0.079	0.025
$M_{bol 1}$	Kadir	7.22	8.38
$M_{bol 2}$	Kadir	7.53	8.77

TEŞEKKÜR

Bu makalede Kepler Uydusu tarafında elde edilen veriler kullanılmıştır. Ayrıca, araştırmada, "NASA Astrophysics Data System Abstract Service" ve "SIMBAD" veri tabanının kaynakları kullanılmıştır.

KAYNAKLAR

- Batalha NM, Borucki WJ, Koch DG, Bryson ST, Haas MR, Brown TM, Caldwell DA, Hall JR, Gilliland RL, Latham DW, Meibom S, Monet DG, 2010. Selection, Prioritization, and Characteristics of Kepler Target Stars. *The Astrophysical Journal Letters*, 713 (2): 109-114.
- Borucki WJ, Koch D, Basri G, Batalha N, Brown T, Caldwell D, Caldwell J, Christensen-Dalsgaard J, Cochran WD, Devore E, Dunham EW, Dupree AK, Gautier TN, Geary JC, Gilliland R, Gould A, Howell SB, Jenkins JM, Kondo Y, Latham DW, Marcy GW, Meibom S, Kjeldsen H, Lissauer JJ, Monet DG, Morrison D, Sasselov D, Tarter J, Boss A, Brownlee D, Owen T, Buzasi D, Charbonneau D, Doyle L, Fortney J, Ford EB, Holman MJ, Seager S, Steffen JH, Welsh WF, Rowe J, Anderson H, Buchhave L, Ciardi D, Walkowicz L, Sherry W, Horch E, Isaacson H, Everett ME, Fischer D, Torres G, Johnson JA, Endl M, MacQueen P, Bryson ST, Dotson J, Haas M, Kolodziejczak J, Van Cleve J, Chandrasekaran H, Twicken JD, Quintana EV, Clarke BD, Allen C, Li J, Wu H, Tenenbaum P, Verner E, Bruhweiler F, Barnes J, Prsa A, 2010. Kepler Planet-Detection Mission: Introduction and First Results. *Science*, 327 (5968): 977-980.

- Dimitrov DP, Kjurkchieva DP, 2015. Ultrashort-period main-sequence eclipsing systems: new observations and light-curve solutions of six NSVS binaries. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 448 (3): 2890-2899.
- Drake AJ, Djorgovski SG, Garcia-Alvarez D, Graham MJ, Catelan M, Mahabal AA, Donalek C, Prieto JL, Torrealba G, Abraham S, Williams R, Larson S, Christensen E, 2014. Ultra-short Period Binaries from the Catalina Surveys. *The Astrophysical Journal*, 790 (2): 1-13.
- Kepler Eclipsing Binaries, 2019. <http://keplerebs.villanova.edu/> (Erişim Tarihi: 09.07.2020).
- Lucy LB, 1968. The Structure of Contact Binaries. *Astrophysical Journal*, 151: 1123-1135.
- Prsa A, Batalha N, Slawson RW, Doyle LR, Welsh WF, Orosz JA, Seager S, Rucker M, Mjaseth K, Engle SG, Conroy K, Jenkins J, Caldwell D, Koch D, Borucki W, 2011. Kepler Eclipsing Binary Stars. I. Catalog and Principal Characterization of 1879 Eclipsing Binaries in the First Data Release. *The Astronomical Journal*, 141 (3): 1-16.
- Prsa A, Zwitter T, 2005. A Computational Guide to Physics of Eclipsing Binaries. I. Demonstrations and Perspectives. *The Astrophysical Journal*, 628 (1): 426-438.
- Rucinski SM, 1992. Can Full Convection Explain the Observed Short-Period Limit of the W UMa-Type Binaries?. *Astronomical Journal*, 103: 960-966.
- Slawson RW, Prsa A, Welsh WF, Orosz JA, Rucker M, Batalha M, Doyle LR, Engle SG, Conroy K, Coughlin J, Gregg TA, Fetherolf T, Short DR, Windmiller G, Fabrycky DC, Howell SB, Jenkins JM, Uddin K, Mullally F, Seader SE, Thompson SE, Sanderfer DT, Borucki W, Koch D, 2011. Kepler Eclipsing Binary Stars. II. 2165 Eclipsing Binaries in the Second Data Release. *The Astronomical Journal*, 142 (5): 1-14.
- Van Hamme W, 1993. New limb-darkening coefficients for modeling binary star light curves. *Astronomical Journal*, 106 (5): 2096-2117.
- Wilson RE, Devinney EJ, 1971. Realization of Accurate Close-Binary Light Curves: Application to MR Cygni. *Astrophysical Journal*, 166: 605-619.

Simulation of NMR Hyperfine Structure Constant for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ Systems

Hüseyin OVALIOĞLU^{1*}

ABSTRACT: The energy matrices of molecules of AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ type have been calculated for three different chemical shifts and several indirect spin-spin coupling coefficients (J_{ij}) to obtain the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) hyperfine structure. A computer program implemented in JACOBI method, which is a numerical iterative method for solving linear equation systems or a matrix equation on a matrix that has no zeros among its main diagonal elements, was used to calculate the eigenvalues and eigenvectors of these systems. We have developed a code to obtain the transition probabilities and transition energies. The theoretically calculated spectra has been compared with the experimental spectra and it has been observed a quite acceptable compliance between them.

Keywords: Nuclear magnetic resonance, computer simulation, hyperfine structure, chemical shift, spin-spin coupling coefficients

¹Hüseyin OVALIOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-7224-7526), Bursa Uludag University, Faculty of Arts and Sciences,, Department of Physics , Bursa, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hüseyin OVALIOĞLU, e-mail: ovali@uludag.edu.tr

Some of the data of the article were presented as a poster at the "International Congress in Honor of Professor Ravi P. Agarwal" congress held in Bursa on 23-26 June 2014.

INTRODUCTION

NMR spectroscopy is a convenient method used in the study of molecular structures and has comprehensive applications in many areas such as physics, chemistry, biology, medicine and geophysics nowadays. In physical chemistry, NMR spectroscopy is an effective nondestructive analytical technique extensively used to determinate the structure and chemical properties of molecules (Behroozmand et al., 2015; Gerothanassis et al., 2002). NMR depends on the nuclear spin of a nucleus. All nuclei have the nuclear spins different from zero possess nuclear magnetic moments. The energy level of a nucleus which has a nuclear magnetic moment can be splitted in the presence of an external magnetic field. This process is called the Zeeman Effect (Callaghan, 1991). The nuclear magnetic moments of nuclei consisting of molecules can be interacted with each other, the surrounding electrons magnetic moments or external magnetic field. In case of a molecule, the molecular electrons, which are the weakly magnetized by each nucleus, produce a magnetic field at the location of the neighbouring nuclei. Therefore, nuclear spins are coupled together by means of the molecular electrons. Indirect spin-spin coupling (J-coupling) arises because of indirect magnetic interaction between the nuclear spins of nuclei and electrons (Helgaker et al., 2008). The other mechanism is called a hyperfine interaction. In this process, the magnetic moments of electrons, which are spinning around nuclei, can be interacted with the magnetic moment of nuclei (Tarucha et al., 2011). These processes lead to a greater number of the splitted lines in a NMR spectra. In this sense, a hyperfine interaction is also important as almost J coupling. Another crucial phenomenon in NMR spectroscopy is the chemical shift process. Under an external magnetic field, the electrons surrounding the nucleus start to precess in the direction of the applied magnetic field, and then induce a magnetic field in an opposite direction to the external magnetic field. The effective magnetic field experienced by the nucleus is therefore reduced. The differences in the effective magnetic field for non-equivalent nuclei lead to small shifts in the resonance frequencies and hence NMR spectra, which is call the chemical shift or sometimes fine structure (Holzgrabe et al., 1998; Al-Jalali and Mahzia 2014). If this technique is used on the indirect spin-spin couplings between two non-identical nucleus groups with 1/2 spin, all molecules such as AB, AX, AB₂, A₂B₂, and A₂B₃, are considered. It is relatively easy to study molecules including nuclei with 1/2 spin such as ¹H¹, ⁶C¹³, and ⁹F¹⁹ which are call for NMR-active nuclei (Gerald et al., 2001) and also NMR studies of these nuclei is common work (Kato, 1994; Holzgrabe et al., 1998). Spin algebra and simulating 1D and 2D NMR experiments have also been realized (Grivet, 2015).

Abragam (Abragam, 1973) and Akitt (Akitt and Mann, 2002) have investigated the energy matrices of molecules of AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ system. A computer program with JACOBI method (Golub and Van der Vorst, 2000) can be used to calculate the energy eigenvalues and eigenvectors of these systems. The same program is used to calculate the transition probabilities and energy; however, subroutines often need to be written for each system separately. Thus, the theoretical NMR spectra of one system are obtained and compared with experimental spectra. The purpose of this study is to obtain theoretical NMR spectra of molecules.

MATERIALS AND METHODS

The $\hbar\mathcal{H}$ Hamiltonian of a spin system in a homogeneous magnetic field, which is any combination of d.c. and r.f. fields, can be given by:

$$\hbar\mathcal{H} = -\gamma\hbar\vec{H} \cdot \vec{I} + \hbar \sum_{p<q} J_{pq} \vec{I}_p \cdot \vec{I}_q + \vec{I} \sum_{p<q} \hbar J_{q'} I'_{q'} + \hbar \mathcal{H}_I(I') \quad (1)$$

Simulation of NMR Hyperfine Structure Constant for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ Systems

where $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2 + \dots + \vec{I}_n$ and $\hbar\mathcal{H}_1(I')$ is an independent part of I_p . Each of these has a $I'_{q'}$ spin and only one coupling constant $J_{q'}$ because the I_p s are identical. The operator $\mathcal{H}_a = \sum_{p<q} J_{pq} \vec{I}_p \cdot \vec{I}_q$ is commutative for all other terms of \mathcal{H} .

In the Schrödinger equation, $i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b)\Psi$, if $\Psi = \exp(-i\mathcal{H}_a t)\Phi$, Φ can be given by

$$I \frac{\partial \Phi}{\partial t} = H_b \Phi \quad (2)$$

where $\mathcal{H}_b = \mathcal{H} - \mathcal{H}_a$.

The observed signal is proportional to

$$S = \frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | M_x | \Psi(t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Phi(t) | e^{i\mathcal{H}_a t} M_x e^{-i\mathcal{H}_a t} | \Phi(t) \rangle.$$

Here, M is total nuclear magnetic moment operator of the sample and because $M_x = \gamma \hbar I_x + f(I')$ is commutative by \mathcal{H}_a , the following equation can be written:

$$S = \frac{d}{dt} \langle \Phi(t) | M_x | \Phi(t) \rangle \quad (3)$$

The signal is determined by $\Phi(t)$ according to the equation $\Phi(t) \neq f(\mathcal{H}_a)$. J_{pq} couplings cannot be observed between identical spins. For example, while there is a J for HD, there is not a J for H₂.

Case $J \ll \delta$

Suppose that there are two groups: G and G' . The spins are such that I_k is p units and I'_k is p' units. It is assumed that the mutual interaction constant J is much smaller than $\delta = (\gamma - \gamma')\mathcal{H}_0$. This condition is always true for different nucleus cases (except for weak fields). When irrelevant terms are excluded, the Hamiltonian is

$$\hbar\mathcal{H} = -(\gamma \hbar I_z + \gamma' \hbar I'_z)\mathcal{H}_0 + \hbar J \cdot \vec{I} \cdot \vec{I}' \quad (4)$$

where $\mathcal{H}_0 |\gamma - \gamma'| \gg J$ and $\vec{I} = \sum_k I_k$, $\vec{I}' = \sum_{k'} I'_{k'}$. The maskings of σ and σ' are γ and γ' . In the method of the first perturbation, instead of $\hbar J \cdot \vec{I} \cdot \vec{I}'$, the small coupling term, which is a part of $\hbar J I_z I'_z$ and commutative by $-(\gamma \hbar I_z + \gamma' \hbar I'_z)\mathcal{H}_0$, the main Hamiltonian is used.

In case of this, energy levels of system is given by

$$\hbar E_{MM'} = -(\gamma \hbar \mathcal{H}_0 M + \gamma' \hbar \mathcal{H}_0 M') + \hbar J M M' \quad (5)$$

where $I_z = M$, $I'_z = M'$. The transition frequencies are

$$\begin{cases} \Delta M = 1, \Delta M' = 0 \text{ for } \omega = -\gamma \mathcal{H}_0 + J M' \\ \Delta M = 0, \Delta M' = 1 \text{ for } \omega' = -\gamma \mathcal{H}_0 + J M \end{cases} \quad (6)$$

It is observed a multilayer structure for each group and they contain $(2p'i' + 1)(2pi + 1)$ components, where i is spin of p units of I_k spins in group G , and i' is the spin of p' units of I'_k for group G' .

The relative intensity of the component $\omega = -\gamma \mathcal{H}_0 + J M'$ depends on how many ways p' units of I'_k spin gives $I'_z = M'$, which is proportional to the coefficient of $x^{(p'i'+M')}$ in the expansion of $P(x) = (1 + x + \dots + x^{2i'})^{p'}$. If the experiment is performed in a scanning field at a fixed frequency, the intervals of ΔH and $\Delta H'$, in other words, $|J/\gamma|$ and $|J/\gamma'|$, occur between successive lines in multilayer structures of G and G' , which are independent of the applied field and the ratio of $|\gamma'/\gamma|$.

Case $J \approx \delta$

For group G with identical spin i , which is p units, and group G' with identical spin i' , which is p' units (AB₂, A₂B₂, A₂B₃.....), the Hamiltonian

$$\hbar\mathcal{H} = -(\gamma \hbar I_z + \gamma' \hbar I'_z)\mathcal{H}_0 + \hbar J \cdot \vec{I} \cdot \vec{I}' \quad (7)$$

Simulation of NMR Hyperfine Structure Constant for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ Systems

should be performed diagonally, using $J \cdot \vec{I}_z \cdot \vec{I}'_z$ instead of $J \cdot \vec{I} \cdot \vec{I}'$. In the general case, when the following good quantum numbers are valid, the solution is simplified:

$$F_z = I_z + I'_z, \quad |\vec{I}|^2 = I(I + 1), \quad |\vec{I}'|^2 = I'(I' + 1)$$

The eigenstates are written for the specific values of F_z , I and I' :

$$|\zeta \rangle = \sum_M C_M |F_z, I, I', M\rangle \quad (8)$$

where M equals I_z and is not a good quantum number. All the states of the system are determined by solving a secular equation in order the smallest one than the most $2I + 1$ or $2I' + 1$ in the form of separate manifolds depending on the values of F_z , I and I' . If one of the sums of the spins I and I' is $1/2$, the equation is not higher than second order. Thus, the eigenstates and energy levels can be written explicitly.

The transition probabilities between two eigenstates are calculated using the following equation:

$$P_{\zeta\zeta'} \propto |\langle \zeta | I_x + I'_x | \zeta' \rangle|^2. \quad (9)$$

The small differences between γ and γ' are not considered in Equation (9). Because $I_x + I'_x$ and I and I' are commutative, only the transitions of $\Delta I = 0$, $\Delta I' = 0$, $\Delta F_z = \pm 1$ were allowed. This state of system was not completely determined by F_z , I , I' and I_z . For instance, if group G includes 3 units of $1/2$ spins, I equals $1/2$ in two ways, and there are two orthogonal states $I = 1/2$, $I_z = 1/2$. An additional quantum number λ is needed to completely determine the system: $|F_z, I, I', I_z, \lambda\rangle$. Different quantum states λ exhibit a variant symmetry character depending on the perturbation among i spins (or i' spins). Because the Hamiltonian (including part of r.f.) is a symmetric function of i spins (and i' spins), it is independent of λ . The transition frequencies and probabilities are calculated without considering λ .

The intensity for the transition of $\zeta(I, I', F_z) \rightarrow \zeta'(I, I', F_z - 1)$ has a weight of $N(I, I')$. This are many different ways of constructing I total spins from p units and i spins and I' total spins from p' units and i' spins.

AB₂ System

According to the representations contained in the theory, in the AB₂ system, the following descriptions can be written:

$$\begin{array}{llll} P_A = 1 & i_A = 1/2 & I^A = 1/2 & I_z^A = \pm \frac{1}{2} \\ P_B = 2 & i_B = 1/2 & I^B = 1 : 0 & I_z^B = 1, 0, -1; 0 \end{array}$$

From Table 1, it can be seen wavelength functions of AB₂ system.

Table 1. Wavelength functions of AB₂ system.

F_z	$I^A = 1/2, I^B = 1$	$I^A = 1/2, I^B = 0$
-3/2	$\varphi_6 = \left -\frac{1}{2}, -1 \right\rangle$	
-1/2	$\varphi_5 = \left -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle$ $\varphi_4 = \left +\frac{1}{2}, -1 \right\rangle$	$\varphi_8 = \left -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle$
+1/2	$\varphi_3 = \left -\frac{1}{2}, +1 \right\rangle$ $\varphi_2 = \left +\frac{1}{2}, 0 \right\rangle$	$\varphi_7 = \left +\frac{1}{2}, 0 \right\rangle$
+3/2	$\varphi_1 = \left +\frac{1}{2}, +1 \right\rangle$	

Matrix Elements

The elements on the diagonal are calculated using the Hamiltonian

$$\mathcal{H}^0 = -\nu_A I_Z^A - \nu_B I_Z^B + J \cdot I_Z^A \cdot I_Z^B$$

according to $\langle \varphi_i | \mathcal{H}^0 | \varphi_i \rangle$. For $\varphi_1 = |+\frac{1}{2}, +1\rangle$, it is obtained

$$1) \langle +\frac{1}{2}, +1 | \mathcal{H}^0 | +\frac{1}{2}, +1 \rangle = -\frac{\nu_A}{2} - \nu_B + \frac{J}{2} = -\frac{3\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{\delta}{4} + \frac{J}{2},$$

where $\nu_A - \nu_B = \delta$. The following equations are obtained in a similar manner:

$$2) \langle +\frac{1}{2}, 0 | \mathcal{H}^0 | +\frac{1}{2}, 0 \rangle = -\frac{\nu_A}{2} = -\frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{\delta}{4}$$

$$3) \langle -\frac{1}{2}, +1 | \mathcal{H}^0 | -\frac{1}{2}, +1 \rangle = -\frac{\nu_A}{2} - \nu_B - \frac{J}{2} = -\frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2}$$

$$4) \langle +\frac{1}{2}, -1 | \mathcal{H}^0 | +\frac{1}{2}, -1 \rangle = \frac{\nu_A}{2} + \nu_B - \frac{J}{2} = \frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2}$$

$$5) \langle -\frac{1}{2}, 0 | \mathcal{H}^0 | -\frac{1}{2}, 0 \rangle = \frac{\nu_A}{2} = \frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{\delta}{4}$$

$$6) \langle -\frac{1}{2}, -1 | \mathcal{H}^0 | -\frac{1}{2}, -1 \rangle = \frac{\nu_A}{2} + \nu_B + \frac{J}{2} = \frac{3}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{\delta}{4} + \frac{J}{2}$$

$$7) \langle +\frac{1}{2}, 0 | \mathcal{H}^0 | +\frac{1}{2}, 0 \rangle = -\frac{\nu_A}{2} = -\frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{\delta}{4}$$

$$8) \langle -\frac{1}{2}, 0 | \mathcal{H}^0 | -\frac{1}{2}, 0 \rangle = \frac{\nu_A}{2} = \frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{\delta}{4}.$$

All the elements except for the diagonal are obtained as follows according to $\langle \varphi_i | \mathcal{H}' | \varphi_j \rangle$ using the

Hamiltonian $\mathcal{H}' = \frac{J}{2} (I_+^A I_-^B + I_-^A I_+^B)$:

$$\langle \varphi_2 | \mathcal{H}' | \varphi_3 \rangle = \langle +\frac{1}{2}, 0 | \mathcal{H}' | -\frac{1}{2}, +1 \rangle = +\frac{J}{2}$$

$$\langle \varphi_4 | \mathcal{H}' | \varphi_5 \rangle = \langle +\frac{1}{2}, -1 | \mathcal{H}' | -\frac{1}{2}, 0 \rangle = +\frac{J}{2}.$$

Eigenvalues

φ_2 and φ_3 with the same $F_z = +1/2$ value are mixed.

The secular determinant is

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{\delta}{4} - E & +\frac{J}{2} \\ +\frac{J}{2} & -\frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2} - E \end{vmatrix} = 0,$$

and the eigenvalues are obtained as follows:

$$E_{2,3} = -\frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{\delta}{4} - \frac{J}{4} \pm \frac{J}{2} \sqrt{\frac{\delta^2}{J^2} - \frac{\delta}{J} + \frac{5}{4}}.$$

For φ_4 and φ_5 with the same $F_z = -1/2$ values, the secular determinant is

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{3\delta}{4} - \frac{J}{2} - E & +\frac{J}{2} \\ +\frac{J}{2} & \frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} + \frac{\delta}{4} - E \end{vmatrix} = 0,$$

and the eigenvalues are determined as

$$E_{4,5} = \frac{1}{2} \frac{\nu_A + \nu_B}{2} - \frac{\delta}{4} - \frac{J}{4} \pm \frac{J}{2} \sqrt{\frac{\delta^2}{J^2} + \frac{\delta}{J} + \frac{5}{4}}$$

Energy levels of AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ type molecules were determined by solving the energy matrices through the code of JACOBI method for chemical shifts and indirect spin-spin coupling coefficients (J_{ij}). Figure 1, Figure 2, Figure 3 show energy level diagrams of AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ systems, respectively.

Simulation of NMR Hyperfine Structure Constant for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ Systems

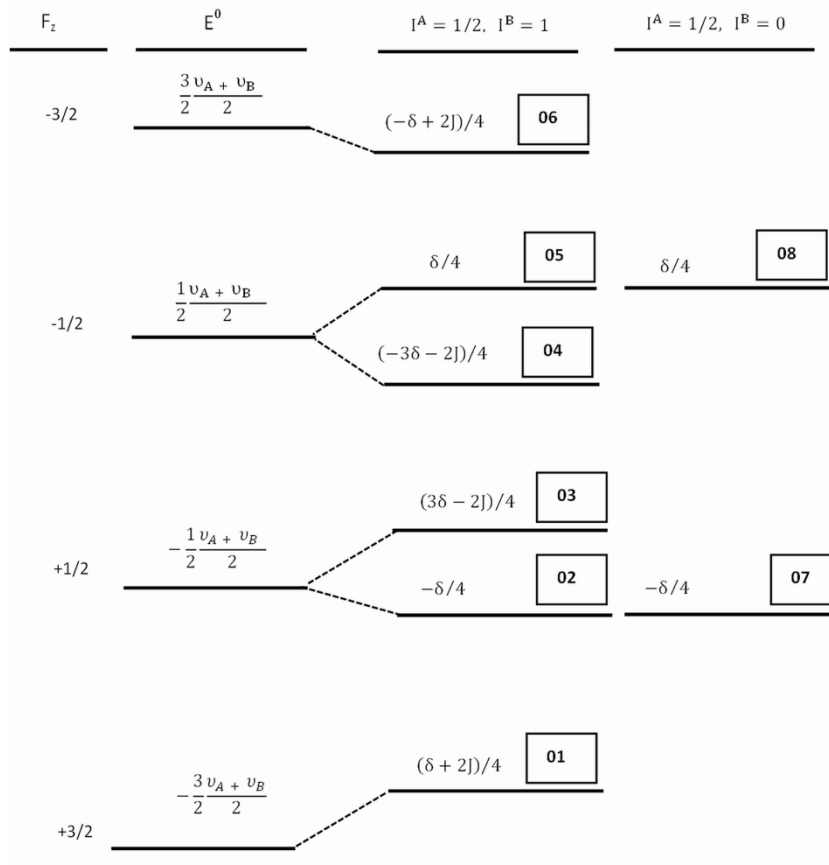


Figure 1. The energy level diagram for AB₂ system.

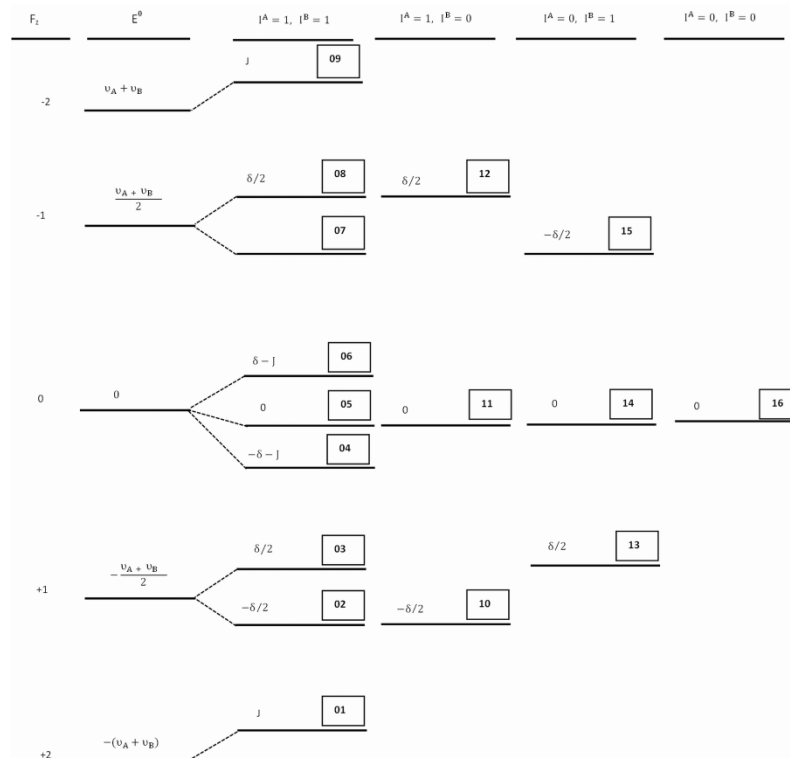


Figure 2. Energy level diagram for A₂B₂ system.

Simulation of NMR Hyperfine Structure Constant for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ Systems

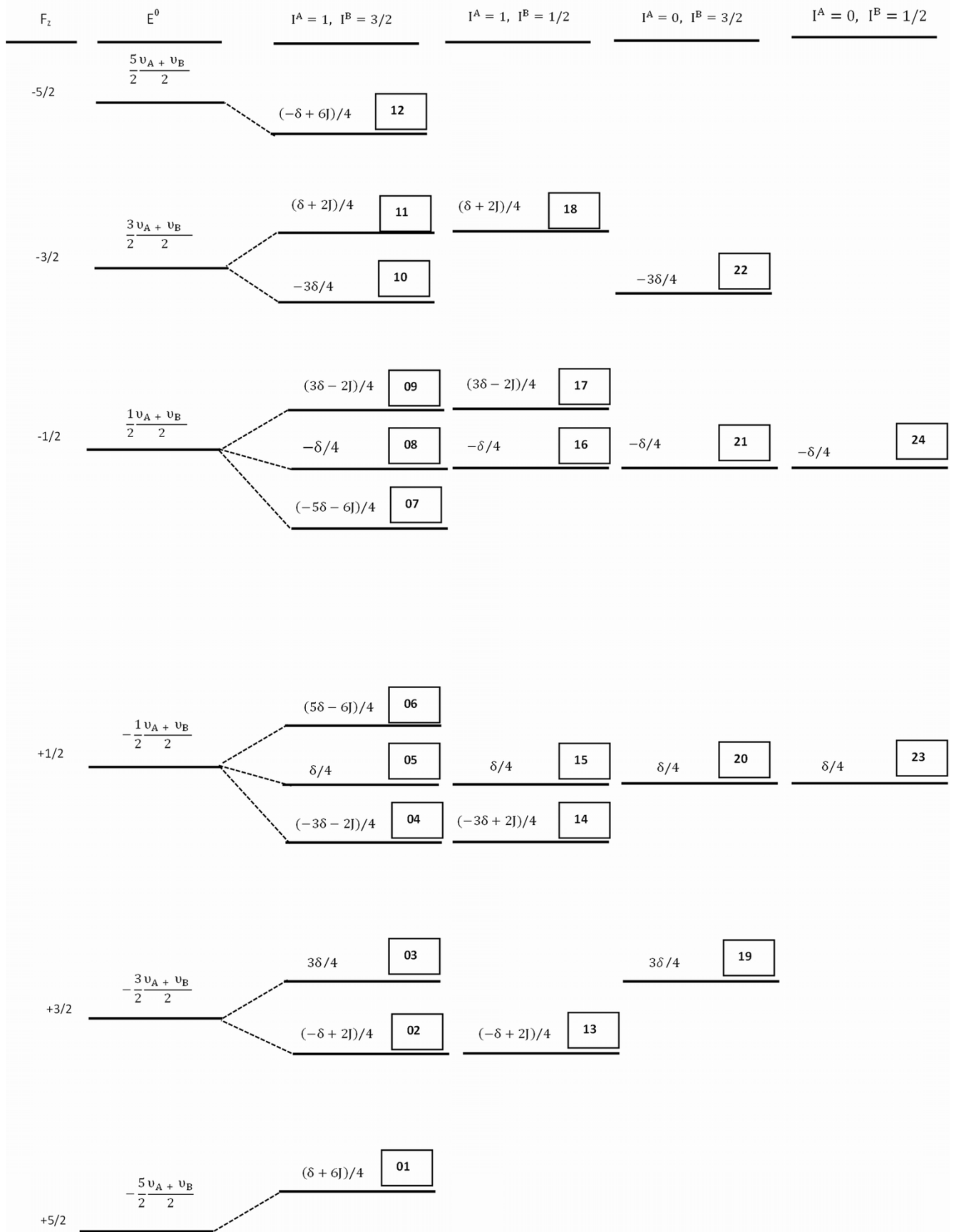


Figure 3. Energy level diagram for A₂B₃ system.

RESULTS AND DISCUSSION

AB₂ System

Mixing coefficient

The wave functions of φ_2 and φ_3 with the same F_z value are mixed to yield two wave functions, the antisymmetric wave function $\Psi_2 = a\varphi_2 + b\varphi_3$ and the symmetric wave function $\Psi_3 = a'\varphi_2 + b'\varphi_3$. In a similar manner, the wave functions of φ_4 and φ_5 , which have the same F_z value, are mixed to give two wave functions, an antisymmetric wave function $\Psi_4 = c\varphi_4 + d\varphi_5$ and a symmetric wave function $\Psi_5 = c'\varphi_4 + d'\varphi_5$. The mixing coefficients were obtained using the JACOBI program and are listed in Table 2.

Table 2. Mixing coefficients for AB₂ system ($\delta=100$ Hz; $J=10$ Hz)

$a = 0.9986$	$b = -0.0524$
$a' = 0.0524$	$b' = 0.9986$
$c = 0.9989$	$d = -0.0475$
$c' = 0.0475$	$d' = 0.9989$

Transition probabilities

$$P_{ij} = [\langle \varphi_j | \mathcal{H}'' | \varphi_i \rangle]^2 \quad \mathcal{H}'' = \frac{1}{2}(I_+^A + I_-^A + I_+^B + I_-^B)$$

$$P_{12} = \left[\langle a \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle + b \left| -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle | \mathcal{H}'' | \frac{1}{2}, 1 \rangle \right]^2 = \frac{1}{4}(a+b)^2, \quad P_{13} = \frac{1}{4}(a'+b')^2$$

$$P_{24} = \left[\langle c \left| \frac{1}{2}, -1 \right\rangle + d \left| -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle | \mathcal{H}'' | a \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle + b \left| -\frac{1}{2}, 1 \right\rangle \right]^2 = \frac{1}{4}[a(c+d) + db]^2$$

$$P_{25} = \frac{1}{4}[a(c'+d') + c'b]^2 \quad P_{34} = \frac{1}{4}[a'(c+d) + db']^2 \quad P_{35} = \frac{1}{4}[a'(c'+d') + d'b']^2$$

$$P_{46} = \left[\langle -\frac{1}{2}, -1 | \mathcal{H}'' | c \left| \frac{1}{2}, -1 \right\rangle + d \left| -\frac{1}{2}, 0 \right\rangle \right]^2 = \frac{1}{4}(c+d)^2 \quad P_{56} = \frac{1}{4}(c'+d')^2$$

$$P_{78} = \left[\langle -\frac{1}{2}, 0 | \mathcal{H}'' | \frac{1}{2}, 0 \rangle \right]^2 = \frac{1}{4} = 0,25$$

The transition type, transition frequencies and intensities for the AB₂ system are listed in Table 3. The sample spectrum for $\delta=13.97$ Hz, $J=8.08$ Hz is presented in Figure 4. The experimental spectra were acquired from (Corio, 1966).

Table 3. Transition frequencies and intensities of AB₂ system.

P _{ij}	Transition Type	1. Sample		2. Sample		3. Sample		4. Sample	
		$\delta=100$ Hz, $J=10$ Hz	Intensity	$\delta=40$ Hz, $J=10$ Hz	Intensity	$\delta=20$ Hz, $J=10$ Hz	Intensity	$\delta=13,97$ Hz, $J=8,08$ Hz	Intensity
P _{1,2}	B	-55.2624	0.448	-25.7003	0.362	-16.5139	0.222	-12.4610	0.184
P _{1,3}	A	40.2624	0.276	10.7003	0.319	1.5139	0.389	0.3410	0.408
P _{2,4}	B	-54.9752	0.454	-24.8486	0.398	-14.4490	0.332	-10.4537	0.316
P _{2,5}	A	50.5000	0.246	21.2492	0.228	12.4768	0.175	9.2857	0.156
P _{3,5}	B	-45.0248	0.554	-15.1514	0.646	-5.5510	0.818	-3.5163	0.870
P _{4,6}	A	60.2376	0.226	30.5489	0.196	20.9629	0.157	15.9297	0.148
P _{5,6}	B	-45.2376	0.548	-15.5489	0.608	-5.9629	0.686	-3.8097	0.704
P _{7,8}	A	50.0000	0.250	20.0000	0.250	10.0000	0.250	6.9850	0.250

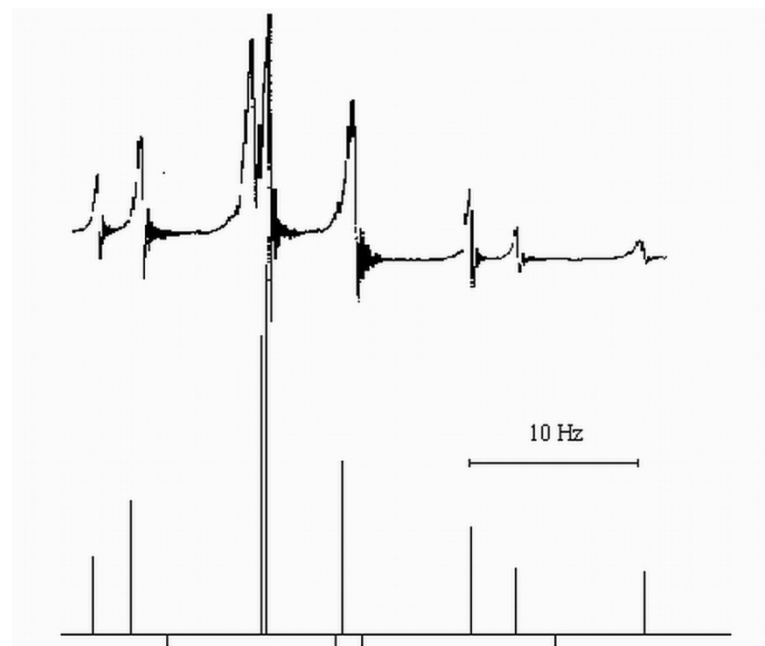


Figure 4. Experimental and theoretical proton spectra of 1,2,3-trichlorobenzene ($\delta = 13.97$ Hz and $J = 8.08$ Hz).

A₂B₂ System

The mixing coefficients, transition probabilities and transition frequencies for the A₂B₂ system were calculated following the procedures performed for the AB₂ system and are listed in Table 4. The sample spectrum for $\delta=40$ Hz, $J=10$ Hz is presented in Figure 5.

Table 4. Transition frequencies and intensities of the A₂B₂ system

P _{ij}	Transition Type	1. Sample		2. Sample		3. Sample	
		$\delta=20$ Hz, $J=10$ Hz	Intensity	$\delta=40$ Hz, $J=10$ Hz	Intensity	$\delta=100$ Hz, $J=10$ Hz	Intensity
P _{1,2}	B	-21.1803	0.138	-30.6155	0.189	-60.2494	0.225
P _{1,3}	A	1.1803	0.362	10.6155	0.311	40.2494	0.275
P _{2,4}	B	-19.6468	0.175	-29.8826	0.203	-59.9777	0.228
P _{2,5}	A	9.8463	0.209	20.2942	0.287	50.1992	0.247
P _{3,5}	B	-12.5143	0.135	-20.9368	0.229	-50.2996	0.246
P _{2,6}	Mixed	23.3414	0.004	-	-	-	-
P _{3,6}	A	0.9808	0.476	10.2039	0.337	40.0279	0.279
P _{4,7}	A	19.6468	0.175	29.8826	0.203	59.9777	0.228
P _{5,7}	B	-9.8463	0.209	-20.2943	0.287	-50.1992	0.247
P _{6,7}	Mixed	-23.3414	0.004	-	-	-	-
P _{5,8}	A	12.5143	0.135	20.9368	0.229	50.2996	0.246
P _{6,8}	B	-0.9808	0.476	-10.2039	0.337	-40.2494	0.279
P _{7,9}	A	21.1803	0.138	30.6155	0.189	60.2494	0.225
P _{8,9}	B	-1.1803	0.362	-10.6155	0.311	-40.2494	0.275
P _{10,11}	A	10.0000	0.250	20.0000	0.250	50.0000	0.250
P _{11,12}	A	10.0000	0.250	20.0000	0.250	50.0000	0.250
P _{13,14}	B	-10.0000	0.250	-20.0000	0.250	-50.0000	0.250
P _{14,15}	B	-10.0000	0.250	-20.0000	0.250	-50.0000	0.250

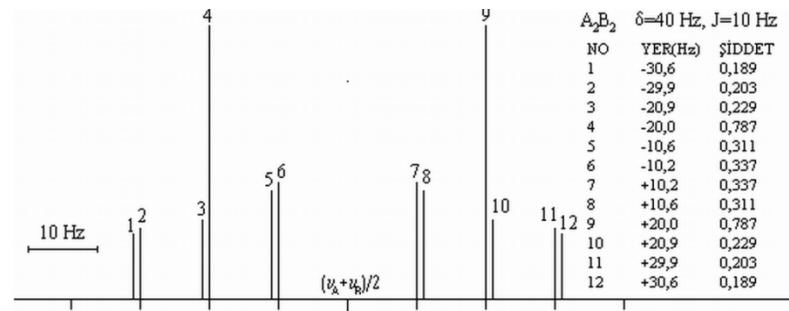
Simulation of NMR Hyperfine Structure Constant for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ Systems

Figure 5. Sample spectrum for the A₂B₂ system and $\delta=40$ Hz, $J=10$ Hz.

A₂B₃ System

The mixing coefficients, transition probabilities and transition frequencies for the A₂B₃ system were calculated following the procedures performed for the AB₂ system and are listed in Table 5. The sample spectrum for $\delta=40$ Hz, $J=10$ Hz is presented in Figure 6.

Table 5. Transition frequencies and intensities of the A₂B₃ system

P _{ij}	Transition Type	1. Sample		2. Sample		3. Sample	
		$\delta=20$ Hz, $J=10$ Hz		$\delta=40$ Hz, $J=10$ Hz		$\delta=100$ Hz, $J=10$ Hz	
		Transition Frequency	Intensity	Transition Frequency	Intensity	Transition Frequency	Intensity
P _{1,2}	B	-21.5139	0.111	-30.7003	0.181	-60.2624	0.224
P _{1,3}	A	-3.4861	0.389	5.7003	0.319	35.2624	0.276
P _{2,4}	B	-19.4779	0.162	-29.8528	0.198	-59.9754	0.227
P _{2,5}	A	4.1979	0.189	15.2777	0.233	45.2067	0.247
P _{3,5}	B	-13.8299	0.071	-21.1229	0.215	-50.3181	0.246
P _{2,6}	Mixed	14.8217	0.010	-	-	-	-
P _{3,6}	A	-3.2061	0.566	5.2754	0.354	35.0312	0.280
P _{4,7}	B	-19.7180	0.185	-29.9000	0.207	-59.9794	0.229
P _{4,8}	A	15.4429	0.216	25.3006	0.238	55.1922	0.248
P _{5,8}	B	-8.2329	0.193	-19.8299	0.235	-49.9899	0.247
P _{6,8}	Mixed	-18.8567	0.009	-	-	-	-
P _{5,9}	A	8.8716	0.074	16.1282	0.215	45.3185	0.246
P _{6,9}	B	-1.7522	0.569	-10.2701	0.354	-40.0308	0.280
P _{7,10}	A	24.7469	0.185	34.9042	0.207	64.9736	0.229
P _{8,10}	B	-10.4140	0.221	-20.2964	0.239	-50.1920	0.247
P _{8,11}	A	16.5118	0.176	25.8014	0.230	55.2832	0.247
P _{9,11}	B	-0.5927	0.416	-10.1567	0.324	-40.0252	0.277
P _{10,12}	A	25.9629	0.157	35.5489	0.196	65.2376	0.226
P _{11,12}	B	-0.9629	0.343	-10.5489	0.304	-40.2376	0.247
P _{13,14}	B	-20.9629	0.471	-30.5489	0.588	-60.2376	0.678
P _{13,15}	A	5.9629	0.686	15.5489	0.608	45.2376	0.548
P _{14,16}	A	14.4490	0.332	24.8486	0.398	54.9752	0.454
P _{15,16}	B	-12.4768	0.525	-21.2492	0.684	-50.5000	0.738
P _{15,17}	A	5.5510	0.818	15.1514	0.646	45.0248	0.554
P _{16,18}	A	16.5139	0.222	25.7003	0.362	55.2624	0.448
P _{17,18}	B	-1.5139	1.167	-10.7003	0.957	-40.2624	0.828
P _{19,20}	B	-10.0000	0.250	-20.0000	0.250	-50.0000	0.250
P _{20,21}	B	-10.0000	0.250	-20.0000	0.250	-50.0000	0.250
P _{21,22}	B	-10.0000	0.250	-20.0000	0.250	-50.0000	0.250
P _{23,24}	B	-10.0000	0.750	-20.0000	0.750	-50.0000	0.750

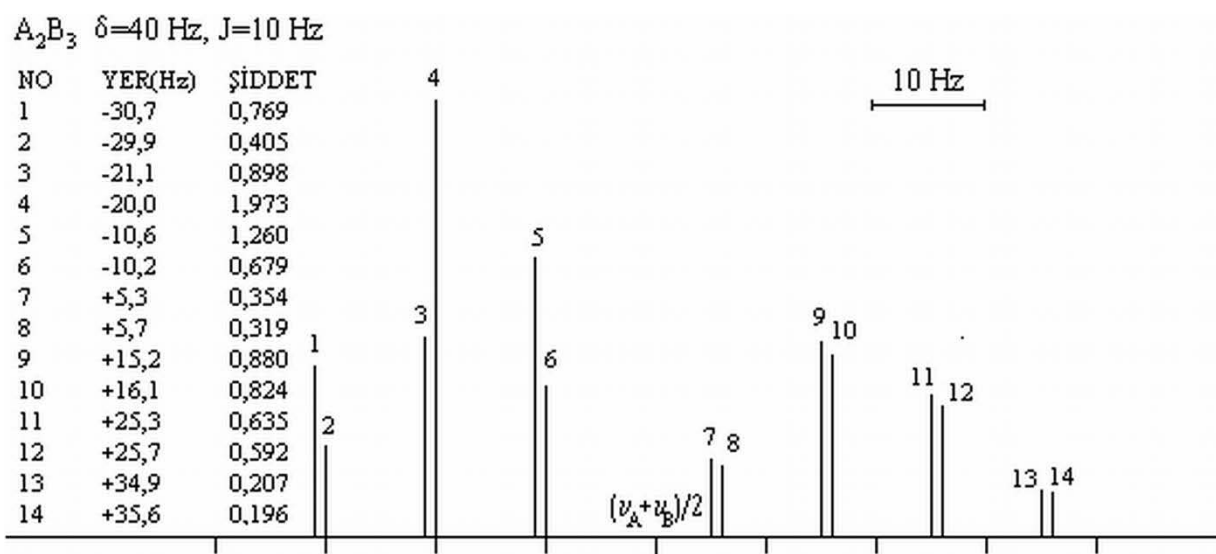
Simulation of NMR Hyperfine Structure Constant for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ Systems

Figure 6. Sample spectrum for the A₂B₃ system and δ=40 Hz, J=10 Hz.

CONCLUSION

The spectra obtained for AB₂, A₂B₂ and A₂B₃ type molecules studied in this work were compared with the experimental spectra of the molecules containing ¹H¹, ⁶C¹³ and ⁹F¹⁹, and the results indicated that the theoretical and experimental spectra are compatible within the error limits.

REFERENCES

- Abragam A, 1973. The Principles of Nuclear Magnetism, *Oxford Science Publications Oxford University Press*, pp. 216-315, Oxford, United States
- Akitt JW, Mann BE, 2002 NMR and Chemistry, An Introduction to Modern NMR Spectroscopy, CRC Press; 4th Edition, pp. 1-121, London, United Kingdom
- Al-Jalali MA, Mahzia YM, 2014. Effect of electronegative elements on the NMR chemical shift in some simple R-X compounds, *IOSR Journal of Applied Physics* 6 (4): 45-56.
- Behroozmand AA, Keating K, Auken E 2015. A Review of the Principles and Applications of the NMR Technique for Near-Surface Characterization Surveys in geophysics. 36, 27-85.
- Callaghan PT, 1991. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. *Oxford Science Publications, Clarendon Press*, pp. 25-91, Oxford, United States.
- Corio PL, 1966. Structure of high-resolution NMR spectra, Academic Press, pp. 189-328, New York
- Gerald II RE, Sanchez J, Johnson CS, Klingler RJ, Rathke JW, 2001. In situ nuclear magnetic resonance investigations of lithium ions in carbon electrode materials using a novel detector *Journal of Physics: Condensed Matters*, 13 (36): 8269.
- Gerothanassis IP, Troganis A, Exarchou V, Barbarossou K, 2002. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy: Basic Principles And Phenomena, And Their Applications To Chemistry, Biology And Medicine *Chemistry Education: Research And Practice In Europe* 3 (2): 229-252.
- Golub GH, Van der Vorst HA, 2000. Eigenvalue Computation in The 20th Century, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 123, 35-65.
- Grivet JP, 2015. Spin algebra and NMR theory using numerical software, *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, Vol. 44A (2): 114-132
- Helgaker T, Jaszunski M, Pecul M, 2008. The quantum-chemical calculation of NMR indirect spin-spin coupling constants, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 5, 249-268.

- Holzgrabe U, Diehl BWK, Wawer I, 1998. NMR spectroscopy in pharmacy, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 17, 557-616.
- Katoh E, Ogura K, Ando I, 1994. An NMR Study of Poly(vinylidene fluoride) Structure by ¹H, ¹³C, and ¹⁹F Triple Resonance Method, Polymer Journal. 26, 1352-1359.
- Tarucha S, Obata T, Pioro-Ladriere M, Brunner R, Shin YS, Kubo T, Tokura Y, 2011. Coherent control of two individual electron spins and influence of hyperfine coupling in a double quantum dot, Journal of Physics: Conference Series 334, 012009

Küresel Kuantum Noktasında Hidrostatik Basınç ve Dielektrik Sabitinin 2p Uyarılmış Durum Bağlanma Enerjisi ve Yabancı Atom Self-Polarizasyonuna Etkisi

Ali İhsan MEŞE^{1,*}

ÖZET: GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs küresel kuantum noktasında, hidrostatik basınca bağlı dielektrik sabitinin 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonuna etkisi nokta yarıçapı ve basıncın fonksiyonu olarak varyasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, dielektrik sabitinin ve hidrostatik basıncın 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisini ve yabancı atom self-polarizasyonunu değiştirdiği görülmüştür. Yabancı atom self-polarizasyon ve bağlanma enerjisi nokta yarıçapına, hidrostatik basınca ve dielektrik sabitine bağlı değişimleri gösterilmiştir. Yabancı atom self-polarizasyonun küresel nokta yarıçapı ve hidrostatik basıncın artması ile azaldığı, bağlanma enerjisinin ise küresel nokta yarıçapının artması ile azaldığı hidrostatik basıncın artması ile arttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar daha önce yapılmış çalışmalar ile uyumludur.

Anahtar Kelimeler: Yabancı atom self-polarizasyon, dielektrik sabiti, bağlanma enerjisi, hidrostatik basınç

Effect of Hydrostatic Pressure and Dielectric Constant on 2p Excited State Binding Energy and Impurity Self-Polarization in Spherical Quantum Dot

ABSTRACT: In GaAs / Ga_{1-x}Al_xAs spherical quantum dot, the effect of the dielectric constant, which is a function of hydrostatic pressure, on 2p excited state binding energy and impurity self-polarization, was calculated using the variation method as a function of the dot radius and pressure. According to the results obtained, the dielectric constant and hydrostatic pressure have been shown to change the 2p excited state binding energy and impurity self-polarization. The variations of impurity self-polarization and binding energy depending on dot radius, hydrostatic pressure and dielectric constant are shown. It has been observed that impurity self-polarization decreases with increasing spherical dot radius and hydrostatic pressure, and binding energy increases with increasing hydrostatic pressure, which decreases with increasing spherical dot radius. The obtained results are in compatible with the previous studies.

Keywords: Impurity self-polarization, dielectric constant, binding energy, hydrostatic pressure

¹Ali İhsan MEŞE(Orcid ID: 0000-0002-3901-590X), Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Edirne, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali İhsan MEŞE, e-mail: aliihsanmese@trakya.edu.tr

GİRİŞ

Düşük boyutlu yarıiletken hetero-yapılardaki yabancı atom durumları, teorik ve deneysel çalışmalarda kapsamlı araştırma konusu olmuştur (Montenegro ve Merchancano, 1992; Bastard, 1981; Greene ve Bajaj, 1985; Brown ve Spector, 1986; Mese ve Okan, 2004; Baskoutas ve Terzis, 2009). Son yıllarda kuantum noktalarında yabancı atom ile ilgili optik ve elektronik özellikler yoğun olarak araştırılmaktadır (Fraizzoli ve ark., 1990; Chuu, 1992; Sadeghi, 2009; Özmen ve ark. 2009; Rezaei, 2012; Sivakami ve Gayathri, 2013). Yabancı atom varlığında kuantum noktasının fiziksel özelliklerini anlamak önemlidir. Kuantum noktalarında varyasyon yöntemi kullanılarak etkin kütle yaklaşıklığı altında kuantum noktasının merkezinde veya merkez dışında yabancı atom varlığında taban ve uyarılmış durum bağlanma enerjisi, elektrik alan self-polarizasyon ve yabancı atom self-polarizasyonu farklı sınırlandırıcı potansiyelleri, kuantum noktasının farklı şekilleri, basınç, sıcaklık, manyetik ve elektrik alan etkilerini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır (Ghazi ve ark., 2013; Akankan ve ark., 2006; Erdogan ve ark., 2006; Erdogan ve ark., 2013; Tangarife ve Duque, 2011; Mese ve ark., 2017; Esuanu ve ark., 2009; Kang ve ark., 2013; Wang ve ark., 2014; Sucu ve ark., 2008; Bulut ve ark., 2014; Okan ve ark., 2004; Ulas ve ark., 2004; Al ve ark., 2020; Johrami ve Dezhkam, 2020; Mikhail ve Ismail, 2010; Sadeghi ve Rezaie, 2010; Wang ve ark., 2014; Zhu ve ark., 1990).

Bununla birlikte kuantum noktalarında bu etkiler altında yapılan bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyon hesaplamalarında genellikle dielektrik sabitin etkisi ihmal edilmiştir. Ancak dielektrik sabitinin etkisini ihmal etmenin boyutsal özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır (Mese ve ark., 2017; Csavinszky ve Oyoka, 1991; Aghasyan ve Kirakosyan, 2000). 2p uyarılmış durumda (Mese ve ark., 2017) tarafından bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonuna dielektrik sabitinin etkisi araştırılmış ancak dielektrik sabitinin hidrostatik basınca bağlılığı incelenmemiştir.

Bu çalışmada, GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs küresel kuantum noktasında hidrostatik basınca bağlı dielektrik sabitinin 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonuna etkisi nokta yarıçapı ve basıncın fonksiyonu olarak yabancı atomun sabit $r_i=R/2$ konumu için varyasyon yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Küresel kuantum noktasında, hidrostatik basınç ve $\vec{r}_i = (0,0,z_i)$ doğrultusunda yabancı atom varlığında etkin kütle yaklaşıklığı kullanılarak Hamiltonyen şöyle tanımlanır (Bulut ve ark., 2014).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*(P)} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon(P) \sqrt{r^2 + r_i^2 - 2rr_i \cos \theta}} + V(r, P) \quad (1)$$

Bu denklemde r_i yabancı atomun konumu, e serbest elektron yüküdür. $m^*(P)$, $\epsilon(P)$ ve $V(r, P)$ ise sırasıyla hidrostatik basınca bağlı etkin kütle, dielektrik sabiti ve sınırlandırıcı nokta potansiyelini ifade etmektedir. Hidrostatik basıncın fonksiyonu olarak $m^*(P)$ ve $\epsilon(P)$ şöyle tanımlanmaktadır (Bulut ve ark., 2014; Erdogan ve ark., 2013).

$$m^*(P) = m(0)\exp(0.078P) \quad (2)$$

ve

$$\varepsilon(P) = 12.5 - 0.088P \quad (3)$$

Burada P, kbar biriminde hidrostatik basınç ve m_0 serbest elektron kütlesidir.

Eşitlik 1. deki $V(r, P)$ sınırlandırıcı nokta potansiyeli

$$V(r, P) = \begin{cases} V_0(x, P) , & r \geq R(P) \\ 0 & , r < R(P) \end{cases} , \quad (4)$$

olarak tanımlanır. Burada $V_0(x, P) = (0.658)[1.155x + 0.37x^2 + (-1.3 \times 10^{-3} x)P]$ ile ifade edilen hidrostatik basınca ve alüminyum konsantrasyonuna bağlı sınırlandırıcı nokta potansiyelin bariyer yüksekliğidir.

Nokta yarıçapı hidrostatik basınca bağlı olarak aşağıdaki gibi tanımlanır,

$$R(P) = R_0 [1 - 1.5082 \times 10^{-3} P] , \quad (5)$$

Burada R_0 hidrostatik basınç yokluğundaki nokta yarıçapıdır (Bulut ve ark., 2014; Erdogan ve ark., 2013).

Yabancı atom yokluğunda 2p uyarılmış durum ($n = 2, l = 1, m = 0$) deneme dalga fonksiyonu,

$$\psi_{2p}^0(\vec{r}, V_0, R) = \begin{cases} N_{2pi}^0 \left(\frac{\sin(k_{2pi}r)}{(k_{2pi}r)^2} - \frac{\cos(k_{2pi}r)}{(k_{2pi}r)} \right) \cos \theta & , r \leq R \\ N_{2po}^0 \left(\frac{1}{k_{2po}r} + \frac{1}{(k_{2po}r)^2} \right) \cos \theta & , r \geq R \end{cases} \quad (6)$$

olarak tanımlanır (Jeice ve ark., 2015; Sadeghi 2009; Bulut ve ark., 2014). Burada

$$k_{2pi} = \sqrt{2m^*(P)E_{2p}^0(P)/\hbar^2} \quad (7)$$

ve

$$k_{2po} = \sqrt{2m^*(P)(V_0(P) - E_{2p}^0(P))/\hbar^2} \quad (8)$$

$r = R$ sınırında dalga fonksiyonlarını ve onların türevlerini eşitleyerek aşağıdaki transandantal denklem elde edilir.

$$\frac{\cot(k_{2pi}R)}{k_{2pi}R} - \frac{1}{(k_{2pi}R)^2} = \frac{1}{k_{2p0}R} + \frac{1}{(k_{2p0}R)^2} . \quad (9)$$

Transandantal denklem çözülerek yabancı atom yokluğunda 2p subband enerjisi $E_{2p}^0(P)$ belirlenir.

Yabancı atom varlığında 2p uyarılmış durumu ($n = 2, l = 1, m = 0$) için deneme dalga fonksiyonu (Bella ve Navaneethakrishnan, 2004; Villamil ve Montenegro, 1999; Sadeghi 2009; Mese ve ark., 2017),

$$\psi_{2p}(\vec{r}, V_o, R, r_i) = \begin{cases} N_{2pi} \left(\frac{\sin(k_{2pi}r)}{r} \right) r \cos \theta \exp \left(-\lambda_p \sqrt{r^2 + r_i^2 - 2rr_i \cos \theta} \right), r \leq R \\ N_{2p0} \left(\exp(-k_{2p0})/r \right) r \cos \theta \exp \left(-\lambda_p \sqrt{r^2 + r_i^2 - 2rr_i \cos \theta} \right), r \geq R \end{cases} \quad (10)$$

olarak tanımlanır. Burada λ_p varyasyon parametresidir. 2p durumu yabancı atom enerjisi $E_{i2p}(V_o, R, r_i, P, T)$ aşağıdaki denklemin varyasyon yöntemi kullanılarak çözümünden elde edilir (Sadeghi, 2009).

$$E_{i2p}(V_o, P, R, r_i) = \min_{\lambda_p} \left[\frac{\langle \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) | H | \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) \rangle}{\langle \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) | \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) \rangle} \right] \quad (11)$$

2p durumu bağlanma enerjisi ise şöyle tanımlanır (Mese ve ark., 2017; Bulut ve ark., 2014),

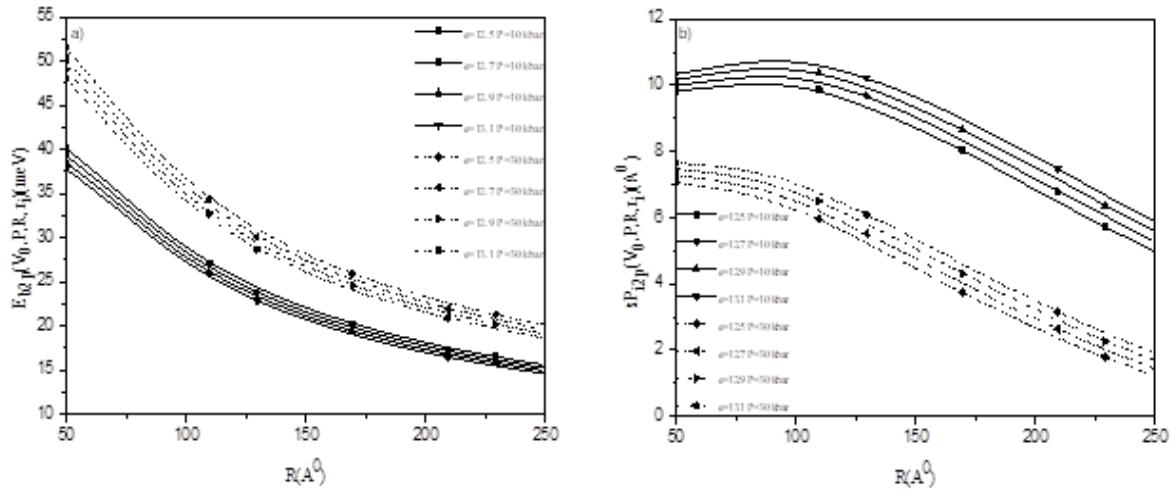
$$E_{b2p}(V_o, P, R, r_i) = E_{2p}^0(P) - E_{i2p}(V_o, P, R, r_i) . \quad (12)$$

Yabancı atom self-polarizasyonu yabancı atomun konumu ve nokta yarıçapına bağlı fiziksel bir niceliktir. Yabancı atom dalga fonksiyonu bulunduktan sonra \vec{r}_i doğrultusundaki 2p uyarılmış durum yabancı atom self-polarizasyonuna hidrostatik basınç ve dielektrik sabitinin hidrostatik basınca bağlı etkileri aşağıdaki denklem ile bulunur (Okan, 2004; Erdogan ve ark., 2006; Akankan ve ark., 2006) .

$$sP_{i2p}(V_o, P, R, r_i) = \frac{\langle \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) | -e(r \cos \theta - r_i) | \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) \rangle}{\langle \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) | \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) \rangle}_{r_i \neq 0} - \frac{\langle \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) | -e(r \cos \theta - r_i) | \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) \rangle}{\langle \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) | \psi_{2p}(\vec{r}, r_i, R) \rangle}_{r_i = 0} . \quad (13)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs küresel kuantum noktasında hidrostatik basınca bağlı dielektrik sabitinin 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonuna etkisi nokta yarıçapı ve hidrostatik basıncın fonksiyonu olarak alüminyum konsantrasyonu x=0.3 değeri ve yabancı atomun sabit ri=R/2 konumu için hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 1-3 ile gösterilmiştir.

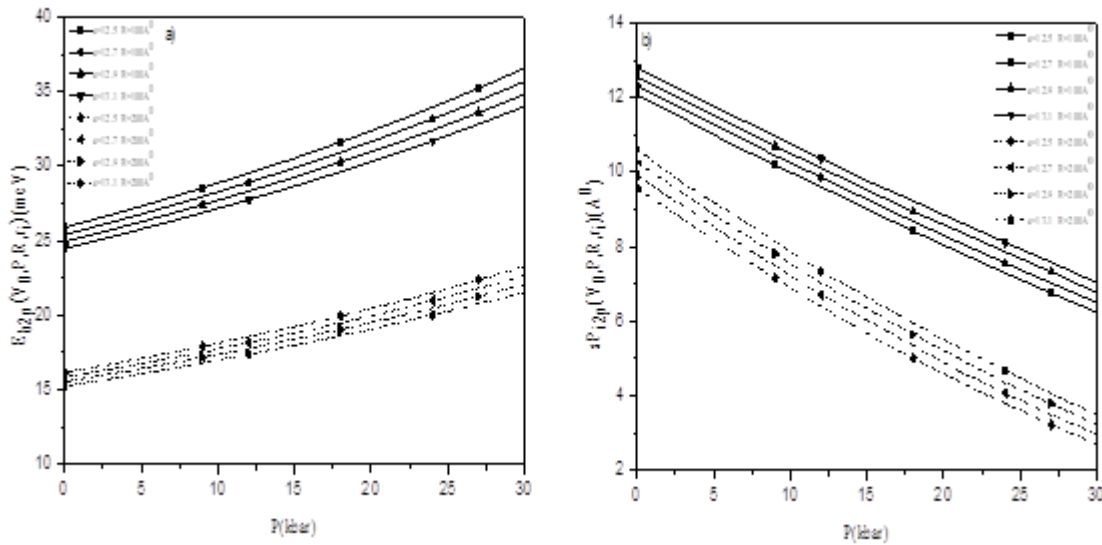


Şekil 1. a) Bağlanma enerjisinin b) yabancı atom self-polarizasyonunun nokta yarıçapına göre değişimi

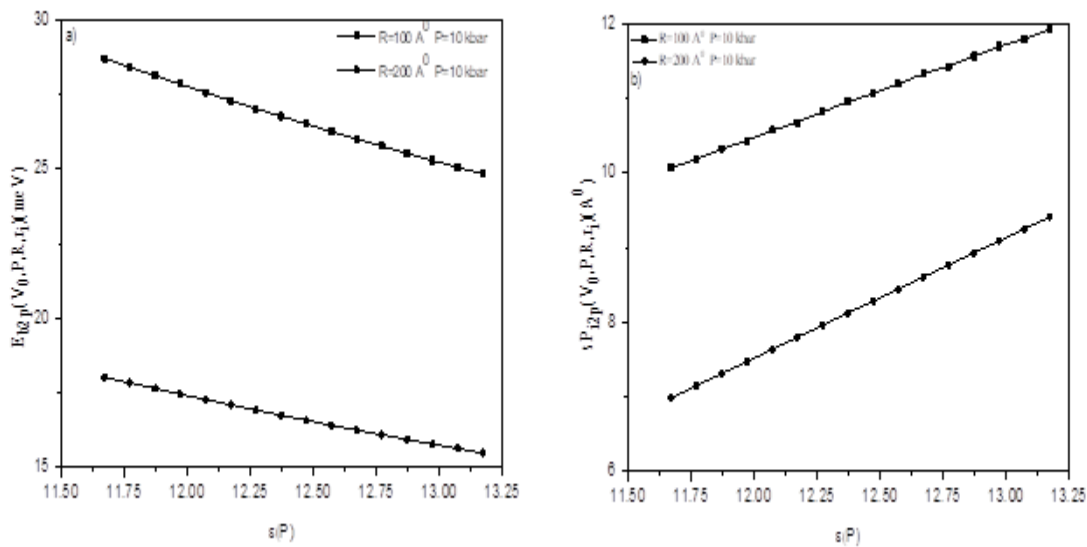
Şekil 1. a) ve b).’de, 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonu nokta yarıçapının fonksiyonu olarak farklı dielektrik sabiti ve hidrostatik basınç değerlerinde hesaplanmıştır. Şekil 1 a).’da, 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi nokta yarıçapı ve dielektrik sabiti arttığında azaldığı buna karşılık hidrostatik basınç arttığında ise arttığı görülmüştür. Nokta yarıçapı arttığında serbest elektron daha geniş alanda hareket imkanı bulacağından yabancı atom ile bağlanma enerjisi azalmaktadır. Bu çalışmada dielektrik sabitinin literatürde GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs yapı için en çok kullanılan (12.5 ile 13.1) arası değerleri ele alınmıştır. Hidrostatik basınç arttığında nokta yarıçapı ve dielektrik sabiti azaldığı için (eşitlik 3 ve 5) bağlanma enerjisinin önemli oranda arttığı görülmüştür. Nokta yarıçapı $R=200$ Å değerinden sonra bağlanma enerjisindeki değişimin azaldığı ve sabit bir değere doğru yaklaştığı görülmektedir. Şekil 1 b).’de 2p uyarılmış durum yabancı atom self-polarizasyonunun nokta yarıçapı ve hidrostatik basınç arttığında azaldığı, dielektrik sabitinin arttığında ise arttığı görülmüştür. Nokta yarıçapı $R=100$ Å değerinden daha küçük olduğunda yabancı atom self-polarizasyonunun fazla değişmediği bunun nedeni ise serbest elektronun sınırlandırıcı nokta potansiyelini daha çok hissetmesidir. Elde edilen bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyon değerlerinin (Sivakami ve Gayathri, 2013; Mikhail ve Ismail, 2010; Mese ve ark., 2017) çalışmaları ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonu hidrostatik basıncın fonksiyonu olarak farklı dielektrik sabiti ve nokta yarıçapı değerleri için değişimi Şekil 2. a) ve b).’de gösterilmiştir. Şekil 2 a).’da, hidrostatik basınç değeri arttığında bağlanma enerjisinin arttığı, dielektrik sabiti ve nokta yarıçapı arttığında ise azaldığı görülmüştür. Ayrıca, hidrostatik basınç arttığında nokta yarıçapı, dielektrik sabiti ve sınırlandırıcı nokta potansiyeli değiştiği için elektron dalga fonksiyonunun daha fazla kuantum noktası içinde hapsoldüğü ve bunun sonucunda bağlanma enerjisinin arttığı

görülmüştür. Buna ilaveten, nokta yarıçapı ($R=200 \text{ \AA}^0$) için dielektrik sabitinin farklı değerlerinde hidrostatik basıncın değişimi bağlanma enerjisinin üzerinde daha az etki etmektedir. Elde edilen bağlanma enerjisi değerlerinin (Jahrami ve Dezhkam, 2020) çalışması ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Şekil 2 b).’de yabancı atom self-polarizasyonun hidrostatik basınca bağlı değişimi gösterilmiştir. Hidrostatik basınç ve nokta yarıçapı arttığında yabancı atom self-polarizasyonun azaldığı, dielektrik sabiti arttığında ise arttığı görülmüştür. Hidrostatik basıncın artması elektronun hapsediciliğini artırır. Bunun sonucunda elektron dalga fonksiyonunun kuantum noktası içerisinde bulunma olasılığı artar ve yabancı atom self-polarizasyonu azalır (Rezaei ve ark., 2012).



Şekil 2. a) Bağlanma enerjisinin b) yabancı atom self-polarizasyonunun hidrostatik basınca bağlı değişimi



Şekil 3. a) Bağlanma enerjisinin b) yabancı atom self-polarizasyonunun dielektrik sabitine göre değişimi

Şekil 3. a) ve b).’de, 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonu dielektrik sabitinin fonksiyonu olarak farklı nokta yarıçapı ($R=100 \text{ \AA}$ ve $R=200 \text{ \AA}$) ve hidrostatik basıncın $P=10 \text{ kbar}$ değeri için hesaplanmıştır. Şekil 3 a).’da 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisinin dielektrik sabiti ve nokta yarıçapının artması ile azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, dielektrik katsayısının artması ile elektron dalga fonksiyonunun daha fazla kuantum noktanın içinde lokalize olmasıdır. Şekil 3 a) sabit yabancı atom konumu ve sabit nokta yarıçapı değerleri için bağlanma enerjisinin hesaplanması kuantum noktasını oluşturan yapının uygun dielektrik sabitinin bulunmasını sağlayacaktır. Şekil 3 b).’de yabancı atom self-polarizasyonun dielektrik sabitine bağlı değişimi sabit hidrostatik basınç $P=10 \text{ kbar}$ ve nokta yarıçapı ($R=100 \text{ \AA}$ ve $R=200 \text{ \AA}$) değerleri için gösterilmiştir. Dielektrik sabiti arttığında yabancı atom self-polarizasyonun da arttığı görülmüştür. Dielektrik sabiti yabancı atom self-polarizasyon üzerinde büyük nokta yarıçaplarında daha etkindir. Elde edilen sonuçların birbirini desteklediği ve literatürdeki çalışmalar ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

SONUÇ

Hidrostatik basınç ve hidrostatik basınca bağlı dielektrik sabitinin 2p uyarılmış durum bağlanma enerjisi ve yabancı atom self-polarizasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yabancı atom self-polarizasyonun küresel nokta yarıçapı ve hidrostatik basıncın artması ile azalır. Buna ilaveten, bağlanma enerjisinin ise küresel nokta yarıçapının artması ile azaldığı hidrostatik basıncın artması ile de arttığı görülmüştür. Bu çalışma GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs küresel kuantum noktalarında yapılacak deneysel çalışmalara da katkı sağlayacaktır. 2p uyarılmış durumda hidrostatik basınca bağlı dielektrik sabitinin yabancı atom self-polarizasyonuna etkisi ilk kez bu çalışma ile hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

- Aghasyan MM, Kirakosyan AA, 2000. Binding energy of impurity in a size-quantized coated semiconductor wire: role of the dielectric-constant mismatch. *Physica E* (8): 281.
- Akankan O, Erdogan I, Akbas H, 2006. Spatial electric field effect on the self-polarization in GaAs/AlAs square quantum-well wires. *Physica E*, 35 (1): 217-221.
- Al EB, Kasapoglu E, Sakiroglu S, Sari H, Sökmen I, Duque CA, 2020. Binding energies and optical absorption of donor impurities in spherical quantum dot under applied magnetic field. *Physica E* 119: 114011.
- Baskoutas S, Terzis AF, 2009. Binding energy of hydrogenic impurity states in an inverse parabolic quantum well under static external fields. *The European Physical Journal B*, 69: 237-244.
- Bastard G, 1981. Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model. *Physical Review B*, 24(8): 4714-4722.
- Bella RSD, Navaneethakrishnan K, 2004. Donor binding energies and spin-orbit coupling in a spherical quantum dot. *Solid State Communications*, 130 (11): 773-776.
- Brown JW, Spector HN, 1986. Hydrogen impurities in quantum well wires. *Journal of Applied Physics*, 59 (4): 1179-1186.
- Bulut P, Erdogan I, Akbas H, 2014. Binding energy of 2p-bound state of a hydrogenic donor impurity in a GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs spherical quantum dot under hydrostatic pressure. *Physica E*, 63: 299-303.
- Chuu DS, Hsiao CM, Mei WN, 1992. Hydrogenic impurity states in quantum dots and quantum wires. *Physical Review B*, 46 (7): 3898-3905.
- Csavinszky P, Oyoko H, 1991. Binding energy of on-axis hydrogenic and nonhydrogenic donors in GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs quantum-well wire of circular cross section. *Physical Review B*, 43 (11): 9262

- Erdogan I, Akankan O, Akbas H, 2006. Electric and magnetic field effects on the self-polarization in GaAs/AlAs cylindrical quantum well-wires. *Physica E*, 33 (1): 83–87.
- Erdogan I, Akankan O, Akbas H, 2006. Binding energy and self-polarization as function of energy density in GaAs/AlAs quantum well wires. *Physica E*, 35 (1): 27-32.
- Erdogan I, Akankan O, Akbas H, 2013. Simultaneous effects of temperature, hydrostatic pressure and electric field on the self-polarization and electric field polarization in a GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As spherical quantum dot with a donor impurity. *Superlattices and Microstructures*, 59: 13-20.
- Fraizzoli S, Bassani F, Buczko R, 1990. Shallow donor impurities in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum-well structures: Role of the dielectric-constant mismatch. *Physical Review B*, 41 (8): 5096-5103.
- Ghazi HE, Jorio A, Zorkani I, 2013. Impurity binding energy of lowest-excited state in (In,Ga)N–GaN spherical QD under electric field effect. *Physica B*, 426: 155-157.
- Greene RL, Bajaj KK, 1985. Binding energy of the 2p₀-like level of a hydrogenic donor in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum-well structures. *Physical Review B*, 31 (6): 4006-4008.
- Jahrami ZG, Dezhkam M, 2020. Temperature and hydrostatic pressure effects on the electronic structure, optical properties of spherical segment quantum dot/wetting layer and group velocity of light *Laser Physics* 30; 055402
- Jeice AR, Jayam G, Wilson KSJ, 2015. Effect of hydrostatic pressure and polaronic mass of the binding energy in a spherical quantum dot Chinese. *Physics B* 24(11): 110303.
- Johnson NF, 1995. Quantum dots: few-body, low-dimensional systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7 (1): 965-989.
- Mese AI, Okan SE, 2004. Binding energy of relativistic hydrogenic impurities in cylindrical quantum well wires under an applied electric field. *Physica Status Solidi B*, 241 (15): 3525-3531.
- Mese AI, Cicek E, Erdogan I, Akankan O, Akbas H, 2017. The effect of dielectric constant on binding energy and impurity self-polarization in a GaAs–Ga_{1-x}Al_xAs spherical quantum dot. *Indian Journal of Physics*, 91(3): 263-268.
- Mikhail IFI, Ismail IMM, 2010. Hydrogenic impurity in a quantum dot: Comparison between the variational and strong perturbation methods. *Superlattices and Microstructures*, 48: 388-400
- Montenegro NP, Merchancano STP, 1992. Hydrogenic impurities in GaAs-(Ga,Al)As quantum dots. *Physical Review B*, 46(15): 9780-9783.
- Okan SE, Erdogan I, Akbas H, 2004. Anomalous polarization in an electric field and self-polarization in GaAs/AlAs quantum wells and quantum well wires. *Physica E*, 21 (1): 91-95.
- Özmen A, Yakar Y, Çakır B, Atav Ü, 2009. Computation of the oscillator strength and absorption coefficients for the intersubband transitions of the spherical quantum dot. *Optics Communications*, 282 (19): 3999-4004.
- Rezaei G, Mousavi S, Sadeghi E, 2012. External electric field and hydrostatic pressure effects on the binding energy and self-polarization of an off-center hydrogenic impurity confined in a GaAs/AlGaAs square quantum well wire. *Physica B*, 407 (13): 2637-2641.
- Sivakami A, Gayathri V, 2013. Hydrostatic pressure and temperature dependence of dielectric mismatch effect on the impurity binding energy in a spherical quantum dot. *Superlattices and Microstructures*, 58: 218-227.
- Sadeghi E, 2009. Impurity binding energy of excited states in spherical quantum dot. *Physica E*, 41 (7): 1319-1322
- Sadeghi E, Rezaie GH, 2010. Effect of magnetic field on the impurity binding energy of the excited states in spherical quantum dot. *Pramana-Journal of Physics*, 75: 749-755.

- Sucu S, Mese AI, Okan SE, 2008. The role of confinement and shape on the binding energy of an electron in a quantum dot. *Physica E*, 40 (8): 2698-2702.
- Tangarife E, Duque CA, 2011. Simultaneous effects of hydrostatic pressure and electric field on impurity binding energy and polarizability in coupled InAs/GaAs quantum wires. *Physica B*, 406 (4): 952-956.
- Ulas M, Cicek E, Dalgic SS, 2004. Electric field effect on the binding energy of a non-hydrogenic donor impurity in a cylindrical cross-sectional quantum well wire. *Physica Status Solidi B*, 241 (13): 2968-2974.
- Villamil PV, Montenegro NP, 1999. Excited-States and Infrared Transition Energies of a Donor Impurity in a Disc-Shaped GaAs Quantum Dot under the Action of an Applied Magnetic Field. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11: 9723-9730.
- Wang S, Kang Y, LiLi X, 2014. Binding energy of the ground and first few excited states of hydrogenic donor impurity in a rectangular GaAs quantum dot in the presence of electric field. *Superlattices and Microstructures*, 76: 221-233.
- Zhu JL, Xiong JJ, Gu BL, 1990. Confined electron and hydrogenic donor states in a spherical quantum dot of GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs. *Physical Review B*, 41 (9): 6001-6007.

Growth and Characterization of TiO₂ Thin Films by PLD Technique

Sinan KAZAN^{1*}

ABSTRACT: In this work, the structural, optical and electronic properties of TiO₂ thin films grown on glass substrate by Pulse Laser Deposition (PLD) technique are presented. The stoichiometry and the oxidation degree of films were analyzed by considering the Ti 2p and O 1s core energy levels with high resolution X-Ray Photoelectron spectroscopy (XPS). The structural characteristics of the thin films have been investigated by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) technique. The optical absorption region of growth TiO₂ films were analyzed by Photoluminescence spectroscopy (PL) technique. Spin-orbit coupling splitting of Ti 2p states was measured as 5.7 eV. The characterizations promote the existence of the metal and oxygen vacancies at the surface of film. These point defects enhance the hysteretic transport properties of the TiO₂ metal oxide.

Keywords: TiO₂, PLD, XPS, thin film

¹Sinan KAZAN (Orcid ID: 0000-0002-8183-5733), Gebze Technical University, Department of Physics, 41400 Gebze Kocaeli, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sinan KAZAN, e-mail: kazan@gtu.edu.tr

INTRODUCTION

Titanium dioxide (TiO₂) have been studied intensively due to its strong oxidizing ability in the fields of biology, gas sensor, dental and orthopedic applications (Sittig, 1998; Bally, 1999). Transparent single crystals or thin films TiO₂ have been used for optical applications due to the high refractive index (Pulker et al., 1976; DeVore, 1951). Nowadays, the transport properties of TiO₂ thin films depend on the stoichiometry of oxygen and titanium play crucial role in electronic chip technology (Gale, 2014).

Different forms of TiO₂ in different research fields have been used such as bulk crystal, thin film, powder and composite materials. Generally the crystal structure of TiO₂ has two much-used forms: rutile and anatase phases. Anatase phase is thermodynamically unstable and it transforms into rutile phase at high temperatures (Jamieson et al., 1969; Pistorius, 1976; Murray et al., 1987; Gamboa et al., 1992; Ding et al., 1996; Ghosh et al., 2003; Smith et al., 2009;). As in most transition metal oxides, the oxygen vacancies are the most encountered defects in TiO₂ due to the its nonstoichiometric properties at atmospheric oxygen pressure (Pan et al., 2013). The oxygen vacancies in the material introduces an excess of electrons resulting an increment for electrical conductivity (Wu et al., 2012). Therefore nonstoichiometric TiO_{2-x} is an n-type semiconductor due to the oxygen vacancies which act as electron donors.

Information storage technologies are approaching to upper limit due to the physical smallest bit size. Therefore, intensive studies on new storage technologies have been initiated. Nowadays, a metal-insulator-metal structure called as memristive device theoretically offers almost unlimited information storage capacity on the same geometric bit size. Since the electrical resistance of these elements depend on the applied external electric field, and each resistance value of elements can represent different information. The first discovered memristor by Williams and his team was produced as a Pt/TiO₂/Pt thin film-based sandwich structure (Stukov et al., 2008).

MATERIALS AND METHODS

In this study, TiO₂ thin films have been fabricated by using pulsed laser deposition (PLD) method. A chemical cleaning process was applied on the substrates as each substrate was separately cleaned with acetone in an ultrasonic bath for 15 minutes. Then the samples removed from acetone were put into isopropanol and they were cleaned for 15 minutes in an ultrasonic bath. A KrF excimer laser (248 nm) source was used. After 6000 and 13500 laser pulses the thickness of deposited films of about 160, 260 and 300 nm were measured by small angle X-Ray reflectometry (XRR) technique as seen in Figure 1. During the deposition process the substrate temperature and the background oxygen pressure were maintained at 300 K and 1×10^{-5} Torr. The stoichiometry and the oxidation degree of films were analyzed by considered the Ti_{2p} and O_{1s} core energy levels with high resolution X-Ray Photoelectron spectroscopy (XPS). The structural characteristics of the films have been investigated by XRD and SEM. The optical activities of growth TiO₂ thin films were analyzed by Photoluminescence spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

The metal oxide TiO₂ semiconductor thin films were deposited on a glass substrate by using pulsed laser deposition (PLD) technique using a high purity TiO₂ target. The physical density, roughness and the thickness of all growth thin film have been calculated from the simulation of XRR data.

Density of the growth films is calculated as 4.26 g/cm³. The results of the XRR measurements are presented in Figure 1. The Kiessing fingers in XRR measurements were not observed as seen in Figure 1 due to the roughness on the surface of the films. Therefore the thickness and roughness of the films were checked with the cross-sectional SEM measurement as seen in Figure 2. The results were nearly

same with the XRR measurements. The roughness on the surface of the films is rather large so it explains the XRR results in Figure 1.

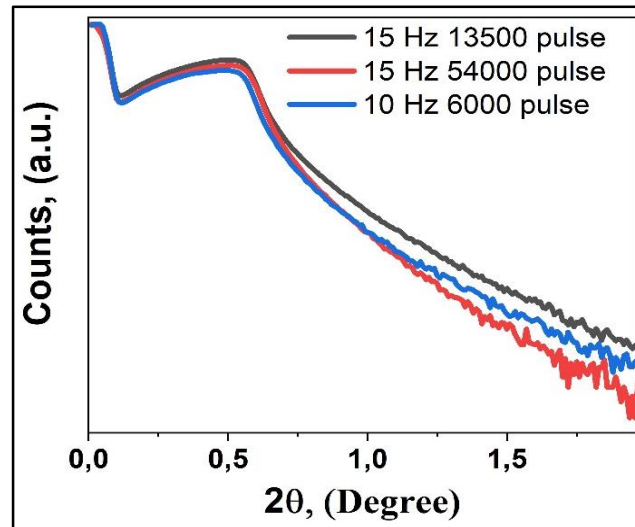


Figure 1. Small angle X-Ray reflectivity results of growth TiO₂ films.

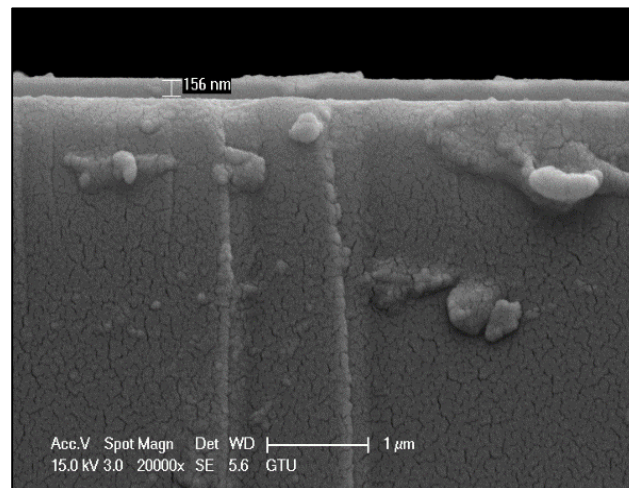


Figure 2. Cross-section Scanning Electron Microscopy (SEM) image of TiO₂/Glass.

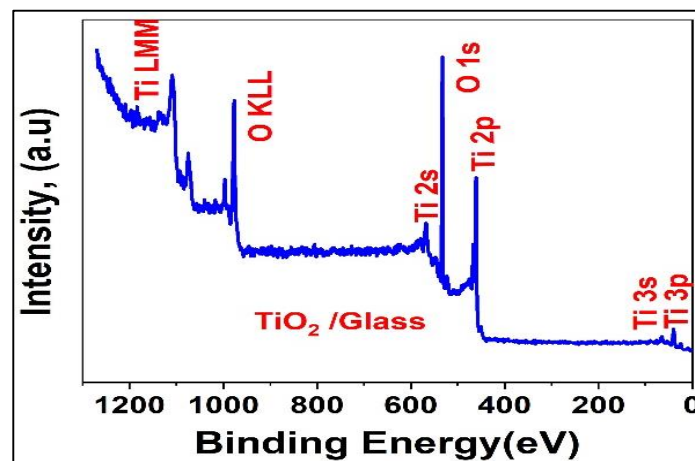


Figure 3. XPS survey scan of the clean TiO₂ film on glass substrate.

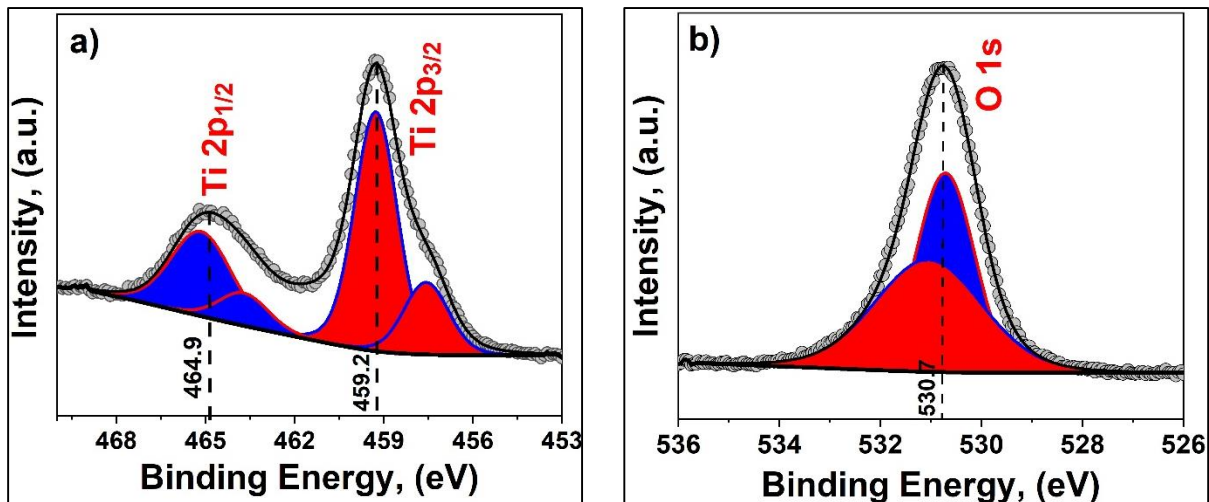


Figure 4. High resolution XPS scan of the (a) Ti 2p and (b) O 1s of TiO₂ film on glass substrate. Solid circle shows experimental results and solid line shows simulation of the experimental results.

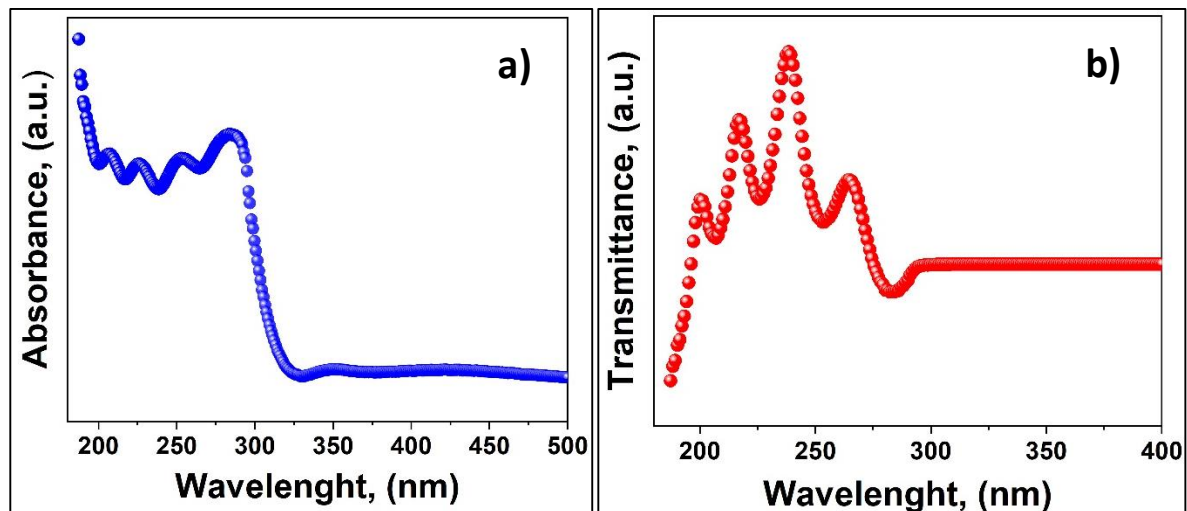


Figure 5. Photoluminescence measurements of TiO₂ thin film grown on glass substrate a) absorbance and b) transmittance

X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a very sensitive and non-destructive technique to provide remarkable information about the chemical composition and electronic structure of the surface. Moreover, formation of chemical bonds between components of metal oxide is investigated with XPS method. In this study the stoichiometry and the oxidation degree of films were analyzed by considered the Ti_{2p} and O_{1s} core energy levels with high resolution X-Ray Photoelectron spectroscopy (XPS) (Phoibos 100, SPECS GmbH, Berlin, Germany). Figure 3 shows a survey scan of the clean surface of the TiO₂ thin film grown on glass substrate. Figure 4a and 4b shows the simulation of high resolution XPS spectrum of Ti 2p and O 1s. In this spectrum, the doublet Ti 2p_{3/2} (458.9 eV) and Ti 2p_{1/2} (464.6 eV) arises from spin orbit-splitting measured as 5.7 eV. These peaks are consistent with Ti⁴⁺ in TiO₂ lattice (Sanjinés et al., 1994). Also, there are a shoulder in Ti 2p_{1/2} and Ti 2p_{3/2} corresponding to different valances of Ti ion such as Ti³⁺ in Ti₂O₃ (Bertóti et al. 1995). Experimental results and fitting of data shows that both compositions of TiO₂ and Ti₂O₃ film are formed on the substrate. Narrow XPS scan of O 1s spectrum of TiO₂ thin film is shown in Fig 4b. The peak is at the binding energy of 530.7 eV and it is attributed to the TiO₂ lattice oxygen. Small amount of asymmetry in the peak is due to the non-

lattice oxygen ion or surface defects. Optical properties of growth film were measured with PL spectroscopy and the result is presented in Figure 5. A broad optical activities between 200 and 350 nm was observed in both absorbance and transmittance measurement. Generally the optical absorption activities at lower UV region of TiO₂ is attributed to electronic transition between the band gaps (band to band transition). In addition, in XPS result we observed Ti³⁺ at the surface of the film and we attributed this result to the formation of Ti₂O₃ films. The absorbance curve of the film is nearly same with the absorbance curve of Ti₂O₃ (Ghamchia et al., 2007). Due to the surface effects such as oxygen defects and the broken bonds always it possible to grow a thin layer of Ti₂O₃. The transmittance spectra shows remarkable increase between 200 and 300 nm then decrease sharply means that transparent properties of the film was reduced and reflectance properties of the film was increased. Both absorbance and reflectance spectrum shows vibronic behavior between the optical activity region.

CONCLUSION

In conclusion, the structural, electronic and the optical properties of the TiO₂ thin films grown on glass substrate by using the PLD technique have been investigated. Film thickness, physical density and roughness were determined by using small angle X-ray diffraction technique. Composition of the film and the spin-orbit coupling of Ti⁴⁺ ion have been measured. Different compositions of titanium oxides were observed in X-Ray Photoelectron and Photoluminescence spectroscopy (PL). TiO₂ thin films were successfully synthesized in the form of thin film with surface Ti³⁺ and oxygen point defects which play crucial role in resistive switching mechanism of TiO₂ metal-oxide. The existence of the surface point defects were promoted by PL measurements.

REFERENCES

- Sittig CE, 1998. Charakterisierung der oxidschichten auf titan und titanlegierungen sowie deren reaktionen in kontakt mit biologisch relevanten modellösungen. Dissertation ETH Nr. 12657, Zürich.
- Bally A, 1999. Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films. Dissertation ETH Nr. 2094, Zürich.
- Pulker HK, Paesold G and Ritter E, 1976. Refractive indices of TiO₂ films produced by reactive evaporation of various titanium–oxygen phases. *Applied Optics* 15, 2986-2991.
- DeVore JR, 1951. Refractive Indices of Rutile and Sphalerite. *Journal of the Optical Society of America*. 41, 416-419.
- Gale E, 2014. TiO₂-based memristors and ReRAM: materials, mechanisms and models (a review). *Semiconductor Science and Technology*. 29, 104004 (10pp).
- Ding XZ, Liu XH and He YZ, 1996. Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders. *Journal of Materials Science Letters*. 15, 1789–1791.
- Jamieson J, Olinger B, 1969. Pressure-temperature studies of anatase, brookite rutile, and TiO₂(II): A discussion. *American Mineralogist*. 54 (9-10): 1477–1481.
- Gamboa JA, Pasquevich DM, 1992. Effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile transformation. *Journal of the American Ceramic Society*. 75, 2934.
- Pistorius CWFT, 1976. Phase relations and structures of solids at high pressures. *Progress in Solid State Chemistry* 11, Part 1, 1-151.
- Smith SJ, Stevens R, Liu S, Li G, Navrotsky A, Boerio-Goates J, Woodfield BF, 2009. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability. *American Mineralogist*, 94, issue 2-3, pp. 236-243.

- Ghosh TB, Dhabal S, Datta AK, 2003. On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂. *Journal of Applied Physics* 94, 4577.
- Murray JL, Wriedy HA, 1987. The O–Ti (oxygen-titanium) system. *Journal of Phase Equilibria* 8, 148–165.
- Pan X, Yang MQ, Fu X, Zhang N and Xu YJ, 2013. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale* 5, 3601.
- Wu J, Cao J, Han W-Q, Janotti A, Kim H-C, 2012. *Functional Metal Oxide Nanostructures*, Electronic ISBN: 978-1-4419-9931-3.
- Stukov DB, Snider GS, Stewart DR, Williams RS, 2008. The missing memristor found. *Nature* 80,453.
- Sanjinés R, Tang H, Berger H, Gozzo F, Margaritondo G, and Lévy F, 1994. Electronic structure of anatase TiO₂ oxide. *Journal of Applied Physics*. 75, 2945–2951.
- Bertóti I, Mohai M, Sullivan JL, Saied SO, 1995. Surface characterization of plasma-nitrided titanium: an XPS study. *Applied Surface Science* 84, 357-371.
- Ghamchia HS, Hassanzadeh A, Talebiana M, Chenari HM, 2007. Thickness influence on optical and electrochemical properties of dititanium trioxide (Ti₂O₃) films deposited on glass substrates by electron beam gun evaporation. *Physica B: Condensed Matter* 389, 329–334.

Nematik Sıvı Kristal (E)-4-((4-Etoksibenzilidenamino)Benzonitril'in Spektroskopik ve Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerinin Araştırılması

Arzu ÖZEK YILDIRIM^{1*}, Esengül EJDER², Muhammet Hakkı YILDIRIM³

ÖZET: Nematojenik bir bileşik olan (E)-4-((4-etoksibenzilidenamino)benzonitril, deneysel ¹H/¹³C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Tek kristal X-ışını kırınımından elde edilen moleküler yapı, NMR spektrumundan elde edilen kimyasal kaymalar ve FT-IR spektrumundan elde edilen titreşim bantları hakkında daha fazla bilgi edinmek için, hesaplamalı DFT/B3LYP yöntemi 6-311++G(d,p) baz seti ile birlikte kullanıldı. Nematik sıvı kristaller, benzersiz fiziksel ve optik özellikleri nedeniyle doğrusal olmayan optikte önemli bir yer tutmaktadır. Başlıktaki bileşiğin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, benzen, kloroform, etanol, metanol, DMSO ve su gibi farklı çözücü ortamlarda PCM modeli ile araştırıldı. Dahası, bileşik için sınır moleküler orbitalleri (FMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP) ve potansiyel enerji yüzeyi taraması aynı yöntem kullanılarak elde edildi.

Anahtar Kelimeler: DFT, spektroskopi, NLO, Nematik sıvı kristal

Investigation of Spectroscopic and Nonlinear Optical Properties of Nematic Liquid Crystal (E)-4-(4-Ethoxybenzylideneamino)Benzonitrile

ABSTRACT: (E)-4-(4-ethoxybenzylideneamino)benzonitrile, which is a nematogenic compound, was characterized by using experimental ¹H/¹³C NMR and FT-IR spectroscopic methods. Computational DFT/B3LYP method with 6-311++G(d,p) basis set was used to get more insight into the molecular structure from single crystal X-ray diffraction, chemical shifts from NMR spectra and vibration bands from FT-IR spectrum. Nematic liquid crystals occupy an important place in nonlinear optics due to their unique physical and optical properties. The Nonlinear optical (NLO) properties of the title compound were investigated in different solvent media as benzene, chloroform, ethanol, methanol, DMSO and water by the PCM model. Further, frontier molecular orbitals (FMO), molecular electrostatic potential map (MEP) and potential energy surface scanning for the compound were obtained by using the same method.

Keywords: DFT, Spectroscopy, NLO, Nematic liquid crystal

¹Arzu ÖZEK YILDIRIM (Orcid ID: 0000-0002-2185-7009), Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Giresun, Türkiye

²Esengül EJDER (Orcid ID: 0000-0001-5997-1192), Gümüşhane Üniversitesi, Torul Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Gümüşhane, Türkiye

³Muhammet Hakkı YILDIRIM (Orcid ID: 0000-0001-6576-0252), Giresun Üniversitesi, Dereli Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Giresun, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Arzu ÖZEK YILDIRIM, e-mail: arzu.ozek.yildirim@giresun.edu.tr

GİRİŞ

Sıvı kristaller, katı ve sıvı faz arasında bir ara faz sergileyen maddelerdir (Mueller ve ark., 2005). Bu tür maddeler günümüz teknolojisinde LCD ekranlarda, bilgi görüntüleme cihazlarında ve tıpta dijital görüntüleme gibi birçok alanda kullanılır (Tripathi ve ark., 2013). Sıvı kristaller, nematik, simetik ve kolesterik olarak üç ara faza ayrılır (Mueller ve ark., 2005). Bunlar içinde elektro-optik özellikler ve doğrusal olmayan optik davranışlar (NLO) göstermesi nedeniyle en çok tercih edilen ve incelenen nematik sıvı kristallerdir (Liu ve ark., 2016; Dehghani ve ark., 2017). Nematik faz, iplik veya çubuk benzeri moleküler yapıda olmaları ve anizotropik moleküllerin uzun menzilli bir yönelim düzeni bulunan en temel fazdır (Ebrahimi ve ark., 2013). Ayrıca sıvı kristal ekranlar, ışık modülatörleri, optik ve biyolojik sensörler gibi modern teknolojide popüler olarak kullanılır (Praseetha ve ark., 2019). Nematik, doğrusal olmayan optik özellikler (NLO) sergilemesi onu daha dikkat çekici hale getirir. Çünkü sıvı kristallerde NLO özelliği önemli rol oynamaktadır. NLO malzemeler, lazerler, lazer-malzeme etkileşimleri, bilgi teknolojisi, telekomünikasyon ve optoelektronik cihazlar, optik iletişim anahtarları, sinyal işleme, optik hesaplama, dinamik görüntü işleme, entegre optik cihazlar, ultra hızlı optik iletişim, tahribatsız okuma özelliğine sahip moleküler hafıza cihazları gibi çeşitli alanlarda önemli uygulamalara sahiptirler (Jeevandara ve Silva, 2004; Garmire, 2013; Saed ve Sabzyan, 2019). Organik ve organometalik moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri, sahip oldukları delokalize π elektronlarıyla ilişkilidir. Molekülün konjugasyonunun artması, elektron verici (electron-donating) ve elektron alıcı (electron-withdrawing) grupların eklenmesi, molekülün NLO özelliğini artırır (Thanthiriwate ve Nalin de Silva, 2002). Bu çalışmadaki bileşik, delokalize π elektron sistemi, elektron verici etoksi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) ve elektron alıcı siyano ($-\text{C}\equiv\text{N}$) gruplarını içermesinden dolayı bileşiğin NLO özellikleri araştırıldı.

Bu çalışmada incelenen (E)-4-((4-etoksibenzilidenamino)benzonitril nematik sıvı kristal özelliği gösteren bileşiğin moleküler tek kristal X-ışını yapısı Bryan ve ark. (Bryan ve Forcier, 1980) tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır. Literatürde bileşiğin teorik ya da deneysel IR veya NMR çalışması bulunmamaktadır. Bu çalışmada bileşiğin $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR ve FT-IR spektroskopik analizleri hem deneysel hem de teorik hesaplamalı yöntemlerle gerçekleştirildi. Teorik hesaplama kullanarak bileşiğin moleküler yapısı, sınır moleküler orbitalleri (FMO), moleküler elektrostatik potansiyel haritası (MEP), potansiyel enerji yüzeyi taraması ve farklı çözücü ortamlarda (benzen, kloroform, etanol, metanol, DMSO ve su) doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri gibi önemli özellikleri araştırıldı.

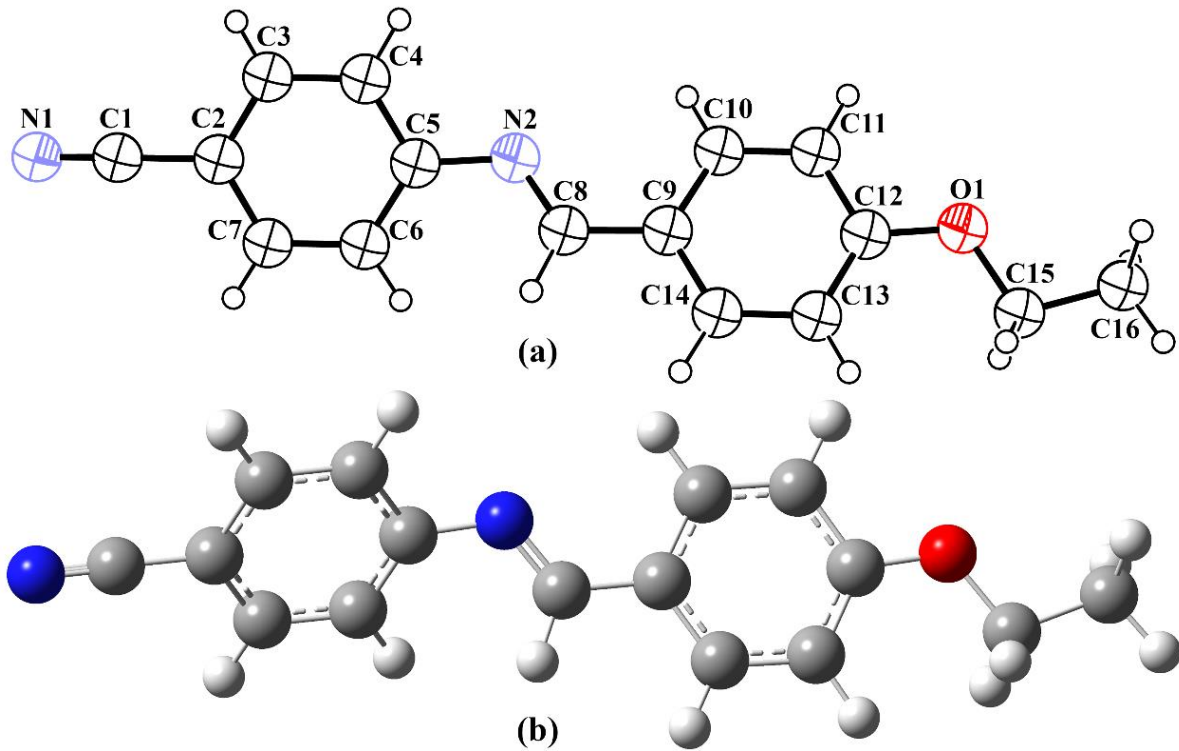
MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, tüm teorik hesaplamalar Gaussian 09W (Frisch ve ark., 2009) paket programı vasıtasıyla gerçekleştirildi. Vakum ortamında, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), B3LYP (Becke, 1993) karma fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanılarak geometrik optimizasyon, moleküler elektrostatik potansiyel haritası, potansiyel enerji tarama ve sınır orbital hesaplamaları yapıldı. Aynı zamanda, kutuplanabilirlik üzerine çözücü etkilerini incelemek için, başlıktaki bileşiğin NLO özellikleri 6-311G++(d,p) baz seti kullanılarak Polarizable Continuum Model (PCM) altında Self-Consistent Reaction Field (SCRF) yöntemle hesaplandı.

Bileşiğin potasyum bromür içinde disk tekniği kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölge aralığında elde edilen FT-IR spektrumu ve CDCl_3 çözücüsü içinde çekilen ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları SDBSWeb: <https://sdb.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 27.04.2020) web sitesinden elde edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Moleküler Yapı Analizi



Şekil 1. Bileşiğin a) X-ışını kırınım yönteminden elde edilen moleküler geometrisinin ORTEP-III diyagramı b) B3LYP/6-311++G(d,p) baz seti kullanılmasıyla elde edilen optimize geometrisi

Bryan ve Forcher (Bryan ve Forcier, 1980) tarafından çalışılan (E)-4-((4-etoksibenzilidenamino)benzonitril bileşiğinin deneysel tek kristal X-ışını kırınımı sonuçlarından Monoklinik ve P21/c uzay grubunda kristallendiği belirlendi. Birim hücre parametreleri $a = 7.817(2)$ Å, $b = 16.208(5)$ Å, $c = 11.490(4)$ Å ve $Z = 4$ 'tür. Optimize edilen moleküler geometrisi ve yapı parametreleri DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti ile teorik olarak hesaplandı. Deneysel ve optimize edilen (teorik) moleküler geometrik parametreler Çizelge 1'de karşılaştırıldı. Ayrıca deneysel yapı ve optimizasyon sonucunda elde edilen moleküler yapının bağ uzunlukları ve bağ açıları arasındaki uyumu görmek için kare ortalama karekök hatası (Root Mean Square Error, RMSE) değerleri hesaplandı ve Çizelge 1'de verildi. Geometrik yapının X-ışını kırınım yöntemiyle ve optimizasyon sonucunda elde edilen moleküler diyagramları sırasıyla Şekil 1.a ve Şekil 1.b'de verilmiştir.

Üçlü bağ karakteri gösteren siyano ($-C\equiv N$) grubunun N1-C1 arasındaki bağ uzunluğu deneysel olarak 1.148 Å (Bryan ve Forcier, 1980) iken, teorik hesaplamada bu bağ uzunluğu 1.14835 Å dur. N2-C8 ve C5-N2 bağ uzunluklarının deneysel (Bryan ve Forcier, 1980) değerleri sırasıyla 1.269 Å ve 1.412 Å olup, teorik hesaplanan değerleri sırasıyla 1.26716 ve 1.41146 Å'dur. N2-C8 ve C5-N2 bağ uzunlukları sırasıyla çift ve tek bağ karakteri özellik göstermekte olup literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisindedir (Yıldırım ve ark., 2016, 2017; Albayrak Kaştas ve ark., 2017; Kanmazalp ve ark., 2019). Çizelge 1'de verilen deneysel ve teorik geometrik hesaplama sonuçlarını karşılaştırdığımızda birbirleriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. RMSE değerinin bu uyumu doğruladığı belirlendi.

A(C2-C7) ve B(C9-C14) aromatik halkalar arasındaki deneysel dihedral açı değeri 29.03° iken teorik hesaplamada bu değer 46.03° 'dir. Deneysel ve hesaplanan dihedral açının arasındaki bu fark; teorik hesaplamada moleküler arası etkileşimlerin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Teorik

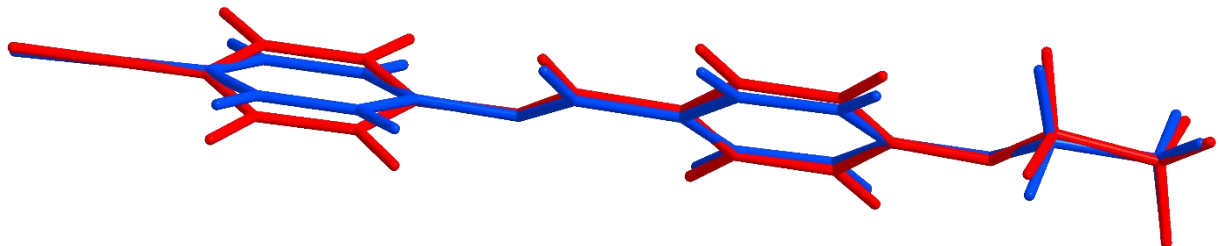
olarak hesaplanan değer izole edilmiş ortamdayken, deneysel değer moleküler arası etkileşimlerin olduğu kristal haldedir.

Çizelge 1. Bileşiğin deneysel bağ uzunluklarının, açıların ve torsiyonlarının hesaplananlarla karşılaştırılması

<i>d</i> (Å)	Den.*	Hes.	α (°)	Den.*	Hes.	τ (°)	Den.*	Hes.
N1-C1	1.148	1.156	N1-C1-C2	179.43	179.87	N1-C1-C2-C7	6.4	93.2
C1-C2	1.438	1.429	C7-C2-C3	119.78	119.41	N1-C1-C2-C3	-174.9	-87.5
C2-C3	1.380	1.405	C1-C2-C3	120.55	120.32	C1-C2-C3-C4	-177.8	-179.4
C3-C4	1.371	1.385	C1-C2-C7	119.66	120.26	C7-C2-C3-C4	0.8	-0.1
C4-C5	1.392	1.405	C4-C3-C2	119.98	120.18	C2-C3-C4-C5	-0.1	-1.5
C5-C6	1.390	1.406	C5-C4-C3	121.03	120.74	C3-C4-C5-N2	177.5	179.5
C2-C7	1.382	1.402	C6-C5-C4	118.27	118.80	C3-C4-C5-C6	-0.4	2.4
C6-C7	1.373	1.388	N2-C5-C4	117.12	118.21	N2-C5-C6-C7	-177.6	-178.6
C5-N2	1.411	1.398	N2-C5-C6	124.58	122.92	C4-C5-C6-C7	0.1	-1.7
N2-C8	1.267	1.280	C7-C6-C5	120.76	120.61	C3-C2-C7-C6	-1.0	0.8
C8-C9	1.458	1.459	C6-C7-C2	120.17	120.23	C1-C2-C7-C6	177.6	-179.9
C9-C10	1.386	1.409	C5-N2-C8	119.69	120.35	C5-C6-C7-C2	0.6	0.1
C10-C11	1.363	1.379	N2-C8-C9	122.85	123.35	C6-C5-N2-C8	-30.1	-43.9
C11-C12	1.392	1.407	C14-C9-C10	118.04	118.40	C4-C5-N2-C8	152.1	139.1
C12-C13	1.377	1.399	C8-C9-C10	122.36	121.99	C5-N2-C8-C9	179.3	176.7
C9-C14	1.382	1.399	C8-C9-C14	119.58	119.61	N2-C8-C9-C14	179.1	178.2
C13-C14	1.384	1.393	C11-C10-C9	121.20	120.70	N2-C8-C9-C10	0.9	-1.7
C12-O1	1.367	1.356	C12-C11-C10	120.19	120.35	C8-C9-C10-C11	178.0	179.9
O1-C15	1.436	1.434	C13-C12-C11	119.72	119.71	C14-C9-C10-C11	-0.2	0.0
C15-C16	1.498	1.516	O1-C12-C11	115.58	115.63	C9-C10-C11-C12	0.4	0.0
C3-H1	0.894	1.083	C3-H1-C2	124.70	124.66	C10-C11-C12-O1	180.0	-179.9
C4-H2	0.976	1.083	C14-C13-C12	119.18	119.31	C10-C11-C12-C13	0.0	0.1
C6-H3	0.957	1.084	C13-C14-C9	121.67	121.54	O1-C12-C13-C14	179.4	179.9
C7-H4	0.954	1.083	C12-O1-C15	118.41	119.46	C11-C12-C13-C14	-0.7	-0.1
C8-H5	1.012	1.099	O1-C15-C16	107.40	107.66	C8-C9-C14-C13	-178.8	-179.9
C10-H6	0.930	1.083				C10-C9-C14-C13	-0.6	0.0
C11-H7	0.979	1.083				C12-C13-C14-C9	1.0	0.0
C13-H8	0.919	1.081				C13-C12-O1-C15	2.6	-0.4
C14-H9	0.993	1.086				C11-C12-O1-C15	-177.4	179.5
C15-H10	1.012	1.096				C12-O1-C15-C16	-178.0	-179.5
C15-H11	1.026	1.096						
C16-H12	0.975	1.093						
C16-H13	1.029	1.092						
C16-H14	0.997	1.092						
KOKH	0.07	KOKH	1.5	KOKH	15			

*: Kaynak (Bryan ve Forcier, 1980), d: bağ uzunluğu, α : bağ açısı; τ : torsiyon açısı; KOKH: Kare Ortalama Karekök Hatası; Açıl ve torsiyonlarda hidrojenleri içeren değerler çizelgede verilmemiş ancak KOKH hesaplamasına dahil edilmiştir

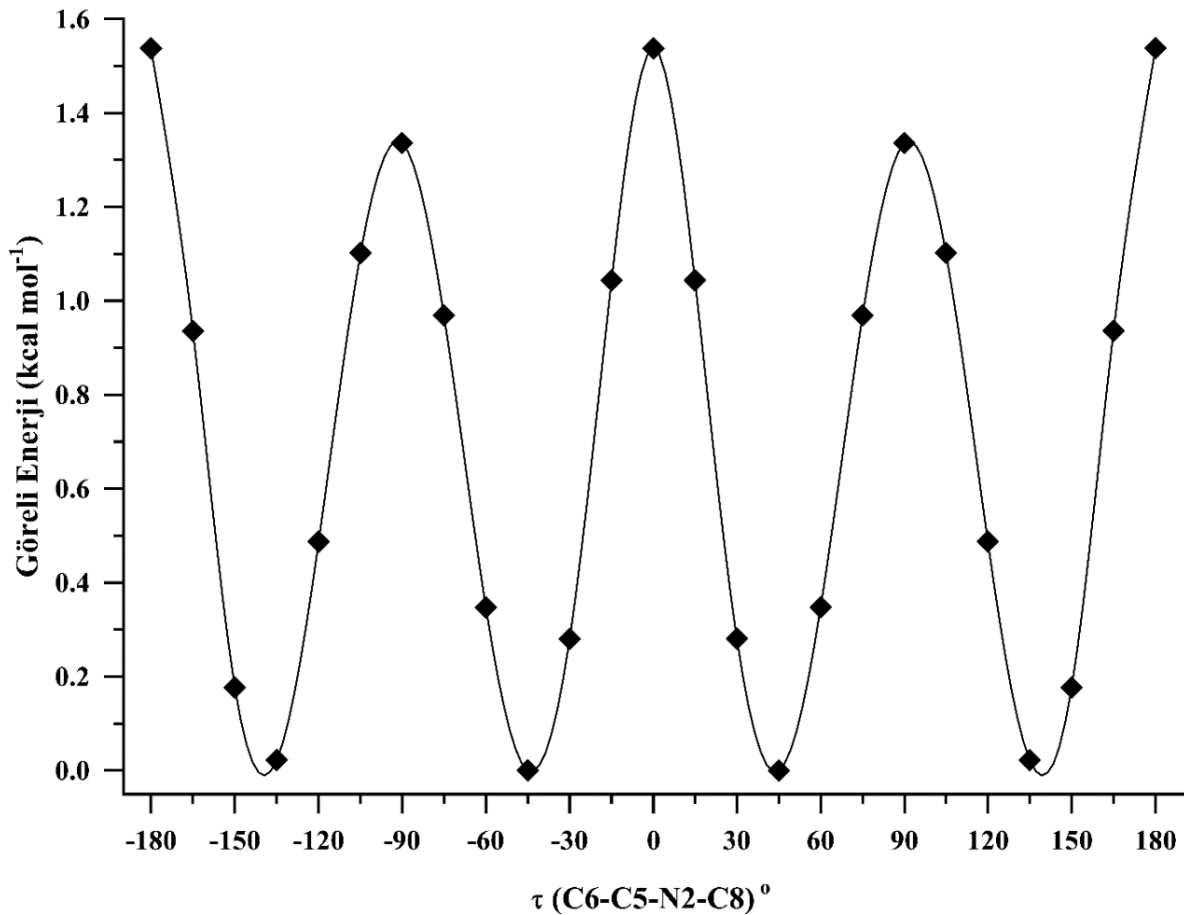
Deneysel ve teorik olarak elde edilen geometrileri arasındaki benzerliği belirlemek için üst üste bindirme (overlay) yöntemi kullanılarak Şekil 2'deki gibi çizildi.



Şekil 2. C₁₆H₁₄N₂O bileşiğinin, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen (kırmızı), DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) ile optimize edilen (mavi) geometrilerin üst üste örtüşmesi

Şekil 2’de görüldüğü gibi atomlar arasındaki en büyük sapma siyano grubun ($-C\equiv N$) bağlı olduğu aromatik halkalar (C2-C7) arasındadır. Bu küçük farklar gaz fazı için göz ardı edilen etkilerden kaynaklanmakta olup teorik hesaplamada moleküler arası etkileşimler dikkate alınmamıştır.

Başlıktaki bileşiğin minimum enerjili en kararlı şekillenimini bulmak için DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi kullanarak potansiyel enerji yüzey taraması yapıldı. Potansiyel enerji yüzey taraması, C6-C5-N2-C8 burulma açısının -180° ’den 180° ’ye kadar 15° ’lik adımlarla değiştirilerek yapıldı. Şekil 3’te iki boyutta en düşük enerji dikkate alınarak çizilen göreceli potansiyel enerji yüzey grafiği yer almaktadır. Göreceli olarak alınan bu minimum enerji, burulma açısının -45° de en kararlı şekillenime karşılık gelmektedir.



Şekil 3. $C_{16}H_{14}N_2O$ bileşiğinin potansiyel enerji taraması diyagramı

Şekil 3’te görülen potansiyel enerji yüzey grafiği, dört adet yerel minimum ve bunlara karşılık gelen global minimuma göre dört adet potansiyel engeli göstermektedir. Bu engellerin değerleri sırasıyla -90° ve 90° de yaklaşık $1.33 \text{ kcal mol}^{-1}$, 0° ve 180° de yaklaşık $1.54 \text{ kcal mol}^{-1}$ ’dir. Ayrıca potansiyel enerji yüzey taraması en düşük enerjili izomerin kristal halde tercih edilen formun olduğunu göstermektedir.

Titreşim Analizi

Başlıktaki bileşiğin harmonik titreşim frekansı 6-311++G(d,p) baz setiyle DFT/B3LYP yöntemiyle hesaplandı. Detaylı titreşim frekanslarını elde etmek için VEDA 4 programı kullanılarak Potansiyel enerji dağılımı (PED) analizi yapıldı (Jamróz, 2010). Teorik hesaplamaların içerdiği sistematik hataları elimine etmek için hesaplanan titreşim frekanslarına düzeltme çarpanı kullanıldı.

Literatürde yer alan B3LYP/6-311++G(d,p) için 1700 cm^{-1} den daha büyük frekanslarına 0.958 düzeltme çarpanı, 1700 cm^{-1} daha küçük frekanslarına da 0.983 düzeltme çarpanı kullanılarak ölçeklendirildi (Sundaraganesan ve ark., 2005). Deneysel ve hesaplanan IR spektrumları Şekil 4'te, titreşim frekansları ve atamaları ise Çizelge 2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 2. Bileşiğin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen IR titreşimlerinin potansiyel enerji dağılım yöntemi ile atanması

DeneySEL Frekans (cm^{-1})	Ölçeklendirilmiş Frekans (cm^{-1})	Atamalar (%Potansiyel Enerji Dağılımı)
3084	3074	$\nu(\text{CH})\text{ R2 (97)}$
3069	3068	$\nu(\text{CH})\text{ R2 (67)} + \nu(\text{CH})\text{ R2 (32)}$
	3066	$\nu(\text{CH})\text{ R1 (46)} + \nu(\text{CH})\text{ R1 (51)}$
	3061	$\nu(\text{CH})\text{ R1 (33)} + \nu(\text{CH})\text{ R1 (64)}$
	3053	$\nu(\text{CH})\text{ R2 (32)} + \nu(\text{CH})\text{ R2 (67)}$
	3051	$\nu(\text{CH})\text{ R1 (47)} + \nu(\text{CH})\text{ R1 (52)}$
3039	3045	$\nu(\text{CH})\text{ R1 (65)} + \nu(\text{CH})\text{ R1 (34)}$
3011	3028	$\nu(\text{CH})\text{ R2 (97)}$
2986	2984	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (48) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (48)$
	2976	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (61) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (19) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (19)$
2936	2914	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metilen}}\text{H}) (47) + \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{metilen}}\text{H}) (49)$
2887	2911	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (38) + \nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (31) + \nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (31)$
2880	2878	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metilen}}\text{H}) (50) + \nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{metilen}}\text{H}) (48)$
	2875	$\nu(\text{C}_{\text{metil}}\text{H}) (98)$
2229	2226	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}) (89) + \nu(\text{CC})\text{ R1 (11)}$
1624	1654	$\nu(\text{C}=\text{N}) (61)$
1590	1620	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (25)} + \nu(\text{CC})\text{ R2 (10)}$
	1600	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (18)}$
1579	1572	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (31)} + \nu(\text{CC})\text{ R2 (14)}$
1507	1554	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (28)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (20)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (13)}$
	1517	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (11)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (11)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)} + \alpha(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{H}) (10)$
1500	1501	$\delta(\text{HCC})\text{ R1 (12)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (13)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (16)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (12)}$
	1492	$\alpha(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{H}) (63) + \alpha(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (10)$
1476	1475	$\alpha(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (53) + \tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}) (10) + \tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}) (10)$
1457	1460	$\delta_{\text{as}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (37) + \delta_{\text{as}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (38) + \tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}) (16)$
	1430	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (21)} + \nu(\text{CC})\text{ R2 (20)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)}$
	1417	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (23)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (21)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (12)}$
1403	1403	$\delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (19) + \delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (19) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (11) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (20)$
1390	1385	$\delta(\text{HC}=\text{N}) (53)$
1365	1377	$\delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (15) + \delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (15) + \delta_{\text{s}}(\text{HC}_{\text{metil}}\text{H}) (12) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (13) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (24)$
1310	1322	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (22)} + \nu(\text{CC})\text{ R2 (19)}$
1303	1306	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (16)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (14)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (13)}$
1294	1302	$\delta(\text{HCC})\text{ R1 (13)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (14)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (15)}$
1287	1287	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (11)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (26)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (27)}$
1250	1283	$\delta(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{C}_{\text{metil}}) (62) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (13) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (11)$
	1258	$\nu(\text{CC})\text{ R2 (19)} + \nu(\text{CO}) (26)$
1191	1249	$\nu(\text{CN2})\text{ R1 (11)} + \nu(\text{CO}) (18) + \delta(\text{HCN2}) (13)$
	1203	$\nu(\text{CC}) (16) + \nu(\text{CN2})\text{ R1 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (10)}$
1173	1201	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (14)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (15)} + \nu(\text{CC}) (16)$
1165	1170	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (11)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)}$
	1163	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (18)}$
1156	1156	$\delta(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{C}_{\text{metil}}) (22) + \tau(\text{HC}_{\text{metilen}}\text{OC}) (24)$
1119	1119	$\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}_{\text{metilen}}) (14) + \tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}_{\text{metilen}}) (13)$
1116	1113	$\nu(\text{CC})\text{ R1 (13)} + \nu(\text{CC})\text{ R1 (11)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (18)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (22)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (16)} + \delta(\text{HCC})\text{ R1 (11)}$
1047	1111	$\delta(\text{HCC})\text{ R2 (17)} + \delta(\text{HCC})\text{ R2 (10)}$

Çizelge 2 Devamı. Bileşiğin deneysel ve hesaplamalı yöntemlerden elde edilen IR titreşimlerinin potansiyel enerji dağılım yöntemi ile atanması

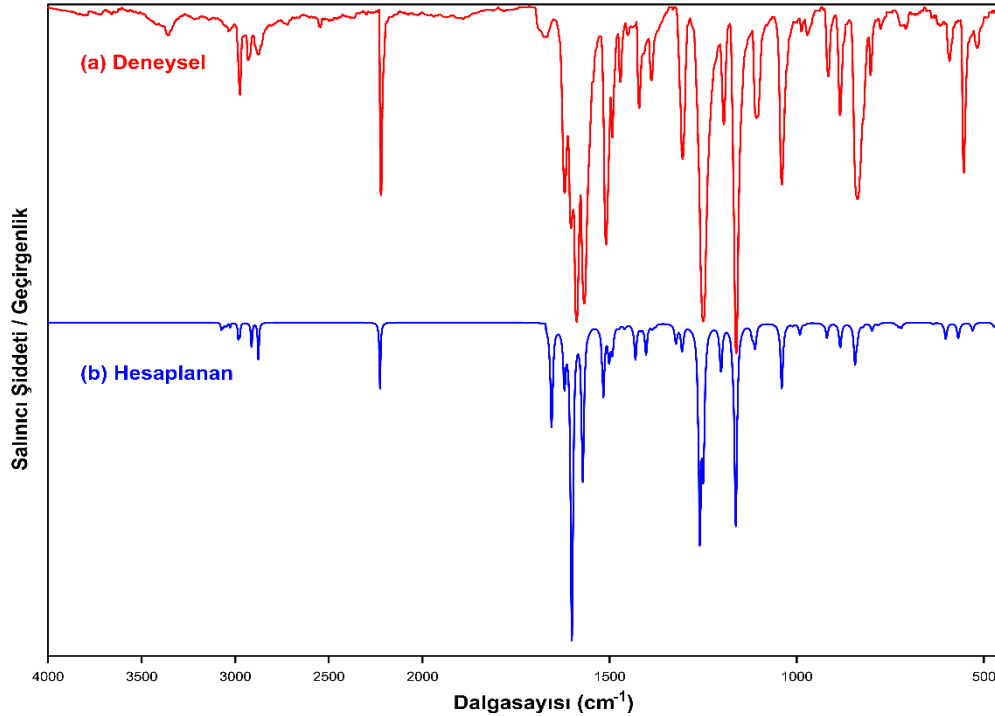
Deneysel Frekans (cm ⁻¹)	Ölçeklendirilmiş Frekans (cm ⁻¹)	Atamalar (%Potansiyel Enerji Dağılımı)
948	1040	$\nu(\text{C}_{\text{metilen}}\text{C}_{\text{metil}})$ (41) + $\nu(\text{C}_{\text{metilen}}\text{O})$ (43)
	1012	$\delta(\text{CCC})$ R1 (38) + $\delta(\text{CCC})$ R1 (26) + $\delta(\text{CCC})$ R1 (17)
	1004	$\delta(\text{CCC})$ R2 (40) + $\delta(\text{HCC})$ R2 (13) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (25) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (13)
925	992	$\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{NC})$ (68)
	977	$\tau(\text{HCCC})$ R2 (43) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (30) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{NC})$ (11)
	968	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (41) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (30) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (13)
	953	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (25) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (40)
	930	$\tau(\text{HCCC})$ R2 (47) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (22) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (17)
	919	$\nu(\text{C}_{\text{metilen}}\text{C}_{\text{metil}})$ (26) + $\nu(\text{C}_{\text{metilen}}\text{O})$ (18) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}_{\text{metilen}})$ (11) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC}_{\text{metilen}})$ (10)
	884	$\delta(\text{CCC})$ R2 (11) + $\delta(\text{CC}_{\text{metil}}\text{N})$ (12)
845	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (10) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (17)	
835	839	$\delta(\text{CCC})$ R1 (11) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (11)
	838	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (12) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (12) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (13)
828	825	$\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC})$ (13) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{OC})$ (12) + $\tau(\text{HC}_{\text{metil}}\text{C}_{\text{metilen}}\text{O})$ (24)
796	823	$\tau(\text{HCCC})$ R1 (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (13) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (38) + $\tau(\text{HCCC})$ R1 (25)
785	799	$\tau(\text{HCCC})$ R2 (43) + $\tau(\text{HCCC})$ R2 (22)
	782	$\nu(\text{CO})$ (13) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (13)
732	734	$\tau(\text{CCCC})$ R2 (11) + $\tau(\text{CCCC})$ R1 (21)
	727	$\delta(\text{CCC})$ R1 (10) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (10) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (16)
	721	$\tau(\text{CCCC})$ R2 (12) + $\tau(\text{CCCC})$ R1 (15)
648	652	$\nu(\text{CC})$ R1 (11) + $\delta(\text{CCC})$ R1 (22) + $\delta(\text{CCC})$ R1 (15)
637	635	$\delta(\text{CCC})$ R2 (15) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (18) + $\delta(\text{CCC})$ R2 (27)
594	602	$\delta(\text{CCC})$ R2 (12)
567	568	$\delta(\text{C}\equiv\text{NC})$ (27) + $\gamma(\text{CCCC})$ R1 (21) + $\gamma(\text{NCCC})$ R1 (13)
561	561	$\delta(\text{CCC})$ R1 (10) + $\delta(\text{C}_{\text{siyano}}\text{CC})$ R1 (26) + $\tau(\text{C}\equiv\text{NCC})$ R1 (39)
537	530	$\tau(\text{HCCC})$ R2 (11) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (10) + $\tau(\text{CCCC})$ R2 (13) + $\gamma(\text{CCCO})$ R2 (27)

v: Gerilme, δ : Düzlem içi bükülme, γ : Düzlem dışı bükülme, τ : Burulma, α : Makaslama, s: Simetrik, as: Asimetrik, R1: C2-C7 halkası, R2: C9-C14 halkası

Genelde, aromatik bileşiklerin CH gerilme titreşimleri 3000-3100 cm⁻¹ bölge aralığında gözlenmektedir (Silverstein ve ark., 1991; Stuart, 2004). Başlıktaki bileşiğin deneysel aromatik CH gerilme titreşim modları 3084, 3069, 3039, 3011 cm⁻¹ değerlerinde gözlemlendi. Bu modlar için hesaplanan değerler sırasıyla 3074, 3068, 3045, 3028 cm⁻¹'dir. Bileşiğin metilen grubu için antisimetrik ve simetrik gerilme modları deneysel olarak 2936 ve 2880 cm⁻¹ de iken, teorik olarak 2914 ve 2878 cm⁻¹ de bulundu. Benzer olarak metil grubu için antisimetrik gerilme modları deneysel olarak 2986 cm⁻¹ da iken, teorik olarak 2984 cm⁻¹ ve 2976 cm⁻¹ de elde edildi. Bu grubun simetrik gerilme titreşiminin deneysel ve hesaplanan değerleri sırasıyla 2887 cm⁻¹ ve 2911 cm⁻¹'dir. Metil grubu için makaslama, antisimetrik ve simetrik bükülme (şemsiye) titreşimlerinin deneysel değeri 1476, 1457 ve 1403/1365 cm⁻¹ iken, teorik değerleri sırasıyla 1475, 1460 ve 1403/1377 cm⁻¹ de bulundu.

Azometin (C=N) bağ gerilme titreşimi teorik olarak 1654 cm⁻¹ de, deneysel olarak 1624 cm⁻¹ de gözlemlendi. Başlıktaki bileşiğin deneysel ve hesaplanan (C=N) bağ gerilme titreşim modları, literatürdeki benzer moleküler yapılarla uyum içerisindedir (Yıldırım ve ark., 2016, 2017; Tarı ve ark., 2018). Aromatik bileşiklerin CC gerilme titreşimleri genellikle 1200-1650 cm⁻¹ aralığında görülmektedir (Varsányi, 2012). Bu bağlamda, bileşiğin hesaplanan ve deneysel CC gerilme titreşimleri sırasıyla 1201-1620 cm⁻¹ ve 1173-1590 cm⁻¹ bölge aralıklarında gözlemlendi. Aromatik nitrillerdeki siyano grupları, üçlü bağ karakterinden dolayı (C≡N) gerilme titreşimleri 2220-2240 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir (Stuart, 2004). Bizim çalışmamızda, bu mod teorik olarak 2226 cm⁻¹ de, deneysel olarak 2229 cm⁻¹ de gözlemlendi. Karbonitril grubun (-C-C≡N) düzlem içi $\delta(\text{C}\equiv\text{NC})$ ve düzlem dışı $\tau(\text{C}\equiv\text{NCC})$ titreşimleri

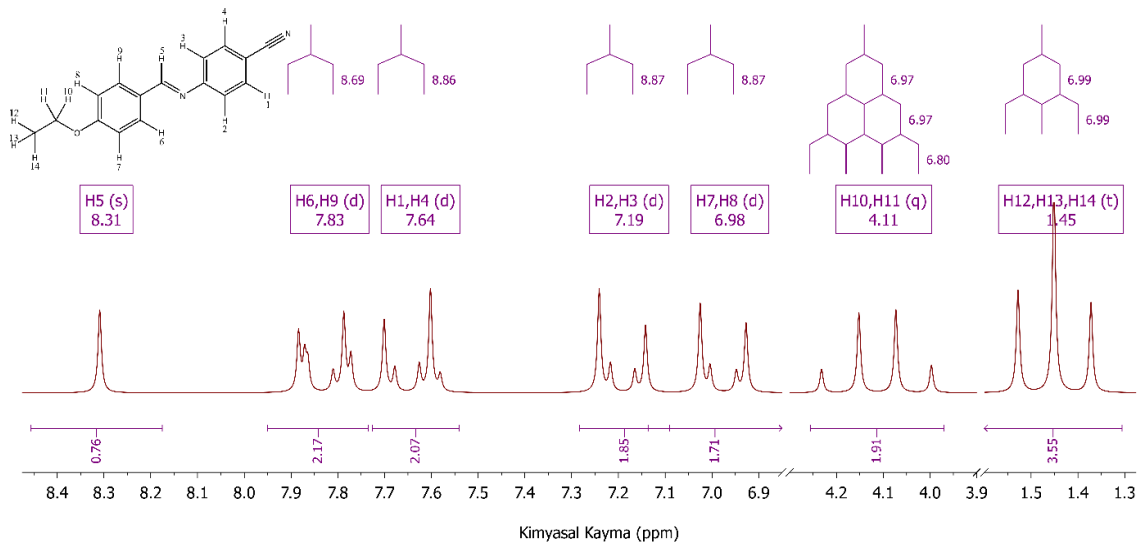
1000-600 cm^{-1} bölge aralığında görülmektedir (Bahgat ve ark., 2009). Başlıktaki bileşiğin pek çok karakteristik titreşim modları, literatürle uyum içerisindedir.



Şekil 4. Bileşiğin (a) deneysel, (b) hesaplanan IR spektrumu

NMR Analizi

NMR spektroskopisi ile eşleşmemiş protonların elektron çevreleri ve komşuları hakkında bilgi sahibi olunabilir. Eşleşmemiş proton manyetik alan ile etkileşirken atomun sahip olduğu elektronlar tarafından perdelenir ve böylece spektrumda kimyasal kaymalar meydana gelir. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu AIST veri tabanından elde edilen pik verileri kullanılarak Şekil 5'teki gibi çizdirildi, spin-spin yarılmaları ve pik atamaları gerçekleştirildi.



Şekil 5. Bileşiğin CDCl_3 içinde çekilmiş ^1H NMR spektrumu ve spin-spin çiftlenimleri

Spektrumda imin ve siyano gruplarının elektron çekici özellikleri nedeni ile H5, H6, H9, H1 ve H4 düşük alana doğru kaymışlardır. H7 ve H8 ise etoksi grubunun elektron bağışlayıcı özelliği nedeni ile yüksek alana kaydığı söylenebilir. Aromatik halkalardaki spin-spin çiftlenim sabitlerinin 8.8 Hz mertebesinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 3. Bileşiğin deneysel ^1H ve ^{13}C NMR piklerinin ataması ve hesaplanan karşılıkları

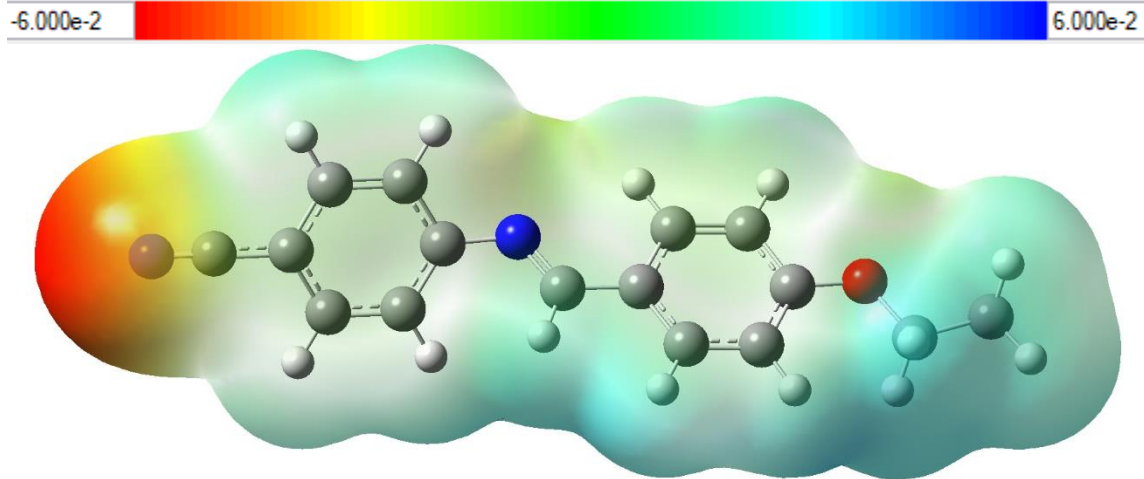
Atom	Deneysel (ppm)	Hesaplanan (ppm)	Atom	Deneysel (ppm)	Hesaplanan (ppm)
C1	119.1	125.9	H1	7.64	7.88
C2	108.5	110.7	H2	7.19	7.52
C3	133.2	139.1	H3	7.19	7.15
C4	121.6	130.0	H4	7.64	7.91
C5	156.4	164.5	H5	8.31	8.41
C6	121.6	121.5	H6	7.83	8.54
C7	133.2	140.5	H7	6.98	7.26
C8	161.5	166.8	H8	6.98	6.94
C9	128.4	134.0	H9	7.83	7.74
C10	131.0	133.5	H10	4.11	4.00
C11	114.8	123.1	H11	4.11	4.00
C12	162.4	170.5	H12	1.45	1.46
C13	114.8	113.1	H13	1.45	1.46
C14	131.0	141.2	H14	1.45	1.46
C15	63.8	66.6			
C16	14.7	15.4			

Bu takıların benzer etkileri ^{13}C spektrumunda da gözlenmiş olup tüm karbon ve hidrojen atomlarının pik atamaları Çizelge 3'te hesaplanan karşılıkları ile verilmiştir. NMR hesaplamasında yöntem kısmında belirtilen teori seviyesi ve kloroform çözücü modellemesi için “*The Polarizable Continuum Model*” (PCM) kullanılmıştır. NMR parametreleri “*Gauge-Independent Atomic Orbital*” (GIAO) modeli kullanılarak hesaplanmış ve TMS için elde edilen referanstan çıkartılarak kimyasal kaymalar çizelgedeki gibi bulunmuştur. Elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla çoğunlukla uyum içinde olduğu ve hesaplamalı olarak elde edilen elektron yoğunluklarının deneysel verilerle uyumlu olduğu söylenebilir.

MEP Haritası Analizi

Başlıktaki bileşiğin elektron yoğunluğuna bağlı moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritası B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile hesaplandı ve görselleştirilerek Şekil 6'da verildi. MEP haritası, pozitif bir deneme yükünün incelenecek moleküler sistemin etrafında gezdirilmesiyle deneme yüküne etki eden itme ve çekme kuvvetlerinin farklı renkler ile kodlanması ve renklere göre haritalandırılmasıdır. MEP haritasında kırmızı renk ile gösterilen yerler en negatif bölgeleri yani en güçlü iticiliği temsil ederken mavi renk ile gösterilen yerler en pozitif bölgeleri yani en güçlü çekiciliği temsil etmektedir (Senthil Raj ve ark., 2015).

Şekil 6'yı incelediğimizde, pozitif potansiyele sahip bölgeler (mavi renk) karbon atomlarına bağlı hidrojen atomları üzerindeyken, negatif potansiyele sahip bölgeler (kırmızı renk) siyano grubu üzerindeki elektronegatif azot atomu üzerindedir. Dolayısıyla, başlıktaki bileşiğin en reaktif kısmının siyano grubundaki azot atomu olduğunu ve en güçlü iticiliği gösterdiği sonucuna varabiliriz.

Şekil 6. C₁₆H₁₄N₂O bileşiğine ait MEP haritası

Sınır Moleküler Orbitaler Analizi

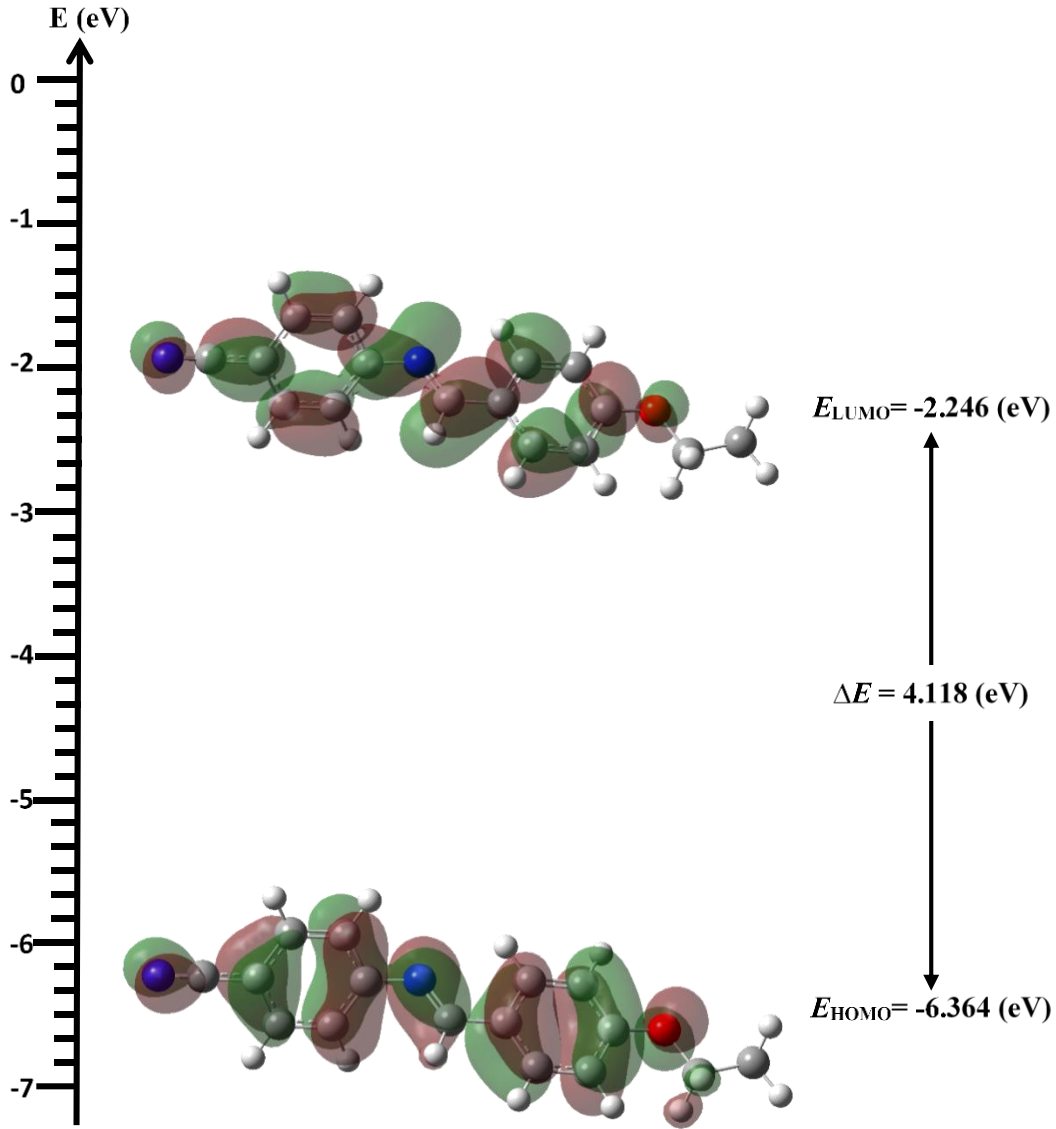
C₁₆H₁₄N₂O bileşiğin DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) baz seti ile elde edilen sınır orbitalleri incelendiğinde, HOMO (dolu olan en yüksek enerjili orbital) ve LUMO (boş olan en düşük enerjili orbital) düzenlenimleri Şekil 7'deki gibi olup bunlar arasındaki enerji farkı $\Delta E = + 4.118$ eV olarak bulunmuştur. Bu aradaki enerji aralığı bileşiğin kararlı yapıda olduğunu göstermektedir. Bileşiğin LUMO orbitali siyano, benzen ve imin gruplarında lokalize olurken, HOMO orbitalinin bu gruplara ek olarak metilen grubu üzerine de lokalize olduğu görülmektedir.

Doğrusal Olmayan Optik Analizi

Sıvı kristaller, sahip oldukları benzersiz fiziksel ve optik özelliklerinden dolayı doğrusal olmayan optikte önemli bir yer tutar (Khuo, 2009). Doğrusal Olmayan Optik (Non-Linear Optic, NLO) malzemeler, optik endüstride veri depolama, haberleşme, optik anahtarlama, dinamik görüntü işlemleri, modülasyon, hologram ve telekomünikasyon gibi çeşitli alanlarda önemli uygulamalara sahiptirler (Tanak ve Toy, 2013). Bu nedenle günümüzde araştırmacılar tarafından popüler olarak çalışılmaktadır. NLO'yu, yüksek şiddetteki ışığın etkisiyle malzemelerin optik özelliklerinin değişmesi olarak kısaca tanımlayabiliriz. Organik ve organometalik moleküllerin doğrusal olmayan optik özellikleri, sahip oldukları delokalize π elektronlarıyla ilişkilidir. Molekülün konjugasyonunun artması, elektron verici (electron-donating) ve elektron alıcı (electron-withdrawing) grupların eklenmesi, molekülün NLO özelliğini artırmaktadır (Thanthiriwatte ve Nalin de Silva, 2002).

C₁₆H₁₄N₂O bileşiği, delokalize π elektron sistemi, elektron verici etoksi (CH₃CH₂O-) ve elektron alıcı siyano (-C≡N) grupları içermektedir. Bu nedenle bileşiğin NLO özelliklerini araştırmak için DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G++ (d,p) baz seti kullanılarak hesaplama yapıldı. Başlıktaki bileşik, delokalize π elektron sistemi, elektron verici etoksi (CH₃CH₂O-) ve elektron alıcı siyano (-C≡N) grupları içermesinden dolayı NLO özelliklerini artırmaktadır.

Farklı polaritelere sahip çözücülerde (benzen, kloroform, etanol, metanol, DMSO ve su) hesaplanan dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik (α), toplam yüksek mertebe kutuplanabilirliğin (β_{top}) ve HOMO-LUMO enerji değerleri Çizelge 4'te karşılaştırılmıştır.

Şekil 7. $C_{16}H_{14}N_2O$ bileşiğinin HOMO ve LUMO orbitallerinin şekillenimleriÇizelge 4. Bileşiğin farklı ortamlarda hesaplanan dipol moment (μ), moleküler kutuplanabilirlik (α), hiper kutuplanabilirlik (β) ve HOMO-LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı (ΔE) değerleri

	Vakum ($\epsilon=1$)	Benzen ($\epsilon=2.3$)	Kloroform ($\epsilon=4.81$)	Etanol ($\epsilon=24.3$)	Metanol ($\epsilon=32.7$)	DMSO ($\epsilon=46.7$)	Su ($\epsilon=78.4$)
μ (Debye)	8.99	10.06	10.63	11.14	11.17	11.21	11.24
α (\AA^3)	36.67	41.73	45.01	48.48	48.71	48.94	49.16
$\beta(10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1})$	37.00	63.66	82.61	102.50	103.81	105.08	106.27
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	4.12	4.09	4.07	4.05	4.04	4.04	4.04

Çizelgeden görüldüğü gibi artan çözücü polaritesi ile dipol moment, kutuplanabilirlik ve yüksek mertebe kutuplanabilirlik artarken, HOMO-LUMO enerji aralığı azalmaktadır. Vakum ortamında, elektrik dipol moment (μ), ortalama kutuplanabilirlik (α) ve toplam yüksek mertebe kutuplanabilirliğin (β_{top}) hesaplanan değerleri sırasıyla 8.993 Debye, 36.6702 \AA^3 ve $3.7 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ 'dir. Üre ile karşılaştırıldığında (1.3732 Debye, 3.8312 \AA^3 , $0.37 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) bu sonuçların daha yüksek olduğu görülmektedir (Sun ve ark., 2009). Bu sonuçlardan başlıktaki bileşiğin iyi bir doğrusal olmayan optik malzeme olarak kullanılabilirliği söylenebilir.

SONUÇ

(E)-4-((4-etoksibenzilidenamino)benzonitril nematik sıvı kristal özelliği gösteren Schiff bazı bileşiğinin karakterizasyonu için yapısal, spektroskopik, elektronik ve doğrusal olmayan optik özellikleri teorik hesaplama yöntemiyle çalışıldı. Teorik hesaplama sonuçları (titreşim frekans analizi, ^1H ve ^{13}C NMR analizi ve moleküler geometrisi gibi) daha önce elde edilen deneysel analiz sonuçlarıyla oldukça uyumludur. Bileşiğin deneysel ve teorik hesaplanan geometrik parametre sonuçları arasındaki uyumu gösteren RMSE değerlerini incelediğimizde, uygulanan teorik model molekülün geometrisini tanımlamada oldukça başarılıdır. MEP sonucuna göre, başlıktaki bileşiğin en reaktif kısmının siyano grubundaki azot atomu olduğu ve aynı zamanda en güçlü iticiliğe de sahip olduğu belirlenmiştir. Nematik sıvı kristaller, benzersiz fiziksel ve optik özellikleri nedeniyle doğrusal olmayan optikte önemli bir yer tutmaktadır. Başlıktaki bileşiğin doğrusal olmayan optik (NLO) özellikleri, benzen, kloroform, etanol, metanol, DMSO ve su gibi farklı çözücü ortamlarda DFT ile araştırıldı. Hesaplama sonuçlarına göre, çözücü polaritesi artarken yüksek mertebe kutuplanabilirlik (β_{top}) değeri de artmaktadır. Vakum ortamında, NLO özelliklerini temsil eden yüksek mertebe kutuplanabilirlik değeri, üre ile karşılaştırıldığında üreden yaklaşık 99 kat daha fazla elde edilmiştir. Bu sonuca göre, başlıktaki bileşik gelecekteki çalışmalarda doğrusal olmayan optik malzeme olarak kullanılabilir potansiyeline sahiptir.

KAYNAKLAR

- Bahgat K, Jasem NAD, El-Emary T, 2009. Theoretical and experimental investigations on the structure and vibrational spectra of 6-AMino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carboxylic acid and 6,7-dihydro-3-methyl-6-oxo-1-phenyl-1H-pyrazolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitrile. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(5): 555–571.
- Becke AD, 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7): 5648.
- Bryan RF, Forcier PG, 1980. Contrasting Solid-State Structures for Two Nematogenic Benzylideneanilines. Crystal Structures of p [(p'-Ethoxybenzylidene)amino] -benzonitrile and p - [(p'-Methoxybenzylidene)amino] -phenyl Acetate. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 60(1–2): 133–152.
- Dehghani Z, Dalir N, Nadafan M, Ara MHM, Iranizad ES, 2017. Investigation of electrical and nonlinear optical properties of colloidal composite nematic liquid crystal. *Journal of Molecular Liquids*, 225: 502–509.
- Ebrahimi A, Yaghmaee P, Withayachumnankul W, Fumeaux C, Al-Sarawi S, Abbott D, 2013. Interlayer tuning of X-band frequency-selective surface using liquid crystal. *Asia-Pacific Microwave Conference Proceedings (APMC)*, Seoul, November 05-08, 2013, pp: 1118-1120.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ, 2009. *Gaussian 09*, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Garmire E, 2013. Nonlinear Optics In Daily Life. *Optics Express*, 21(25): 30532-30544.
- Jamróz MH, 2010. *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4*, Warsaw.
- Jeewandara AK, Silva KMND, 2004. Are donor – acceptor self organised aromatic systems NLO (non-linear optical) active ?. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 686(1-3): 131-136.
- Kanmazalp SD, Macit M, Dege N, 2019. Hirshfeld surface, crystal structure and spectroscopic characterization of (E)-4-(diethylamino)-2-((4-phenoxyphenylimino)methyl)phenol with DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, 1179: 181–191.

- Kaşaş ÇA, Kaşaş G, Güder A, Gür M, Muğlu H, Büyükgüngör O, 2017. Investigation of two o-hydroxy Schiff bases in terms of prototropy and radical scavenging activity. *Journal of Molecular Structure*, 1130: 623–632.
- Khoo IC, 2009. Nonlinear optics of liquid crystalline materials. *Physics Reports*, 471(5–6): 221–267.
- Liu Y, Jiang D, Cao W, Yang T, Xia L, Xu R. 2016. Optik Microwave tunable split ring resonator bandpass filter using nematic liquid crystal materials. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127(21): 10216–10222.
- Mueller S, Member S, Penirschke A, Damm C, Member S, Scheele P, Member S, Wittek M, Weil C, Jakoby R. 2005. Broad-Band Microwave Characterization of Liquid Crystals Using a Temperature-Controlled Coaxial Transmission Line. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 53(6): 1937–1945.
- Praseetha KP, Divyasree MC, Nimmy JV, Chandrasekharan K, Varghese S, 2019. Enhanced optical nonlinearity in nematic liquid crystal on doping with CdSe quantum dot. *Journal of Molecular Liquids*, 273: 497–503.
- Saed B, Sabzyan H, 2019. Quantum computational study of non-linear optical properties of some phenanthrene derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 222: 117133.
- Senthil RP, Shoba D, Ramalingam S, Periandy S, 2015. Spectroscopic (FT-IR/FT-Raman) and computational (HF/DFT) investigation and HOMO/LUMO/MEP analysis on 1,1-difluoro-2-vinyl-cyclopropane. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 147(November): 293–302.
- Silverstein RM, Webster FX, Kiemle D, Bryce DL, 1991. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons Inc., s. 82-108, Amerika Birleşik Devletleri.
- Stuart BH, 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., s. 71-93, Amerika Birleşik Devletleri.
- Sun YX, Hao QL, Wei WX, Yu ZX, Lu LD, Wang X, Wang YS, 2009. Experimental and density functional studies on 4-(3,4-dihydroxybenzylideneamino)antipyrine and 4-(2,3,4-trihydroxybenzylideneamino)antipyrine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 904(1-3): 74-82.
- Sundaraganesan N, Ilakiamani S, Saleem H, Wojciechowski PM, Michalska D, 2005. FT-Raman and FT-IR spectra, vibrational assignments and density functional studies of 5-bromo-2-nitropyridine. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(13–14): 2995–3001.
- Tanak H, Toy M, 2013. Molecular structure, vibrational spectra, NLO and MEP analysis of bis[2-hydroxy-κO-N-(2-pyridyl)-1-naphthaldiminato-κN]zinc(II). *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 115: 145–153.
- Tarı GÖ, Ceylan Ü, Uzun S, Açar E, Büyükgüngör O, 2018. Synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV-Vis), experimental (X-Ray) and theoretical (HF/DFT) study of: (E)-2-Chloro-N-((4-nitrocyclopenta-1,3-dienyl)methylene)benzenamine. *Journal of Molecular Structure*, 1174: 18–24.
- Thanthiriwatte KS, De Silva KN, 2002. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617(1–3): 169–175.
- Tripathi PK, Misra AK, Manohar S, Gupta SK, Manohar R, 2013. Improved dielectric and electro-optical parameters of ZnO nano-particle (8% Cu²⁺) doped nematic liquid crystal. *Journal Of Molecular Structure*, 1035: 371–377.
- Varsányi G, 1969. *Vibrational spectra of benzene derivatives*. Academic Press, s141-212, New York ve Londra.
- Yıldırım AÖ, Yıldırım MH, Kaşaş ÇA, 2016. Studies on the synthesis, spectroscopic analysis and DFT calculations on (E)-4,6-dichloro-2-[(2-chlorophenylimino)methyl]-3-methoxyphenol as a novel Schiff's base. *Journal of Molecular Structure*, 1113: 1–8.
- Yıldırım AÖ, Yıldırım MH, Kaşaş ÇA, 2017. Keto-enol tautomerism of (E)-2-[(3,4-dimethylphenylimino)methyl]-4-nitrophenol: Synthesis, X-ray, FT-IR, UV-Vis, NMR and quantum chemical characterizations. *Journal of Molecular Structure*, 1127: 275–282.

Frequency Dependence of Dielectric, Conductivity, Impedance and Electrical Modulus Properties of La³⁺ Substituted in Cobalt- Magnesium Ferrites

Tuğba ŞAŞMAZ KURU^{1*}

ABSTRACT: In this study, structural, morphological, dielectric and AC conductivity properties of CoMgLa ferrite samples (Co_{0.5}Mg_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄) were investigated according to the change of x (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5). Samples were synthesized by co-precipitation method. The structural properties were examined using XRD and results show that the prepared sample crystallizes in the cubic spinel structure. Crystallite sizes are changing between 24.92 to 9.80 nm. Morphological and elemental properties were analyzed by SEM and EDX. Dielectric properties were investigated by impedance spectroscopy. The samples showed normal dielectric properties consistent with the Maxwell-Wagner model due to interfacial polarization. When the impedance characteristics were examined, it was found that the relaxation process was compatible with the Cole-Cole model. The results of the modulus show that grains contribute to the relaxation process as well as grain boundaries. AC conductivity exhibited semiconductor behavior. The constant behavior of conductivity at low frequencies is a sign that the examined samples may be suitable for many applications.

Keywords: La³⁺ substituted Co-Mg ferrites, Dielectric properties, Impedance, Modulus, AC conductivity.

¹Tuğba ŞAŞMAZ KURU (Orcid ID: 0000-0002-3200-487X), İstanbul Okan University, Vocational School of Health Services, İstanbul, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tuğba ŞAŞMAZ KURU, e-mail: tugbasasmaz191@gmail.com

INTRODUCTION

Ferrite materials play an important role in technological applications with their structural, optical, electrical and magnetic properties (Ashtar et al., 2016). The examination of these materials in nano scale is important in terms of experimental and theoretical adaptation to various application areas (Ashtar et al., 2016). These application areas of ferrite nanoparticles are very broad, including military, space technology, magnetic drug delivery, cancer treatment, magnetic resonance imaging, gas and humidity sensors etc. (Shinde et al., 2010; Köseoğlu et al., 2012; Ciocarlan et al., 2016; Safi et al., 2016; Sutka and Gross, 2016; Şaşmaz Kuru and Şentürk, 2016). Ferrites has also been studied because of their high dielectric constant, high magnetic permeability, very low dielectric loss over a wide frequency range and remarkable chemical stability (Ishaque et al., 2015; Pawar et al., 2016; Mazen and Abu-Elsaad, 2017). In order to use electrical transport and dielectric properties in high frequency applications, real part of dielectric function (ϵ'), imaginary part of dielectric function (ϵ'' , dielectric loss), dielectric loss tangent ($\tan\delta$) and AC electrical conductivity (σ_{ac}) parameters should be examined. (Ghodake et al., 2017). As is known, these properties are directly related to the production methods of the ferrites (Ramesh et al., 2016).

The general formula of spinel ferrites is MFe_2O_4 where M is a divalent metal cation. The chemical and physical properties of spinel ferrites can be changed in generally by changing divalent cations without altering the crystal structure (Li et al., 2017). Ferrites unit cells consist of A and B sites. These sites are also called tetrahedral and octahedral sites. Each unit cell has 64 tetrahedral sites and 32 octahedral sites (Ghodake et al., 2016). M^{2+} and Fe^{3+} ions are distributed in these sites (Manikandan et al., 2015). This distribution between the two sites affects the magnetic properties of the materials (Thomas et al., 2017). Ferrites can be produced by many different production methods such as; sol-gel [8], chemical co-precipitation method (Şaşmaz Kuru et al., 2017), solid state reaction route (Vasoya et al., 2016), oxalate precursor chemical method (Ghodake et al., 2016). Size and properties of ferrite particles may change with preparation conditions. These conditions include the pH degree, the fuel used for synthesis, stirring temperature, stirring time, stirring speed, and the rates of metal nitrate used (Raut et al., 2015). In previous years, Co-Mg ferrite has been produced with different production methods by substituted metals such as Cr, Cu, Al, Zn, Ni etc. with various stoichiometric ratios and their dielectric and conductivity properties, especially their structural and magnetic properties have been investigated (Ahmad et al., 2014; Patil et al., 2014; Gao et al., 2015; Kaur et al., 2015; Sharma et al., 2015; Mund and Ahuja, 2017; Jadoun et al., 2018; Ramarao et al., 2018; Sun et al., 2018). Also, there are investigations of La-Mg and La-Co mixed ferrites in the literature separately (Yang et al., 2018; Gaba et al., 2018). Since the La^{3+} ion is less paramagnetic, an increase in DC resistance occurs at room temperature when substituted with iron (Ahmed et al., 2005; Ikram et al., 2018) With this feature, it is envisaged to be used for gas sensors, metal catalysts, energy and data storage systems by increasing the magnetic and dielectric parameters. However, La^{3+} -doped Co-Mg ferrite studies have not been examined according to best of our knowledge except for the previous work of the author (Köseoğlu et al., 2016).

In this paper, a series of La^{3+} substituted Co-Mg ferrites ($Co_{0.5}Mg_{0.5}La_xFe_{1-x}O_4$, $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) were synthesized by co-precipitation method. This method has been chosen for production because of its simple, inexpensive and environmentally friendly properties (Sharma et al., 2016; Şaşmaz Kuru et al., 2018). Also, the effects of La^{3+} doping amount on the structure and dielectric properties of samples were studied in detail. Structural properties of the samples were investigated with X-Ray diffractometer (XRD) and morphological properties were investigated with scanning electron

microscope (SEM) techniques. Dielectric and conduction mechanism were studied in the frequency range of 20 Hz to 10 MHz at room temperature.

MATERIALS AND METHODS

Materials

In this study, deionized water was used as a fuel and dissolvent agent for starting elements of Co(NO₃)₂·6H₂O, Mg(NO₃)₂, La(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O that were purchased from Merck, Germany (>99.0 %).

Experimental procedure

Adsorption La³⁺ doped Co-Mg ferrites were prepared by co-precipitation method with stoichiometric composition of Co_{0.5}Mg_{0.5}La_xFe_{1-x}O₄ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5). In this study, deionized water was used as a fuel and dissolvent agent for starting elements of Co(NO₃)₂·6H₂O, Mg(NO₃)₂, La(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O that were purchased from Merck, Germany (>99.0 %). The required amount of salt has been dissolved in 10 ml deionized water for all samples. The solution was continuously stirred to homogenize with a magnetic stirrer in a water bath which has been heated. When the solution temperature reached 80°C, 2M NaOH added. The addition of NaOH at pH control was interrupted when the pH reached 11-12. Brown precipitate was obtained. The precipitates were washed several times and filtered through filter paper to remove impurities and contaminations. The precipitates were dried overnight at 105°C in an oven. Finally, the precipitate was calcined at 800°C for 8 hours.

The obtained powders were pelleted under 3 tons of pressure for dielectric and electrical measurements. These pellets, with ~2.5 mm thickness and ~14 mm diameter, were sintered at 1100°C for 5 hours. Both surfaces of the pellets were sanded to get rid of their roughness. The smooth surfaces were coated with silver conductive paint to role as an electrode in the measurements. The whole experimental procedure is summarized in Fig. 1.

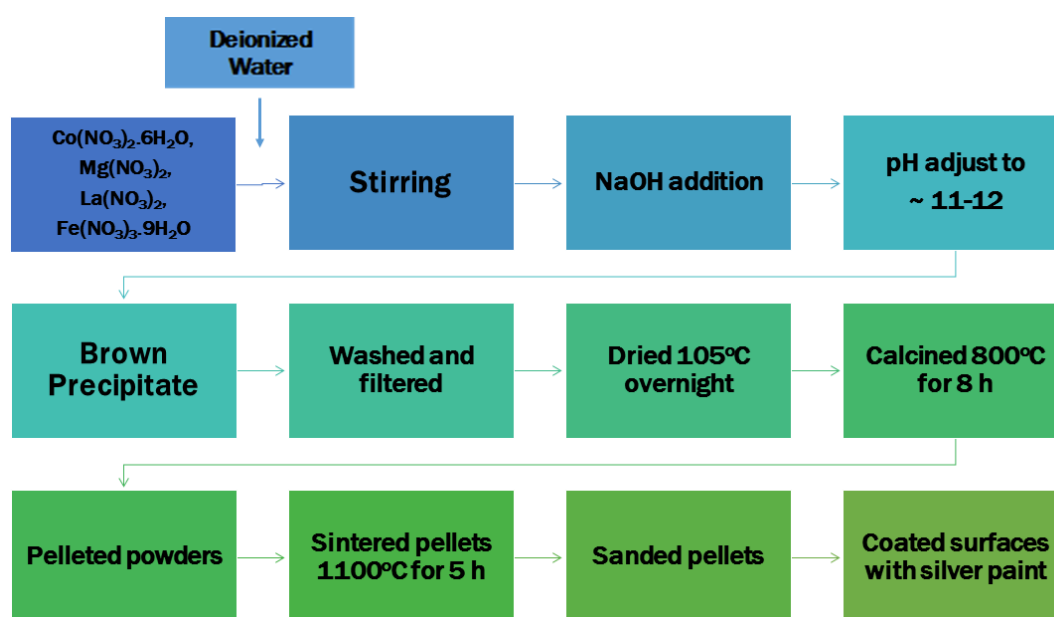


Figure.1. Fabrication steps of the CoMgLa ferrites

Characterization

XRD analysis was performed with an X-ray diffractometer (Rigaku D/Max/2200/PC model device) using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$) with a 1° min^{-1} scanning speed in the 2θ range between 20° and 80° operating at under 40 kV voltage and 30 mA current. The morphology and microstructures of the CoMgLa ferrites were characterized by a scanning electron microscope (SEM, model JEOL-JSM 6060 LV) at an acceleration voltage of 20 kV. Dielectric and conductivity measurements were carried on by using GW Instek LCR-meter (8110G, parallel plate) in the frequency range of 20 Hz to 10 MHz at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural results

Adsorption X-ray diffraction patterns of CoMgLa samples in the 2θ range between 10° and 90° with step size of 0.01° are shown in Fig. 2. It can be observed that all the diffraction peaks for each sample were well conformed to the standard diffraction peaks of spinel ferrites with cubic spinel structure ((111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) and (440), JCPDS 036-0398). However, with the addition of the La³⁺ additive, the peaks of the LaFeO₃ phase ((101), (121), (220), (202), (240), (242) and (204)) were evident along with the increased amount of x. Similar to the studies in the literature, LaFeO₃ peak intensities became stronger in parallel with the contribution of La³⁺ (Huang et al., 2014; Wu et al., 2015). With the increasing contribution of La³⁺, the peak intensity decreased, and the peak width increased. The crystallite sizes were calculated using the Debye-Scherrer equation (Eq. 1), where D is crystalline size, λ is the wavelength of X-ray, β is the line broadening at half maximum intensity (FWHM) and diffraction angle is θ . Lattice parameter of the examined samples values calculated using the Eq. 2, where h, k and l are the Miller indices. Cell volumes (V) of the samples calculated from lattice parameters (a) using the Eq. 3. The theoretical (X_{ray}) densities were calculated from the molecular weight and the cell volume in Eq. 4, where M is the molecular weight of the sample and N_a is Avogadro number (6.02×10^{23}). The masses and volumes of the samples were used to calculate the actual densities in Eq. 5, where r is the radius of the pellets and h is the height of the pellets. Porosity and specific surface area of CoMgLa samples were calculated with the help of Eq. 6, and Eq. 7, respectively. All formulas are listed below (Kuru et al., 2019):

$$D = \frac{0.8\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

$$V = a^3 \quad (3)$$

$$d_x = \frac{8M}{N_a V} \quad (4)$$

$$d_{\text{bulk}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (5)$$

$$P = 1 - \frac{d_{\text{bulk}}}{d_x} \quad (6)$$

$$S = \frac{6}{d_x D} \quad (7)$$

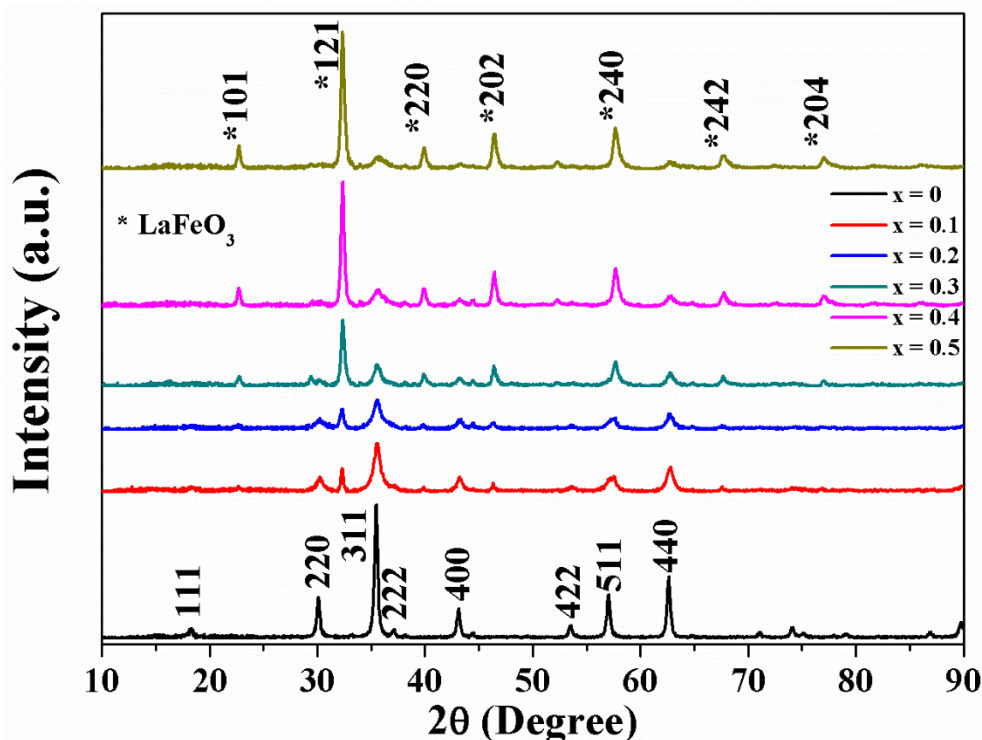


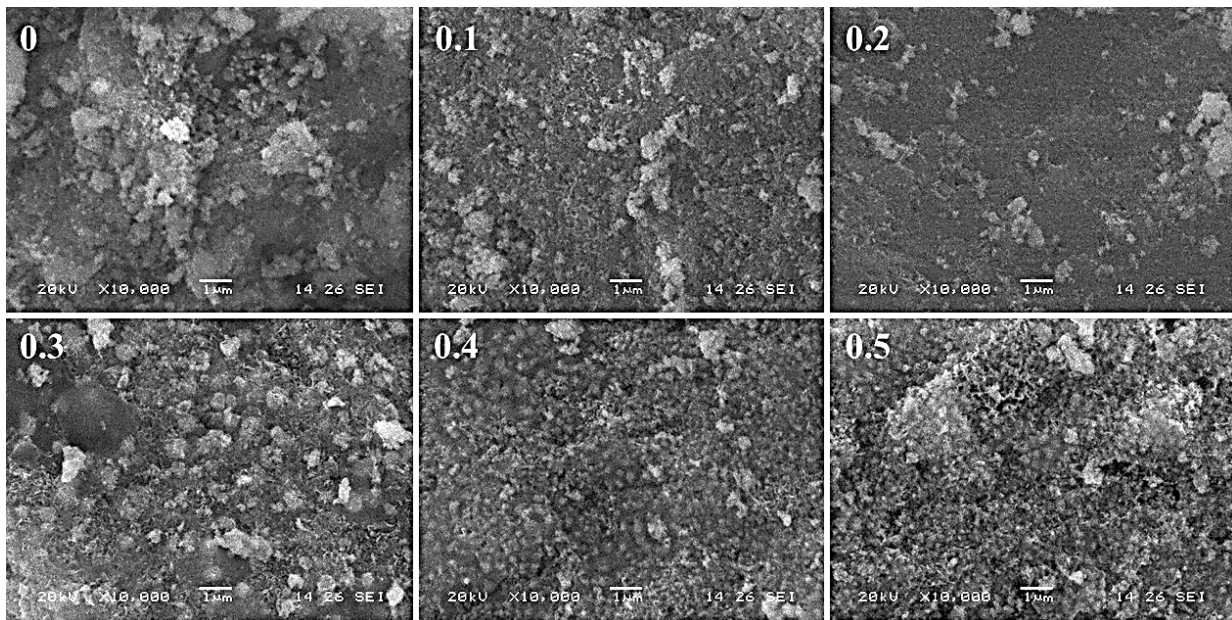
Figure.2. XRD pattern of the CoMgLa ferrite

The structural results of the samples are shown in the Table 1. The crystal sizes of CoMgLa samples - decrease with increasing amount of La³⁺. These slight decrease in crystallite size with the substitution of lanthanum ions in cobalt-magnesium ferrite results in increase in the surface area. This is associated with nucleation and particle growth (Godlyn Abraham et al., 2018). Also, it is known that, the particle growth depends on the grain boundaries, mobility, grain growth etc. (Jadhav et al., 2019). By increasing the contribution of La³⁺, the decrease in grain growth can be attributed to the distinction of grain boundaries. This causes the blockage of the movement (Rao et al., 2016). As can be seen from the table, the lattice constant increases with increasing contribution of La³⁺. In the octahedral sites, the replacement of Fe³⁺ ions with La³⁺ ions cause the expansion of the unit cell, resulting in larger lattice constants. This can be explained by the fact that the radius of the La³⁺ ions (1.061 Å) is greater than the radius of the Fe³⁺ ions (0.67 Å) (Ren and Xu, 2014). The increase in the lattice volume usually leads to an increase in the diffusion pathway, resulting in an increase in the rate of diffusion between the cations in the solid solution (Druce et al., 2014). X-ray and bulk densities of the samples are shown in Table 1. It was found that the X-ray density, increased linearly from 4.94 to 5.85 g/cm³ with increase in La³⁺ concentration. This increase was due to the larger radius of the La³⁺ as compared to the Fe³⁺ ions. As can be seen from the Table 1, X-ray densities are greater than bulk densities for all samples. This difference is a result of the porous structure of the growing sample during sintering or production (Rafiq et al., 2015).

Table 1 The crystallite size (D), lattice parameter (a), cell volume (V), X-ray density (d_x), bulk density (d_{bulk}), porosity P (%) and specific surface area (S) values of the samples.

x	Crystallite Size D (nm)	Lattice Constant a (Å)	Cell Volume V(Å) ³	X ray Density d _x (g/cm ³)	Bulk Density d _{bulk} (g/cm ³)	Porosity (%)	Specific Surface Area S (m ² /g)
0	24.62	8.3556	583.355	4.95	3.33	33	49.23
0.1	14.32	8.3602	584.319	5.11	3.91	23.5	81.99
0.2	13.95	8.3648	585.284	5.31	3.52	33.7	81.00
0.3	12.97	8.3657	585.472	5.49	3.63	34.2	84.26
0.4	10.92	8.3693	586.229	5.68	3.51	38.2	96.73
0.5	9.80	8.3817	588.838	5.84	3.75	35.8	104.83

To determine the physical and electrical properties of the ferrites, it is important to examine the morphology and grain shapes of the samples (Şaşmaz Kuru and Şentürk, 2016; Kuru et al., 2019). Micrographs of CoMgLa samples sintered at 1100°C are shown in Fig. 3. As seen from the SEM micrographs, the samples consist of irregularly shaped nano-sized particles. In some regions, agglomerations were detected. The agglomeration of the nanoparticles can be attributed to the presence of the surface tension phenomenon of the interface (Sundararajan et al., 2017). Differences in particle sizes between samples in SEM images may be related to agglomerations and accumulation due to the magnetic structure of the samples as a result of stoichiometry combinations. The grain sizes observed with SEM images were found to be larger than the grain sizes obtained from the XRD results. The reason for this difference may be agglomerations and accumulation, as well as the melting of the surfaces of the particles during sintering (Sharma et al., 2015).

**Figure.3.** SEM micrographs of CoMgLa ferrites for all compositions

EDX analysis is a method used to examine the elemental distribution of samples. From EDX results shown in Table 2, presence of the constituent elements La, Fe, Co, Mg, and O has been observed in different La³⁺ concentration in CoMgLa ferrites without impurities. Thus, it is understood that the samples examined have the desired stoichiometry. While x = 0, La was not theoretically expected, nor was it observed in experimental results. As the x value increases, the increase of La amount is clearly

observed. The calculated and observed atomic percentages are almost equal, that verifies the contents of the produced samples.

Table 2 The calculated and observed atomic percentages of the examined samples.

Atomic %		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Exp	Co	14.190	13.387	12.991	12.192	11.898	11.850
	Mg	4.835	4.326	4.717	4.824	4.700	4.334
	La	-	5.945	11.451	16.577	22.796	26.466
	Fe	51.329	48.937	43.283	39.946	35.005	32.705
	O	29.646	27.405	27.557	26.461	25.601	24.644
Calc.	Co	13.560	13.062	12.600	12.175	11.761	11.383
	Mg	5.592	5.387	5.195	5.021	4.850	4.695
	La	-	6.158	11.877	17.518	22.178	26.836
	Fe	51.398	47.037	42.968	39.225	35.625	32.362
	O	29.450	28.370	27.360	26.442	25.544	24.712

Electrical properties

In order to obtain the dielectric and conductivity parameters, capacitance (C) and conductance (G) values were measured in the frequency range of 20 Hz and 10 MHz at room temperature. The dielectric constant values were obtained from the measured capacitance data using the following formula:

$$\epsilon' = \frac{Cd}{A\epsilon_0} \quad (8)$$

where d is the thickness of the pellet, A is the surface area of the pellet, and ϵ_0 is the dielectric permittivity of free space.

The variations of the real part of dielectric function with frequency for all concentrations is shown in the Fig. 4. As can be clearly seen from the figure, the real dielectric constant decreases with increasing frequency and become almost constant, while it increases with increasing x concentration in almost all frequency values. This reduction with frequency is attributed to the fact that the dielectric structure consists of electrically poor grain boundaries and well conductive grains (Kumar et al., 2013). The reduction of the high real dielectric constant at low frequencies with increasing frequency is compatible with Maxwell-Wagner's two-layer model (Raut et al., 2015). At this model, while grain boundaries are effective at low frequencies, conductive grains are active at high frequencies.

The change in real dielectric constant is also explained by the space-charge polarization, which creates a local charge accumulation under the electric field. This polarization is due to the heterogeneity of the dielectric structure in the grain boundaries (Şaşmaz Kuru et al., 2018). Iron ions, which are commonly found on B sites, are assumed to be the cause of polarization in the octahedral regions due to the electronic hopping. Polarization on the tetrahedral sites is caused by hole hopping. Reduction of the real dielectric constant with increasing frequency results from the fact that the polarization could not go beyond a certain frequency with the applied alternative field. This is an expected behavior for ferrites (Naidu et al., 2017). In addition to the change of the real dielectric constant according to the frequency, the change with contribution is also evident. An increase in the real part of dielectric constant was observed as the La³⁺ contribution increased. The value of the dielectric constant was about 2000 in the undoped sample, and it increased to more than an order and reached 54000 at $x = 0.5$ sample.

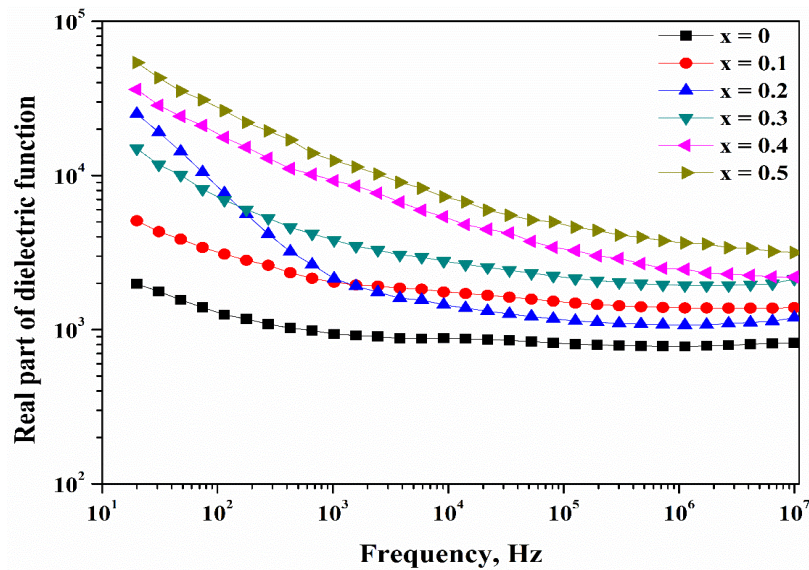


Figure.4. Variation of real part of dielectric function with frequency for all concentrations.

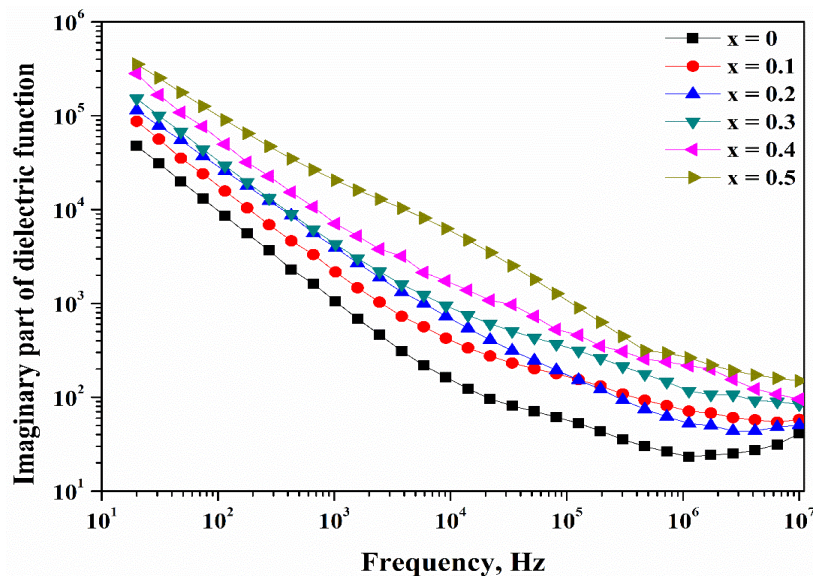


Figure.5. Frequency dependence of imaginary part of dielectric function for CoMgLa ferrites.

Imaginary part of dielectric constant, known as dielectric loss, consists of three parts, namely conduction losses, dipole losses and vibration losses (Jaidka et al., 2018; Polat et al., 2020). It is possible to explain the occurrence of dielectric loss in materials, the reduction of the charge storage capability by the independent movement of electric polarization with the changing electric field (Kuru et al., 2019). The Fig. 5 shows the change in the frequency of the dielectric loss. As with the dielectric constant, the dielectric loss decreased with increasing frequency in all samples. Because the grain boundaries are weak as conductors at low frequencies, more energy is needed for polarization. Thus, the energy loss is high. Furthermore, since the grains are better conductive, they require less energy for polarization at higher frequencies. This results in low dielectric loss. If these two different behaviors will be explained in another way: at low frequencies, the hopping mechanism of the charge carriers cannot be realized as it requires a lot of energy, while at high frequency region charge carriers need less energy to jump between the grains (Şaşmaz Kuru et al., 2018).

The loss tangent, $\tan \theta$, is obtained from the real ratio of the imaginary dielectric constant:

$$\tan \theta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (9)$$

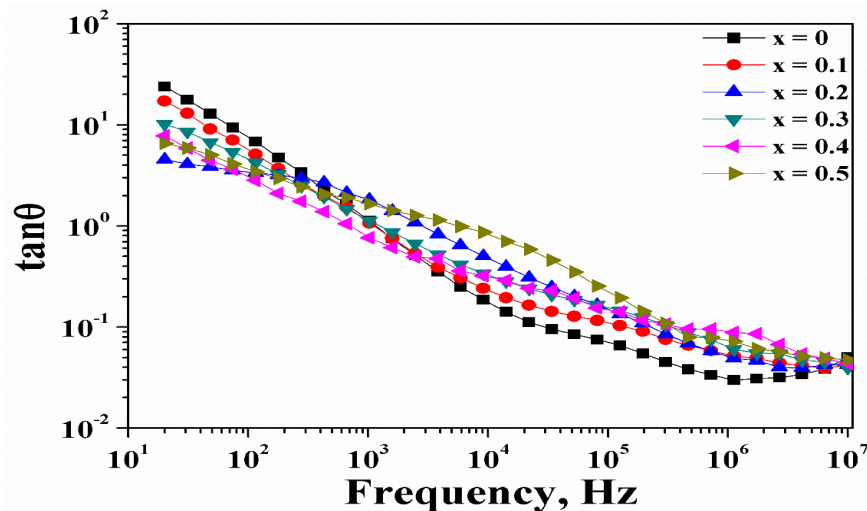


Figure.6. Frequency dependence of the tangent loss.

Fig. 6 shows the change of $\tan \theta$ with frequency. Generally, at almost all compositions, as the frequency increased, $\tan \theta$ decreased. This behavior is attributed to the relationship between the dielectric process and the conduction mechanism. The transmission mechanism is the electron jump between the cations. In ferrites, the distance between the A and B sites is too high, so there is little chance of hopping between the cations in these two sites. However, it is more likely to jump between neighboring B sites (Thomas et al., 2017). However, some x values have fluctuations rather than a linear decrease, and even peaks that can be called a relaxation peak. $\tan \theta$ has the highest value when the frequency of the hopping charge between the cations is equal to the applied frequency (Thomas et al., 2017). The change in $\tan \theta$ can be influenced by factors such as the composition of the material, preparation method and the amount of Fe²⁺ ions (Sharma et al., 2016). At high frequencies, the loss at all concentrations is almost same and the composition independent. This can be clarified by expanding the measuring range. Low losses at high frequencies indicate that these samples can be used in high frequency applications.

The impedance spectroscopy is an important method used to investigate the contribution of grain, grain boundary and material electrode interface to materials. The semicircle observed at low frequencies is formed by the contribution of grain boundaries, while the semicircle that occurs at high frequencies is formed by the contribution of grains. Fig. 7 shows the Nyquist plots of the samples. The fact that the center of the semicircle is below the real axis indicates that the relaxation process presence of non-Debye type but conforms to the Cole-Cole model. As seen clearly from the figure, all samples have a single semicircle. The appearance of a single semicircle leads to the conclusion that only grain boundaries are involved in the relaxation process (Mazen and Abu-El Saad, 2017). As a result of the semicircle obtained from the graph, the equivalent circuit of the samples can be easily modeled. Based on single half circles, it can be said that the equivalent circuit of the samples consists of capacitance and resistance connected in parallel to one another. The equivalent circuit is shown in Fig. 8. The relationship between the capacitance and resistance of grain boundaries is expressed by the following formula (Sekulić et al., 2016):

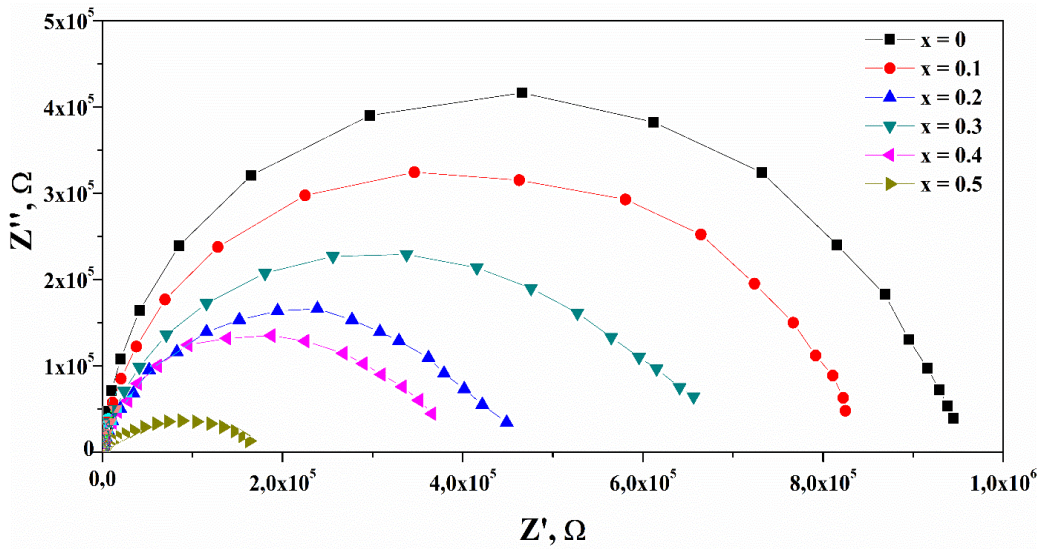


Figure.7. Cole–Cole plots of samples at room temperature.

$$C_{gb} = 1/R_{gb}\omega_{gb} \tag{10}$$

where ω_{gb} is the frequency at the peaks of the semicircles for grain boundaries. Relaxation time can also be calculated by this equation,

$$\tau_{gb} = \frac{1}{\omega_{gb}} = C_{gb}R_{gb} \tag{11}$$

R_{gb} and C_{gb} values are given in Table 3 along with the relaxation times calculated according to Eq. 11.

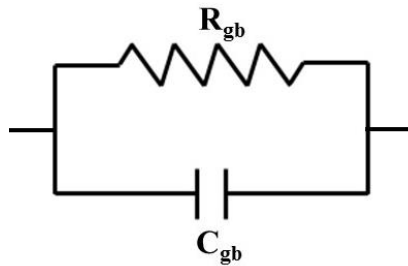


Fig. 8 The equivalent circuit of the relaxation process.

Table 3 Resistance, capacitance and relaxation times of grain boundaries.

x	$R_{gb} \times 10^5 (\Omega)$	$C_{gb} \times 10^{-10} (F)$	$\tau_{gb} \times 10^{-5} (s)$
0	8.80	1.49	13.1
0.1	7.15	1.80	12.9
0.2	3.24	2.00	6.48
0.3	5.00	2.02	10.1
0.4	2.32	4.01	9.3
0.5	1.03	6.12	6.3

In addition to the dielectric constant and impedance, the electrical response of the materials can also be performed by electrical modulus analysis. This method offers an alternative approach based on polarization (Oumezzine et al., 2017). The frequency-dependent change of the real and imaginary parts of the modulus is a method used to examine the relaxation mechanism and compositional and structural dependence of the relaxation time of spinel ferrites (Kaiser, 2016; Yadav et al., 2017). The real (M') and imaginary (M'') parts of the complex electrical modulus are calculated by the following formulas:

$$M' = \omega C_0 Z'' \quad (12)$$

$$M'' = \omega C_0 Z' \quad (13)$$

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (14)$$

where ω is angular frequency, C_0 is empty capacitance of the sample, Z' is real impedance and Z'' is imaginary impedance.

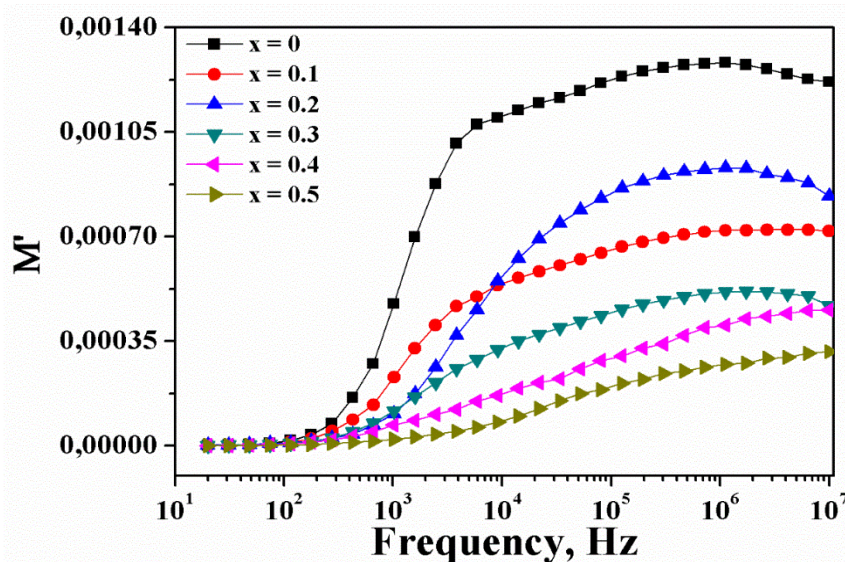


Figure.9. Frequency dependence of real modulus.

The frequency dependence of the real part of electrical modulus for all samples is shown in the Fig. 9. It was observed that M' was almost zero and frequency independent at low frequencies and increased with increasing frequency. At high frequencies, M' tends to reach a saturate maximum value caused by the relaxation process. This behavior is proof that the conduction process shows short-range mobility of charge carriers. Moreover, it indicates that there is no restoring force that provides the mobility of the charge carriers with the alternative electric field (Yadav et al., 2017). As x increased, the value of M' decreased and the shape of the curves became smoother. Also, the dispersion regions shifted to higher frequencies. However, as can be clearly seen from the figure, small M' values at low frequencies indicate the ease of polaron hopping (Kaiser, 2012). Performing modulus spectra analysis is advantageous in examining the differences between electrode polarization and grain boundary conduction process.

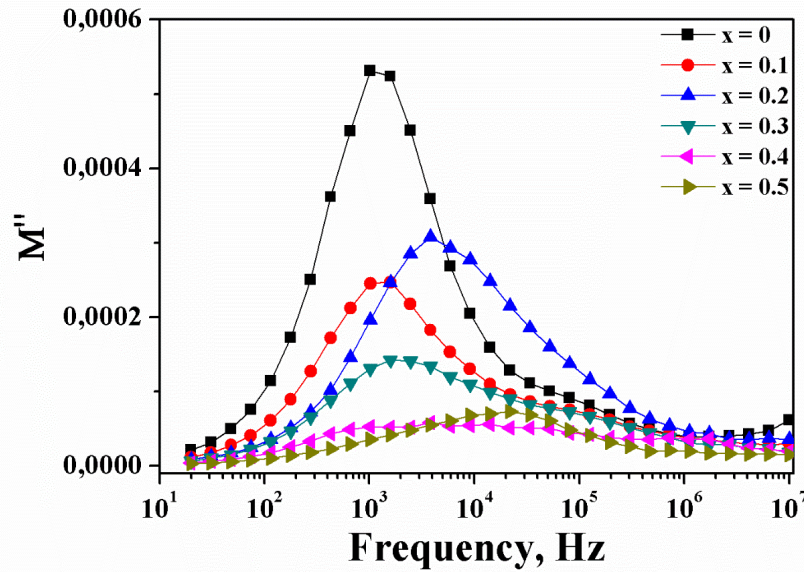


Figure.10. Imaginary modulus of the samples.

The imaginary part of the electrical modulus is characterized by a peak, and the peak position has shifted to high frequency regions with increasing x values shown in Fig. 10. This shift is attributed to the long-range mobility of the charge carriers (Kaiser, 2016). This shift indicates that the contribution of grain boundaries to resistance decreases with increasing La³⁺ ions concentration. It is also evident that the peak width gets wider with the increased x value. Asymmetric peak widths indicate the difference in relaxation times. The characteristic frequency of M'_{max} and M''_{max} are equal to the relaxation frequencies. This frequency (f_m) value is used to determine the relaxation times. The results obtained from the graph of the imaginary part of the modulus are compatible with the real part. While $f < f_m$ charge carriers are mobile long distance, $f > f_m$ they are mobile short distance. It is understood that the maximum frequency (characteristic frequency) f_m , indicates that the transition changes from long distance to short distance mobility (Kaiser, 2012).

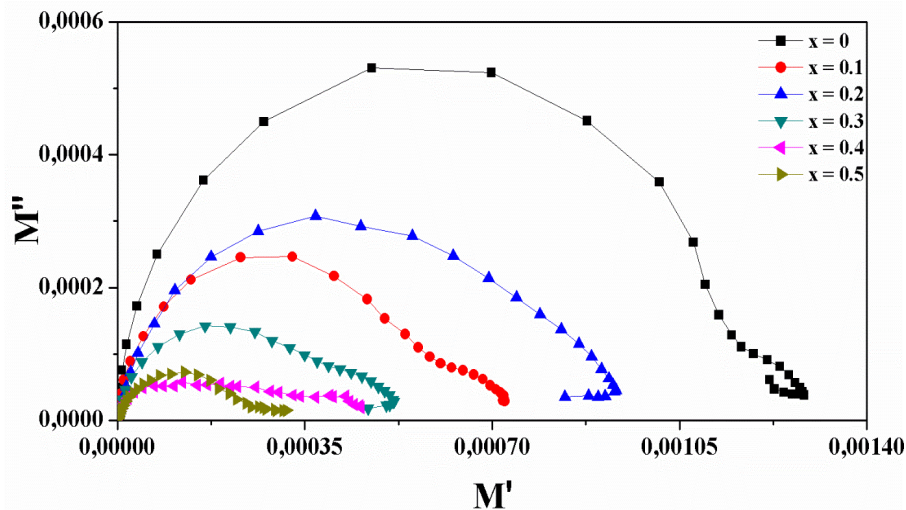


Figure.11. Cole-Cole diagrams of CoMgLa ferrites

While the imaginary impedance (Z'') determines the relaxation process of the materials with the greatest resistance, the imaginary modulus (M'') is related to the smallest capacitance. This indicates that the material is related to the most conductive parts. Therefore, the effect of grains on the relaxation process is more effective when it is performed by modulus examination instead of impedance

examination (Yadav et al., 2017). As seen from the Cole-Cole graph in Fig. 11 drawn by the modulus, the curves consist of one completed and one-half semicircles. The presence of half semicircle at high frequencies is evidence that the grains also contribute to the relaxation process in ferrite nanomaterials. This situation shows the contribution of both grains and grain boundaries to the relaxation process. The radius of the semicircle is related to the morphology and particle size of the samples (Yadav et al., 2017).

Such AC conductivity values are obtained by using the conductance data measured during the experiment and using the following formula:

$$\sigma_{AC} = \frac{Gd}{A} \quad (15)$$

where G is the electrical conductance, t is the thickness of the pellet, and A is the surface area of the pellet. In Fig. 12, it is obvious that the AC conductivity exhibits an almost independent behavior of the frequency at low frequencies and at low concentrations, while it is evident that it increases with increasing frequency and concentration. The frequency dependence of the AC conductivity can be explained by Koop's multi-layer theory, as in the dielectric mechanism (Gowreesan and Kumar, 2018). At low frequencies, the contribution of grain boundaries to conductivity is greater, while the grains contribution is higher at high frequency region. Therefore, the electron hopping between Fe⁺² and Fe⁺³ ions at low frequencies is blocked and hence AC conductivity is almost constant. Therefore, conductivity for all samples has the lowest values at low frequencies. However, activation of the grains with increasing frequency facilitates the hopping of electrons. Thus, AC conductivity increases. It is called hopping-frequency where the conductivity starts to change from steady state to increasing state. This behavior of conductivity indicates that different types of hopping and charge carriers are involved in the transition process (Kaiser, 2012).

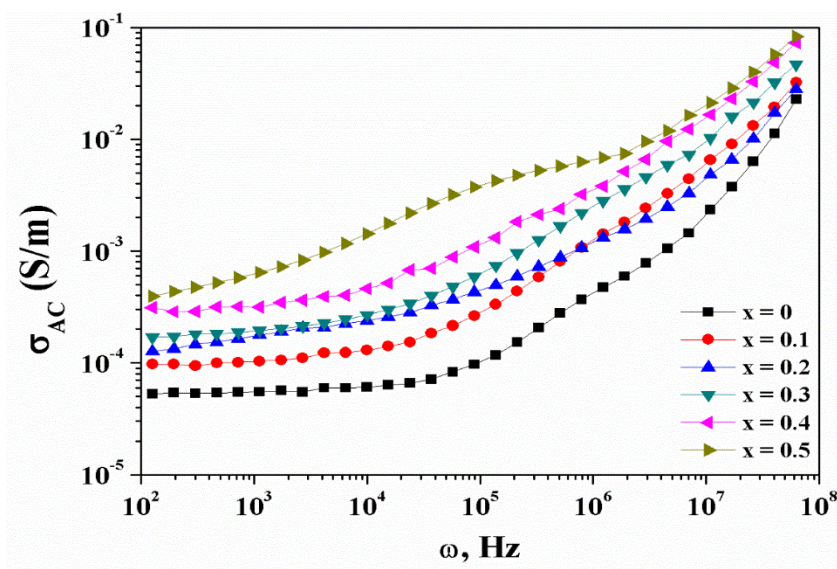


Figure.12. AC conductivity versus angular frequency

With increasing concentration of La³⁺, the increase in conductivity is also observed. In addition to this, the conductivity values approached each other for all samples in the high frequency region. This situation can be interpreted as the localization of the electric charge (Kaiser, 2012). The ferrites are materials with low mobility and the increase in conductivity does not mean that the number of charge carriers increases. As the conductivity increases, only the mobility of the charge carriers increases (Oumezzine et al., 2017). The hopping length of the charge carriers is related to the energy required to

pass the barrier for jump from one cationic zone to another. The probability of electron hopping between the tetrahedral (A) sites and the octahedral (B) sites is lower than the probability of hopping between the two B zones. Because the electron needs more energy to jump from A-site to B-site. The hopping length for A-site and B-site can be calculated using the following formulas (Pervaiz and Gul, 2014):

$$L_A = a \frac{\sqrt{3}}{4} \quad (16)$$

$$L_B = a \frac{\sqrt{2}}{4} \quad (17)$$

where a is the lattice constant.

Table 4 The hopping lengths for A and B sites.

x	a (Å)	L_A (Å)	L_B (Å)
0.0	8.3556	3.618081	2.954151
0.1	8.3602	3.620073	2.955777
0.2	8.3648	3.622065	2.957403
0.3	8.3557	3.618124	2.954186
0.4	8.3693	3.624013	2.958994
0.5	8.3817	3.629383	2.963378

The calculated L_A and L_B values for all samples are listed in Table 4. As can be clearly seen from the table, L_A and L_B are increasing with increasing La³⁺ contribution. Increased lengths help us understand that more energy is needed for inter-site electron hopping. The graph of the hopping lengths versus the composition is shown in Fig. 13.

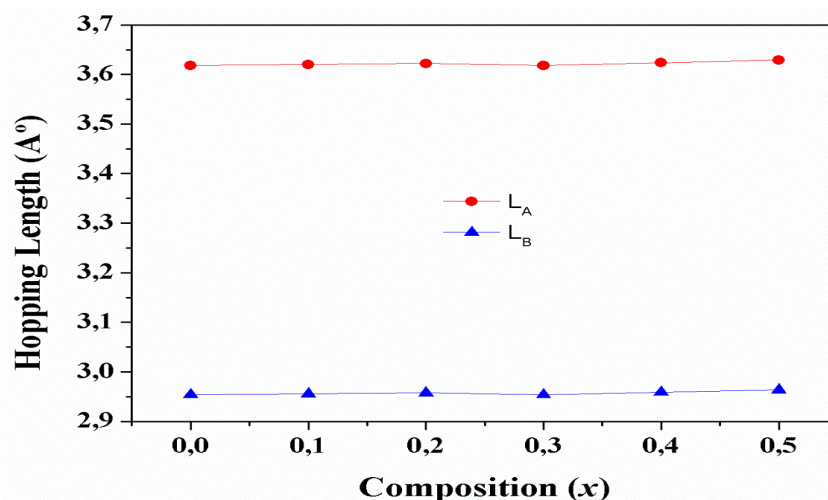


Figure.13. The composition dependency of hopping lengths for A and B sites.

CONCLUSION

X-ray powder diffraction patterns confirm the formation of cubic spinel phase with some LaFeO₃ impurities indicating successful synthesis of Co_{0.5}Mg_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄ (0.0 ≤ x ≤ 0.5) by co-precipitation process. According to the results obtained from the XRD data, the crystal size ranged from 9.80 to 24.62 nm, while the lattice parameter increased from 8.3556 Å to 8.3817 Å with La³⁺ contribution. Based on

the SEM results, it was confirmed that the particles were generally nano-sized and EDX results show that the desired stoichiometry is obtained. Dielectric constant and dielectric loss decreased with increasing frequency with the range of 20 Hz to 10 MHz. This shows that the samples show normal dielectric behavior and are consistent with the Koops' phenomenological theory. As the frequency increases, the decrease in dielectric constant is quite low in the sample without additive, while the maximum amount of additive has highest decrease in the $x = 0.5$ sample. By analyzing the resistant parts of the samples with the impedance analysis, it was understood that the contribution to the relaxation process came from only the grain boundaries, while the capacitive parts of the samples were examined by the modulus analysis and the grains also played a role in the relaxation process. The semiconductor character of the CoMgLa ferrite materials is also confirmed by using Nyquist curves. These curves are an indication that the relaxation process is compatible with the Cole-Cole model. AC conductivity increased with increasing frequency and concentration.

REFERENCES

- Ahmad I, Abbas T, Ziya AB, Abbas G, Maqsood A, 2014. Size dependent structural and magnetic properties of Al substituted Co–Mg ferrites synthesized by the sol–gel auto-combustion method. *Materials Research Bulletin* 52 11–14.
- Ahmed MA, Ateia E, Salah LM, El-Gamal AA, 2005. Structural and electrical studies on La³⁺ substituted Ni–Zn ferrites. *Materials Chemistry and Physics* 92 (2–3) 310-321.
- Ashtar M. Munir A, Anis-ur-Rehman M, Maqsood A, 2016. Effect of chromium substitution on the dielectric properties of mixed Ni-Zn ferrite prepared by WOWS sol–gel technique. *Materials Research Bulletin* 79 14–21.
- Ciocarlan RG, Pui A, Gherca D, Virlan C, Dobromir M, Nica V, Craus ML, Gostin IN, Caltun O, Hempelman R, Cool P, 2016. Quaternary $M_{0.25}Cu_{0.25}Mg_{0.5}Fe_2O_4$ (M = Ni, Zn, Co, Mn) ferrite oxides: Synthesis, characterization and magnetic properties. *Materials Research Bulletin* 81 63–70.
- Druc AC, Borhan AI, Diaconu A, Iordan AR, Nedelcu GG, Leontie L, Palamaru MN, 2014. How cobalt ions substitution changes the structure and dielectric properties of magnesium ferrite?. *Ceramics International* 40 13573–13578.
- Gaba S, Kumar A, Rana PS, Arora M, 2018. Influence of La³⁺ ion doping on physical properties of magnesium nanoferrites for microwave absorption application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 460 69-77.
- Gao J, Yan Z, Liu J, Zhang M, Guo M, 2015. Synthesis, structure and magnetic properties of Zn substituted Ni–Co–Mn–Mg ferrites. *Materials Letters* 141 122–124.
- Ghodake UR, Chaudhari ND, Kambale RC, Patil JY, Suryavanshi SS, 2016. Effect of Mn²⁺ substitution on structural, magnetic, electric and dielectric properties of Mg–Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 407 60–68.
- Ghodake UR, Kambale RC, Suryavanshi SS, 2017. Effect of Mn²⁺ substitution on structural, electrical transport and dielectric properties of Mg–Zn ferrites. *Ceramics International* 43 1129–1134.
- Godlyn Abraham A, Manikandan A, Manikandan E, Vadivel S, Jaganathan SK, Baykal A, Sri Renganathan P, 2018. Enhanced magneto-optical and photo-catalytic properties of transition metal cobalt (Co²⁺ ions) doped spinel MgFe₂O₄ ferrite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 452 380–388.
- Gowreesan S, Kumar AR, 2018. Synthesis, Structural, Dielectric and Magnetic properties of spinel structure of Ca²⁺ substitute in Cobalt Ferrites (Co_{1-x}Ca_xFe₂O₄). *Chinese Journal of Physics* 56 3 1262-1272.
- Huang J, Su P, Wu W, Liu B, 2014. Co_{0.5}Mn_{0.5}La_xFe_{2-x}O₄ Magnetic Particles: Preparation and Kinetics Research of Thermal Transformation of the Precursor. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 27 (10) 2317–2326.
- Ikram S, Imran Arshad M, Mahmood K, Ali A, Amin N, Ali N, 2018. Structural, magnetic and dielectric study of La³⁺ substituted Cu_{0.8}Cd_{0.2}Fe₂O₄ ferrite nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds* 769 1019-1025.

- Ishaque M, Khan MA, Ali I, Khan HM, Iqbal MA, Islam MU, Warsid MF, 2015. Investigations on structural, electrical and dielectric properties of yttrium substituted Mg-ferrites. *Ceramics International* 41 4028–4034.
- Jadhav GL, More SD, Kale CM, Jadhav KM, 2018. Effect of Magnesium Substitution on the Structural, Morphological, Optical and Wettability properties of Cobalt Ferrite Thin Films. *Physica B: Physics of Condensed Matter* 555 61-68.
- Jadoun P, Sharma J, Kumar S, Dolia SN, Bhatnagar D, Saxena VK, 2018. Structural and magnetic behavior of nanocrystalline Cr doped Co-Mg ferrite. *Ceramics International* 44 6747–6753.
- Jaidka S, Khan S, Singh K, 2018. Na₂O doped CeO₂ and their structural, optical, conducting and dielectric properties. *Physica B: Condensed Matter* 550 189–198.
- Kaiser M, 2012. Electrical conductivity and complex electric modulus of titanium doped nickel–zinc ferrites. *Physica B* 407 606–613.
- Kaiser M, 2016. Magnetic and electric modulus properties of In substituted Mg–Mn–Cu ferrites. *Materials Research Bulletin* 73 452-458.
- Kaur M, Jain P, Singh M, 2015. Studies on structural and magnetic properties of ternary cobalt magnesium zinc (CMZ) Co_{0.6-x}Mg_xZn_{0.4}Fe₂O₄ (x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6) ferrite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 162 332-339.
- Köseoğlu Y, Oleiwi MIO, Yilgin R, Koçbay AN, 2012. Effect of chromium addition on the structural, morphological and magnetic properties of nano-crystalline cobalt ferrite system. *Ceramics International* 38 6671–6676.
- Köseoğlu Y, Şentürk E, Eyüpoğlu V, Şaşmaz Kuru T, Hashim M, Meena SS, 2016. Structural, Conductivity, and Dielectric Properties of Co_{0.5}Mg_{0.5}La_{0.1}Fe_{1.9}O₄ Ferrite Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29 2813-2819.
- Kumar G, Sharma S, Kotnala RK, Shah J, Shirsath SE, Batoo KM, Singh M, 2013. Electric, dielectric and ac electrical conductivity study of nanocrystalline cobalt substituted Mg–Mn ferrites synthesized via solution combustion technique. *Journal of Molecular Structure* 1051 336–344.
- Kuru M, Şaşmaz Kuru T, Bağcı S, 2019. The role of the calcium concentration effect on the structural and dielectric properties of mixed Ni–Zn ferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (6) 5438-5453.
- Li LZ, Zhong XX, Wang R, Tu XQ, 2017. Structural, magnetic and electrical properties of Zr-substituted NiZnCo ferrite nanopowders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 435 58–63.
- Manikandan A, Durka M, Antony SA, 2015. Role of Mn²⁺ Doping on Structural, Morphological, and Opto-Magnetic Properties of Spinel Mn_xCo_{1-x}Fe₂O₄ (x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5) Nanocatalysts. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28 2047–2058.
- Mazen SA, Abu-ElsaadNI, 2017. Dielectric properties and impedance analysis of polycrystalline Li-Si ferrite prepared by high energy ball milling technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 442 72–79.
- Mund HS, Ahuja BL, 2017. Structural and magnetic properties of Mg doped cobalt ferrite nano particles prepared by sol-gel method. *Materials Research Bulletin* 85 228–233.
- Naidu KCB, Kiran SR, Madhuri W, 2017. Investigations on transport, impedance and electromagnetic interference shielding properties of microwave processed NiMg ferrites. *Materials Research Bulletin* 89 125-138.
- Oumezzine E, Hcini S, Rhouma FIH, Oumezzine M, 2017. Frequency and temperature dependence of conductance, impedance and electrical modulus studies of Ni_{0.6}Cu_{0.4}Fe₂O₄ spinel ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* 726, 5 187-194.
- Patil SB, Patil RP, Ghodake JS, Chougule BK, 2014. Temperature and frequency dependent dielectric properties of Ni–Mg–Zn–Co ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 350 179–182.
- Polat O, Coskun M, Coskun FM, Zlamal J, Durmus Z, Caglar M, Turut A, 2020. Influence of transition element Os substitution on the structural and electrical features of perovskite structure LaCr_{1-x}Os_xO₃. *Materials Research Bulletin* 124 110759.

- Pawar RA, Patange SM, Tamboli QY, Ramanathan V, Shirsath SE, 2016. Spectroscopic, elastic and dielectric properties of Ho³⁺ substituted Co-Zn ferrites synthesized by sol-gel method. *Ceramics International* 42 16096–16102.
- Pervaiz E, Gul IH, 2014. High frequency AC response, DC resistivity and magnetic studies of holmium substituted Ni-ferrite: A novel electromagnetic material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 349 27–34.
- Rafiq MA, Khan MA, Asghar M, Ilyas SZ, Shakir I, Shahid M, Warsi MF, 2015. Influence of Co²⁺ on structural and electromagnetic properties of Mg–Zn nanocrystals synthesized via co-precipitation route. *Ceramics International* 41 10501–10505.
- Ramarao K, Babu BR, Babu BK, Veeraiah V, Ramarao SD, Rajasekhar K, Rao AV, 2018. Composition dependence of structural, magnetic and electrical properties of Co substituted magnesium ferrite. *Physica B: Physics of Condensed Matter* 528 18–23.
- Ramesh S, Dhanalakshmi B, Sekhar BC, Subba Rao PSV, Parvatheeswara Rao B, 2016. Effect of Mn/Co substitutions on the resistivity and dielectric properties of nickel–zinc ferrites. *Ceramics International* 42 9591–9598.
- Rao P, Godbole R, Bhagwat S, 2016. Nanocrystalline Pd: NiFe₂O₄ thin films: A selective ethanol gas sensor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416 292-298.
- Raut AV, Kurmude DV, Shengule DR, Jadhav KM, 2015. Effect of gamma irradiation on the structural and magnetic properties of Co–Zn spinel ferrite nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 63123–128.
- Ren X, Xu G, 2014. Electromagnetic and microwave absorbing properties of NiCoZn-ferrites doped with La³⁺. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 354 44–48.
- Safi R, Ghasemi A, Shoja-Razavi R, 2016. Factors controlling magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation: Modeling and optimization using response surface methodology *Ceramics International* 42 15818–15825.
- Sekulić DL, Lazarević ZZ, Jovalekić ČD, Milutinović AN, Romčević NZ, 2016. Impedance Spectroscopy of Nanocrystalline MgFe₂O₄ and MnFe₂O₄ Ferrite Ceramics: Effect of Grain Boundaries on the Electrical Properties. *Science of Sintering*, 48 17-28.
- Sharma J, Sharma N, Parashar J, Saxena VK, Bhatnagar D, Sharma KB, 2015. Dielectric properties of nanocrystalline Co-Mg ferrites. *Journal of Alloys and Compounds* 649 362-367.
- Sharma R, Thakur P, Kumar M, Thakur N, Negi NS, Sharma P, Sharma V, 2016. Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds* 684 569-581.
- Shinde TJ, Gadkari AB, Vasambekar PN, 2010. Effect of Nd³⁺ substitution on structural and electrical properties of nanocrystalline zinc ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 2777–2781.
- Sun L, Zhang R, Ni Q, Cao E, Hao W, Zhang Y, Ju L, 2018. Magnetic and dielectric properties of Mg_xCo_{1-x}Fe₂O₄ ferrites prepared by the sol-gel method. *Physica B: Condensed Matter* 545 4–11.
- Sundararajan M, Kennedy LJ, Nithya P, Vijaya JJ, Bououdina M, 2017. Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 108 61–75.
- Sutka A, Gross KA, 2016. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B* 222 95–105.
- Şaşmaz Kuru T, Şentürk E, 2016. Humidity sensing properties of ferrite based Al-Cd nanoparticles as a fast response sensor device. *Sensors and Actuators A* 249 62–67.
- Şaşmaz Kuru T, Şentürk E, Eyüpoğlu V, 2017. Overlapping Large Polaron Conductivity Mechanism and Dielectric Properties of Al_{0.2}Cd_{0.8}Fe₂O₄ Ferrite Nanocomposite, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 30, 647-655.
- Şaşmaz Kuru T, Kuru M, Bağcı S, 2018. Dielectric, humidity behavior and conductivity mechanism of Mn_{0.2}Ni_{0.3}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrite prepared by co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 17160-17169.
- Thomas N, Jithin PV, Sudheesh VD, Sebastian V, 2017. Magnetic and dielectric properties of magnesium substituted cobalt ferrite samples synthesized via one step calcination free solution combustion method. *Ceramics International* 43 7305–7310.

- Vasoya NH, Jha PK, Saija KG, Dolia SN, Zankat KB, Modi KB, 2016. Electric Modulus, Scaling and Modeling of Dielectric Properties for Mn²⁺-Si⁴⁺ Co-substituted Mn-Zn Ferrites. *Journal of Electronic Materials*, 45(2) 917-927.
- Wu X, Wu W, Qin L, Wang K, Ou S, Zhou K, Fan Y, 2015. Structure and magnetic properties evolution of nickel-zinc ferrite with lanthanum substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 379 232–238.
- Yadav RS, Kuřitka I, Vilcakova J, Urbánek P, Machovsky M, Masař M, Holec M, 2017. Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 110 87–99.
- Yadav RS, Kuřitka I, Vilcakova J, Havlica J, Masilko J, Kalina L, Tkacz J, Enev V, Hajdúchová M, 2017. Structural, magnetic, dielectric, and electrical properties of NiFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles prepared by honey-mediated sol-gel combustion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 107 150-161.
- Yang Y, Li M, Ren Y, Li Y, Xia C, 2018. Magnesium oxide as synergistic catalyst for oxygen reduction reaction on strontium doped lanthanum cobalt ferrite. *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (7) 3797-3802.

A Theoretical Study of 2-hydroxyethyl Substituted NHC Precursors Containing ortho-, meta- and para- methylbenzyl: Global Reactivity Descriptors and Prediction of Biological Activities

Duygu BARUT CELEPCİ^{1*}

ABSTRACT: In this work, three 2-hydroxyethyl substituted *N*-heterocyclic carbene (NHC) precursors containing ortho-, meta- and para- methylbenzyl fragments are characterized theoretically. Theoretical calculations are performed to gain insight into these three molecules' electronic properties (HOMO-LUMO energy, MEP and global reactivity descriptors) and biological behaviors. Also, atomic charges are calculated and molecular orbital analysis is performed. In order to investigate the stability of the molecules resulting from hyperconjugative interactions and charge delocalization, natural bond orbital (NBO) analysis is used. A predictive study for the biological activities is carried out using PASS (prediction of activity spectra for biologically active structures) online software. Biological activity predictions showed the substance P antagonist, analgesic and antiinflammatory activities of the compounds.

Keywords: N-heterocyclic precursors, DFT, PASS online

¹ Duygu BARUT CELEPCİ (Orcid ID: 0000-0003-1581-6208), Dokuz Eylül University, Faculty of Science, Department of Physics, İzmir, Turkey

*Corresponding Author: Duygu BARUT CELEPCİ, e-mail: duygu.barut@deu.edu.tr

INTRODUCTION

Carbene precursors such as benzimidazolium salts have attracted great attention in organic chemistry by virtue of its structural and electronic properties (Hopkinson et al., 2014; Sarı et al., 2018). Especially, the NHC precursors can form complexes almost with all of the transition metals (Dragutan et al., 2007; Nirmala and Viswanathamurthi, 2016) so, they have attracted interest in biological activity studies due to their strong activity in enzyme inhibition studies (Zou et al., 2018). In our previous study, the investigations on the biological activity of 2-hydroxyethyl substituted NHC compounds containing methylbenzyl substituents show that these compounds have exhibited biological activity (Erdemir et al., 2018). Indeed, biological experiments are often limited in terms of sample, time and cost. Besides, DFT-based reactivity descriptors are advantageous and generally be consistent with the experimental observations (Chattaraj et al., 2003). In recent years, the prediction of the reactivity of chemical systems is one of the main objectives of theoretical chemistry. Density functional theory (DFT) has been quite successful in providing the theoretical groundwork of this purpose. For analyzing and understanding the biological reactivity of the chemical systems, several reactivity descriptors have been proposed. In this work, electronic properties and biological reactivity studies of three compounds **2e** (ortho-substituted), **2f** (meta-substituted), and **2g** (para-substituted) were carried out. Geometries of the compounds were optimized and bonding parameters were compared to the experimental data. Frontier molecule orbitals (HOMO and LUMO) and the energy values were computed. The global reactivity descriptors were examined to get an idea of the reactive nature of the compounds. NBO analysis was performed to investigate the stability of the molecules resulting from hyperconjugative interactions and charge delocalization. Natural population analysis (NPA) was also carried out. The putative biological activity spectra of the compounds were predicted.

It is believed that this kind of study will contribute to getting a fast knowledge of the chemical behavior of 2-hydroxyethyl substituted NHC salts. As proved by enzyme inhibition studies (Erdemir et al., 2018), these compounds can be a candidate as new drugs for therapy of some diseases such as osteoporosis, gastric and duodenal ulcers, glaucoma, mountain sickness, epilepsy or neurological disturbances.

MATERIALS AND METHODS

The synthesis and crystallization studies of the structures **2e**, **2f**, and **2g** were performed by Prof. Dr. Yetkin Gök at İnönü University Scientific and Technology Center, and structural determinations were carried out at Dokuz Eylül University X-ray Crystallography Laboratory (Erdemir et al., 2018). The CCDC codes of the structures are 1568021 for **2e**, 1568019 for **2f** and 1568020 for **2g**.

Computational Procedure

All the quantum chemical calculations were carried out at Density Functional Theory (DFT) method employing B3LYP/Lanl2dz basis set using Gauss-View6 molecular visualization and Gaussian 09W program packages (Frisch et al., 2010; Dennington et al., 2016). The natural bonding orbital (NBO) calculations were performed using NBO 3.1 program as implemented in Gaussian 09W package to get detailed insight about the charge transfer, intramolecular interactions and investigate the delocalization or hyperconjugative interactions in the molecular systems of **2e**, **2f** and **2g** (Glendening et al., 1995). The biological activity spectra of studied compounds were obtained by the PASS Online Program (Anonymous, 2014).

RESULTS AND DISCUSSION

Geometry Optimization of The Compounds

The optimized ground state geometry of the compounds at DFT/B3LYP/Lan12dz level of the theory and the superimposition of the experimental and calculated structures are shown in Figure 1. The correlations between the theoretical and experimental bonding parameters are displayed in Figure 2. As can be seen from Figure 1 that the best overlay of the experimental and theoretical structure occurs at **2g**. There are some discrepancies for **2e** and **2f**, especially in the substituted methylbenzyl and hydroxyethyl moieties. It is clearly understood that the theoretical calculations of the isolated structure are carried out in the gas phase, while the experimental molecular structures are in a solid-state form likely caused these differences. Also, the experimental structures have O–H···I type intermolecular interactions, which may cause discrepancies in the bonding parameters.

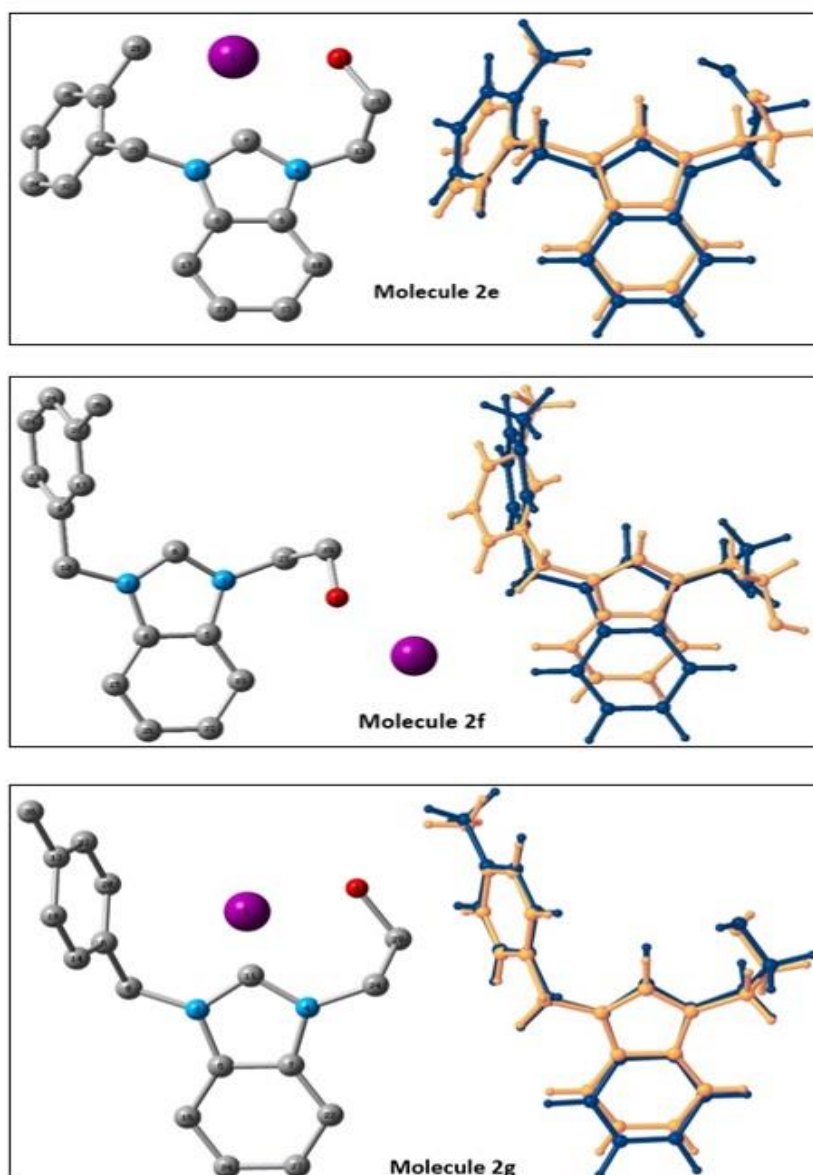


Figure.1 Atom-by-atom superimposition of the calculated structure (blue) and the crystal structure (orange) of the compounds **2e**, **2f** and **2g**.

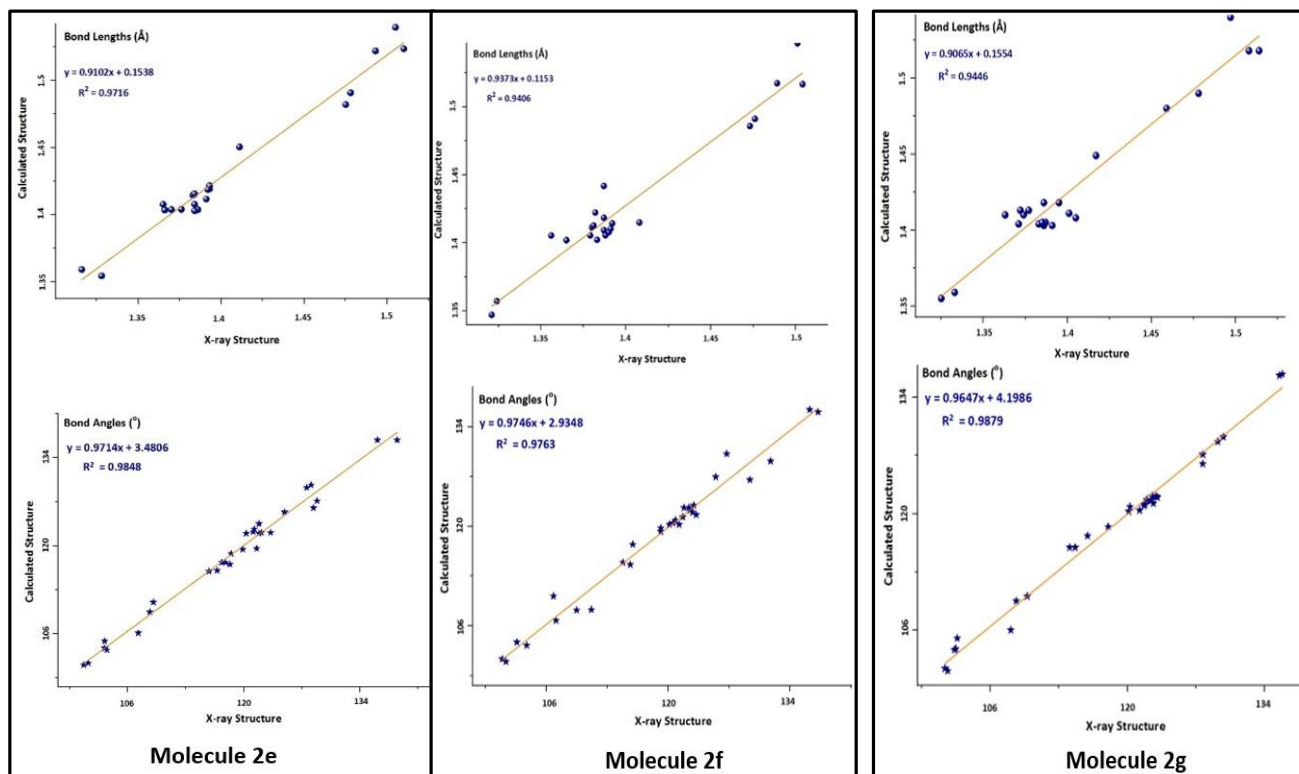


Figure.2 The correlations between the theoretical and experimental bonding parameters for the compounds **2e**, **2f** and **2g**.

Atomic Charges: Mullikan Population Analysis (MPA) and Natural Population Analysis (NPA)

Mulliken population analysis (MPA) and natural population analysis (NPA) have an important role in the application of quantum chemical calculations. The atomic charge distribution of acceptor and donor atoms in molecules affects molecular polarizability, dipole moment, electronic structure, acidity-basicity behavior and a lot of properties of a molecular system and electrostatic potential surfaces (Balachandran and Primala, 2012; Lakshmi and Balachandran, 2013). MPA and NPA analyses of the structures were performed using B3LYP/Lan12dz level of calculation and the list of all calculated atomic charges is given in Table 1. They were obtained from Natural Bond Orbital (NBO) results. The analyses reveal the presence of electrophilic and nucleophilic atomic charges. According to the Table, NPA's net charges are mostly longer than Mulliken charges. The iodide anions of the compounds display high nucleophilic behavior with their negative donor atomic charges, while the C_{carbene}-H and The O-H protons have the highest positive charge values. So, iodide anions attack these hydrogen atoms, which is the most reactive site of the molecules.

Frontier Molecular Orbitals (FMOs) and Molecular Electrostatic Potential (MEP)

The FMOs theory involving HOMO and LUMO is one of the most important theories to introduce the chemical stability of a molecule (Gunasekaran et al., 2008). The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies provide deep information about the energy distribution and energetic behavior of compounds and complexes. The high value of E_{HOMO} shows how easy of donating an electron to the unoccupied orbital of the receptor molecule, while the small value of E_{LUMO} indicates the small resistance to accept electrons so that it can easily accept electrons. The energy gap (Δ) displays the chemical reactivity and kinetic stability of a molecule. A large frontier orbital gap describes a hard molecule and much less polarizability. The soft systems have a small frontier orbital gap and highly polarizable. Also, a large HOMO–LUMO gap implies high molecular

stability and aromaticity low reactivity in chemical reactions, while a small HOMO–LUMO gap is related to anti-aromaticity. The distributions of the HOMO and LUMO orbitals computed at the B3LYP/Lan12dz level for three molecules are displayed in Figure 3. The compounds have 75 occupied MOs. For all molecules, the HOMOs are localized on the I ions, while the LUMOs are distributed over the benzimidazole fragment. The HOMO-LUMO energy gap (Δ) of the molecules are given in Table 2. As can be seen, **2f** has the narrowest frontier orbital gap of all molecules.

Table 1. Mulliken population analysis (MPA) and Natural population analysis (NPA) from NBO calculation.

2e			2f			2g		
Atom	Mulliken	NPA	Atom	Mulliken	NPA	Atom	Mulliken	NPA
I1	-0.6946	-0.7973	I1	-0.7736	-0.8646	I1	-0.7024	-0.8014
O2	-0.5037	-0.8251	O4	-0.4735	-0.8113	O2	-0.4991	-0.8226
N4	-0.1652	-0.4049	N2	-0.1707	-0.3972	N3	-0.1417	-0.3900
N5	-0.1184	-0.3877	N3	-0.1211	-0.3745	N4	-0.1597	-0.4050
C6	0.2514	0.1643	C5	0.3224	0.1699	C5	0.2768	0.1672
C7	-0.1126	0.3471	C6	-0.0806	0.3279	C6	0.4435	-0.0721
C9	0.2673	0.1673	C8	0.2387	0.1566	C7	0.2526	0.1644
C10	-0.3229	-0.2316	C9	0.4052	-0.0647	C8	-0.5158	-0.2127
C12	0.3226	-0.0593	C10	-0.4868	-0.2111	C11	-0.1124	0.3439
C13	-0.3140	-0.2143	C13	-0.3896	-0.2230	C13	0.4404	0.0044
C15	-0.2015	-0.2002	C15	-0.3100	-0.2527	C14	-0.3705	-0.2050
C17	-0.3023	-0.2273	C17	-0.5427	-0.2256	C16	-0.3199	-0.2261
C19	-0.2474	-0.0645	C19	-0.2761	-0.1862	C18	-0.4105	-0.2179
C22	0.2457	0.0028	C21	-0.3741	-0.2297	C20	-0.3929	-0.2011
C23	-0.2098	-0.1994	C24	-0.3503	-0.2074	C22	-0.3193	-0.2317
C25	-0.5800	-0.2143	C26	-0.1953	-0.1874	C24	-0.3156	-0.2148
C28	-0.7746	-0.6659	C28	0.4290	0.0125	C27	-0.2028	-0.2003
C32	-0.3588	-0.2067	C29	-0.2543	-0.0620	C29	-0.2485	-0.0637
C34	-0.2434	-0.2135	C32	-0.2187	-0.1933	C32	-0.3624	-0.2088
C36	-0.3376	-0.2094	C34	-0.2146	-0.1925	C34	-0.2045	-0.2003
C38	-0.2299	-0.1993	C36	-0.7547	-0.6523	C36	-0.7533	-0.6516
H3	0.3357	0.4899	H7	0.3108	0.2461	H9	0.1976	0.2248
H8	0.3787	0.2741	H11	0.2401	0.2409	H10	0.2931	0.2653
H11	0.2369	0.2307	H12	0.2399	0.2386	H12	0.3818	0.2800
H14	0.2390	0.2366	H14	0.2418	0.2235	H15	0.2214	0.2149
H16	0.2322	0.2303	H16	0.2397	0.2288	H17	0.2411	0.2333
H18	0.2362	0.2319	H18	0.2482	0.2230	H19	0.2261	0.2172
H20	0.2225	0.2135	H20	0.2959	0.2693	H21	0.2870	0.2469
H21	0.1982	0.2060	H22	0.1921	0.2235	H23	0.2361	0.2304
H24	0.2320	0.2305	H23	0.2781	0.2629	H25	0.1950	0.2223
H26	0.2941	0.2644	H25	0.2384	0.2250	H26	0.2375	0.2367
H27	0.2095	0.2319	H27	0.2321	0.2304	H28	0.2317	0.2299
H29	0.2492	0.2386	H30	0.2251	0.2169	H30	0.1977	0.2056
H30	0.2207	0.2361	H31	0.1792	0.1889	H31	0.2211	0.2121
H31	0.2180	0.2289	H33	0.2487	0.2402	H33	0.2324	0.2230
H33	0.2113	0.2101	H35	0.2321	0.2284	H35	0.2322	0.2303
H35	0.2245	0.2212	H37	0.2273	0.2365	H37	0.2229	0.2325
H37	0.2292	0.2194	H38	0.2207	0.2332	H38	0.2175	0.2296
H39	0.2257	0.2218	H39	0.2172	0.2257	H39	0.2079	0.2204
H40	0.1963	0.2232	H40	0.3325	0.4870	H40	0.3379	0.4902

The molecular electrostatic potential (MEP) is related to the electron density. It is an important descriptor for understanding the reactive behavior in both electrophilic and nucleophilic reactions and hydrogen bonding reactions (Okulik and Jubert, 2005). In the MEP profile, the blue colored areas represent the positive potential regions, which demonstrates the strongest attraction, whereas the red colors are the maximum negative potential sections, indicates the repulsion. In the present study, the MEP diagrams

of the molecules are illustrated in Figure 4. The negative regions are associated with oxygen atoms and iodide ions. It can be suggested that the most preferred regions for the electrophilic attack are around these regions. The net charges of these atoms (see Table 1) confirmed the MEP output. On the other hand, the most maximum positive regions are localized on the remainder of the molecules.

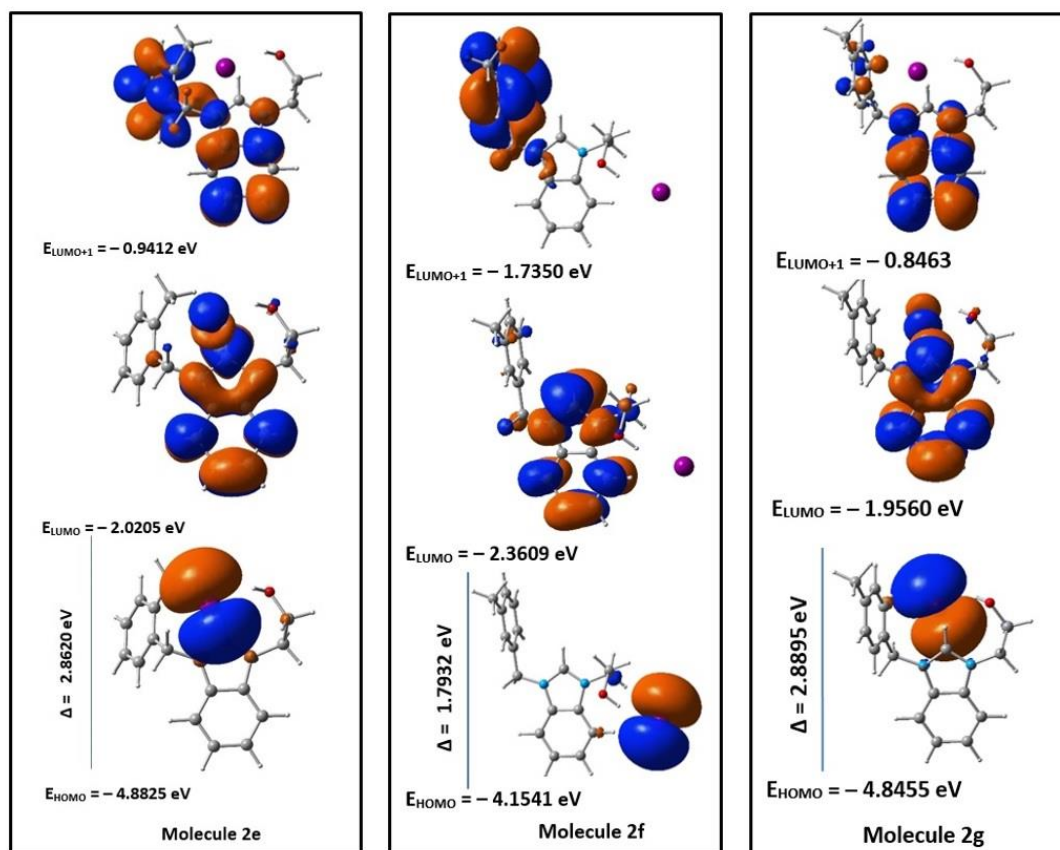


Figure 3. Electronic distribution of HOMO and LUMO energy levels for the compounds **2e**, **2f** and **2g**.

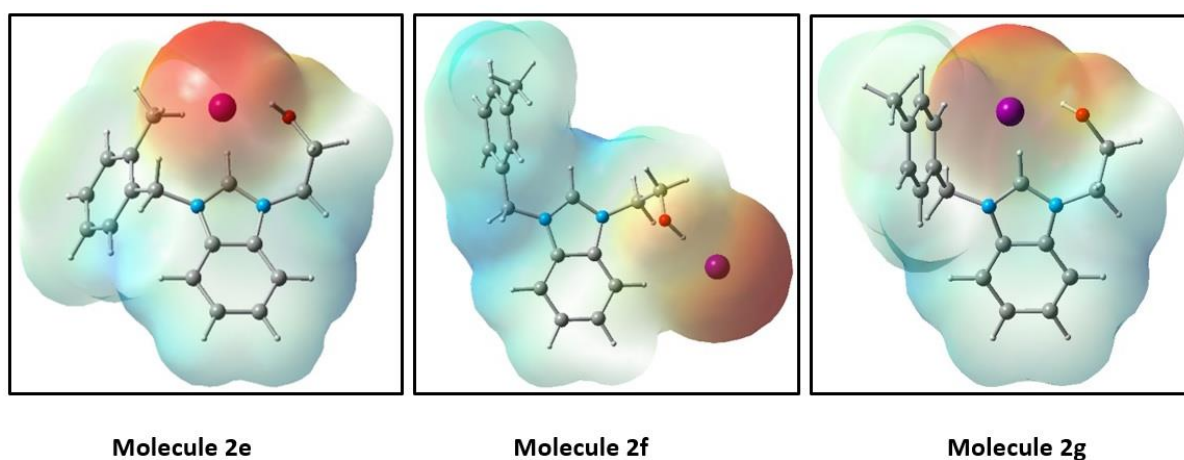


Figure 4. The MEP diagram of the molecules. The maximum positive regions are shown in blue, whereas the maximum negative ones are in red color.

Natural Bond Orbital Analysis

NBO analysis gives an important insight into the interactions in both filled and virtual orbital spaces that could enhance the analysis of intra- and inter-molecular interactions (Meenakshi, 2017). The interactions depend on the energy difference between interacting orbitals, and the strong interactions occur between the donor and acceptor. In order to calculate the stabilization energy for each donor (i) and acceptor (j) within $i \rightarrow j$ delocalization, the second-order perturbation analysis of the Fock matrix is used. The estimated energy can be determined as; $E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F_{ij}^2}{E_j - E_i}$; where q_i is donor orbital occupancy, E_i and E_j are diagonal elements and F_{ij} is the off-diagonal NBO Fock matrix element. The larger the $E(2)$ value implies the more intensive interaction between electron donors and acceptors (Xavier and Gobinath, 2012). The natural bond orbitals' (NBO) calculations for the structures **2e**, **2f** and **2g** were performed at the DFT/B3LYP/Lanl2dz method. The stabilization energies of the most important interactions between donor and acceptor are given in Table 2. According to the table, the strongest interactions ($\pi^* \rightarrow \pi^*$) occur in the *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand for all molecules. In the benzene ring of the NHC ring system, interactions between the pi-electrons of the carbon atoms have the highest energy. The electron donations from a lone-pair orbital on the nitrogen atoms of *N*-benzimidazole rings have also high stabilization energies.

Table 2. The Second Order Perturbation Theory Analysis Results of the Fock Matrix in NBO Basis for **2e**, **2f** and **2g** at B3LYP/6-31G* level of the theory.

Donor (i)	Acceptor (j)	E(2) kJ mol ⁻¹	E _j - E _i (a.u)	F _{ij} (a.u)
2e				
π^* C6-C9	π^* C10-C15	204.22	0.02	0.082
π^* C6-C9	π^* C17-C23	186.56	0.02	0.082
LP(1) N5	π^* N4-C7	83.64	0.21	0.120
LP(1) N5	π^* C6-C9	34.79	0.28	0.089
2f				
π^* C9-C13	π^* C24-C34	288.99	0.01	0.082
π^* C9-C13	π^* C17-C28	221.31	0.01	0.080
π^* C5-C8	π^* C15-C26	168.16	0.02	0.080
π^* C15-C26	π^* C19-C32	113.56	0.02	0.080
LP(1) N3	π^* N2-C6	92.42	0.20	0.121
2g				
π^* C5-C7	π^* C22-C27	206.50	0.02	0.082
π^* C5-C7	π^* C16-C34	189.68	0.02	0.082
LP(1) N3	π^* N4-C11	82.33	0.21	0.119

Global Reactivity Descriptors Calculation

DFT method provides an important vision on molecular structure stability and reactivity (Choudhary et al., 2019). The global reactivity descriptors calculated using the DFT method play an essential and reliable role to understand the biological activities in many studies. The global hardness (η) measures the resistance to change in electron density. Chemical potential (μ) measures the escaping tendency of an electron. If the chemical potential is greater, then the compound is less stable or more

reactive. Electronegativity (χ) describes the ability of a molecule not to let out its electrons. Electrophilicity index (ω) characterizes the electrophilic power of the molecule, it measures the tendency of the species to accept electrons. Softness (S) is the inverse of hardness, the stability of a molecule decreases with the increasing global softness of a molecule. The maximum charge transfer (ΔN_{max}), describes the propensity of the system to acquire additional electronic charge from the environment (Mendoza-Huizar, 2014). These global reactivity parameters can be defined as:

$$\mu = -\frac{(I+A)}{2} \quad \chi = -\mu \quad \eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (1)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad S = \frac{1}{2\eta} \quad \Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (2)$$

It could be seen in Table 3 that the most reactive molecule is **2f** with its smallest energy gap. A smaller energy gap indicates a softer compound. The softness (S) of the **2f** is the highest among the other molecules, so the hardness descriptor is the smallest. Also, its chemical potential (μ) and electrophilicity index (ω) values are the greatest and the maximum charge transfer capability (ΔN_{max}) is the highest of all molecules.

Table 3. Global descriptors of chemical reactivity of the NHC precursors

(eV)	2e	2f	2g
E_{HOMO} (-I)	-4.8825	-4.1541	-4.8455
E_{LUMO} (-A)	-2.0205	-2.3609	-1.9560
E_{gap}	2.8620	1.7932	2.8895
Electronegativity χ	3.4515	3.2575	3.4008
Chemical hardness η	1.4310	0.8966	1.4448
Electronic chemical potential μ	-3.4515	-3.2575	-3.4008
Electrophilicity index ω	4.1624	5.9175	4.0026
Softness S	0.3490	0.5577	0.3461
Maximum charge transfer capability ΔN_{max}	2.4119	3.6332	2.3538

Theoretical Assessment of Biological Activity with PASS

The PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) computer program is an estimation tool, which allows predicting the probable profile of biological activity of a drug-like organic compound based on its structural formula. The average accuracy of prediction is about 95% according to leave-one-out-cross validation (LOOCV) estimation (Filimonov and Poroikov, 2008; Filimonov et al., 2014).

The biological activity spectra of the 2-hydroxyethyl substituted benzimidazolium salts were theoretically obtained by the PASS Online program and the analysis results were enlisted in Table 4. According to the data, all compounds are very likely to be Substance P antagonist, anti-inflammatory, analgesic, non-opioid analgesic, anaphylatoxin receptor antagonist, and with corresponding P_a values, which are higher than 0.7. In our previous study, experimental biological activity behaviors of these structures were investigated (Erdemir et al., 2018). PASS online results also reveal that these compounds have some potential biological activities, may be a potential source for the future development of medicines.

Table 4. Biological activity assessment using PASS online software.

Activity	2e		2f		2g	
	P_a	P_i	P_a	P_i	P_a	P_i
Substance P antagonist	0.862	0.002	0.853	0.002	0.872	0.002
Antiinflammatory	0.837	0.005	0.823	0.005	0.828	0.005
Analgesic	0.832	0.005	0.895	0.004	0.899	0.004
Analgesic, non-opioid	0.794	0.005	0.854	0.004	0.855	0.004
Anaphylatoxin receptor antagonist	0.707	0.023	-	-	0.707	0.023
Antieczematic	-	-	-	-	0.702	0.045

CONCLUSION

In this work, theoretical aspects of three 2-hydroxyethyl substituted *N*-heterocyclic carbene (NHC) precursors containing ortho-, meta- and para- methylbenzyl fragments were investigated. Geometric parameters were calculated and compared to the experimental results. Most of the results were found to be compatible with the crystal structures. The frontier molecular orbitals were visualized and the HOMO–LUMO energy gap revealed the charge transfer interactions involved in the compounds. Global reactivity descriptors were also computed to point out the activation of the molecules and **2f** was found to be the most reactive molecule. In order to investigate the stability of the molecules resulting from hyperconjugative interactions and charge delocalization, Natural bond orbital (NBO) analysis was used. Biological activity predictions showed that all structures have especially a high substance P antagonist, antiinflammatory, and analgesic activities.

ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks Assoc. Prof. Dr. Muhittin Aygün for the use of the Gaussian 09W/Gauss View package program.

REFERENCES

- Anonymous, 2014. Prediction of the Biological Activity Spectra of Organic Compounds Using the Pass Online Web Resource. <http://www.way2drug.com/PASSOnline/>.
- Balachandran V, Parimala K, 2012. Tautomeric purine forms of 2-amino-6-chloropurine (N_9H_{10} and N_7H_{10}): Structures, vibrational assignments, NBO analysis, hyperpolarizability, HOMO–LUMO study using B3 based density functional calculations, *Spectrochimica Acta A* 96:340-351.
- Chattaraj PK, Nath S, Maiti B, 2003. *Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery*. Marcel Dekker. New York.
- Choudhary VK, Bhatt AK, Dash D, Sharma N, 2019. DFT Calculations on Molecular Structures, HOMO–LUMO Study, Reactivity Descriptors and Spectral Analyses of Newly Synthesized Diorganotin (IV) 2-Chloridophenylacetohydroxamate Complexes, *Journal of Computational Chemistry* 40:2354-2363.
- Dennington R, Keith TA, Millam JM, 2016. *GaussView, Version 6*, Semichem Inc. Shawnee Mission. KS.
- Dragutan V, Dragutan I, Delaude L, Demonceau A, 2007. NHC–Ru complexes—Friendly catalytic tools for manifold chemical transformations. *Coordination Chemistry Reviews* 251:765-794.
- Erdemir F, Barut Celepci D, Aktaş A, Taslimi P, Gök Y, Karabıyık H, Gülçin İ, 2018. 2-Hydroxyethyl substituted NHC precursors: Synthesis, characterization, crystal structure and carbonic anhydrase, α -glycosidase, butyrylcholinesterase, and acetylcholinesterase inhibitory properties, *Journal of Molecular Structure* 1155:797-806.
- Filimonov DA, Lagunin AA, Glorizova TA, Rudik AV, Druzhilovskii DS, Pogodin PV, Poroikov VV, 2014. Prediction of the Biological Activity Spectra of Organic Compounds Using the Pass Online Web Resource, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 50:444-457.

- Filimonov DA, Poroikov VV, 2008. RSC Publishing. Cambridge. 182-216.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Petersson GA, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A, Bloino J, Janesko BG, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian HP, Ortiz JV, Izmaylov AF, Sonnenberg JL, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski VG, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery JA, Peralta JJE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Millam JM, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Farkas O, Foresman JB, and Fox DJ, 2010. Gaussian 09 Revision B.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT.
- Glendening ED, Badenhoop JK, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F, 1995. NBO Version 3.1. Theoretical Chemistry Institute. University of Wisconsin. Maddison.
- Gunasekaran S, Balaji RA, Kumeresan S, Anand G, Srinivasan S, 2008. Experimental and theoretical investigations of spectroscopic properties of N-acetyl-5-methoxytryptamine, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy 53:149-162.
- Hopkinson MN, Richter C, Schedler M, Glorius F, 2014. An overview of N-heterocyclic carbenes. Nature 510:485-496.
- Lakshmi A, Balachandran V, 2013. Rotational isomers, NBO and spectral analyses of N-(2-hydroxyethyl) phthalimide based on quantum chemical calculations, Journal of Molecular Structure 1033:40-50.
- Meenakshi R, 2017. Spectral investigations, DFT based global reactivity descriptors, Inhibition efficiency and analysis of 5-chloro-2-nitroanisole as π -spacer with donor-acceptor variations effect for DSSCs performance, Journal of Molecular Structure 1127:694-707.
- Mendoza-Huizar LH, 2014. Chemical Reactivity of Quinmerac Herbicide Through the Fukui Function, Acta Chimica Slovenica 61:694-702.
- Nirmala M, Viswanathamurthi P, 2016. Design and synthesis of ruthenium(II) OCO pincer type NHC complexes and their catalytic role towards the synthesis of amides, Journal of Chemical Sciences 128:9-21.
- Okulik N, Jubert AH, 2005. Theoretical Analysis of the Reactive Sites of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs, Internet Electronic Journal of Molecular Design 4:17-21.
- Sarı Y, Aktaş A, Taslimi P, Gök Y, Gülçin İ, 2018. Novel N-propylphthalimide- and 4-vinylbenzyl-substituted benzimidazole salts: Synthesis, characterization, and determination of their metal chelating effects and inhibition profiles against acetylcholinesterase and carbonic anhydrase enzymes. Journal of Biochemical and Molecular Toxicology 32:e22009.
- Xavier RJ, Gobinath E, 2012. FT-IR, FT-Raman, *ab initio* and DFT studies, HOMO-LUMO and NBO analysis of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole, Spectrochimica Acta A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy 86:242-251.
- Zou T, Lok CN, Wan PK, Zhang ZF, Fung SK, Che CM, 2018. Anticancer metal-N heterocyclic carbene complexes of gold, platinum and palladium. Current Opinion in Chemical Biology 43:30-36.

Süt ve Süt Ürünlerinde Bulunan Biyoaktif Peptitler ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Ezgi EDEBALI^{1*}, Salih ÖZDEMİR¹, Cihat ÖZDEMİR²

ÖZET: Proteinler insan sağlığı için önemli organik maddeler olup, vücut için gerekli tüm aminoasitleri sağlamaktadırlar. Süt proteinleri çok önemli biyoaktif peptit kaynağı olarak kabul edilmektedir. Sığır sütü, kolostrum ve diğer süt türleri doğal biyoaktif peptitlerin en önemli doğal kaynağı olarak görülmektedir. Biyoaktif peptitler süttten; kazein ve serum proteinlerinden elde edilebilir. Süttten elde edilen biyoaktif peptitler gıdalarda sağlığı geliştiren maddeler olarak tanımlanmıştır. Bu peptitler insanlarda sinir, gastrointestinal, kardiyovasküler ve immün sistemin gelişmesine katkı sağlamaktadır. Böylece peptitler kanser, osteoporoz, hipertansiyon ve diğer sağlık sorunlarının önlenmesinde hayati bir rol oynar. Biyolojik aktivitenin çoğunluğu doğal proteinlerin birincil sekansıdır ve enzimatik hidroliz, proteoliz ya da mikrobiyal fermentasyon sonucunda serbest bırakılabilmektedir. Fermente süt ürünlerinde, ekşi sütlerde, peynir altı suyunda ve olgunlaşmış peynirlerde biyoaktif peptitler yüksek düzeyde belirlenmiştir. Peynir üretimi gerçekleştirilirken ideal proteolitik aktivite ve biyoaktif miktarını artırmak için ideal bakteri suşunun ve bakteri kombinasyonunun seçilmesi önemlidir.

Anahtar Kelimeler: Süt ürünleri, Biyoaktif peptitler, İnsan sağlığı, Proteoliz

Bioactive Peptides in Milk and Dairy Products and Their Effects on Human Healths

ABSTRACT: Proteins are important organic components for human health and they provide all necessary amino acids for the body. Milk proteins are considered very important source of bioactive peptides. Bovine milk, colostrum and other milk types are seen as the most important natural source of natural bioactive peptides. Bioactive peptides from milk; It can be obtained from casein and serum proteins. Bioactive peptides derived from milk have been identified as foods promoting health in foods. These peptides contribute to the development of the nervous, gastrointestinal, cardiovascular and immune systems in humans. Thus, it plays a vital role in the prevention of cancer, osteoporosis, hypertension and other health problems. The majority of biological activity is the primary sequence of natural proteins and can be released by enzymatic hydrolysis, proteolysis or microbial fermentation. Bioactive peptides have been identified in fermented milk products, sour milk, whey and ripened cheeses. It is also important to select the ideal bacterial strain and bacterial combination for ideal proteolytic activity and increase the bioactive peptide amount when producing the cheese.

Keywords: Dairy products, Bioactive peptides, Human health, Proteolysis

¹Ezgi EDEBALI (Orcid ID: 0000-0001-6912-7569), Salih ÖZDEMİR (0000-0002-8576-3327), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

²Cihat ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0001-2345-6789), Oltu Meslek Yüksek Okulu, Gıda Teknolojisi Bölümü, Erzurum, Türkiye

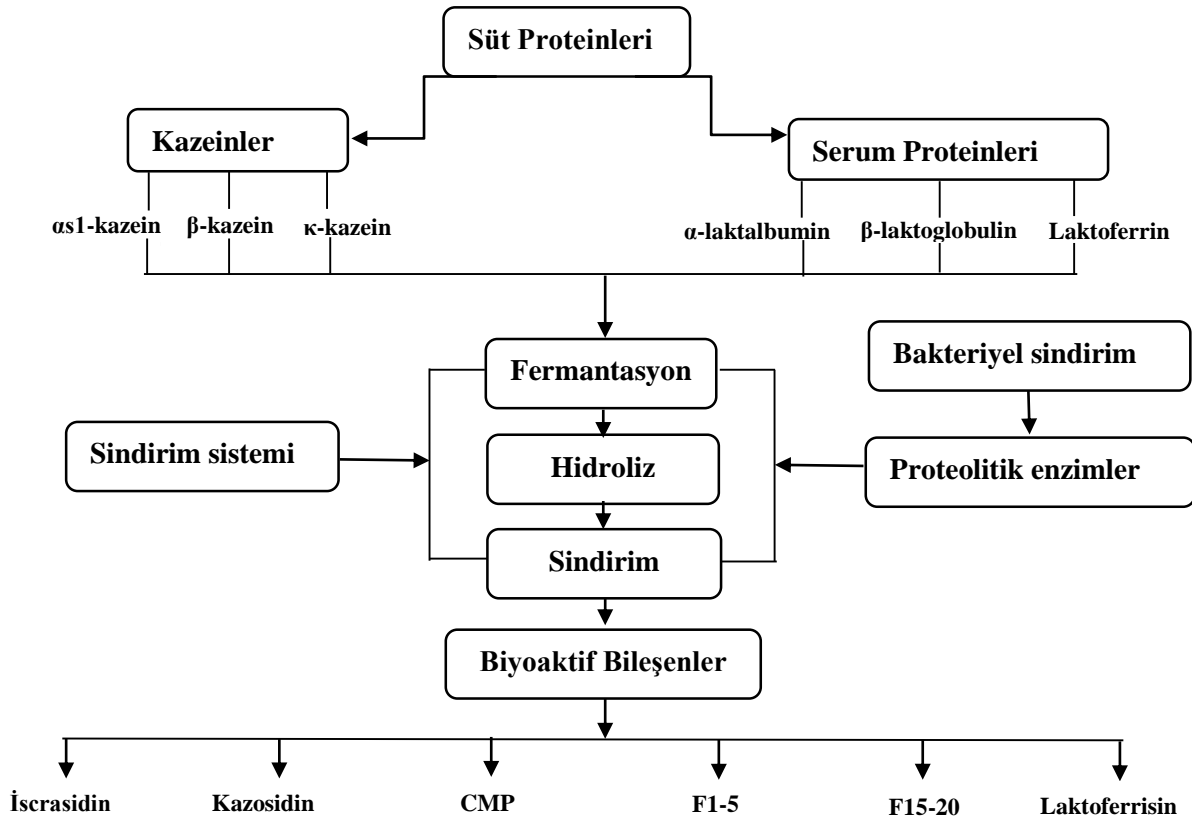
*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ezgi EDEBALI, e-mail: ezgi4955@hotmail.com

GİRİŞ

Süt; inek, koyun, keçi ve mandaların meme bezlerinden salgılanan, kendine özgü tadı ve kıvamı olan, içine başka maddeler ilave edilmemiş, içinden herhangi bir maddesi alınmamış, beyaz ya da krem renkli sıvı şeklinde tanımlanmaktadır (Besler ve Ünal, 2006). Sütün temel bileşenleri protein yapısında olan ve protein yapısında olmayan azotlu bileşenler olarak ayrılır. Sütün protein yapısında olan azotlu bileşenleri; kazein ve serum proteinlerinden ibarettir. Serum proteinleri globüler bir yapıya sahip olup, β -laktoglobulin, α -laktalbumin, serum albümini, proteoz-peptonlar ve immunoglobulinler ile diğer minör protein fraksiyonlarını içermektedir (Smithers, 2008). Süt hem yetişkinler hem de yeni doğanlar için immünolojik koruma sağlayan ve vücut için gerekli kritik besin öğelerini içeren biyolojik olarak aktif bileşenler yani biyoaktif peptitler içermektedir (Madureira ve ark., 2007). Bu biyoaktif peptitler ise hücrede büyük peptitler şeklinde sentezlenmekte ve daha sonra parçalanarak aktif ürünler verecek şekilde modifiye edilmektedirler (George ve ark., 1997). Biyoaktif peptitler yapısal protein içerisinde inaktif bir formda bulunmaktadır ve ancak enzimatik aktivite sonucunda açığa çıkabilmektedir (Haque ve ark., 2009; Beermann ve Hartung, 2013). Biyoaktif peptitler süt, yumurta, et, balık, soya ve buğday gibi besinlerden elde edilebilmektedir (Hartmann ve Meisel, 2007). Ancak günümüzde süt proteinleri biyoaktif peptitlerin en önemli kaynağı olarak kabul edilmektedir (Korhonen ve Pihlanto-Leppala, 2003; Silva ve Malcata, 2005; Karakaya, 2009).

Sütte Bulunan Biyoaktif Peptitler

Süt kaynaklı biyoaktif peptitler kazeinler (%80) ve serum proteinleri (%20) olmak üzere 2 grup altında incelenmektedir (Gill ve ark., 2000). Süt proteinlerinden biyoaktif peptit oluşumu Şekil 1'de verilmiştir (Shortt ve O'Brien, 2004).



Şekil 1. Süt proteinlerinden biyoaktif peptit oluşumunun şematik gösterimi

Biyoaktif Peptitlerin Üretimi

Biyoaktif peptitlerin süt proteinlerinden faydalanılarak üretilmesinin 3 farklı yolu bulunmaktadır.

Mikrobiyal fermantasyonla peptit üretimi

Bu aşamada süt kontrollü şartlar altında proteolitik mikroorganizmalar ile fermente edilmektedir (Exl, 2001). Endüstriyel olarak kullanılan birçok laktik asit bakteri kültürü belirli bir dereceye kadar proteolitikdir. Bu nedenle starter olan veya olmayan *Lactobacillus helveticus*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactococcus lactis*, *Streptococcus thermophilus* gibi laktik asit bakterileri (LAB) proteolitik aktiviteye sahip olduklarından fermente süt ürünlerinden biyoaktif peptitlerin elde edilmesi için kullanılmaktadır. Fermente süt ürünlerinde biyoaktif peptitlerin konsantrasyonunu artırmanın yolu yüksek proteolitik aktiviteye sahip olan LAB suşlarının seçilmesidir. Fakat çok fazla proteolitik aktivite üründe biyoaktif peptitlerin oluşumunu engellemektedir. Ayrıca çeşitli biyoaktif peptitler mikrobiyal proteoliz vasıtasıyla süttten ayrılmaktadır (Gobbetti ve ark., 2004).

Gastrointestinal sindirim ile peptit üretimi

Biyoaktif peptitler pepsin, tripsin ya da kimotripsin gibi sindirim enzimlerinin etkisi ile gastrointestinal sindirim boyunca in vitro olarak oluşabilmektedir (Korhonen, 2009). Diyet proteinleri midenin parietal hücreleri tarafından denatürasyona maruz kalmaktadır. Bu asit pepsinojeni aktive ederek aktif pepsin formuna dönüştürmekte ve aktif forma geçen pepsin de aminoasitleri metabolize etmek için proteinlere etki etmektedir. Gastrointestinal sindirim ise protein hidrolizinden sorumlu olan pepsin, tripsin veya kimotripsin gibi ince bağırsak enzimlerinin ortaya çıkmasına izin verir (Korhonen ve Pihlanto-Leppala, 2003). Ayrıca birkaç biyoaktif peptitin (antibakteriyel, antihipertansif ve opioid peptitler) gastrointestinal sindirim sırasında kazein veya serum proteinlerinden meydana geldiği bilinmektedir (Meisel ve Fitzgerald, 2003; Yamamoto ve ark., 2003; Gobetti ve ark., 2004). Alkalaz ve termolizin gibi diğer bazı proteolitik enzimler gastrointestinal sindirimi stimüle etmek için pepsin ve tripsin ile kullanılabilirler (McDonagh ve Fitzgerald 1998).

Enzimatik hidroliz ile peptit üretimi

Süt proteinlerinden biyoaktif peptitlerin oluşması süt tüketen kişilerin gastrointestinal sisteminde sindirim süresince pepsin ve pankreatik enzimler (tripsin, kimotripsin ve aminopeptidaz) vasıtasıyla olur (Schlimme ve Meisel, 1995). Biyoaktif peptitlerin birçoğu gastrointestinal enzimlerden ağırlıklı olarak pepsin ve tripsin kullanılarak üretilmektedir. Örneğin Anjiyotensin dönüştürücü enzim inhibitörü (ACE), kalsiyum bağlayıcı fosfopeptitler süt proteinlerinden sıklıkla tripsin kullanılarak üretilmektedir (Fitzgerald ve ark., 2004). Bu peptitler enzimatik hidroliz yolu ile genelde alkalaz, pepsin tripsin, pankreatin, termolizin ve kimotripsin kullanılarak üretilmektedir. (Kılara ve Panyam, 2003; Korhonen, 2009b). Bu enzimatik reaksiyon sonucunda diğer peptitler ile çözelti halinde bulunan biyoaktif peptitler mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon yöntemleri ile saflaştırılmaktadırlar (Kamau ve ark., 2010).

Süt Ürünlerinin Üretilmesi Esnasında Oluşan Biyoaktif Peptitler

Farklı biyoaktif peptitler bazı peynir çeşitleri ve fermente süt ürünleri gibi birçok süt ürünlerinde tespit edilmiştir (Gobbetti ve ark., 2002; Matar ve ark., 2003; Fitzgerald ve Murray, 2006). Fermantasyon süreci boyunca kazeinin parçalanması ile çeşitli uzunluğa sahip oligopeptitler açığa çıkabilmektedir. Bu açığa çıkan peptitler diğer enzimler aracılığı ile parçalanma reaksiyonuna maruz bırakıldığında ise biyoaktif peptitlerin ya da bunların ön bileşiklerin oluşumu gerçekleşmektedir (Pihlanto-Leppala, 2001).

Sütteki ACE-inhibitör aktivitesinin, starter kültür olarak *Lactobacillus helveticus* ve *Saccharomyces cerevisiae* içeren süttün fermantasyonu sırasında arttığı bulunmuştur. İki ACE-inhibitörü

peptit Val-Pro-Pro (VPP) ve Ile-Pro-Pro (IPP) ekşi süttten izole edilmiş ve tanımlanmıştır (Akpınar ve Uysal, 2013; Rasika ve ark., 2015). Yoğurt proteinleri biyoaktif peptitler açısından çok iyi bir kaynak olarak bilinmektedir. Yoğurttan elde edilen biyoaktif peptitler ACE inhibisyonu, antimikrobiyal, antioksidatif, antihipertansif, immünomodülatör ve mineral bağlayıcılık gibi farklı fizyolojik etkilere sahiptir (Karagözlü, 2019). Papadimitriou ve ark., (2007), koyun sütü ile hazırlanmış oldukları probiyotik yoğurt örneklerinde starter kültür olarak *Lactobacillus paracasei* kullanmışlar ve üretilen bu yoğurtlarda açığa çıkan peptitlerin ACE inhibitör aktivitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca bu peptitlerin büyük bir kısmının da β -kazeinden açığa çıktığını bildirmişlerdir. Şanlı ve ark., (2016) doğal kefir danesi ve farklı kefir starter kültürleri kullanarak ürettikleri kefirlerin biyoaktif peptit içeriklerini inceledikleri bir çalışmada; *Lb. casei*, *Lb. helveticus* ve *Lb. acidophilus* mikroorganizmalarını içeren starter kültürlerin, kefirlerde farklı düzeylerde ACE inhibitör aktivitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca 5 günlük depolama sürecinden sonra, *Lb. helveticus* ile fermente edilmiş numunenin ACE inhibitör aktivitesinde önemli bir artış olduğunu bildirilmişlerdir. Ayrıca kefirde ortalama 236 tane peptit mevcut olup, bu peptitlerin ise fermantasyon sürecinden sonra oluştuğu bildirilmiştir (Ebner ve ark., 2015).

Çeşitli peynir türlerinde ve fermente süt ürünlerinde farklı biyoaktiviteye sahip peptitler bulunmuştur (Gobbetti ve ark., 2002). Peynirin üretimi sırasında ve olgunlaşma süreci boyunca oluşan bu peptitler son ürünün tadına, aromasına ve tekstürüne katkı sağlamaktadır. Ayrıca bu aktif peptitler peynirde antihipertansif, opioid, antimikrobiyal ve antioksidan gibi çeşitli etkiler de oluşturmaktadır (Timon ve ark., 2014; Sanchez-Rivera ve ark., 2014). Peynirin olgunlaşma sürecinde en önemli biyokimyasal olay proteolizdir. Proteoliz sonucunda proteinazlar aracılığıyla kazeinler, peptitler ve amino asitlere parçalanmaktadır (Gomez-Ruiz ve ark., 2002). Peptitlerin belli bir kısmının peynirlerin olgunlaşması sırasında oluştuğu ve birçoğunun da biyolojik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Orta derecede olgunlaşmaya tabi tutulmuş peynirlerde daha yüksek ACE inhibitör aktivitesi tespit edilmiştir (Koçak ve Şanlı, 2016). Ayrıca, sekonder proteoliz sırasında peynir olgunlaşması diğer biyoaktif peptitlerin oluşmasına yol açabilmekte ve bu biyoaktivitenin oluşumu peynirin olgunlaşma aşamasına bağlı olmaktadır. Meisel ve ark., (1997) kısa veya uzun süreli olgunlaşmaya tabi tutulmuş Gouda peynirinin ara parçalanma ürünlerinde yüksek ACE inhibitör aktivitesi saptamışlardır. Buna göre taze peynir, kuark peyniri ve yoğurt gibi düşük proteoliz derecesine sahip ürünleri düşük ACE inhibitör aktivitesine sahip ürünler olarak bildirmişlerdir. Diğer yandan Saito ve ark., (2000) ACE inhibitör aktivitesini çeşitli peynirler arasında en yüksek 8 aylık Gouda peynirinde ölçmüş ve birkaç peptit Gouda peynirinden izole edilerek tanımlanmıştır. Buna göre α 1-kazein ile β -kazeinden türetilmiş bu 2 peptit güçlü ACE inhibitör aktivitesi göstermiştir. Bazı çalışmalarda Cheddar ve Comte peynirinde kalsiyum fosfopeptitleri tanımlanmış (Roudot-Algaron ve ark., 1994; Singh ve ark., 1997) ve Hergard peynirinde de biyoaktif peptitler tespit edilmiştir (Ardö ve ark., 2007). Gagnaire ve ark., (2001) Emmental peynirinde toplam 91 adet peptit tanımlamıştır. Bu peptitlerin 28 tanesinin antihipertansif, immunostimülatör, antimikrobiyal gibi çeşitli biyoaktiviteler gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca starter kültür olan ve olmayan laktik asit bakterilerinden salınan peptitlerin olgunlaşma süreci boyunca biyoaktif peptitlerin oluşmasına katkıda bulunduğu da bildirilmektedir (Muehlenkamp ve Warthesen 1996). Sabikhi ve Mathur, (2001) Edam peynirinde olgunlaşma sırasında küçük miktarda β -kasomorfinlerin varlığını tespit etmiş ancak uzun kasomorfinleri tespit edememişlerdir. Bütikofer ve ark., (2007) İsviçre orjinli 44 farklı yumuşak, yarı sert ve sert peynir örneklerinde IPP ve VPP oluşumu ve bu peptitlerin miktarlarının belirlenmesi üzerine araştırma yapmışlardır. Bu iki peptitten VPP 0-224mg/kg arasında ve IPP de 0-95,4 mg/kg arasında tespit edilmiştir. En yüksek miktarlar Emmental,

Gouda ve Gruyere gibi peynir çeşitlerinde belirlenmiştir. Ong ve ark., (2007) Cheddar peyniri üzerine ACE inhibitör aktivitesini incelemiş oldukları bir çalışmada starter laktokok ve probiyotik suşlar olan *L. casei*'yi olgunlaşma sırasında izole etmiş ve tanımlamışlardır. Ayrıca peynir üretiminde yüksek proteolitik aktiviteye sahip laktik asit bakterilerinin kullanımıyla fonksiyonel peptitlerin aktivitesi arttırılabilmektedir (Dimitrov ve ark., 2015). Ancak aşırı proteoliz ile oluşan biyoaktif peptitler parçalanarak inaktif forma dönüştürebildiği için peynir üretiminde doğru bakteri suşunun ve kombinasyonunun seçilmesi önemlidir (Gupta ve ark., 2009).

Biyoaktif Peptitlerin İnsan Sağlığına Etkileri

Biyoaktif peptitlerin insan sağlığı üzerine olumlu etkileri 4 alanda incelenebilir.

Sindirim sistemi üzerine etkileri

Süt içimini takiben mide ve duodenumda kazeinofosfopeptitlerin (KFP) oluştuğu kanıtlamıştır (Chabance ve ark., 1998). Bazı KFP'lerin ileostomi sıvısındaki varlığı ilk kez Meisel ve ark., (2003) tarafından belirlenmiş olup bu peptitlerin insan distal ileuma gastrointestinal geçiş sırasında parçalanarak ulaştığı kanıtlanmıştır. Yüksek derişimdeki KFP'lerin negatif yükleri onların proteolize karşı daha da dirençli olmalarını sağlamaktadır (Silva ve Malcata, 2005; Korhonen ve Pihlanto-Leppälä, 2006). Ayrıca bu aminoasitlerin özellikle fosfat gruplarındaki negatif yüklü yan zincirleri mineraller için bağlanma bölgeleri oluşturmaktadır (Korhonen ve Pihlanto-Leppälä, 2006; Meisel, 2005). Kazeinomakropeptitler (KMP) kalsiyum, magnezyum ve demir gibi makro elementlerin yanı sıra çinko, bakır, nikel, kobalt ve selenyum gibi oligoelementler için de bağlanma bölgelerine sahiptir. KMP'lerin anemi tedavisini geliştirdiği ve demir depolayan dokularda yeniden depolanma sağladığı gözlenmiştir (Oukhatar, 1999). Fosfoseril rezidülerinin negatif yüklü yan zincirleri minareller için anyonik bağlanma noktaları olarak görev yapmaktadır. Bağırsaklardaki proteolizden etkilenmeyen fosfopeptitler kalsiyum ile çözünür kompleksler oluşturduğu ve bu durumum da kalsiyumun bağırsak emilimini arttırarak vücutta tutulmasını sağladığı bildirilmiştir (Meisel ve Schlimme, 1995). Kazein kökenli fosfopeptitler Fe, Mn, Cu ve Se gibi eser elementler ile taşıyıcı organofosfat tuzları oluşturmakta ve bu tuzlar da raşitizm tedavisinde kullanılabilir (Meisel ve Schlimme, 1990).

Glikomakropeptit (GMP) enzimatik peynir üretimi sırasında meydana gelmektedir. Peynir mayası veya kimozin, κ -kazein peptit zincirini 105 ile 106 rezidü arasından hidroliz ile koparmakta ve bu şekilde GMP oluşarak peynir altı suyuna geçmektedir. GMP molekülü κ -kazeinin 106-169 amino asit rezidülerini içermektedir. Bu kısım molekülün C-ucu olup treonin ve serin bağlı oligosakkaritler bulundurduğu için de ana molekülden daha hidrofilik özellik göstermektedir. GMP benzersiz bir aminoasit kompozisyonuna sahip olup, aromatik aminoasitlerden yoksun ve dallanmış zincirlerce zengindir. Büyük GMP molekülü absorbe edilemez, kan bileşenleri üzerine etki göstermesi için daha küçük peptit parçalarına bölünmesi gerekmektedir (Silva ve Malcata, 2005). Glikomakropeptitin dallanmış zincirli aminoasitlerden zengin olması nedeniyle çeşitli karaciğer hastalıklarının kontrolüne yönelik diyetlerde karbon kaynağı olarak kullanılabilirdiği bildirilmiştir (El-Salam ve ark., 1996). Glikomakropeptit, aromatik aminoasitler açısından fakir, dallanmış aminoasitlerce zengin olduğu bildirilmektedir. Ayrıca fenilalanin içermediği için de fenilketonüri hastaları açısından güvenli bir protein kaynağı olarak kabul edilmektedir (Marshall, 2004).

İmmün sistem üzerine etkileri

Antimikrobiyal etki

Son zamanlarda antibiyotiğe dirençli bakterilerin hızla artış göstermesi bu tür dirençli bakterilerin çoğalmasını önlemek için yeni araştırmaların gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır (Lopez-Meza ve ark.,

2015). Bu bağlamda birçok araştırmacı süttten salgılanan ve toksik özellik taşımayan antimikrobiyal peptitler üzerine yoğunlaşmışlardır (Benkerroum, 2010). Bu peptitlerin bakteriyel aktiviteleri vardır ve normal membran geçirgenliğini bozmaktadırlar (Gobbetti ve ark., 2007; Park 2009a). Süttten elde edilen bu antimikrobiyal peptitlerin *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Bacillus cereus* ve *Staphylococcus* dahil birçok gram (+) ve gram (-) patojenleri inhibe ettiği bildirilmiştir (Mohanty ve ark., 2014). Laktoferrinin parçası olarak izole edilmiş laktoferrampin, *Staphylococcus mutans*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* ve *Pseudomonas aerupinos*'a karşı inhibitör aktivite gösterdiği bildirilmiştir (Van der Kraan ve ark., 2004). Süttten kaynaklanan biyoaktif peptitler enfekte olmuş hedef hücreleri bulmalarından, geniş doğal spektrumlarından ve güvenli olmalarından dolayı avantajlı olarak görülmektedir (Agyei ve Danquah 2011).

Antioksidatif etki

Birkaç süt peptidi hücrelerin yaşamsal faaliyetleri için gerekli olan oksidatif metabolizmanın düzenlenmesinde rol oynamaktadır. Oksidatif serbest radikallerin hücrede fazla olması kansere, romatoid artrit ve diyabet gibi hastalıklara neden olmaktadır (Abuja ve Albertini, 2001; Hallivel ve Whiteman, 2004). α 1-kazeinden türetilen peptitler, serbest radikalleri temizleme etkinliğine sahiptir. Bundan dolayı enzimatik ve enzimatik olmayan lipit peroksidasyonunu inhibe etmektedir (Rival ve ark., 2001). Düşük sıcaklıklarda işlenmiş olan peynir altı suyu proteinleri yüksek seviyelerde spesifik dipeptitler içermektedir. Bu dipeptitler hücrel koruma ve onarım işlemleri için önemli bir antioksidan olan glutasyon sentezini teşvik edebilmektedir (Bounous ve Gold, 1991). Ayrıca Barac ve ark. (2016) yapmış oldukları bir çalışmada, peynirlerin olgunlaşma sürecinde α ve β -kazein kaynaklı biyoaktif peptitlerin antioksidan etkiye sahip düşük moleküler ağırlıklı parçalanma ürünlerinin oluştuğunu tespit etmişlerdir.

İmmünomodülatör etki

Bağışıklık sisteminin bireyin bakteriyel, viral, parazitik ya da fungal enfeksiyonlara ve kansere karşı korunmasında merkezi bir rol oynadığı bilinmektedir. Biyoaktif peptitlerin de bireyin bağışıklık sistemini olumlu yönde uyarıcı etki gösterdiği bildirilmektedir (Haque ve ark., 2009; Beermann ve Hartung, 2013). Süt kazeinlerinden ve büyük peynir altı suyu proteinlerinden üretilen peptitler ve protein hidrolizatları, lenfosit proliferasyonu, antikör sentezi ve sitokin regülasyonu dahil üzere çeşitli immünomodülatör etkiler gösterebilmektedir (Gill ve ark., 2000). Süttten üretilen immünomodülatör peptitler arasında pepsin-kimozin hidrolizi ile sentezlenen α 1-kazein ve immuno-peptitler bulunmaktadır (Matar ve ark., 2003). Kazeinden üretilen sitomodülatör peptitler bağışıklık sisteminden sorumlu olan hücreleri uyararak kanser hücrelerinin büyümesini engelleyebilmekte (Meisel ve Fitzgerald, 2003), gırtlak (Knyazeva ve ark., 2008) ve akciğer kanserinde tedavi amaçlı kullanılabilir (Zhang ve ark., 2009). β -kazein formu ise insanlarda fagositleri etkileyebilmekte (Migliore-Samour ve Jolles, 1998), κ -kazein ile α -laktalbumin insanlarda bağışıklık sisteminin yetersizliği ile oluşan virüs enfeksiyonlarına karşı bireyi koruyabilmektedir (Hadden, 1991).

Kardiyovasküler sistem üzerine etkileri

Antitrombotik etki

Antitrombotik etkiye sahip olan biyoaktif peptitlerin kanda pıhtı oluşumunu azaltma ya da engelleme özelliğinin olduğu bilinmektedir. Kazeinomakropeptitler (KMP), süt proteinlerinin rennin enzimi vasıtasıyla pıhtılaştırılması ile κ -kazein formundan elde edilmektedir (Fiat ve ark., 1993). Yani bu KMP'ler kanın pıhtılaşmasında önemli bir role sahip olan fibrinogenin, trombositlerin yüzeyine

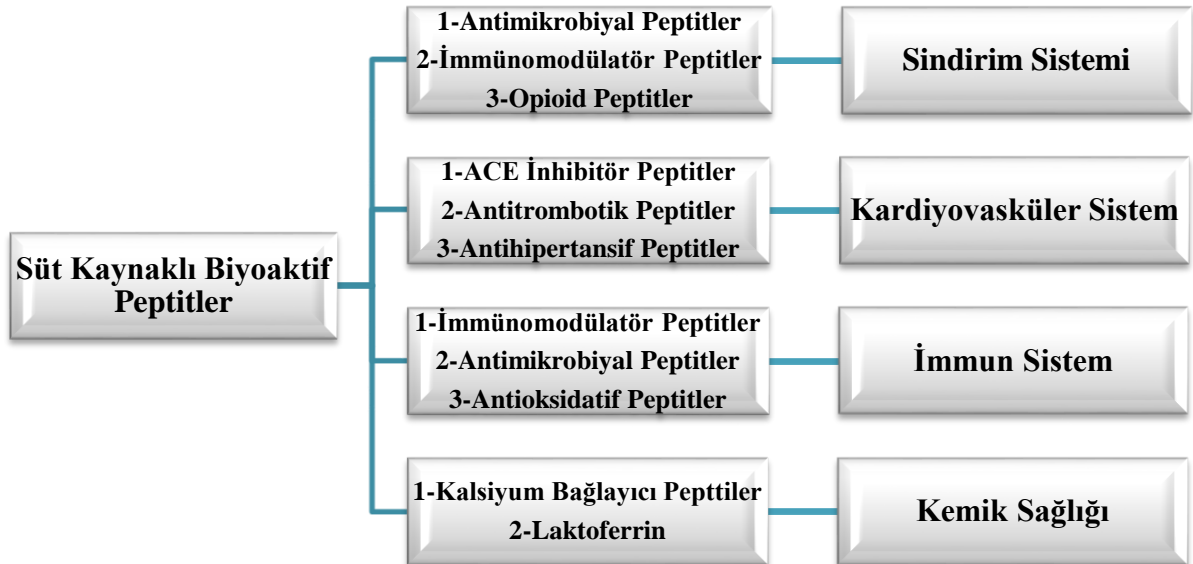
lokalize olmuş glikoprotein reseptörlerine bağlanmasını inhibe ederek (Smacchi ve Gobetti, 2000; Silva ve Malcata, 2005) trombositlerinin kümeleşmesine engel olmaktadır (Fiat ve ark., 1993).

Antihipertansif etki

Hipertansiyon, koroner kalp hastalığı, periferik arter hastalığı gibi kardiyovasküler hastalıklar için risk faktörüdür. Renin anjiyotensin sistemi, kan basıncının önemli bir düzenleyicisi olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, renin anjiyotensin sisteminin ya inhibe eden Anjiyotensin I Dönüştürücü Enzim (ACE) ya da anjiyotensin reseptörlerini bloke eden ilaçlar hipertansiyon tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Seppo ve ark., 2003). Çok fonksiyonlu ACE, anjiyotensin I'in anjiyotensin II'ye katalitik dönüşümü yoluyla kan basıncını düzenlemektedir (Saito, 2008). Fermantasyon yoluyla, bu sistemi inhibe (ACE) edici ve dolayısıyla kan basıncını düşürücü etkiye sahip peptitler süt proteinlerinden elde edilebilmektedir (Yamamoto ve Takano, 1999). Kazein, ACE'nin doğal bir inhibitörüdür (Aihara ve ark., 2009). Aynı zamanda süt kaynaklı antihipertansif peptitler, hipertansif etkiye sahip ACE inhibitörü kazokinin ve laktokininler olarak bilinmektedir. Çeşitli peptit substratlarını uçtaki karbon atomundan parçalayarak dipeptit açığa çıkaran bir ekzopeptidaz olup vücut kan basıncının ve su dengesinin ayarlanmasında önemli etkilere sahiptir (Ebringer ve ark., 2008; Nielsen ve ark., 2009). Yani süttten elde edilen biyoaktif peptitler damar sertliği, damar tıkanıklığı gibi bir takım kalp hastalıklarının önlenmesinde çok önemli bir konuma sahiptir. (Solieri ve ark., 2015).

Sinir sistemi üzerine etkisi

Teschmacher ve ark., (1997)'e göre sinir sisteminde aktif olarak rol alan biyoaktif peptitler opioid peptitler olarak bilinirler. Opioid peptitlerin ayrıca afyon (morfin) ile farmakolojik benzerliği bulunmaktadır. Bu peptitler agonistik ve antagonistik aktivitelere sahip opioid reseptör ligandlarıdır (Park, 2009a). α 1kazein, β -kasomorfinler ve laktorfinler opioid agonistleri olarak hareket ederken, kasoksinler opioid antagonistleri olarak işlev görür (Gobetti ve ark., 2007).



Şekil 2. Biyoaktif peptitlerin vücut sistemi üzerine etkisi (Korhonen ve Pihlanto-Leppala, 2003).

Lactobacillus GG ile fermente edilmiş UHT sütünün pepsin/tripsin tarafından hidrolizinin sonucunda α 1 ve α -laktalbuminden birkaç opioid peptit salgıladığı belirlenmiştir (Rokka ve ark., 1997). Opioid aktiviteye sahip olan biyoaktif peptitler sosyal davranışların düzenlenmesi, boşaltım hızının azalması, amino asit transferinin düzenlenmesi, insülin ve somatostatin hormonlarının salgılanması gibi önemli işlevlerin gerçekleşmesinde önemli rol oynadıkları tespit edilmiştir (Meisel, 2005). Ayrıca bu

peptitlerin kana enjekte edilmesi ile yatıştırıcı ve analjezik etki gösterdiği ve uykunun düzenlenmesine yardımcı olduğu bildirilmektedir (Xu, 1998). Serum proteinlerinden proteoz-peptonun, plazmin enzimi ile hidrolizi sonucu PP 8 (f1-28) peptiti oluşmakta ve bu peptitin opioid agonist aktiviteye sahip olduğu bildirilmektedir. Biyoaktif peptitlerin vücut sistemi üzerinde etkisi Şekil 2’de verilmiştir.

Diğer etkiler

Biyoaktif peptitlerin iştahı baskılama işlevlerine sahip olduğu ve bu özelliğinden ötürü aşırı kilo alınmasını önleyerek obeziteye engel olduğu bilinmektedir. Diyetteki toplam peynir altı suyu proteinlerinin, LDL kolesterolünün düşürülmesinde ve iştah bastırıcı bir hormon olan kolesistokinin salınımının artmasında rol oynadığı bildirilmiştir (Zhang ve Beynen, 1993). Peynir altı suyu proteinlerinin biyoaktif fonksiyonları, aktif peynir altı suyu protein fraksiyonlarının veya amino asit dizilimlerinin kombinasyonlarından kaynaklandığı bildirilmiştir.

Spesifik kazeinofosfopeptit (KFP) formları olan α ve β kazeinler özellikle kalsiyum için mineral taşıyıcı olarak işlev gören çözümlü organofosfatları oluşturabilmektedir (Schlimme ve Meisel, 1995; Meisel ve Olieman, 1998). KFP’lerin dişlerin demineralizasyonunu ve plak oluşumunu engellediği bildirilmiştir (Soetan ve ark., 2010). Aynı zamanda KFP’ler diş macunlarına olası bir demineralizasyon ve çürük önleme etkisi nedeniyle eklenmektedir (Whelton, 2011). Ayrıca peynir altı suyu proteinleri kalsiyum iyonlarını bağlayıcı işlev gördüklerinden kemik sağlığında önemli bir rol oynamaktadır. (Meisel ve Fitzgerald, 2003). Bunun yanında süttten elde edilen biyoaktif peptitlerin birçok büyüme faktörünü de bünyesinde barındırdığı bilinmektedir (Grosvenor ve ark., 1992; Wu ve Elsasser, 1995). Çoğu memelide özellikle kolostrum sütünde çok yoğun miktarda biyoaktif peptit bulunduğu ve bunların ilk 3 günden sonra hızlı bir şekilde düşüş gösterdiği bildirilmektedir (Denhard ve ark., 2000). Sığır sütü proteinlerinden elde edilen ve insan sağlığı üzerinde etkili olan biyoaktif peptitlerin sınıflandırılması Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Sığır sütü proteinlerinden elde edilen ve insan sağlığı üzerinde etkili olan biyoaktif peptitler

Fonksiyon	Öncü protein	Fragment	Referans
Antihipertansif	β -Laktoglobulin	f (40-42)	Hernandez-Ledesma ve ark., (2004)
Antihipertansif	β -Laktoglobulin	f (122-124)	Hernandez-Ledesma ve ark., (2004)
Antihipertansif	β -kazein	f (60-66)	Hernandez- Ledesma ve ark., (2004)
Antihipertansif	α -Laktoglobulin	f (59-60)	Martin ve ark., (2008)
Antitrombotik	κ -kazein	f (114-124)	Chabance ve ark., (1995)
Opioid	β -kazein	f (60-66)	De Noni, (2008)
İmmunomodülatör	β -kazein	-	Bouzerzour ve ark., (2012)
Mineral bağlayıcı	β -kazein	-	Miquel ve ark., (2005)
Antimikrobiyal	κ -kazein	f (106-169)	Bruck ve ark., (2003)
Antihipertansif	β -Laktoglobulin	f (40-42)	Hernandez-Ledesma ve ark., (2004)

SONUÇ

Biyoaktif süt peptitleri potansiyel sağlık yararları bağlamında ticari olarak fonksiyonel gıdaların konusu olmuştur. Şimdiye kadar en fazla antihipertansif, mineral bağlayıcı, antikaryojenik peptitlerin fizyolojik etkileri üzerine çalışılmıştır. Gıda kaynaklı biyoaktif peptitlerin kronik hastalıkların önlenmesinde ve tedavisinde kullanılması için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Hipertansiyon, serum lipid düzeyi, glikoz dengesi ve vücut kitle indeksi gibi metabolik sendromun çeşitli risk faktörlerini yönetmek için daha fazla peptit bazlı ürünün geliştirilmesi beklenmektedir. Mevcut küresel artış eğilimi durumlarında obezite ve ilişkili hastalıkların yaygınlaşması özellikle tip 2 diyabet hastalığında tokluğu indükleyebilen ve insülin direncini azaltan doğal diyet biyoaktif peptitler üzerine daha fazla deneysel çalışmalara odaklanılmalıdır. Biyoaktif peptitlerle ilgili yeni çalışma alanları hafıza ile ilgili hastalıkların

ve ruh kontrolü üzerinedir. Bu bağlamda antioksidatif ve opioid özelliklere sahip olan süt peptitlerinin birçoğu daha fazla araştırmaya değer olabilir.

KAYNAKLAR

- Abuja P, Albertini R, 2001. Methods for Monitoring Oxidative Stress, Lipid Peroxidation and Oxidation Resistance of Lipoproteins. *Clinica Chimica Acta*, 306: 1–17.
- Agyei D, Danquah MK. 2011. Industrial-scale Manufacturing of Pharmaceutical-grade Bioactive Peptides. *Biotechnology Advances*, 29 (3): 272–277.
- Aihara K, Ishii H, Yoshida M, 2009. Casein-derived Tripeptide, val-pro-pro (vpp), Modulates Monocyte Adhesion to Vascular Endothelium. *Journal of Atherosclerosis and Thrombosis*, 16 (5): 594–603.
- Akpınar A, Uysal HR, 2013. Gıda Kaynaklı Antihipertensif Peptitlerin Biyoyararlılığı, Üretimi ve İlaç Olarak Kullanım Olanakları. *Gıda*,38(3).
- Ardö Y, Lilbaek H, Kristiansen KR, Zakora M, Otte J, 2007. Identification of Large Phosphopeptides from β -casein that Characteristically Accumulate during Ripening of the Semihard Cheese Herrgard. *International Dairy Journal*, 17: 513–524.
- Barac M, Smiljanic M, Zilic S, Pesic M, Stanojevic S, Vasic M, Vucic T, 2016. Protein Profiles and Total Antioxidant Capacity of Water Soluble and Insoluble Protein Fractions of White Cow Cheese at Different Stage of Ripening, *Mljekarstvo*, 66: 187-197.
- Beermann C, Hartung J, 2013. Physiological Properties of Milk Ingredients Released by Fermentation. *Food and Function*, 4: 185-199.
- Benkerroum WN, 2010. Antimicrobial Peptides Generated from Milk Proteins: A Survey and Prospects for Application in the Food Industry. A Review, *International Journal Dairy Technology*, 63: 320-338.
- Besler H, Ünal S, 2006. Ankara’da Satılan Sokak Sütlerinin Bazı Vitaminler Açısından Değerlendirilmesi ve Ev Koşullarında Uygulanan Kaynatmanın Süreye Bağlı Olarak Vitaminlere Olan Etkisi. IV Uluslararası Beslenme ve Diyetetik Kongresi Bildiri Kitabı.
- Bounous G, Gold P 1991. The Biological activity of Un-denatured Whey Proteins: Role of Glutathione. *Clinical Invest Medicine*, 14: 296-309.
- Bouzerzour K, Morgan F, Cuinet I, Bonhomme C, Jardin J, Le Huëou-Luron I, Dupont D, 2012. In Vivo Digestion of Infant Formula in Piglets: Protein Digestion Kinetics and Release of Bioactive Peptides. *British Journal Nutrition*, 108: 2105–2114.
- Bruck WM, Graverholt G, Gibson GR, 2003. A Two-stage Continuous Culture System to Study the Effect of Supplemental α -lactalbumin and Glycomacropeptide on Mixed Cultures of Human Gut Bacteria Challenged with Enteropathogenic *Escherichia coli* and *Salmonella serotype typhimurium*. *J. Appl. Microbiol.* 95: 44–53.
- Bütikofer U, Meyer J, Sieber R, Wechsler D. 2007. Quantification of the Angiotensin-converting Enzymeinhibiting Tripeptides Val-Pro-Pro and Ile-Pro-Pro in Hard, Semi-hard and Soft Cheeses. *International Dairy Journal*, 17: 968–975.
- Chabance B, Jollès P, Izquierdo C, Mazoyer E, Francoual C, Drouet L, Fiat AM, 1995. Characterization of an Antithrombotic Peptide From Kappa-Casein in Newborn Plasma After Milk Ingestion. *British Journal Nutrition* 73: 582-90.
- Chabance B, Marteau P, Rambaud JC, Migliore- Samour D, Boynard M, Perrotin P, Guillet R, Jollès P, Fait AM, 1998. Casein Peptide Release and Passage to the Blood in Humans During Digestion of Milk or Yogurt. *Biochimie*, 80: 155-65.
- De Noni I, 2008. Release of β -casomorphins 5 and 7 During Simulated Gastrointestinal Digestion of Bovine β -casein Variants and Milk- based Infant Formulas. *Food Chemistry*, 110:897-903.
- Denhard M, Claus R, Munz O, Weiler U, 2000. Course of Epidermal Growth Factor (EGF) and Insulin-like Growth Factor in Mammary Secretions of the Goat During Endpregnancy and Early Lactation. *Journal Veterinary Medicine Series A*, 47: 533-540.

- Dimitrov Z, Chorbadjiyska E, Gotova I, Pashova K, Ilieva S, 2015. Selected Adjunct Cultures Remarkably Increase the Content of Bioactive Peptides in Bulgarian White Brined Cheese, *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 29 (1): 78-83.
- Ebner J, Arslan AA, Fedorova M, Hoffmann R, Küçükçetin A, Pischetsrieder M, 2015. Peptide Profiling of Bovine Kefir Reveals 236 Unique Peptides Released From Caseins During its Production by Starter Culture or Kefir Grains. *Journal of Proteomics*, 117: 41-57.
- Ebringer L, Ferenčík M, Krajčovič J, 2008. Beneficial Health Effects of Milk and Fermented Dairy Products. *Folia Microbiologica*, 53: 378-394.
- El-Salam A, El-Shibiny S, Buchheim W, 1996. Characteristics and Potential Uses of the Casein Macropeptide. *International Dairy Journal*, 6 (4): 327–341.
- Exl BM, 2001. A Review of Recent Developments in the Use of Moderately Hydrolyzed Whey Formula in Infant Nutrition. *Nutrition Research*, 21: 355–379.
- Fiat AM, Miglilore-Samour D, Jolles P, Crouet L, Collier C, Caen J, 1993. Biologically active Peptides from Milk Proteins with Emphasis on Two Example Concerning Antithrombotic and Immunomodulating Activities. *Journal Dairy Science*, 76: 301-310.
- Fitzgerald RJ, Murray BA, Walsh DJ, 2004. Hypotensive Peptides from Milk Proteins. *Journal of Nutrition*, 134: 980-988.
- Fitzgerald RJ, Murray BA, 2006. Bioactive Peptides and Lactic Fermentations. *International Journal of Dairy Technology*, 59: 118-125.
- Hadden JW, 1991. Immunotherapy of Human Immunodeficiency Virus Infection. *Trends Pharmacology Science*, 12: 107–111.
- Halliwell B, Whiteman M. 2004. Measuring reactive species and oxidative damage in vivo and in cell culture: how should you do it and what do the results mean? *British Journal Pharmacology*, 142; 231–255.
- Hartmann R, Meisel H, 2007. Food-derived Peptides with Biological Activity: From Research to Food Applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 18: 163–169.
- Hernandez-Ledesma B, Amigo L, Ramos M, Recio I, 2004. Angiotensin Converting Enzyme Inhibitory Activity in Commercial Fermented Products. Formation of Peptides Under Simulated Gastrointestinal Digestion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 52: 1504-1510.
- Gagnaire V, Molle D, Herrouin M, Leonil J. 2001. Peptides Identified During Emmental Cheese Ripening: Origin and Proteolytic Systems Involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 4402-4413.
- George DG, Dodson RJ., Garavelli JS, Haft DH, Hunt Lt, Marzec Cr, Orcutt BC, Sidman KE, Srinivasarao GY, Yeh LS, Arminskini LM, Ledley Rs, Tsugita A, Barker WC, 1997. The Protein Information Resource (PIR) and PIR-international Protein Sequence Database. *Nucleic Acids Research*, 25: 24-27.
- Gill HS, Rutherford KJ, 1998. Immunomodulatory Properties of Bovine Milk. *Bulletin of IDF*, 336: 31-35.
- Gill HS, Doull F, Rutherford KJ, Cross ML, 2000. Immunoregulatory peptides in bovine milk. *British Journal of Nutrition*, 84 (1): 111-117.
- Gobbetti M, Stepaniak L, De Angelis M, Corsetti A, Di Cagno R, 2002. Bioactive Peptides in Dairy Products in Milk Proteins: Proteolytic Activation and Significance in Dairy Processing. *Latent Bioactive Peptides Italian Journal Animal Science*, 42: 223-239.
- Gobbetti M, Minervini F, Rizzello CG, 2004. Angiotensin I Converting-enzyme-inhibitory and Antimicrobial Bioactive Peptides. *International Journal Dairy Technology* 57: 172–188.
- Gobbetti M, Minervini F, Rizzello CG, 2007. Bioactive Peptides in Dairy Products In: Hui Y. H., editor. *Handbook of Food Products Manufacturing. Health, Meat, Milk, Poultry and Vegetables*, 489–517.
- Gomez-Ruiz JA, Ramos M, Recio I, 2002. Angiotensin-Converting Enzyme-Inhibitory Peptides in Manchego Cheeses Manufactured with Different Starter Cultures. *International Dairy Journal*, 12: 697-706.

- Grosvenor CE, Picciano MF, Baumrucker CR, 1992. Hormones and Growth Factors in Milk. *Endocrin Reviews*, 14: 710-728.
- Gupta A, Mann B, Kumar R, Sangwan RB, 2009. Antioxidant Activity of Cheddar Cheeses at Different Stages of Ripening. *International Journal of Dairy Technology*, 62 (3): 339-347.
- Haque E, Chand R, Kapila S, 2009. Biofunctional Properties of Bioactive Peptides of Milk Origin. *Food Reviews International*, 25: 28-43.
- Kamau SM, Lu RR, Chen W, Liu XM, Tian FW, Shen Y, Gao T, 2010. Functional Significance of Bioactive Peptides Derived From Milk Proteins. *Food Reviews International*, 26: 386-401.
- Karakaya S, 2009. Gıda Biyokimyası Ders Notu. (<https://www.slideshare.net/betulkaplan/gdabiyokimyas-ders-notu>, Erişim tarihi:17.06.2019).
- Karagözlü F, 2019. Yoğurt Proteinleri ve Biyoaktif Peptidleri ve Sağlık Üzerine Etkileri. Hasan Kalyoncu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 1-18.
- Kilara A, Panyam D, 2003. Peptides from Milk Proteins and Their Properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 43: 607-633.
- Kitts DD, Weiler K, 2003. Bioactive Proteins and Peptides from Food Sources. Applications of Bioprocesses Used in Isolation and Recovery. *Current Pharmaceutical Design*, 9: 1309-1323.
- Knyazeva EL, Grishchenko VM, Fadeev RS, Akatov VS, Permyakov SE, Permyakov EA, 2008. Who is Mr. Hamlet Interaction of Human α -lactalbumin with Monomeric Oleic Acid. *Biochemistry*, 47: 13127–13137.
- Koçak A, Şanlı T, 2016. Süt Proteinini Kaynaklı ACE-inhibitör Peptitleri: Oluşumu, Etki Mekanizması ve Biyoyararlılıkları. *Gıda*, 41:275-282.
- Korhonen H, 2009. Milk-derived Bioactive Peptides: From Science to Applications. *Journal of Functional Foods*, 1: 177-187.
- Korhonen H, Pihlanto-Leppala A, 2000. Milk Protein-Derived Bioactive Peptides- Novel Opportunities For Health Promotion. *Bulletin of IDF*, 363: 17-26.
- Korhonen H, Pihlanto-Leppälä A, 2006. Bioactive Peptides: Production and Functionality. *International Dairy Journal*, 16: 945-960.
- Korhonen H, Pihlanto-Leppala A, 2003. Food-derived Bioactive Peptides-Opportunities for Designing Future Foods. *Current Pharmaceutical Design*, 9: 1297-1308.
- Korhonen H, 2009b. Bioactive Milk Proteins and Peptides: From Science to Functional Applications. *The Australian Journal of Dairy Technology*, 64: 16-25.
- Lopez-Meza JE, Ochoa-Zarzosa A, Barboza-Corona JE, Bideshi DK, 2015. Antimicrobial Peptides: Current and Potential Applications in Biomedical Therapies. *BioMed Research International*, 367-243.
- McDonagh D, FitzGerald RJ, 1998. Production of Caseinophosphopeptides (CPPs) from Sodium Caseinate Using a Range of Commercial Protease Preparations. *International Dairy Journal*, 8: 39–45.
- Madureira AR, Pereira CI, Gomes AMP, Pintado ME, Malcata FX, 2007. Bovine Whey Proteins- Overview on the Main Biological Properties. *Food Research International*, 40:1197–1211.
- Marshall K, 2004. Therapeutic Applications of Whey Protein. *Alternative Medicine Review*, 9: 136-156.
- Martin M, Wellner A, Ossowski I, Henle T, 2008. Identification and Quantification of Inhibitors for Angiotensin-converting Enzyme in Hypoallergenic Infant Milk Formulas. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 56: 6333–6338.
- Matar C, LeBlanc JG, Martin L, Perdigon G, 2003. Biologically Active Peptides Released in Fermented Milk: Role and Functions. In *Handbook of Fermented Functional Foods*. Functional Foods and Nutraceuticals Series, 177–201.
- Meisel H, Olieman C, 1998. Estimation of Calcium-binding Constants of Casein Phosphopeptides by Capillary Zone Electrophoresis. *Analytica Chimica Acta*, 372: 291-297.
- Meisel H, Goepfert, Gunther, S, 1997. ACE- Inhibitory Activities in Milkproducts. *Milchwissenschaft*, 52: 307–311.

- Meisel H, Schlimme E, 1990. Milk Proteins: Precursors of Bioactive Peptides, Trends Food Science Technology, 1: 41–43.
- Meisel H, 2005. Biochemical Properties of Peptides Encrypted in Bovine Milk Proteins. Current Medicinal Chemistry, 12: 1905-1919.
- Meisel H, FitzGerald RJ, 2003. Biofunctional Peptides from Milk Proteins: Mineral Binding and Cytomodulatory Effects. Current Pharmaceutical Design, 9:1289-1295.
- Migliore-Samour D, Jolle's P, 1998. Casein Prohormone with an Immunomodulating Role for the Newborn. Experientia, 44: 188–193.
- Miquel E, Gómez JA, Alegría A, Barberá R, Farré R, Recio, 2005. Identification of Casein Phosphopeptides Released After Simulated Digestion of Milk-based Infant Formulas. Journal Agricultural Food Chemical, 53: 3426–3433
- Mohanty DP, Tripathy P, Mohapatra S, Samantaray DP, 2014. Bioactive Potential Assessment of Antibacterial Peptide Produced by *Lactobacillus* Isolated from Milk and Milk Products. International Journal Current Microbiological. Applied Sciences, 3: 72–80.
- Muehlenkamp MR, Warthesen JJ, 1996. β -Casomorphins: Analysis in Cheese and Susceptibility to Proteolytic Enzymes from *Lactococcus lactis ssp. cremoris*. Journal of Dairy Science, 79: 20–26.
- Nielsen MS, Martinussen T, Flambard B, Sørensen KI, Otte J, 2009. Peptide Profiles and Angiotensin-I-Converting Enzyme Inhibitory Activity of Fermented Milk Products: Effect of Bacterial Strain, Fermentation pH, and Storage Time. International Dairy Journal, 19: 155-165.
- Ong L, Henriksson A, Shah NP, 2007. Angiotensin Converting Enzyme-inhibitory Activity in Cheddar Cheeses Made with the Addition of Probiotic *Lactobacillus casei ssp.* Lait, 87: 149–165.
- Oukhatar N.A, Bouhallab S, Arhan P, Maubois JL, Drosowsky M, Bougle D, 1999. Iron Tissue Storage and Hemoglobin Levels of Deficient Rats Repleted with Iron Bound to the Caseinophosphopeptide 1-25 of β -casein. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47 (7): 2786–90.
- Papadimitriou CG, Valfopoulou Mastrogiannaki A, Silva SV, Gomes A, Malcata FX, Alichanidis E, 2007. Identification of Peptides in Traditional and Probiotic Sheep Milk Yoghurt with Angiotensin I-Converting Enzyme (ACE) – Inhibitory Activity. Food Chemistry, 105: 647 – 656.
- Park YW, 2009a. Bioactive Components of Goat Milk. In: Bioactive Components in Milk and Dairy Products, 43-82.
- Pihlanto-Leppälä A, 2001. Bioactive Peptides Derived From Bovine Whey Proteins: Opioid and ACE Inhibitory Peptides. Trends in Food Science And Technology, 11: 347-356.
- Rasika DMD, Ueda T, Jayakody LN, Suriyagoda LDB, Silva KFST, Ando S, Vidanarachchi JK, 2015. ACE-inhibitory Activity of Milk Fermented with *Saccharomyces cerevisiae* K7 and *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* NBRC 12007. Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka, 43: 141-151.
- Rival SG, Boeriu CG, Wichers HJ, 2001. Caseins and Casein Hydrolysates. 2. Antioxidative Properties and Relevance to Lipooxygenase Inhibition. Journal Agricultural Food Chemical. 49 (1): 295-302.
- Rokka T, Syvoja EL, Tuominen J, Korhonen H, 1997. Release of Bioactive Peptides by Enzymatic Proteolysis of *Lactobacillus GG* Fermented UHT Milk. Milchwissenschaft. 52: 675–678.
- Roudot-Algaron F, LeBars D, Kerhoas L, Einhorn J, Gripon JC, 1994. Phosphopeptides from Comté Cheese: Nature and Origin. Journal of Food Science. 59: 544-550.
- Saito T, Nakamura T, Kitazawa H, Kawai Y, Itoh T, 2000. Isolation and Structural Analysis of Antihypertensive Peptides that Exist Naturally in Gouda Cheese. Journal Dairy Science, 83:1434–1440.
- Saito T, 2008. Antihypertensive Peptides Derived from Bovine Casein and Whey Proteins. In: Bioactive Components of Milk. New York, USA: Springer, 295–317.
- Sabikhi L, Mathur BN, 2001. Qualitative and Quantitative Analysis of β -casomorphins in Edam Cheese. Milchwissenschaft, 56: 198–200.
- Sanchez-Rivera L, Martinez-Maqueda D, Cruz-Huerta E, Miralles B, Recio I, 2014. Peptidomics for Discovery, Bioavailability and Monitoring of Dairy Bioactive Peptides. Food Research International, 63: 170-181.

- Schlimme E, Meisel H, 1995. "Bioactive Peptides Derived from Milk Proteins. Structural, Physiological and Analytical Aspects". *Die Nahrung*, 39: 1-29.
- Seppo L, Jauhianien T, Poussa T, Korpela R, 2003. A Fermented Milk High in Bioactive Peptides has a Blood Pressure-lowering Effect in Hypertensive Subjects. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 77 (2): 326-330.
- Shortt C, O'Brien J, 2004. *Handbook of Functional Dairy Products*. Pp. 155-168. Published by Crc Press Llc, USA.
- Smacchi E, Gobetti M, 2000. Bioactive Peptides in Dairy Products; Synthesis and Interaction with Proteolytic Enzymes. *Food Microbiology*. 17: 129-41.
- Silva SV, Malcata FX, 2005. Caseins as Source of Bioactive Peptides. *International Dairy Journal*, 15: 1-15.
- Singh TK, Fox PF, Healy A, 1997. Isolation and Identification of Further Peptides in the Diafiltration Retentate of the Water-soluble Fraction of Cheddar Cheese. *Journal Dairy Research*, 64: 433-443.
- Smithers GW, 2008. Whey and Whey Proteins—From "Gutter-to-Gold". *International Dairy Journal*, 18: 695-704.
- Soetan KO, Olaiya CO, Oyewole OE, 2010. The Importance of Mineral Elements for Humans, Domestic Animals and Plants a Review. *African Journal Food Science*, 4: 200–222.
- Solieri L, Rutella GS, Tagliazucchi D, 2015. Impact of Non-starter Lactobacilli on Release of Peptides with Angiotensin-converting Enzyme Inhibitory and Antioxidant Activities During Bovine milk Fermentation. *Food Microbiology*, 51: 108-116.
- Şanlı T, Akal HC, Yetişemiyen A, Hayaloğlu AA, 2016. Influence of Adjunct Cultures on AngiotensinConverting Enzyme (ACE)-Inhibitory Activity, Organic Acid Content and Peptides Profile of Kefir. *International Journal of Dairy Technology*, 69:1-9.
- Teschemacher H, Koch G, Brantl V, (1997). Milk Proteinderived Opioid Receptor Ligands. *Biopolymers*, 43; 99–117.
- Timon M L, Parra V, Otte J, Broncano JM, Petron MJ, 2014. Identification of Radical Scavenging Peptides (<3 kDa) from Burgos-type Cheese. *LWT-Food Science and Technology*, 57: 359-365.
- Van der Kraan MI, Nazmi K, Teeken A, Groenink J, Vant Hof W, Veerman EC, Bolscher, JG, Nieuw Amerongen AV, 2004. Lactoferrampin an Antimicrobial Peptide of Bovine Lactoferrin, Exerts Its Candidacidal Activity by a Cluster of Positively Charged Residues at the C-terminus in Combination with a Helix-facilitating N-terminal Part. *Biological Chemistry*, 386: 137–142.
- Whelton H, 2011. Nutritional and Oral Health-Promoting Properties of Dairy Products: Caries Prevention and Oral Health, In: *Encyclopedia of Dairy Sciences*. Fuquay, J., Fox, P., McSweeney, P., editors, 2nd ed, Academic Press, pp. 1034-1040.
- Wu Fy, Elasser Th, 1995. Studies on Cell Growth Promoting Activity in Goat Milk. *Journal Chinese Agricultural Chemistry Society*, 33: 326-332.
- Xu RJ, 1998. Bioactive Peptides in Milk and Their Biological and Health Implications. *Food Review International*, 14: 1–16.
- Yamamoto N, Takano T, 1999. Antihypertensive Peptides Derived from Milk Proteins. *Nahrung*, 43: 159–64.
- Yamamoto N, Ejiri M, Mizuno S, 2003. Biogenic Peptides and Their Potential Use. *Current Pharmaceutical Design*, 9: 1345-1355.
- Zhang X, Beynen AC, 1993. Lowering Effect of Dietary Milk-Whey Protein. Casein on Plasma and Liver Cholesterol Concentrations in Rats. *British Journal Nutrition*, 70 (1): 139-46.
- Zhang M, Yang Jr F, Yang F, Chen J, Zheng CY, Liang Y, 2009. Cytotoxic Aggregates of α -lactalbumin Induced by Unsaturated Fatty Acid Induce Apoptosis in Tumor Cells. *Chemico Biological Interactions*, 180: 131–142.

Effect of Hazelnut Oil and Microencapsulated Hazelnut Oil Usage on Physicochemical and Textural Properties of Cake

Betül Oskaybaş EMLEK¹, Kutlu ÇEVİK^{2*}, Hamza ALAŞALVAR¹, Hakan ERİNÇ¹, Hasan YALÇIN³,
Zeliha YILDIRIM¹, Ayşe ÖZBEY¹

ABSTRACT: Microencapsulation is widely used as an effective method for protecting oils containing unsaturated fatty acids against oxidative deterioration. The use of microencapsulated oil powder can affect the textural and physicochemical characteristics of bakery products. In the present study, microencapsulated hazelnut oil powder (MHOP) was prepared in skim milk powder (SMP) with oil/SMP ratio of 1/1 using a spray dryer. Cakes were produced using only hazelnut oil (control) and also with substitution of hazelnut oil by MHOP at substitution rates of 50% and 100%. The flow properties indicated that the cake batter presented pseudoplastic behavior with the use of MHOP. Consistency index values of the batters were increased significantly ($p<0.05$) with the increase in MHOP substitution. An increase in MHOP-substitution reduced the L^* values of crust and crumb colors. MHOP substitution had a similar effect on the b^* values of crust and crumb color, but the a^* values of crust color did not affect by the MHOP substitution. Moisture content of cakes decreased from 19.06% to 17.30% with increase in the amount of MHOP. The water activity values of cakes were in the range of 0.74-0.75. MHOP substitution was found to be significant ($p<0.05$) in affecting the hardness value of cakes. The highest hardness value of cakes was obtained with a substitution of 100% MHOP. The results showed that certain amounts of MHOP could be used to improve the texture and physicochemical properties of the cake.

Keywords: Batter, cake, microencapsulation, hazelnut oil, texture, viscosity

Fındık Yağı ve Mikroenkapsüle Fındık Yağı Kullanımının Keklerin Fizikokimyasal ve Tekstürel Özellikleri Üzerine Etkisi

ÖZET: Mikroenkapsülasyon doymamış yağ asitleri içeren yağların oksidatif bozulmaya karşı korunması için etkili bir yöntem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Mikroenkapsüle yağ tozunun kullanımı fırıncılık ürünlerinin tekstürel ve fizikokimyasal özelliklerini etkileyebilir. Bu çalışmada, mikroenkapsüle fındık yağı tozu, yağsız süt tozu ve fındık yağının 1/1 oranında hazırlanması ve püskürtmeli kurutucuya beslenmesiyle elde edilmiştir. Kekler, sadece fındık yağı (kontrol) kullanılarak ve fındık yağı yerine %50 ve %100 oranlarında mikroenkapsüle fındık yağı tozu kullanılarak üretilmiştir. Kek hamuru akış özellikleri mikroenkapsüle fındık yağı tozu kullanımı ile psödoplastik davranış göstermiştir. Hamurun kıvam katsayısı değeri mikroenkapsüle fındık yağı tozu oranının artmasıyla önemli ölçüde artmıştır ($p<0.05$). Mikroenkapsüle fındık yağı tozu oranının artmasına bağlı olarak kek kabuk ve iç renginde L^* değeri azalmıştır. Mikroenkapsüle fındık yağı tozu kullanılması kabuk ve iç b^* değerleri üzerinde de benzer etki göstermiştir ancak a^* değeri üzerinde bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Kek örneklerinin nem değerleri mikroenkapsüle fındık yağı tozunun kullanım oranının artmasına bağlı olarak %19.06'dan %17.30'a azalmıştır. Keklerin su aktivitesi değerleri 0.74-0.75 arasında belirlenmiştir. Mikroenkapsüle fındık yağı tozunun kullanılmasının keklerin sertlik derecesini önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur ($p<0.05$). En yüksek sertlik değeri %100 oranında mikroenkapsüle fındık yağı tozunun kullanıldığı kek örneğine aittir. Sonuçlar, kek örneklerinin dokusunu ve fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek için belirli miktarda mikroenkapsüle fındık yağı tozu kullanılabileceğini işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kek miksi, kek, mikroenkapsülasyon, fındık yağı, tekstür, viskozite

¹ Betül OSKAYBAŞ EMLEK (Orcid ID: 0000-0002-0238-8948), Hamza ALAŞALVAR (0000-0003-3000-7310), Hakan ERİNÇ (0000-0001-8858-4570), Zeliha YILDIRIM (0000-0002-6155-6921), Ayşe ÖZBEY (0000-0003-3210-4077) Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Nigde Omer Halisdemir University, Nigde, Turkey

² Kutlu ÇEVİK (Orcid ID: 0000-0003-1187-0901), Department of Food Processing, Technical Sciences Vocational School, Karamanoglu Mehmetbey University, Karaman, Turkey

³ Hasan YALÇIN (Orcid ID: 0000-0002-1038-1877), Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Erciyes University, Kayseri, Turkey.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Kutlu ÇEVİK, e-mail: kutlucevik@kmu.edu.tr

INTRODUCTION

Hazelnut (*Corylus avellana*), belongs to the *Betulaceae* family, is widely cultivated in several Mediterranean countries, especially in Turkey (Topkafa et al., 2019). Hazelnut is an important source of energy, which containing 50–73% lipid. Hazelnut oil (HO) contains mono- and poly-unsaturated fatty acids such as oleic and linoleic acids, which are essential for human health. HO may be protective against hypertension, reduce the cholesterol level, and risk of coronary heart disease (Parcerisa et al., 1997; Köksal et al., 2006). HO is used in the production of bakery and chocolate products in the food industry; as well as in other industries such as the cosmetic products (Topkafa et al., 2019). Although its many benefits and wide field of usage, it is very sensitive to lipid oxidation due to high unsaturated fatty acid content. Therefore, the microencapsulation technique can be used to prevent lipid oxidation and quality losses, thereby increasing the shelf life (Kalkan et al., 2017). Microencapsulation is a process by which converts active material into capsules by using a continuous film as a coating material (Aghbashlo et al., 2013). This process protects the active material (oils, flavors, and essential oils) from the external environment (oxygen, moisture, temperature, and light). Especially, the oils with a high content of unsaturated fatty acids are protected against lipid oxidation (Gharsallaoui et al., 2007). There are a variety of techniques for the microencapsulation applications including spray drying, freeze drying, spray cooling/chilling, extrusion, and coacervation (Aghbashlo et al., 2013). Among these methods, spray drying is the most widely used method in the food industry (Gharsallaoui et al., 2007; Kalkan et al., 2017). To be successful in microencapsulation application, the amount of surface oil should be low, and the efficiency must be high (Aghbashlo et al., 2013). The choice of coating material in the microencapsulation applications for high efficiency is very important. The emulsifying properties of the coating material to be selected in the microencapsulation application of oils should be good. The cost of the coating material to be used in the food industry should be low as possible (Gharsallaoui et al., 2007). When these characteristic properties are considered, skim milk powder (SMP) is a significant coating material (Shamaei et al., 2017). SMP is easy to access and is widely used in many food ingredients such as cake, biscuit, ice cream, and margarine.

Research dealing with microencapsulation of oil/fat and its use in the bakery products have very much increased in recent years. Most of the ingredients are used as powders in the bakery industry. However, adding fat to the production system constitutes an extra step in the automated process due to requiring pumping and melting system (Wehrle et al., 1999; O'Brien et al., 2003). The use of microencapsulated oil powder in the formulations allows the fat to be added as a powder, facilitating the production process on the food industry (Wehrle et al., 1999). Besides, it has been reported that the use of microencapsulated oil powder can improve the oxidation stability of the baked product, reduce rancidity, and extend the shelf life (O'Brien et al., 2003; de Almeida et al., 2018; González et al., 2018).

The cake is one of the widely consumed bakery products all over the world because of its affordability, availability, and long shelf life. Fat or shortening plays an important role in cake quality properties. The fat contributes to the incorporation of air during the creaming process and leavens the product. Also, fats are known to increase moistness, prevent the harder crumb, interfere with the continuity of starch and protein particles, and improve the mouthfeel and softness (Rodríguez-García et al., 2012; Pizarro et al., 2013). Fat type and amount affect the batter viscoelastic properties, which have a significant effect on the malleability of batter (Sudha et al., 2014; Guadarrama-Lezama et al., 2016).

The main objective of this research was to evaluate the effect of different amounts of microencapsulated hazelnut oil powder (MHOP) on the viscoelastic properties of batter and textural

characteristics of cake in comparison with control which is prepared using only hazelnut oil. The changes in color, a_w , and moisture of cake samples were also determined.

MATERIALS AND METHODS

Material

HO was obtained from Cotanak Oil Company (Ordu, Turkey). Wheat flour, sugar, fresh eggs, skim milk powder, salt, and double acting baking powder were purchased from local markets in Nigde, Turkey. All chemicals used in this study were of analytical grade.

Methods

Hazelnut oil microencapsulation

HO was microencapsulated for adding to the cake batter. For this purpose, an emulsion (30% solid content) was prepared with HO using SMP as coating material (1/1, oil/coating material ratio in solid content). SMP was dissolved in distilled water. HO was added to this mixture (SMP + distilled water), and the emulsion (HO + SMP + distilled water) was homogenized at 24.000 rpm for 7 min using an Ultra Turrax T18 homogenizer (Germany) (Sudha et al., 2014; Jeyakumari et al., 2016). The homogenized emulsion was feed to spray dryer (Buchi B-290, Switzerland) with a 2.8 mm nozzle atomizer. Spray drying process conditions were kept at constant feed rate of 8 ml/min; air flow rate of 600 L/h; inlet temperature of 180°C; and outlet temperature of 91-95°C (Takeungwongtrakul and Benjakul, 2017).

Preparation of cake samples

Cakes were prepared by using the AACC method of 10–91 with some modifications (AACC, 2000). Different formulations were prepared according to the recipe shown in Table 1. Cake without MHOP was used as control. Firstly, oil, sugar, and egg were mixed in kitchen mixer (KitchenAid K45SSWH, St. Joseph, Michigan, USA) at speed 4 for 4 min. SMP, salt, and water were added, then mixing was continued at speed 2 for 1 min, then flour and baking powder were added to form cake batter, and the mixture was mixed at speed 2 for 2 min. Pans with lightly greased were filled with 200 g of batter and baked at 170°C for 25 min in kitchen type conventional oven (Korkmaz A489, Turkey). After baking, cakes were cooled at 25°C for 2 h and stored in air-tight containers until used in analyses.

Table 1. The formulations of cake samples

Ingredients	Control	MHOP Substitution	
		MHOP-50%	MHOP-100%
Flour (g)	45	45	45
Sugar (g)	45	45	45
Egg (g)	20	20	20
Hazelnut oil (g)	10	5	-
MHOP (g)	-	10	20
Skim milk powder (g)	10	5	-
Salt (g)	0.8	0.8	0.8
Double-acting baking powder (g)	2.2	2.2	2.2
Water (mL)	40	40	40

Determination of textural and viscosity properties of cake batter samples

The firmness value of cake batter samples was determined with a PC-controlled TA-XT2i texture analyzer (Stable Microsystems, Godalming, UK) using the TTC Spread-ability Rig (HDP/SR) in four replicates. The firmness test was performed under the following conditions: distance of 16 mm, test speed of 3 mm s⁻¹, post-test speed of 10 mm s⁻¹ for 5 s, and load cell of 5 kg.

The viscosity properties of cake batter samples were determined using a rotational viscometer (Brookfield AMETEK, Middleborough, USA). Spindle LV 04(64) was used, and speed was set to 0-200 rpm for all experiments. The measurements were carried out at room temperature (25±1°C). Apparent viscosity (μ_{app}) was predicted by using the power law model constants Eq. (1), where $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s⁻¹), K is the consistency coefficient (Pa·sⁿ), and n is the flow behaviour index (dimensionless).

$$\mu_{app} = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

Characterization of cake samples

Determination of physicochemical properties

The moisture contents of cake samples were determined according to the AACC Method 44–15A (AACC, 2000). Lipid and ash content of cake samples were measured by AOAC Method 920.39 and 942.05, respectively (AOAC, 2005). Petroleum ether was used as a solvent in total lipid determination. The water activity of cake samples was measured by using an automatic water activity device (Novasina, Lachen, Switzerland).

Color measurement

Crumb and crust color properties of cake samples were evaluated using a colorimeter (Konica Minolta CR 400, Japan) based on CIE color values (L^* , a^* , b^*). L^* (brightness/darkness), a^* (redness/greenness) and b^* (yellowness/ blueness) values were determined. The total color difference (ΔE) was calculated Eq. (2), where L_0 , a_0 , and b_0 are color properties of control sample.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (2)$$

Textural measurement

The texture profile analysis (TPA) of cake samples (the midsection of the cakes; 1×1×1 cm) was performed using a texture analyzer (TA-XT Plus, Stable Micro Systems Ltd., Surrey, UK) with a 35 mm diameter cylindrical probe (P/35). Texture parameters were evaluated on cakes stored after 24 h in plastic bags at 25°C. Test parameters were 50% compressing, test speed of 1.0 mm s⁻¹, pre-test, and post-test speed of 2.0 mm s⁻¹, and trigger force 5 g. The texture parameters were recorded as hardness, cohesiveness, springiness, resilience and chewiness.

Statistical Analyses

Values were expressed as the mean ± standard deviation. Results were analyzed using a One-way analysis of variance (ANOVA) and Duncan test using SPSS (version 15.0, SPSS Inc., USA) with 95% confidence level. Pearson's correlation matrix was used to understand the relation between batter and cake properties by XLSTAT 2014 software (add-on for Microsoft Excel[®] of Microsoft Corporation, USA). The significance level was set at p<0.05.

RESULTS AND DISCUSSION

Textural and Viscosity Properties of Cake Batter Samples

The rheological properties of cake batters were investigated by using changed shear stress depending on the shear rate. The consistency index (K) and flow behavior index (n) values are shown in Table 2. It was found that cake batters with or without MHOP were provided fit for the Power Law Model. The substitution of MHOP significantly ($p < 0.05$) increased the consistency index of the batter. Change in cake batter's viscosity might be attributed to oil content. These results are consistent with Sakiyan et al. (2004), who observed that the increase in fat content led to raising the amount of entrapped air in the structure of cake batter, so viscosity decreased. Qasem et al. (2017) also reported the lower viscosity had been caused by the lubrication effect of dispersed fat particles within molecules. It was observed in Fig. 1 that the apparent viscosity of cake batters decreased as the shear rate increased; thus, the batter formulations exhibited pseudoplastic behavior. In addition, there is a difference between the apparent viscosities of cake batters containing the MHOP and control cake batter. The substitution of MHOP in batter formulation increased the apparent viscosity and consistency index, which indicated that the replacement of MHOP enhanced pseudo-plasticity. The flow behavior index of all the cake batters was less than 1 (Table 2), which means batters exhibited shear thinning. The MHOP substitution led to a significant decrease in flow behavior index; by supporting the shear thinning behavior. Qasem et al. (2017) have reported that the flow behavior index was increased with higher air incorporation in the cake batter. This is in agreement with the ability of the oil to increase the level of entrapped air of cake batters reported by Sakiyan et al. (2004).

Table 2. Effect of MHOP substitution on textural and properties of cake batter

Sample	Rheological properties			Textural properties
	K (Pa.s ⁿ)	n	R^2	Firmness (N)
Control	15.52±0.41 ^c	0.304±0.01 ^a	0.96	1.11±0.08 ^b
MHOP-50	28.06±0.70 ^b	0.058±0.01 ^b	0.96	2.20±0.06 ^a
MHOP-100	29.45±0.54 ^a	0.037±0.01 ^b	0.98	2.18±0.08 ^a

^{a,b,c} Values with different letters within a column are significantly different ($p < 0.05$)

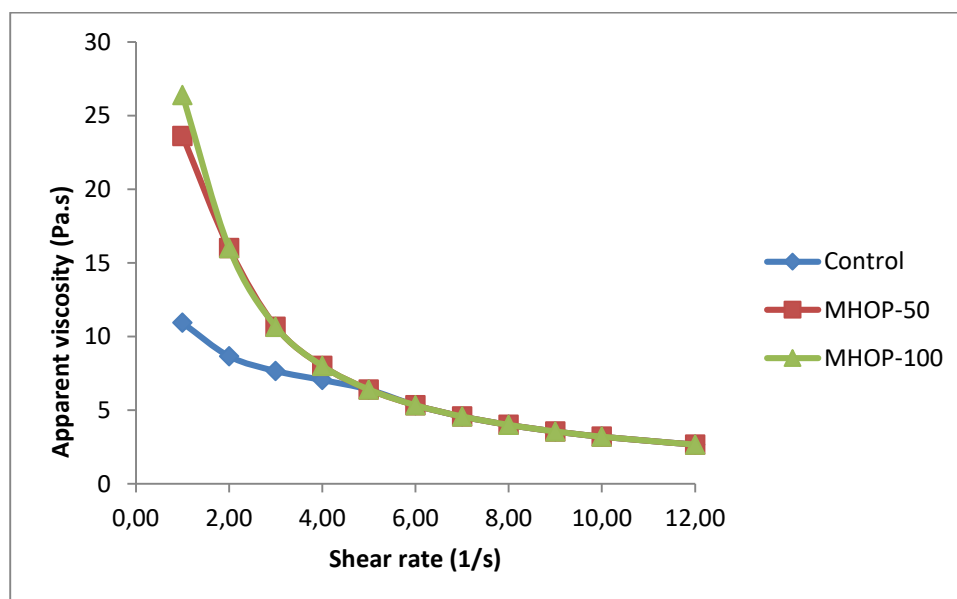


Figure 1. Apparent viscosity of cake batter

The firmness value for cake batters increased as the MHOP replacement, as it can be seen in Table 2. Control cake batter had softer texture compared to MHOP containing samples ($p < 0.05$). It could be related to oil, which affected the fluidity and plasticity of the batter. When sufficient oil is present in cake batter, the structure of cake batter becomes softer (Ang et al., 2017). Sudha et al. (2014) have observed that biscuit dough hardness increased when using the encapsulated fat containing sodium caseinate and SMP as a coating material. In addition, it was reported that the fat contributes to the formation softer dough due to inhibiting the gluten network development (Sudha et al., 2014). Furthermore, O'Brien et al. (2003) have reported that the water requirement of the fat powders might be led to increase the batter hardness.

Physicochemical Properties of Cake Samples

The moisture contents of cake samples were observed in the range of 17.30 – 19.06%. It can be seen from Table 3 that the moisture content of the control sample was not significantly different from that of cake containing MHOP at the level of 50%. Cake samples containing MHOP-100 had the lowest moisture content and a_w value. It may be attributed to free water presented in MHOP-100 compared to others. While the used dry matter was the same amount in three formulations, a_w and moisture content of cake samples were different, which may be resulted from the difference in used oil and SMP forms in formulations. Takeungwongtrakul and Benjakul (2017) have reported that using of free oil or microencapsulated oil powder could influence water retention capacity. The moisture content might also be affected by the presence of SMP in the form of free or microcapsule. The total lipid content of cake samples was different significantly ($p < 0.05$) due to use of different oil forms in formulations. The ash content for cake samples was statistically insignificant ($p > 0.05$).

Table 3. Physicochemical properties of cake samples

Sample	Moisture (%)	Water activity	Total lipid (%)*	Ash (%)*
Control	19.06±0.72 ^a	0.75±0.01 ^a	10.90±1.10 ^a	2.01±0.10 ^a
MHOP-50	18.46±0.63 ^{ab}	0.75±0.01 ^a	9.31±0.24 ^b	2.12±0.12 ^a
MHOP-100	17.30±0.62 ^b	0.74±0.01 ^b	6.28±0.19 ^c	2.21±0.14 ^a

^{a,b} Values with different letters within a column are significantly different ($p < 0.05$), * dry basis

Color Properties of Cake Samples

Table 4 shows the color properties of the cake samples. The L^* values of cake crust and crumb samples were in the range of 53.34 to 56.01 and 72.49 to 73.93, respectively. The L^* value is an indicator of brightness-darkness. When the crust and crumb color of MHOP-100 and control sample was compared, it was observed a significant difference in the L^* parameter. The result indicated that using 100% microencapsulated oil powder contributed to the more effective color change during baking, similar to the result was found by de Almeida et al. (2018), who reported that microencapsulated chia oil powder for cookie production has led to obvious color change. Jeyakumari et al. (2016) also reported that cookies containing microencapsulated fish oil powder showed a lower L^* value than the fish oil. Furthermore, the decrease in brightness (L^*) value might be related a_w , since Maillard reaction and caramelization were affected by a_w during baking (Wehrle et al., 1999; Umesha et al., 2015). Wehrle et al. (1999) reported that higher a_w value contributed to producing more brightness biscuits. Cake crust containing HO had the highest b^* value. For cake crumb color, a^* values ranged from -1.93 to -1.73, respectively. The MHOP-100 sample had lower a^* value than the control sample, indicating the redness value was decreased with substitution of MHOP.

Effect of Hazelnut Oil and Microencapsulated Hazelnut Oil Usage on Physicochemical and Textural Properties of Cake

Table 4. Color properties of cake samples

Sample	Crust Color				Crumb Color			
	<i>L</i> *	<i>a</i> *	<i>b</i> *	ΔE	<i>L</i> *	<i>a</i> *	<i>b</i> *	ΔE
Control	56.01±1.84 ^a	11.65±0.66 ^a	38.84±0.65 ^a	---	73.93±0.63 ^a	-1.73 0.11 ^a	21.63±0.64 ^a	---
MHOP-50	55.03±0.51 ^{ab}	10.98±0.22 ^a	34.50±1.93 ^b	5.00±0.88 ^b	73.84±0.22 ^{ab}	-1.91±0.10 ^b	21.63±0.22 ^a	1.47±0.61 ^a
MHOP-100	53.34±1.06 ^b	11.89±0.43 ^a	33.75±1.29 ^b	3.12±0.77 ^a	72.49±0.98 ^b	-1.93±0.40 ^b	20.32±0.21 ^a	1.98±0.73 ^a

^{a,b} Values with different letters within a column are significantly different ($p < 0.05$)

Textural Properties of Cake Samples

Textural properties of cake samples in terms of hardness, springiness, cohesiveness, chewiness, and resilience value for each cake sample are shown in Table 5. Results indicated that hardness, cohesiveness and chewiness value of cake samples had significant differences ($p < 0.05$). The increase in hardness value could be related to coating material (SMP) since it increased the total solid content of final product. Similar results were observed by Takeungwongtrakul and Benjakul (2017) in biscuits prepared using microencapsulated shrimp oil powder. It was reported that the protein increased the strength of biscuit structure when the protein used as a coating material due to it distributed more efficiently. In addition, the hardness value might depend on the form of oil. The hardness values were higher when used HO in the encapsulated form, as can be seen in Table 5. Oil droplets might reduce the interaction of dough; thus, the hardness value was decreased (Takeungwongtrakul and Benjakul, 2017). Besides, the increase in the hardness may be attributed to moisture content (Takeungwongtrakul and Benjakul, 2017). An increase in MHOP content may result in a decrease in moisture content, which caused the higher hardness value. MHOP-100 which was the hardest sample had the highest value in chewiness. Similarly, O'Brien et al. (2000) observed a lower chewiness value than using microencapsulated fat powder when free fat was used in bread production. Furthermore, Rahmati and Tehrani (2014) reported that higher chewiness value was associated with increasing hardness in cake samples. Cohesiveness value was a measure of the internal resistance of food structure (Lu et al., 2010). TPA results showed that an increase in the cake cohesiveness with increasing MHOP substitution; consequently, the strength of internal bonds increased, and the structure became stronger.

Table 5. Textural properties of cake samples

Sample	Hardness (g)	Springiness	Cohesiveness	Chewiness	Resilience
Control	852.71±13.88 ^c	0.89±0.02 ^a	0.60±0.00 ^c	457.42±3.20 ^c	0.34±0.01 ^a
MHOP-50	1136.16±45.66 ^b	0.92±0.01 ^a	0.64±0.01 ^b	660.93±28.04 ^b	0.36±0.01 ^a
MHOP-100	1310.93±32.06 ^a	0.90±0.01 ^a	0.66±0.02 ^a	779.15±14.27 ^a	0.37±0.03 ^a

^{a,b,c} Values with different letters within a column are significantly different ($p < 0.05$)

The relation between batter viscosity and cake properties (texture and moisture) is shown in Table 6 by Pearson's correlation matrix. It was clear that batter characteristics have affected the cake textural properties. Consistency index ($r=0.95$, $p < 0.01$) and firmness ($r=0.90$, $p < 0.05$) properties influenced the hardness of cake samples to a greater extent when compared to cohesiveness. The viscosity properties of the batter positively correlated with the textural properties of the cake. Thus, firmer batters resulted in a harder cake. Furthermore, it can be observed that Pearson's coefficient ($r=0.99$) presented a significant correlation between consistency index and firmness ($p < 0.0001$). However, cake moisture value was found to be related to a lesser extent to textural properties. Cake moisture value was negatively and significantly correlated to cohesiveness ($r=-0.85$, $p < 0.05$).

Table 6. Pearson's correlation matrix

Variables	Consistency index	Firmness	Hardness	Cohesiveness	Gumminess	Chewiness	Moisture
Consistency index	1						
Firmness	0.9906	1					
Hardness	0.9460	0.8987	1				
Cohesiveness	0.8150	0.7826	0.8587	1			
Chewiness	0.9489	0.9123	0.9857	0.9257	0.9963	1	
Moisture (%)	-0.7645	-0.7054	-0.7904	-0.8517	-0.8237	-0.8118	1

CONCLUSION

In conclusion, the use of microencapsulated oil powder had significant effects on the texture and viscosity properties of cake and batter. It had also impact on physicochemical properties of cakes. The percentages of microencapsulated oil powder affected markedly the hardness, chewiness, color, and moisture of the cakes. Hence, MHOP can be added to enhance resilience, cohesiveness, and chewiness properties in cakes. In addition, oil microencapsulation can be a useful tool in commercial cake production as its powder form is easy to use in the process.

REFERENCES

- AACC, 2000. Approved methods of the AACC. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN.
- Aghbashlo M, Mobli H, Madadlou A, Rafiee S, 2013. Influence of wall material and inlet drying air temperature on the microencapsulation of fish oil by spray drying. *Food and Bioprocess Technology*, 6(6): 1561-1569.
- Ang EM, Abdullah N, Muhammad N, Lizardo RCM, 2017. Effect of formulation with papaya sauce as fat replacer on butter cake texture. *Journal of Science and Technology*, 9(4).
- AOAC, 2005. Official methods of analysis of AOAC international, 18th ed. Official Methods, Gaithersburg, MD.
- de Almeida MMC, Francisco CRL, de Oliveira A, de Campos SS, Bilck AP, Fuchs RHB & Leimann FV, 2018. Textural, color, hygroscopic, lipid oxidation, and sensory properties of cookies containing free and microencapsulated chia oil. *Food and Bioprocess Technology*, 11(5): 926-939.
- Gharsallaoui A, Roudaut G, Chambin O, Voilley A, Saurel R, 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40(9): 1107-1121.
- González A, Martínez ML, León AE, Ribotta PD, 2018. Effects on bread and oil quality after functionalization with microencapsulated chia oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(13): 4903-4910.
- Guadarrama-Lezama AY, Carrillo-Navas H, Pérez-Alonso C, Vernon-Carter E, Alvarez-Ramirez J, 2016. Thermal and rheological properties of sponge cake batters and texture and microstructural characteristics of sponge cake made with native corn starch in partial or total replacement of wheat flour. *LWT- Food Science and Technology*, 70: 46-54.
- Jeyakumari A, Janarthanan G, Chouksey M, Venkateshwarlu G, 2016. Effect of fish oil encapsulates incorporation on the physico-chemical and sensory properties of cookies. *Journal of food science and technology*, 53(1): 856-863.
- Kalkan F, Vanga SK, Murugesan R, Orsat V, Raghavan V, 2017. Microencapsulation of hazelnut oil through spray drying. *Drying Technology*, 35(5): 527-533.
- Köksal Aİ, Artik N, Şimşek A, Güneş N, 2006. Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey. *Food Chemistry*, 99(3): 509-515.
- Lu T-M, Lee C-C, Mau J-L, Lin S-D, 2010. Quality and antioxidant property of green tea sponge cake. *Food Chemistry*, 119(3): 1090-1095.

- O'Brien C, Chapman D, Neville D, Keogh M, Arendt E, 2003. Effect of varying the microencapsulation process on the functionality of hydrogenated vegetable fat in shortdough biscuits. *Food Research International*, 36(3): 215-221.
- O'Brien CM, Grau H, Neville DP, Keogh MK, Arendt EK, 2000. Functionality of microencapsulated high-fat powders in wheat bread. *European Food Research and Technology*, 212(1): 64-69.
- Parcerisa J, Richardson DG, Rafecas M, Codony R, Boatella J, 1997. Fatty acid distribution in polar and nonpolar lipid classes of hazelnut oil (*Corylus avellana* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(10): 3887-3890.
- Pizarro PL, Almeida EL, Sammán NC, Chang YK, 2013. Evaluation of whole chia (*Salvia hispanica* L.) flour and hydrogenated vegetable fat in pound cake. *LWT-Food Science and Technology*, 54(1): 73-79.
- Qasem AAA, Alamri MS, Mohamed AA, Hussain S, Mahmood K, Ibraheem MA, 2017. Effect of okra gum on pasting and rheological properties of cake-batter. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(2): 827-834.
- Rahmati NF, Tehrani MM, 2014. Influence of different emulsifiers on characteristics of eggless cake containing soy milk: Modeling of physical and sensory properties by mixture experimental design. *Journal of Food Science and Technology*, 51(9): 1697-1710.
- Rodríguez-García J, Puig A, Salvador A, Hernando I, 2012. Optimization of a sponge cake formulation with inulin as fat replacer: structure, physicochemical, and sensory properties. *Journal of Food Science*, 77(2): C189-C197.
- Sakiyan O, Sumnu G, Sahin S, Bayram G, 2004. Influence of fat content and emulsifier type on the rheological properties of cake batter. *European Food Research and Technology*, 219(6): 635-638.
- Shamaei S, Seiedlou SS, Aghbashlo M, Tsotsas E, Kharaghani A, 2017. Microencapsulation of walnut oil by spray drying: Effects of wall material and drying conditions on physicochemical properties of microcapsules. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 39, 101-112.
- Sudha M, Chetana R, Reddy SY, 2014. Effect of microencapsulated fat powders on rheological characteristics of biscuit dough and quality of biscuits. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12): 3984-3990.
- Takeungwongtrakul S, Benjakul S, 2017. Biscuits fortified with micro-encapsulated shrimp oil: characteristics and storage stability. *Journal of Food Science and Technology*, 54(5): 1126-1136.
- Topkafa M, Ayyildiz HF, Kara H, 2019. Hazelnut (*Corylus avellana*) Oil, *Fruit Oils: Chemistry and Functionality*. Springer, pp. 223-241.
- Umesha S, Manohar RS, Indiramma A, Akshitha S, Naidu KA, 2015. Enrichment of biscuits with microencapsulated omega-3 fatty acid (Alpha-linolenic acid) rich Garden cress (*Lepidium sativum*) seed oil: Physical, sensory and storage quality characteristics of biscuits. *LWT-Food Science and Technology*, 62(1): 654-661.
- Wehrle K, Gallagher E, Neville DP, Keogh MK, Arendt E, 1999. Microencapsulated high-fat powders in biscuit production. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 208(5-6): 388-393.

The Effect of Sodium Caseinate or Chitosan Edible Coatings on Some Chemical Textural and Microbiological Characteristics of Kashar Cheese

Ümit YALÇIN¹, Seval ANDIÇ^{1*}, Suna AKKOL²

ABSTRACT: This study aimed to evaluate the effects of the edible coatings produced from casein, casein / transglutaminase enzyme, and chitosan on certain chemical, textural, and microbiological properties of Kashar cheese over a storage period of 60 days. The use of edible coatings affected the levels of nitrogen fractions (water-soluble nitrogen, trichloroacetic acid-soluble nitrogen, and phosphotungstic acid-soluble nitrogen) and the lipolysis level of Kashar cheese to a statistically significant extent ($P<0.05$ for all). The levels of nitrogen fractions and lipolysis in the uncoated control group cheeses increased significantly ($P<0.05$) during the storage period compared to coated cheese. Cheese samples coated with chitosan yielded significantly lower yeast-mould counts compared to samples that were uncoated or coated with sodium caseinate or sodium caseinate/transglutaminase at the end of the storage period ($P<0.05$). The results indicated that the edible coatings had a significant effect on the chemical, textural, and microbiological properties of Kashar cheese.

Keywords: Edible film, Kashar cheese, chitosan, transglutaminase, sodium caseinate

Sodyum Kazeinat veya Kitosan Bazlı Yenilebilir Kaplamaların Kaşar Peynirinin Bazı Kimyasal, Yapısal ve Mikrobiyolojik, Özelliklerine Etkisi

ÖZET: Çalışmada sodyum kazeinat, sodyum kazeinat / transglutaminaz enzimi ve kitosandan üretilen yenilebilir kaplamaların, 60 günlük depolama süresinde Kaşar peynirinin bazı, kimyasal, yapısal ve mikrobiyolojik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Yenilebilir kaplamalar Kaşar peynirinin azot fraksiyonları (suda çözünür azot, trikloroasetik asitte çözünür azot ve fosfotungstik asitte çözünür azot) ve lipoliz düzeylerini istatistiki olarak önemli ($P<0.05$) düzeyde etkilemiştir. Kaplanmamış kontrol grubu peynir örneklerinin azot fraksiyonları ve lipoliz düzeyleri depolama süresi boyunca kaplanmış peynir örneklerine göre istatistiki olarak önemli ($P<0.05$) düzeyde artmıştır. Depolama sonunda kitosanla kaplanan peynir örneklerinin küf-maya sayılarının kaplanmamış, sodyum kazeinat veya sodyum kazeinat/transglutaminaz ile kaplanmış peynir örneklerinin küf-maya sayılarından önemli ($P<0.05$) düzeyde düşük olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonuçları kullanılan yenilebilir kaplamaların Kaşar peynirinin incelenen kimyasal, yapısal ve mikrobiyolojik özellikleri üzerinde önemli düzeyde etkili olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yenilebilir film, Kaşar peyniri, kitosan, transglutaminaz, sodyum kazeinat

¹ Ümit Yalçın (Orcid ID: 0000-0002-4693-4234), Seval ANDIÇ (Orcid ID: 0000-0002-8306-0222), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, Van, Turkey

² Suna AKKOL (Orcid ID: 0000-0001-5123-7516), Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Agriculture, Department of Animal Science, Van, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Seval Andıç, e-mail: sevalandic@yyu.edu.tr

This article was create from Ümit Yalçın's master thesis and has been presented as a poster at the Cheese Symposium held in Rennes, France 4-6 April 2018.

INTRODUCTION

Active packaging refers to packaging systems that ensure the preservation of product quality during interactions between the environment, product, and packaging, via the introduction of certain auxiliary components to the latter. Antioxidants, antimicrobials, moisture control components, preservatives added to prevent premature ripening, and packages employing carbon dioxide release systems are all examples of active packaging elements (Suppakul et al., 2003; Özdemir and Floros, 2004; Vilela et al., 2018). The materials used in active packaging are plastic and edible films. Although plastic packaging materials are economical, their effects on the environment, food, and health are negative. Replacing plastic with alternative materials, however, increases the cost of packaging. Therefore, the search for alternative, effective, and inexpensive materials to replace plastic continues apace, with the trend towards edible films and coatings gaining traction in recent years. Edible films and coatings are obtained from polysaccharides, lipids, or proteins and, when applied to foods, regulate moisture, gas, and solid permeability (Chen, 1995; Özdemir and Floros, 2004). Edible films and coatings primarily control the transfer of oxygen, carbon dioxide, and lipids to improve the overall quality and physical properties of food, reduce the loss of flavour and aromatic substances, and lengthen the shelf life by preserving the antioxidants, antimicrobial agents, pigments, ions, and vitamins already present in the product. They also provide mechanical protection by hampering crushing and breaking, thereby contributing to the integrity of the food (Debeaufort et al., 1998; Guillard et al., 2003). Successful results have been achieved particularly in sliced fresh fruits and vegetables, portioned or sliced cheeses, meat and meat products, and nuts in the fast-food industry (Gennadios et al., 1997; Kang et al., 2007; Sahan et al., 2008; Krasaekoopt and Mabumrung, 2008; Simões et al., 2009; Di Pierro et al., 2011; Moreira et al., 2011; Sánchez-Ortega et al., 2014; Dhall, 2013; Valenzuela et al., 2015; Artiga-Artigas et al., 2017;).

Edible films are produced mainly from proteins, polysaccharides, and lipids. Plant-based proteins (such as corn zein, wheat gluten, soy protein, pea protein, sunflower protein, peanut protein, and cottonseed protein) and animal-based proteins (such as keratin, collagen, gelatine, fish myofibrillary protein, egg white protein, casein, and whey protein) can both be used in the production of edible films. Polysaccharide-based films are produced from biological materials such as chitosan, starch, carrageenan, pectin, and pullulan (Chen, 1995; Shahidi et al., 1999; Kaya and Kaya, 2000; Barreto et al., 2003; Devlieghere et al., 2004; Peng et al., 2005; Hassan et al., 2018).

The properties of edible films may further be modified or improved by employing a combination of proteins, polysaccharides, or lipids. Plasticizers, including sorbitol, glycerol, polyethylene glycol, and mannitol, are also used to improve the mechanical properties of edible films. The transglutaminase enzyme, in conjunction with various natural antioxidants and antimicrobial agents, bolsters the mechanical properties of edible films and their ability to prevent adverse microbial growth and chemical reactions (Mizuno et al., 1999; Kuraishi et al., 2007).

Various studies have reported decreased surface discolouration, moisture loss, respiration, microbial infection, and consequently, reduced quality losses in whole or sliced fruits and vegetables coated with edible films produced from various organic materials. Studies have also reported increased shelf life in sliced and ready-to-consume fruits and vegetables (Krasaekoopt and Mabumrung, 2008; Simões et al., 2009; Moreira et al., 2011; Dhall, 2013; Valenzuela et al., 2015; Artiga-Artigas et al., 2017).

In some studies on cheddar, mozzarella, Kashar, and other low-fat as well as local cheeses, edible films produced from carbohydrates and proteins obtained from different sources have been successful in preventing various declines in quality due to chemical and microbiological factors (Yıldırım et al.,

2006; Yaşar and Güzeler, 2011; Zhong et al., 2014). Coatings have also been shown to minimize the problem of oil absorption in fried products (Kürek et al., 2017; Ananey-Obiria et al., 2018).

In the present study, casein and chitosan comprised the principal materials in the production of edible films. The transglutaminase enzyme to enhance the properties of casein and sorbitol as plasticizer were used. The films produced were applied to slices of fresh Kashar cheese and chemical, microbiological, and textural changes in the cheese were observed over a 60-day storage period.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The samples of Kashar cheese used in this study were produced from additive- and contaminant-free milk, using the classic boiling method. The sodium caseinate and transglutaminase used in film production were obtained from BENOSEN Import Company (İstanbul/Turkey), while chitosan and sorbitol were procured from ACROS ORGANICS company (Geel, Belgium). The Kashar cheeses were divided into 4 groups. Group 1 was uncoated and served as the control group. Groups 2, 3, and 4 were coated with edible films produced using sodium caseinate, a combination of sodium caseinate and transglutaminase, and chitosan, respectively. Sorbitol was used as a plasticizer in the preparation of the edible films. The prepared film solutions were cooled to room temperature, and the cheese samples, having been portioned into 100 g, were dipped into the solution and coated. The coated cheese samples were left to dry for 24 hours at room temperature and then stored in plastic packages at +4 °C. The samples were analyzed on days 0, 30, and 60 of the storage period.

Methods

Preparation of edible coatings

The method described by Barreto et al. (2003) was used for the production of the sodium caseinate-based film. Sodium caseinate was dissolved in distilled water (10% w/v) and stirred in a magnetic stirrer until the mixture achieved homogeneity. The prepared solution was then heat-treated in a 75 °C water bath for 30 minutes. When phase separation occurred, plasticizer (sorbitol) was added at a rate of 40% of the amount of protein (sodium caseinate) used in the preparation of the solution. The solution was subsequently cooled to room temperature and the cheese samples were dipped into the solution for coating.

The sodium caseinate and transglutaminase enzyme-based film solutions were prepared using the method specified by Carvalho and Grosso (2004). Sodium caseinate was dissolved in distilled water (10% w/v) and homogenized using a magnetic stirrer. The prepared solution was heat-treated in a 75 °C water bath for 30 minutes. Following the heat treatment, transglutaminase enzyme (10 U g^{-1}) was added to the solution and the mixture was left at 50 °C for 15 minutes to activate the enzyme. At the end of this period, the transglutaminase enzyme was inactivated by heat treatment at 85 °C for 10 minutes. Finally, sorbitol was added to the solution at a rate of 40% of the protein amount, and after cooling to room temperature, the cheese portions were dipped into the solution and coated.

For the production of the chitosan-based film solution, the method specified by Moreira et al. (2011) was employed. Chitosan (2%) was dissolved in 2% acetic acid at 45 °C for 30 minutes. The solution was then sterilized at 121 °C for 15 minutes and sorbitol was added at a proportion of 40% of the chitosan used. Finally, the solution was cooled to room temperature, after which the cheeses were dipped into the solution to be coated.

Chemical analysis

Dry matter analysis of the cheese samples was performed according to International Dairy Federation (IDF) standards using the gravimetric method (IDF, 2004). The pH values of the samples were measured using the Orion Star™ A211 pH meter (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The acidity values of the samples (lactic acid) were determined by the titration method in accordance with the Association of Official Agricultural Chemists (AOAC) standard method (AOAC, 2002a), while the total nitrogen ratios were determined using the Kjeldahl method (AOAC, 2002b). Water-soluble nitrogen (WSN), trichloroacetic acid-soluble nitrogen (TCA-SN) (non-protein nitrogen), and phosphotungstic acid-soluble nitrogen (PTA-SN) (amino nitrogen) contents of coated and uncoated Kashar cheeses were determined using a modified version of the method described by Butikofer et al. (1993).

Determination of lipolysis value (ADV)

To determine the acid degree value (ADV) of cheese samples, 10 g of the sample was weighed and 15 mL of Bureau of Dairy Industries (BDI) solution (obtained by dissolving 30 g of Triton X-100 and 70 g of sodium tetrphosphate in a 1:1 solution with distilled water) was added. The samples were shredded and placed in butyrometers, allowing the oil to be completely released into the boiling water. Sufficient aqueous methanol (1:1 water-methanol) was added to bring the oil column to the butyrometer throat and the samples were centrifuged for 5 minutes. The oil, having been released and collected in the throat of the butyrometer, was then drawn into a beaker using a syringe and weighed. Five (5) mL of the solvent (petroleum ether/n-propanol; 4:1 v/v) containing 0.1 g L⁻¹ of thymol blue indicator was titrated with 0.01 N tetra n-butyl ammonium hydroxide (IDF, 1991).

Texture profile analysis (TPA)

Texture profile analyses (TPA) of the cheese samples were performed using the TA.XT2 Texture Analyzer (Stable Micro Systems, UK) with a load cell of 5 kg. The P/0.25S-P/1S 1 spherical probe apparatus was used for the analysis. Three penetrations were made per cheese sample. Values for the hardness, springiness, cohesiveness, chewiness, and adhesiveness of the cheese samples were determined by TPA.

Determination of yeast and mould counts

Dehydrated Potato Dextrose Agar (PDA) was used to determine the yeast and mould counts of the cheese samples. The prepared medium was sterilized in an autoclave at 121 °C for 15 minutes and its pH was adjusted to 3.5 using sterile tartaric acid (10% w/v). Next, 15 mL portions were transferred to sterile Petri dishes and solidified, after which preparations from the appropriate sample dilutions were applied by the spread plate technique. Cultured media were allowed to incubate at 24 °C for 5-7 days. Colonies formed as a result of incubation were then counted and logarithmic transformation was applied to the results of the microbiological counts.

Statistical analysis

Statistical analysis of the data was performed using the IBM SPSS Version 22 program. Analysis of variance was calculated based on the obtained values. Significant differences were evaluated using the Duncan multiple comparison test.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical Properties

The results showed an increase in the dry matter values of all cheese samples proportional to storage time. The highest dry matter value was obtained from the control group samples. There was a statistically significant difference between the dry matter values of the coated samples and the dry matter values of the control group ($P < 0.05$), which can be explained by the coated samples losing less moisture than the uncoated samples. Among the coated samples, the lowest dry matter content - and therefore the least moisture loss - was observed in samples from the 3rd group (those coated with sodium caseinate + transglutaminase) (Table 1). The transglutaminase (Tgaz) enzyme catalyses the isopeptide bonds between peptides or amino acids and forms cross-links to improve the functional properties of proteins, including water retention, viscosity, and emulsification (Mizuno et al., 1999; Schorsch et al., 2000; Sharma et al., 2002). In studies conducted with cheeses, edible coating materials were found to reduce moisture loss, similar to our results (Cerqueira et al., 2010; Zhong et al., 2014; Yangilar, 2015; Yangilar and Oğuzhan-Yıldız, 2016; Embuena et al., 2017).

Table 1. Results of some chemical analysis of Kashar cheese uncoated and coated with different edible films (mean \pm standard deviation)

	Sample	Storage Period (Days)		
		0	30	60
Dry Matter (%)	1	55.90 \pm 0.15 ^{Ca}	60.82 \pm 1.05 ^{Ba}	65.58 \pm 1.49 ^{Aa}
	2	56.19 \pm 0.25 ^{Ca}	59.69 \pm 0.91 ^{Ba}	63.89 \pm 0.17 ^{Aab}
	3	55.82 \pm 0.27 ^{Ba}	60.73 \pm 0.75 ^{Aa}	61.43 \pm 0.64 ^{Ab}
	4	56.23 \pm 0.37 ^{Ca}	60.49 \pm 0.25 ^{Ba}	63.75 \pm 1.06 ^{Aab}
Titrateable Acidity (%)	1	0.79 \pm 0.06 ^{Ca}	1.10 \pm 0.05 ^{Ba}	3.33 \pm 0.05 ^{Aa}
	2	0.79 \pm 0.06 ^{Ba}	1.03 \pm 0.04 ^{Aa}	1.04 \pm 0.01 ^{Ac}
	3	0.79 \pm 0.06 ^{Ba}	1.08 \pm 0.04 ^{Ba}	1.38 \pm 0.14 ^{Ab}
	4	0.79 \pm 0.06 ^{Ca}	1.03 \pm 0.01 ^{Ba}	1.32 \pm 0.01 ^{Ab}
pH	1	5.42 \pm 0.01 ^{Ba}	5.42 \pm 0.00 ^{Bb}	5.86 \pm 0.01 ^{Aa}
	2	5.42 \pm 0.01 ^{Ca}	5.51 \pm 0.01 ^{Ba}	5.64 \pm 0.01 ^{Ab}
	3	5.42 \pm 0.01 ^{Ca}	5.51 \pm 0.01 ^{Ba}	5.64 \pm 0.03 ^{Ab}
	4	5.42 \pm 0.01 ^{Ba}	5.42 \pm 0.00 ^{Bb}	5.48 \pm 0.00 ^{Ac}
Total Nitrogen (%)	1	3.53 \pm 0.05 ^{Ca}	3.91 \pm 0.05 ^{Ba}	4.63 \pm 0.16 ^{Aa}
	2	3.57 \pm 0.12 ^{Ba}	3.91 \pm 0.08 ^{ABa}	4.10 \pm 0.07 ^{Ab}
	3	3.59 \pm 0.01 ^{Ba}	3.89 \pm 0.04 ^{Aa}	3.94 \pm 0.00 ^{Ab}
	4	3.60 \pm 0.01 ^{Ca}	3.83 \pm 0.06 ^{Ba}	4.08 \pm 0.10 ^{Ab}
WSN (%)	1	0.11 \pm 0.01 ^{Ca}	0.56 \pm 0.02 ^{Ba}	0.99 \pm 0.04 ^{Aa}
	2	0.11 \pm 0.01 ^{Ca}	0.49 \pm 0.03 ^{Ba}	0.69 \pm 0.03 ^{Ab}
	3	0.11 \pm 0.01 ^{Ba}	0.58 \pm 0.04 ^{Aa}	0.63 \pm 0.01 ^{Ab}
	4	0.11 \pm 0.01 ^{Ca}	0.57 \pm 0.03 ^{Ba}	0.68 \pm 0.00 ^{Ab}
TCA-SN (%)	1	0.06 \pm 0.00 ^{Ba}	0.11 \pm 0.02 ^{Ba}	0.36 \pm 0.05 ^{Aa}
	2	0.06 \pm 0.00 ^{Ba}	0.07 \pm 0.01 ^{ABb}	0.11 \pm 0.02 ^{Ac}
	3	0.05 \pm 0.01 ^{Ba}	0.07 \pm 0.01 ^{Bb}	0.25 \pm 0.00 ^{Ab}
	4	0.05 \pm 0.00 ^{Ba}	0.07 \pm 0.00 ^{Bb}	0.23 \pm 0.03 ^{Ab}
PTA-SN (%)	1	0.01 \pm 0.00 ^{Ca}	0.05 \pm 0.01 ^{Ba}	0.09 \pm 0.00 ^{Aa}
	2	0.01 \pm 0.00 ^{Ca}	0.03 \pm 0.00 ^{Bb}	0.05 \pm 0.00 ^{Ab}
	3	0.01 \pm 0.00 ^{Ba}	0.02 \pm 0.00 ^{Bb}	0.03 \pm 0.02 ^{Ab}
	4	0.01 \pm 0.00 ^{Ca}	0.03 \pm 0.00 ^{Bb}	0.06 \pm 0.00 ^{Ab}
ADV (meq 100 g⁻¹ fat)	1	0.80 \pm 0.06 ^{Ba}	1.57 \pm 0.04 ^{Ba}	22.44 \pm 2.81 ^{Aa}
	2	0.80 \pm 0.06 ^{Ca}	1.37 \pm 0.12 ^{Ba}	2.96 \pm 0.09 ^{Ac}
	3	0.80 \pm 0.06 ^{Ba}	1.47 \pm 0.12 ^{Ba}	8.48 \pm 1.29 ^{Ab}
	4	0.80 \pm 0.06 ^{Ca}	1.53 \pm 0.04 ^{Ba}	3.22 \pm 0.12 ^{Ac}

a-c Different lowercase letters within a column and item indicate significant differences between cheese samples ($P < 0.05$).

A-C Different uppercase letters within a row (sample) and item indicate significant differences between storage periods ($P < 0.05$).

1: Control; 2: Sodium caseinate, 3: Sodium caseinate / Transglutaminase, 4: Chitosan.

Analysis of the data revealed a regular increase in acidity in all Kashar cheese samples used in the experiment, relative to the length of storage time that they underwent. However, the highest acidity value

was obtained in uncoated cheese samples on both the 30th and 60th days of storage. These results indicate that coatings inhibit microbial activity both within the sample and on the sample surface by limiting oxygen transmission and forming a barrier against contamination. At the end of the storage period, the difference between acidity values of uncoated cheese samples and those of coated cheese samples was found to be statistically significant ($P < 0.05$) (Table 1). Yangilar (2015), examining the acidity values of Kashar cheeses coated with casein and casein/natamycin-based edible films over a 90-day storage period, found the highest acidity value in uncoated cheese samples, consistent with the results of our study. Similar results have also been reported by Di Pierro et al. (2011) and Soleimani-Rambod et al. (2018).

The pH values of the Kashar cheese samples increased significantly during the storage period ($P < 0.05$), with the highest pH value found in the uncoated samples (Table 1). This increase can be explained by mould growth. Moulds such as *Penicillium roqueforti* and *P. camemberti*, which may be used as starters for cheese or result from subsequent contamination, are both able to assimilate the acidic molecules in the medium as well as form buffering compounds by breaking down α 1- and β -casein through the secretion of extracellular proteinases (McSweeney, 2004; Beuquier and Buchin, 2005). As uncoated cheeses yield more disintegration products because of microbial activity, the pH was significantly higher than in coated samples ($P < 0.05$). While some studies have reported similar results, finding that uncoated cheeses had higher pH values compared to coated ones at the end of 90 days (Yangilar, 2015; Yangilar and Oğuzhan-Yıldız, 2016), others have observed only statistically insignificant differences in pH values between coated and uncoated cheeses (Di Pierro et al., 2011).

Total nitrogen values of all samples increased over time during the storage period, with the greatest increase following storage observed in the uncoated cheese samples and dry matter (Table 1). These do represent actual increases, however, but only proportional ones, occurring solely as a result of moisture loss.

Evaluating the samples for water-soluble nitrogen (WSN), trichloroacetic acid-soluble nitrogen (TCA-SN), and phosphotungstic acid-soluble nitrogen (PTA-SN) revealed increases in all these values, with the highest values obtained from uncoated samples during the storage period (Table 1).

Nitrogen fractions are indicators proteolysis, the most important biochemical process in cheese. With ripening, the amount of nitrogenous substances soluble in water increases in proportion to the degradation of proteins by microorganisms and enzymes. The level of nitrogen soluble in trichloroacetic acid indicates the presence of small-size peptides (> 20 AA residues) and amino acids. These amino acids and peptides are formed by the disintegration of peptides separated from casein by microbial enzymes as a result of rennet and plasmin activity, and are known as “the total maturation depth index”. The nitrogen fraction soluble in phosphotungstic acid represents the sum of tri- and di-peptides as well as free amino acids consisting of casein and casein-derived peptides resulting from the activities of enzymes in starter and non-starter microorganisms (McSweeney and Sousa, 2000; McSweeney, 2004).

The statistically significant ($P < 0.05$) increase in all three nitrogen fraction values for the uncoated and coated samples at the end of the storage period can be attributed to the intensive mould growth on the cheese surfaces. Although mould growth was observed on the surface of the coated cheese samples (Table 2), the coating materials partially prevented the surface microflora from affecting the cheese components. Consistent with our findings, Yılmaz and Dağdemir (2012) reported that WSN values for Kashar cheese samples were statistically higher in uncoated samples on the 120th day of storage than for those coated with single or double layers of wax. Similar results also have been reported by Yangilar and Oğuzhan-Yıldız (2015) for Kashar cheeses coated with casein.

Lipolysis in cheese occurs as a result of the natural lipoprotein lipase of milk, lipase from the starter or raw milk microflora, or esterase or pregastric esterases added to milk (Beuvoir and Buchin, 2005). Lipolysis values for all Kashar cheese samples in the present study showed a significant increase ($P<0.05$) over time. Similar results have been reported by Soleimani-Rambod et al. (2018). However, increases in lipolysis values of the uncoated samples were statistically significantly ($P<0.05$) higher than those of the coated samples (Table 1). The reason for the higher lipolysis values of the uncoated samples compared to the coated ones can be explained by the fact that in the absence of a protective coating, microbial activity on the surface affects the cheese interior.

In a study investigating the effects of chitosan-based coatings prepared with oregano and rosemary oils on goat milk cheese, the cheese was ripened in cold conditions for 15 days. Lipolysis values for all samples increased over time, with the highest increases observed in the uncoated samples (Embuena et al., 2017). The highest lipolysis values after storage were obtained from the control group samples, similar to our results.

Texture Profile Analyses (TPA)

At all points of measurement during the storage period, the hardness values for all samples were higher than those at the beginning of storage ($P<0.05$) (Table 2).

Table 2. Results of some textural analysis and mould-yeast counts of Kashar cheese uncoated and coated with different edible films (mean \pm standard deviation)

		Storage Period (Days)		
Sample		0	30	60
Hardness (g)	1	1816.25 \pm 43.56 ^{Bd}	1423.85 \pm 25.95 ^{Cc}	2128.15 \pm 37.13 ^{Ac}
	2	1989.84 \pm 15.80 ^{Cc}	2875.99 \pm 95.16 ^{Bb}	3996.95 \pm 25.67 ^{Ab}
	3	2299.34 \pm 0.95 ^{Ca}	3900.30 \pm 307.02 ^{Ba}	5995.80 \pm 189.50 ^{Aa}
	4	2154.78 \pm 63.96 ^{Cb}	3876.45 \pm 37.55 ^{Ba}	5950.70 \pm 69.30 ^{Aa}
Springiness	1	0.91 \pm 0.01 ^{Ba}	0.94 \pm 0.00 ^{Aa}	0.88 \pm 0.00 ^{Bb}
	2	0.91 \pm 0.01 ^{Aa}	0.92 \pm 0.00 ^{Aa}	0.88 \pm 0.00 ^{Bb}
	3	0.91 \pm 0.01 ^{ABa}	0.90 \pm 0.00 ^{Bb}	0.92 \pm 0.01 ^{Aa}
	4	0.92 \pm 0.00 ^{ABa}	0.93 \pm 0.01 ^{Aa}	0.89 \pm 0.01 ^{Bb}
Cohesiveness	1	0.75 \pm 0.01 ^{Bc}	0.87 \pm 0.02 ^{Aa}	0.66 \pm 0.00 ^{Cc}
	2	0.79 \pm 0.00 ^{Ab}	0.81 \pm 0.03 ^{Aa}	0.69 \pm 0.02 ^{Bb}
	3	0.80 \pm 0.00 ^{ABab}	0.81 \pm 0.00 ^{Aa}	0.79 \pm 0.01 ^{Ba}
	4	0.81 \pm 0.00 ^{ABa}	0.88 \pm 0.04 ^{Aa}	0.76 \pm 0.00 ^{Ba}
Chewiness (g)	1	1246.78 \pm 19.54 ^{Ac}	1171.98 \pm 4.65 ^{Bc}	1240.59 \pm 22.37 ^{Ad}
	2	1444.24 \pm 31.49 ^{Cb}	2147.51 \pm 23.97 ^{Bb}	2437.71 \pm 71.93 ^{Ac}
	3	1682.95 \pm 12.37 ^{Ca}	2841.10 \pm 224.94 ^{Ba}	4362.72 \pm 47.55 ^{Aa}
	4	1606.62 \pm 48.90 ^{Ca}	3183.12 \pm 220.63 ^{Ba}	4047.44 \pm 104.97 ^{Ab}
Adhesiveness (g.sn)	1	76.13 \pm 8.49 ^{Aab}	52.93 \pm 16.07 ^{ABa}	18.40 \pm 7.99 ^{Ba}
	2	84.93 \pm 7.47 ^{Aab}	31.65 \pm 4.20 ^{Bab}	17.84 \pm 0.78 ^{Ba}
	3	70.88 \pm 2.83 ^{Ab}	34.29 \pm 2.16 ^{Bab}	20.94 \pm 0.36 ^{Ca}
	4	91.38 \pm 2.27 ^{Aa}	12.17 \pm 0.51 ^{Bb}	5.74 \pm 1.58 ^{Cb}
Mould-Yeast (CFU Log₁₀ g⁻¹)	1	1.10 \pm 0.12 ^{Ca}	4.84 \pm 0.00 ^{Bc}	7.13 \pm 0.04 ^{Aa}
	2	1.10 \pm 0.12 ^{Ca}	5.45 \pm 0.21 ^{Ba}	7.01 \pm 0.03 ^{Ab}
	3	1.10 \pm 0.12 ^{Ca}	5.71 \pm 0.08 ^{Bb}	6.85 \pm 0.05 ^{Ac}
	4	1.10 \pm 0.12 ^{Ca}	4.70 \pm 0.11 ^{Ac}	4.00 \pm 0.00 ^{Bd}

a-d Different lowercase letters within a column and item indicate significant differences between cheese samples ($P<0.05$).

A-C Different uppercase letters within a row (sample) and item indicate significant differences between storage periods ($P<0.05$).

1: Control, 2: Sodium caseinate, 3: Sodium caseinate /Transglutaminase, 4: Chitosan, CFU: Colony forming unit

However, the highest hardness values were obtained from samples in groups 3 and 4. The samples coated with the edible film were found to have significantly higher hardness values than the uncoated control samples at all stages of the analysis period ($P<0.05$). This result can be linked to the reduced

ripening of the coated samples. Since coatings inhibit the transfer of microorganisms from contaminated surfaces to the cheese interior, the ripeness level of the coated samples was lower than that of the control group, thus affecting the textural properties of the samples.

Consistent with the results of our study, Cerqueira et al. (2010) reported that the hardness values of semi-hard local cheeses coated with galactomannan and chitosan increased during storage in all samples, with the lowest hardness values obtained from uncoated samples stored at +4 °C. Sarioğlu and Öner (2006) found that the internal and external hardness values of the control group samples were significantly higher than their coated counterparts as a result of excessive moisture loss in uncoated samples.

Springiness values for the Kashar cheese samples generally decreased during the storage period, with increases in springiness over time observed only in samples from group 3. The difference between the springiness values of the group 3 samples (coated with sodium caseinate/transglutaminase enzyme) and the other uncoated and coated samples at day 60 of storage was statistically significant ($P < 0.05$) (Table 2). According to Kuraiishi et al. (2017), the transglutaminase enzyme forms cross-links between protein molecules. In their study, the transglutaminase enzyme cross-linked the casein molecules used in the coating formulation to render the coating more flexible, leading to higher springiness values for the samples coated with this material. Similar to our results, Yaşar and Güzeler (2011) reported that the springiness values for Kashar cheese decreased to 0.70 from an initial value of 0.82 at the end of 90 days of storage.

The cohesiveness value determined by the textural profile analysis is a function of the interaction between the elements in the cheese mass and the tensile strength of the internal bonds forming the structure of the cheese. The cohesiveness values of the Kashar cheese samples for days 0, 30, and 60 are presented in Table 2. An increase in cohesiveness was observed in both uncoated and coated samples on the 30th day of storage, after which time cohesiveness decreased to below the initial values. Differences between cohesiveness values at the start and end of the storage period are statistically significant ($P < 0.05$). The lowest cohesiveness values as a result of storage were obtained from uncoated cheese samples, the group in which the most ripening occurs (Table 1). The decline in cohesiveness can be attributed to a reduction in interactions and bonding between components in the cheese due to enzymatic and chemical reactions. The cohesiveness values for Kashar cheeses obtained following 90-day storage periods in studies by Sahan et al. (2008) and Yaşar and Güzeler (2011) are consistent with our results (0.75 - 0.69 and 0.76 - 0.67, respectively).

The chewiness values of the control samples exhibited no significant changes at the end of the storage period compared to the initial values, whereas those of the coated samples showed significant increases ($P < 0.05$) (Table 2). The lowest chewiness values as a result of storage were obtained from uncoated control samples; the differences between the groups were statistically significant ($P < 0.05$). The cheeses coated with films produced from sodium caseinate/transglutaminase enzyme were found to have the highest chewiness values (Table 2). Chewiness refers to the energy required to chew solid food to the point of swallowing. The higher chewiness values of the coated cheeses may be explained by the lower maturation parameters in these sample groups and by the coatings forming a firm and flexible layer on the product surface. Due to cross-linking between the transglutaminase enzyme and the protein molecules, the coating material with this enzyme increased the flexibility of those cheeses, resulting in the highest chewiness values being obtained from this group. Koca and Metin (2004) reported chewiness values for Kashar cheeses determined at the beginning and end of a 90-day storage period of 3.21 and 3.42 N, respectively, results with are generally consistent with those of the present study.

Following the 60-day storage period, adhesiveness values for all samples showed significant decreases ($P < 0.05$). Adhesiveness is defined as the force required to overcome the attractive forces between the surface of the food and the surface of other materials in contact with the food (e.g., tongue, teeth, palate). The decrease in surface adhesiveness of the samples can be attributed to the fact that the sample surfaces lose moisture over time, becoming drier. This may be due to fact that the microorganisms developing on both coated and uncoated samples - in particular, the yeasts and moulds hydrolysing the proteins on the surface - form an adhesive layer on the surface with the disintegration products they release. At the end of the storage period, the lowest surface adhesiveness values were obtained from cheeses coated with chitosan, a carbohydrate-based coating. Similarly, the yeast and mould counts were also lower In cheeses coated with chitosan-based film than for the other groups.

Microbiological analysis (yeast and mould counts)

Yeast and mould counts increased significantly during the storage period for all samples coated with casein and chitosan-based edible films as well as for uncoated Kashar cheese ($P < 0.05$). The number of yeasts and moulds identified on samples coated with chitosan-based film alone decreased by approximately 1 log during the final period of storage compared to the previous analysis (Table 2). The differences between the yeast and mould counts of the samples on the 30th and 60th days of storage were also statistically significant ($P < 0.05$). When the samples were examined in terms of yeast and mould count at the end of storage, the lowest numbers were obtained from the samples coated with chitosan (Table 2). This result indicates that chitosan, which has antimicrobial properties, limits the growth of yeasts and moulds on the cheese surface.

In a related study comparing certain properties of Kashar cheeses coated with sodium caseinate with uncoated control samples during 90 days of storage, no mould was detected in either of the groups. Yılmaz and Dağdemir (2012) reported that wax coating on Kashar cheeses resulted in a 2.5 log unit decrease in the mould counts compared to uncoated cheeses following 120 days of storage. At the end of storage, moulds were detected in control, single layer wax, double layer wax, and vacuum-packed samples at the level of 4.60 ± 0.39 , 2.05 ± 0.70 , 1.89 ± 0.29 , 2.82 ± 0.19 log₁₀ CFU/g, respectively. Yangılar (2015) found that chitosan and chitosan + whey protein-based coatings along with storage time had significant effects on the mould counts of Kashar cheeses ($P < 0.05$), reporting that the mould counts of all samples declined 1 log after 90 days of storage. Yangılar and Oğuzhan-Yıldız (2015), however, observed the highest mould count in the control group samples following 90 days of storage in cheddar cheeses coated with casein, casein/natamycin, and natamycin. Only the mould counts of samples coated with casein/natamycin decreased below 1 log, whereas those of the other samples remained above this level. These results are generally consistent with the findings obtained in our study.

CONCLUSION

Surface desiccation and microbial contamination are the primary obstacles to maintaining the freshness of sliced or portioned Kashar cheeses. In this study, we hypothesized that these issues could be solved with the use of edible film coatings, which can regulate the interaction between food, packaging, and the environment, thus stabilizing food quality. The most important property of edible films is that they can act as barriers against moisture and oxygen. They can also serve as carriers for natural antioxidants and antimicrobial agents to protect food quality. According to the nitrogen fractions and lipolysis results obtained in our study, proteolysis and lipolysis levels for the uncoated samples were higher than those of the coated samples over a 60-day storage period. Determination of the highest dry matter values in uncoated samples showed that they lost more moisture than the coated samples, indicating that the coating materials used formed an effective moisture barrier. The lowest yeast and

mould counts were found in the samples coated with chitosan, an expected result as it is a polymer with antifungal properties. Nitrogen fractions and lipolysis values for the coated samples were lower than those of the control samples, although surface moulds were observed in all samples, indicating that coatings were effective in preventing the passage of microorganisms onto the surface of the product. Textural analysis results showed that the lowest springiness, cohesiveness, and chewiness values were obtained from the control group samples, due to the higher levels of proteolysis and lipolysis occurring in this group. Our findings demonstrated that sodium caseinate, sodium caseinate/transglutaminase enzyme, and chitosan coatings were effective in preserving and maintaining the chemical, microbiological, and textural properties of sliced fresh Kashar cheese. However, moulds and contaminating microorganisms on the surface of the product were able to make use of the nutrients in the coating material in all sample groups. As the dipping process used in our study is likely to cause contamination, in order for such coatings to be effective and safe for consumption, proper methods to prevent contamination and provide an effective outer coating should be chosen. If solutions to these issues can be found, edible coatings can be used safely to preserve the quality of Kashar cheese served in slices.

REFERENCES

- Ananey-Obiria D, Matthews L, Azahrania MH, Ibrahim SA, Galanakib CM, Tahergorabia R, 2018. Application of protein-based edible coatings for fat uptake reduction in deep-fat fried foods with an emphasis on muscle food proteins. *Trends in Food Science & Technology*, 80: 167-174. doi: 10.1016/j.tifs.2018.08.012.
- AOAC, 2002a. Official Methods of Analysis of International. 17th. (no. 935.42) AOAC (Association of Official Analytical Chemists) International, Gaithersburg, Maryland, USA.
- AOAC, 2002b. Official Methods of Analysis of International. 17th. (no. 2001.14) AOAC (Association of Official Analytical Chemists) International, Gaithersburg, Maryland, USA.
- Artiga-Artigas M, Acevedo-Fani A, Martín-Belloso O, 2017. Improving the shelf life of low-fat cut cheese using nanoemulsionbased edible coatings containing oregano essential oil and mandarin fiber. *Food Control*, 76: 1-12. doi: 10.1016/j.foodcont.2017.01.001.
- Barreto PLM, Pires ATN, Soldi, V, 2003. Thermal degradation of edible films Based on Milk Proteins and Gelatin in Inert Atmospher. *Polymer Degradation and Stability*, 79: 147-152. doi: 10.1016/S0141-3910(02)00267-7.
- Beuviel E, Buchin S, 2005. Raw Milk Cheeses. In Fox PF, McSweeney PLH, Cogan TM, Guinee TP (Eds.), *Cheese: chemistry, physics and microbiology*, Volume 1, (pp. 319-345). UK: Academic Press.
- Bütikofer U, Rüegg M, Ardö Y, 1993. Determination of nitrogen fractions in cheese: Evaluation of a collaborative study. *LWT - Food Science and Technology*, 26(3): 271-275. doi: 10.1006/fstl.1993.1056.
- Carvalho RA, Grosso CRF, 2004. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloid*, 18: 717-726. doi: 10.1016/j.foodhyd.2003.10.005.
- Cerqueira MA, Sousa-Gallagher MJ, Macedo I, Rodriguez-Aguilera R, Souza BWS, Teixeira JA, Vicente AA, 2010. Use of galactomannan edible coating application and storage temperature for prolonging shelf-life of “Regional” cheese. *Journal of Food Engineering*, 97: 87-94, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2009.09.019.

- Chen H, 1995. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. *Journal of Dairy Science*, 78: 2563-2570. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(95)76885-0.
- Debeaufort F, Quezada-Gallo JA, Voilley A, 1998. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38(4): 299-313. doi: 10.1080/10408699891274219.
- Devlieghere F, Vermeulen A, Debevere J, 2004. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruits and vegetables. *Food Microbiology*, 21: 703-714. doi: 10.1016/j.fm.2004.02.008.
- Dhall RK, 2013. Advances in edible coatings for fresh fruits and vegetables: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53(5): 435-450. doi: 10.1080/10408398.2010.541568.
- Di Pierro P, Sorrentino A, Mariniello L, Giosafatto CVL, Porta R, 2011. Chitosan/whey protein film as active coating to extend Ricotta cheese shelf-life. *LWT - Food Science and Technology*, 44: 2324-2327. doi: 10.1016/j.lwt.2010.11.031.
- Embuena AIC, Nacher MC, Boix AC, Pons MPM, Llopis MB, Martínez MCB, Martínez CG, 2017. Quality of goat's milk cheese as affected by coating with edible chitosan-essential oil films. *International Journal of Dairy Technology*, 70(1): 68-76. doi: 10.1111/1471-0307.12306.
- Gennadios A, Hanna MA, Kurth LB, 1997. Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: A review. *LWT - Food Science and Technology*, 30(4): 337-350. doi: 10.1006/fstl.1996.0202.
- Guillard V, Broyart B, Bonazzi C, Guilbert S, Gontard N, 2003. Preventing moisture transfer in a composite food using edible films: Experimental and mathematical study. *Journal of Food Science*, 68(7): 2267-2277. doi: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb05758.x.
- Hassan B, Chatha SAS, Hussain AI, Zia KM, Akhtar N, 2018. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109(1): 1095-1107. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097.
- IDF, 2004. Cheese and Processed Cheese, Determination of the Total Solids Content (Reference Method). IDF 4: 2004(E) International Standard (second edition), Brussels, Belgium. www.iso.org/standard/35249.html
- IDF, 1991. Routine Methods for Determination of Free Fatty Acids in Milk. *Bulletin of the IDF*. No. 265, p. 26-32.
- Kang HJ, Jo C, Kwon JH, Kim JH, Chung HJ, Byun MW, 2007. Effect of a pectin-based edible coating containing green tea powder on the quality of irradiated pork patty. *Food Control*, 18(5): 430-435. doi: 10.1016/j.foodcont.2005.11.010.
- Kaya S, Kaya A, 2000. Microwave Drying Effects On Properties Of Whey Protein Isolate Edible Films. *Journal of Food Engineering*, 43(2): 91-96. doi: 10.1016/S0260-8774(99)00136-3.
- Koca N, Metin M, 2004. The textural, melting and sensory properties of low-fat fresh kashar cheese produced by using fat replacers. *International Dairy Journal*, 14(4): 365-373. doi: 10.1016/j.idairyj.2003.08.006.
- Krasaekoopt W, Mabumrung J, 2008. Microbiological evaluation of edible coated fresh-cut cantaloupe. *Natural Science*, 42: 552-557.
- Kuraishi C, Yamazaki K, Susa Y, 2007. Transglutaminase: it's Utilization in the food industry. *Food Reviews International*, 17(2): 221-246. doi: 10.1081/FRI-100001258.
- Kürek M, Ščetar M, Galić K, 2017. Edible coatings minimize fat uptake in deep fat fried products: A review. *Food Hydrocolloid*, 71: 225-235. doi: 10.1016/j.foodhyd.2017.05.006.

- McSweeney PLH, 2004. Biochemistry of Cheese Ripening. *International Journal of Dairy Technology*, 57: 127-144. doi: 10.1111/j.1471-0307.2004.00147.x.
- McSweeney PLH, Sousa MJ, 2000. Biochemical pathways for the production of flavour compounds in cheeses during ripening: A review. *Le Lait*, 80: 293-324. doi: 10.1051/lait:2000127.
- Mizuno A, Mitsuiki M, Motoki M, 1999. Glass transition temperature of casein as affected by transglutaminase. *Journal of Food Science*, 64(5): 796-799. doi: 10.1111/j.1365-2621.1999.tb15914.x.
- Moreira RM, Roura IR, Ponce A, 2011. Effectiveness of chitosan edible coatings to improve microbiological and sensory quality of fresh cut broccoli. *LWT - Food Science and Technology*, 44(10): 2335-2341. doi: 10.1016/j.lwt.2011.04.009.
- Özdemir M, Floros JD, 2004. Active food packaging technologies. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(3): 185-193. doi: 10.1080/10408690490441578.
- Peng Y, Han B, Liu W, Xu X, 2005. Preparation and antimicrobial activity of hydroxypropyl chitosan. *Carbohydrate Research*, 340(11): 1846–1851. doi: 10.1016/j.carres.2005.05.009.
- Sahan N, Yasar K, Hayaloglu AA, Karaca OB, Kaya A, 2008. Influence of fat replacers on chemical composition, proteolysis, texture profiles, meltability and sensory properties of low-fat Kashar cheese. *Journal of Dairy Research*, 75(1): 1-7. doi: 10.1017/S0022029907002786.
- Sánchez-Ortega I, García-Almendárez BE, Santos-López EM, Amaro-Reyes A, Barboza-Corona JE, Regalado C, 2014. Antimicrobial edible films and coatings for meat and meat products preservation. *The Scientific World Journal*, Article ID 248935: 1-18. doi: 10.1155/2014/248935.
- Sarıoğlu T, Öner Z, 2006. Yenilebilir Filmlerin Kaşar Peynirinin Kaplanmasında Kullanılma Olanakları ve Peynir Kalitesi Üzerine Etkileri. *Gıda*, 31(1): 3-10.
- Schorsch C, Carrie H, Norton IT, 2000. Crosslinking casein micelles by a microbial transglutaminase: Influence of crosslinks in acid-induced gelation. *International Dairy Journal*, 10(8): 529-539. doi: 10.1016/S0958-6946(00)00069-8.
- Shahidi F, Janak KVA, Jeon YJ, 1999. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science and Technology*, 10(2): 37-51. doi: 10.1016/S0924-2244(99)00017-5.
- Sharma R, Zakora M, Qvist KB, 2002. Characteristics of oil–water emulsions stabilised by an industrial α -lactalbumin concentrate, cross-linked before and after emulsification, by a microbial transglutaminase. *Food Chemistry*, 79(4): 493-500. doi: 10.1016/S0308-8146(02)00225-X.
- Simões ADN, Tudela JA, Allende A, Psuchmann R, Gil MI, 2009. Edible coatings containing chitosan and moderate modified atmospheres maintain quality and enhance phytochemicals of carrot sticks. *Postharvest Biology and Technology*, 51(3): 364-370. doi: 10.1016/j.postharvbio.2008.08.012.
- Soleimani-Rambod A, Zomorodi S, Raeisi SH, Khosrowshahi A, Seyed-Ahmad Shahidi SA, 2018. The effect of xanthan gum and flaxseed mucilage as edible coatings in cheddar cheese during ripening. *Coatings*, 8(2): 1-14. doi: 10.3390/coatings8020080.
- Suppakul P, Miltz J, Sonneveld K, Bigger SW, 2003. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. *Journal of Food Science*, 68(2): 408-420. doi: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb05687.x.
- Valenzuela C, Tapia ., Lopez L, Bunger A, Escalona V, Abugoch L, 2015. Effect of edible quinoa protein-chitosan based films on refrigerated strawberry (*Fragaria x ananassa*) quality. *Electronic Journal of Biotechnology*, 18(6): 406-411. doi: 10.1016/j.ejbt.2015.09.001.

- Vilela C, Kurek M, Hayouka Z, Röcker B, Yildirim S, Antunes MDC, Nilsen-Nygaard J, Pettersen MK, Freire CSR, 2018. A concise guide to active agents for active food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 80: 212-222. doi: 10.1016/j.tifs.2018.08.006.
- Yangılar F, 2015. Chitosan/whey protein (CWP) edible films efficiency for controlling mould growth and on microbiological, chemical and sensory properties during storage of göbek Kashar cheese. *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 35(2): 216-224. doi: 10.5851/kosfa.2015.35.2.216.
- Yangılar F, Oğuzhan-Yıldız P, 2016. Casein/Natamycin edible films efficiency for controlling mould growth and on microbiological, chemical and sensory properties during the ripening of Kashar cheese. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(7), 2328-2336. doi: 10.1002/jsfa.7348.
- Yasar K, Güzeler N, 2011. Effects of coagulant type on the physicochemical and organoleptic properties of Kashar cheese. *International Journal of Dairy Technology*, 64(3): 372-379. doi: 10.1111/j.1471-0307.2011.00679.x.
- Yıldırım M, Güleç F, Bayram M, Yıldırım Z, 2006. Properties of Kashar cheese coated with casein as a carrier of natamycin. *Italian Journal of Food Science*, 18(2): 127-138.
- Yılmaz F, Dağdemir E, 2012. The effect of beeswax coating on quality of Kashar cheese during ripening. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(12). 2582-2589. doi: 10.1111/j.1365-2621.2012.03137.x.
- Zhong Y, Cavender G, Zhao Y, 2014. Investigation of different coating application methods on the performance of edible coatings on Mozzarella cheese. *LWT - Food Science and Technology*, 56(1): 1-8. doi: 10.1016/j.lwt.2013.11.006.

Ultrason Ön İşleminin Kurutulmuş İğdır Kayısının Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi

Gülçin YILDIZ^{1*}, Gökçen İZLİ², Mustafa ÇAVUŞ³, Mehmet Murat CEYLAN¹

ÖZET: Bu çalışmada, mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kombinasyonları yöntemlerinin ultrason ön işlemine tabi tutulan İğdir kayısının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, mikrodalga (100 W), sıcak hava (50 ve 75 °C) ve mikrodalga-sıcak hava kombinasyonu (100 W-50 °C, 100 W-75 °C) kurutma işlemleri uygulanan kayısı meyve örneklerine 10 dakikalık ultrasonik ön işlemi tatbik edilmiştir. Ultrason ön işlemine tabi tutulan ve tutulmayan kurutulmuş kayısı meyve parçaları, toplam fenolik madde ve antioksidan kapasite gibi biyoaktif bileşenlere ek olarak rehidrasyon, renk, kuru madde, su aktivitesi, pH ve titre edilebilir asitlik gibi fiziksel özellikler açısından da incelenmiştir. Ultrason ön işlemine tabi tutulan ve tutulmayan kurutulmuş kayısı örnekleri arasında önemli farklılıklar gözlemlenmiş ve ultrason ön işlemine tabi tutulan ve mikrodalga-sıcak hava kombinasyonu ile kurutulan kayısıların fizikokimyasal özellikler açısından en iyi örnekler olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışma sonucunda, ultrason ön işlem uygulamasının, kurutulmuş kayılarda meyve kalitesinin daha iyi korunması için umut verici bir işlem olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İğdir kayısı, mikrodalga-sıcak hava, renk, antioksidan kapasite, toplam fenolik madde.

The Effect of Ultrasound Pre-treatment on the Quality Characteristics of Dried İğdir Apricot

ABSTRACT: In this study, the effect of microwave, hot air and microwave-hot air combination on the physical and chemical properties of İğdir apricot, which was subjected to ultrasound pre-treatment, was investigated. For this purpose, 10 minutes of ultrasound pre-treatment was applied to apricot fruit samples exposed to various drying processes including microwave (100 W), hot air (50 and 75 °C) and microwave-hot air combination (100 W-50 °C, 100 W-75 °C). In addition to bioactive compounds including total phenolic substance and antioxidant capacity, dried apricot fruit pieces with and without ultrasound pre-treatment were examined for physical properties such as rehydration, color, dry matter, water activity, pH and titratable acidity. Significant differences were observed between dried apricot samples, which were subjected to ultrasound pre-treatment and not, and it was concluded that apricots subjected to ultrasound pre-treatment and dried with a combination of microwave-hot air were resulted with the best samples in terms of physicochemical properties. As a result of the study, it has been determined that ultrasound pre-treatment is a promising process for better preservation of fruit quality in dried apricots.

Keywords: İğdir apricot, microwave-hot air, color, antioxidant capacity, total phenolic compounds

¹ Gülçin YILDIZ (Orcid ID: 0000-0001-6229-7338), Mehmet Murat CEYLAN (Orcid ID: 0000-0002-8391-1680), İğdir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, İğdir, Türkiye

² Gökçen İZLİ (Orcid ID: 0000-0002-6637-7666), Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

³ Mustafa ÇAVUŞ (Orcid ID: 0000-0002-9535-7277), Kayseri Üniversitesi, Safiye Çıkrıkçıoğlu Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Gıda Teknolojisi Programı, Kayseri, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Gülçin YILDIZ, e-mail: gulcn86@gmail.com

GİRİŞ

Bir Akdeniz ülkesi olan Türkiye, çok farklı tür ve çeşitten meyve ile sebzelerin yetiştirilebildiği ender ülkelerden biri olup, dünyada önemli bir üretici konumundadır. Diğer Akdeniz ülkelerinde görüldüğü gibi Türkiye'de de bu zengin çeşitlilikten ötürü taze meyve ve sebzelerin tüketimi hayli yüksek seviyededir. Meyveler içerdikleri besleyici öğeleri ile insan beslenmesinde ve sağlığında önemli bir yere sahiptir. Meyvelerin insan sağlığına sağladıkları yararlı etkiler üzerinde yapılarında bulunan fenolik bileşikler önemli rol oynamaktadır. Fenolik bileşenler bütün meyve ve sebzelerde yer almakta ve bu ürünlerin gerek renk ve tat ile gerekse de antioksidan ve antimikrobiyel aktiviteleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Fenolik bileşenlerin sahip oldukları antioksidan etki vasıtasıyla özellikle kalp-damar hastalıkları, kanser, diyabet gibi hastalıkların da içerisinde yer aldığı birçok hastalığı engelleyici özellik sergilediği ve ayrıca yaşlanmayı geciktirici gibi olumlu sonuçlara da yol açtığı düşünülmektedir. Ayrıca, fenolik maddelerin içermiş oldukları antimikrobiyel ve antioksidan aktiviteler, bu bileşikler gıdaların muhafazasında kullanılan ve ancak sağlık endişelerine sebebiyet veren sentetik gıda katkı maddelerine alternatif doğal bileşikler haline getirmiştir (Yıldız ve İzli, 2019a).

Son yıllarda tüketicinin sağlıklı beslenme ve doğal gıda arayışına yönelişi, meyvelerin beslenmedeki kullanımının artmasına ve farklı şekillerde işlendiği alternatif ürünlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Kurutulmuş meyveler bu ürünlerden biri olup, doğrudan veya suda bekletilerek çeşitli karışımlara ilave edilmektedir. Kurutulmuş gıdaların kullanımı, raf ömrünün uzun olması, nakliye sırasında hacim ve ağırlık azalması ve her an kullanıma hazır olması gibi avantajlar sağlaması, bu ürünlere olan talebi giderek arttırmaktadır. Kurutma işlemi önceleri geleneksel olarak açık alana serilen ürünlerin doğal konveksiyonla kurutulması ile gerçekleştirilirken, zaman içerisinde teknolojik gelişmeler ile birlikte bu yöntemin yerini; daha hızlı, daha hijyenik ve daha homojen kurutma sağlayabilen sıcak havada kurutma uygulaması almıştır. Ancak bu metod, uzun süre ve yüksek sıcaklık uygulamasından dolayı ürünün tadı, rengi, besinsel bileşiminin bozulması, yoğunluk ve su absorbans kapasitesinin azalması gibi ciddi sorunlara yol açmaktadır (Maskan, 2001). Mikrodalga kurutmada ısı, ürünlerin hızla kuruyabilmesi için uygun basınç ve sıcaklıktaki nemli materyalin içerisinde, mikrodalga enerjisinden termal enerjiye çevrilmektedir. Normal fırınlarda gıdaya ısı iletimi dışarıdan içeriğe doğru gerçekleşmekte ve bu da uzun zaman almakta iken, mikrodalga fırınlarda ise, doğrudan gıdanın içerisine verilmektedir. Sıcak hava ile kurutma yöntemiyle mikrodalga-sıcak hava (konveksiyonel) kombinasyonu karşılaştırıldığında, kombine sistemin kuru ürünün kalitesinde herhangi bir azaltma meydana getirmeden, biyolojik materyalin kuruma süresini önemli derecede azalttığı belirlenmiştir (Yıldız ve İzli, 2019a). Hava kurutmalı sistemlerde, sıcak hava ürün üzerinde serbest halde bulunan suyu uzaklaştırırken, mikrodalga kurutmada ise, ürünün içerisinde bulunan serbest su uzaklaştırılmaktadır. Sıcak hava ve mikrodalğanın birlikte kullanıldığı kurutma sistemleri sadece ürünün kuruma oranını arttırmakla kalmamakta, elde edilen kuru ürünün kalitesini de arttırmaktadır (Karaaslan ve Tunçer, 2008).

Kayısı (*Prunus Armeniaca*), sert çekirdekli bir meyvedir. Hemen hemen her yıl Türkiye'de en fazla kayısı üreten ilk 5 il arasında yer alan İğdir, Türkiye kayısı üretiminin yaklaşık %4'ünü karşılamaktadır. İğdir kayısı açık turuncu renkte, orta tatlı ve %14 kuru madde oranına sahiptir. Hasat süresi ortalama 10 gün olup, bu sürenin kısa ve üretimin fazla olması, İğdir kayısının değerlendirilmesi gerekliliğini daha da önemli hale getirmektedir. İğdir kayısı kurutulurken hem ekonomik değeri hem de beslenmeye katkısı artırılabilir. Bu amaçla yapılacak üretimlerde meyvenin özelliklerini koruyacak koşulların bilinmesi ve uygulanması büyük öneme sahiptir (Ertürk ve ark., 2016). Yapılan literatür taramasında çeşitli sebze ve meyvelerin kurutulmasına yönelik çok sayıda çalışmanın olduğu tespit

edilmiştir (Demirhan ve Ozbek 2010; Murthy ve Manohar, 2012; Celen ve Kahveci, 2013; Sharifian ve ark., 2013). Ancak çalışmada kullanılmak üzere seçilen İğdir kayısının ultrason ön işleme tabi tutularak kurutulmasına yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Ayrıca, mikrodalga-sıcak hava kombinasyonu yöntemi İğdir kayısının kurutulmasında ilk defa test edilecektir.

Bu çalışmada, ultrason ön işleme tabi tutulan İğdir kayısının mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kombinasyonları yöntemleri kullanılarak dayanıklılığını arttıran ve ürün kalitesini koruyan kurutma koşulları belirlenmiştir. Bu çalışma ile birlikte, daha sonra yapılacak kayısı meyvesi ve benzer ürünlerin kurutulma çalışmaları için farklı mikrodalga güç seviyelerinin ve sıcaklıklarının bir arada kullanılmasını veya birbirlerine karşı üstünlüklerini farklı parametrelerle karşılaştırma fırsatı sunulmuştur. Son olarak, ısı olmayan ultrason ön işlemin kurutulmuş son ürün kalitesi üzerine etkisi değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE METOT

Meyvelerin Kurutulması

Kayısı meyveleri (10 kg), İğdir'dan yerel bir pazardan 2020 yılında alınmış ve analizler öncesi örnekler 4 ± 0.5 °C'de muhafaza edilmiştir. Kurutma denemelerine alınacak kayısı örnekleri yıkama işlemi sonrası kabukları soyularak temizlenmiştir. Uygulanan ultrason ön işlemini (10 dk) takiben, kayısı örnekleri 1 cm x 0.2 cm x 1 cm ebatlarında hazırlanmıştır (Nicer Dicer, Çin). Örneklerin başlangıç nem içeriği, 5 gramlık numunelerin 105 ± 5 °C sıcaklıktaki fırında (ED115 Binder, Almanya) sabit ağırlığa gelinceye dek kurutulması sonucu yaş baza göre 78 ± 0.3 °C olarak belirlenmiştir. Hazırlanan taze kayısı örneklerinin kurutma denemeleri, 100 W, 50 °C, 75 °C, 100W-50°C, 100W-75°C olmak üzere 5 farklı kombinasyon uygulaması ile ultrason ön işlemleri ve ön işlemsiz şekilde Whirlpool AMW 545 model mikrodalga-sıcak hava kombinasyonu fırını (İtalya) kullanılarak 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Denemelerde kullanılan örnekler ve kurutma yöntemlerinin açıklaması Çizelge 1'de gösterilmektedir. Kurutma işlemi, kayısı meyvelerinin son nem miktarı yaklaşık %12'ye ulaşıncaya kadar tamamlanmıştır.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan örnekler ve kurutma yöntemler

Örnekler	Kurutma Uygulamaları
Taze örnek	Herhangi bir işlem uygulanmamıştır
MD	Mikrodalga (100 W)'da kurutulan ultrason ön işlemsiz örnek
SC5	Sıcak hava (50 °C)'da kurutulan ultrason ön işlemsiz örnek
SC7	Sıcak hava (75 °C)'da kurutulan ultrason ön işlemsiz örnek
MDSC5	Mikrodalga-sıcak hava (100W-50 °C)'da kurutulan ultrason ön işlemsiz örnek
MDSC7	Mikrodalga-sıcak hava (100W-75 °C)'da kurutulan ultrason ön işlemsiz örnek
MD-US	Mikrodalga (100 W)'da kurutulan ultrason ön işlemleri (10 dk) örnek
SC5-US	Sıcak hava (50 °C)'da kurutulan ultrason ön işlemleri (10 dk) örnek
SC7-US	Sıcak hava (75 °C)'da kurutulan ultrason ön işlemleri (10 dk) örnek
MDSC5-US	Mikrodalga-sıcak hava (100W-50 °C)'da kurutulan ultrason ön işlemleri (10 dk) örnek
MDSC7-US	Mikrodalga-sıcak hava (100W-75 °C)'da kurutulan ultrason ön işlemleri (10 dk) örnek

Ultrason Ön İşlemi

Laboratuvara getirilen homojen büyüklükte, olgun ancak yumuşamamış durumdaki kayısı meyvelerinin bir kısmı (yaklaşık 500 g) taze meyve özelliklerini analiz etmek üzere ayrılmış; geri kalan kısım ultrason ön işlemleri ve ön işlemsiz olarak kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Her bir kurutma

denemesi için yaklaşık 200 g kayısı kullanılmıştır. Ultrason ön işlemleri, kayısı meyvelerinin 10 dakika süresince ultrasonik banyo tankında (Wise clean, WUC-A02H) 28 kHz frekans ve 50W güç parametrelerinde muamele edilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Meyvelerin suya oranı 1:4 oranında olacak şekilde ayarlanmıştır. Ultrason ön işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda sıcaklık artışı 1 °C olarak ölçülmüştür. Kayıların kurutulmasında, ultrason ön işleminin son ürün kalitesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla kurutma işlemleri ultrason ön işlemsiz bir şekilde de gerçekleştirilmiştir. Ultrason ön işlemlerinden sonra kayısı örneklerinin kurutma denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Renk Ölçümü

Kayı örneklerinin renk ölçümleri, Konica Minolta (CR-400) renk ölçüm cihazı kullanılarak taze ve kurutulmuş meyve örneklerinde L, a, b renk uzayı koordinatları belirlenerek gerçekleştirilmiştir (Yıldız ve ark., 2019). L^* değeri renk parlaklığını göstermekte olup değeri 0 ve 100 arasında değişmektedir. 0 siyahlığı, 100 ise beyazlığı ifade etmektedir. Rakamın küçülmesi parlaklığın azaldığı anlamına gelmektedir. a^* değeri pozitif ise kırmızı, negatif ise yeşil rengi ifade etmektedir Benzer bir şekilde b^* değeri pozitif olduğunda sarı, negatif olduğunda ise mavi rengi ifade eder. Renk ölçüm işlemi, cihazın siyah ve beyaz plakaya karşı kalibre edilmesinden sonra yapılmıştır. Numunelerin dış yüzeylerinde okuma işlemleri yapılmış olup, ölçümler 10 kez tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır.

Yeniden Su Alma Kapasitesi (Rehidrasyon Kapasitesi)

Kuru materyalin yeniden su alma işlemlerini neticesinde kazanmış olduğu su miktarının, kuruma esnasında kaybedilmiş olan suya oranı olarak ifade edilen yeniden su alma kapasitesi Nimmanpipug ve ark. (2013)'e göre hesaplanmıştır. Bu amaçla 5g örnek 100 mL oda sıcaklığındaki suda 30 dk süresince bekletilmiş ve yeniden su alma kapasitesi belirlenmiştir.

$$\text{Rehidrasyon Kapasitesi, \%} = \frac{m_3}{m_1 - m_2}$$

m_1 : Taze kayıların içermiş oldukları su oranı, g

m_2 : Kurutma sonrası su oranı, g

m_3 : Rehidrasyon esnasında kazanılan su oranı, g

pH Tayini

Taze kayısı parçacıklarının pH değerleri, blenderden geçirildikten hemen sonra ve kuru kayısı örnekleri ise üzerlerine bir miktar su eklenip blenderde parçalandıktan sonra, öncesinde pH 4.00 ve 7.00'lik tampon çözeltiler kullanılarak kalibre edilen pH-metre (Consort, multi-parameter analyzer, C3010) ile ölçülmüştür (Cemeroğlu, 2009). pH değerini ölçmek için elektrotlar örneğe daldırılmış ve elektrot örneğe 1 dakika boyunca daldırılmış halde bekletilmiştir. Her ölçüm arasında elektrotlar damıtık su ile durulanmıştır. Ölçümler 25 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Titrasyon Asitliği Tayini

Kayı örneklerinin titrasyon asitliğini belirlemede elektrometrik titrasyon metoduna başvurulmuştur (Anonim, 1975; Keleş, 1983; Cemeroğlu, 2009). pH-metre, 4.00 ve 7.00 pH'lı tampon çözeltiler yardımı ile kalibre edilmiştir. Taze kayısı parçacıkları blenderden geçirildikten hemen sonra, kuru kayısı örnekleri ise üzerlerine bir miktar su eklenip blenderde parçalandıktan sonra 0.1 N NaOH ile pH-metre kullanılarak pH 8.1-8.2'ye ulaşıncaya kadar titre edilmiştir. Harcanan NaOH miktarı esas alınmış olup, sonuçlar malik asit türünden hesaplanmıştır.

$$\text{Titrasyon Asitliği} = \frac{V \cdot f \cdot E}{M \times 100}$$

V: Harcanan 0.1 N NaOH miktarı, ml
 f: çözeltilde kullanılan bazın normalite faktörü
 E: 1 mL 0.1 N NaOH'ın eş değeri asit miktarı, g
 M: titre edilen örnek miktarı, ml ve/veya g

Su Aktivitesi

Deneylerde kullanılan kayısı meyve örneklerin su aktivitesi (a_w) su aktivitesi tayin cihazı (Novasina Labmaster) kullanılarak 25 °C'de belirlenmiştir (Yildiz ve Izli, 2019b).

Toplam Antioksidan Kapasite ve Fenolik Madde Tayini İçin Ekstraksiyon İşlemi

Taze ve kurutulmuş meyve örneklerinin ekstraktları, Izli ve ark. (2018) tarafından kullanılan yöntem baz alınarak hazırlanmıştır. Öncelikle homojenize edilen örneklerden 50 mL'lik santrifüj tüpüne 1 g örnek tartılmış, üzerine 4.5 mL %80'lik metanol ilave edilip, tüp içeriği oda sıcaklığında 140 rpm'de 2 saat süre ile çalkalanmıştır. Süre sonunda tüp içeriği, 4.000 g'de 20-25°C'de 15 dk santrifüjlenmiştir. Tüpteki üst berrak kısım pastör pipeti ile falkon tüplere alınıp, alt kısım üzerine 4.5 mL %80'lik metanol ilave edilerek aynı işlemler tekrarlanmıştır. İkinci santrifüj sonrası elde edilen üst berrak kısım ilk ekstraktla birleştirilip ve 0.45 µm'lik filtreden geçirilmiştir. Elde edilen ekstraktlar hem antioksidan kapasite, hem de toplam fenolik madde miktarı tayinlerinde kullanılmıştır.

Antioksidan Kapasite

Toplam antioksidan kapasite, örneklerin hazırlanan metanolik ekstraktlarının, DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) radikalini temizleme oranının belirlenmesi şeklinde Alothman ve ark. (2009) tarafından kullanılan yöntemde değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, uygun oranda seyretilecek 0.1 mL ekstrakt üzerine 25mM'lık metanolde çözüldürülmüş DPPH çözeltisi ilave edilip, karışım 15-30 saniye vorteksledikten sonra 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Aynı işlem ekstrakt yerine %80'lik metanolla hazırlanan tanık örnek için de yapılmıştır. Süre sonunda her iki tüp içeriğinin absorbans (A) değerleri saf metanole karşı 515 nm'de UV-Vis spektrofotometre'de ölçülmüştür ve % Antioksidan kapasite (DPPH radikali temizleme oranı) hesaplanmıştır. Sonuçlar hazırlanan troloks kurvesi yardımıyla "µmol Troloks eşdeğeri 100 g⁻¹" olarak kuru madde üzerinden belirtilmiştir.

Toplam Fenolik Madde

Metanolik ekstraktan 0.25 mL falkon tüpe alınıp, üzerine 1.25 mL Folin - Ciocalteu (FC) ayracı ve 15 mL saf su eklenmiş ve karışım 15 saniye süreyle karıştırılmıştır. Sekiz dakika karanlıkta bekletme işleminden sonra üzerine 3.75 mL %7.5 konsantrasyonunda Na₂CO₃ çözeltisinden ilave edilmiş ve tüp içeriği 25 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Karıştırılan örnekler karanlık ortamda 2 saat bekletilmiştir. Süre sonunda tüpten alınan örneğin absorbansı, ekstrakt yerine saf suyla hazırlanan tanık örneğe karşı 765 nm'de UV-Vis spektrofotometre'de okunmuş ve sonuçlar hazırlanan gallik asit kurvesi yardımıyla elde edilen formülden "mg gallik asit eşdeğeri 100 g⁻¹" olarak kuru madde üzerinden hesaplanmıştır (Iğual ve ark., 2012).

İstatistiksel Değerlendirmeler

Farklı kurutma yöntemlerinden elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde JMP Statistical Discovery Software 7.0 paket programı (SAS Institute Inc., Cary, NC, ABD) kullanılarak varyans analizi, tesadüf parselleri faktöriyel deneme desenine göre analiz edilmiş ve Asgari Önemli Farklılık (LSD) çoklu karşılaştırma testi yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mikrodalga kurutmada ısı, gıda maddelerinin hızlı kuruması için uygun basınç ve sıcaklıktaki nemli materyalin içerisinde, mikrodalga enerjisinden termal enerjiye çevrilmiştir. Normal fırınlarda ısı, gıdaların dışından iç kısmına doğru iletilmekte ve bu durum uzun bir müddet sürerken, mikrodalga ile kurutmada ısı, doğrudan gıdanın içerisine verilmektedir. Sıcak hava ile kurutma ve mikrodalga-sıcak hava kombinasyonu karşılaştırıldığında, kombine sistemin kuru ürünün kalitesinde herhangi bir azalma meydana getirmeden biyolojik materyalin kuruma süresini önemli derecede azalttığı belirlenmiştir. Sıcak hava ve mikrodalga'nın birlikte kullanıldığı kurutma sistemleri hem ürünün kuruma oranını hem de elde edilen kuru ürünün kalitesini arttırmaktadır (Karaaslan ve Tunçer, 2008).

Çizelge 2'de mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kurutma yöntemleri ile kurutulan ultrason ön işlemlili/işlemsiz kayısı örneklerinin renk değerleri gösterilmektedir. Yapılan çalışmada taze kayısıların L^* değeri 51.13 olarak bulunmuş, kurutulmuş kayısı örneklerinin L^* değerinin ise 30.13 - 48.53 arasında olduğu tespit edilmiştir. Buna ek olarak, kurutulmuş kayısıların a^* değerlerinin 19.07-29.35 arasında, b^* değerlerinin ise 6.15 - 18.65 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kurutulmuş kayısı örneklerinin L^* değerlerinin tazelerine göre düştüğü belirlenmiştir. Ultrason ön işlemine maruz bırakılan kurutulmuş kayısıların L^* değerlerinin ultrason ön işlemi uygulanmadan kurutulan örnekler göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ultrason ön işlemi ile kurutulmuş kayılarda ön işlemsiz kurutulan kayıslara göre renk, taze kayısı rengine daha yakın olup, esmerleşme daha az görülmektedir. Genel olarak tüm kurutma metodlarında ultrason ön işlemi uygulanıp-uygulanmadığı fark etmeksizin sıcaklığın etkisiyle renk karakterizasyon parametreleri olan L^* ve b^* değerlerinin azaldığı, a^* değerinin ise arttığı belirlenmiştir (Çizelge 2). İzli (2018), mikrodalga-sıcak hava kombinasyonunun armut meyvesi üzerine etkilerini incelediği çalışmasında 90W-55 °C, 90W-65 °C, 90W-75 °C, 160W-55 °C, 160W-65 °C ve 160W-75 °C olmak üzere 6 farklı kurutma kombinasyonu uygulamıştır. Uygulanan mikrodalga gücü ve kurutma sıcaklığının artması ile armut örneklerinin L^* (parlaklık) değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Taze armut örneklerinin renk parametrelerine en yakın değerler halka şeklinde hazırlanıp 160W-55 °C uygulaması ile kurutulan örneklerden elde edilmiştir.

Çizelge 2: Mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kurutma yöntemleri ile kurutulan ultrason ön işlemlili/işlemsiz kayısı örneklerinin renk değerleri

Uygulamalar	Renk Parametreleri		
	L^*	a^*	b^*
Taze örnek	51.13 ± 0.51 ^a	17.06 ± 0.61 ^f	19.82 ± 0.13 ^a
MD	37.55 ± 0.45 ^e	21.18 ± 0.12 ^e	8.75 ± 0.12 ^c
SC5	33.92 ± 0.66 ^f	19.83 ± 0.65 ^{ef}	6.43 ± 0.21 ^d
SC7	30.13 ± 0.12 ^g	19.07 ± 0.14 ^{ef}	6.15 ± 0.09 ^d
MDSC5	45.53 ± 0.15 ^c	25.66 ± 0.54 ^c	12.15 ± 0.35 ^b
MDSC7	41.77 ± 0.77 ^d	23.44 ± 0.45 ^d	10.77 ± 0.27 ^{bc}
MD-US	40.33 ± 0.22 ^d	23.12 ± 0.33 ^d	9.83 ± 0.22 ^{bc}
SC5-US	36.13 ± 0.39 ^e	20.15 ± 0.71 ^e	7.66 ± 0.15 ^c
SC7-US	34.19 ± 0.13 ^f	19.56 ± 0.19 ^{ef}	7.03 ± 0.09 ^{cd}
MDSC5-US	48.53 ± 0.25 ^b	27.12 ± 0.25 ^b	18.65 ± 0.14 ^a
MDSC7-US	46.77 ± 0.17 ^{bc}	29.35 ± 0.28 ^a	17.44 ± 0.18 ^a

* a-g: Aynı sütunda farklı harfleri taşıyan ortalamalar arası farklılıklar istatistiki açıdan önemlidir (P < 0.05).

Çizelge 3’de mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kurutma yöntemleri ile kurutulan ultrason ön işlemlili/işlemsiz kayısı örneklerinin rehidrasyon kapasiteleri verilmiş olup rehidrasyon kapasitesinin en yüksek MDSC5-US ile kurutulan ultrason ön işlemlili örnekte, en düşük ise MD uygulanan örnekte olduğu belirlenmiştir. Gıda ürünlerinin kurutulması bu ürünlerin kalitesi üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Bilhassa yüksek sıcaklıktaki hava ile kurutulan ürünlerin tekrar su alma kapasiteleri yani rehidrasyon özellikleri azalmakta, renk, doku ve lezzette istenmeyen değişiklikler ortaya çıkmakta ve besinsel öğelerin büyük bir kısmında kayıp yaşanmaktadır (Labuza, 1972). Kurutmaya tabi tutulan gıda maddelerinde aranan en önemli özellik rehidrasyon yeteneği yani ürünün su alarak yaş ürüne yakın görünüm kazanma derecesidir. Bu özellik ne kadar iyi olursa ürün o kadar iyi ve kalitelidir (Bolin and Stafford 1974). Kurutulan madde rehidrasyonu takiben, kuruma esnasında kaybettiği kadar suyu tekrar kazanırsa rehidrasyon kapasitesi (RK) değeri 1.0’a eşit olur. RK değerinin 1.0’e yakın olması kurutma şartları yahut ürün kalitesinin o kadar iyi olduğunun göstergesidir (Cemeroğu, 2009). Maskan (2001), bir çalışmada kivi meyvelerini sıcak hava, mikrodalga ve sıcak hava-mikrodalga kombine sistemde kurutmuştur. Araştırma neticesinde, mikrodalga ile kurutulan kivi parçacıklarının hızlı su emme oranı ve aynı zamanda da en düşük rehidrasyon kapasitesine sahip oldukları gözlemlenmiştir. Buna yol açan sebebin ise mikrodalga ile kurutmada sıcak hava ile kurutmada kullanılan sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklık derecesinin (60°C) kullanımı ve ayrıca kivi örneklerinin yapısı ve dokusunda oluşacak değişimlerin yol açtığı düşünülmüştür. Çalışmada son olarak, kivi dilimlerinin en iyi rehidrasyon kapasitesi, sıcak hava-mikrodalga uygulamasının kombine edildiği sistemde belirlenmiştir.

Gıdalarda asitlik, en çok ölçülen en önemli özelliklerinden birisidir. Örneğin, gıdalara uygulanacak birçok işlemin gıdanın asitliğine göre düzenlenmesi gerekmektedir. Bir gıdanın pH derecesi bilinmeden ona uygulanması gereken ısı işlem koşullarının saptanması olanaksızdır. Asitlik ile ilgili olarak pH ve titrasyon asitliği olmak üzere iki kavram dikkat çekmektedir. pH; asitlik derecesini yani asitliğin gücünü tanımlamak için kullanılmaktadır. Kısaca, ortamdaki hidrojen iyonu aktivitesinin bir ifadesidir. Bu takdirde pH, çözültideki toplam asitliğe değil, aktif hidrojen iyonları konsantrasyonuna bağlıdır. Titrasyon asitliği ise, asidin etkinliğine bakılmaksızın yani zayıf veya kuvvetli olmasına bakılmadan toplam asit miktarını göstermektedir. Bu değer titrasyon ile belirlenen asitliktir. Taze kayısı meyvelerinin pH değerleri 4.63, titrasyon asitliği ise % 1.07 olarak saptanmıştır (Çizelge 3). Yapmış olduğumuz çalışmada taze ürüne en yakın pH ve titrasyon asitliği değerleri mikrodalga-sıcak hava (100W-50 °C)’da kurutulan ultrason ön işlemlili (10 dk) örneklerde tespit edilmiştir. Meyve ve sebzelerde asitlik miktarı arttıkça pH değeri azalmaktadır. Yapılan bu çalışmada pH değeri ile titrasyon asitliği arasında negatif bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 3). Ayrıca Çizelge 3’te taze ve kurutulan örneklerin su aktivitesi de gösterilmekte olup, özellikle ultrason ön işlemine tabi tutulan örneklerde su aktivitesi daha düşük bulunmuştur. En yüksek su aktivitesi taze kayısı numunelerinde gözlemlenirken, en düşük su aktivitesi ise mikrodalga-sıcak hava kombinasyonunun kullanıldığı ve ultrason ön işlemine tabi tutulan örneklerde tespit edilmiştir.

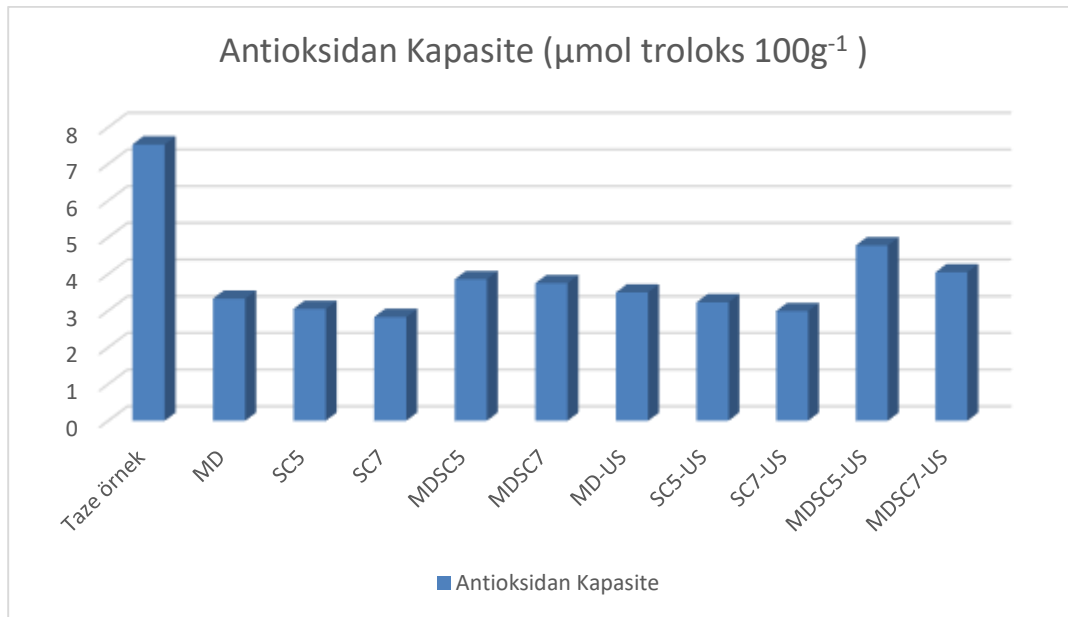
Şekil 1 ve 2’de mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kurutma yöntemleri ile kurutulan ultrason ön işlemlili/işlemsiz kayısı örneklerinin antioksidan kapasite değerleri ile toplam fenolik madde miktarları gösterilmektedir. Taze kayısı örneklerinin antioksidan kapasitesi 7.53 µmol troloks 100g⁻¹ bulunurken, kurutulmuş kayısı örneklerinde bu değer 2.83-4.78 µmol troloks 100g⁻¹ arasında saptanmıştır. Kurutulmuş örneklerde en yüksek antioksidan kapasite; 4.78 µmol troloks 100g⁻¹ ile MDSC5-US uygulanarak kurutulan örnekte tespit edilmiştir (Şekil 1). Aynı şekilde, taze kayısı örneklerinin toplam fenolik madde miktarı 147.25 mg GA 100g⁻¹ olarak bulunmuştur. Kurutulmuş kayısı örneklerinde bu değer 151.25-189.65 mg GA 100g⁻¹ arasında saptanmıştır. En yüksek fenolik madde

miktarı antioksidan kapasitesinde de olduğu gibi MDSC5-US uygulanan örnekte tespit edilmiştir (Şekil 2). Yapmış olduğumuz çalışmada genel olarak ultrason ön işleme tabi tutularak kurutulmuş kayısı meyvelerinin gerek antioksidan kapasitelerinin gerekse fenolik madde miktarlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3. Mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kurutma yöntemleri ile kurutulmuş ultrason ön işlemlili/işlemlisiz kayısı örneklerinin yeniden su alma kapasitesi, pH, titrasyon asitliği ve su aktivitesi değerleri

Uygulamalar	Yeniden su alma kapasiteleri, %	pH	Titrasyon asitliği (%)	Su aktivitesi
Taze örnek	-	4.63 ± 0.33 ^b	1.07 ± 0.09 ^f	0.82 ± 0.01 ^a
MD	0.68 ± 0.01 ^d	5.08 ± 0.22 ^a	2.22 ± 0.16 ^b	0.53 ± 0.07 ^b
SC5	0.73 ± 0.02 ^c	3.68 ± 0.17 ^d	2.68 ± 0.13 ^a	0.47 ± 0.01 ^b
SC7	0.75 ± 0.01 ^c	3.77 ± 0.67 ^d	2.55 ± 0.07 ^a	0.45 ± 0.01 ^b
MDSC5	0.83 ± 0.01 ^b	4.03 ± 0.52 ^{cd}	1.68 ± 0.22 ^d	0.40 ± 0.02 ^{bc}
MDSC7	0.88 ± 0.03 ^b	4.11 ± 0.13 ^c	1.77 ± 0.15 ^d	0.38 ± 0.02 ^c
MD-US	0.71 ± 0.01 ^{cd}	5.12 ± 0.42 ^a	2.08 ± 0.13 ^c	0.45 ± 0.01 ^b
SC5-US	0.79 ± 0.06 ^{bc}	4.10 ± 0.51 ^c	1.75 ± 0.18 ^d	0.41 ± 0.01 ^{bc}
SC7-US	0.81 ± 0.05 ^{bc}	4.25 ± 0.41 ^c	1.78 ± 0.12 ^d	0.40 ± 0.03 ^{bc}
MDSC5-US	1.12 ± 0.02 ^a	4.57 ± 0.37 ^b	1.13 ± 0.31 ^{ef}	0.37 ± 0.01 ^c
MDSC7-US	1.08 ± 0.01 ^a	4.45 ± 0.13 ^b	1.22 ± 0.29 ^e	0.36 ± 0.01 ^c

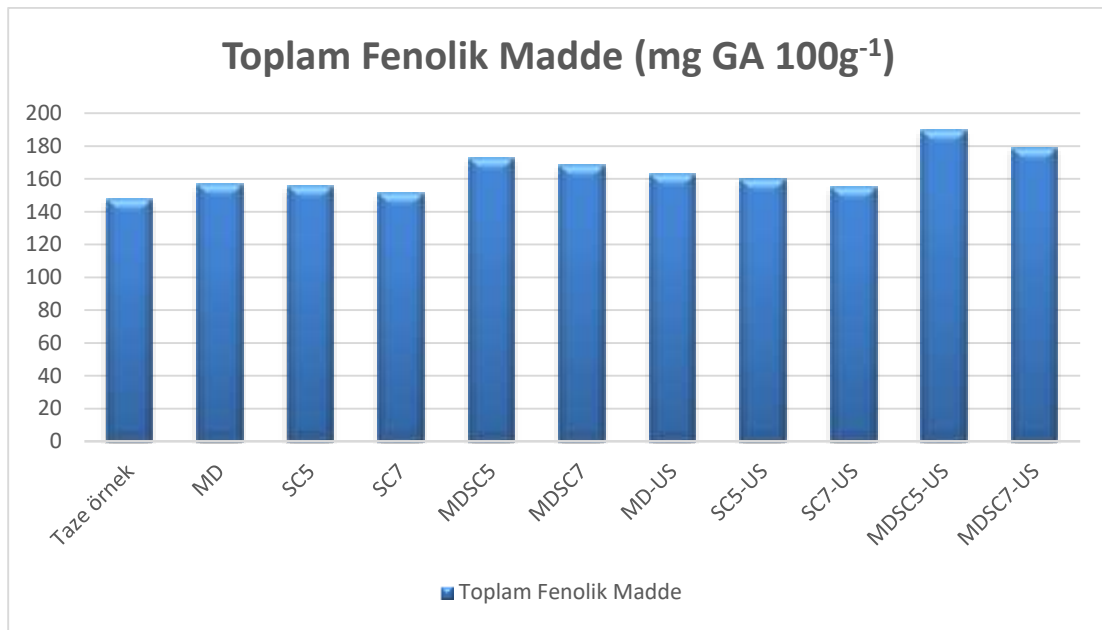
* a-f: Aynı sütunda farklı harfleri taşıyan ortalamalar arası farklılıklar istatistikî açıdan önemlidir (P < 0.05)



Şekil 1. Mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kurutma yöntemleri ile kurutulmuş ultrason ön işlemlili/işlemlisiz kayısı örneklerinin antioksidan kapasite değerleri

Madrau ve ark. (2009), yaptıkları bir araştırmada Cafona ve Pelese cinsi 2 kayısı meyve örneğini 55 ve 75 °C sıcaklıklarda kurutmuşlar ve kurutulmuş bu 2 kayısı cinsinde polifenolik maddeler ile antioksidan kapasitesinde sıcaklık değerlerinin etkilerini incelemişlerdir. Cafona cinsi kayısı örneğinde klorojenik ve neoklorojenik asit miktarlarındaki düşüşün düşük kurutma sıcaklıklarında daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 75 °C sıcaklıkta kurutulmuş kayısı numunelerindeki diğer bileşenlerde gözlemlenen azalış üzerinde daha çok durulurken, kateşin miktarı her 2 cins kayısıda da hidroksisinamik asitle benzer bir durum sergilemiştir. Toplam fenolik madde miktarı spesifik olarak daha düşük sıcaklık derecelerinde kurutulmuş kayısı numunelerinde kayda değer bir ölçüde azalma sergilemiştir. Taze

Cafona kayısı örneklerinde antioksidan kapasitesinin 75 °C sıcaklıkta kurutulmuş kayısı numunelerinden 4 kat daha çok olduğu tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada, vişne kurutmada konvektif ve mikrodalga-vakum yöntemlerinin ürün üzerinde bazı kalite faktörleri incelenmiştir. Bu faktörler: fenolik bileşikler, antioksidan kapasite ve renk parametreleri olarak belirlenmiştir. Konvektif kurutmada 50, 60 ve 70 °C sıcaklıkları, mikrodalga-vakum yönteminde ise 240, 360 ve 480 W mikrodalga güçleri ile 4 ve 6 kPa vakum basınçları kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklık ya da mikrodalga seviyesinin artmasının fenolik bileşikler, antioksidan aktivitesi ve renk içeriği açısından, ürün kalitesini düşürdüğü tespit edilmiştir (Wojdyło ve ark., 2014). Yıldız ve İzli (2019b) yaptıkları bir çalışmada ayvanın renk ve biyoaktif bileşenleri üzerine dondurularak kurutma öncesinde uygulanan ultrason ön işleminin etkisini incelemiş ve sonuç olarak ultrasonik ses dalgalarına tabi tutulmuş ayvaların daha iyi renk özelliklerine, daha düşük su aktivitesine ve daha yüksek antioksidan kapasitesine sahip olduklarını belirtmişlerdir.



Şekil 2. Mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kurutma yöntemleri ile kurutulan ultrason ön işlemlili/işlemsiz kayısı örneklerinin toplam fenolik madde miktarları

SONUÇ

Bu çalışma kapsamında, mikrodalga, sıcak hava ve mikrodalga-sıcak hava kombinasyonları yöntemlerinin ultrason ön işleme tabi tutulan İğdır kayısının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Ultrason ön işleme tabi tutulan ve tutulmayan kurutulmuş kayısı örnekleri arasında önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. Ultrasonik ön işleme maruz kalan kurutulmuş kayısı örnekleri ultrason ön işleme tabi tutulmamış kayısı örneklerine kıyasla bütün farklı kurutma uygulamalarında daha iyi özellikler sergilemişlerdir. Ayrıca, mikrodalga-sıcak hava kombinasyonları yöntemiyle kurutulmuş kayısı numuneleri, tek başına mikrodalga ve / veya sıcak hava ile kurutulmuş örneklere göre daha iyi fiziksel ve kimyasal özellikler göstermiştir. Genel olarak, ultrason ön işleme ve uygulanan farklı kurutma parametrelerinin ürünün kalitesini doğrudan etkilediği belirlenmiştir. Tüm uygulamalar arasında en iyi sonuçları ultrason ön işleme tabi tutulan ve mikrodalga-sıcak hava kombinasyonu ile kurutulan kayısı örnekleri sergilemiştir. Sonuç olarak, ultrason ön işleme uygulaması, kurutulmuş kayısı meyve kalitesinin daha iyi korunması için mevcut çalışmada da gösterildiği gibi umut verici bir işlemdir.

Bu çalışma, daha sonra yapılacak kayısı meyvesi ve benzer ürünlerin kurutulma çalışmaları için farklı mikrodalga güç seviyelerinin ve fırın sıcaklıklarının bir arada kullanılmasını veya birbirlerine karşı üstünlüklerini farklı parametrelerle karşılaştırma fırsatı sunmaktadır. Ayrıca, yapılan analizler ile kurutulmuş ürünlerin kaliteleri ve kalite üzerine ultrason ön işleminin etkileri belirlenerek kullanılması gereken en uygun mikrodalga gücü ve fırın sıcaklık seviye değerleri ortaya konmuştur.

Mikrodalga ya da sıcak hava kurutma metodlarından daha verimli sonuçlar alınabilmesi için mikrodalga ile sıcak havada kurutma işlemlerinin kombine edilmesi ve ultrason ön işleminin desteklenmesi gerektiği tavsiye edilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İğdir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “2019-FBE-A06” proje numarası ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Alothman M, Bhat R, Karim AA, 2009. Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents. *Food Chemistry*, 115(3): 785-788.
- Anonim, 1975. *Official Methods of Analysis Association of Chemists*, Washington, DC.
- Bolin HR, Stafford AE, 1974. Effect of Processing and Storage on Provitamin A and vitamin C in apricots. *Journal of Food Science*, 39: 1034-1035.
- Celen S, Kahveci K, 2013. Microwave drying behaviour of apple slices. *Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers Part E-Journal of Process Mechanical Engineering*, 227(4): 264-272.
- Cemeroğlu B, 2009. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi, Gıda Teknolojisi Yayınları No:39 2.cilt, 3. Baskı Ankara.
- Demirhan E, Ozbek B, 2010. Microwave-drying characteristics of Basil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34(3): 476-494.
- Ertürk YE, Karadaş K, Geçer MK, 2016. İğdir İlinde Kayısı Üretimi ve Pazarlaması. *Meyve Bilimi Dergisi*, 1:44-49.
- Igual M, García-Martínez E, Martín-Esparza ME, Martínez-Navarrete N, 2012. Effect of processing on the drying kinetics and functional value of dried apricot. *Food Research International*, 47: 284-290.
- İzli G, 2018. Farklı Kurutma Uygulamalarının Armut Meyvesinin Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri. *Türk Tarım - Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(4): 479-485.
- Izli G, Izli N, Taskin O, Yildiz G, 2018. Convective drying of kumquat slices: Comparison of different drying temperatures on drying kinetics, colour, total phenolic content and antioxidant capacity. *Latin American Applied Research Journal*, 48:37-42.
- Karaaslan SN, Tunçer İK, 2008. Development of a drying model for combined microwave-fan-assisted convection drying of spinach. *Biosystems Engineering*, 100: 44-52.
- Keleş F, 1983. Meyve ve sebze işleme teknolojisi laboratuvar notları. Atatürk Üniv. Ziraat Fak., Erzurum.
- Labuza TP, 1972. Nutrient losses during drying and storage of dehydrated foods. *CRC Critical Reviews in Food Technology*, 3 (9): 217-240.
- Madrau, MA, Piscopo A, Sanguinetti AM, Del Caro A, Poiana M, Romeo FV, Piga A, 2009. Effect of drying temperature on polyphenolic content and antioxidant activity of apricots. *European Food Research and Technology*, 228: 441-448.

- Maskan M, 2001. Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying. *Journal of Food Engineering*, 48: 177-182.
- Murthy TPK, Manohar B, 2012. Microwave drying of mango ginger (*Curcuma amada* Roxb): prediction of drying kinetics by mathematical modelling and artificial neural network. *International Journal of Food Science and Technology*, 47(6): 1229-1236.
- Nimmanpipug N, Therdthai N, Dhamvithee P, 2013. Characterisation of osmotically dehydrated papaya with further hot air drying and microwave vacuum drying, *International Journal of Food Science and Technology*, 48(6): 1193–1200.
- Sharifian F, Modarres-Motlagh A, Komarizade MH, Nikbakht AM, 2013. Colour change analysis of fig fruit during microwave drying. *International Journal of Food Engineering*, 9(1): 107-113.
- Wojdyło A, Figiel A, Lech K, Nowicka P, Oszmiański J, (2014). Effect of convective and vacuum-microwave drying on the bioactive compounds, color, and antioxidant capacity of sour cherries. *Food and Bioprocess Technology*, 7(3): 829-841.
- Yildiz G, Izli G, 2019a. Influence of microwave and microwave-convective drying on the drying kinetics and quality characteristics of pomelo. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43 (6): e13812.
- Yildiz G, Izli G, 2019b. The effect of ultrasound pretreatment on quality attributes of freeze-dried quince slices: Physical properties and bioactive compounds. *Journal of Food Process Engineering*, 42 (5): e13223.
- Yildiz G, Palma S, Feng H. 2019. Ultrasonic cutting as a new method to produce fresh-cut red delicious and golden delicious apples. *Journal of Food Science*, 84 (12): 3391-3398.

Türkiye Demiryolları Karbon Ayak İzinin Temel Bileşen Analizi Destekli Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile Tahmini

Ömer Faruk CANSIZ¹, Kevser ÜNSALAN^{2*}

ÖZET: Günümüzün en büyük problemlerinden birisi çevresel kirleticiler ve etkileridir. Çevresel kirleticilerin tabanına inildiğinde birçok sektör inceleme altına alınmaktadır. Bu sektörlerden biriside tüm sektörler içindeki %19 pay ile ulaştırma sektörüdür. Ulaştırma sektörünün kolları incelendiğinde en fazla kirleticisi karayolu taşımacılığıdır. Bu nedenle ülkelerin genel politikası hem yük hem de yolcu taşımacılığında yakıt tüketimi tasarrufu sağlayan demiryolu ve denizyolu taşımacılığına yönelimdir. Yakıt tüketiminde tasarrufla birlikte CO₂ emisyonlarında da azalım meydana gelmektedir. Bu çalışmada Türkiye için demiryolu ulaşım modu kullanımının yıllara göre değişimi incelenmekte ve demiryolu taşımacılığı CO₂ salınımı için yapay sinir ağları (YSA) metodu kullanılarak tahmin modelleri oluşturulmaktadır. Tahmin modellerinde, demiryolu taşımacılığı için demiryolu hattı uzunluğu, yolcu sayısı, taşınan yük miktarı, tren-kilometre, yolcu-kilometre ve ton-kilometre girdi verilerini oluşturmaktadır. Modeller girdilerin 2, 3, 4, 5 ve 6'lı kombinasyonlarına göre oluşturulmaktadır. Tahmin modellerinin hem performansın artırılması hem de kullanılan altı değişkenin etkisinin de modele girdirilmesi amacıyla temel bileşen analizi (TBA) ile yeni girdiler oluşturulmaktadır. Modellerin performans değerlendirilmesi sonucu en iyi tahmin modeli 2 değişkenli NPFA çıkmaktadır. Modelin hataların karesinin ortalaması (HKO), ortalama yüzde hata (OYH) ve korelasyon katsayısı (R) performans değerleri sırasıyla $6,48 \times 10^{-5}$, %0,125 ve %99,65'tir. Ayrıca TBA'nın modeller üzerine kayda değer etkileri görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Demiryolu emisyon, temel bileşen analizi, yapay sinir ağları

Prediction of Carbon Footprint for Railway Transport Sector by Using Artificial Neural Network (ANN) Technique supported by principal component analysis (PCA)

ABSTRACT: One of the biggest problems of today is environmental pollutants and their effects. When the sources of environmental pollutants are examined, many sectors are under examination. One of these sectors is the transportation sector with 19% emission share in all sectors. When the modes of the transportation sector are examined, the most polluting is road transportation. Therefore, the general policy of the countries is to focus on rail and maritime transport, which saves fuel consumption in both freight and passenger transport. Along with saving in fuel consumption, CO₂ emissions also decrease. In this study, change of railway transport mode share are examined for Turkey and prediction models are created by using artificial neural networks (ANN) method for rail transport CO₂ emission. In the prediction models, six variables are examined: length of railways, the number of passengers, freight amount, train-kilometer, passenger-kilometer and ton-kilometer for railway transportation. The models are created according to the combinations of input variables with 2, 3, 4, 5 and 6 combinations. New inputs are created by using principal component analysis (PCA) in order to both increase performance and predict the effects of the six variables used in the model. As a result of the performance evaluation of the models, the best prediction model is NPFA which have 2 variables. Mean Square Error (MSE), Mean percentage error (MPE) and coefficient of correlation (R) performance values of the model are 6.48×10^{-5} , 0.125% and 99.65%, respectively. In addition, PCA has significant effects on models.

Keywords: Railway emission, principle component analysis, artificial neural network

¹ Ömer Faruk CANSIZ (Orcid ID: 0000-0001-6857-2513), İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Hatay, Türkiye

^{2*} Kevser ÜNSALAN (Orcid ID: 0000-0002-9163-4855), İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Hatay, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Kevser ÜNSALAN, e-mail: kevser.keskin@iste.edu.tr

GİRİŞ

Birçok çalışma insan aktiviteleri sonucu meydana gelen sera gazı emisyonu yoğunluğunun arttığını ve buna paralel olarak Dünya yüzey sıcaklığının arttığını göstermektedir (Oreskes, 2004). Yüzey sıcaklığının artışı, canlı yaşam alanlarının tahribatı, bazı canlı türlerinin neslinin tükenmesi, doğal yaşam dengesinin bozulması gibi olumsuz sonuçları beraberinde getirmektedir. Bu nedenle küresel ölçekte, sera gazı ölçümleri, izlenmesi, azaltmaya yönelik alınacak önlemler, izlenecek politikalar büyük önem arz etmektedir. Sera gazı emisyonları sektör bazlı incelendiğinde ulaştırma sektörü ilk üçte yer almaktadır (Soruşbay, 2007). Ulaştırma sektörü içerisindeki ulaşım modları bazında hava kirleticilerin de yer aldığı harici maliyetler karşılaştırıldığında, karayolu taşımacılığı demiryolu taşımacılığının yaklaşık 8 katına karşılık gelmektedir (Zhang ve ark., 2016). Bu durumda çevresel etkiler bazında karayolu taşımacılığı, demiryolu taşımacılığının oldukça gerisinde kalmaktadır. Taşımacılıkta her ne kadar ilk yatırım maliyetleri karayoluna göre elverişsiz olsa da demiryolu taşımacılığı, çevresel ve işletme maliyeti bakımından üstünlük göstermektedir.

Xiao ve ark. (2018) ulaştırma sektöründe izlenecek politikaların düşük maliyet tabanlı olmasının yanı sıra, düşük emisyonlu olmasının da altını çizmektedir. Van Fan ve ark. (2018) çevresel sürdürülebilirlik açısından farklı ulaşım modları ile geliştirilen senaryoların güçlü ve zayıf yönlerini ortaya koyarak, ulaşım modları bakımından inceleme yapmaktadır. Çalışma sonucundan seçilen bir ulaşım modu düşük sera gazı emisyonuna sahip olabilir, ancak hava kirleticileri göz önüne alındığında her zaman uygun bir ulaşım modu çıkmamaktadır. Yükün taşınmasında emisyon miktarı; taşıma modu, yakıt türü, taşıma kapasitesi ve taşıma mesafesi gibi birçok faktöre bağlıdır. Bu da emisyona göre ulaşım modu seçimini çok faktörlü karmaşık bir problem haline getirmektedir. Farklı ulaşım modlarındaki araç kapasite ve çeşitliliğinden kaynaklı olarak emisyon miktarlarının ölçülmesi ve izlenmesi oldukça güçtür. Bu nedenle taşıtların tek tek incelenmesinden ziyade emisyon değerleri hesaplamaya yönelik genel formüllerin çıkartılması izlenecek politikalar açısından büyük önem arz etmektedir. Tabii ki genel formüllerin çıkartılmasında ulaşım modu bazlı formüllerin çıkartılması, farklı araç tipi olmasına bağlı olarak oldukça önemlidir. Ulaşım sektörü karayolu, demiryolu, denizyolu, havayolu ve boru hattı taşımacılığı olmak üzere beş ana moda ayrılmaktadır. Ülkemizde hem yolcu hem yük taşımacılığı bakımından en fazla kullanılan mod karayolu taşımacılığıdır. Enerji tüketiminin diğer türlere göre az olması, trafik probleminin olmaması, yük taşımacılığında kitle bakımından karayolu taşımacılığının önüne geçmesi, güvenli taşımacılığın yapılması gibi avantajlarının yanı sıra altyapı maliyetlerinin oldukça yüksek olması bakımından Türkiye’de demiryolu taşımacılığı gelişmemiştir. Fakat belli dönemlerde yapılan teşviklerle belli ilerlemeler kaydedilmiştir. 2000’li yılların başlarında yüksek hızlı tren hatlarına verilen teşvik ile beraber Türkiye’de demiryolu taşımacılığı bir ilerleme kaydetmiştir (Deniz, 2016). Demiryolu taşımacılığı emisyon kontrolü yapılmayan dizel motorla çalışan lokomotiflerden meydana gelmektedir. Demiryolu taşımacılığında egzoz gazı 450 farklı bileşenden meydana gelmekte ve ana bileşenleri nitrojen oksit, partiküler madde, uçucu organik bileşikler, ozon ve sülfür oksitlerdir (Dincer ve Elbir, 2007). CO₂, sera gazı emisyonları içerisindeki payı ve havada kalış süresi bakımından incelenmesi gereken bir gaz türüdür. CO₂ üzerine yapılacak araştırmalar, sürdürülebilir ulaşımın koşullarından biri olan sera gazı tüketiminin azaltılması yönündeki adımların atılmasında bir basamak niteliğindedir.

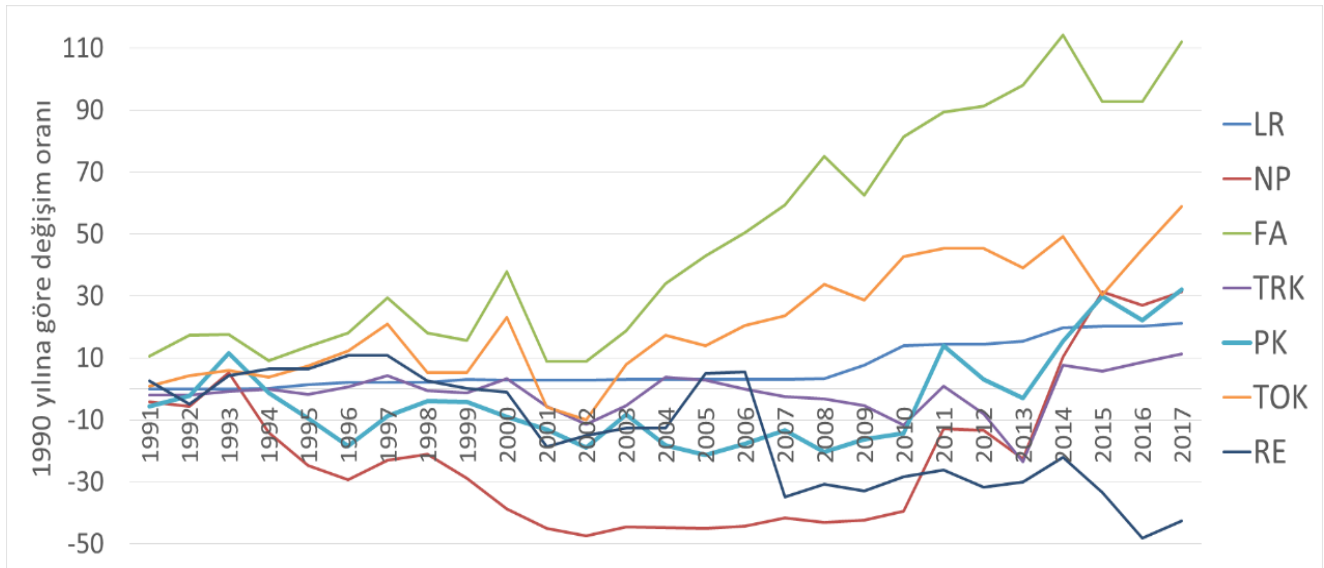
Bu çalışmanın amacı Türkiye’de Cumhuriyet’in ilanında büyük teşvik gören ve günümüzde de kalkındırma planları içerisinde yerinin daimi olduğu demiryolu taşımacılığında emisyon miktarının hesaplanmasına yönelik tahmin modellerine dayalı denklemler çıkartmaktır. Modeller, yapay sinir ağları tekniği kullanılarak oluşturulmaktadır. Ayrıca çalışmada ham veriler ile model oluşturmanın yanı sıra TBA ile yeni bileşenler oluşturularak modellerin performansının artırılması hedeflenmektedir. Tahmin modellerinin performans ölçümü HKO, OYH ve R ile ölçülmektedir.

MATERYAL VE METOT

Türkiye’de Demiryolu Taşımacılığı

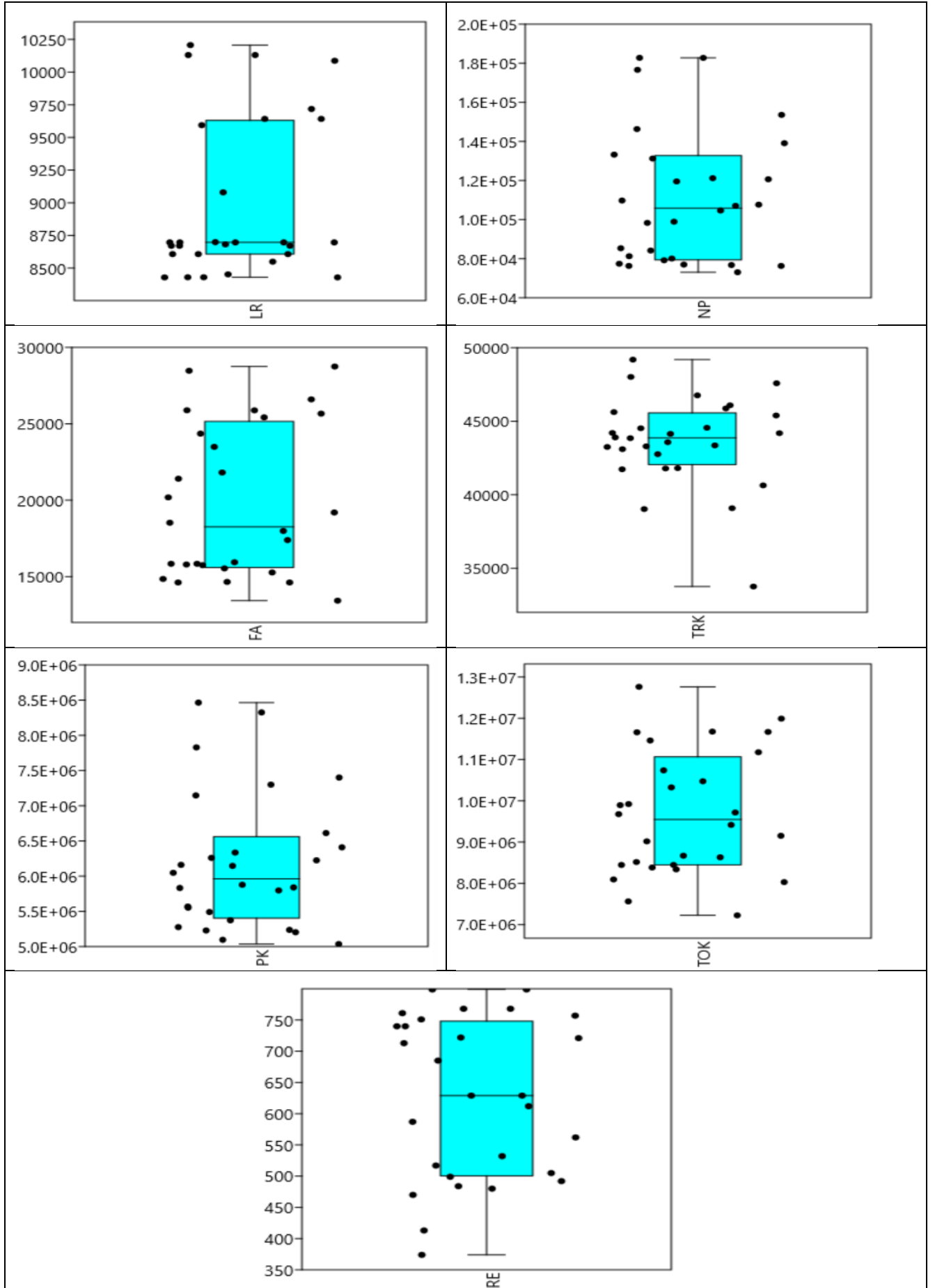
Bu bölümde Türkiye’de demiryolu taşımacılığına ait veri envanteri incelenmektedir. Bu kapsamda yıllara göre demiryolu hat uzunluğu (LR), yolcu sayısı (NP), taşınan yük miktarı (FA), tren-kilometre (TRK), yolcu- kilometre (PK), ton-kilometre (TOK) ve demiryolu taşımacılığı sonucu salınan CO₂ emisyonu (RE) incelenmektedir (www.tuik.gov.tr; unfccc.int). LR, manevra ve istasyon hatları uzunluklarını kapsamamaktadır. TRK, bir tren için bir kilometreye karşılık gelen işletme hizmetidir. PK, demiryollarında bir yolcunun bir kilometre mesafe taşınmasında karşılık gelen trafik ölçütüdür. TOK ise bir ton yükün bir kilometre taşınmasıyla hesaplanan yük cinsinden trafik ölçütüdür (www.tuik.gov.tr).

Şekil 1 de parametrelerin 1990 yılına göre artış veya azalış oranları verilmektedir. Değişkenlerin trendlerine bakıldığında problemin oldukça karmaşık bir problem olduğunu söylemek mümkündür. Demiryolu hattı uzunluğunun yıllara göre değişimi incelendiğinde 2008 yılına kadar durağan bir eğilim görülmektedir. 2000 li yılların başında hızlı tren hatlarına yatırım yapılmaya başlamasıyla birlikte 2008 yılından sonra demiryolu hat uzunluğunda bir ivmelenme gözlenmektedir. 2010 yılından sonra da yolcu sayılarında ciddi artışlar meydana gelmektedir. Türkiye’de 1990-2017 yılları arasındaki demiryolu yük taşımacılığı için 2000 yılına kadar istikrarsız dalgalanmalar görülmesinden sonra artan ivmelenmeler gözlenmektedir. Gelişen teknolojiye bağlı olarak halk dilinde kara tren olarak addedilen buharlı trenlerin yerini günümüz teknolojisine uygun yeni yüksek hızlı trenlerin almasına bağlı 2006 yılından sonra emisyon miktarında düşüş trendine girilmektedir.



Şekil 1. Parametrelerin 1990 yılına göre değişim oranları

Değişkenlerin özet istatistikleri Çizelge 1’de verilmektedir. Bağımlı ve bağımsız değişkenler üzerinde dönüşüm yapıp yapılmamasına karar vermek amacıyla Şekil 2 de verilen kutu grafiklerine, Çizelge 1’deki çarpıklık katsayısı ve z testi sonucu x değerlerine bakılmaktadır. Kutu grafikleri baz alındığında LR, NP, FA, PK, TOK değişkenleri sağa, TRK ve RE değişkenlerinin ise sola çarpık olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Kutu grafiklerindeki sağa ve sola çarpıklık, çarpıklık katsayısındaki negatif ve pozitiflikle de kendini göstermektedir. Z testi sonucu x değerlerine bakıldığında ise değerlerin -1,96 ile +1,96 arasında olması nedeniyle değişkenlerin normal dağılıma uygun davranış gösterdiği görülmektedir. Çalışma da hem değişkenleri daha çok normal dağılıma yaklaştırmak için hem de değişkenler arasındaki birim farklılıklarının tahmin modelleri üzerindeki negatif etkisinin ortadan kaldırılması amacıyla değişkenlere logaritmik dönüşüm uygulanmaktadır.



Şekil 2. Değişkenlerin Box-Jitter Grafikleri

Çizelge 1. Değişkenlerin özet istatistikleri

	<i>LR</i>	<i>NP</i>	<i>FA</i>	<i>TRK</i>	<i>PK</i>	<i>TOK</i>	<i>RE</i>
<i>N</i>	28	28	28	28	28	28	28
<i>Minimum</i>	8429	73088	13426	33755	5036000	7224000	374
<i>Maksimum</i>	10207	182790	28747	49190	8465000	1,28x10 ⁷	799
<i>Ortalama</i>	8987,536	110726,4	19755,07	43609,54	6181426	9681405	625,3214
<i>Standart hata</i>	115,7898	6459,074	931,7516	582,4202	181575,9	283955,2	24,57119
<i>Varyans</i>	375403,9	1,17x10 ⁹	2,43x10 ⁷	9497974	9,23x10 ¹¹	2,26x10 ¹²	16904,82
<i>Standart sapma</i>	612,7021	34178,21	4930,366	3081,878	960809,6	1502550	130,0185
<i>Medyan</i>	8697	105844	18256,5	43874,5	5963039	9546500	629
<i>Çarpıklık</i>	1,029757	0,8289852	0,4847024	-1,083702	1,025005	0,360409	-0,2698898
<i>Basıklık</i>	-0,5640614	-0,2757379	-1,294554	2,888246	0,3115016	-0,9319511	-1,326729
<i>Varyasyon katsayısı</i>	6,817243	30,86726	24,95747	7,066982	15,54349	15,51996	20,79227
<i>x (Z testi)</i>	0,0088933	0,0001283	0,0005202	-0,001861	5,645x10 ⁻⁶	1,269x10 ⁻⁶	-0,010984

RE ve bağımsız değişkenler arasında $\alpha=0.05$ anlamlılık düzeyinde farklılık olup olmadığının testi için öncelikle varyansların homojenliği testine bakılmaktadır. Varyans homojenliği için F testinde Ho hipotezi, $\sigma_1^2=\sigma_2^2$ ise varyanslar homojendir, değil ise heterojen olması üzerine kurulmaktadır. Çizelge 2 de varyans homojenliği test sonuçlarına göre her bağımsız değişkenin p değeri $\alpha=0.05$ ve $\alpha=0.01$ anlamlılık düzeyinde Ho hipotezinin red edildiği görülmektedir. Yani tüm değişkenler ve RE arasında varyanslar heterojendir. Varyansların heterojen olması durumuna göre değişkenler için t testi uygulanmaktadır. Çizelge 3 de t testi sonuçlarına göre hem $\alpha=0.05$ hem de $\alpha=0.01$ anlamlılık düzeyinde seçilen bağımlı değişkenler ve RE arasında önemli ölçüde fark olduğu görülmektedir. YSA yöntemi karmaşık problemlerin çözümünde, doğrusal istatistiksel tekniklere nazaran daha üstün performans göstermektedir (Tolon ve Tosunoğlu 2008). Bu nedenle YSA yönteminin modellemede veri setindeki bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki anlamlı farklılığın üstesinden gelerek iyi bir modelleme yapacağı düşünülmektedir.

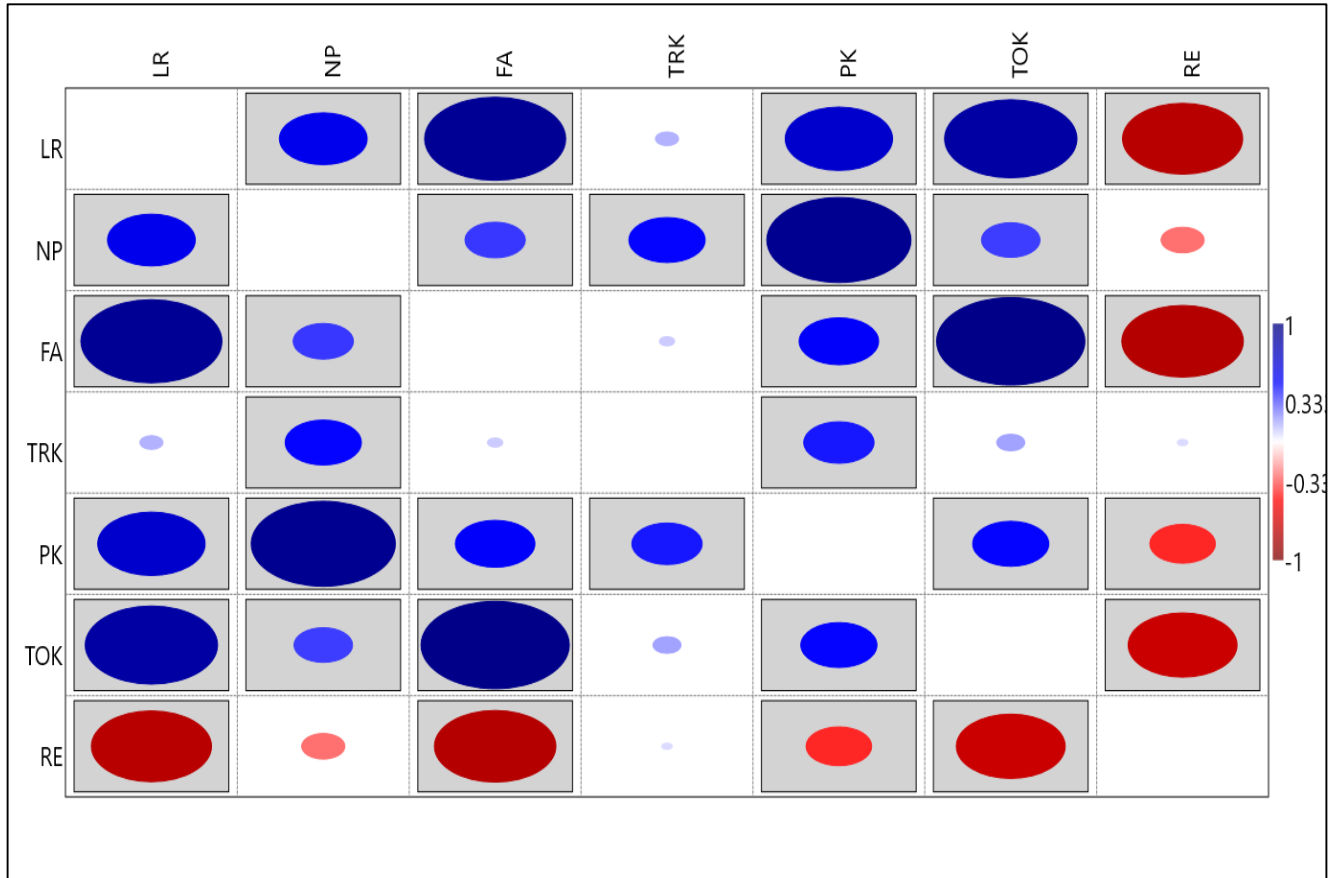
Çizelge 2. Varyansların homojenliği için F testi

	<i>LR</i>	<i>NP</i>	<i>FA</i>	<i>TRK</i>	<i>PK</i>	<i>TOK</i>	<i>RE</i>
<i>Ortalama</i>	8987.536	110726.4	19755.07	43609.54	6181426	9681405	625.3214
<i>Varyans</i>	375403.9	1.17x10 ⁻⁹	24308508	9497974	9.23x10 ¹¹	2.26x10 ¹²	16904.82
<i>Gözlem</i>	28	28	28	28	28	28	28
<i>df</i>	27	27	27	27	27	27	27
<i>F</i>	22.20692	69101.6	1437.963	561.8501	54608988	1.34x10 ⁸	
<i>P(F<=f) tek-üçlü</i>	2.24x10 ⁻¹²	4.74x10 ⁻⁵⁹	2.35x10 ⁻³⁶	7.41x10 ⁻³¹	3.6x10 ⁻⁹⁸	2.1x10 ⁻¹⁰³	
<i>F Kritik iki-üçlü</i>	1.904823	1.904823	1.904823	1.904823	1.904823	1.904823	

Çizelge 3. Varyansların heterojen olması durumuna göre t testi

	<i>LR</i>	<i>NP</i>	<i>FA</i>	<i>TRK</i>	<i>PK</i>	<i>TOK</i>	<i>RE</i>
<i>Ortalama</i>	8987.536	110726.4	19755.07	43609.54	6181426	9681405	625.3214
<i>Varyans</i>	375403.9	1.17x10 ⁹	24308508	9497974	9.23x10 ¹¹	2.26x10 ¹²	16904.82
<i>Gözlem</i>	28	28	28	28	28	28	28
<i>Öngörülen Ortalama Farkı</i>	0	0	0	0	0	0	
<i>df</i>	29	27	27	27	27	27	
<i>t Stat</i>	70.6458	17.04583	20.52382	73.73716	34.03976	34.09263	
<i>P(T<=t) tek-üçlü</i>	2.58x10 ⁻³⁴	2.8x10 ⁻¹⁶	2.64x10 ⁻¹⁸	5.61x10 ⁻³³	5.14x10 ⁻²⁴	4.93x10 ⁻²⁴	
<i>t Kritik tek-üçlü</i>	1.699127	1.703288	1.703288	1.703288	1.703288	1.703288	
<i>P(T<=t) iki-üçlü</i>	5.16x10 ⁻³⁴	5.61x10 ⁻¹⁶	5.28x10 ⁻¹⁸	1.12x10 ⁻³²	1.03x10 ⁻²³	9.86x10 ⁻²⁴	
<i>t Kritik iki-üçlü</i>	2.04523	2.051831	2.051831	2.051831	2.051831	2.051831	

Değişkenler arasındaki çapraz korelasyon değerlerine göre RE ile LR, NP, FA, PK, TOK değişkenleri arasında negatif korelasyon ilişkisi görülmektedir. RE ve TRK arasında ise pozitif korelasyon ilişkisi vardır. $\alpha=0.05$ anlamlılık düzeyinde RE ile NP ve TRK arasında anlamlı bir ilişki görülmemektedir.



Şekil 3. $\alpha= 0,05$ anlamlılık düzeyine göre değişkenler arasındaki çapraz korelasyonları arasındaki ilişki

Çizelge 4. Değişkenler arasındaki korelasyon değerleri

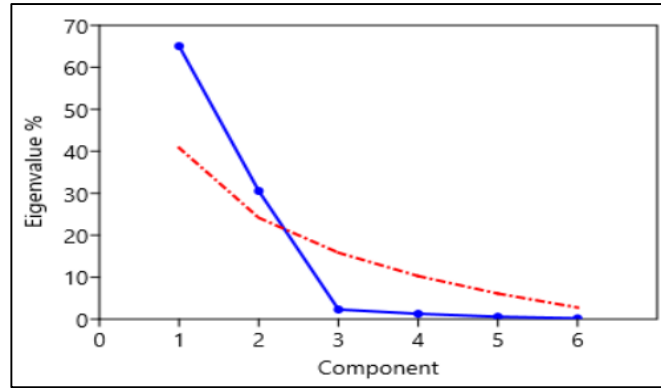
	<i>LR</i>	<i>NP</i>	<i>FA</i>	<i>TRK</i>	<i>PK</i>	<i>TOK</i>	<i>RE</i>
<i>LR</i>		0,5679	0,9123	0,1501	0,6948	0,8564	-0,7773
<i>NP</i>	0,5679		0,3910	0,4932	0,9325	0,3797	-0,2799
<i>FA</i>	0,9123	0,3910		0,1003	0,5145	0,9590	-0,7861
<i>TRK</i>	0,1501	0,4932	0,1003		0,4550	0,1820	0,0687
<i>PK</i>	0,6948	0,9325	0,5145	0,4550		0,4929	-0,4252
<i>TOK</i>	0,8564	0,3797	0,9590	0,1820	0,4929		-0,7047
<i>RE</i>	-0,7773	-0,2799	-0,7861	0,0687	-0,4252	-0,7047	

Metot

Temel Bileşen Analizi (TBA)

Temel bileşen analizi (TBA) birbiriyle ilişkili değişkenler arasındaki ilişkiyi bozmadan değişkenlerin boyutunun azaltılmasında kullanılan bir dönüşüm metodudur (Yazar ve ark., 2009). Amaç çok boyutlu bir problemde boyutlar azaltılarak, problemi daha basite indirgemeye çalışmaktır. Bu metodun çalışmada kullanılma amacı 6 bağımsız değişkeni daha az değişkene indirgeyip boyut küçültme yoluna gidilerek, hem değişken sayısı azaltılıp problemin karmaşıklığı giderilmeye çalışılmakta hem de tüm değişkenlerin etkisi bileşenler sayesinde modele girdirilebilmektedir. TBA dönüşüm tekniğinde bileşenler en büyük varyans değerinden en küçüğüne doğru sıralanmaktadır. Hangi bileşenlerin dikkate alınacağına ise eigen değerlerinin kırılma noktalarına bakılarak karar verilmektedir. Bu çalışma da 6

bağımsız değişken için TBA yapıldığında ikinci temel bileşenden sonraki temel bileşenlerin katkısı yoktur (Şekil 4). PC1 ve PC2 temel bileşenlerini oluşturan bağımsız değişkenlerin oranlarına bakıldığında ise en etkili parametreler NP ve FA parametreleri çıkmaktadır (Çizelge 5).



Şekil 4. Temel bileşen analizinde eigen value değerlerinin değişimi

Çizelge 5. Bileşenler üzerindeki bağımsız değişkenlerin katkısı

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6
LR	0.15021	0.11567	-0.12653	0.24822	-0.14863	0.9297
NP	0.7112	-0.56346	-0.075714	-0.39141	-0.13025	0.028568
FA	0.48327	0.68405	-0.083738	0.046738	-0.46969	-0.26215
TRK	0.073972	-0.081105	0.9551	0.14589	-0.22727	0.052846
PK	0.36975	-0.17883	-0.077448	0.81757	0.334	-0.21292
TOK	0.30967	0.4033	0.23027	-0.30545	0.75969	0.13413

Yapay Sinir Ağları (YSA)

Yapay sinir ağları (YSA) birçok karmaşık problemin çözümünde üstün performans gösteren yapay zekâ tekniklerinden birisidir. Bir YSA modelinde, her girdi rastgele ağırlıklarla çarpılmakta, transfer fonksiyonundan geçirilmekte ve bir sonraki katmanın nöronlarına iletilmektedir. Bu işlem ağdaki katman sayısına bağlı olarak tekerrür etmektedir. Her katmanda ağ yapısını geliştirmek amacıyla ağırlıklar yenilenerek ağın öğrenmesi gerçekleştirilmektedir (Dal ve ark., 2019). Fakat ağırlıklar rastgele dağıtıldığı için YSA metodu kara kutu mantığı ile çalışmaktadır (Karayiannis ve Venetsanopoulos, 2013).

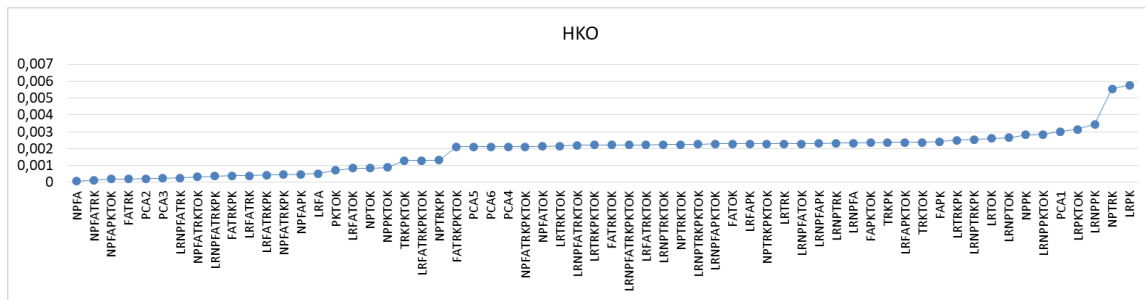
Bu çalışmada tek gizli katmana sahip ağ yapısı kullanılmaktadır. Ağın eğitilmesinde MATLAB eğitim algoritmalarından Levenberg-Marquardt backpropagation (LM) kullanılmaktadır. Modellerde LR, NP, FA, TRK, PK ve TOK modelin girdi değişkenlerini, RE ise çıktı değişkenini oluşturmaktadır. Modeller girdilerin normal dağılıma yakınsaması için ham değerlerinin logaritması alınarak 2, 3, 4, 5 ve 6 lı kombinasyonlarına göre oluşturulmaktadır. Buna ek olarak PCA analizinde elde edilen 6 bileşenin 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 lı kombinasyonlarına göre de YSA modelleri elde edilmektedir. YSA modellemesinde 1'den 20'ye kadar nöron sayısı değiştirilmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

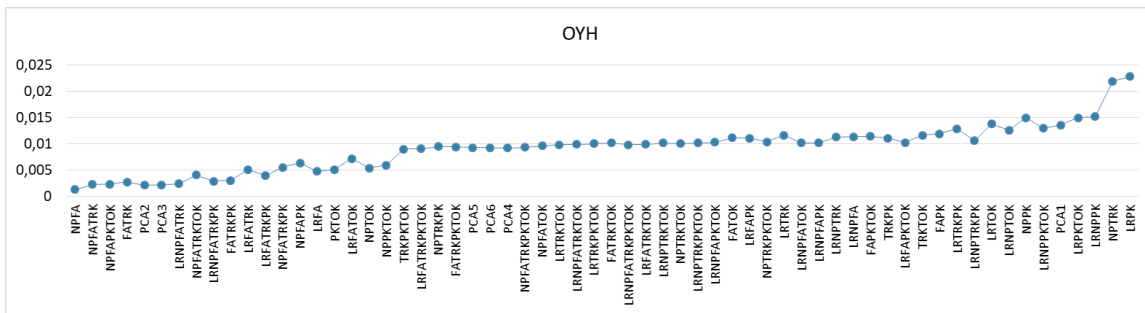
Çalışmada logaritmik transformasyon ve temel bileşenler kullanılarak elde edilen YSA tahmin modellerinin performans karşılaştırmaları Şekil 5-6-7'de verilmektedir. Performans grafikleri incelendiğinde en iyi performans 6.48×10^{-5} HKO, %0.125 OYH ve %99.65 R ile NPFA ikili modeli çıkmaktadır. Temel bileşen analizine göre oluşturulan tahmin modellerinin sonuçları incelendiğinde PC1 ve PC2 kullanılarak elde edilen tahmin modeli en iyi çıkmaktadır. Bileşen sayısı arttıkça model performansında azalma görülmektedir. Yalnız PC1 bileşeni kullanılarak oluşturulan tahmin modeli performans açısından diğer modellere kıyasla oldukça zayıf kalmaktadır. Bağımsız değişken sayısına göre model performansları incelendiğinde bağımsız değişken sayısı arttıkça model performansı düşmektedir. Fakat RE tahmin modellerinin oluşturulmasında en iyi performansa sahip değişkenler NP

ve FA olurken, bu değişkenleri sırasıyla TRK, PK, TOK takip etmektedir. YSA tahmin modellerinin geliştirilmesinde TBA'den elde edilen bileşenler ile geliştirilen tahmin modellerindeki yüksek performans oldukça göze çarpmaktadır.

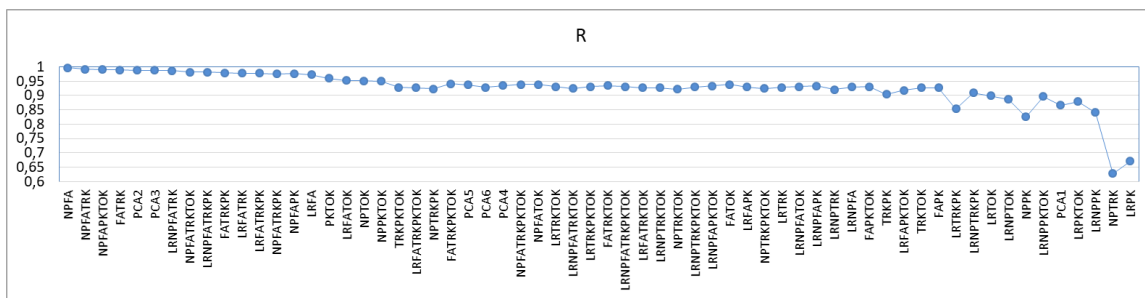
Çok fazla bağımsız değişkenin bulunduğu tahmin modellemelerinde TBA analizi gibi değişken sayısını azaltıcı tekniklerin kullanılarak modellemelerinin yapılması problemin karmaşıklığını azaltıcı bir faktör olarak düşünülmektedir. Aynı zamanda temel bileşen analizi ile değişkenler arasındaki ilişki incelendiğinde en etkili değişkenler NP ve FA değişkenleri modelleme yapmadan önce belirlenmişti. Modellerin performans sonuçlarında da görüldüğü gibi bileşenler üzerinde en etkili iki değişken olan NPFA modelinin en iyi performansı gösterdiği görülmektedir. Bu da TBA analizinin tahmin modellemesi yapmadan önce en etkili bağımsız değişkenlerin seçimine olanak sağladığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 5. YSA modellerinin HKO değerleri



Şekil 6. YSA modellerinin OYH değerleri

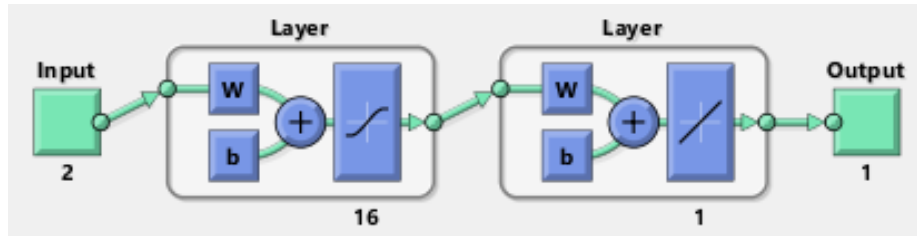


Şekil 7. YSA modellerinin R değerleri

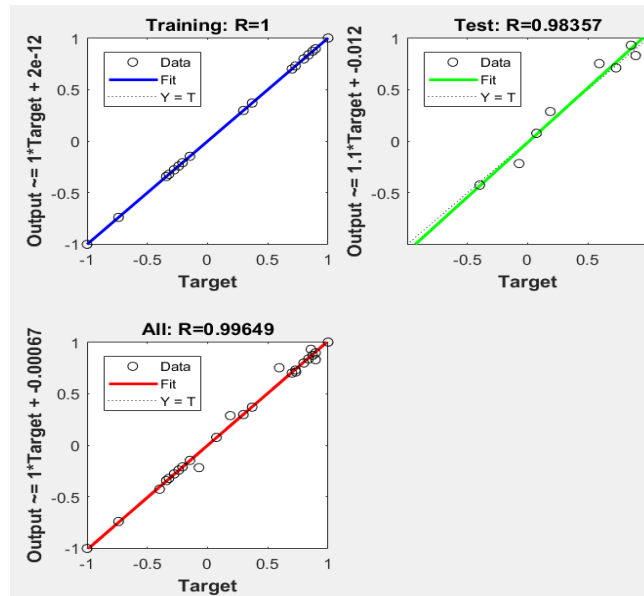
En iyi RE tahmin modeli olan NPFA modelinin YSA denklemi denklem 1'de verilmektedir. NPFA modelinin ağ yapısı şekil 8 de verilmektedir. Ağ yapısında görüldüğü gibi gizli katmanında 16 adet nöron bulunmakta ve tanjant sigmoid (tan-sig) transfer fonksiyonu kullanılmaktadır. Çıkış katmanında ise purelin transfer fonksiyonu kullanılmaktadır. NPFA modelinin eğitim ve test periyotlarına göre

korelasyon grafikleri şekil 9 da görülmektedir. Modelin eğitim sonuçlarına göre korelasyon değeri 1 e çok yakın, test korelasyon sonucu ise %98.36'dur.

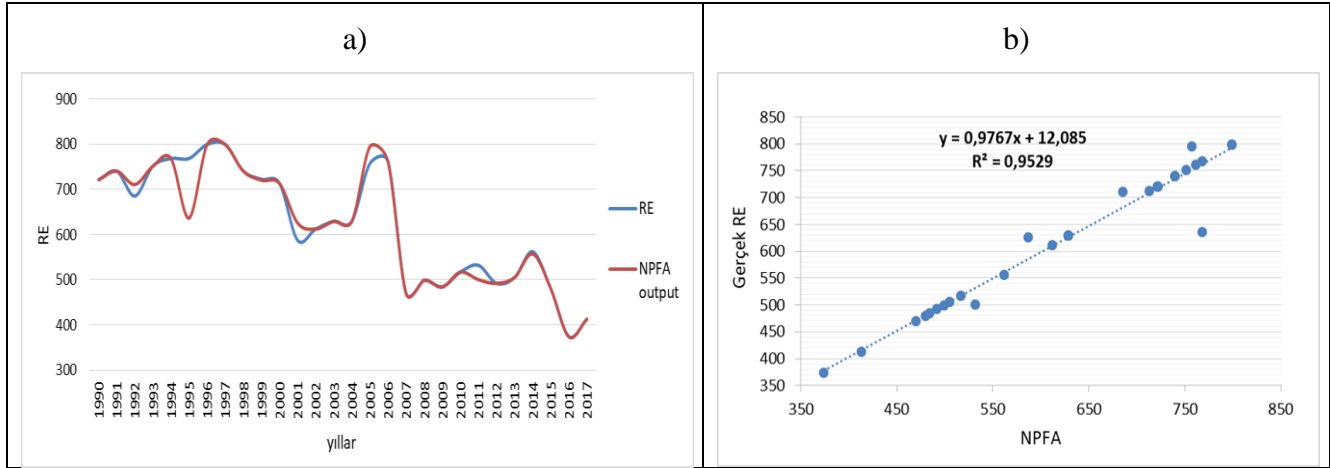
$$RE_{NPFA} = \text{purelin} \left(\tan \text{sig} \left(\begin{matrix} 1.994036 & 5.215574 \\ -5.03676 & 2.266094 \\ 1.463401 & 5.37914 \\ -3.78661 & 3.57178 \\ 4.724663 & -2.5748 \\ -2.03747 & -5.21219 \\ -4.57368 & 3.909126 \\ 2.18531 & 5.035987 \\ 2.684434 & -4.86377 \\ 5.593983 & -0.00525 \\ 3.773355 & 4.19583 \\ 3.632466 & -4.32738 \\ 4.133884 & 4.327839 \\ 4.774169 & -2.95724 \\ 3.078787 & 5.000776 \\ 4.437166 & 2.823398 \end{matrix} \right) \times \begin{matrix} NP \\ FA \end{matrix} + \begin{matrix} -5.60975 \\ 4.958566 \\ -4.16603 \\ 4.093303 \\ -3.1299 \\ 1.894023 \\ 0.417908 \\ -0.06919 \\ -0.13293 \\ 1.377772 \\ 1.070266 \\ 2.47194 \\ 3.896644 \\ 3.809431 \\ 4.750605 \\ 6.078471 \end{matrix} \right)^T \times \begin{matrix} 0.141782 \\ -0.08267 \\ -0.22877 \\ 0.753195 \\ 0.785767 \\ -0.36328 \\ 1.205014 \\ 0.423223 \\ 1.631616 \\ 1.043612 \\ -0.23453 \\ 0.432076 \\ -1.7565 \\ -1.38371 \\ 1.546094 \\ 0.526752 \end{matrix} + 0.154258 \quad (1)$$



Şekil 8. En iyi performansa sahip NPFA modelinin ağ yapısı



Şekil 9. NPFA modelinin eğitim ve test periyotlarına göre korelasyon dağılım grafikleri



Şekil 10. a) Gerçek RE değerleri ile NPFA modelinin çıktı değerlerinin karşılaştırılması b) Gerçek RE değerleri ile NPFA modelinin çıktı değerlerinin saçılım grafiği

NPFA model çıktılarının, gerçek RE değerleri ile karşılaştırması Şekil 10 da görülmektedir. NPFA model çıktıları genel olarak bakıldığında bir uyum içerisindedir. Fakat 1995, 2001, 2005, 2011 yılları test verisi olarak kullanılmasından kaynaklı olarak bu yıllarda sıçramalar meydana gelmektedir. Modelin eğitim ve test sonuçlarına göre model gücüne bakıldığında %95.29, gerçek RE değerleriyle olan uyumuna bakıldığında ise %99.65 korelasyon çıkmaktadır.

SONUÇ

Çalışmada tahmin modellerinin oluşturulmasında TBA ile gelişim görülmektedir. Bileşenlerin boyut sayısı 2 de kırılma göstermektedir. Bu da tahmin modellerinin performans sonuçlarına açık bir şekilde yansımaktadır. Bileşenli YSA modellerine bakıldığında en iyi performans iki boyutlu da görülmektedir. Boyut sayısı arttıkça performans düşmektedir. Buna karşılık bileşenli tahmin modellerinde en kötü performans PCA 1 bileşenli modelde görülmektedir. TBA'ye göre oluşturulan modellerde en iyi performansı gösteren PC1 ve PC2 vektörlerini oluşturan parametrelerin yüzdelere bakıldığında en büyük yüzdelere NP ve FA parametrelerine aittir. Tüm model performans sonuçlarına bakıldığında en iyi model NPFA çıkmaktadır. Bu da demiryollarında karbondioksit emisyonunun hesaplanmasında en etkili girdilerin NP ve FA olduğunu açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Çalışmada TBA bileşenleri ve ham veriler ile yapılan tahmin modellemesinde TBA analizi bileşenlerinin modellemede olumlu yönde iyileşmeye sebep olduğu görülmüştür. Tahmin modellemelerinde boyut azaltmaya gidilerek daha iyi modellerin elde edileceği aşikârdır. Bu çalışma ile boyut azaltmanın etkisi ortaya konulmakta ve bunun yanı sıra bağımsız değişken seçiminde TBA analizinin yol gösterici olduğu açık bir şekilde ifade edilmektedir.

Türkiye demiryollarında karbondioksit emisyonunun incelenmesi açısından etkili parametreler boyutsal olarak incelendiğinde, tahmin modellerinin performans sonuçları boyutsal incelemenin ortaya koyduğu göstergeleri destekler niteliktedir. Performans sonuçlarına göre en iyi tahmin modeli NPFA çıkmaktadır. Bu bağlamda geliştirilen model ile ölçümü zor olan demiryollarında emisyon tüketim miktarına yönelik literatüre genelleştirilmiş yeni bir denklem kazandırılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2018. Demiryolları Uzunluğu, Yük Taşımaları, Tren, Yolcu ve Ton Kilometre, http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1051 (Erişim Tarihi: 28.01.2020)
- Anonim, 2018. Turkish Greenhouse Gas Inventory 1990 – 2017, <https://unfccc.int/process-and-meetings/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories-annex-i-parties/national-inventory-submissions-2019> (Erişim Tarihi: 02.02.2020)

- Dal K, Cansiz OF, Ornek M, Turedi Y, 2019. Prediction of Footing Settlements With Geogrid Reinforcement and Eccentricity. *Geosynthetics International*, 26(3): 1-12.
- Deniz T, 2016. Türkiye’de Ulaşım Sektöründe Yaşanan Değişimler ve Mevcut Durum. *Eastern Geographical Review*, 20(36).
- Dincer F, Elbir T, 2007. Estimating National Exhaust Emissions from Railway Vehicles in Turkey. *Science of the Total Environment*, 374(1): 127-134.
- Karayiannis N, Venetsanopoulos AN, 2013. *Artificial Neural Networks: Learning Algorithms, Performance Evaluation and Applications*. Springer Science and Business Media, 209: 1-439.
- Oreskes N, 2004. The Scientific Consensus on Climate Change. *Science*, 306: 1686.
- Soruşbay C, 2007. Karayolu Ulaşımından Kaynaklanan Karbondioksit Emisyonlarının Çevreye Etkisi ve Kontrolü. *Mühendis ve Makine*, 48(564): 22-26.
- Tolon M, Tosunoğlu NG, 2008. Tüketici Tatmini Verilerinin Analizi: Yapay Sinir Ağları Ve Regresyon Analizi Karşılaştırması. *Gazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 10(2).
- Xiao LY, Dridi M, El Hassani, AH, Fei HY, Lin WL, 2018. An Improved Cuckoo Search for A Patient Transportation Problem with Consideration of Reducing Transport Emissions. *Sustainability*, 10: 1-19.
- Van Fan Y, Perry S, Klemes JJ, Lee CT, 2018. A Review on Air Emissions Assessment: Transportation. *Journal of Cleaner Production*, 194: 673-684.
- Yazar I, Yavuz HS, Çay MA, 2009. Temel Bileşen Analizi Yönteminin ve Bazı Klasik ve Robust Uyarlamalarının Yüz Tanıma Uygulamaları. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22(1): 49-63.
- Zhang R, ve Li P, 2016. Calculation of External Costs of Road And Railway Freight Transportation And Internalization. In *Transportation Research Board 95th Annual Meeting*, 16: 2507-2522.

Batık Minarelerde Su Seviyesinin Yapıya Olan Etkisinin Sayısal Olarak İncelenmesi

Abdullah DEMİR^{1*}, Ali Ersin DİNÇER²

ÖZET: Baraj göllerinin, sular altında bıraktığı yerleşim yerlerinin, su üstünde kalan son mirasları minarelerdir. Türkiye’de iki adet batık minare bulunmaktadır ve su üstünden görülebilmeleri ile cazibe merkezleri haline gelmişlerdir. Uzun yıllar sular altında kalması bu yapıların malzeme kalitesinin düşmesine sebep olmuştur/olacaktır. Bunun yanında; olası bir deprem esnasında var olan zemin hareketine ek olarak suyun çalkalanma etkisinin de eklenmesi bu minarelerin davranışlarının öngörülmesini daha da zorlaştırmaktadır. Yüksek Deprem riski barındıran bölgelerde yer alan her bu yapıların deprem esnasında su ile yapacağı etkileşimin sonuçlarının irdelenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda su altında kalan minarelerin davranışlarını incelemek için idealleştirilmiş 2 boyutlu model oluşturulmuş ve yakın fay hareketleri uygulanmıştır. İdealleştirilmiş modelin analizi için tam akupajlı bir yapı-sıvı etkileşim (FSI) modeli kullanılmıştır. Bu modelde yapı kısmın modellenmesi için sonlu elemanlar yöntemi (FEM), sıvı kısmın modellenmesi için ise yumuşatılmış parçacık hidrodinamiği (SPH) kullanılmıştır. Bu iki farklı yöntem ile modellenen alanların etkileşimi için ise kontak mekanik kullanılmıştır. Kullanılan FSI yöntemi birçok problemin çözümü ile doğruluğu kanıtlanan geçerli bir yöntemdir. Farklı su seviyeleri ile oluşturulan idealleştirilmiş modeller, geliştirilen FSI yöntemi ile analiz edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar batık minarelerde su kütlesi etkisinin yakın fay altında ne kadar yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Su seviyesindeki değişim ile bu etki doğal olarak değişim göstermektedir. Çalışma kapsamında farklı su seviyeleri incelenerek batık minareler üzerindeki su kütlesi etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: yapı-sıvı etkileşimi, batık yapılar, hesaplamalı akışkanlar dinamiği, yumuşatılmış parçacık hidrodinamiği

Numerical Investigation of the Effect of Water Level on Submerged Minarets

ABSTRACT: Minarets are the last relics of settlements submerged by dam reservoirs. There are two submerged minarets in Turkey and they became attraction centers as a result of being visible on surface of reservoir. Being submerged decreased/will decrease material quality of these structures. Beside this fact, additional effect of sloshing occurring at instant of a possible earthquake make the behavior of submerged structure more unpredictable. It is needed to be investigated the results of interaction between water and submerged structure which is settled in earthquake region.

In this scope, an idealized 2D model is formed and near fault excitations are applied to investigate the behavior of submerged minarets. A fully coupled fluid-structure interaction (FSI) method is used for analyses of the idealized model. In this method, finite element method (FEM) is used to model the structural domain of the problem and smoothed particle hydrodynamics (SPH) is used to model the fluid domain of the problem. Contact mechanics is used for interaction between these two different domains. The FSI method is a valid method which was used for solution of many different problems. The idealized models consisting different water levels are analyzed by developed FSI method and results are presented comprehensively. Achieved results set forth the conclusion that mass of fluid has a high level of impact on submerged minarets under near fault excitations. This impact change in water level with change in reservoir water level. In the context of this research, the effect of reservoir level on the submerged minarets are investigated.

Keywords: fluid-structure interaction, submerged structures, computational fluid dynamics, smoothed particle hydrodynamics

¹Abdullah DEMİR (Orcid ID: 0000-0002-6392-648X), Abdullah Gül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mekanik ABD, Kayseri, Türkiye

²Ali Ersin DİNÇER (Orcid ID: 0000-0002-4662-894X), Abdullah Gül Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Hidrolik ABD Kayseri, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdullah DEMİR, e-mail: abduallah.demir@agu.edu.tr

GİRİŞ

Uzun bir geçmişi bulunmayan batık minareler, baraj göllerinin yapımı sonucu sular altında kalan şehirlerin su üstünde kalan son miraslarıdır. Su üstünde kalması ile simge yapılar haline gelmiş ve turistik cazibe merkezleri oluşturmuştur. Dünyada başka örneği bulunmayan bu yapılardan ülkemizde iki adet bulunmaktadır. İlki Samsun ilinin Bafra ilçesinde yapımı 1990 yılında tamamlanan ve 1991 yılında enerji üretimine başlayan Derbent barajında olup, ikinci ve daha popüler olanı ise Şanlıurfa ilinin Savaşan köyünde yapımı 2001 yılında tamamlanan Birecik barajındadır. Ülkemizde ve dünyada sular altında kalmış birçok yerleşim yeri olsa da yalnızca iki adet minare sular altında kalmıştır.

Su üstünde bulunan minareler konusunda yapılan birçok çalışma vardır. Bu çalışmalar minarelerin dinamik analizleri ve deprem altındaki davranışlarının incelenmesi konularında yoğunlaşmaktadır (Oğuzmert, 2002; Serhatoğlu, 2015; Ural ve ark., 2018). Tarihi yığma minareler için de bu analizler gerçekleştirilmiştir (Çalik ve ark., 2017; Günaydın, 2018). Bunlara ek olarak, ince ve narin bir yapıya sahip minarelerin yıkılma sebepleri de araştırma konusu olmuştur (Nuhoğlu ve ark., 2005). Ayrıca yapısal farklılıklar içeren minareler için de analizler gerçekleştirilmiştir (Ökten ve ark., 2013; Pekgökgöz ve ark., 2017; Arda Uğurlu ve ark., 2017). Minarelerin deprem altındaki davranışları (Mutlu & Şahin, 2016) ve rüzgar yükü altındaki davranışları (Temüz, 2007) da incelenmiştir.

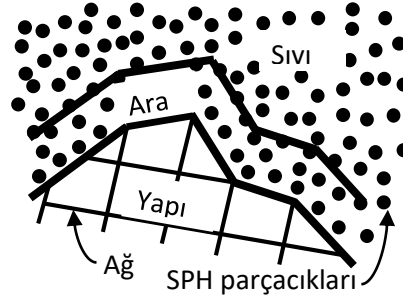
Su altında kalan minareler için literatürde hiçbir çalışmaya ulaşılamamıştır. Su ile etkileşimi bulunan yapılar olan denizaşırı (offshore) (Morison ve ark., 1950; Orgill ve ark., 1985; Jeon ve ark., 2013) yapılar veya teknolojik yapılar olan batık yüzen tüneller (Submerged Floating Tunnel) (SFT) (Remseth ve ark., 2005; Dong ve ark., 2016; Jin ve ark., 2018) üzerine ise literatürde birçok çalışma yürütülmüştür. Bu yapıların davranışının incelenebilmesi için yapı-sıvı etkileşim (FSI) modellerine ihtiyaç vardır. Literatürde çok farklı model kombinasyonları içeren yapı-sıvı etkileşim yöntemleri önerilmiştir (Fourey ve ark., 2014; Demir ve ark., 2017; Cheng ve ark., 2018). Yapı kısmı için yaygın olarak sonlu eleman modeli, sıvı kısmı için ise ağ tabanlı modellerin yanı sıra parçacık tabanlı modeller olan hareketli parçacık yarı-kesin (MPS) (Demir ve ark., 2017) yöntemi ya da yumuşatılmış parçacık hidrodinamiği (SPH) (Demir ve ark., 2019; Dinçer, 2019) yöntemi gibi modeller kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında birçok problemin çözümü ile test edilmiş olan SPH-FEM tabanlı FSI yöntem (Demir ve ark., 2019) kullanılmıştır.

Bu çalışmada kısmen ya da tamamen sular altında kalmış yapıların idealize edilmiş modelinin yakın fay hareketleri altındaki davranışı iki boyutlu olarak incelenecektir. Kullanılan sayısal model SPH-FEM tabanlı bir yapı-sıvı etkileşim modelidir. Çalışmada gerçek bir yapının davranışlarından ziyade iki boyutlu idealleştirilmiş yapıların üzerindeki su etkisi gözlemlenecektir.

MATERYAL VE METOT

Su altında kalmış yapıların üzerine etkileyen su yüklerinin etkisini ve önemini göstermek üzere tam akupaj sağlayan bir yapı-sıvı etkileşim yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan yöntem birçok yapı-sıvı etkileşim probleminde uygulanmış (Demir ve ark., 2019; Dinçer ve ark., 2019) ve gerekli doğrulamaları gerçekleştirilmiş geçerli bir yöntemdir. Bu yöntemde sistemin yapı kısmı geçerliliğini uzun yıllar önce kanıtlamış sonlu elemanlar yöntemi ile modellenir. Sıvı kısmı ise literatüre daha yakın bir tarihte kazandırılan ve parçacık tabanlı bir yöntem olan yumuşatılmış parçacık hidrodinamiği (SPH) yöntemi ile modellenir. Bu iki farklı alanın etkileşimi ise kontak mekanik kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıntılı denklem çıkarımları, SPH ve sonlu eleman yöntemlerinde kullanılan denklemler, literatürdeki çalışmalardan takip edilebilir (Dinçer, 2017; Dinçer ve ark., 2018; Dinçer ve ark., 2019; Demir ve ark., 2019).

Kuvvet tabanlı ve yer değiştirme tabanlı olarak iki farklı şekilde geliştirilen yöntemin temeli yapıya yaklaşan sıvı parçacıkların uzaklaştırılmasıdır. Sıvı parçacıklarının yapıya yaklaşıp yaklaşmadığı, bir kontak algoritması ile tanımlanan ara alanda incelenir. İki farklı alan (yapı-sıvı) arasında tanımlanan bu bölgeye giren sıvı parçacıkları (Şekil 1) ya kuvvete ya da yer değiştirmeye maruz bırakılır. Dolayısı ile yapı alanını işgal etmesi önlenmiş olur. Bu makalede sıvı parçacıklarının yer değiştirmeye maruz bırakıldığı yöntem kullanılmıştır.



Şekil 1. Yapı-sıvı etkileşim şeması

SPH parçacıklarının dinamik analizinde leap frog algoritması kullanılmaktadır. Ara alanı işgal eden SPH parçacıkları (işgalci parçacıklar) ise yapı alanı ile beraber çözüldükleri için Wilson-Teta yöntemi kullanılarak dinamik hareketleri sağlanmaktadır. İşgalci parçacıklara uygulanan kuvvet aşağıdaki eksponansiyel fonksiyon ile belirlenmektedir.

$$\left(\vec{\Delta}_p^{(i-1)} \right)_n = \left(\vec{\Delta}_p^{(i-1)} \right)_n - \vec{d} + e^{-\left(\left| \left(\vec{\Delta}_p^{(i-1)} \right)_n \right| / |\vec{d}| \right)} \vec{d} \quad (1)$$

Burada, $\left(\vec{\Delta}_p^{(i-1)} \right)_n$ işgalci p parçacığının sınır yüzeyinde yaptığı lokal dik yöndeki işgal miktarının uzunluğu, $\left(\vec{\Delta}_p^{(i-1)} \right)_n$ varsayılan yeni işgal miktarı (başka bir deyişle; işgalci p parçacığına uygulanacak olan yer değiştirme miktarı) ve \vec{d} local dik yöndeki akışa bağlı vektördür. Bu vektör ara alan sınırının işgaline ne kadar izin verileceğini belirleyen bir parametredir. Daha geniş bir ara alan işgali daha fazla SPH parçacığının yapı ile çözülmesi ve dolayısı ile daha uzun analiz süresi anlamına gelmektedir. Denklem (1)'deki eksponansiyel SPH parçacığının ara alan işgal miktarından daha az uzaklaştırılmasını sağlayarak ara alanda asılı kalmasını sağlamaktadır. Dolayısı ile sıvı alanının yapı alanı ile olan etkileşiminin bu işgalci SPH parçacıkları sürekli olarak sağlamaktadır. Askıda kalacak olan SPH parçacıkları önceden belirlenmiş değildir ve sürekli askıda kalmamaktadır. İşgalci parçacıklar kendiliğinden alana giriş yapmakta ve akış karakterine göre ara alan dışındaki başka SPH parçacıkları ile yer değiştirebilmektedir.

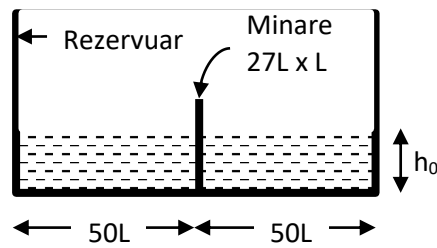
Sıvı parçacıkları eğer ara alanda değilse SPH denklemlerine tabi olarak davranışlarını sergilerler. Fakat ara alanda bulunan sıvı parçacıkları kütle katılımları sağlanarak yapı kısmının hareket denklemlerine tabi olarak davranışlarını sergilerler. Dolayısı ile batık yapıların su ile olan fiziksel iletişimi tam bir akupaj ile sağlanmış olur.

Simülasyon Parametreleri

Minareler mimari olarak birçok farklı ayrıntıda inşa edilmiş olsa da ülkemizde klasik bir minare yapısal olarak ortalama benzer özellikler taşımaktadır (Gürsoy, 2018). Diyanet işleri başkanlığı ve vakıflar genel müdürlüğünün yeni yapılacak camiler için gövde ve minare yüksekliği oranı ile kubbe yüksekliği ve kubbe çapı oranı belirlenmiştir (Gürsoy, 2018). Bu oranlar camilerin öngörülen

kapasitelerine göre değişmektedir. 2019 yılında ibadete açılan Çamlıca camisinin minareleri 107.1 ve 90'ar metre yüksekliğe sahiptir. Bu yükseklik bir köy camisinde 10 ila 20 metre arasında değişmektedir. Gerçek boyutlu bir örnek için tam akupajlı bir yapı-sıvı etkileşim yöntemi ile zaman serisi analizi yapmak standart bir bilgisayar ile çok uzun süreceği için analizler idealize edilmiş model ile gerçekleştirilmiştir.

Yapının içinde bulunduğu rezervuar dikdörtgen olarak Şekil 2'deki gibi tanımlanmıştır. Yapının genişliğinin 100 katı genişliğindeki rezervuarın bir baraj gölü modellenmesi için yeterli olduğu varsayılmıştır. Bir kısmı su ile dolu olan rezervuar farklı yakın fay hareketleri verilerek çalkalanmıştır. Şekil 2'de belirtilen boyutlar tüm analizler için sabit tutulmuştur. Batık yapının bir kısmının su üstünde kaldığı veya tamamının sular altında kaldığı durumlar için analizler gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan su seviyeleri h_0 ; 0L, 14L ve 28L'dir.



Şekil 2. Model geometrisi

Rezervuarın sınırları rijit varsayılmıştır. Bu rijit duvarlar SPH sınır parçacıkları kullanılarak modellenmiştir. Batık yapı ise yapılan yakınsama analiz değerlendirmesi sonucu 200 sonlu eleman ile modellenmiştir. Su alanının modellenmesi için kullanılan parçacıklar arası mesafe 0.5L'dir. Bu değer de yakınsama analizi sonucu elde edilmiştir. Farklı su seviyeleri için aynı parçacıklar arası mesafe kullanılmıştır. Sıvı alanı için bağıl yoğunluk 1.0 iken, minare için 2.5 alınmıştır. Batık yapının elastisite modülü idealize edilmiş modelde yapının tümü için homojen olup, yapının deplasmanını daha net yakalayabilmek için C20 betonun elastisite modülünün 0.0875 katı olarak alınmıştır. Boyutsuz zaman diskritizasyon basamağı için ise 9.15×10^{-4} kullanılmıştır.

Boyutsuz model için yer değiştirme, hız, ivme, zaman ve basınç sırasıyla aşağıda gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Bu çalışma boyunca boyutsuz değişkenler kullanılmıştır.

$$X' = \frac{x}{L} \quad (2)$$

$$V' = \frac{v}{\sqrt{gL}} \quad (3)$$

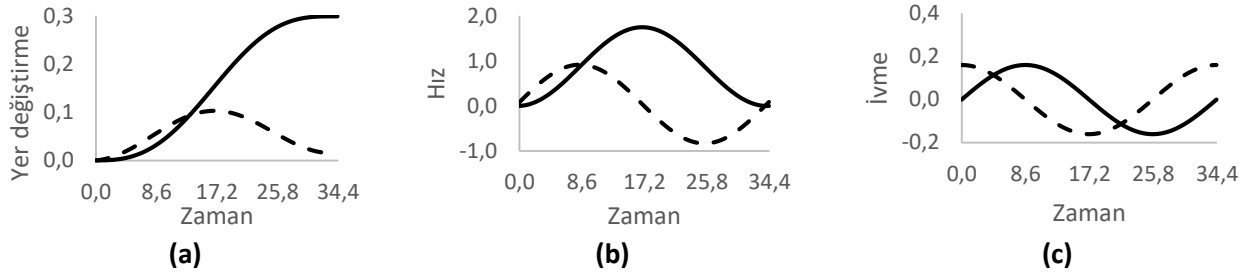
$$a' = \frac{a}{g} \quad (4)$$

$$T' = t \left(\sqrt{\frac{g}{L}} \right) \quad (5)$$

$$P' = \frac{P}{\rho gL} \quad (6)$$

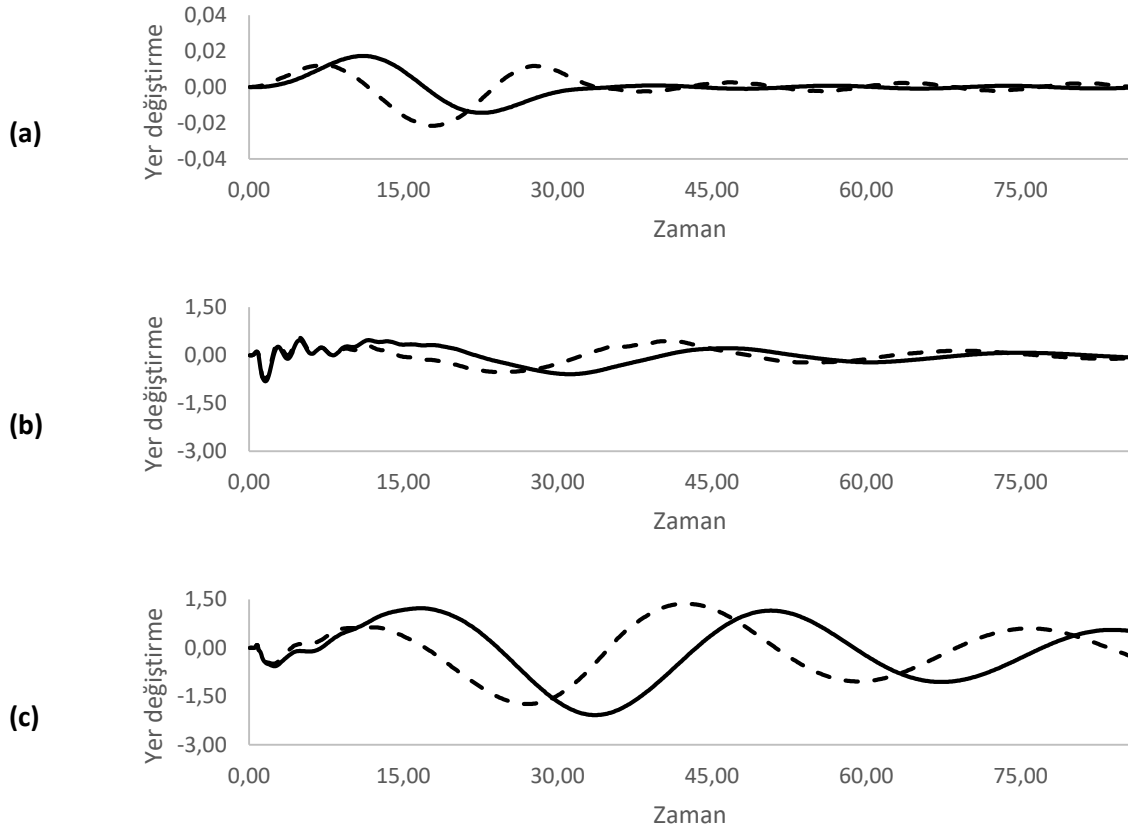
BULGULAR VE TARTIŞMA

Yukarıda tanımlanan idealize edilmiş modele 2 farklı yakın fay yer hareketi uygulanmıştır. Literatürde Tip A (sinüs) ve Tip B (kosinüs) olarak sınıflandırılan bu sarsıntılarının yer değiştirme hız ve ivme grafikleri Şekil 3’de görülebilir. Kullanılan iki yakın fay hareketinin ivmesi için de aynı genlik ve periyod kullanılmıştır. Genlik için $0.9L$, periyod için ise $T' = 26.5$ kullanılmıştır. Kullanılan genlik miktarı yapının uç noktasında gözlemlenebilir miktarda yer değiştirme oluşturması bakımından $0.9L$ olarak seçilmiştir.



Şekil 3. Uygulanan A tipi (sürekli çizgi) ve B tipi (kesik çizgi) yakın fay yer hareketlerinin yer değiştirme (a) hız (b) ve ivme (c) grafikleri

Uygulanan yer sarsıntıları altında yapının uç noktasında meydana gelen yer değiştirmeler Şekil 4’de Tip A ve Tip B için ayrı ayrı karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

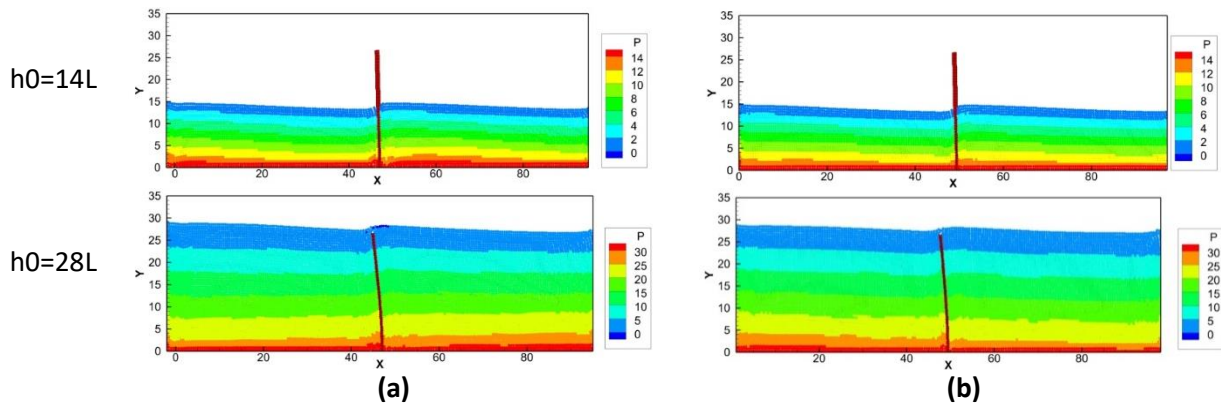


Şekil 4. Uygulanan A tipi (sürekli çizgi) ve B tipi (kesik çizgi) yakın fay yer hareketleri altında boş rezervuar (a) yarı dolu rezervuar (b) ve tam dolu rezervuar (c) için yapı uç noktasında oluşan yer değiştirmeler.

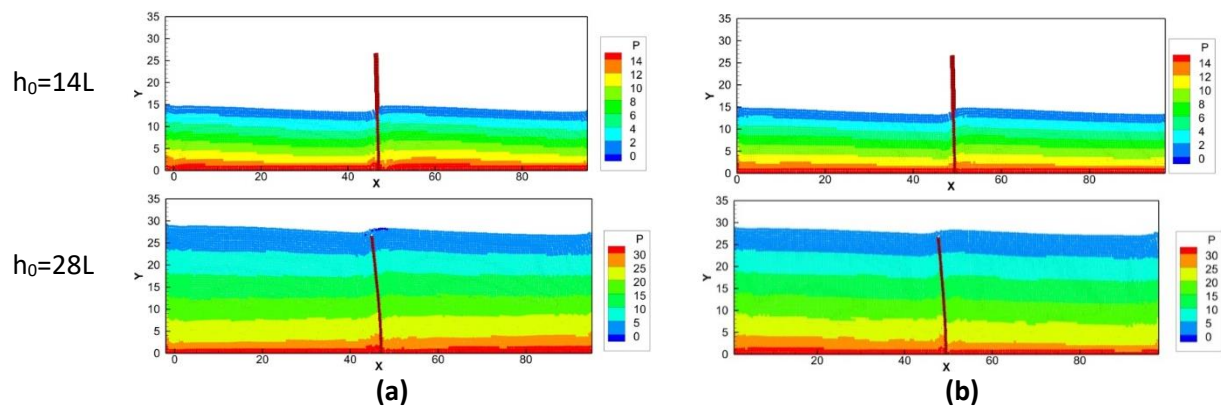
A tipi yakın fay yer hareketinde rezervuar boşken en yüksek yer değıştirme 0.015L iken 14L ve 28L su seviyelerine sahipken en yüksek yer değıştirmeler sırasıyla 0.6L ve 2L'dir. Rezervuar boşken en yüksek yer değıştirme ilk hareket dalgasının oluştuğu $T' = 11$ 'de gözlemlenirken, yapının yarı batık ve tam batık olduğu durumlarda ikinci hareket dalgasının oluştuğu yaklaşık olarak $T' = 35$ 'de gözlemlenmektedir. B tipi yakın fay yer hareketinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek yer değıştirmeler sırasıyla 0.015L, 0.5L ve 1.75L'dir. Yine tip A'da olduğu gibi tip B'de de rezervuar boşken en yüksek yer değıştirme ilk hareket dalgasında gözlemlenirken ($T' = 10$) yarı ve tam batık yapılarında en yüksek yer değıştirme ikinci hareket dalgasında ($T' = 30$) gözlemlenmektedir.

Rezervuar boşken her iki tip yakın fay yer hareketinde de yapının uç noktasında çok küçük yer değıştirmeler gözlemlenmektedir. Bu hareket, ortamda sıvının olmaması sebebi ile yer hareketinin sonlaması sonrası yapının hareketinin sönümlenmesi ile sonuçlanmaktadır. Fakat rezervuarda sıvı bulunması durumunda yapının hareketi sadece yer hareketine bağımlı olmaktan çıkıp sıvının hareketinden de etkilenmekte ve yer hareketi sonlanmasına rağmen yapı hareketine sıvının etkisi ile devam etmektedir. Her iki tip yer hareketinde de yapının uç noktasındaki yer değıştirmelerin periyodu yer hareketinin periyodu ile aynıdır. Fakat bu iki periyodik hareket arasında yaklaşık $T' = 6.5$ 'lik bir fark mevcuttur.

Yapının ucunda oluşan en yüksek yer değıştirmelerin farklı su seviyeleri ve yer hareketleri için farklı zamanlarda oluştuğu gözlemlenmiştir. En yüksek uç yer değıştirmenin oluştuğu bu anlardaki sıvıda basınç profilleri



Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Yapıdaki uç yer değıştirmenin en yüksek olduğu durumda gözlemlenen su yüzü profilleri (a) Tip A, (b) Tip B

Elde edilen bulgular literatürde batık yapılarda yakın fay hareketleri altında su yüksekliği etkisinin gözlemlenmesi açısından bir ilktir. Batık yapılarda yapı-sıvı etkileşimi üzerine literatürde çalışmalar (Dong ve ark., 2016; Yan ve ark., 2016; Jin ve ark., 2018) vardır. Fakat bu çalışmalardan hiçbirinde yakın fay hareketi incelenmemiştir. Elde edilen bulgular bu yönü ile literatürde bir başlangıç yaratmıştır ve gelecek çalışmalara yol göstereceği öngörülmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada idealize edilmiş bir batık minare modeli farklı su seviyeleri için tam akupajlı yapı-sıvı etkileşim yöntemi ile analiz edilmiştir. Yapılan dinamik analizler için literatürde Tip A ve B olarak adlandırılan iki farklı yakın fay yer hareketi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre rezervuarda hiç sıvı bulunmaması ve bulunması durumları kıyaslandığında yapının uç noktasında oluşan yer değiştirme üzerindeki sıvının etkisinin yüksek olduğu görülmüştür. Yapının kısmi batık ve tam batık durumdaki hareketleri kıyaslandığında su seviyesi arttıkça yapıda oluşan uç yer değiştirmenin arttığı gözlemlenmiştir. Sayısal olarak özetlemek gerekirse, her iki yakın fay yer hareketinde de boş rezervuarda görülen yapı uç noktasında oluşan deplasmanların yarı dolu rezervuarda yaklaşık 40 katına, tam dolu rezervuarda ise yaklaşık 140 katına çıktığı görülmüştür.

Daha gerçekçi 3 boyutlu analizler ile daha geçerli sonuçlar elde edileceği açıktır. Fakat gerçek boyutlardaki bir batık minare modeli için gerçekleştirilecek tam akupajlı yapı-sıvı etkileşim analizinin hesaplama süresi uzun olacaktır. Dolayısı ile bu çalışmada idealize edilmiş 2 boyutlu bir model kullanılmış ve modele idealize edilmiş yakın fay yer hareketleri uygulanmıştır.

Batık minarelerin incelenmesi konusunda yapılan ilk tam akupajlı yapı-sıvı etkileşim analizi olması sebebi ile kullanılan modelin ve analiz yönteminin bu konuda yapılacak çalışmalara öncülük edebileceği düşünülmektedir. Bu kapsamda daha gerçekçi boyutlarda ve daha gerçekçi yer hareketleri ile yeni bilimsel çalışmalar gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Uğurlu MA, Erdemli Günaslan S, Karaşin A, 2017. Dört Ayaklı Minare'nin modellenmesi ve yapısal analizi. Dicle Üniversitesi Mühendislik Dergisi, 8(2): 413–422.
- Çalık İ, Bayraktar A, Türker T, 2017. Tarihi yağma taş minareler için deneysel yöntemlere dayalı basitleştirilmiş doğal frekans formülleri. In Uluslararası Katılımlı 6. Tarihi Yapıların Korunması ve Güçlendirilmesi Sempozyumu, pp: 523–532.
- Cheng X, Jing W, Gong L, 2018. Dynamic Responses of a Sliding Base-isolated RLSS Considering Free Surface Liquid Sloshing. KSCE Journal of Civil Engineering, 22(12): 4964–4976.
- Demir A, Dinçer A E, 2017. MPS ve FEM Tabanlı Akışkan-Yapı Etkileşimi Modelinin Çoruh Nehri Üzerindeki Ardıl Baraj-Yıkılma Problemine Uygulanması. Doğal Afetler ve Çevre Dergisi, 3(2): 64-69.
- Demir A, Dinçer A E, Bozkus Z, Tijsseling A S, 2019. Numerical and experimental investigation of damping in a dam-break problem with fluid-structure interaction. Journal of Zhejiang University: Science A, 20(4): 258–271.
- Dinçer A E, 2017. Numerical investigation of free surface and pipe flow problems by smoothed particle hydrodynamics. Middle East Technical University.
- Dinçer A E, 2019. Investigation of the Sloshing Behavior Due to Seismic Excitations Considering Two-Way Coupling of the Fluid and the Structure. Water, 11(12): 2664.
- Dinçer A E, Bozkus Z, Tijsseling A S, 2018. Prediction of Pressure Variation at an Elbow Subsequent to a Liquid Slug Impact by Using Smoothed Particle Hydrodynamics. Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, 140(3).

- Dinçer A E, Demir A, Bozkus Z, Tijsseling A S, 2019. Fully Coupled Smoothed Particle Hydrodynamics-Finite Element Method Approach for Fluid-Structure Interaction Problems With Large Deflections. *Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME*, 141(8): 1–13.
- Dong MS, Man L, 2016. The Dynamic Responses of the of the Submerged Floating Tunnel under Seismic effect. In *Procedia Engineering*, 166: 152–159.
- Fourey G, Oger G, Le Touzé D, Alessandrini B, 2014. Violent Fluid-Structure Interaction simulations using a coupled SPH/FEM method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 10(1).
- Günaydın M, 2018. Tarihi Bir Yığma Minarenin Onarım Sonrasındaki Dinamik Karakteristiklerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*.
- Gürsoy E, 2018. Cami tip projelerinde ölçü-oran ilişkisi. *Türk Dünyası Araştırmaları*, 118(232): 211–228.
- Jeon S H, Cho Y U, Seo M W, Cho J R, Jeong W B, 2013. Dynamic response of floating substructure of spar-type offshore wind turbine with catenary mooring cables. *Ocean Engineering*, 72: 356–364.
- Jin C, Kim M-H, 2018. Time-Domain Hydro-Elastic Analysis of a SFT (Submerged Floating Tunnel) with Mooring Lines under Extreme Wave and Seismic Excitations. *Applied Sciences (Switzerland)*, 8(12).
- Morison J R, Johnson J W, Schaaf S A, 1950. The Force Exerted by Surface Waves on Piles. *Journal of Petroleum Technology*, 2(05): 149–154.
- Mutlu Ö, Şahin A, 2016. Investigating the effect of modeling approaches on earthquake behavior of historical masonry minarets-bursa grand mosque case study. *Sigma J Eng Nat Sci*, 7(2): 123–136.
- Nuhoğlu A, Şahin S, 2005. Sanayi bacalarının ve minarelerin dinamik davranışlarının incelenmesi. In *Deprem Sempozyumu*. Kocaeli.
- Oğuzmert M 2002. Dynamic behavior of masonry minarets. İstanbul Technical University.
- Ökten M S, Haydaroğlu C, Ökten Balaban B, Bozdağ B, 2013. Ahşap Minarelerin Taşıyıcı Sistemleri ve Zıbcı Camii Örneği Mehmet Selim Ökten. In 4.Tarihi Eserlerin Güçlendirilmesi ve Geleceğe Güvenle Devredilmesi Sempozyumu,. İstanbul: İTÜ.
- Orgill G, Wilson J F, Schmertmann G R, 1985. Static Design of Cable Mooring Arrays for Offshore Guyed Towers. *Applied Ocean Research*, 7(3): 166–174.
- Pekgökgöz R K, Taş G, 2017. Ayarlı kütle sönümleyici yerleştirilmiş betonarme yüksek minarelerin dinamik analizi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(1): 287–304.
- Remseth S, Leira B J, Rönnquist A, Udahl G, 2005. Dynamic response and fluid structure interaction of submerged floating tunnels. In *WIT Transactions on the Built Environment*, 84: 247–257. WITPress.
- Serhatoğlu C, 2015. Bursa tarihi minarelerinin dinamik davranışlarının ve performanslarının incelemesi. Uludağ Üniversitesi.
- Temüz HT, 2007. Minarelerin rüzgâr yükleri altında davranışlarının incelenmesi ve bunların rüzgâra göre hesabı. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
- Ural A, Celik T, 2018. Dynamic Analyses and Seismic Behavior of Masonry Minarets with single Balcony. *Aksaray University Journal of Science and Engineering*, 2(1): 13-27
- Yan H, Luo Y, Yu J, 2016. Dynamic Response of Submerged Floating Tunnel in the Flow Field. In *Procedia Engineering*, 166: 107–117.

Eksenel Yük ve Moment Etkisi Altındaki Çelik Gömme Kompozit Kolonların Dayanımları ve Süneklikleri

Fethullah USLU^{1*}, Kıvanç TAŞKIN², Mustafa Halûk SARAÇOĞLU¹

ÖZET: Amerikan Beton Enstitüsü (ACI 318), AISC-LRFD Şartnamesi, AISC Sismik Yönetmelikleri ve EN-1994 kompozit kolon tasarımına yönelik hesaplamaları ve sınır şartlarını belirtmektedir. Bu yönetmelikler kullanılarak, yapısal çelik ve betonun elastik olmayan davranışı betonun gerilme-şekil değiştirme özelliklerinin dayanım ve sargı etkisi altında değişimleri kullanılarak açıklanmıştır. Bu çalışmada örnek bir çelik yapı üzerinden alınan kesit tesirleri kullanılarak kompozit kolon tasarlanmıştır. Örnek yapı FEMA 355-C de verilen SAC binalarından 9 katlı Los Angeles binası olarak seçilmiştir. Kompozit kolona ait analizler dayanım ve süneklik özelliklerine göre değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede kompozit kolonda kullanılan yapısal çelik ve betonun ayrı ayrı dayanımları, alanları ve etriye aralığı parametreleri orantısal olarak belirlenmiştir. ACI 318 ve AISC-LRFD ve EN-1994 yönetmeliklerine bakıldığında nominal dayanımlar açısından farklılıklar olduğu görülmüştür. Kompozit kolonun bileşik etkiler altındaki davranışını belirlemek için ANSYS sonlu elemanlar programı kullanılmıştır. Örnek kolon yapısal çelik ve kompozit olmak üzere iki farklı yapısal kesit olarak analiz edilmiştir. Ayrıca gömme kompozit kolonların sonlu elemanlar ortamında programlanmasında ağ sıklığının sonuçlara etkisi, aynı kesit tesirleri altında çelik ve kompozit kolonlarda oluşan göçme mekanizmaları ile birim şekil-değiştirme ve gerilmeleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kompozit Kolon, Çelik Kolon, Sonlu Eleman Analizi, Göçme Mekanizması

Strength and Ductility of Concrete Encased Composite Columns Under Axial Force and Moment

ABSTRACT: The American Concrete Institute (ACI 318) specifies calculations and boundary requirements for the AISC-LRFD Specification, AISC Seismic Regulations and EN-1994 composite column design. Using these regulations, the inelastic behaviour of structural steel and concrete is explained by using the stress-strain properties of concrete under the influence of strength and winding. In this study, a composite column was designed by using section effects on a sample steel structure. The exemplary structure was chosen as the 9-storey Los Angeles building from the SAC buildings given in FEMA 355-C. The analyzes of the composite column were evaluated according to their strength and ductility properties. In this evaluation, the strengths, areas and stirrup parameters of the structural steel and concrete used in the composite column were determined proportionally. Looking at the ACI 318 and AISC-LRFD and EN-1994 regulations, there were differences in terms of nominal strengths. ANSYS finite element program was used to determine the behaviour of the composite column under compound influences. The sample column was analyzed in two different structural sections, structural steel and composite. Also, the effect of mesh size on the results in the finite element analysis of embedded composite columns, the unit strain and stresses of steel and composite columns under the same cross-section effects were compared.

Keywords: Composite Column, Steel Column, Finite Element Method, Collapse Mechanism

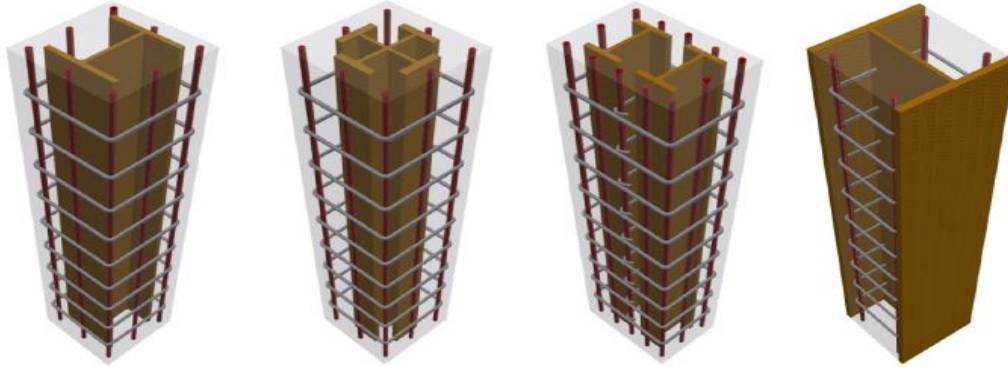
¹ Fethullah USLU (Orcid ID: 0000-0001-8057-5119), Mustafa Halûk SARAÇOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-3842-5699), Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Bölümü, Kütahya, Türkiye

² Kıvanç TAŞKIN (Orcid ID: 0000-0001-8024-4600), Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Bölümü, Eskişehir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fethullah USLU, e-mail: fethullah.uslu@dpu.edu.tr

GİRİŞ

Çelik gömmeli kompozit kolonlar, betonarme ve çelik elemanlara göre sahip oldukları yüksek taşıma kapasitesi sebebi ile genellikle yüksek katlı yapıların bodrum katlarında, tüplü sistemlerin çekirdek kısmında, yeraltına yapılan otopark vb. yapılarda kullanılmaktadırlar. Çelik gömmeli kompozit kolonlarda çelik elemanın başlıkları arasına kısmi gömülmüş veya tam gömülü olarak imal edilebilirler (Şekil 1).



Şekil 1. Çelik gömmeli kompozit kolon tipleri (Lai ve ark., 2019)

Kompozit kolonun içine yerleştirilen yapısal çelik elemanın kolonun kesme dayanımını arttırdığı deneysel olarak kanıtlanmıştır, (Wang ve ark., 2004; Zhu ve ark., 2010). Kompozit kolonların kesit kapasiteleri eksenel yük-moment etkileşim diyagramları kullanılarak her bir yükleme durumu için belirlenebilir. Genellikle, elde edilen bu diyagramlar birçok noktanın düz çizgilerin birleşiminden oluşan poligonol eğrilerle ifade edilirler. Fakat, günümüzde kullanılan yönetmelikler yüksek mukavemetli kompozit kolonlara ait deneysel verilerin azlığı sebebi ile sınır şartlarını normal dayanımlı kompozit kolonlara göre oluştururlar, (Eurocode 4, 2004; ACI, 2008; AIJ, 2014; ANSI/AISC 360-16, 2016; JGJ, 2016). Buna rağmen, sınırlı sayıda da olsa yüksek dayanımlı kompozit kolonlara ait burkulma durumunun (Lai ve ark., 2019), eksenel yük altındaki davranışını (Zhu ve ark., 2014; Lai ve ark., 2019), sismik davranışını (Zhu ve ark., 2016; Chen ve ark., 2016) inceleyen çalışmalar da yapılmıştır.

Çelik ve betondan oluşturulmuş kompozit kolonlar ile kompozit yapı sistemleri ve elemanlarının olumlu ve olumsuz yönlerini ortaya koyarak bazı önerilerde bulunan literatürdeki derleme çalışmalarında sunulmuştur (Shanmugam ve Lakshmi., 2001; İnce ve ark., 2015). Prefabrik çelik betonarme kompozit kolonların incelendiği çalışmada ise, kompozit kolonda temel mekanizması, yapısal performans ve saha uygulama durumu tartışılmıştır (Hwang, 2018). Farklı enkesitlerdeki kompozit kolonların performans esaslı analizi için çeşitli dinamik yükler altında hesaplamalar yapılarak kompozit kolonlara ait modal ve plastik davranışlar karşılaştırılmış ve incelenmiştir (Amiri ve Mehr., 2015; Sevim ve Altunışık., 2017). Yüksek mukavemetli beton kullanılarak oluşturulan kompozit kolonların eksenel yükler altındaki davranışları deneysel olarak incelenmiş ve sonlu eleman modeli ile elde edilen sayısal çözümler karşılaştırılmıştır (Pereira ve ark., 2016). Çalışmada, kompozit kolonun ve çelik kolonun sayısal olarak analizleri sonlu elemanlar programı kullanılarak yapılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen çelik ve kompozit kolonlardaki gerilmeler ve yer değiştirmeler değerlendirilmiştir (Lacki ve ark., 2018).

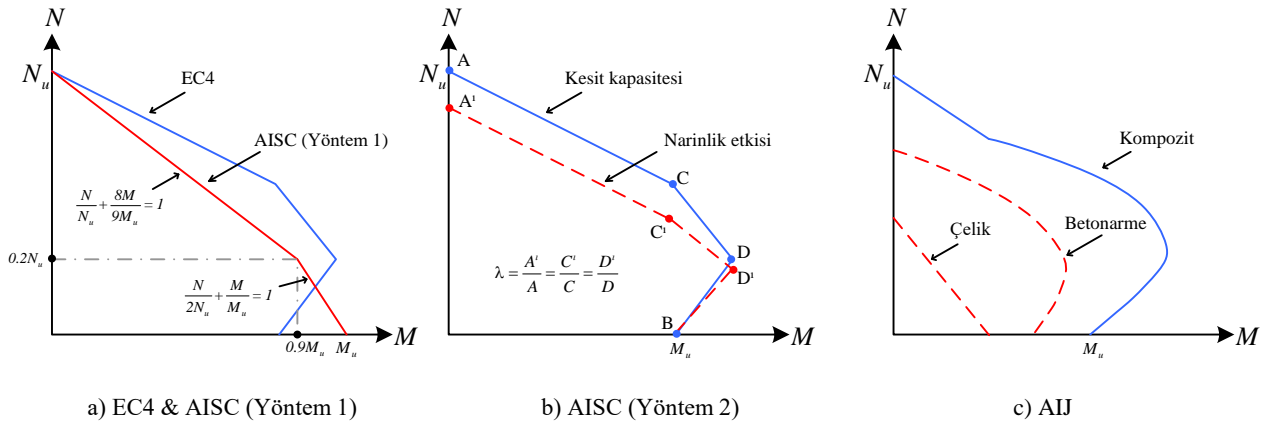
Yaygın olarak benimsenen bir tasarım yaklaşımı olarak EN 1994-1-1, kolon yüksekliği ile birlikte çift simetrik ve düzgün kesitli kolonların tasarımına izin vermektedir. Çelik kısımdaki plastik gerilmenin sınırlı yayılmasını hesaba katmak için, tam plastik gerilme dağılımına dayanarak hesaplanan değeri azaltmak için bir indirgeme faktörü α_M kullanılmaktadır. α_M değeri çelik kalitesi ile yüksek oranda ilişkilidir, S235/S355 çeliği için 0.9 ve S420/S460 çeliği için 0.8 olarak alınır ve yüksek dayanımlı çelik

için ise herhangi bir değer ve katsayı belirtilmemiştir (Ma ve ark., 2018). AISC 360-16 yönetmeliğinde etkileşim diyagramı karşılaştırma grafikleri için birçok yöntem önermektedir (Şekil 2). Belirtilen Yöntem-1, sadece çelik elemanın tasarım kapasitesinin modifikasyonuna dayanmakta olup, beton katkısının toplam kapasiteye oranı arttıkça davranışı iyileştirmektedir. (Şekil 2.a), (ANSI/AISC 360-16, 2016). Yöntem-2 ise narinlik etkisinin göz önüne alındığı tasarım kapasitesinin sadece basınç dayanımı göz önüne alınarak hesaplanmasına dayanmaktadır (Şekil 2.b). AIJ yönteminde ise kompozit davranış hiç göz önüne alınmadan her bir yapı elemanın etkileşim diyagramı ayrı ayrı hesaplanmaktadır (Şekil 2.c), (AIJ, 2014).

Çizelge 1. Eksenel kuvvet ve eğilme momenti etkisi altında yapılan deneysel çalışmalar

Referans	Numune	B × D	Çelik kesit	δ	Cz/h	f_c (MPa)	f_{ys} (MPa)	f_{yr} (MPa)	ρ_l (%)	ρ_v (%)	Nt (kN)	Mt (kNm)
(Kim ve ark., 2012; Kim ve ark.,2013)	C1	260 × 260	150 × 100 × 17.6 × 17.6	0.49	0.37	94	913	525	1.3	2.59	2120	288
	C2	260 × 260	150 × 100 × 17.6 × 17.6	0.49	0.37	94	913	525	1.3	2.59	3752	264
	C3	260 × 260	150 × 100 × 17.6 × 17.6	0.49	0.37	94	913	525	1.3	1	2020	270
	C4	260 × 260	150 × 100 × 17.6 × 17.6	0.49	0.37	94	913	525	1.3	2.59	2072	281
	C10	260 × 260	150 × 150 × 15 × 15	0.47	0.37	104	812	512	1.32	2	2023	276
	C11	260 × 260	150 × 150 × 15 × 15	0.47	0.37	104	812	512	1.32	2	1986	288
(Naka ve ark., 1997;	1d	240 × 300	180 × 120 × 4.5 × 12	0.36	0.33	25.5	344.8	461.3	2.41	0.4	1470	197.4
Weng ve ark.,2002)	2d	240 × 300	180 × 120 × 4.5 × 12	0.36	0.33	25.5	344.8	461.3	2.41	0.4	980	235
	3d	240 × 300	180 × 120 × 4.5 × 12	0.36	0.33	25.5	344.8	461.3	2.41	0.4	490	228.4
	4d	240 × 300	180 × 120 × 4.5 × 12	0.36	0.33	25.5	344.8	461.3	2.41	0.4	0	214
(Wakabayashi ve ark., 1997; Weng ve ark., 2002)	SRC 0N-M	210 × 210	150 × 100 × 6 × 9	0.48	0.2	21.5	304.6	367.6	0.76	0.28	0	69.1
	SRC 2N-Me	210 × 210	150 × 100 × 6 × 9	0.43	0.2	26.9	312.3	367.6	0.76	0.28	300	74
	SRC 4N-Me	210 × 210	150 × 100 × 6 × 9	0.41	0.2	29.5	312.3	367.6	0.76	0.28	600	69.1
	SRC 6N-Me	210 × 210	150 × 100 × 6 × 9	0.43	0.2	27.5	312.3	367.6	0.76	0.28	900	60.3
(Zhao ve ark., 2006)	SRHC-E1f	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.37	0.4	35.44	379	358	1.16	0.54	678	42.09
	SRHC-E2	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.38	0.4	32.96	379	358	1.16	0.54	820	40.7
	SRHC-1	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.33	0.4	42.48	379	361	1.16	0.54	654	48.17
	SRHC-2f	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.36	0.4	36.56	379	361	1.16	0.54	486	40.06
	SHC-E1	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.36	0.4	38.32	400	350	1.16	0.54	490	52.69
	SHC-E2	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.34	0.4	43.28	400	350	1.16	0.54	282	46.29
	SHC-E3	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.37	0.4	38.00	400	350	1.16	0.54	441	49.52
	SHC-E4	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.31	0.4	49.52	400	350	1.16	0.54	249	43.52
	SHC-E5	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.4	0.4	32.64	400	350	1.16	0.54	330	40.65
	SHC-E6	160 × 180	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.35	0.4	41.20	400	350	1.16	0.54	210	38.37
(Yu ve Lu., 2009)	SRC1.4-40-1	200 × 200	126 × 74 × 5 × 8.4	0.28	0.29	34.08	280.5	380.3	1.2	0.78	1300	57.6
	SRC1.8-40-1	200 × 200	126 × 74 × 5 × 8.4	0.28	0.29	34.08	280.5	380.3	1.2	0.78	1200	56.8
	SRC1.4-40-2g	200 × 200	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.25	0.5	34.08	280.5	360.3	0.82	0.78	865	37.18
	SRC1.8-40-2g	200 × 200	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.25	0.5	34.08	280.5	360.3	0.82	0.78	811	36.21
	SRC1.4-80-2g	200 × 200	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.25	0.5	34.08	280.5	360.3	0.82	0.78	538	45.47
	SRC1.8-80-2g	200 × 200	100 × 68 × 4.5 × 7.6	0.25	0.5	34.08	280.5	360.3	0.82	0.78	557	48.64
	SRC1.4-100-1	200 × 200	126 × 74 × 5 × 8.4	0.28	0.29	34.08	280.5	380.3	1.2	0.78	710	75.27
	SRC1.8-100-1	200 × 200	126 × 74 × 5 × 8.4	0.28	0.29	34.08	280.5	380.3	1.2	0.78	654	71.29
(Han ve Kim., 1995)	AH2-E2-80	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	21.7	316	280	1.36	0.76	1222	26.88
	AH2-E4-80	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	21.7	316	280	1.36	0.76	840	36.96
	AH2-E8-80	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	21.7	316	280	1.36	0.76	537	43.75
	BH2-E2-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	990	21.42
	BH2-E4-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	764	33.52
	BH2-E8-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	509	44.28
	CH1-E2-80	160 × 160	100 × 100 × 3.2 × 4.5	0.42	0.3	20.6	310	280	1.3	0.76	894	22.42
	CH1-E4-80	160 × 160	100 × 100 × 3.2 × 4.5	0.42	0.3	20.6	310	280	1.3	0.76	574	24.79
	CH1-E8-80	160 × 160	100 × 100 × 3.2 × 4.5	0.42	0.3	20.6	310	280	1.3	0.76	352	31.68
	CH2-E2-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	1003	24.57
	CH2-E4-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	698	30.63
	CH2-E8-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	486	44.71
	DH2-E2-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	864	22.25
	DH2-E4-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	624	32.94
	DH2-E8-80h	160 × 160	100 × 100 × 6 × 8	0.56	0.3	20.6	294	280	1.36	0.76	489	44.94

Kompozit kolonlarda bileşik kuvvetler (eksenel kuvvet ve eğilme momenti) altında geniş bir yelpazede farklı çelik ve beton sınıflarını kapsayan deneysel çalışmalar yapılmıştır, Çizelge 1 (Lai ve ark., 2019).

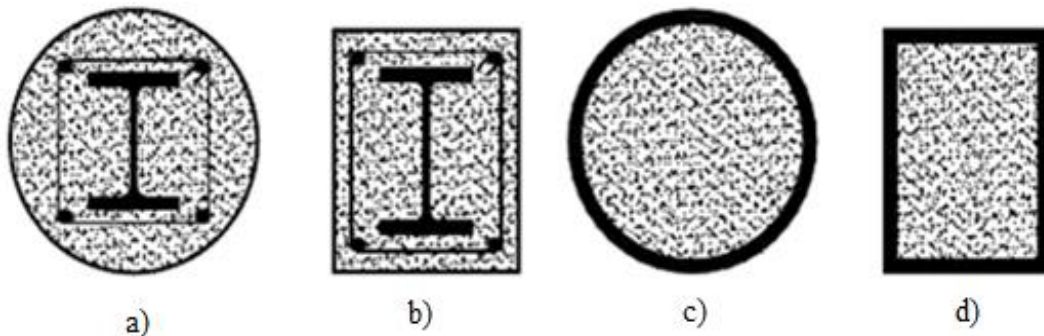


Şekil 2. EN1994-1-1 (EC4); AISC 360-16 (AISC); AIJ-2014 (AIJ). Yönetmeliklerine Göre (M-N) Etkileşim diyagramı Karşılaştırmaları (Lai ve ark., 2019)

Bu çalışmada örnek bir çelik yapı üzerinden alınan kesit tesirleri kullanılarak kompozit kolon tasarlanmıştır. Kompozit kolona ait analizler dayanım ve süneklik özelliklerine göre değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmede kompozit kolonda kullanılan yapısal çeliğin ve betonun ayrı ayrı dayanımları, alanları ve etriye aralığı orantısal olarak belirlenmiştir. Kompozit kolonun bileşik etkiler altındaki davranışını belirlemek için ANSYS sonlu elemanlar programı kullanılmıştır. Örnek kolon yapısal çelik ve kompozit olmak üzere iki farklı yapısal kesit olarak analiz edilmiştir. Kompozit kesite moment eksenel kuvvet (M-N) etkileşim grafiği hesaplanmıştır. Ayrıca gömme kompozit kolonların sonlu elemanlar ortamında programlanmasında ağ sıklığının sonuçlara etkisi, aynı kesit tesirleri altında çelik ve kompozit kolonlarda oluşan göçme mekanizmaları ile birim şekil-değiştirme ve gerilmeleri karşılaştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kompozit kolonlar yüksek katlı binalar, köprü ayakları gibi büyük basınç kuvveti taşıması gereken yapılarda kullanılmaktadır. Kompozit kolonlar betonarme kolonlara nazaran önemli derecede yük taşıma kapasitesine ve yüksek rijitliğe sahiptirler.



Şekil 3. Tipik kompozit kolonlar (ÇYHY-2016, 2016)

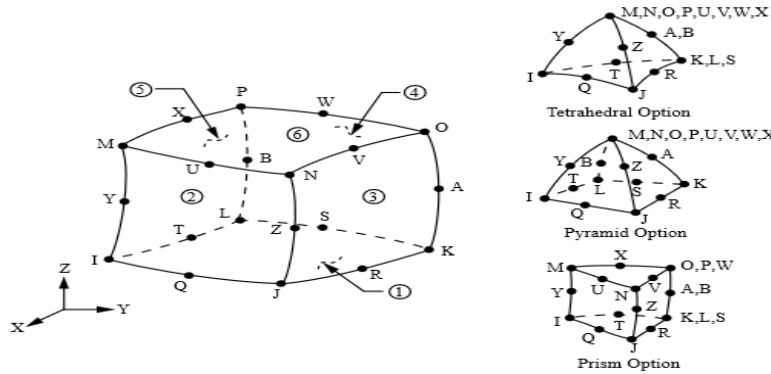
Ülkemizde 2016 yılında yürürlüğe giren Çelik Yapıların Tasarım, Hesap ve Yapımına Dair Esasları (ÇYTHYE) yönetmeliği kullanılmaktadır. Bu yönetmelikte standart profiller ile beraber kompozit yapı elemanlarının hesabı da Bölüm 12'de yer almaktadır. Yönetmelikte yer alan “betona gömülü kompozit elemanlar” (Şekil 3.a, Şekil 3.b), “beton dolgu kompozit elemanlar” (Şekil 3.c, Şekil 3.d) ‘de yer almaktadır.

ANSYS sonlu elemanlar programı kompozit kolonların modellenmesinde de kullanılmaktadır.

Öncelikle malzeme özellikleri, elemanın geometrik özellikleri tanımlanarak sonlu elemanlara ayrılır. ANSYS kütüphanesinden seçilen SOLID katı elemanı çekmede ve basınçta özelliğine sahip, katı elemanlarla modellemeye izin veren bir elemandır.

ANSYS paket programı, mühendislik yapılarının analizinde kullanılan genel bir yazılımdır. Grafik kullanıcı ara yüzü (GUI) ile kullanılan bu program yapıların statik ve/veya dinamik davranışlarını lineer ve nonlineer analiz yöntemleri ile hesaplayabilmektedir (Altunışık ve ark., 2018). Yapının analizlerini yaparak sonuçlarını elde edilebilmek için programda bazı adımlar uygulanmaktadır.

İlk olarak incelenecek problemin geometrisi programa tanımlanarak model oluşturulur. Daha sonra malzeme özellikleri ve eleman tanımlanır. Bu çalışmada yapısal çelik, donatı çeliği ve beton için üç ayrı malzeme özelliği tanımlanmıştır. Bu programdaki en kritik kısım probleme uygun elemanın doğru bir şekilde program kütüphanesinden seçilmesidir. Seçilen elemana göre problem sonuçları da değişecektir. Bu çalışmada tüm malzemeler için katı eleman olan “SOLID186” seçilerek analizler yapılmıştır (Şekil 4). Daha sonra seçilen eleman tipi modele tanımlanmalıdır. Çözüm sonuçlarına etki eden bir başka hususta modelin sonlu elemanlara doğru bir şekilde ayrılmasıdır. Problem için uygun bir ağ aralığı seçilerek model “SOLID186” elemanlarla tanımlanmıştır. Bu çalışmada statik analiz için tanımlama yapılıp çerçeveden alınan kolonlara ait mesnet koşulları uygun bir şekilde tanımlanmıştır. Ele alınan çerçevelerin analiz sonuçlarından elde edilmiş eksenel kuvvet ve eğilme moment değerleri kolonlara etki ettirilmiştir. Bu işlemler tamamlandıktan sonra statik analiz yapılmış ve şekil değiştirme sonuçları programdan alınmıştır.



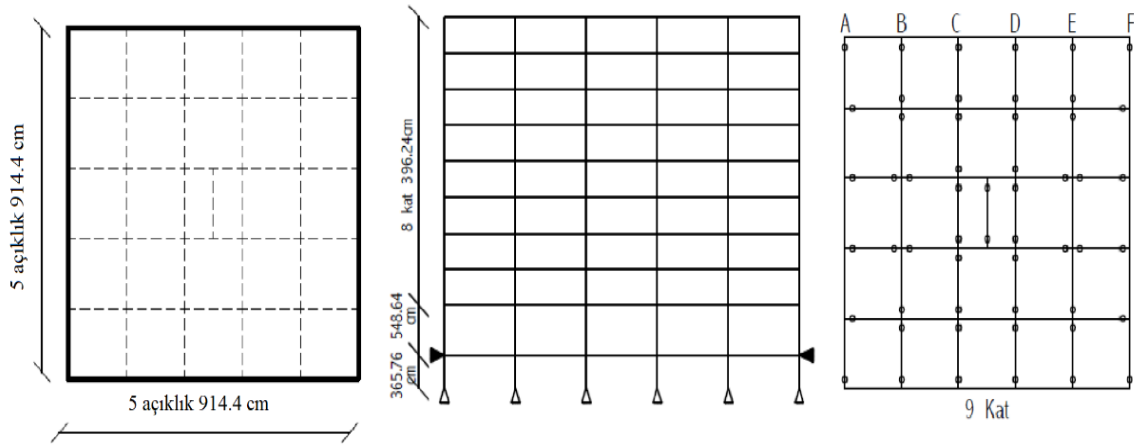
Şekil 4. SOLID186 elemanına ait geometrik özellikler

ANSYS eleman kütüphanesinde bulunan SOLID186, yüksek mertebeli 3 boyutta 20 düğüme sahip katı elemandır. Her bir düğüm noktasında x, y ve z doğrultusunda yer değiştirme serbestliği vardır.

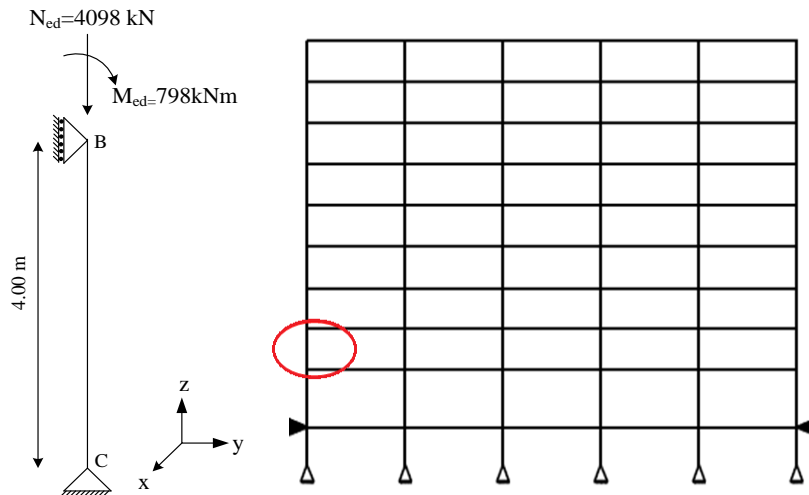
1994 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya eyaletindeki Los Angeles şehrinde meydana gelen Northridge depremi sonrası bölgedeki çelik yapılarda beklenmeyen hasarlar meydana gelmiştir. Bu hasarlar sonucunda Federal Emergency Management Agency-Federal Acil Durum Yönetim Kurumu (FEMA) tarafından farklı yükseklik (3, 9 ve 20 kat), kat planlarına sahip yapıların Boston (BOCA 1993), Los Angeles (UBC 1994) ve Seattle (UBC 1994) olmak üzere farklı alanlarda sayısal çalışma yapmıştır. Bu çalışma FEMA 355-C de verilen SAC projesidir.

Bu çalışmamızda, kompozit kolon tasarımı için FEMA 355-C de tanımlanan 9 katlı LA çelik bina kullanılmıştır (Şekil 5). SAP 2000 programı kullanılarak yapının analizleri yapılmış ve bina elemanların kesit kapasiteleri hesaplanmıştır (Şekil 6).

Şekil 5'te gösterilen yapının analizinden kolon kesiti olarak HE 360M seçilmiş ve sayısal analiz için kullanılacak eksenel kuvvet $N_{ed}=4098$ kN ve eğilme momenti $M_{ed}=798$ kNm değerleri elde edilmiştir (Şekil 6).

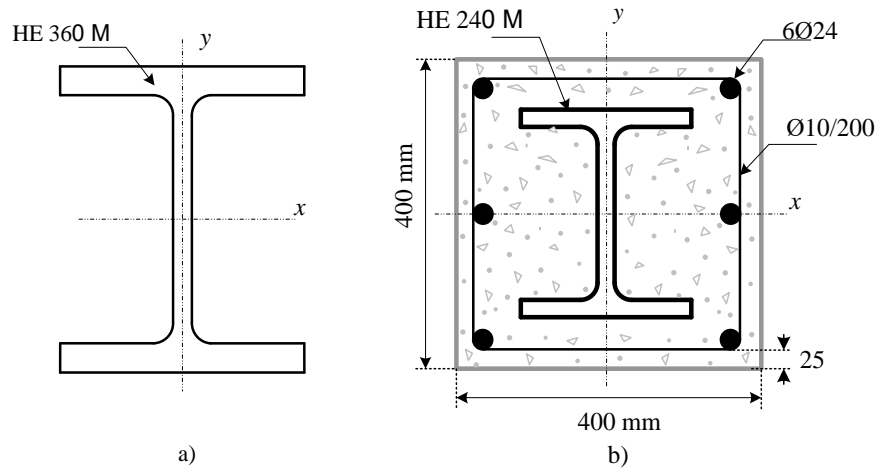


Şekil 5. 9-katlı LA binasına ait kat planları ve yükseklikleri (Kulak, 2019)

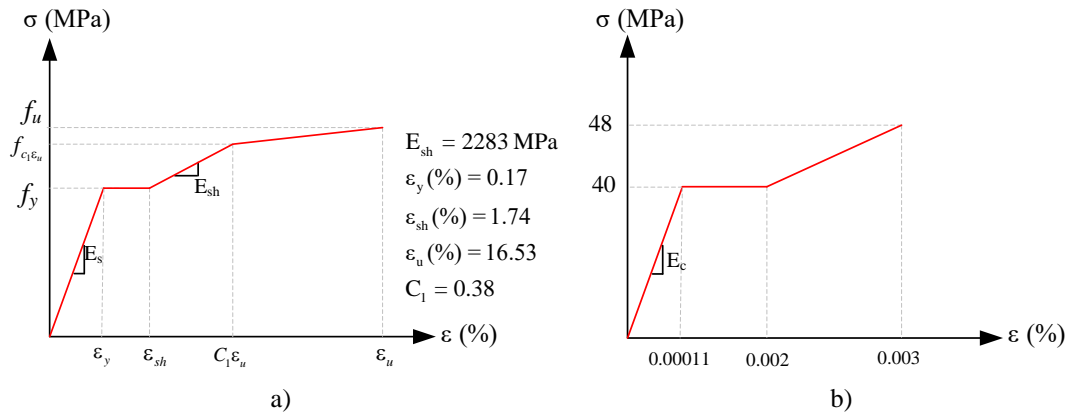


Şekil 6. 9 katlı bina

Sistem çözümü yapıldıktan sonra bulunan kesit için ÇYTHYE-2016 yönetmeliği (AISC 360-16) dikkate alınarak eşdeğer kompozit bir kolon tasarlanmıştır (Şekil 7). Tasarlanan bu elemanlara ait malzeme değerleri sırasıyla Çizelge 2 ve Çizelge 3'te verilmiştir. Yapı malzemelerine ait gerilme-şekil değiştirme bağıntıları Şekil 8'de verildiği gibi ANSYS programına tanımlanmıştır.



Şekil 7. Enkesit a) Çelik kolon b) Kompozit kolon



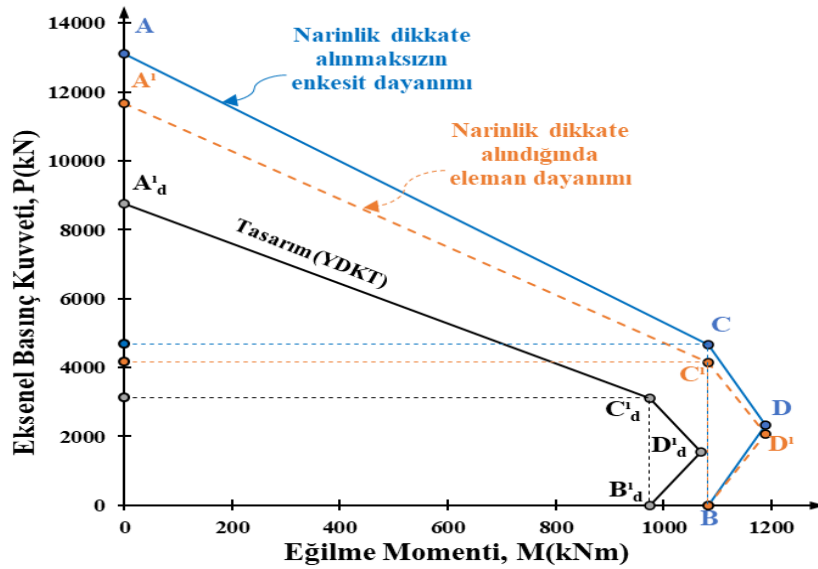
Şekil 8. Gerilme-şekil değiştirme eğrisi a) S355 (Çelik) (Yun ve Gardner, 2017) b) C40/50 (beton)

Çizelge 2. Çelik malzeme özellikleri

Malzeme	Elastisite Modülü (MPa)	Yoğunluk (kg m ⁻³)	Poisson Oran	Akma Gerilmesi (MPa)	Max. Akma Gerilmesi (MPa)
S355	210 000	7850	0.3	355	490
B500C	205 000	7850	0.3	500	550

Çizelge 3. Beton malzeme özellikleri

Malzeme	Elastisite Modülü (MPa)	Yoğunluk (kg m ⁻³)	Poisson Oran	Basınç Dayanımı (MPa)
Beton (C40/50)	32 000	2400	0.2	40



Şekil 9. YDKT dayanım kontrolü için etkileşim diyagramları

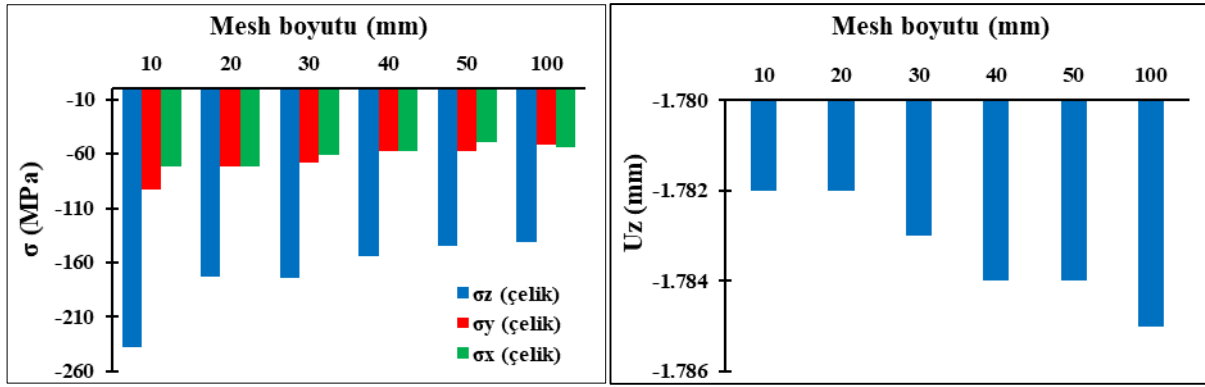
Eksenel kuvvet ve eğilme momenti karşılıklı etkileşim diyagramları ile ÇYTHYE-2016 yönetmeliği 12.6.1 (Yöntem 1) esas alınarak değerlendirilebilir. Kompozit eleman, Yönetmelik 12.6.1 dayanım kontrolüne göre yetersiz olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle daha hassas bir dayanım kontrolü için eksenel kuvvet ve eğilme momenti etkileşimi, geliştirilmiş karşılıklı etki diyagramları ile ÇYTHYE-2016 yönetmeliği 12.6.2 (Yöntem 2) esas alınarak incelenebilir. Bu durumda ÇYTHYE-2016 yönetmeliğinde Şekil 12.7 de gösterilen geliştirilmiş karşılıklı etki diyagramlarının oluşturulabilmesi için ÇYTHYE-2016 yönetmeliğinde Çizelge 12.2 de verilen ifadeler kullanılarak A, C, D ve B noktalarının koordinatlarının belirlenmesi gerekmektedir.

Kompozit elemanın Yük ve Dayanım Katsayıları ile Tasarım (YDKT) yöntemi kontrolü, etkileşim diyagramları esas alınarak yapılmıştır. Buna göre gerekli dayanımların belirlendiği noktaları hesapladıktan sonra YDKT yöntemi etkileşim diyagramlarının içinde kaldığı görülmektedir (Şekil 9). Bu nedenle Şekil 7.b’de seçtiğimiz kompozit kolon dayanımı Şekil 9’da görüldüğü üzere yeterlidir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

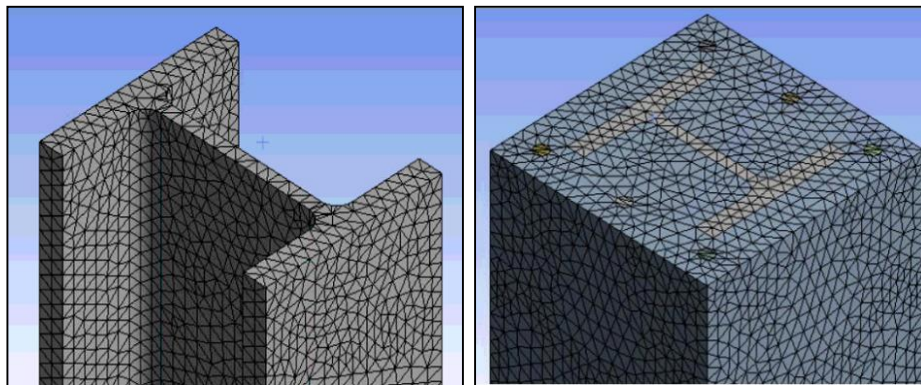
İncelenen sayısal örneğe ait sonuçlar sonlu elemanlar paket programı ANSYS kullanılarak kritik gerilme ve yer değiştirme değerleri hesaplanmıştır.

Sonlu elemanlar yönteminde karmaşık geometriler sonlu elemanlar ağı oluşturularak basit elemanlara ayrılırlar. Eleman sayısı yakınsamayı, doğruluğu ve analiz hızını doğrudan etkiler. Problemin ağ oluşumu toplam çözüm zamanının büyük bir kısmını kapsar. Aynı zamanda sonlu elemanlar yöntemi ile daha doğru sonuç bulabilmek için bu adım önemlidir. Problem ne kadar çok parçaya ayrılırsa sonuç o kadar doğru olacaktır. Bu amaç için bu çalışmada bir ağ iyileştirme çalışması yapılmıştır.



Şekil 10. Kompozit kolonun ağ iyileştirme çalışması için örnek gerilme ve yer değiştirme değerleri

Örnek olarak Şekil 7.b’deki 400*400_HEM240 (Kompozit) kolonda bulunan çelik elemanda oluşan gerilme değerleri ve çubuk eksenine doğrultusundaki Uz deplasman değerleri ele alınmış ve sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50 ve 100 mm boyutlu ağ elemanları ile hesaplanmıştır (Şekil 10). Elde edilen sonuçlardan hareketle bu çalışmada sonlu eleman programı ANSYS’de en uygun mesh durumu 10 mm olarak seçilmiştir. Çelik profil kolona ve kompozit kolona ait örnek sonlu eleman ağ görünümü gösterilmiştir (Şekil 11).



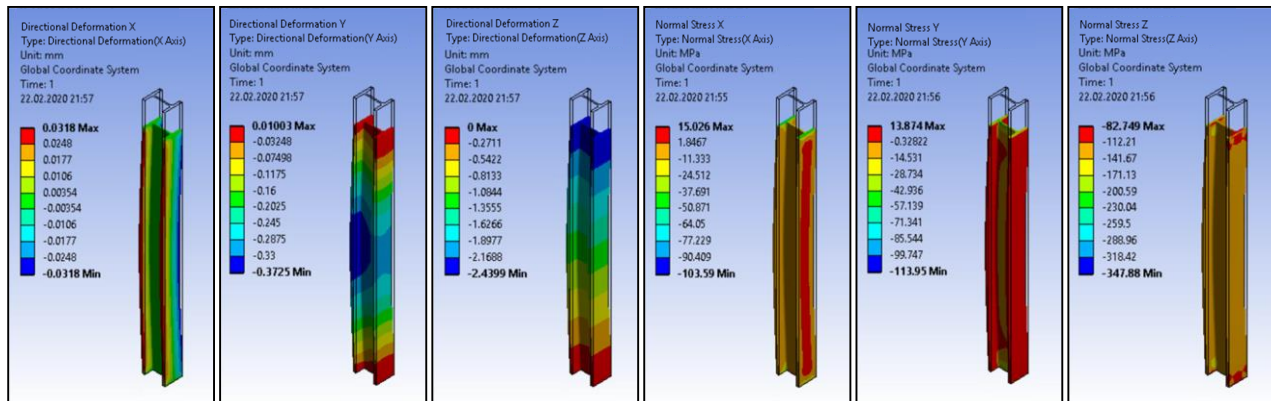
Şekil 11. Çelik profil kolona ve kompozit kolona ait örnek sonlu eleman ağ görünümü

Çelik kolon ve kompozit kolon elemanları ANSYS sonlu elemanlar programı kullanılarak on zaman adım aralığında analizleri yapılmıştır. Analizlerin sonucundan elde edilen yer değiştirme ve gerilme değerleri Çizelge 4’te verilmektedir.

Çizelge 4. Çelik ve kompozit kolonlar için yer değiştirme ve gerilmeler

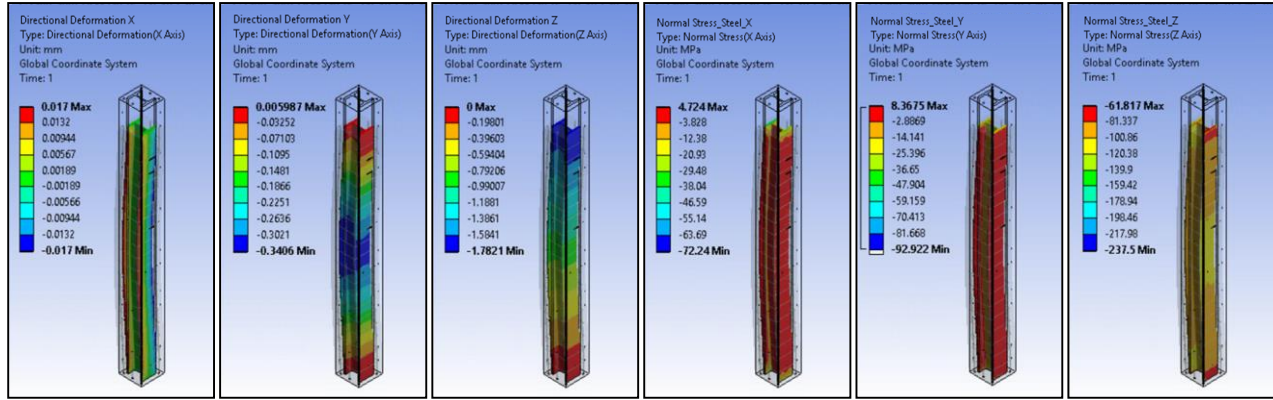
Zaman Adım Aralığı	Kolon	U _x (mm)	U _y (mm)	U _z (mm)	σ _{xx} (MPa)	σ _{yy} (MPa)	σ _{zz} (MPa)
1	Çelik	-0.0032	-0.0373	-0.2440	-10.36	-11.40	-34.79
	Kompozit (Çelik)	-0.0017	-0.0341	-0.1782	-7.22	-9.29	-23.75
	Kompozit (Beton)				-0.92	-0.87	-5.26
2	Çelik	-0.0064	-0.0745	-0.4880	-20.72	-22.79	-69.58
	Kompozit (Çelik)	-0.0034	-0.0681	-0.3564	-14.45	-18.58	-47.50
	Kompozit (Beton)				-1.85	-1.73	-10.52
3	Çelik	-0.0096	-0.1118	-0.7320	-31.08	-34.19	-104.36
	Kompozit (Çelik)	-0.0051	-0.1022	-0.5346	-21.67	-27.88	-71.25
	Kompozit (Beton)				-2.77	-2.60	-15.79
4	Çelik	-0.0127	-0.1490	-0.9760	-41.44	-45.58	-139.15
	Kompozit (Çelik)	-0.0068	-0.1362	-0.7129	-28.90	-37.17	-95.00
	Kompozit (Beton)				-3.70	-3.46	-21.05
5	Çelik	-0.0159	-0.1863	-1.2200	-51.79	-56.98	-173.94
	Kompozit (Çelik)	-0.0085	-0.1703	-0.8911	-36.12	-46.46	-118.75
	Kompozit (Beton)				-4.62	-4.33	-26.31
6	Çelik	-0.0191	-0.2235	-1.4639	-62.15	-68.37	-208.73
	Kompozit (Çelik)	-0.0102	-0.2044	-1.0693	-43.35	-55.75	-142.50
	Kompozit (Beton)				-5.55	-5.19	-31.57
7	Çelik	-0.0223	-0.2608	-1.7079	-72.51	-79.77	-243.52
	Kompozit (Çelik)	-0.0119	-0.2384	-1.2475	-50.57	-65.05	-166.25
	Kompozit (Beton)				-6.47	-6.06	-34.26
8	Çelik	-0.0255	-0.2980	-1.9519	-82.87	-91.16	-278.31
	Kompozit (Çelik)	-0.0136	-0.2725	-1.4257	-57.80	-74.34	-190.00
	Kompozit (Beton)				-7.39	-6.92	-39.00
9	Çelik	-0.0287	-0.3353	-2.1959	-93.23	-102.55	-313.09
	Kompozit (Çelik)	-0.0153	-0.3065	-1.6039	-65.02	-83.63	-213.75
	Kompozit (Beton)				-8.32	-7.79	-41.97
10	Çelik	-0.0318	-0.3725	-2.4399	-103.59	-113.95	-347.88
	Kompozit (Çelik)	-0.0170	-0.3406	-1.7821	-72.24	-92.92	-237.50
	Kompozit (Beton)				-9.24	-8.65	-46.18

HE 360M çelik kolonuna ait x, y ve z eksenlerine göre en büyük yer değiştirmeler ve en büyük gerilmeler gösterilmektedir (Şekil 12). İlgili yüklemeler altında mutlak değerce en büyük yer değiştirme 2.4399 mm olarak kolon ucunda z eksen yönünde iken mutlak değerce en büyük gerilme ise 347.88 MPa olarak yine z yönünde kolon mesnetinde hesaplanmıştır.



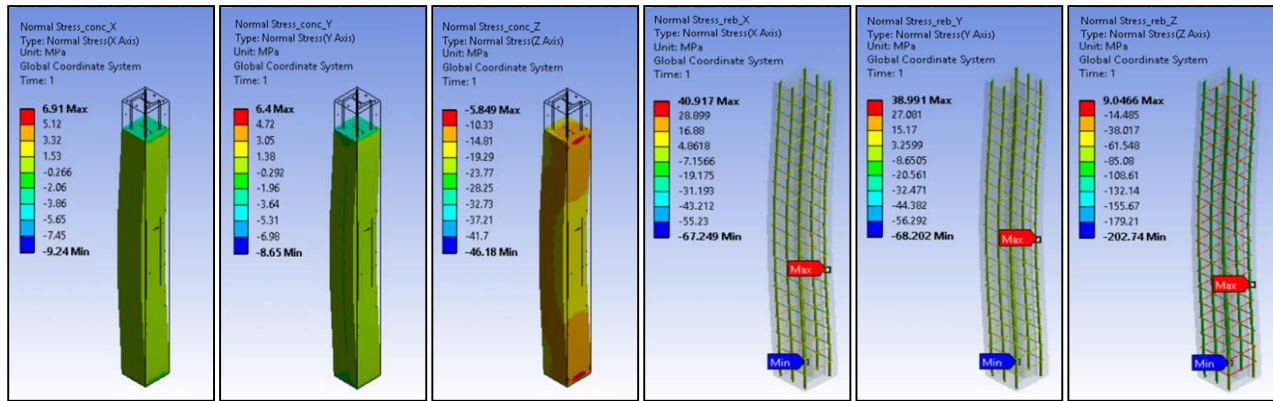
Şekil 12. HE 360 M Çelik elemanına ait gerilmeler ve yer değiştirmeler

Kompozit kolonun içindeki HE 240M çelik kolonuna ait x, y ve z eksenlerine göre en büyük yer değiştirmeler ve en büyük gerilmeler gösterilmektedir (Şekil 13). İlgili yüklemeler altında mutlak değerce en büyük yer değiştirme 1.7821 mm olarak kolon ucunda z eksen yönünde iken mutlak değerce en büyük gerilme ise 237.5 MPa olarak yine z yönünde kolon mesnetinde hesaplanmıştır.



Şekil 13. Kompozit kolon içindeki HE 240 M Çelik elemanına ait gerilmeler ve yer değiştirmeler

Kompozit kolonuna ait beton malzemedeki gerilme dağılımı gösterilmektedir (Şekil 14). İlgili yüklemeler altında mutlak değerce en büyük basınç gerilmesi betonda 46.18 MPa olarak kolon ucunda z eksen yönünde iken mutlak değerce en büyük gerilme donatı çeliğinde yine z eksen yönünde 202.74 MPa olarak hesaplanmıştır. En büyük basınç gerilmesi kolonun taban uçlarındadır. Ayrıca kompozit kolondaki donatı çeliğinde ise en büyük gerilmelerin kolonun alt uçlarında olduğu görülmektedir (Şekil 14).



Şekil 14. Kompozit kolonun beton ve donatı çeliğine ait gerilmeler

SONUÇ

Bu çalışmada, uygulamada kullanılan çelik kolon ve kompozit kolonun yükler altındaki gerilme ve yer değiştirme değerleri sayısal olarak hesaplanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu analizler sonlu elemanlar metoduna dayalı ANSYS paket programı kullanılarak elde edilmiştir.

Çelik kolon ve kompozit kolonun gerilme yoğunlukları sınır koşulları ve yükleme şekilleri nedeniyle, alt ve üst kısımlarında oluşmaktadır. Yüklemeler altında çelik kolonda oluşan en büyük gerilme 347.88 MPa iken aynı şartlar için kompozit kolon içindeki çelik profile oluşan en büyük gerilmenin 237.50 MPa olduğu görülmektedir. Bu durumda kompozit kolon içindeki çelik profil, normal çelik profile göre %30 daha az akma dayanımına ulaşmaktadır. Ayrıca çelik kolonda oluşan en büyük yer değiştirme 2.4399 mm iken kompozit kolonda 1.7821 mm olarak hesaplanmıştır. Bu durumda kompozit kolonda oluşan yer değiştirmenin çelik profile göre %37 daha az olduğu görülmektedir. Bu nedenle kompozit kolonların çelik kolonlara göre daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- ACI 318-08, 2008. Building code requirement for structural concrete (ACI 318-08) and commentary. USA: American Concrete Institute.
- AIJ, 2014. AIJ standard for structural calculation of steel reinforced concrete structures. Architectural Institute of Japan, Japan.
- Altunışık A-C, Günaydın M, Genç A-F, Okur F-Y, 2018. İnşaat Mühendisliğinde ANSYS Uygulamaları. Dynamic Academy Yazılım İnşaat San. Tic. Ltd. Şti, Trabzon.
- Amiri P-K, Mehr E-B, 2015. Analysis of composite columns based on performance. Canadian Journal of Pure and Applied Sciences, vol. 9, no. 2, pp. 3481-3485.
- ANSI/AISC 360-16, 2016. Specification for structural steel buildings. Chicago, USA: American Institute of Steel Construction (AISC).
- Chen C-C, Chen C-C, Hoang TT, 2016. Role of concrete confinement of wide-flange structural steel shape in steel reinforced concrete columns under cyclic loading. Engineering Structures, vol. 110, pp. 79-87.
- ÇYHY-2016, 2016. Çelik Yapıların Tasarım, Hesap ve Yapım Esasları Yönetmeliği. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- EN 1994-1-1. Eurocode 4, 2004. Design of composite steel and concrete structures-Part 1- 1. General rules and rules for buildings.
- Han D-J, Kim K-S, 1995. A study on the strength and hysteretic characteristics of steel reinforced concrete columns-In the case of columns loaded eccentrically. Journal of the Architectural Institute of Korea, 11(4):183-90. in Korean.
- Hwang H-J, 2018. Prefabricated Steel-Reinforced Concrete Composite Column. New Trends Structures Engineering.
- İnce G, İnce H-H, Kaya F, 2015. Kompozit Yapı Sistemlerinin İncelenmesi Investigation of Composite Building Systems. vol. 6, pp. 43-47.
- JGJ 138, 2016. Code for design of composite structures. China: Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China.
- Kim C-S, Park H-G, Chung K-S, 2013. Eccentric axial load capacity of high-strength steel-concrete composite columns of various sectional shapes. Journal of Structural Engineering, 140(4):04013091.
- Kim C-S, Park H-G, Chung K-S, 2012. Eccentric axial load testing for concrete-encased steel columns using 800 MPa steel and 100 MPa concrete. Journal of Structural Engineering, 138(8):1019-31.
- Kulak M, 2019. Çelik yapıların zaman tanım alanında doğrusal analizi ve spektrum eşleştirme parametrelerinin etkisi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Lacki P, Derlatka A, Kasza P, 2018. Comparison of steel-concrete composite column and steel column. Composite Structures, vol. 202, no. September 2017, pp. 82-88.
- Lai B, Liew J-Y-R, Le Hoang A, Xiong M, 2019. A unified approach to evaluate axial force-moment interaction curves of concrete encased steel composite columns. Engineering Structures, vol. 201, no. March, p. 109841.
- Lai B, Richard Liew J-Y, Wang T, 2019. Buckling behaviour of high strength concrete encased steel composite columns. Journal of Constructional Steel Research, vol. 154, pp. 27-42.
- Lai B, Liew J-Y-R, Xiong M, 2019. Experimental study on high strength concrete encased steel composite short columns. Construction and Building Materials, vol. 228, p. 116640.
- Ma T-Y, Liu X, Hu Y-F, Chung K-F, Li G-Q, 2018. Structural behaviour of slender columns of high strength S690 steel welded H-sections under compression. Engineering Structures, vol. 157, no. September 2017, pp. 75-85.
- Naka T, Morita K, Tachibana M, 1997. Strength and hysteretic characteristics of steel-reinforced concrete columns. Trans AIJ 250:47-58. in Japanese.
- Pereira M-F, De Nardin S, El Debs A-L-H-C, 2016. Structural behavior of partially encased composite columns under axial loads. Steel and Composite Structures, vol. 20, no. 6, pp. 1305-1322.

- Sevim B, Altunışık A-C, 2017. Kompozit Kolon Elemanların Modal Davranışlarının Belirlenmesi. Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, no. 212, pp. 13–24.
- Shanmugam N-E, Lakshmi B, 2001. State of the art report on steel-concrete composite columns. Journal of Constructional Steel Research, vol. 57, no. 10, pp. 1041–1080.
- Wakabayashi M, Minami K, Komura K, 1971. An experiment study on elastic-plastic characteristics of concrete members using an encased H-section subjected to combined bending and axial force. Bulletin of the Disaster Prevention Research Institute Kyoto University. 14A:417–37. in Japanese.
- Wang Q, Zhao D, Guan P, 2004. Experimental study on the strength and ductility of steel tubular columns filled with steel-reinforced concrete. Engineering Structures, vol. 26, no. 7, pp. 907–915, 2004.
- Weng C-C, Yen S-I, 2002. Comparisons of concrete-encased composite column strength provisions of ACI code and AISC specification. Engineering Structures, vol. 24, no. 1, pp. 59–72.
- Yu Q, Lu Z-D, 2009. Research on the static performance of eccentric steel reinforced concrete column. Building Structure, 39(6):34–8. in Chinese.
- Yun X, Gardner L, 2017. Stress-strain curves for hot-rolled steels. Journal of Constructional Steel Research, vol. 133, pp. 36–46.
- Zhao G-T, Wang C-H, Gao C-Y, Wang C-X, 2006. Experiment study on the capacity of SRC long column subjected to eccentric compression. Journal Of Baotou University Of Iron And Steel Technology, 25(4):384–400. in Chinese.
- Zhu W-Q, Meng G, Jia J-Q, 2014. Experimental studies on axial load performance of high-strength concrete short columns. Proceedings of the Institution of Civil Engineers Structures and Buildings, vol. 167, no. 9, pp. 509–519.
- Zhu M, Liu J, Wang Q, Feng X. 2010. Experimental research on square steel tubular columns filled with steel-reinforced self-consolidating high-strength concrete under axial load. Engineering Structures, vol. 32, no. 8, pp. 2278–2286, 2010.
- Zhu W, Jia J, Gao J, Zhang F, 2016. Experimental study on steel reinforced high-strength concrete columns under cyclic lateral force and constant axial load. Engineering Structures, vol. 125, pp. 191–204.

Aksiyel (oksietil)pirolidin İkameli Silisyum(IV) Ftalosiyanınin Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Agregasyon ve Fotobozunma özelliklerinin incelenmesi

Ömer GÜNGÖR^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, (oksietil)pirolidin grupları ile eksenel olarak ikame edilmiş yeni bir silikon(IV)ftalosiyanın sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yeni saflaştırılmış bileşik, element analizi, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve MALDI-TOF kütle spektrometrisi gibi standart karakterizasyon teknikleri ile karakterize edildi. Elde edilen silikon(IV) ftalosiyanın, aseton, diklorometan, kloroform, piridin, DMF, DMSO ve etil asetat gibi organik çözücülerde mükemmel çözünürlük göstermiştir. Ayrıca, yeni silikon (IV) ftalosiyanınin agregasyon ve fotobozunma özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen yeni ftalosiyanın bileşiği agregasyon göstermemiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyanın, Silikon, Fotobozunma, Agregasyon.

Synthesis, Structural Characterization of Axial (oxyethyl)pyrrolidine Substituted Silicon(IV) Phthalocyanine and Investigation Aggregation and Photodegradation Properties

ABSTRACT: In this study, a novel silicon(IV) phthalocyanine axially substituted with (oxyethyl)pyrrolidine groups was synthesized and characterized. The novel purified compound was characterized by standard characterization techniques such as elemental analysis, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR and MALDI-TOF mass spectrometry. Obtained silicon(IV)phthalocyanine showed excellent solubility in organic solvents such as acetone, dichloromethane, chloroform, pyridine, DMF, DMSO and ethyl acetate. Also, aggregation and photodegradation features of novel silicon(IV)phthalocyanine were investigated. The synthesized new phthalocyanine compound did not show aggregation.

Keywords: Phthalocyanine, Silicon, Photodegradation, Aggregation.

¹Ömer GÜNGÖR (Orcid ID: 0000-0002-3835-2920), Kocaeli Üniversitesi, Hereke Asım Kocabıyık Meslek Yüksek Okulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknikleri Bölümü, Kocaeli, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ömer GÜNGÖR, e-mail: omer.gungor@kocaeli.edu.tr

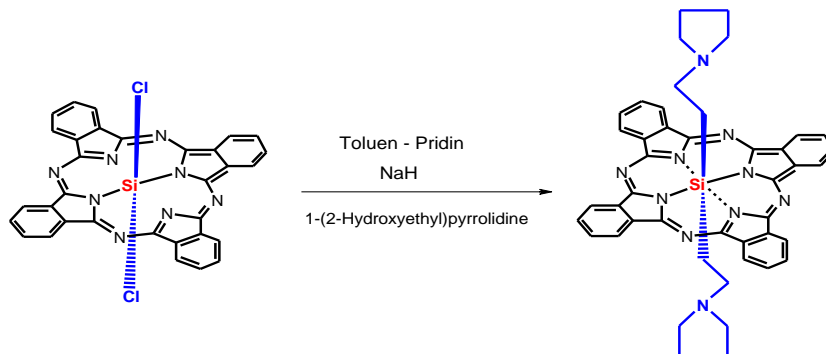
GİRİŞ

Ftalosiyaninler, İskoçya da 1928 yılında tesadüfen sentezlenmelerinden bu yana önemli bir endüstriyel kimyasal olarak kullanılmaktadır. İlk olarak endüstriyel pigment olarak geliştirilen ftalosiyaninler daha sonraki yıllarda optik diskler (Zhang ve ark., 2010), fotovoltaiik (Loi ve ark., 2003), gaz algılama (Guillaud ve ark., 1998), sıvı kristal (Yuksel ve ark., 2011), tıbbi aletler (Pan ve ark., 2015) ve fotodinamik tedavi (PDT) (Cheng ve ark., 2003) gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda aktif olarak araştırılmaktadır.

Kanser tedavisi için ana hedef, normal dokulara ve fonksiyonlara zarar vermeden kanserli hücrelerin seçici olarak yok edilmesidir. Fotodinamik terapi (PDT), hücrelerde reaktif oksijen üretmek için ışık ve ışığa duyarlılaştırıcı bir ajan arasındaki etkileşimin avantajlarından yararlanan bir kanser tedavisidir. PDT’de tümöre lokalize olan bir fotoduyarlılaştırıcı kullanılır (Durmuş, 2012). Tümörlü hücrelere yerleşen fotoduyarlılaştırıcı daha sonra spesifik bir dalga boyu ışık ile uyarılır. Uyarılan fotoduyarlılaştırıcı aldığı enerjiyi temel haldeki oksijene (3O_2) aktarır ve singlet oksijen (1O_2) oluşmasını sağlar. Singlet oksijen oksidasyon ile tümörlü hücreyi yok eder. Böylece normal hücrelere zarar verilmeden tümörlü hücreler yok edilmiş olur. İyi bir fotoduyarlılaştırıcı floresans özellik göstermeli, toksik olmamalı, tercihen su da çözümlü veya toksik olmayan çözücülerde çözümlü, kanserli (tümörlü) hücrelere karşı secici olmalı, singlet oksijen (1O_2) üretmeli ve normal hücrelerde hızlı bir şekilde uzaklaşmalıdır (Durmuş, 2012). Kimyagerler bu alanda birçok fotoduyarlılaştırıcı sentezlerken maalesef yeterli laboratuvarların olmamasından dolayı bu fotoduyarlılaştırıcıların biyolojik aktiviteleri tam olarak incelenememektedir (Dumoulin, 2012). Son yıllarda ftalosiyaninlerin fotodinamik terapide fotoduyarlılaştırıcı (photosensitisers) olarak kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Ftalosiyaninlerin fotokimyasal ve fotofiziksel özellikleri ile ilgili Gebze Teknik Üniversitesinden Mahmut Durmuş ve çalışma ekibi tarafından yapılmış birçok önemli çalışma bulunmaktadır (Ertem ve ark., 2018; Güngör ve ark., 2016; Gürol ve ark., 2018; Gürol ve ark. 2017). Ftalosiyaninler fotoduyarlılaştırıcı olarak sentezlenirken metal atomuna dikkat edilmelidir. Özellikle silisyum, titanyum ve çinko ftalosiyanin türevleri üzerinde çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada ise, aksiyel (oksietil)pirolidin ikameli silisyum(IV)ftalosiyanınin türevi sentezlenmiş ve yapısı karakterize edilmiştir. Fotodinamik terapide fotoduyarlılaştırıcı olarak kullanılabilirliği üzerine ilk araştırma olması amacıyla agregasyon, floresan ve fotobozunma (Photodegradation) özellikleri incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

$SiCl_4$, toluen, piridin, kloroform, heksan ve 1-(2-Hidroksietil)pirolidin Merck'ten satın alınmıştır. Kullanılan çözücülerin tamamı kurutuldu ve moleküler elekler üzerinde depolanmıştır. Tüm reaksiyonlar Schlenk sistemi kullanılarak kuru ve oksijensiz azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Silisyum(IV) ftalosiyanin literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir (Lowery ve ark., 1965).



Şekil 1. Aksiyel (oksietil)pirolidin İkameli Silisyum(IV) Ftalosiyanınin Sentezi

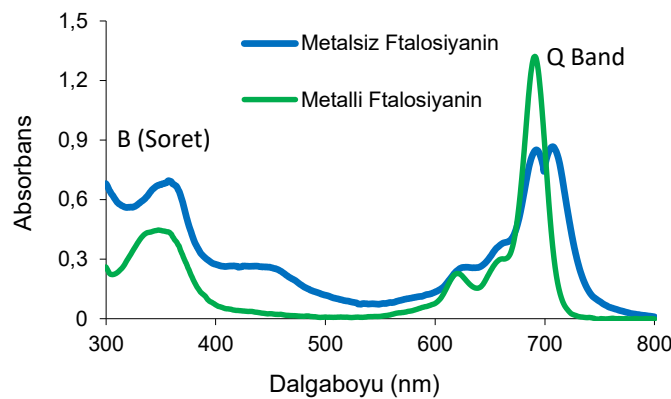
Aksiyel (oksietil)pirolidin İkameli Silisyum(IV) Ftalosiyanınin (Pyr-SiPc) Sentezi

0,47ml (0,40 mmol) 1-(2-Hidroksietil)pirolidin15ml toluen+5ml pridinde çözülür ve üzerine 0,02g (0,82mmol) NaH ilave edildi. Daha sonra 0,1g (0,16 mmol) SiPcCl₂ ilave edilerek 4 saat refluks edilir. Silikajel kolonda Kloroform-Heksan (1:2) ile saflaştırma yapılır. IR: 2926–2860 (aliphatic C–H), 1622 (C=N), 839 (Si–O–C). ¹H NMR (CDCl₃): δ =9.66–9.61 (d, 8H, Pc–H_α), 8.35 (m, 8H, Pc–H_β), 1.25 (4H, CH₂–CH₂–O–Si), 1.16 (4H, CH₂–O–Si), 1.01 (8H, pyrrolidine), 0.43 (8H, pyrrolidine). UV–Vis (DMSO): λ_{max}, nm (log ε): 682 (5.32), 654 (4.75), 611 (4.72), 346 (5.05). Hesaplanan: C₄₄H₄₀N₁₀O₂Si: C, 68.73; H, 5.26%; N, 18.22 % Bulunan: C, 68.54; H, 5.16%; N, 18.24. MALDI-TOF-MS, (m/z): Hesaplanan: C₄₄H₄₀N₁₀O₂Si, 768.94; Bulunan: 769.63 [M+1]⁺.

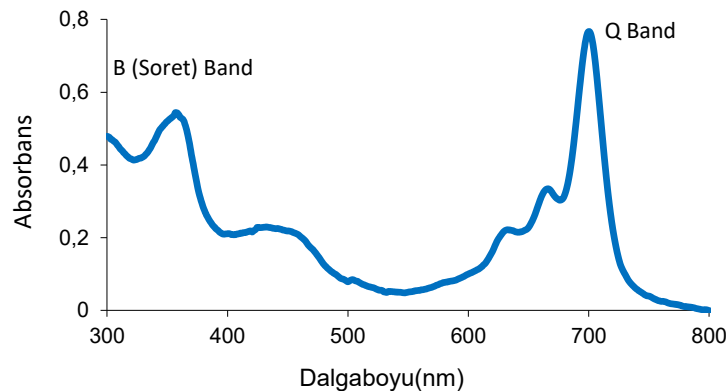
BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen yeni aksiyel 1-(oksietil)pirolidin ikameli silisyum(IV) ftalosiyanınin (Pyr-SiPc) bileşiğinin yapısal karakterizasyonu standart spektroskopik yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Yeni silisyum ftalosiyanın bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 839 cm⁻¹ de Si-O-C piki görülmektedir (Wheeler ve ark., 1984).

Ftalosiyanınler mavi-yeşil renkli bileşiklerdir. Ftalosiyanınlerin yapısal karakterizasyonunun en kolay yolu UV-Vis spektroskopisidir. Ftalosiyanın bileşikleri yaklaşık olarak 300-360 nm civarında n→π* geçişlerine karşılık gelen B bandı (soret band) ve 650-750 nm civarlarında ise π→π* geçişlerine karşılık gelen karakteristik Q bandı göstermektedirler. Q bandının ikiye yarılmış olması ftalosiyanın bileşiğinin merkezinde metal olmadığı (metalsiz ftalosiyanın) anlamına gelmektedir. Q bandının tek ve daha şiddetli görülmesi ise ftalosiyanın bileşiğinin merkezinde metal olduğu anlamına gelmektedir (Şekil 2) (Leznoff ve Lever, 1996).



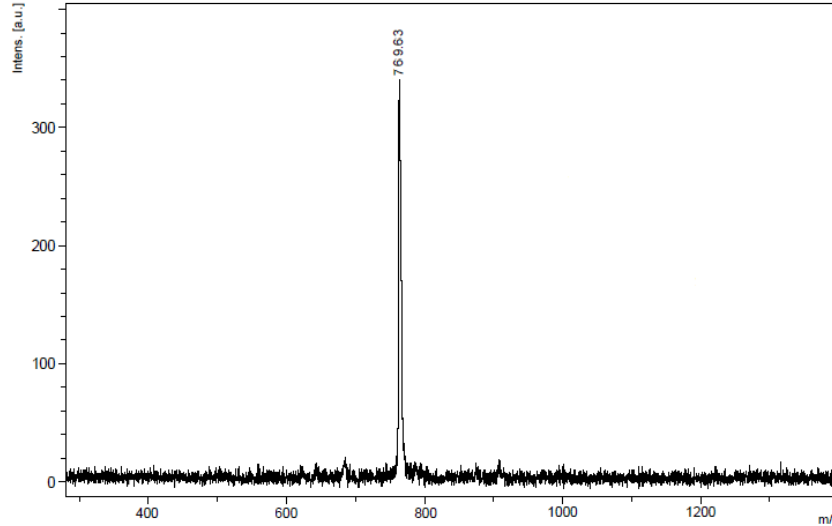
Şekil 2. Ftalosiyanın Bileşiklerinin UV-Vis spektrumları (B ve Q Bandları)



Şekil 3. Pyr-SiPc Bileşiğinin UV-Vis Spektrumu. (1.0 x 10⁻⁵M, DMSO)

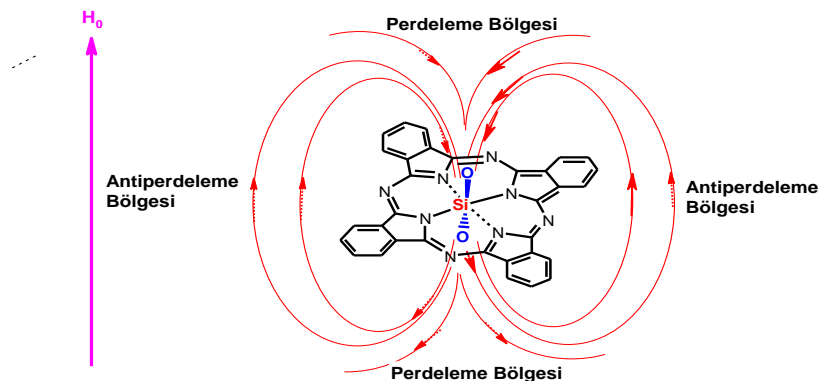
Yeni bileşiğin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 355 nm de B bandı ve 698 nm de Q bandı görülmektedir. Q bandının tek bir band olması metalli olduğunun göstergesidir. Ayrıca maddenin mavi renkli olması ftalosiyanın olduğunun diğer bir kanıtıdır.

Kütle spektrumunda moleküler iyon piki 769,63 [M+1]⁺ olarak gözlenmesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 4).

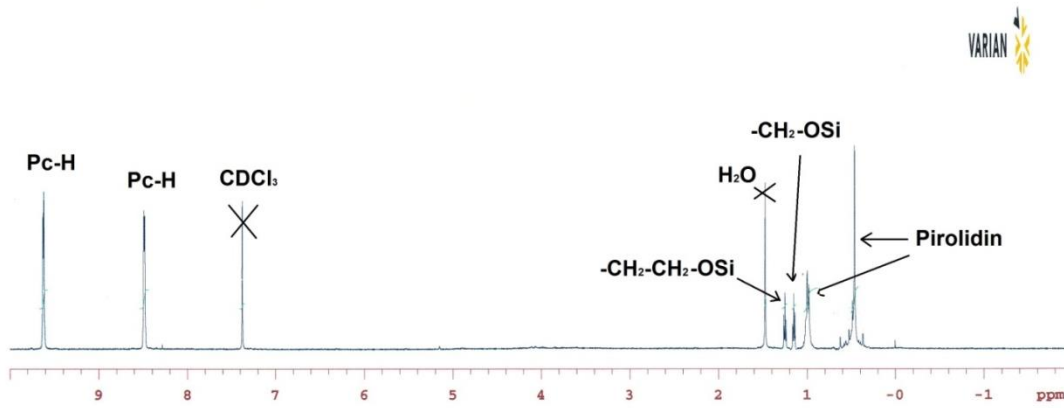


Şekil 4. Aksiyel Pyr-SiPc Bileşiğinin Kütle Spektrumu

Ftalosiyaninler makrosiklik düzlemsel bileşiklerdir ve 18 π elektron sisteme sahiptirler. Aromatik halkalı bileşiklerin bir manyetik alan içerisine girdiklerinde π -elektronlarından dolayı diyamanyetik halka akımı meydana getirdikleri bilinmektedir (Balcı, 2007). Bu diyamanyetik halka akımı ftalosiyanın çevresinde sekonder bir manyetik alan oluşturmaktadır. Oluşan bu sekonder manyetik alan ftalosiyanın düzleminin dışında dış manyetik alanın yönü ile aynı olurken, ftalosiyanın düzleminin içinde ve üstünde (ve altında) dış manyetik alan yönünün tersinde olmaktadır (Şekil 5.). Bu sebepten dolayı, ftalosiyanın halkasının dışında manyetik alan şiddeti artarken, halka içerisinde ve üstünde (ve altında) manyetik alan şiddeti azalmaktadır. Ftalosiyaninlerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, halka düzleminin dışındaki protonların şiddetli manyetik alana maruz kaldıklarından dolayı anti-perdelemeye maruz kaldıkları ve rezonanslarının aşağı alana kaydığı görülmektedir. Ftalosiyanın düzleminin içinde ve üstünde (ve altında) olan protonlar ise daha az manyetik alana maruz kaldıkları için yukarı alana kaymaktadır. Bu olaya manyetik anizotropidenmektedir. Daha önce grubumuz tarafından bu etki açıklanmıştır (Güngör ve ark., 2016).

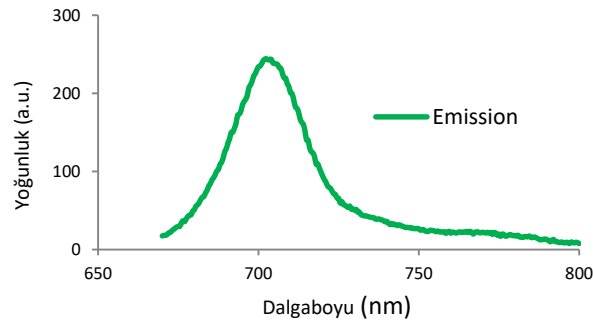


Şekil 5. Ftalosiyanın halka akımlarının diamanyetik anizotropik perdelemesi. H₀: dış manyetik alan yönü

Şekil 6. Pyr-SiPc Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

H-NMR spektrumu incelendiğinde pirolidin'e ait olan SiO-CH₂ piki 1,16 ppm'de, SiOCH₂-CH₂ piki ise 1,25 ppm'de görülmektedir. Bu pikler teorik olarak hesaplanan piklere göre daha yukarı alanda olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ftalosiyanın halkasının oluşturduğu manyetik anizotropidir.

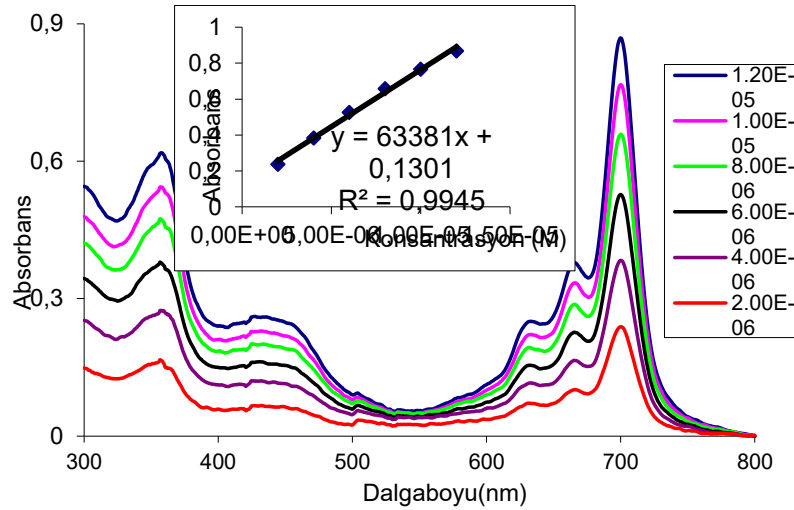
Ftalosiyaninler floresan bileşiklerdir. Fotoduyarlaştırıcıların floresan davranışı, vücutta bunların izlenmesi veya kanser hücrelerinin belirlenmesi için önemlidir (Gillenwater ve ark., 1998). Bir tedavinin potansiyel başarısına veya başarısızlığına, fotoduyarlaştırıcının floresan davranışındaki tedavi öncesi, sırası ve sonrasında fark değerlendirilerek karar verilebilir (Braichotte ve ark., 1996). Sentezlenen silisyum ftalosiyanın bileşiğinin floresans emisyon ölçümü DMSO içerisinde yapılmıştır (Şekil 7).

Şekil 7. Pyr-SiPc bileşiğinin DMSO içerisindeki emisyon spektrumu. . (1.0 x 10⁻⁵M, DMSO)

Agregasyon Davranışlarının İncelenmesi

Agregasyon varlığı spektrokimyasal olarak absorpsiyon pikinin daha düşük dalga boyuna kayması (hipokromizm) ve absorpsiyon şiddetinin azalması ile gözlenir (Ulmann, 1992). Agregasyon durumları sıcaklığa, çözücüye, merkez metal atomuna, süstitüent sayısına ve süstitüentlerin pozisyonuna bağlıdır (Dominguez ve ark., 2001). Agregasyon, singlet oksijeni üretmek için gereken elektronik transferleri söndürür ve bu nedenle fotofiziksel özellik olarak olumsuz bir etkiye sahiptir. Bu agregasyon eğilimi ftalosiyaninlerde diğer fotosensitizerlere göre daha fazla sorun oluşturmaktadır.

Sentezlenen silisyum ftalosiyanın bileşiği, Beer-Lambert kanununa göre 1,2 x 10⁻⁵ M ile 2,0 x 10⁻⁶ M arasında farklı konsantrasyonlarda, DMSO içerisinde UV-Vis spektrumları alınarak Q bandında değişim olmadığı gözlenmiştir (Şekil 8). Bu sonuç yeni silisyum ftalosiyanın bileşiğinde agregasyonun olmadığı göstermektedir.

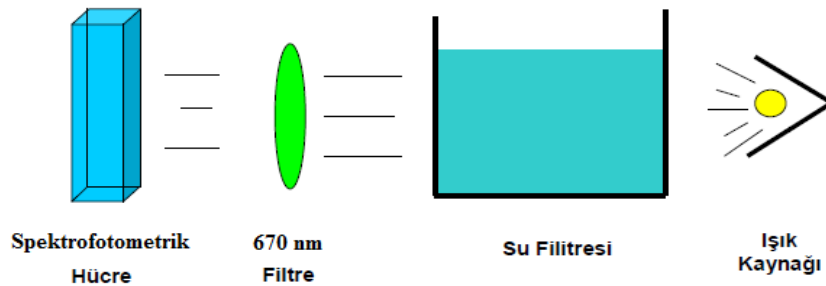


Şekil 8.DMF içinde Pyr-SiPc Bileşiğinin agregasyon davranışı. . (1.0 x 10⁻⁵M, DMSO)

Fotobozunma ve Fotobozunma Kuantum Verimi (Φ_d)

Moleküller tarafından absorbe edilen enerjinin, moleküller arasında depolimerizasyon, dehidrojenasyon gibi ayrılma reaksiyonlarına sebep olmasına fotobozunma denir. Fotobozunma kimyasal bir olaydır. Fotobozunma molekülün yapısına, konsantrasyonuna, çözücüye ve ışık yoğunluğuna bağlıdır. Daha net bir ifade ile fotobozunma, molekülün ışığa karşı ne kadar dayanıklı olup olmadığının bir ifadesidir ve fotobozunma kuantum verimi (Φ_d) ile belirlenebilir. Fotobozunma kuantum verimi (Φ_d) ne kadar düşüğe molekül ışığa karşı o kadar dayanıklı demektir.

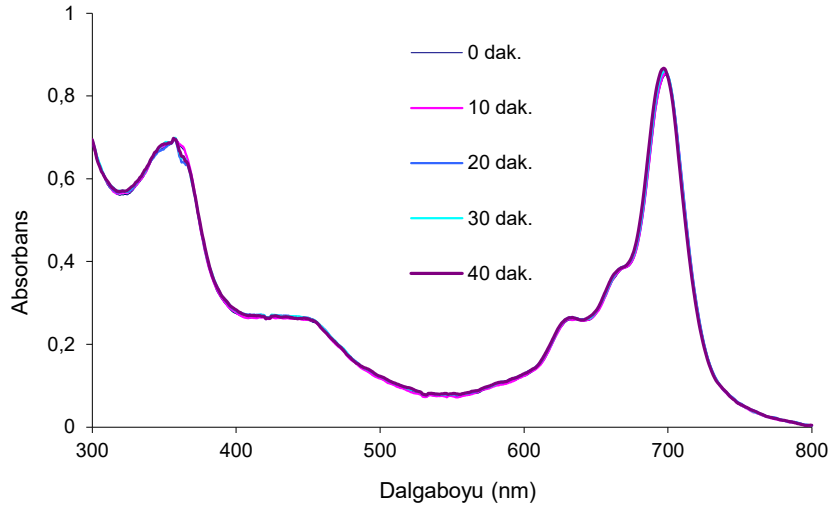
Ftalosiyaninlerin fotoduyarlaştırıcı (photosensitizers) oldukları bilinmektedir. Uygun ışıkla aydınlatılan ışığa duyarlı bir fotoduyarlaştırıcı, singlet oksijen üretir ve fotooksidasyon reaksiyonları yoluyla kısmen molekül yapısı bozulur. Ftalosiyanin bileşikleri fotoduyarlaştırıcı olduklarından dolayı ışığa maruz kaldıklarında singlet oksijen üretirler ve oluşan singlet oksijen ftalosiyanin halkasına katılarak depolimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirir. Ftalosiyanin bileşiklerinin fotobozunmasında, fotooksidasyon ürünü olarak genellikle ftalimid oluşmaktadır (Schnurpfeil ve ark., 1997).



Şekil 9.Fotobozunma Ölçüm Düzenegi

Fotobozunma ölçümleri (Photodegradation) ölçümleri için Şekil 9'deki düzenek kullanılmıştır. Sentezlenen silisyum ftalosiyanin bileşiklerinin DMSO içerisinde 1x10⁻⁵M çözeltisi hazırlandıktan sonra 30 voltluk ışığa maruz bırakılmış ve UV-Vis. spektrumları alınarak Q bandlarındaki değişim incelenmiştir. Fotobozunma kuantum verimi (Φ_d) literatürdeki metoda göre hesaplanmıştır (Durmuş ve ark., 2012).Pyr-SiPc için fotobozunma kuantum verimi (Φ_d) 0,41 olarak bulunmuştur. Literatürde

Si(IV)Pc'nin değeri olmadığından standart olarak Zn(II)Pc değeri alınmıştır. Standart Zn(II)Pc'nin Φ_d değeri 0,26'dır (Gürol ve ark., 2007). Bu değerler yeni bileşiklerin standart Zn(II)Pc göre ışığa karşı daha az dayanıklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 10. Fotobozunma verimi ölçümleri sırasındaki UV-Vis. spektrum değişimi. ($1.0 \times 10^{-5}M$, DMSO)

SONUÇ

Bu çalışmada, aksiyel (oksietil)pirolidin ikameli silisyum(IV)ftalosiyanın sentezlenmiş ve yapısı element analizi, FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR ve MALDI-TOF kütle spektrometrisi gibi standart karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yeni sentezlenen silisyum(IV) ftalosiyanın bileşiği aseton, diklorometan, kloroform, piridin, DMF, DMSO ve etil asetat gibi organik çözücülerde yüksek oranda çözünürlük göstermiştir. Maalesef suda çözünmemektedir. DMSO diğer organik çözücülere göre çok daha az toksik etki gösterdiği için agregasyon ve fotobozunma özellikleri DMSO içerisinde incelenmiştir. fotobozunma sonuçları standart unsubstitue Zn(II) ftalosiyanın ile karşılaştırılmıştır. Yeni sentezlenen Silisyum(IV)ftalosiyanın (Pyr-SiPc) bileşiğinin floresan özellik göstermesi ve agregasyonun olmamasından dolayı fotodinamik terapide (PDT) fotoduyarlaştırıcı olarak kullanılabilirliği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Balcı M, 2007. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi. METU yayımları. ISBN: 9757064238
- Braichotte DR, Savary JF, Monnier P, van den Bergh HE, 1996. Optimizing light dosimetry in photodynamic therapy of early stage carcinomas of the esophagus using fluorescence spectroscopy. *Lasers Surgery and Medicine*, 19: 340–346.
- Cheng G, Peng X, Hao G, Kennedy VO, Ivanov IN, Knappenberger K, Hill TJ, Rodgers MAJ, Kenney ME, 2003. Synthesis, Photochemistry, and Electrochemistry of a Series of Phthalocyanines with Graded Steric Hindrance. *J. Phys. Chem. A*, 107: 3503–3514.
- Dominguez DD, Snow AW, Shirk JS, Pong RG.S, 2001. Polyethyleneoxide-capped phthalocyanines: limiting phthalocyanine aggregation to dimer formation. *Journal Porphyrins Phthalocyanines*, 5: 582–592.
- Dumoulin F. Design and Conception of Photosensitizers. Bölüm 1, sayfa 1-46, 2012. *Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security*. Editör: Tebello Nyokong • Vefa Ahsen. Springer Dordrecht Heidelberg London New York. Doi:10.1007/978-90-481-3872-2. e-ISBN 978-90-481-3872-2.
- Durmuş M. 2012. *Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security*. Bölüm 4, sayfa 135-266. Editors: Tebello Nyokong, Vefa Ahsen. Springer Dordrecht Heidelberg London New York. 2012. e-ISBN 978-90-481-3872-2. DOI 10.1007/978-90-481-3872-2.

- Ertem B, Yalazan H, Güngör Ö, Sarkı G, Durmuş M, Saka ET, Kantekin H, 2018. Synthesis, structural characterization, and investigation on photophysical and photochemical features of new metallophthalocyanines. *Journal of Luminescence*, 204: 467-471.
- Gillenwater A, Jacob R, Kortum RR, 1998. Fluorescence spectroscopy: A technique with potential to improve the early detection of aerodigestive tract neoplasia. *Head Neck*, 20: 556–562.
- Guillaud G, Simon J, Germain JP, 1998. Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors. *Coord. Chem. Rev.*, 178: 1433–1484.
- Gürol I, Durmuş M, Ahsen V, Nyokong T, 2007. Synthesis, photophysical and photochemical properties of substituted zinc phthalocyanines. *Dalton Trans.*, 34: 3782-3791.
- Gürol İ, Gümüş G, Tarakci DK, Güngör Ö, Durmuş M, Ahsen V, 2018. Photophysical and photochemical properties of fluoroether-substituted zinc (II) and titanium (IV) phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 22: 46–55.
- Güngör Ö, Durmuş M, Ahsen V, 2016. Investigation of photochemical and photophysical properties of novel silicon(IV) phthalocyanines and their -oxo dimers. *Turkish Journal of Chemistry*, 41: 803-812.
- Güngör Ö, Özpinar GA, Durmuş M, Ahsen V, 2016. The effect of “on/off” molecular switching on the photophysical and photochemical properties of axially calixarene substituted activatable silicon(IV) phthalocyanine photosensitizers. *Dalton Transactions*, 45: 7634-7641.
- Leznoff CC, Lever ABP, 1996. In *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Rosenthal. I. Ed. VCH Publishers: New York, NY, USA, pp. 481-514. ISBN: 1-56081-544-2.
- Loi MA, Neugebauer H, Denk P, Brabec CJ, Sariciftci NS, Gouloumis A, Vázquez P, Torres T, 2003 Long-lived photoinduced charge separation for solar cell applications in phthalocyanine–fulleropyrrolidine dyad thin films. *J. Mater. Chem.*, 13: 700–704.
- Lowery BMK, Starshak AJ, Esposito JN, Krueger PC, Kenney ME, 1964. Dichloro(phthalocyanino)silicon, *Inorganic Chemistry*, 4: 128.
- Pan H, Chen C, Wang K, Li W, Jiang J, 2015. Unsymmetrical Pyrene-Fused Phthalocyanine Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties. *Chem. Eur. J.*, 21: 3168–3173.
- Schnurpfeil G, Sobbi AK, Spiller W, Kliesch H, Wöhrle D, 1997. Photo-oxidative stability and its correlation with semi-empirical MO calculations of various tetraazaporphyrin derivatives in solution. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 1:159–167.
- Ulmann S, 1992. *Encyclopedia of Industrial Chemistry. Journal of Porfirin and Phthalocyanines*, 5:213.
- Wheeler BL, Nagasubramanian G, Bard AJ, Schectman LA, Dininny DR, Kenney ME, 1984. A silicon phthalocyanine and a silicon naphthalocyanine: synthesis, electrochemistry, and electrogenerated chemiluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 7404-7410.
- Yuksel F, Durmuş M, Ahsen V, 2011 Photophysical, photochemical and liquid-crystalline properties of novel gallium(III) phthalocyanines. *Dyes and Pigments*, 90: 191–200.
- Zhang W, Ishimaru A, Onouchi H, Rai R, Saxena A, Ohira A, Ishikawa M, Naito M, Fujiki M, 2010. Ambidextrous optically active copper(ii) phthalocyanine supramolecules induced by peripheral group homochirality. *New J. Chem.*, 34: 2310–2318.

İnülinaz Üretimi İçin Fermantasyon Parametrelerinin İstatistiksel Yaklaşımla Optimizasyonu

Sercan ÖZBEK YAZICI^{1*}, Selmihan ŞAHİN²

ÖZET: Çalışmanın amacı katı faz fermantasyonunda yeni bir fungus izolatu olan *Rhizopus oryzae* HBF351'dan aktivitesi yüksek ve düşük maliyetli inülinaz üretiminin gerçekleştirilmesidir. Bunun için ilk olarak yüksek enzim üretimini destekleyen en iyi substratın belirlenmesi ve fermantasyon ortamını etkileyen bazı parametrelerin istatistiksel bir yaklaşımla optimize edilmesi hedeflenmiştir. Maksimum enzim üretimini destekleyen en iyi ortamı bulmak için 5 farklı substrat (buğday kepeği, yulaf kepeği, soğan kabuğu, elma posası ve marul kökü tozu) araştırılmıştır. İnülinaz üretimi için bazı fermantasyon koşullarını (başlangıç pH (4-7), inkübasyon sıcaklığı (25°C-45°C), başlangıç nem seviyesi (%50-100) ve inkübasyon süresi (3-7 gün)) optimize etmek amacıyla Box-Behnken tasarımı (BBD) kullanılmıştır. Çalışmada buğday kepeğinin enzim aktivitesini destekleyen en iyi substrat olduğu bulunmuştur. pH, inkübasyon sıcaklığı, nem seviyesi ve inkübasyon süresinin enzim üretimi üzerinde oldukça etkili parametreler olduğu gösterilmiştir ($p < 0.0001$). Çalışmada modelin uygunluğu R^2 (regresyon katsayısı) (0.99) kullanılarak değerlendirilmiştir ve deneysel ve tahmin edilen sonuçlar arasındaki iyi korelasyon elde edilmiştir. Maksimum inülinaz aktivitesini (385.1 IU gds⁻¹) sağlayan optimum koşullar pH 5.18, 33.4 °C, % 72.1 nem seviyesi ve 4.7 gün olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, bu çalışma *Rhizopus oryzae*'den inülinaz üretmek için uygun maliyetli bir yöntem sunmaktadır. Ayrıca, yüksek enzim aktivitesi elde edilen inülinazı, fruktoz şurubu ve diğer endüstriyel alanlarda kullanım için güçlü bir potansiyel aday yapmaktadır.

Anahtar Kelimeler: İnülinaz, Box-Behnken Tasarımı, Katı Faz Fermantasyonu, Optimizasyon

Optimization of Fermentation Parameters for Inulinase Production by Statistical Approach

ABSTRACT: The aim of the study was to carry out high-activity and low-cost inulinase production from *Rhizopus oryzae* HBF351, a new fungal strain, in solid phase fermentation. For this, it was firstly aimed to determine the best substrate that supports high enzyme production and to optimize some parameters that affect the fermentation condition by a statistical approach. Five different substrates (wheat bran, oat bran, onion peel, apple pulp and lettuce root powder) were investigated to find the best substrat supporting maximum enzyme productions. Box–Behnken design (BBD) was employed to optimize fermentation conditions (initial pH (4-7), incubation temperature (25°C-45°C), initial moisture level (50-100%) and incubation time(3-7 days)) for the production of inulinase. In the study, wheat bran was the best substrate that supports enzyme activity. pH, incubation temperature, moisture level and incubation time have been shown to be highly effective parameters on enzyme production ($p < 0.0001$). In the study, the fitness of the model was evaluated using R^2 (regression coefficient) (0.99) and a good correlation were obtained between experimental and predicted results. Optimum conditions providing maximum inulinase activity (385.1 IU gds⁻¹) were found as pH 5.18, 33.4 °C, 72.1 % moisture level and 4.7 days. As a result, this study provides a cost-effective method to produce inulinase from *Rhizopus oryzae*. Also, it can be suggested that the produced inulinase has strong potential for usage in the production of fructose syrup and other industrial areas due to its high activity.

Keywords: Box-Behnken Design, Inulinase, Optimization, Solid Phase Fermentation

¹Sercan ÖZBEK YAZICI (Orcid ID:0000-0003-3406-4291), Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Burdur, Türkiye

²Selmihan ŞAHİN (Orcid ID: 0000-0003-0486-3949), Süleyman Demirel, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sercan ÖZBEK YAZICI, e-mail: sozbekyazici@hotmail.com

GİRİŞ

İnülin, sükroz birimi ile sonlandırılmış β (2 \rightarrow 1) fruktosil-fruktoz birimleri içeren bir fruktandır (Rawat ve ark., 2017). Yer elması, hindiba, pırasa, sarımsak ve dulavratotu gibi birçok bitkinin kök ve yumrularında bulunur ve ayrıca nişastadan sonra bitkilerde bulunan en yaygın ikinci polisakkarittir (Rodrigues ve ark., 2017; Singh ve Singh, 2017). İnülin açısından zengin bitkiler son zamanlarda, fruktoz şurubu, etanol fermantasyonu ve inulooligosakkarit üretimi için yenilenebilir bir hammadde olarak önem kazanmıştır (Karatop ve Sanal, 2013; El Atı ve ark., 2014; Ilgın ve ark., 2019).

İnülinazlar (EC 3.2.1.80 ve 3.2.1.7), karbonhidratları hidrolize eden önemli bir enzim grubudur. Hidrolitik etkilerine göre endo ve ekzoinülinaz olarak iki ana gruba ayrılırlar. Ekzoinülinazlar, inülinin terminal fruktoz birimine etki ederek % 95'in üzerinde D-fruktoz içeriğine sahip yüksek fruktoz şurupları üretirken, endoinülinazlar oligofruktoz şurupları üretmek için β -2,1 glikozidik inülin bağlarının hidrolizini gerçekleştirir (Singh ve Singh, 2017). İnülinazlar endüstriyel olarak önemli enzimlerdir ve yüksek fruktoz şuruplarının yanı sıra etanol, inülin oligosakkaritler, pullulan, sorbitol, glukonik asit, laktik asit ve sitrik asit üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Ilgın ve ark., 2019). Özellikle fruktoz, inülinin asit hidrolizi veya nişastanın enzimatik hidrolizi ile de üretilebilir, ancak her iki yöntem de pahalıdır ve fruktoz verimi % 45'tir (Singh ve Singh, 2017).

Bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan inülinaz elde edilebilmektedir. Bitkilerden ve hayvanlardan inülinaz verimi çok azdır ve endüstriyel uygulamalar için kullanılamaz. Mikroorganizmalardan inülinaz üretimi, kontrollü koşullar altında kolay ve yüksek ürün verimi sağlanması bitki ve hayvan kaynaklarına göre daha avantajlıdır. Son yıllarda, inülinaz üretimi için güçlü mikrobiyal kaynaklar bulmak için çalışmalar yapılmaktadır (Singh ve Chauhan, 2018). *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Penicillium* ve *Kluyveromyces* gibi mikroorganizmaların önemli inülinaz üreticileri olduğu bildirilmiştir (Mohamed ve ark., 2015). Bununla birlikte, son zamanlarda termostabilite, düşük maliyetli substratlarda büyüme ve hem ekso- hem de endoinülinazların sinerjistik etkisi gibi avantajları yüzünden fungal izolatlar diğer mikrobiyal kaynaklara göre daha fazla dikkat çekmektedir (Singh ve Chauhan, 2018).

Şimdiye kadar, inülinazlar sıvı ve katı hal fermantasyonu ile mikroorganizmalar tarafından üretilmiştir (Mohamed ve ark., 2015). Katı faz fermantasyonunda enzim üretimi, daha yüksek hacimsel üretkenlik, daha az su kullanımı ve kontaminasyon ve atık su üretiminin daha kolay kontrolü gibi avantajlarının yanında hammaddelerin ucuz substratlar olarak kullanılabilmesi nedeniyle daha fazla dikkat çekmektedir (Krishna, 2005; Kalaiyarasi ve ark., 2017). Ayrıca, katı faz fermantasyonunda prosesinin doğal çevreyi taklit ettiği ve üretim için mikroorganizmaları desteklediği düşünülmektedir (Singh ve Bajaj, 2016). Doğal tarım ürünleri, tarımsal endüstriyel atıklar ve yan ürünler katı faz fermantasyonunda yaygın olarak kullanılan substratlardır. Doğada, protein, polisakkaritler ve lignin gibi ana organik malzemeler polimeriktir ve mikroorganizmalar tarafından bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Katı faz fermantasyonundaki katı substratlar, mikroorganizmanın genel beslenme gereksinimlerinden daha zengin ve daha kompleks gıda kaynakları sağlar (Pandey ve ark., 1999). İnülinazların üretimi için de buğday kepeği, yer elması, şeker kamışı melası, dahlia yumru ekstresi, karahindiba kökleri, muz kabuğu, pirinç kabuğu, enginar yaprakları, soya kepeği, soğan kabuğu ve sarımsak kabuğu gibi düşük maliyetli substratlar kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Germec ve Turhan, 2019).

Enzim üretiminin artırılması için fermantasyon ortamının seçimi kadar ortamın optimizasyonu da önemli diğer faktördür. Katı faz fermantasyon ortamında enzimlerin mikrobiyal üretimi, uygun bir substratın seçiminin yanı sıra, ortamın sıcaklığı, pH, nem seviyesi ve inkübasyon süresi gibi çeşitli faktörlerden etkilenir (Krishna 2005). Fermantasyon ortamını optimize etmek için farklı stratejiler

vardır; bunlar arasında bir kerede bir faktörün (one-factor-at-a-time/OFAT) değiştirilmesi olarak bilinen geleneksel yaklaşım ve deney tasarımı olarak bilinen istatistiksel yaklaşım bulunmaktadır. Geleneksel yaklaşımda sadece bir faktörün değiştirilirken diğer bir faktör sabit tutulur. Bu yöntem faktörler arasındaki etkileşimleri inceleyemez (Abou-Taleb ve Galal, 2018). Bununla birlikte, istatistiksel yaklaşım ise optimizasyonda enzim üretimini etkileyen çeşitli faktörleri ve bunların fermantasyon sürecinde aralarındaki etkileşimlerini minimum sayıda deneyle değerlendirilmesini sağlar (Germec ve ark., 2020).

Enzimin dünya pazarındaki payı yaklaşık yılda bir milyar dolardır. Enzimlerin endüstrideki artan önemine paralel olarak, bu alandaki patentlerin ve araştırmaların miktarı artmıştır. Endüstriyel kullanım alanlarına sahip enzimler için maliyet önemli husustur ve bu nedenle uygun bir katı substratın seçilmesi, etkili katı faz fermantasyon süreçlerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Ayrıca fermantasyon parametreleri enzimin üretkenliğini ve dolayısıyla üretim maliyetini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu nedenle, çalışmanın amacı katı faz fermantasyonunda yeni bir fungus izolatu olan *Rhizopus oryzae* HBF351'dan aktivitesi yüksek ve düşük maliyetli inülinaz üretiminin gerçekleştirilmesidir. Bunun için ilk olarak yüksek enzim üretimini destekleyen en iyi substratın belirlenmesi ve fermantasyon ortamını etkileyen bazı faktörlerin istatistiksel bir yaklaşımla optimize edilmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Inulin Alfa Aesar'dan, 3,5-dinitrosalisilik asit (DNS) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Deneylede kullanılan diğer kimyasal reaktifler analitik saflıktadır.

Buğday kepeği, yulaf kepeği, marul kökü, elma ve soğan kabuğu yerel bir marketten satın alınmıştır.

Mikroorganizma

Rhizopus oryzae HBF351 izolatu topraktan izole edilmiştir. Fungus izolatu Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nde tanımlanmıştır. *Rhizopus oryzae* HBF351, inokulum hazırlamak için 4 gün boyunca 40°C'de PDA (Potato Dextrose Agar) üzerinde geliştirilmiştir. İnkübasyondan sonra kültürler 4°C'de saklanmış ve kültürler her hafta taze besi ortamına ekim yapılarak yeniden hazırlanmıştır.

METOT

Katı faz fermantasyonu ortamının hazırlanması ve substrat seçimi

Buğday kepeği, yulaf kepeği, dahil 5 farklı organik substrat yerel pazardan temin edilmiştir. SSF için enzim üretimine yardımcı olan potansiyel bir substrat seçmek için, substratlar enzimi üretmek üzere ayrı ayrı incelenmiştir. Elma posası ve marul kökü fırında 50°C'de kurutulmuştur. Daha sonra ince bir toz haline getirilmiş ve substrat olarak kullanılmıştır.

Bu enzimlerin üretimi, 3 gr substrat içeren 100 mL'lik erlenlerde yapılmıştır. Hazırlanan besiyeri ortamı 121 °C' de 15 dk. otoklavda steril edilmiştir. PDA besiyerlerinin her birine 5 mL steril distile su eklenerek spor süspansiyonu hazırlanmıştır. Spor süspansiyonları mililitrede 1×10^6 spor içerecek şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan spor süspansiyonu ile fermantasyon ortamına ekim yapılarak enzim üretimleri gerçekleştirilmiştir.

En iyi enzim üretiminin sağlandığı substratın belirlenmesi için besiyeri, % 75 nem içeriği Na-asetat tampon (pH 5) ile ayarlanarak oda sıcaklığında 5 gün süre ile inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyondan sonra, fermantasyon ortamı 20 dakika boyunca 8000 rpm'de santrifüjlenerek hücreler

uzaklaştırılmış ve daha sonraki çalışmalar için süpernatant enzim kaynağı olarak kullanılmıştır. Çalışmada inülinaz maksimum aktivite verdiği substrat ile çalışmaya devam edilmiştir.

Enzim Üretimi ve İstatistiksel Optimizasyon

Bu çalışmada, Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi inülinaz üretimi üzerine bazı fermantasyon parametrelerinin etkisinin belirlenmesi ve maksimum inülinaz aktivitesi ve spesifik aktivitesi sağlayan parametrelerinin kombinasyonun belirlenmesi için kullanılmıştır. BBD ile 4 farklı faktörün -1, 0 ve +1 seviyelerinde yanıt yüzey tasarımı oluşturulmuş ve araştırılan her bir faktörün seviyeleri ve kodlanmış değerleri Çizelge 1’de verilmiştir. İnülinaz üretimi için önemli fermantasyon parametrelerinden olan başlangıç pH, inkübasyon sıcaklığı, başlangıç nem seviyesi ve inkübasyon süresi bağımsız değişkenler olarak belirlenirken inülinaz aktivitesi bağımlı değişkendir. Bu tasarıma göre, deneysel tasarım yönteminde toplam 29 deney oluşturulmuş ve tekrarlanabilirliğini test etmek için merkez noktası beş kez tekrarlanmıştır. Tüm deneyler üç tekerrür halinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarımın gerçekleştirilmesi, katsayıların belirlenmesi, veri analizi ve grafiklerin çizilmesi için Design-Expert V7 deneme sürümü kullanılmıştır. Modele ait eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_4D + \beta_{11}A^2 + \beta_{22}B^2 + \beta_{33}C^2 + \beta_{44}D^2 + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{14}AD + \beta_{23}BC + \beta_{24}BD + \beta_{34}CD \quad (1)$$

Eşitlikte Y tahmin edilen yanıt yüzey fonksiyonu (aktivite), β_0 bütün bağımsız değişkenlerin etkilerinin sıfır olması durumunda Y’nin aldığı değeri, A, B, C ve D bağımsız değişkenleri göstermektedir; $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ ve β_4 doğrusal katsayılar ve $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ ve β_{44} ikinci dereceden katsayılar.

İnülinaz üretiminin deney sonuçlarını analiz etmek için ANOVA kullanılmıştır. Modelin elde edilen deneysel veriler ile uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla % 95 güven aralığında F-testi ve uyumsuzluk (Lack of fit) testi uygulanmıştır. Parametrelerin optimizasyon deneylerinden sonra, istatistiksel model tarafından öngörülen optimum fermantasyon koşulların doğrulanması için deneyler yapılmıştır.

Çizelge 1. Box-Behnken tasarım ile test edilen faktörlerin düzeyleri

Sembol	Bağımsız değişkenler	Unit	Derecelerin kodlanmamış değerleri		
			-1	0	+1
A	pH		4	5.5	7
B	İnkübasyon sıcaklığı	°C	25	35	45
C	Nem seviyesi	%	50	75	100
D	İnkübasyon süresi	gün	3	5	7

Enzim ekstraksiyonu ve analizi

Kültür ortamında bulunan enzimi ekstrakte etmek için SSF besiyeri ortamına 10 ml tampon (100 mM Na asetat tamponu, pH 5.0) eklenmiştir. Ortamın 20 dk çalkalanarak bekletildikten sonra filtre edilmiş ve oda sıcaklığında 8000 rpm’de 10 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. Elde edilen süpernatant enzim aktivite tayini için kullanılmıştır.

İnülinaz aktivitesi, DNS metodu kullanılarak belirlenmiştir (Miller 1959). Çalışmada substrat olarak inülin kullanılmıştır. Enzim analizi için 100 µl enzim çözeltilisi ve 900 µl % 0.5 inulin (100 mM Na asetat tamponu, pH 5.0) karışımı 50°C’de 15 dakika inkübe edilmiştir. Test tüplerine 1.5 ml DNS (3,5-dinitrosalisilik asit) ilave edildikten sonra karışım 100 °C’de 10 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Kontrol tüpleri şekerlerin enzimatik olmayan salınımını kontrol etmek için

hazırlanmıştır; sırasıyla 100 µl numune + 1.5 ml DNS reaktifi + 900 ul substrat olacak şekilde hazırlanmıştır. Kör, enzim çözeltisi yerine tampon kullanılarak hazırlanmıştır. Kontrol örneği ile kör, ilk inkübasyona dâhil edilmemiştir. Absorbans ölçümleri 540 nm'de gerçekleştirilmiştir. Enzim aktivitesinin belirlenmesi için ortamda bulunan serbest şeker elimine edilmesi gerekmektedir. Bunun için, kontrol tüpünün absorbans değeri, enzimatik reaksiyonun gerçekleştirildiği test tüplerinin absorbans değerinden çıkartılmıştır böylece enzim tarafından salınan indirgen şekerlerin absorbans değeri hesaplanmıştır (İlgin ve ark., 2019). Elde edilen bu değer fruktoz standart eğrisi kullanılarak enzim aktivitesi belirlenmiştir. Bir ünite inülinaz, dakikada 1 µmol fruktoz salınımını katalize eden enzim miktarı olarak tanımlanmıştır. Enzim aktivitesi, U/gds (gram kuru substrat) olarak ifade edilmiştir.

Protein miktarının belirlenmesi

Kantitatif protein miktarı, Bradford yöntemi kullanılarak tanımlanmıştır (Bradford, 1976).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mikroorganizma ve substrat seçimi katı faz fermantasyonunda enzim üretimini etkileyen en önemli faktörlerdir (Soccol ve ark., 2017). Karbon bileşikleri, mikroorganizmalar için enerji kaynaklarıdır (Trivedi ve ark., 2012). Katı faz fermantasyonunda substrat olarak çeşitli organik kaynaklar kullanarak inülinaz üretiminin gerçekleştirildiği çalışmalar vardır (Çizelge 2). İnülin (saf veya ham) inülinaz üretimi için en güçlü substrat ve indükleyici olarak rapor edilmiştir (Singh ve Chauhan, 2017). Bununla birlikte saf inülinin yüksek maliyeti nedeniyle, mikrobiyal inülinaz üretimi için ham ve ucuz substratlar alternatif inülin kaynakları olarak tercih edilmektedir (Trivedi ve ark., 2012).

Çizelge 2. Farklı substratlar kullanılarak elde edilen inülinaz aktiviteleri

Substrate	Inulinase activity (U/gds)
Buğday kepeği	167.13±1.45
Yulaf kepeği	91.17±2.13
Soğan kabuğu	11.36±0.98
Marul kökü	9.16±1.67
Elma posası	13.75±1.34

Bu çalışmada, ilk olarak enzim üretimini en iyi destekleyen substrat belirlenmiştir. Bunun için *Rhizopus oryzae* HBF351'den enzim üretimi; buğday kepeği, yulaf kepeği, soğan kabuğu, elma posası ve marul kökü tozu dahil olmak üzere 5 farklı düşük maliyetli substratlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Substratlar arasında buğday kepeği ve yulaf kepeği ile iyi bir verim elde edilmiştir. Bununla birlikte diğer kaynakların (soğan kabuğu, elma posası ve marul kökü) inülinaz üretimi için zayıf indükleyiciler olduğu bulunmuştur (Çizelge 2). Benzer şekilde başka bir çalışmada buğday kepeğinin en yüksek inülinaz üretimini desteklediği bildirilmiştir (Onilude ve ark., 2012). Trivedi ve ark. (2012) ayrıca buğday kepeğinin inülinaz üretimi için sükroz, fruktoz, glikoz ve şeker kamışı posasından daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Buğday (*Triticum* sp.) dünyanın en çok üretilen ve en değerli tarım ürünleridir. Bununla birlikte, kepek, buğday tanesinin buğdayın yaklaşık % 15'ini oluşturmaktadır (Germec ve ark., 2019) ve inülin içeriği % 1-4 arasında değişmektedir. Ayrıca mikroorganizmaların büyümeleri için gerekli besin öğelerine sahiptir. İnülinazın yanı sıra, buğday kepeğinin ksilanaz, selülazlar gibi birçok enzimin üretimi için de iyi bir karbon kaynağı olduğu gösterilmiştir (Trivedi ve ark., 2012). Bizim çalışmamızda da buğday kepeğinin inülinaz üretimi için

iyi bir substrat olduğu doğrulanmıştır. Bu yüzden enzim üretimi optimizasyon çalışmalarında katı faz fermantasyonu için substrat olarak buğday kepeği kullanılmıştır.

Çizelge 3. Farklı substrat ve mikroorganizma kullanarak katı faz fermantasyonu ile inülinaz üretimi bulguları

Mikroorganizma	Substrat	Maksimum aktivite	Kaynak
<i>Aspergillus niger</i>	Muz kabuğu	200 IU gds ⁻¹	Narayanan ve ark. (2013)
	Pirinç kepeği	137.2 IU gds ⁻¹	
<i>Aspergillus versicolor</i>	Portakal kabuğu (rind)	1.917 IU gds ⁻¹	Abd El Aty ve ark. (2014)
<i>Cryptococcus aureus</i> G7a	Pirinç kabuğu (husk)	420.9 IU gds ⁻¹	Sheng ve ark. (2009)
	Buğday kepeği		
<i>Xanthomonas campestris</i> pv phaseoli	Sarımsak kabuğu	117 IU gds ⁻¹	Ayyachamy ve ark. (2007)
	Soğan kabuğu	101 IU gds ⁻¹	
<i>Mucor circinelloides</i>	Elma posası	411.3 IU gds ⁻¹	Singh ve ark., 2020
<i>Kluyveromyces</i> S120	Buğday kepeği	409.8 IU gds ⁻¹	Xiong ve ark. (2007)
<i>Kluyveromyces</i> marxianusNRRL Y-7571	Şeker Kamışı Posası	391.9 IU gds ⁻¹	Mazutti ve ark. (2006)
<i>Penicillium oxalicum</i>	Mısır kepeği	77.95 IU gds ⁻¹	Singh ve ark. (2018)

Birçok mikroorganizmanın inülinaz ürettiği gösterilmiştir, bunların arasında ipliksi funguslar, maya ve bakteriler bulunmaktadır. Özellikle *Aspergillus* ve *Penicillium* sınıfı en yaygın üreticilerdir (Flores-Gallegos ve ark., 2018). Bununla birlikte *Rhizopus* izolatlarında inülinaz üretimi için de iyi bir aday olduğu bildirilmiştir (Mohamed ve ark., 2015; Karam ve ark., 2018). Çalışmamızda inülinaz üretimi için *Rhizopus oryzae* HBF351 izolatı kullanılmıştır.

Enzimler birçok endüstriyel alanda kullanıma sahip olduğu için ticari önemi öneme sahiptir, bu nedenle düşük maliyetli substratlar kullanarak fermantasyon şartlarının optimize edilmesi enzim üretimini arttırmak ve maliyeti azaltmak için gereklidir. Ortam ve fermantasyon koşullarının kombinasyonu, katı faz fermantasyonunda enzim verimini önemli ölçüde değiştiren bir faktördür (Govarathanan ve ark., 2014). Enzim üretimi çalışmalarında fermantasyon ortamının optimizasyonu için istatistiksel tasarım teknikleri başarıyla kullanılmıştır (Trivedi ve ark., 2012; Singh ve ark., 2018; Singh ve ark., 2020).

Çalışmada, BBD maksimum inülinaz üretimi sağlanan optimum parametre seviyelerini tanımlamak ve bu parametreler ile enzim aktiviteleri arasındaki ilişkileri anlamak için kullanılmıştır. Çalışmada, inkübasyon süresi, sıcaklık, nem ve pH inülinaz üretiminin istatistiksel optimizasyonu için bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. BBD planı ile elde edilen deneysel enzim aktivite ve tahminlenen enzim aktiviteleri Çizelge 4'de verilmiştir. Ayrıca optimizasyonda kullanılacak en uygun modeli bulmak için farklı istatistiksel modeller, yani doğrusal, 2F1, kuadratik ve kübik modeller analiz edilmiştir ve modellerin istatistiksel verileri Çizelge 5'te özetlenmiştir. Model denklemlerin istatistiksel önemi, varyans analizi (ANOVA) ile hesaplanmıştır ve istatistiksel anlamlılıkları ve deneysel hata etkileri % 95 güven aralığında tespit edilmiştir. Çalışmada kuadratik model uygun bir model olarak program tarafından önerilmiştir. İnülinaz üretimi için daha yüksek F değeri (1861.46) ve p değerinin 0.05'ten küçük olması, modelin önemini doğrulamaktadır.

Model yeterliliğini gösteren diğer önemli bir faktörde uyum eksikliği (Lack of fit) değeridir. Bir modelin uyum eksikliği değerinin anlamsız olması (p>0.05) hatanın önemsiz olduğu ve yanıtların regresyon eşitliği ile açıklanabildiğini göstermektedir. Bu bağlamda modelin yeterliliği açısından uyum eksikliğinin istatistiki olarak önemli olmaması yani 0.05'ten büyük olması gerekmektedir.

İnülinaz Üretimi İçin Fermantasyon Parametrelerinin İstatistiksel Yaklaşımla Optimizasyonu

Çalışmamızda elde edilen veriler sonucu uyum eksikliği değeri anlamsız olarak bulunmuştur ($p>0.05$) ve modelin yeterliliği doğrulanmıştır.

Çizelge 4. İnülinaz üretiminin optimizasyonu için Box-Behnken tasarımı ile deneysel ve tahminlenen inülinaz aktiviteleri

No	pH	Inkübyasyon sıcaklığı (°C)	Nem seviyesi (%)	Inkübyasyon süresi (Days)	Deneysel aktivite (IU gds ⁻¹)	Tahminlenen aktivite (IU gds ⁻¹)
1	5.5	45	75	3	40.69	39.31
2	5.5	35	75	5	374.1	377.80
3	7	35	100	5	107.12	110.88
4	4	35	50	5	230.57	221.63
5	5.5	25	75	3	135.63	138.18
6	5.5	35	100	7	106.5	108.06
7	5.5	35	75	5	379.11	377.80
8	5.5	35	75	5	382.5	377.80
9	5.5	25	50	5	164.11	171
10	5.5	35	75	5	374.32	377.80
11	7	45	75	5	47.66	49.55
12	5.5	45	100	5	77.3	72.68
13	4	35	75	7	150.45	156.24
14	5.5	45	75	7	45.33	37.61
15	7	35	50	5	171.89	166.44
16	5.5	35	75	5	378.98	377.80
17	5.5	45	50	5	94.42	101.53
18	5.5	25	100	5	153.77	148.93
19	4	35	75	3	197.23	194.37
20	4	45	75	5	102.11	106.83
21	7	35	75	3	102.18	98.66
22	5.5	25	75	7	88.26	84.46
23	7	35	75	7	76.24	81.37
24	4	35	100	5	225.99	226.26
25	5.5	35	50	3	159.88	161.23
26	5.5	35	100	3	145.77	149.63
27	7	25	75	5	96.21	94.40
28	4	25	75	5	206.67	207.69
29	5.5	35	50	7	148.34	147.38

Çizelge 5 İnülinaz optimizasyonuna ait modellerin istatistiksel verileri

Model	Serbestlik Derecesi (df)	İnülinaz aktivitesi		
		F-Değeri	p-Değeri	
Lineer	4	0.88	0.4891	
Kuadratik	4	1861.46	< 0.0001*	önerilen
2FI	6	0.028	0.9999	
Kübik	8	2.27	0.1668	

* $p<0.05$ istatistiksel olarak önemli

Ayrıca, çalışmada modelin uygunluğu R^2 (regresyon katsayısı), Adj- R^2 (düzeltilmiş regresyon katsayısı), öngörülen çoklu belirleme katsayısı (Pre- R^2) kullanılarak değerlendirilmiştir. İnülinaz aktivitesi için Pre- R^2 (0.99) ve Adj- R^2 (0.99) değerleri, R^2 (0.99) ile makul bir uyum içindedir. İdeal olarak Adj- R^2 , R^2 değerine yakın olmalıdır. R^2 değerinin 1'e yakın olması modelin uygunluğunu yani deneysel ve tahminlenen değerler arasında korelasyon olduğunu göstermektedir. Bu da deneylerin çok

güvenilir olduğu anlamına gelir (Garai ve Kumar, 2013). Çalışmada elde edilen R^2 değeri oldukça yüksek bulunmuştur. Bu yüksek R^2 değeri deneysel sonuçlar ile seçilen model tahminlerinin oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6 Box–Behnken planda bağımsız değişkenlerin varyans analizi

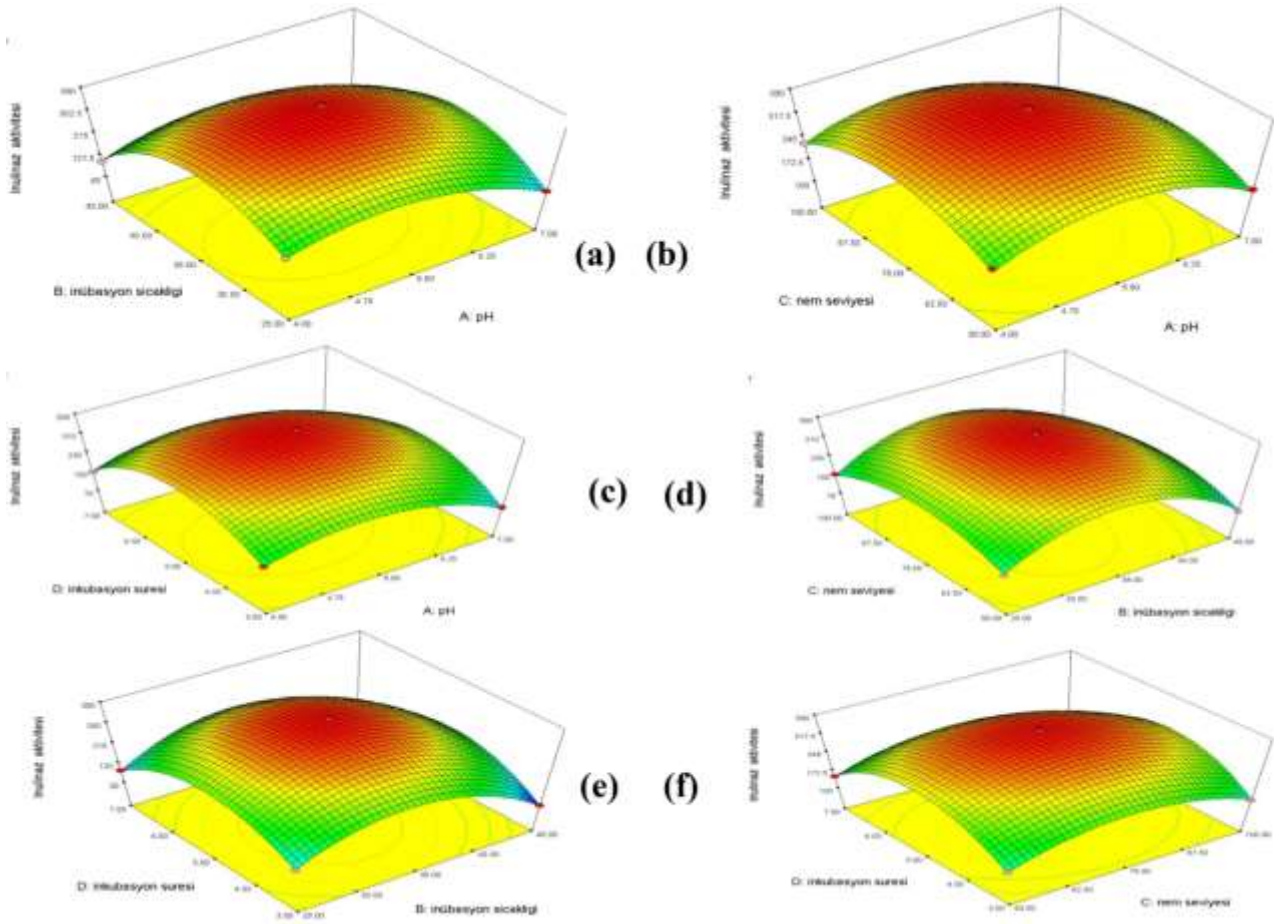
Varyans kaynağı	Serbestlik Derecesi (df)	İnülinaz aktivitesi	
		F-Değeri	p-Değeri
Model	14	616.01	< 0.0001**
A- pH	1	575.59	< 0.0001**
B-İnkübasyon sıcaklığı	1	420.04	< 0.0001**
C- Nem seviyesi	1	51.29	< 0.0001**
D-İnkübasyon süresi	1	60.76	< 0.0001**
AB	1	20.69	0.0005**
AC	1	23.89	0.0002**
AD	1	2.86	0.1127
BC	1	0.30	0.5906
BD	1	17.84	0.0009**
CD	1	5.07	0.0409*
A ²	1	1804.88	< 0.0001**
B ²	1	4406.28	< 0.0001**
C ²	1	1505.07	< 0.0001**
D ²	1	3471.18	< 0.0001**
Uyum eksikliği (Lack of Fit)	14	3.76	0.1066

* p<0.05, **p<0.01

Çalışmada inülinaz üretiminin optimizasyonu ile ilgili kuadratik model varyans analizi sonuçları Çizelge 6'da verilmiştir. İstatistiksel analiz test edilen değişkenlerin inülinaz aktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu durumda, A, B, C, D, AB, AC, BD, CD, A², B², C², D² model terimlerinin inülinaz aktivitesi için önemli olduğu bulunmuştur (p<0.05).

Maksimum inülinaz aktivitesi için iki değişkenin etkileşimini ve her değişkenin optimum seviyesini göstermek için üç boyutlu (3-D) yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 1). Fermantasyon ortamının sıcaklığı ve pH'ı, inülinaz üretimi için en önemli değişkenler olarak rapor edilmiştir (Dinarvand ve ark., 2017). Modelde, enzim aktivitesinin pH değişkeninden önemli ölçüde etkilendiği bulunmuştur (p < 0.0001).

Şekil 1, inülinaz üretimi için iki değişken arasındaki etkileşimleri göstermektedir. Şekil 1a, b ve c'de görüldüğü gibi, en iyi inülinaz aktivitesi, 5.5 asidik pH'da elde edilmiştir. Ayrıca, pH ve inkübasyon süresi (A*D) arasındaki etkileşimin önemli olmadığı (p>0.05) bulunurken, inkübasyon sıcaklığı (A*B) ve nem seviyesinin (A*C) pH ile aralarındaki etkileşimin önemli olduğu bulunmuştur (p < 0.01). Çalışmada enzim aktivitesinin pH aralığı değerlendirildiğinde pH 4.75'in altında veya pH 6.25'in üstünde azalma görülmektedir. Elde ettiğimiz bu sonuç, fungusların çoğunun 4-6.5 asidik bir aralıkta optimum büyüme pH'larına sahip oldukları bilgisi ile uyumludur (Trivedi ve ark.2012; Singh ve Chauhan, 2017). Benzer şekilde, Trivedi ve ark. (2012), pH 6.1'in üzerindeki artışın, *Aspergillus tubingensis* CR16'dan inülinaz verimini azalttığını bulmuştur. Başka bir çalışmada ise *Aspergillus niger* ATCC 20611'den pH 6.5'te ve *Mucor circinelloides*'den pH 6.4'te maksimum inülinaz aktivitesinin elde edildiği bildirilmiştir (Dinarvand ve ark., 2017; Singh ve ark., 2020).



Şekil 1. İnülinaz aktivitesi üzerine iki değişkenin kombine etkilerine ait 3-D grafikler

Sıcaklık mikrobiyal büyümeyi, sporu ve ürün oluşumunu etkileyen önemli bir parametredir. Çalışmada, inkübasyon sıcaklığının enzim üretimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir (Şekil 1a,d ve e). Şekil 1e’de inülinaz aktivitesinin 4. gün ile 6. gün arasında artmaktadır ayrıca 40°C’den yüksek inkübasyon sıcaklığının inülinaz aktivitesinde keskin bir azalmaya neden olduğunu görülmektedir. Bunun nedeni protein yapısının denatürasyonu olabilir (Niyonzima ve More, 2015). İnkübasyon sıcaklığı ile inkübasyon süresi arasındaki etkileşimin önemli olduğu bulunurken ($p < 0.01$), inülinaz aktivitesi üzerine inkübasyon süresi-nem seviyesi (B*C) arasındaki etkileşimin önemli olmadığı ($p > 0.05$) görülmektedir. Benzer şekilde *Aspergillus niger* ATCC 20611 tarafından inülinaz üretimi için optimum sıcaklığın 30°C olduğu bulunmuştur (Dinarvand ve ark., 2017). İnülinaz üretimi için çoğu fungus türünün optimal fermantasyon sıcaklığı 28-30 °C olduğu bildirilmektedir (Singh ve Chauhan, 2018).

Katı faz fermantasyonunda düşük veya yüksek nem seviyesi mikrobiyal aktiviteyi etkiler. Yüksek nem seviyesi oksijenin nüfuz etmesini önler ve substrat gözenekliliğinin azalmasına neden olur. Bununla birlikte, düşük nem seviyesi kötü mikrobiyal büyümeye neden olabilir (Pandey ve ark. 1999). Fungus büyümesi ve metabolit üretimini başlatmak için nem seviyesinin en az % 20 olması gereklidir (Singh ve ark., 2020). Şekil 1b, d ve f nem seviyesinin inülinaz aktivitesi üzerindeki etkisini göstermektedir. Çalışmamızda nem seviyesinin inülinaz üretimi için önemli faktör olduğu bulunmuştur ve optimal inülinaz aktivitesi, % 75 nem seviyesinde gözlenmiştir. Tablo 6’da görüldüğü gibi, inülinaz aktivitesi üzerine nem seviyesinin pH düzeyi (A*C) ve inkübasyon süresi (C*D) ile aralarındaki etkileşimin anlamlı olduğu görülmektedir ($p < 0.05$). Bulgularımızla uyumlu olarak farklı fungal

kaynaklar kullanılarak gerçekleştirilen diğer çalışmalarda da katı faz fermantasyonunda inülinaz üretimi için önemli olduğu bulunmuştur (Trivedi ve ark., 2012; Narayanan ve ark., 2013; Singh ve ark., 2018; Singh ve ark., 2020).

Fermantasyon süresi ayrıca katı faz fermantasyonda inülinaz üretimi için çok önemli bir faktördür. Çalışmada inülinaz üretimi, fermantasyonun 5. gününde maksimum aktiviteye ulaşmıştır (Şekil 1c, e ve f). Fermantasyonun 6. gününden sonra enzim üretiminde azalma başlamıştır. Bu durum ortamın nem seviyesindeki değişim, proteazların salgılanması veya besin maddelerinin azalması gibi faktörlerle açıklanabilir. Ayrıca fermantasyon süresi, artan ikincil metabolitlerin birikmesi nedeniyle ortamın pH'ını etkilemesi de enzim aktivitesinde azalmaya neden olan diğer bir faktör olabilir (Singh ve ark., 2018). Deney sonuçlarına göre enzim üretiminde sürenin etki olduğu görülmektedir.

Son olarak, çalışmada inülinaz üretimi için geliştirilen istatistiksel model doğrulanmıştır. Bunun için, enzim için maksimum aktivite sağladığı öngörülen optimize koşullar, Design Expert yazılımının nokta tahmin özelliği kullanılarak elde edilmiştir. Optimal koşulların belirlenmesi için önerilen çözümler içinde çekiciliği 1'e en yakın olan (desirability~1) yazılımın birinci sırada verdiği nokta, seçilmiştir. Buna göre modelin geçerliliği test edilmiştir. Enzim için optimum koşulların pH 5.18, 33.4 °C, % 72.1 nem seviyesi ve 4.7 gün olduğu ve inülinaz aktivitesinin 383.9 IU/gds olduğu tahmin edilmiştir. Bu optimum koşulların geçerliliği deneyler yapılarak test edilmiş ve enzim aktivitesi 385.1 IU/gds olarak bulunmuştur. Bu sonuç öngörülen aktivite değeri ile oldukça uyumludur ve istatistiksel modelin geçerliliği doğrulanmıştır. Elde edilen bulgular, kullanılan istatistiksel yaklaşımın inülinaz üretimini artırmak için etkili ve güvenilir bir yöntem olduğunu göstermektedir. Ayrıca diğer fungus türlerinden farklı katı substratlar kullanılarak elde edilen enzim aktiviteleri ile karşılaştırıldığında (Çizelge 3), bu çalışmada buğday kepeği kullanılarak *Rhizopus oryzae* HBF351 tarafından üretilen inülinaz aktivitesinin (383.9 IU/gds) yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir.

SONUÇ

Sonuç olarak çalışma, *Rhizopus oryzae* HBF351'in potansiyel bir inülinaz üreticisi fungus olduğu gösterilmiştir. Ucuz ve kolayca temin edilebilen bir katı substrat olarak buğday kepeğinin inülinaz üretimini desteklediği bulunmuştur. Tüm çalışma sonuçları dikkate alındığında, *Rhizopus oryzae* izolatının yüksek enzim aktivitesi nedeniyle ticari inülinaz üretimi için umut verici bir aday olduğu görülmektedir.

TEŞEKKÜR

Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. H. Halil BIYIK hocamıza makalemize katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Abou-Taleb, KA, Galal, GF, 2018. A comparative study between one-factor-at-a-time and minimum runs resolution-IV methods for enhancing the production of polysaccharide by *Stenotrophomonas daejeonensis* and *Pseudomonas geniculate*. Annals of Agricultural Sciences, 63(2):173-180.
- Ayyachamy M, Khelawan K, Pillay D, Permaul K, Singh S, 2007. Production of inulinase by *Xanthomonas campestris* pv phaseoli using onion (*Allium cepa*) and garlic (*Allium sativum*) peels in solid state cultivation. Letters in applied microbiology, 45(4):439-444.
- Dinarvand M, Rezaee M, Foroughi M, 2017. Optimizing culture conditions for production of intra and extracellular inulinase and invertase from *Aspergillus niger* ATCC 20611 by response surface methodology (RSM). Braz J Microbiol 48(3):427-441.

- El Aty AAA, Wehaidy HR, Mostafa FA, 2014. Optimization of inulinase production from low cost substrates using Plackett–Burman and Taguchi methods. *Carbohydr Polym* 102:261-268.
- Flores-Gallegos AC, Veana F, González-Herrera SM, Muñiz-Márquez DB, Sáenz-Galindo A, Rodríguez-Herrera R, 2018. Fungal Inulinases: An Interesting Option for Food Sweetener Production. In *Enzymes in Food Technology* (pp. 79-101). Springer, Singapore.
- Garai D, Kumar VA, 2013. Box–Behnken design approach for the production of xylanase by *Aspergillus candidus* under solid state fermentation and its application in saccharification of agro residues and *Parthenium hysterophorus*. *L Ind Crops Prod*, 44:352-363.
- Germec M, Gürler HN, Ozcan A, Erkan SB, Karahalil E, Turhan I, 2020. Medium optimization and kinetic modeling for the production of *Aspergillus niger* inulinase. *Bioproc Biosyst Eng*, 43(2):217-232.
- Germec M, Ozcan A, Turhan I, 2019. Bioconversion of wheat bran into high value-added products and modelling of fermentations. *Ind Crops Prod*, 139:e111565. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111565>.
- Germec M, Turhan I, 2019. Evaluation of carbon sources for the production of inulinase by *Aspergillus niger* A42 and its characterization. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 42(12):1993-2005.
- Govarthanan M, Park SH, Kim JW, Lee KJ, Cho M, Kamala-Kannan S, Oh BT, 2014, Statistical optimization of alkaline protease production from brackish environment *Bacillus* sp. SKK11 by SSF using horse gram husk. *Prep Biochem Biotechnol*, 44(2):119–131.
- İlgin M, Germec M, Turhan I, 2019. Inulinase production and mathematical modeling from carob extract by using *Aspergillus niger*. *Biotechnol Prog* e2919. <https://doi.org/10.1002/btpr.2919>.
- Kalaiyarasi M, Vijayaraghavan P, Raj SRF, Vincent SGP 2017. Statistical approach for the production of protease and cellulase from *Bacillus cereus* KA3. *Bioprocess Eng* 1(4):93–103.
- Karatop R, Sanal F, 2013. A Potential Resource in Fructose Production from Inulin: *Aspergillus wentii* Inulinase. *Journal of Cell and Molecular Biology*, 11:1/2: 21.
- Karam EA, Kansoh AL, Moharam ME, Hassan ME, Kansoh AL, 2018. Immobilization of Inulinase Produced by *Rhizopus oligosporus* NRRL 2549 for continuous fructose production. *J Mater Environ Sci*, 9 (8): 2315-2321.
- Krishna C, 2005. Solid-state fermentation systems—an overview. *Crit Rev Biotechnol* 25(1–2):1–30.
- Mazutti M, Bender JP, Treichel H, Di Luccio M 2006. Optimization of inulinase production by solid-state fermentation using sugarcane bagasse as substrate. *Enzyme and Microbial Technology*, 39(1), 56-59.
- Mohamed SA, Salah HA, Moharam ME, Foda MS, Fahmy AS 2015. Characterization of two thermostable inulinases from *Rhizopus oligosporus* NRRL 2710. *Genet Eng Biotechnol* 13(1):65-69.
- Narayanan M, Srinivasan B, Gayathiri A, Ayyadurai A, Mani A, 2013. Studies on the optimization and characterization for the biosynthesis of inulinase under solid state fermentation. *Int J ChemTech Res*, 5(1): 376–384.
- Niyonzima FN, More S, 2015. Detergent-compatible proteases: microbial production, properties, and stain removal analysis. *Prep Biochem Biotechnol*, 45(3):233–258.
- Onilude AA, Fadaunsi IF, Garuba EO, 2012. Inulinase production by *Saccharomyces* sp. in solid state fermentation using wheat bran as substrate. *Annal Microbiol*, 62(2):843-848.
- Pandey A, Selvakumar P, Soccol CR, Nigam P, 1999. Solid state fermentation for the production of industrial enzymes. *Curr Sci*, 77(1):149–162.

- Rawat HK, Soni H, Kango N, Kumar CG, 2017. Continuous generation of fructose from *Taraxacum officinale* tap root extract and inulin by immobilized inulinase in a packed-bed reactor. *Biocatal Agric Biotechnol*, 9:134-140.
- Rodrigues CJ, Pereira RF, Fernandes P, Cabral JM, & de Carvalho CC, 2017. Cultivation-based strategies to find efficient marine biocatalysts. *Biotechnol J* 12(7): 1700036. <https://doi.org/10.1002/biot.201700036>
- Sheng J, Chi Z, Gong F, Li J, 2009. Purification and characterization of extracellular inulinase from a marine yeast *Cryptococcus aureus* G7a and inulin hydrolysis by the purified inulinase. *Appl Biochem Biotechnol*, 144(2):111-121.
- Singh S, Bajaj BK, 2016. Bioprocess optimization for production of thermoalkali-stable protease from *Bacillus subtilis* K-1 under solid-state fermentation. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 46(7): 717-724.
- Singh RS, Chauhan K, 2017. Inulinase production from a new inulinase producer, *Penicillium oxalicum* BGPUP-4. *Biocatal Agric Biotechnol*, 9:1-10.
- Singh R, Singh R, 2017. Inulinases. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier, 423-446. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products* <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00018-X>.
- Singh RS, Chauhan K, 2018. Production, purification, characterization and applications of fungal inulinases. *Curr Biotechnol*, 7(3):242-260.
- Singh RS, Chauhan K, Jindal A, 2018. Response surface optimization of solid state fermentation for inulinase production from *Penicillium oxalicum* using corn bran. *Journal of Food Science Ad Technology*, 55(7):2533-2540.
- Singh RS, Chauhan K, Kaur K, Pandey A, 2020. Statistical optimization of solid-state fermentation for the production of fungal inulinase from apple pomace. *Bioresource Technology Reports*, 9: 100364. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100364>.
- Soccol CR, da Costa ESF, Letti LAJ, Karp SG, Woiciechowski AL, de Souza Vandenberghe LP, 2017. Recent developments and innovations in solid state fermentation. *Biotechnol Res Inn*, 1(1):52–71.
- Trivedi S, Divecha J, Shah A, 2012. Optimization of inulinase production by a newly isolated *Aspergillus tubingensis* CR16 using low cost substrates. *Carbohydr Poly*, 90(1): 483-490.
- Xiong C, Jinhua, W, Dongsheng L, 2007. Optimization of solid-state medium for the production of inulinase by *Kluyveromyces* S120 using response surface methodology. *Biochemical Engineering Journal*, 34(2), 179-184.

Environmentally Friendly Rapid Synthesis of Gold Nanoparticles from *Artemisia absinthium* Plant Extract and Application of Antimicrobial Activities

Mehmet Fırat BARAN¹, Cumali KESKİN^{1*}, Mehmet Nuri ATALAR², Ayşe BARAN³

ABSTRACT: Nanoparticles are used in many areas due to their superior properties. Recently, producing these particles using environmentally friendly synthesis methods has become very popular. Within this context, in this study, gold nanoparticles (AuNPs) were synthesized by using a quick, eco-friendly method with the green leaf extract of *Artemisia absinthium* (wormwood). The grain size of the AuNPs was determined as 13.40 nm according to the Debye-Scherrer equation. The inhibitory effects of the AuNPs on the growth of the tested microorganisms were determined by the minimum inhibitory concentration (MIC) method. The MIC is described as the minimum concentration of an antimicrobial agent that inhibits the growth of a microorganism. The obtained AuNPs were showed inhibitory effects on *S. aureus*, *S. pyogenes*, *E. coli*, *P. aeruginosa* strains and *C. albicans* yeast at concentrations of 0.250, 0.125, 0.125, 0.033 and 0.66 mg mL⁻¹ respectively.

Keywords: Antimicrobial, gold nanoparticles, green synthesis, SEM-EDX, TGA, XRD

Artemisia absinthium Bitki Ekstraktından Altın Nanopartiküllerin Çevre Dostu Hızlı Sentezi ve Antimikrobiyal Aktivitelerin Uygulanması

ÖZET: Nanopartiküller, üstün özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Son zamanlarda, bu parçacıkların çevre dostu sentez yöntemleri kullanılarak üretilmesi çok popüler hale gelmiştir. Bu bağlamda, bu çalışmada, altın nanopartiküller (AuNP'ler), *Artemisia absinthium*'un (pelin otu) yeşil yaprak özütü ile hızlı ve çevre dostu bir yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. AuNP'lerin tane boyutu Debye-Scherrer denklemine göre 13.40 nm olarak belirlendi. AuNP'lerin test edilen mikroorganizmaların büyümesi üzerindeki inhibe edici etkileri, minimum inhibe edici konsantrasyon (MİC) yöntemi ile belirlenmiştir. MİC, bir mikroorganizmanın büyümesini engelleyen bir antimikrobiyal maddenin minimum konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen AuNP'ler, sırasıyla 0.250, 0.125, 0.125, 0.033 ve 0.66 mg mL⁻¹ konsantrasyonlarında *S. aureus*, *S. pyogenes*, *E. coli*, *P. aeruginosa* suşları ve *C. albicans* mayası üzerinde önleyici etkiler göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Antimikrobiyal, altın nanopartiküller, yeşil sentez, SEM-EDX, TGA, XRD

¹ Mehmet Fırat BARAN (Orcid ID: 0000-0001-8133-6670), Cumali KESKİN^{1*} (Orcid ID: 0000-0003-3758-0654), Mardin Artuklu University, Department of Medical Services and Techniques, Mardin, Turkey

² Mehmet Nuri ATALAR (Orcid ID: 0000-0003-2993-2605), Iğdır University, Department of Biochemistry, Faculty of Arts and Science, Iğdır, Turkey

³ Ayşe BARAN (Orcid ID: 0000-0002-2317-0489), Mardin Artuklu University, Institute of Science, Mardin, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Cumali KESKİN, e-mail: ckeskinoo@gmail.com

INTRODUCTION

Metal nanoparticles have superior chemical and physical properties (Huang and Yang, 2004). Due to these properties, they are widely used in many sectors such as the food, cosmetics, textile, optics and electronics, healthcare and biomedical (Khan et al., 2017; Chaudhry, 2018; Shao et al., 2018; Shaid et al., 2018; Santhosh et al., 2019; Shahid et al., 2019; Khan et al., 2020). Metal nanoparticles can be procured by using physical, chemical and biological methods. However, there are various disadvantages to using the physical and chemical methods such as the fact that they contain toxic chemicals in the synthesis stage, require high energy and are costly (Gunalan et al., 2012; Kumar et al., 2018; Kanchi et al., 2018; Jeyaraj et al., 2019). Thus, biological methods are more attractive compared to these two methods. Plants, bacteria, fungi and algae can be used in the biological synthesis of AuNPs (Dubey et al., 2010; Rajathi et al., 2014). The interest in plant-based synthesis methods increases by day because they are easy to operate and eco-friendly. Vegetable sources such as seeds, leaves, and fruit can be used as a source in AuNPs synthesis (Mythili et al., 2018). The phytochemicals in plant extracts produce AuNPs by reducing the gold metal salt in aqueous solutions (Aravinthan et al., 2016; Teimuri-mofrad et al., 2017).

AuNPs have led to significant improvements in biology and medicine (Ankamwar et al., 2010; Giljohann et al., 2010). Gold nanoparticles (AuNPs) are used in catalysis, anti-cancer agents, agriculture, the pharmaceutical industry, anti-microbial and anti-oxidant agents and many bacteria, algae, and fungi (Philip, 2010; Kumar et al., 2013; Rajathi et al., 2014; Balalakshmi et al., 2017; Menon et al., 2017; Kobashigawa et al., 2018). AuNPs are biocompatible and their unique surface plasmon resonance (SPR) peaks are important for biomedical uses (Patra et al., 2016; Murphin Kumar et al., 2017). *Zingiber officinale* (Menon et al., 2017), *Butea monosperma* (Balalakshmi et al., 2017), *Terminalia catappa* (Philip, 2010), *Mentha piperita* (Kumar et al., 2013), *Alcea rosea* (Khoshnamvand et al., 2019) just as, green synthesis of AuNPs was carried out from plant sources.

In this study, AuNPs were synthesized with the plant extract of *Artemisia absinthium* (Wormwood herb) by using an environmentally friendly, easy and cost-effective method and their effects on the reproduction of pathogenic microorganisms were investigated. The syntheses of the NPs with different experimental methods are schematized in Figure 1.

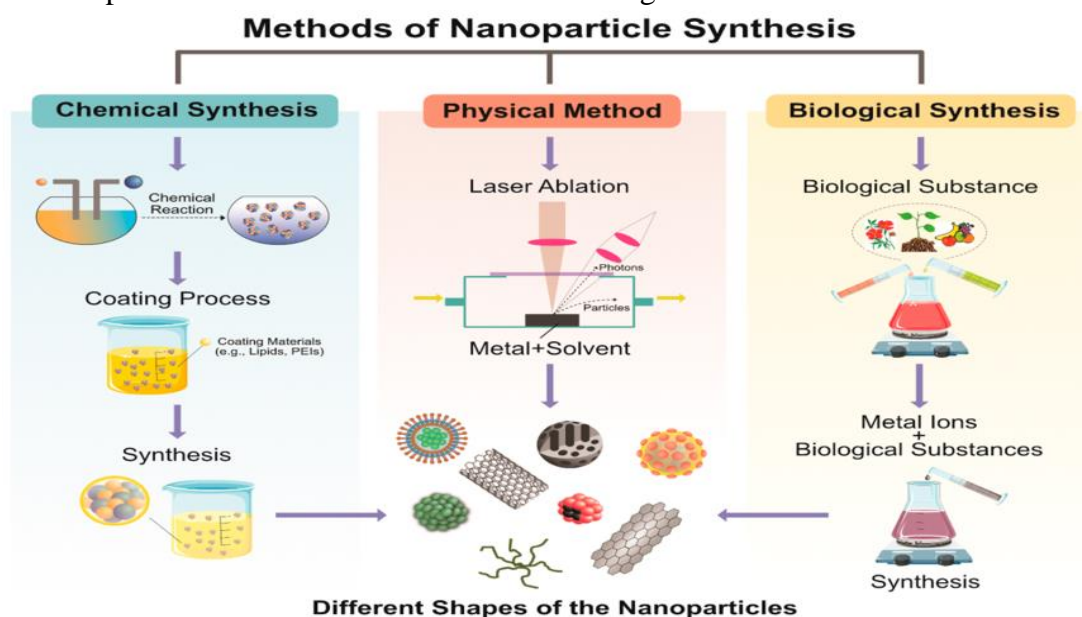


Figure 1. Schematic view of the commonly used nanoparticle synthesis methods (Jeyaraj et al., 2019)

MATERIALS AND METHODS

Materials

Preparation of the Wormwood Herb extract and gold tetrachloride ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) solution

The plant samples were collected in the Savur district of the province of Mardin during the summer. The samples were initially washed with tap water and then washed several times using distilled water. The leaves of the plant samples were left to dry for 48 hours in room conditions. A total of 50 g of the dried plant leaves were placed into a 500 ml beaker, then 250 ml of distilled water was added and the mixture was boiled. To create the desired reaction, the mixture was boiled for 5 minutes. The extract was then left to cool in room temperature. Filtering was carried out with coarse filter paper and Whatman filter paper No. 1. The obtained extract was stored at $+4\text{ }^\circ\text{C}$ until the experiments were conducted. A 1 millimolar (mM) gold solution was produced for use in synthesis from the gold tetrachloride ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) of 49.0% purity, which was commercially purchased from Sigma-Aldrich. The Synthesis and experiment steps of the AuNPs are schematized in Figure 2.

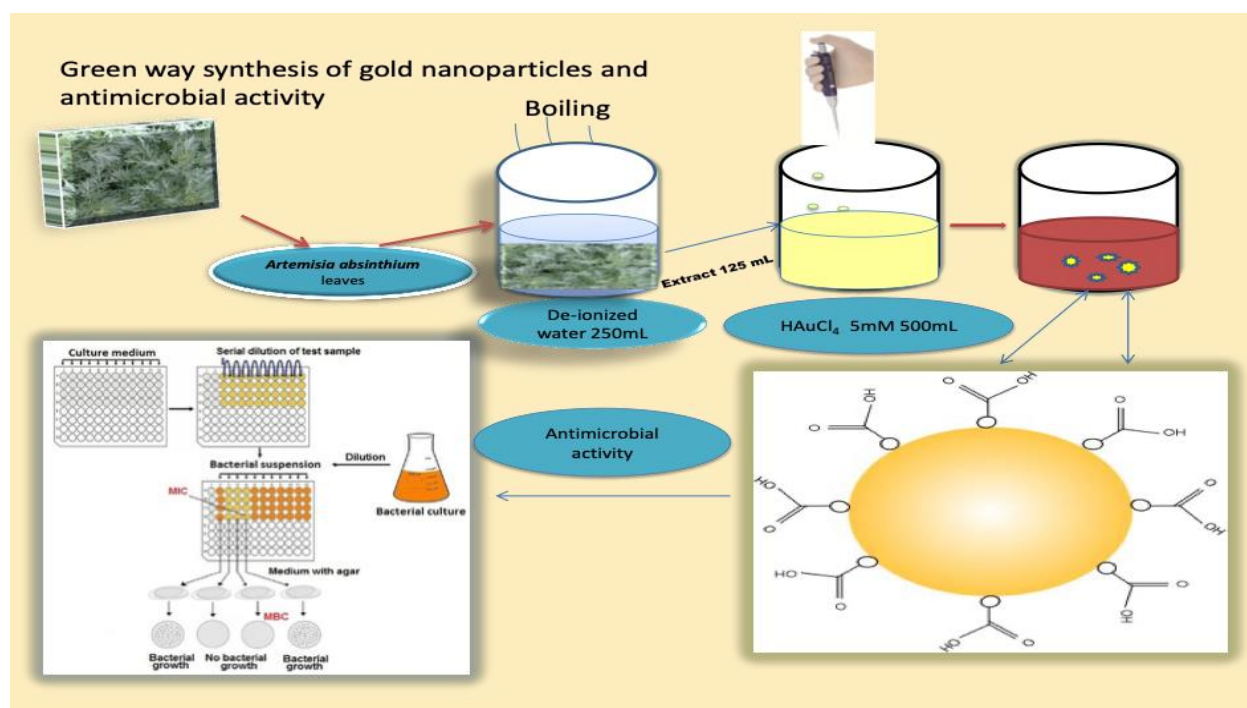


Figure 2. Schematic view of the synthesis of AuNPs with wormwood herb leaves extract.

Biosynthesis

Exactly 50 ml of the extract prepared from the leaves of the Wormwood herb and 250 ml of HAuCl_4 solution were placed in a 1000 ml flask and left to react at $45\text{ }^\circ\text{C}$ after being simply shaken by hand. The reaction mixture was found to change color in accordance with time. The liquid content obtained as a result of the reaction was centrifuged with an OHAUS FC 5706 device at 6.000 rpm for 15 minutes. After being washed several times, the precipitated solid was left to dry in an oven at $75\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 hours. The obtained particles were then prepared for characterization.

The phytochemicals in plant extracts reduce Au^{+3} to Au^0 and, thus, form AuNPs (Patra et al., 2016; Murphin Kumar et al., 2017). Such extracts are both reducing and stabilizing (Giljohann et al., 2010).

Characterization

UV–visible spectroscopy

The absorbance values depending on physical color change (0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 and 180 minutes) were examined by using an Agilent Cary 60 UV-visible (UV-vis) spectrophotometer. UV-vis spectroscopy was used to observed the surface plasmon resonance (SPR) bands of the biosynthesized AuNPs. Thus, the formation and presence of the AuNPs were evaluated.

Fourier transform infrared spectroscopy

To evaluating the phytochemicals and functional groups responsible for synthesis (reduction reaction) in wormwood leaf extract used, the measurement was performed with Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy (Perkin Elmer Spectrum One instrument).

Energy dispersive X-ray spectrum and scanning electron microscopy

The morphological images and element composition of the particles were evaluated with EVO 40 LEQ scanning electron microscopy (SEM) - energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDX) device.

X-ray diffraction

The crystal structure of the particles was evaluated by a RadB-DMAX II computer-controlled X-ray diffractometer analysis, while the crystal particle size was calculated using the Debye-Scherrer equation (Jeyaraj et al., 2019).

Thermal gravimetric analysis

Using a Shimadzu TGA-50 device, the degradation data of the AuNPs between 25-1000 °C and the thermogravimetric analysis (TGA) of the particles with a flow rate of 20 mL/min in the atmosphere of N₂ (g) with a heating rate of 10 °C /min, and their durability were checked after heat treatment.

Preparation of the Broth and Microorganism Suspensions for Antimicrobial Activity

Investigations were performed to determine the suppressing effects of the AuNPs on the growth of micro-organisms by the microdilution method to determine the minimum inhibitory concentration (MIC). Microorganism suspensions were prepared according to the 0.5 McFarland (McFarland, 1907; Gholami-Shabani et al., 2015) concentration with Gram-negative *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, gram-positive *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Streptococcus pyogenes* ATCC 19615 bacteria and *Candida albicans* ATCC 10231 yeast.

A Muller Hinton liquid medium was used for the bacteria, while an RPMI medium was used for *C. albicans*. Media, nanoparticle and microorganism suspensions were added to the microplates and the inoculated cultures were incubated at 37 °C for 24 h. The antimicrobial effects of the commercially available colistin, fluconazole, vancomycin antibiotics and 1 mM gold solution were also examined for comparison.

RESULTS AND DISCUSSION

UV–visible spectroscopy analysis

After the extract of the wormwood herb and 1 mM HAuCl₄ (gold solution) were mixed the color change was observed. Measurements were taken at different time intervals, namely, 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 and 180 minutes, using a UV-vis spectroscopy and the color was found to change from light yellow to dark pink-red with the formation of vibrations on the SPR (Dubey et al., 2010) due to reduction (Figure 3). In a study, in which the synthesis of AuNPs was performed using the extract of the *Salvia officinalis* plant, it was determined that the color change from yellow to dark pink

was linked to the formation of the AuNPs (Mythili et al., 2018). A similar conclusion was also made in a study in which the biological synthesis of AuNPs was carried out with the leaf extract of *Ziziphus zizyphus* (Aravinthan et al., 2016). When the UV-vis spectra of the present study were examined, it was determined that the maximum absorbance value at 528 nm indicated the formation and presence of the AuNPs. In a biosynthesis study conducted with the leaf extract of *Satureja hortensis*, the absorbances of AuNPs at a maximum wavelength of 528 nm were found (Teimuri-mofrad et al., 2017). Absorbance band values in the range of 500–600 nm indicate the presence of AuNPs (Mubarakali et al., 2011). In a different synthesis study performed using the extract of the *Marsdenia tenacissima* plant, the absorbance peaks between 525-540 nm were linked to the formation of AuNPs (Khoshnamvand et al., 2019).

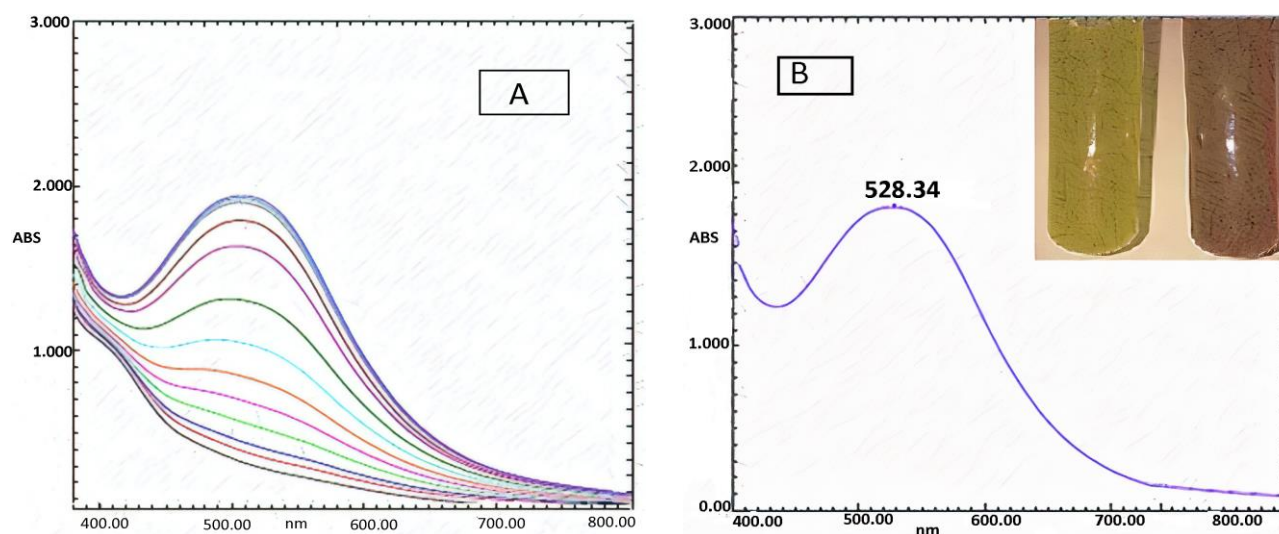


Figure 3 A. Result of UV -Vis spectroscopy analysis at the time-dependent formation of AuNPs. B. Maximum absorbance value of AuNPs by using UV-Vis Spectrophotometer

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy was used to characterize the functional groups responsible for the reduction of the phytochemicals in the Wormwood herb extract, which was used for synthesis. It can be said that the changes in the functional groups after the reduction in the FT-IR spectra were responsible for the formation of AuNPs by taking an active role in the reduction of the phytochemicals in the extract (Figure 4). When the functional groups that took part in the reduction during the formation of AuNPs were examined, it was observed that the peak between 3325.68-3324.10 cm^{-1} caused -OH stretching, the peak between 1636.31-1634.82 cm^{-1} caused $-\text{C} = \text{O}$ I amide band and the peak at 2360 cm^{-1} caused aldehyde related -CH stretching. After the extract and metal salt interaction, it was determined that these groups may be responsible for the reduction of the 1-2 cm^{-1} change in the $-\text{OH}$ and $-\text{C} = \text{O}$ groups, respectively (Figure 4). Aldehyde groups are considered to be one of the functional groups responsible for the reduction in synthesis (Khoshnamvand et al., 2019). In herbal synthesis studies that supported the data of the present study, it was reported that the NH and/or OH, (C=O) NH_2 groups were found to be responsible for reduction (Dwivedi et al., 2010; Kumar et al., 2013).

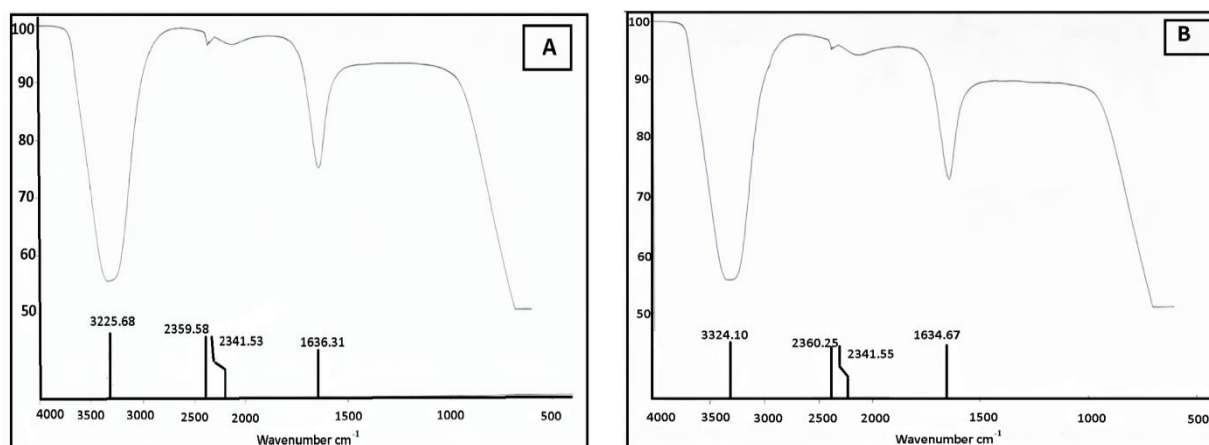


Figure 4 A. FTIR Analysis of obtained extract from the leaf of Wormwood herb B. Changes of existing functional groups in Wormwood herb after synthesis.

Energy dispersive X-ray spectrum and scanning electron microscopy analyses

Based on the EDX data, the element composition was found to be comprised mainly of gold. Other peaks were caused by pollution from the Wormwood herb extract (Figure 5). Similar results were obtained in synthesis studies conducted with *Cymbopogon citratus* and *Pistia stratiotes* extracts using an environmentally friendly method as the peaks corresponding to the gold in the composition of AuNPs were determined (Anuradha et al., 2015; Murugan et al., 2015). According to the SEM images, the AuNPs exhibited spherical and rectangular morphology below 100 nm. In a synthesis study conducted with *Cinnamomum camphora* extract, AuNPs were found to exhibit spherical appearance between 55-80 nm (Oueslati et al., 2020). AuNPs synthesized with *Trianthema decandra* L. and *Andrographis peniculata* extracts were reported to exhibit spherical morphology between 37-79 and 56±12 nm, respectively (Aljabali et al., 2018).

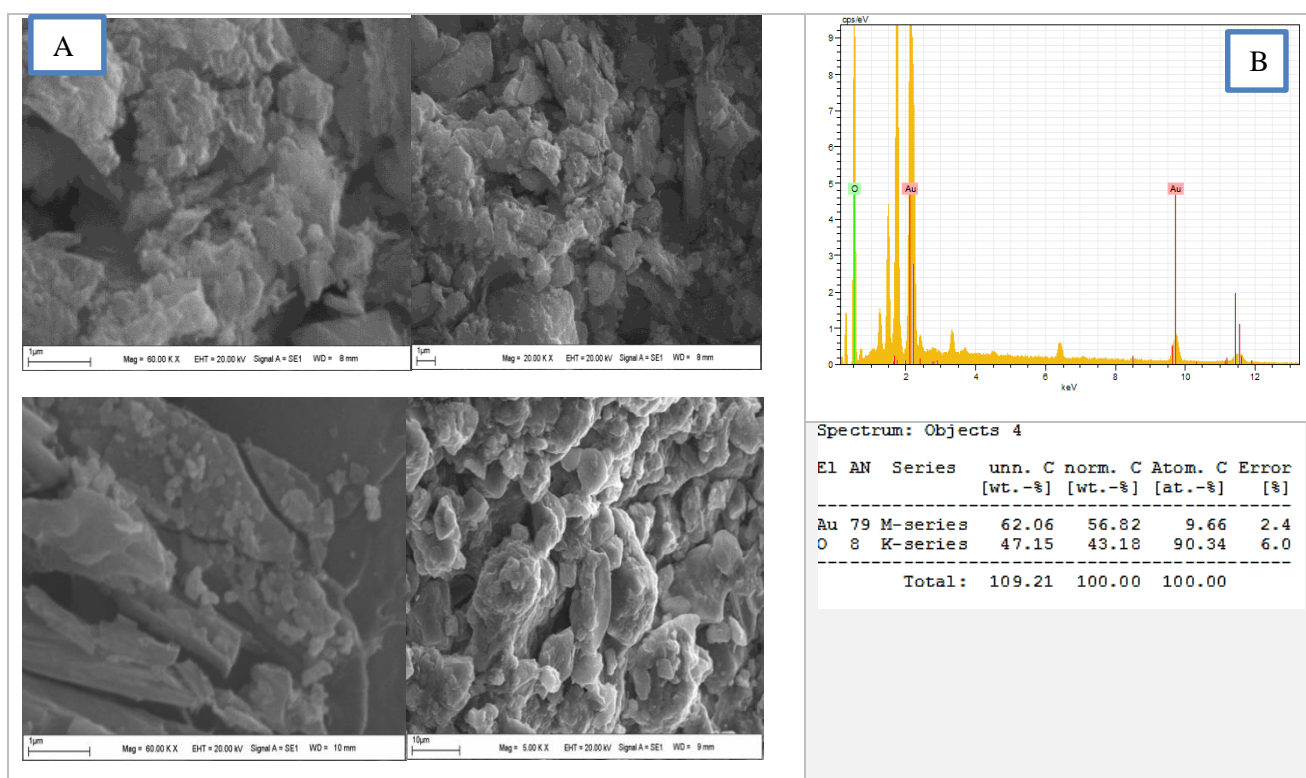


Figure 5 A. SEM results of AuNPs

B. EDX profile of AuNPs.

X-ray diffraction analysis data

When X-ray diffraction (XRD) analysis data was examined (Figure 6), it was determined that the peaks at 111° , 200° , 220° and 311° corresponding to 2θ showed the cubic crystal structure of AuNPs. The numerical values corresponding to these peaks were 38.053, 44.24, 66.99 and 77.71 respectively. In the synthesis with the extracts of the *Satureja hortensis* (Gharehyakheh et al., 2020), *Marsdenia tenacissima inhibits* (Sun et al., 2019) and *Ginkgo biloba* (Zha et al., 2017) plants the crystal structures of AuNPs were found at 111° , 200° , 220° and 311° peaks. The crystal size of the AuNPs calculated according to the Debye-Scherrer equation (Jacob et al., 2015; Jeyaraj et al., 2019) was determined as 13.40 nm.

$$D = K\lambda/(\beta \cos\theta)$$

D = size of the particle (nm),

K = Constant (0.89),

λ = Wavelength X-ray (1.5406 Å),

β = Half the value of the highest peak in radians (FWHM=1.267) and

2θ = specified as the angle of refraction (38.053)

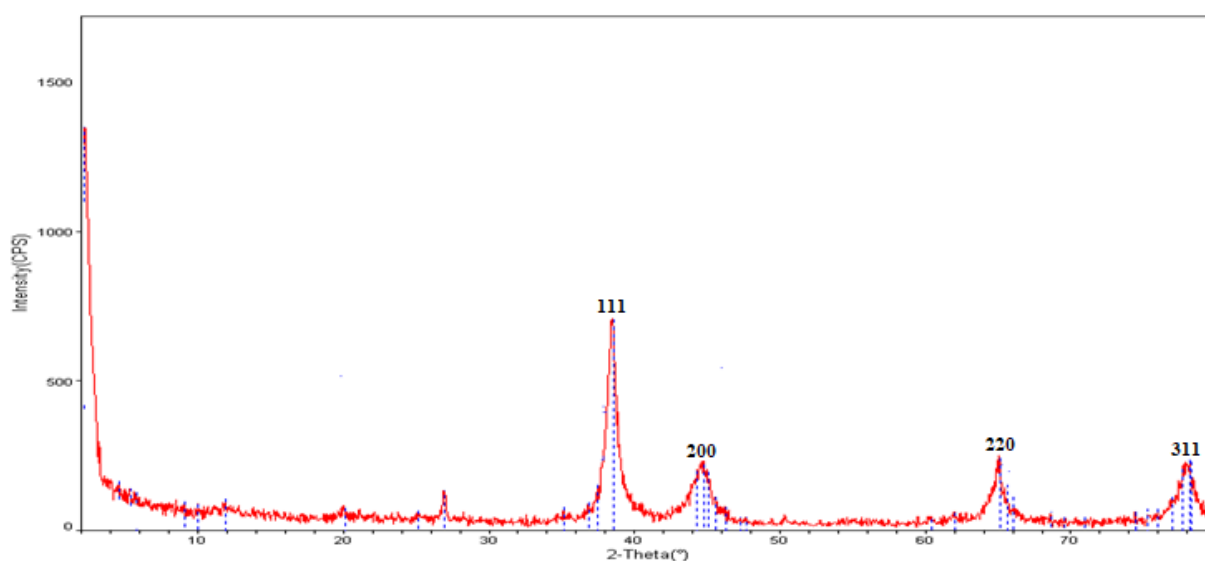


Figure 6. Diagram of XRD and phase analysis of AuNPs.

Thermal gravimetric analysis data

According to the results of the thermal gravimetric analysis - differential thermal analysis (TGA-DTA) (Figure 7), it can be seen from the curve that a 4.68% mass loss at $75.1-224.5^\circ\text{C}$ was caused by moisture and an 18.35% mass loss at $225-540^\circ\text{C}$ consisted of organic structures present in the plant extract. The mass loss of 3.26% mass at -1000°C showed that the nanomaterial was slowly degrading. These results showed that the particles obtained were stable even at high temperatures. The TGA-DTA data of another study, in which nanoparticles were obtained using an eco-friendly method, were interpreted in a similar way to the present study (Gharehyakheh et al., 2020).

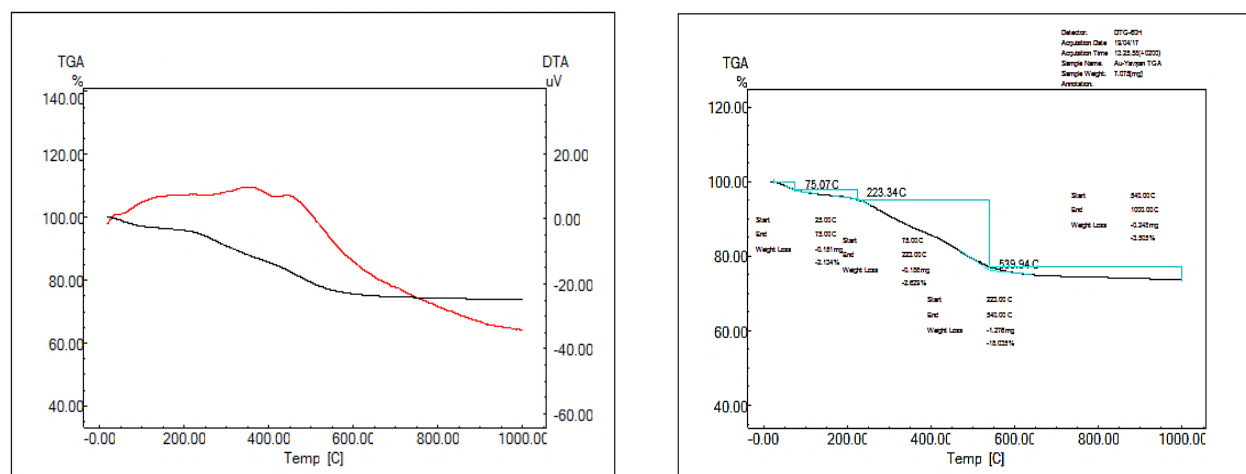


Figure 7. TGA-DTA results of AuNPs synthesized from Wormwood herb

Antimicrobial activities of the AuNPs

The nanoparticles obtained by green synthesis form reactive oxygen species (ROS), which negatively affect cell organelles and the structures in the cell have an affinity for these species (Sun et al., 2019). AuNPs adhere to the cell walls of bacteria and break down the cell membrane. They interact with phosphorus-containing structures, such as proteins and DNA, and negatively affect their function (Gopinath et al., 2016; Pirithiviraj et al., 2016). In this study, the inhibitory effects of the AuNPs obtained on Gram (+) *S. aureus*, ATCC 29213 and *S. pyogenes* ATTC 19615, Gram (-) *E. coli* ATCC25922 and *P. aeruginosa* ATCC 27853 strains and *C. albicans* yeast were examined. The obtained AuNPs were found to have inhibitory effects on Gram (+) *S. aureus*, ATCC 29213 and *S. pyogenes* ATTC 19615, Gram (-) *E. coli* ATCC25922 and *P. aeruginosa* ATCC 27853 strains and *C. albicans* ATTC 10231 yeast at concentrations of 0.250 and 0.125, 0.125 and 0.033, 0.66 mg mL⁻¹. The AuNPs were found to have a higher concentration effect on gram-positive bacteria due to the thick cell wall structure of these bacteria (Murugan et al., 2015). It has been reported that AuNPs synthesized with *Anacardium occidentale* extract had anti-microbial effects on gram-positive and negative bacteria (Anuradha et al., 2015). In a study regarding green synthesis, it was reported that a 5 mg/L concentration was insufficient for anti-fungal activity (Aravinthan et al., 2017). AuNPs synthesized with *Allium saralicum* have been reported to have a destructive effect on 2 mg/ml of *P. aeruginosa* and *E. coli*, 4 mg/ml of *S. aureus* and 8 mg/ml of *C. albicans* (Huang et al., 2007). When compared to other studies in the literature, it was determined that the AuNPs obtained in the present study had an inhibitory effect on low concentrations of *C. albicans* yeast and other gram (+) and gram (-) bacteria (Table 1).

Table 1. MIC values of synthesized gold nanoparticles (AuNPs) (mg mL⁻¹) on H₂AuCl₄ solution and, *S. aureus*, *S. pyogenes* (vancomycin), *C. albicans* (fluconazole) and *P. aeruginosa*, *E. coli* (colistin) microorganisms.

	Tested Organisms	AuNPs [mg mL ⁻¹]	H ₂ AuCl ₄ .3H ₂ O [mg mL ⁻¹]	Antibiotic [mg mL ⁻¹]
Gram (+) bacterial strains	<i>S. aureus</i> (ATCC 29213)	0.250	0.5	2
	<i>S. pyogenes</i> (ATTC 19615)	0.125	0.25	1
Gram (-) bacterial strains	<i>E. coli</i> (ATCC25922)	0.125	0.25	1
	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853	0.033	0.1	1
Fungi	<i>C. albicans</i> (ATTC 10231)	0.066	0.25	2

CONCLUSION

The interest in ecologically friendly synthesis methods on a global scale is increasing day by day. With the increase in their usage, the synthesis of metallic nanoparticles is becoming more and more significant. AuNPs are used in many medical applications as anti-cancer, anti-microbial and anti-oxidant agents' due to their biocompatibility. In light of this information, in the present study, AuNPs were synthesized with the extract of the *Artemisia absinthium* plant using an eco-friendly, simple and cost-effective method. The nanoparticles showed a suppressive effect at low concentrations on the growth of microorganisms. By improving the synthesis steps, the AuNPs can be used in various medical applications and, due to their stability at high temperatures, they can also be used in different areas that require heat treatment.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are thankful to Mardin Artuklu University for providing all necessary research facilities to carry out this research.

REFERENCES

- Aljabali AAA, Akkam Y, Al-Zoubi MS, Al-Batayneh KM, Al-Trad B, Abo-Alrob O, Alkilayn AM, Benamara M, Evans DJ, 2018. Synthesis of Gold Nanoparticles Using Leaf Extract of *Ziziphus zizyphus* and their Antimicrobial Activity. *Nanomaterials-Basel* 8(3): 1–15.
- Ankamwar B, 2010. Biosynthesis of Gold Nanoparticles (Green-Gold) Using Leaf Extract of *Terminalia catappa*. *Journal of Chemistry* 7(4): 1334–1339.
- Anuradha J, Abbasi T, Abbasi SA, 2015. An eco-friendly method of synthesizing gold nanoparticles using an otherwise worthless weed pistia (*Pistia stratiotes* L.). *Journal of Advanced Research* 6(5): 711–720.
- Aravinthan A, Kamala-Kannan S, Govarathanan M, Kim JH, 2016. Accumulation of biosynthesized gold nanoparticles and its impact on various organs of Sprague Dawley rats: a systematic study. *Toxicology Research* 5: 1503-1511.
- Balalakshmi C, Gopinath K, Govindarajan M, Lokesh R, Arumugam A, Alharbi NS, Kadaikunnan S, Khaled JM, Benelli G, 2017. Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using a Cheap *Sphaeranthus Indicus* Extract: Impact on Plant Cells and the Aquatic Crustacean *Artemia nauplii*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 173: 598-605.
- Chaudhry N, 2018. Bio-inspired nanomaterials in agriculture and food: Current status, foreseen applications and challenges. *Microbial Pathogenesis* 123: 196–200.
- Dubey SP, Lahtinen M, Sillanpää M, 2010. Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of *Rosa rugosa*. *Colloids and Surfaces A* 364(1–3): 34–41.
- Dwivedi AD, Gopal K, 2010. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract", *Colloids and Surfaces A* 369(1–3): 27–33.
- Gharehyakheh S, Ahmeda A, Haddadi A, 2020. Effect of gold nanoparticles synthesized using the aqueous extract of *Satureja hortensis* leaf on enhancing the shelf life and removing *Escherichia coli* O157 : H7 and *Listeria monocytogenes* in minced camel ' s meat : The role of nanotechnology in the food industry. *Applied Organometallic Chemistry* 34(4): 1–11.
- Gholami-Shabani M, Shams-Ghahfarokhi M, Gholami-Shabani Z, Akbarzadeh A, Riazi G, Ajdari S, Amani A, Razzaghi-Abyaneh M, 2015. Enzymatic Synthesis of Gold Nanoparticles Using Sulfite Reductase Purified from *Escherichia Coli*: A Green Eco-Friendly Approach. *Process Biochemistry* 50: 1076-1085.
- Giljohann DA, Seferos DS, Daniel WL, Massich MD, Patel PC, Mirkin CA, 2010. Gold Nanoparticles for Biology and Medicine *Angewandte Chemie International Edition in English* 49(19): 3280–3294.

- Gopinath K, Kumaraguru S, Bhakayaraj K, Mohan S, Venkatesh KS, Esakkirajan M, Kaleeswarran P, Alharbi NS, Kadaikunnan S, Govindarajan M, Benelli G, Arumugam A, 2016. Green synthesis of silver, gold and silver/gold bimetallic nanoparticles using the *Gloriosa superba* leaf extract and their antibacterial and antibiofilm activities. *Microbial Pathogenesis* 101: 1–11.
- Gunalan S, Rajeshwari S, Venckatesh R, 2012. Green Synthesized ZnO Nanoparticles against Bacterial and Fungal Pathogens. *Progress in Natural Science: Materials International* 22: 693-700.
- Huang H, Yang X, 2004. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles : a green method. *Carbohydrate Research* 339: 2627–2631.
- Huang J, Li Q, Sun D, Lu Y, Su Y, Yang X, Wang H, Wang Y, Shao W, He N, Hong J, Chen C, 2007. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf. *Nanotechnology* 18(10): 105104.
- Jacob R, Harikrishnan GN, Isac J, 2015. Structural and Morphological Studies of Nanocrystalline Ceramic $BaSr_{0.9}Fe_{0.1}TiO_4$. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 41: 100-117.
- Jeyaraj M, Gurunathan S, Qasim M, Kang MH, Kim JH, 2019. A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles. *Nanomaterials* 9(12): 1-41.
- Kanchi S, Kumar G, Lo AY, Tseng CM, Chen SK, Lin CY, Chin TS, 2018. Exploitation of de-oiled jatropha waste for gold nanoparticles synthesis: A green approach. *Arabian Journal of Chemistry* 11(2): 247–255.
- Khan SA, Shahid S, Bashir W, Kanwal S, Iqbal A, 2017. Synthesis, characterization and evaluation of biological activities of manganese doped zinc oxide nanoparticles. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research* 16: 2331-2339.
- Khan SA, Shahid S, Lee CS, 2020. Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Using Leaf Extract of *Clerodendrum inerme*; Characterization, Antimicrobial, and Antioxidant Activities. *Biomolecules* 10: 835.
- Khan SA, Shaid S, Shahid B, Fatima U, Abbasi SA, 2020. Green Synthesis of MnO Nanoparticles Using *Abutilon indicum* Leaf Extract for Biological, Photocatalytic, and Adsorption Activities. *Biomolecules* 10: 785.
- Khoshnamvand M, Ashtiani S, Huo C, Saeb SP, Liu J, 2019. Use of *Alcea rosea* leaf extract for biomimetic synthesis of gold nanoparticles with innate free radical scavenging and catalytic activities. *Journal of Molecular Structure* 1179: 749–755.
- Kobashigawa JM, Robles CA, Martínez Ricci ML, Carmarán CC, 2018. Influence of strong bases on the synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using the ligninolytic fungi *Trametes trogii*, *Saudi Journal of Biological Sciences* 4–10.
- Kumar KP, Paul W, Sharma CP, 2013. Green synthesis of gold nanoparticles with *Zingiber officinale* extract : Characterization and blood compatibility. *Process Biochemistry* 46(10): 2007–2013.
- Kumar P, Saravana M, Vimalin J, Malathi J, Ignacimuthu S, 2018. Anticancer Effects of One-Pot Synthesized Biogenic Gold Nanoparticles (Mc-AuNps) against Laryngeal Carcinoma. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 44: 118–128.
- McFarland J, 1907. Nephelometer: an instrument for media used for estimating the number of bacteria in suspensions used for calculating the opsonic index and for vaccines. *Journal of the American Medical Association* 14: 1176-1178.
- Menon S, Rajeshkumar S, Venkat-Kumar S, 2017. A review on biogenic synthesis of gold nanoparticles, characterization, and its applications. *Resource-Efficient Technologies* 3(4): 516–527.
- Mubarakali D, Thajuddin N, Jeganathan K, Gunasekaran M, 2011. Biointerfaces Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens. *Colloids and Surface B* 85(2): 360–365.
- Murphin Kumar PS, Mubarak Ali D, Saratale RG, Saratale GD, Pugazhendhi A, Gopalakrishnan K, Thajuddin N, 2017. Synthesis of nano-cuboidal gold particles for effective antimicrobial property against clinical human pathogens. *Microbial Pathogenesis* 113: 68–73.

- Murugan K, Benelli G, Panneerselvam C, Subramaniam J, Jeyalalitha T, Dinesh D, Nicoletti M, Hwang JS, Suresh U, Madhiyazhagan P, 2015. Cymbopogon citratus-synthesized gold nanoparticles boost the predation efficiency of copepod *Mesocyclops aspericornis* against malaria and dengue mosquitoes. *Experimental Parasitology* 153: 129–138.
- Mythili R, Selvankumar T, Srinivasan P, Sengottaiyan A, Sabastinraj J, Ameen F, Al-Sabri A, Kamala-Kannan S, Govarthanan M, Kime H, 2018. Biogenic synthesis, characterization and antibacterial activity of gold nanoparticles synthesised from vegetable waste. *Journal of Molecular Liquids* 262: 318–321.
- Oueslati MH, Ben-Tahar L, Harrath AH, 2020. Synthesis of ultra-small gold nanoparticles by polyphenol extracted from *Salvia officinalis* and efficiency for catalytic reduction of p-nitrophenol and methylene blue. *Green Chemistry Letters and Reviews* 13(1): 18-26.
- Patra JK, Gitishree D, Baek KH, 2016. Phyto-Mediated Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using the Rind Extract of Watermelon (*Citrullus lanatus*) under Photo-Catalyzed Condition and Investigation of Its Antibacterial, Anticandidal and Antioxidant Efficacy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B* 161: 200-210.
- Philip D, 2010. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 42(5): 1417–1424.
- Piruthiviraj P, Anita M, Poornimau P, 2016. Gold Nanoparticles Synthesized by *Brassica oleracea* (Broccoli) Acting as Antimicrobial Agents against Human Pathogenic Bacteria and Fungi. *Applied Nanoscience* 6: 467-473.
- Rajathi FAA, Arumugam R, Saravanan S, Anantharaman P, 2014. Phyto fabrication of gold nanoparticles assisted by leaves of *Suaeda monoica* and its free radical scavenging property. *Journal of Photochemistry and Photobiology B* 135: 75e80.
- Santhosh AS, Sandeep S, Kumara Swamy N, 2019. Green synthesis of nano silver from *Euphorbia geniculata* leaf extract: Investigations on catalytic degradation of methyl orange dye and optical sensing of Hg²⁺. *Surface and Interface Analysis* 14: 50–54.
- Shahid S, Fatima U, Sajjad R, Khan SA, 2019. Bioinspired Nanotheranostic Agent: Zinc Oxide; Green Synthesis and Biomedical Potential. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 14(4): 1023-1031.
- Shaid S, Khan SA, Ahmad W, Fatima U, Knawal S, 2018. Size-dependent Bacterial Growth Inhibition and Antibacterial Activity of Ag-doped ZnO Nanoparticles under Different Atmospheric Conditions. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences* 80(1): 173-180.
- Shao Y, Wu C, Wu T, Yuan C, Chen S, Ding T, Ye X, Hu Y, 2018. Green synthesis of sodium alginate-silver nanoparticles and their antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules* 111: 1281-1292.
- Sun B, Hu N, Han L, Pi Y, Gao Y, Chen K, 2019. “Anticancer activity of green synthesised gold nanoparticles from *Marsdenia tenacissima* inhibits A549 cell proliferation through the apoptotic pathway, *Artif. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 47(1): 4012–4019.
- Teimuri-mofrad R, Hadi R, Tahmasebi B, Farhoudian S, 2017. Green synthesis of gold nanoparticles using plant extract. *Nanochemistry Research* 2(1): 8–19.
- Zha J, Dong C, Wang X, Zhang X, Xiao X, Yang X, 2017. Green synthesis and characterization of monodisperse gold nanoparticles using *Ginkgo Biloba* leaf extract. *Optik (Stuttg)*. 144: 511-521.

Sulu Çözeltilerde Hg²⁺ Tespiti için Sinamaldehyit Türevi Bir Kolorimetrik Sensör

Ziya AYDIN^{1*}

ÖZET: Ağır metal iyonları insan gıda zincirine girdiklerinde insanın merkezi sinir sistemine, karaciğerine, böbreğine, kemiğine ve dişlerine ciddi zararlar vermektedir. Bu nedenle, toksik metal iyonlarının basit, hızlı, hassas ve düşük maliyetli tanımlanması için yeni tekniklerin geliştirilmesi halk sağlığının iyileştirilmesi için gereklidir. Ağır metal iyonlarının kolorimetrik sensörler yardımıyla çıplak gözle algılanması, her insan tarafından uygulanabilirliği nedeniyle önem taşımaktadır. Bu çalışmada, kolay uygulama potansiyeli olan 3-methyl-4-((3-phenylallylidene)amino)phenol (SAR) bileşiğinin sensör özelliği incelenmiştir. Sensörün yapısı, ¹H NMR, ¹³C NMR ve kütle spektrometresi ile doğrulanmıştır. Uygulamalarda, ilk olarak sensörün rengi metal iyonlarıyla / metal iyonları olmadan karşılaştırılmış, daha sonra ölçümler UV-Vis spektrofotometresinde yapılmıştır. UV-Vis spektroskopik çalışmaları, SAR'ın MeOH (metanol) / H₂O (su) (v/ v 1: 1) içerisinde Hg²⁺ iyonlarına yüksek seçicilik ve duyarlılığı gösterdiğini ortaya koymuştur. Sensör, sarıdan pembeye renk değiştirerek Hg²⁺ iyonlarını algılamıştır. SAR ve Hg²⁺ arasındaki kompleks stokiyometrisi, Job yöntemi ve 528 nm'de UV-Vis titrasyon değerleri kullanılarak hesaplanmış ve 2:1 olarak bulunmuştur. Bağlanma sabiti $1.56 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, sensör ve Hg²⁺ arasındaki bağlanma tersinirdir. Tespit sınırı da belirlenmiş ve $7.89 \times 10^{-6} \text{ M}$ olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sinamaldehyit, kolorimetrik, Hg²⁺, sensör

A Cinnamaldehyde-based Colorimetric Sensor for Hg²⁺ Detection in Aqueous Solutions

ABSTRACT: When heavy metal ions join the human food chain, they cause severe harm to the human liver, bone, kidney, teeth, and central nervous system. Therefore, the development of new techniques for rapid, easy, simple, reliable, and low-cost identification of toxic metal ions is a key point for improving public health. Naked eye detection of hazardous metal ions with colorimetric sensors has been gained attention due to its applicability among common people. In this study, the sensor properties of 3-methyl-4-((3-phenylallylidene)amino)phenol (SAR) were investigated. The structure of the sensor were verified by Mass spectrometry, ¹H NMR, and ¹³C NMR. In the applications, firstly the color of the sensor was compared with/without metal ions, then the measurements were made in the UV-Vis spectrophotometer. UV-Vis spectroscopic studies exhibit that SAR shows excellent sensitivity and selectivity to Hg²⁺ ions in MeOH (methanol) / H₂O (water) (v/v, 1:1). SAR can detect Hg²⁺ ions by color change from yellow to pink. Job's method and UV-Vis titration values at 528 nm were used to determine the complex stoichiometry between SAR and Hg²⁺ and the complex (SAR/Hg²⁺) stoichiometry was found to be 2:1. The binding constant was found to be $1.56 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$. Additionally, the binding between the sensor and Hg²⁺ was reversible. The limit of detection was also determined and calculated as $7.89 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Keywords: Cinnamaldehyde, colorimetric, Hg²⁺, sensor

¹Ziya AYDIN (Orcid ID: 0000-0001-8074-9510), Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Karaman, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ziya AYDIN, e-mail: ziyaydin@kmu.edu.tr

INTRODUCTION

With the development of industrial technology, significant pollution of water, air and soil emerges as a major problem for public health. In addition, enormous quantity of heavy metals pollution has been produced to living environment owing to their widely use in industrial sectors (Tchounwou et al., 2012; Masindi and Muedi, 2018). Mercury(II) (Hg²⁺) is one of most lethal heavy metal ions, and it is commonly found in soil, water, and air of daily living environments (Bhand and Sarkar, 2005). Hg²⁺ ions are very toxic even at low concentrations and it easily bond with thiol groups found in amino acids and some enzymes (De Silva et al., 2002; Rubino, 2015). It causes great irreversible damage in humans by affecting the central nervous system and cardiovascular organs (Houston, 2011; Azevedo et al., 2012). Therefore, there has been great interest in the development of fast, efficient, and high throughput methods to monitor Hg²⁺ ions level in environment. Compared to time-consuming and expensive methods such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Passariello et al., 1996), atomic absorption spectroscopy (Erleben and Ruzicka, 2005), and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) (Han et al., 2006), optical methods (fluorometric or colorimetric) are all widely preferred due to their advantages including inexpensive, simplicity in use and simple sample pretreatment.

In recent years, several fluorescent sensors have been reported for the detection of Hg²⁺ such as coumarin-based (Chen et al., 2019; Cao et al., 2019), rhodamine-based (Aydin et al., 2014; Hong et al., 2019), perylene-based (Chen et al., 2020), and pyroazole-based (Tigreros and Portilla, 2020) sensors. Most recently, colorimetric sensors have been gaining interest owing to their applicability by common people (Upadhyay et al., 2019). However, most of these sensors have some weak points such as high detection limit, low selectivity and poor sensitivity, and synthetic difficulty. In order to develop better colorimetric sensors, Schiff base derivatives have gained much importance for specific metal ions because of their simple synthetic routes, rapid response time, high selectivity and low detection limit (Berhanu et al., 2019). Recently, some interesting Schiff base derivatives have been synthesized. Specifically, cinnamaldehyde-based Schiff base derivatives have been reported for the monitoring of metal ions such as Cu²⁺ (Aydin and Keles, 2020a), Cd²⁺ (Aydin and Keles, 2020b), Ag⁺ (Kang et al., 2018), Ni²⁺ (Peralta-Dominguez et al., 2015), Al³⁺ (Kar et al., 2015; Aydin and Keles, 2017) Cu²⁺/Hg²⁺ (Cho et al., 2019).

Herein, a cinnamaldehyde-based sensor SAR was synthesized and its sensor features were studied. In the applications, firstly the color of the sensor was compared with/without metal ions, then the measurements were collected in the UV-Vis spectrophotometer. UV-Vis spectroscopic studies reveal that SAR exhibited high sensitivity and selectivity to Hg²⁺ ions in MeOH/H₂O (v/v, 1:1). SAR can detect Hg²⁺ ions by color change from yellow to pink. Job's method and UV-Vis titration values at 528 nm were used to determine the complex stoichiometry between SAR and Hg²⁺ and it was found to be 2:1. The binding constant was determined to be $1.56 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$. The limit of detection was also determined and calculated as $7.89 \times 10^{-6} \text{ M}$.

MATERIAL AND METHOD

Chemicals and Instrumentation

Cinnamaldehyde and 4-amino-m-cresol were obtained from Sigma-Aldrich. The other chemicals used and the solvents in the experiments were commercially obtained. The solution of Fe³⁺ and Fe²⁺ was prepared separately by dissolving in 0.1 M HCl. The solutions of the metal ions used were prepared in deionized water from chloride salts or nitrate salts of them. Stock solution of SAR (1 mM) was prepared separately in MeOH and diluted to 100 μM with MeOH/water (v/v, 1:1). A NMR spectrometer (a Bruker

NMR spectrometer (Bruker Ultra shield Plus Biospin Avance III 400 MHz NaNoBay FT-NMR)) was used to record ¹H and ¹³C NMR spectra. Shimadzu UV-1800 spectrophotometer was used to record UV-Vis spectra. An Agilent LC-MS/MS Triple Quadrupole mass spectrometer was used to perform ESI-MS analyses. The pH measurements were collected using a Corning pH meter.

Synthesis of 3-methyl-4-((3-phenylallylidene)amino)phenol (SAR)

Cinnamaldehyde (0.37 mL, 2.85 mmol) and 4-amino-m-cresol (345 mg, 2.85 mmol) were dissolved separately in 5 mL ethanol and mixed for 2 hours at room conditions while stirring. The yellow solid was filtered with a filter paper and it was then washed with cold ethanol (2x10 mL). Yield 0.55 g (82%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.13 (d, 1H, N=CH), 7.74 (dd, 2H), 7.50 – 7.16 (m, 5H), 7.22 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 6.81 (d, 1H), 2.11 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 160.72, 154.68 (N=C), 146.47, 143.98, 143.27, 135.64, 134.00, 129.59, 128.52, 127.56, 119.07, 117.58, 18.07. ESI-MS (positive mode) found m/z 238.2 [SAR+H]⁺, calculated for C₁₆H₁₅NO [SAR] 237.1.

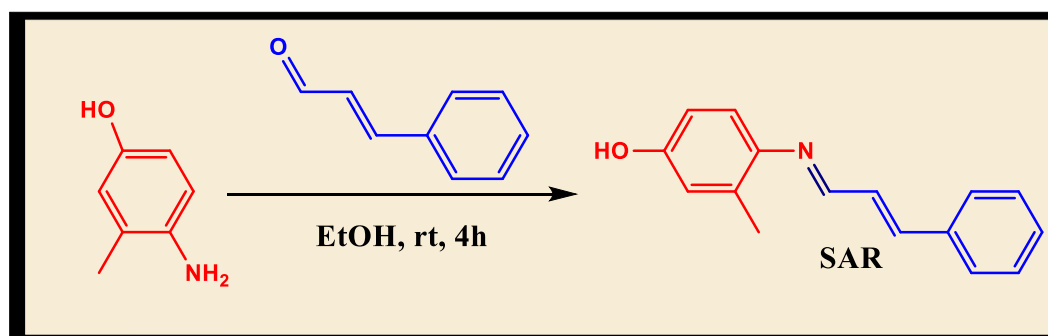
Procedures for UV-Vis studies

SAR (4.75 mg, 0.02 mmol) was dissolved in MeOH (20 mL) and 200 μL of the sensor was diluted to 1.800 mL MeOH/H₂O (v/v, 1:1) to make final concentrations of 100 μM. For each spectrum, 1.5 mL volume of the sensor solution was added to a quartz cuvette, and different stock solutions of cations were gradually added into the cuvette by using a micro-pipette. All absorption spectra were collected ranging between 300-850 nm. Upon addition of each metal ion tested to the sensors solutions, the spectral readings were recorded at ca. 5 minutes.

RESULTS AND DISCUSSION

Sensor Design and Synthesis

The sensor SAR, combining a cinnamaldehyde moiety (chromophore) and a Hg²⁺ receptor moiety formed by a nitrogen motif was designed for a colorimetric sensor for Hg²⁺. It is expected that there would be appearance intramolecular charge-transfer (ICT) (Xue et al., 2019; Aydin and Keles, 2020) between SAR and Hg²⁺ with following a significant color change and spectral change. The sensor, SAR, was synthesized in a one-step procedure (Scheme 1) and the sensor was characterized by mass spectrometry, ¹³C NMR, and ¹H NMR.



Scheme 1. Synthesis of SAR

Spectroscopic and Selectivity Studies

For the metal selectivity experiments of the sensor, 100 μM of the sensor and 100 μM of Hg²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, and Cd²⁺; 250 μM for Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and K⁺ in a cuvette in MeOH / H₂O (v: v, 1: 1) system were mixed separately, and the colors of the sensor before and after metal adding were compared. As shown in Figure 1a, the color of the sensor, which was initially yellow, turned into pink color following the addition of Hg²⁺.

Next, the absorption spectra of SAR with metal ions including Hg²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Cd²⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and K⁺ were collected. The solution of SAR alone (100 μM) shows an absorption maximum at 354 nm ($\epsilon = 2.18 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, only SAR). The addition of Hg²⁺ to this solution caused a decrease by providing absorption of maximum at 528 nm ($\epsilon = 2.05 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, SAR and Hg²⁺ 1:1 ratio) (Figure 1b), showing that the sensor gives a response to only Hg²⁺. The color change and the shift in wavelength are both clear indications of the intramolecular charge transfer (ICT) process during the complexation (Cesaretti et al., 2019; Aydin and Keles, 2020).

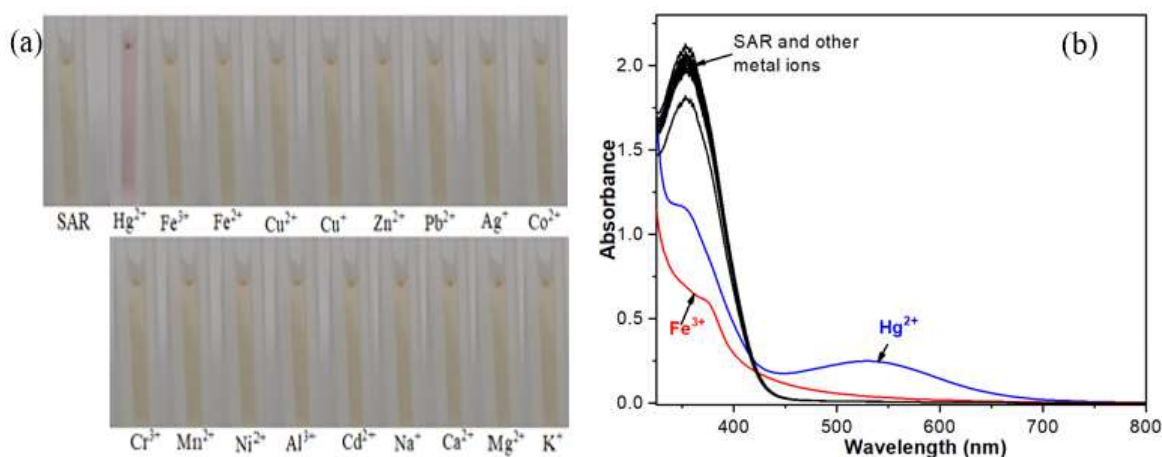


Figure 1. (a) Change in color of 100 μM NBAR with the metal ions tested (100 μM). (b) Absorption intensities of 100 μM SAR to different metal ions (100 μM for Hg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, and Cd²⁺; 250 μM for Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺, and K⁺) in MeOH/H₂O (v/v, 1:1)

Since there is a nitrogen atom in the binding parts of the sensor, SAR, it may give a response to hydrogen ions. The effect of pH on SAR and SAR + Hg²⁺ was studied in the range of 1-10 pH. HCl (0.1 M) and NaOH (0.1 M) solutions were used to adjust pH of the sensor and the complex. As seen in Figure 2a, SAR did not give response to hydrogen ions in the pH range of 5-9. However, at pH 1-3 the sensor is not stable and it responds to H⁺ ions at pH 4. The pH of the sensor MeOH / H₂O (1:1 v/v) mixture is 6.63 and the pH of SAR + Hg²⁺ pH is 6.20. These results show that pH does not affect the selectivity between the sensor and Hg²⁺.

Competition experiments were also carried out to confirm the high selectivity of the detection system. First, the metal ions tested (200 μM) were pre-incubated with SAR (100 μM). No notable change has been observed as expected (gray bars in Figure 2b). However, the addition of Hg²⁺ (100 μM) to each of them caused an increase in the absorption intensity at 528 nm (blue bars in Figure 2b). These results reveal that competitive metal ions used (higher concentration than SAR) did not affect the selectivity of SAR to Hg²⁺.

Binding Studies between Hg²⁺ and SAR

UV-Vis titration results and Job's method were used to understand the stoichiometry between Hg²⁺ and SAR. Hg²⁺ ions at different concentrations were added to the solution of SAR (100 μM), and UV-Vis spectra were collected after each addition. While the peak of SAR at 365 nm decreased with the increasing concentration of Hg²⁺, the peak caused by the SAR-Hg²⁺ complex increased at 528 nm. As shown in Figure 3a, the absorbance titration plot showed a typical sigmoidal curve. It was saturated

when 0.5 equivalent of Hg^{2+} was used. This titration experiment shows that the binding between SAR and Hg^{2+} is 2:1. Job's method was used such that total concentrations of Hg^{2+} and NSAR were $100 \mu\text{M}$ and their absorbance intensities were collected at 528 nm . As can be seen in Figure 3b, $[(\text{Hg}^{2+}) / (\text{Hg}^{2+} + \text{SAR})]$ ratio was found to be 0.33, and this indicates that the binding between the sensor and the metal is 2:1. This 2:1 binding ratio is reasonable. Hg^{2+} generally has a coordination number of four. Nitrogen atom on SAR involved in two of them while chloride (HgCl_2 used in the experiments) occupied other two (Lee et al., 2016). After the metal/sensor ratio was determined, the binding constant was found using a previously reported method (Aydin and Keles 2020b), using absorption values at 528 nm , and it was calculated as $1.56 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$.

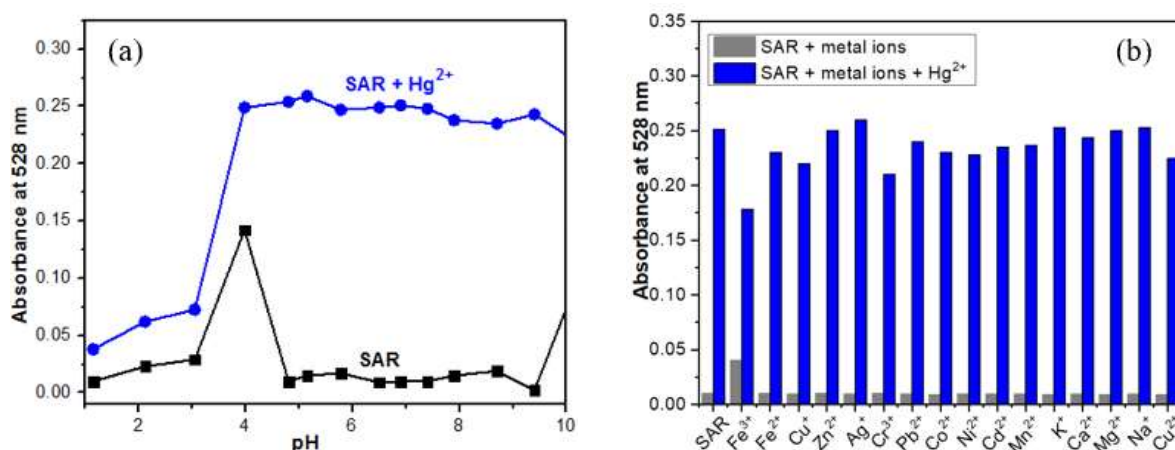


Figure 2. (a) Change of absorption (528 nm) of SAR ($100 \mu\text{M}$) and SAR + Hg^{2+} ($100 \mu\text{M}$) at different pH values in MeOH/ H_2O (v/v, 1:1) (b) Absorption responses of SAR ($100 \mu\text{M}$) to the presence of different metal ions ($200 \mu\text{M}$) (gray bar) followed by the addition of Hg^{2+} (blue bar) in MeOH/ H_2O (v/v, 1:1)

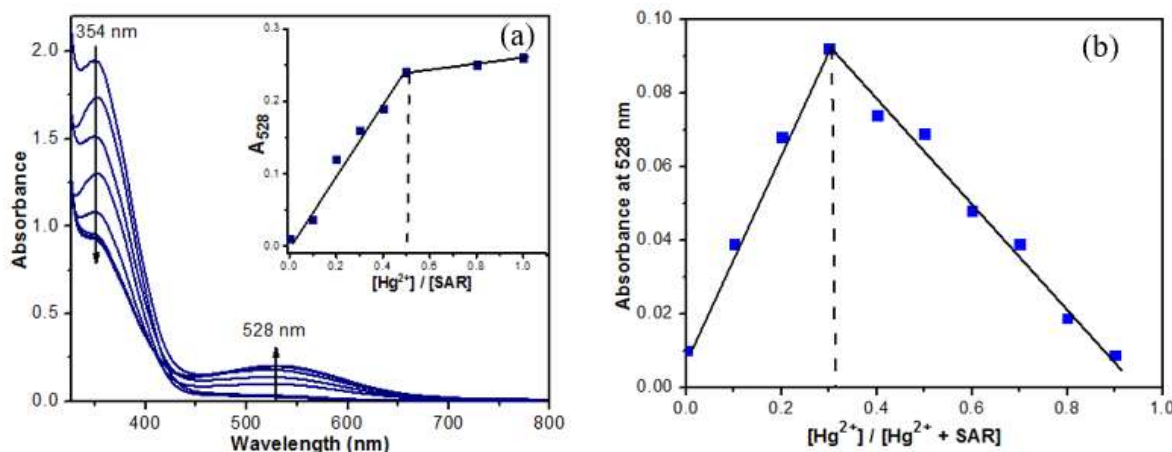


Figure 3. (a) Absorption spectra of SAR ($100 \mu\text{M}$) with the addition of different concentrations of HgCl_2 (0, 10, 20, 30, 40, 50, 75, and $100 \mu\text{M}$, respectively) in MeOH/ H_2O (1:1 v/v). (b) Job's plot

The reversibility of the binding between SAR and Hg^{2+} was also investigated using Na_2S (Aydin et al., 2014). The absorbance peak (528 nm) caused by SAR- Hg^{2+} complex vanished, and the absorbance peak (365 nm) of SAR was reappearance with the addition of Na_2S (Figure 4a). This case also resulted in a color change from pink to yellow. These results suggest that the complex between the sensor and Hg^{2+} is reversible. The possible structure of this process was presented in Scheme 2.

The absorption detection limit of SAR for Hg²⁺ was determined using the results of UV-Vis titration experiments. The absorption intensity of SAR at 528 nm showed good linear increase depending on the concentration of Hg²⁺ ions ranging from 0-50 μM ($R^2 = 0.979$) (Figure 4b). The detection limit for Hg²⁺ was calculated as 7.89 μM . The calculated detection limit is higher than that recommended by WHO; however, it is comparable with the reported values in literature (Lee et al., 2016; Hong et al., 2016).

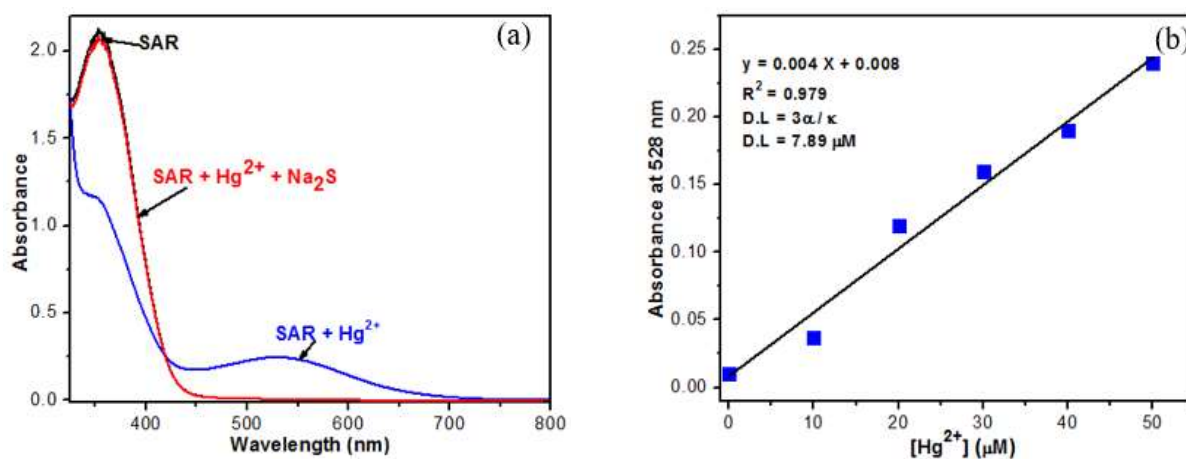
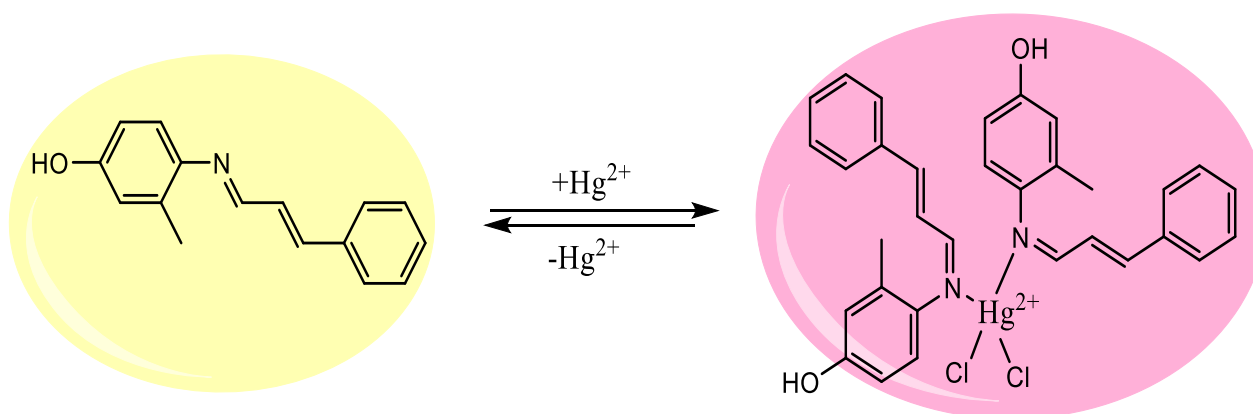


Figure 4. (a) Reversibility of SAR (100 μM) to Hg²⁺ ions by Na₂S. Black line: free SAR (100 μM), blue line: SAR + 1.0 equiv of Hg²⁺, red line: SAR + 1.0 equiv of Hg²⁺ + 2.0 equiv of Na₂S. (b) Linear relationship between absorbance intensity and Hg²⁺ concentration (0–50 μM) Detection limit of SAR towards Hg²⁺ by UV-Vis method



Scheme 2. Possible reversible binding mode between SAR and Hg²⁺

CONCLUSION

In this study, a cinnamaldehyde-based compound was investigated as a colorimetric sensor for the detection of metal ions. The results obtained exhibit that SAR has the excellent sensor properties for Hg²⁺ ions in aqueous solutions. Color change response, UV-Vis photo properties, high selectivity, resistance to pH, reversible response, and rapid response time of SAR make it an excellent sensor for the detection of Hg²⁺ ions in aqueous solutions. SAR also has a high binding constant ($1.56 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$) and low detection limit (7.89 μM) for Hg²⁺ ions.

REFERENCES

- Aydin Z, Keles M, 2017. Highly Selective Schiff Base Derivatives for Colorimetric Detection of Al³⁺. *Turkish Journal of Chemistry*, 41(1): 89-98.
- Aydin Z, Keles M, 2020a. Colorimetric Detection of Copper(II) Ions Using Schiff Base Derivatives. *ChemistrySelect*, 5(25): 7375-7381.
- Aydin Z, Keles M, 2020b. Colorimetric Cadmium Ion Detection in Aqueous Solutions by Newly Synthesized Schiff Bases. *Turkish Journal of Chemistry*, 44(3): 791-804.
- Aydin Z, Wei Y, Guo M, 2014. An “Off–On” Optical Sensor for Mercury Ion Detection in Aqueous Solution and Living Cells. *Inorganic Chemistry Communications*, 50: 84-87.
- Berhanu AL, Mohiuddin I, Malik AK, Aulakh JS, Kumar V, Kim KH, 2019. A Review of the Applications of Schiff Bases as Optical Chemical Sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116: 74-91.
- Bhan A, Sarkar NN, 2005. Mercury in the Environment: Effect on Health and Reproduction. *Reviews on Environmental Health*, 20(1): 39-56.
- Cao D, Liu Z, Verwilt P, Koo S, Jangjili P, Kim JS, Lin W, 2019. Coumarin-Based Small-Molecule Fluorescent Chemosensors. *Chemical Reviews*, 119(18): 10403-10519.
- Cesaretti A, Bonaccorso C, Carboni V, Giubila MS, Fortuna CG, Elisei F, Spalletti A, 2019. Dyes and Pigments, 162: 440-450.
- Chen CG, Vijay N, Thirumalaivasan N, Velmathi S, Wu SP, 2019. Coumarin-Based Hg²⁺ Fluorescent Probe: Fluorescence Turn-On Detection for Hg²⁺ Bioimaging in Living Cells and Zebrafish. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 219: 135-140.
- Chen S, Xue Z, Gao N, Yang X, Zang L, 2020. Perylene Diimide-Based Fluorescent and Colorimetric Sensors for Environmental Detection. *Sensors*, 20(3): 917.
- Cho H, Chae JB, Kim C, 2019. Cinnamaldehyde-Based Chemosensor for Colorimetric Detection of Cu²⁺ and Hg²⁺ in A Near-Perfect Aqueous Solution. *Chemistry Select*, 4(9): 2795-2801.
- DeSilva TM., Veglia G, Porcelli F, Prantner AM, Opella SJ, 2002. Selectivity in Heavy Metal-Binding to Peptides and Proteins. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 64(4): 189-197
- Erxleben H, Ruzicka J, 2005. Atomic Absorption Spectroscopy for Mercury, Automated by Sequential Injection and Miniaturized in Lab-On-Valve System. *Analytical Chemistry*, 77(16): 5124-5128.
- Fernandes Azevedo B, Barros Furieri L, Peçanha FM, Wiggers GA, Frizera Vassallo P, Ronacher Simões M, Stefanon I, 2012. Toxic Effects of Mercury on the Cardiovascular and Central Nervous Systems. *BioMed Research International*, 949048.
- Han FX, Patterson WD, Xia Y, Sridhar BM, Su Y, 2006. Rapid Determination of Mercury in Plant And Soil Samples Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, A Comparative Study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 170(1-4): 161-171.
- Hong M, Chen Y, Zhang Y, Xu D, 2019. A Novel Rhodamine-Based Hg²⁺ Sensor with A Simple Structure and Fine Performance. *Analyst*, 144(24): 7351-7358.
- Hong M, Lu X, Chen Y, Xu D, 2016. A novel rhodamine-based colorimetric and fluorescent sensor for Hg²⁺ in water matrix and living cell. *Sensors and Actuators B*, 232:28-33.
- Houston MC, 2011. Role of Mercury Toxicity in Hypertension, Cardiovascular Disease, and Stroke. *The Journal of Clinical Hypertension*, 13(8): 621-627.
- Kang JH, Chae JB, Kim C, 2018. A Multi-Functional Chemosensor for Highly Selective Ratiometric Fluorescent Detection of Silver(I) Ion and Dual Turn-On Fluorescent and Colorimetric Detection of Sulfide. *Royal Society Open Science*, 5: 180293.

- Kar C, Samanta S, Goswami S, Ramesh A, Das G, 2015. A Single Probe to Sense Al(III) Colorimetrically And Cd(II) by Turn-On Fluorescence in Physiological Conditions and Live Cells, Corroborated by X-Ray Crystallographic and Theoretical Studies. *Dalton Transactions*, 44(9): 4123-4132.
- Lee SY, Lee JJ, Bok KH, Kim JA, Kim SY, Kim C, 2016, A colorimetric chemosensor for the sequential recognition of Mercury (II) and iodide in aqueous media. *Inorganic Chemistry Communications*, 70: 147-152
- Masindi V, Muedi KL, 2018. Environmental Contamination by Heavy Metals. *Heavy Metals*, 10: 115-132.
- Passariello B, Barbaro M, Quaresima S, Casciello A, Marabini A, 1996. Determination of Mercury by Inductively Coupled Plasma—Mass Spectrometry. *Microchemical Journal*, 54(4): 348-354
- Peralta-Domínguez D, Rodríguez M, Ramos-Ortiz G, Maldonado JL, Meneses-Nava MA, Barbosa-García O, Farfán N, 2015. A Schiff Base Derivative from Cinnamaldehyde for Colorimetric Detection of Ni²⁺ in Water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207: 511-517.
- Rubino FM, 2015. Toxicity of Glutathione-Binding Metals: A Review of Targets and Mechanisms. *Toxics*, 3(1): 20-62.
- Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ, 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment. A. Luch (Ed.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, Springer Volume: 101, pp. 133-164. Basel-Switzerland
- Tigreros A, Portilla J, 2020. Recent Progress in Chemosensors Based on Pyrazole Derivatives. *RSC Advances*, 10(33): 19693-19712.
- Upadhyay S, Singh A, Sinha R, Omer S, Negi K, 2019. Colorimetric Chemosensors for D-Metal Ions: A Review in the Past, Present and Future Prospect. *Journal of Molecular Structure*, 1193: 89-102.
- Xue Z, Liu T, Liu H, 2019. Naked-eye Chromogenic and Fluorogenic Chemosensor for Mercury(II) Ion Based on Substituted Distyryl BODIPY Complex. *Dyes and Pigments*, 165: 65-70.

Horseradish Peroksidaz Nano Biyokatalizörü İle Hidrokinon'un Polimerleştirilmesi

Ersen GÖKTÜRK^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, Fe^{2+} iyonlarının horseradish peroksidaz (HRP) enzimiyle oluşturduğu çiçek şekilli hibrit nano biyokatalizörün (HRP- Fe^{2+}), hidrokinon'un polimerleşmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; HRP- Fe^{2+} biyokatalizörü ve hidrojen peroksit (H_2O_2) başlatıcısı kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşmeler, serbest HRP enziminin kullanıldığı koşullara kıyasla yüksek sıcaklıklarda oldukça yüksek katalitik kararlılık göstermiştir. Poly(hidrokinon), pH 7.4 tamponu içerisinde 60 °C sıcaklıkta ve ağırlıkça %5 oranında HRP- Fe^{2+} biyokatalizörü eklenmesiyle %44 verimle sentezlenmiştir. HRP- Fe^{2+} biyokatalizörü, serbest HRP enziminin denatüre olduğu 70 °C gibi yüksek sıcaklıklarda bile bozunmaya uğramadan katalitik aktivite göstermiştir. HRP- Fe^{2+} biyokatalizörünün ayrıca serbest HRP enzime kıyasla az da olsa daha düşük katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Bu iki katalizörle gerçekleştirilen polimerleşmelerde verimlerin birbirine yakın olduğu, ancak serbest HRP enzimi kullanılarak elde edilen polimerlerin HRP- Fe^{2+} kullanılarak elde edilen polimerlere kıyasla daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu gözlenmiştir. Buradan da HRP- Fe^{2+} biyokatalizörünün katalitik aktivitesinin, serbest HRP enzime kıyasla azaldığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Horseradish peroksidaz, nano biyokatalizör, hidrokinon, enzimatik polimerleşme

Polymerization of Hydroquinone Using Horseradish Peroxidase Nanobiocatalyst

ABSTRACT: In this study, the effects of flower shaped hybrid nanobiocatalyst (HRP- Fe^{2+}) containing horseradish peroxidase (HRP) enzyme and Fe^{2+} ions on the polymerization of hydroquinone were investigated. According to the obtained results, HRP- Fe^{2+} hybrid nanobiocatalyst in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) initiator has shown enhanced catalytic stability at high reaction temperatures compared to that of free HRP enzyme. Poly(hydroquinone) was successfully synthesized with 44% of yield in pH 7.4 buffer at 60 °C reaction temperature with 5 weight % HRP- Fe^{2+} catalyst loading. HRP- Fe^{2+} nanobiocatalyst also showed some degree of catalytic activity even at 70 °C reaction temperature without having denaturation, in which free HRP enzyme denatures. On the other hand, HRP- Fe^{2+} also showed lower catalytic activity in the polymerization of hydroquinone compared to that of the free HRP enzyme. It was observed that both polymerizations resulted in polymer product with almost the same yields, but the polymers obtained from using the free HRP enzyme had higher molecular weights in contrast with the polymers obtained from HRP- Fe^{2+} biocatalyst. It was concluded that the catalytic activity of the HRP- Fe^{2+} nanobiocatalyst slightly decreased compared to the free HRP enzyme.

Keywords: Horseradish peroxidase, nanobiocatalyst, hydroquinone, enzymatic polymerization

¹Ersen GÖKTÜRK (Orcid ID: 0000-0001-6742-2847), Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Hatay, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ersen GÖKTÜRK, e-mail: ersengokturk@gmail.com

GİRİŞ

Horseradish ya da yaban turpu dünyanın ılıman bölgelerinde yetiştirilen çevre şartlarına dayanıklı bir bitkidir. Horseradish peroksidaz (HRP) ise bu bitkinin kökünden elde edilen, yüzyılı aşkın bir süredir üzerinde çalışılan ve yapısında heme grubu içeren önemli bir enzimdir. Heme grubu dört pirol halkasından oluşan bir porfirin halkasının ortasında sıkıca tutulan demir atomuna sahip düzlemsel bir yapıdır (Vietch, 2004).

HRP enzim katalizörü eşliğinde anilin ve fenol türevleri polimerleştirilerek farklı türlerde çevreye dost poliaromatik yapılar yüksek verimlerde sentezlenebilmektedir. İlave olarak, değişik organik ve inorganik elektron verici bileşikler; fenoller, aminler, indoller, fenolik asitler ve sülfatlar peroksidaz enzimi eşliğinde yükseltgenmişlerdir. Fenollerin enzimatik polimerleştirilmesi ilk olarak Dordick ve ark. (1987), tarafından literatüre kazandırılmıştır. Yapılan çalışmada HRP enzimi kullanılarak sulu organik çözücü içerisinde fenollerin enzimatik polimerleşmesi rapor edilmiştir. Fenol bileşiklerinin peroksidaz katalizörü eşliğinde polimerleştirilmesi toksik formaldehit komonomeri kullanmadan polifenol reçinesinin sentezi için alternatif bir yol sağlamaktadır (Tonami ve ark., 1999; Goretzki ve ark., 1998; Kumbul ve ark., 2016). Fenolik polimerlerin sentezi sulu ortamda gerçekleştiğinden dolayı çevreye dost bir üretim yolu olarak kabul görmektedir. Peroksidaz enzimi ile gerçekleştirilen polimerleşmede, fenolik monomerler *orto-* ve *para-* pozisyonlarından kovalent bağ ile karbon-oksijen (C-O) ve karbon-karbon (C-C) bağlanma yaparak oksifenilen ve fenilen tekrarlanan birimlerini oluşturmaktadırlar (Isci ve ark., 2016; Kocak ve ark., 2016).

Laboratuvar ortamında başarıyla uygulanabilen enzimatik polimerleşme metodunun endüstriyel uygulamalarda kullanılmasında ise bazı problemler karşımıza çıkmaktadır. Enzimlerin yüksek maliyetli oluşlarının yanında, sulu çözeltilerde kararsız oluşları ve katalitik aktivitelerinin azalması enzimatik polimerleşme reaksiyonları için bir dezavantajdır (Gross ve ark., 2001). Bu problemler enzimlerin immobilizasyonu ile çözümlenmeye çalışılmış ve kısmen de olsa başarılı olunmuştur.

Enzimlerin katı bir destek üzerine immobilizasyonu basit ve tek basamakta gerçekleşen alternatif bir yöntem olarak karşımıza çıkmıştır. Katı bir destek üzerine immobilize edilmiş enzimler; genellikle artan kararlılığa, tekrar kullanılabilirliğe, daha verimli ve ekonomik özelliklere sahip olmuşlardır. Enzim immobilizasyonu için genel olarak evrensel bir metot yoktur. Esas amaç, uygun bir taşıyıcı (genellikle katalitik olmayan kısım olarak tarif edilir) ve reaksiyon koşullarını (pH, sıcaklık, vb.) seçerek kullanılacak enzimin immobilizasyonunu sağlamaktır. Immobilizasyon; kovalent, non-kovalent, tuzaklama ve çapraz bağlanma gibi değişik etkileşimlerle gerçekleştirilmiştir (Mateo ve ark., 2007; Rana ve ark., 2010; Wang, 2009; Sheldon, 2007; Fernandez-Lafuente, 2009). Nanomateryaller yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olduklarından dolayı fazla miktarda enzimi immobilize edebilme yeteneği gösterirler (Kim ve ark., 2004; Avnir ve ark., 1994; Luckarift ve ark., 2004). Enzimlerin immobilizasyonu genellikle kararlılığı arttırmaktadır, çünkü katı destek üzerine daha fazla enzim bağlanmakta ve enzimin hareketi kısmen de olsa azalmaktadır. Ancak artan katalitik aktivite, enzim ve substrat arasındaki kütle transferi ve enzimdeki konformasyonel değişikliklerden dolayı kısıtlanmaktadır (Wu ve ark., 1998; Lee ve ark., 2009; Somturk ve ark., 2015). Bu nedenle, enzimlerin immobilizasyonu ile katalitik aktiviteyi ve kararlılığı arttırmak üzerine halen yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bazı araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda; nano çiçek formunda enzimlerin immobilizasyonunu gerçekleştirmiş ve yüksek katalitik aktivite elde etmişlerdir (Ge ve ark., 2012; Zhu ve ark., 2013). Yapılan diğer bir çalışmada fenolün tespiti amacıyla lakkaz nano çiçeklerini içeren bir membran sentezlenmiştir (Wang ve ark., 2013). Diğer bir çalışmada Wang ve ark. (2013), benzer stratejiyi uygulayarak CaHPO₄- α -amilaz esaslı nano çiçek sentezlemişlerdir. Lin ve ark. (2014), organik nano çiçeklerdeki enzimi, fenol ve H₂O₂ tespiti amacıyla sensör olarak kullanmışlardır. Tüm

bu çalışmalara rağmen, nano çiçeklerin oluşumu ve katalitik etkiyi ve kararlılığı arttırması halen tam olarak anlaşılamamıştır. Bu sebeple nano çiçeklerin yapısını, enzim benzeri aktivite göstermelerini ve kararlılığını arttırmasını daha iyi açıklayabilmek için yeni çalışmaların yapılması zorunludur.

Öçsoy ve ark. (2015), tarafından gerçekleştirilen çalışmada; Fe^{2+} iyonları ile HRP enziminin oluşturduğu hibrit nano biyokatalizörün (HRP- Fe^{2+}) fenol türevi guaiacol bileşiğinin oksidasyonu üzerindeki katalitik aktivitesinin, serbest HRP enziminin yalnız kullanıldığı koşullara göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Nano çiçek yapılı bu katalizörün serbest HRP enzimine kıyasla oldukça yüksek kararlılığa sahip olduğu da bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada hibrit nano biyokatalizörün sadece katalitik aktivite ve kararlılıkları incelenmiş olup, polimerleşme reaksiyonlarında kullanımı araştırılmamıştır.

Bu çalışmada; HRP- Fe^{2+} hibrit nano biyokatalizörünün katalitik aktivitesinin ve kararlılığının, fenol türevi bir bileşik olan hidrokinon'un polimerleşmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre; HRP- Fe^{2+} biyokatalizörü, serbest HRP enzimine kıyasla oldukça yüksek kararlılık ve az da olsa daha düşük katalitik aktivite göstermiştir.

MATERYAL VE METOT

Kullanılan Kimyasallar

Metanol (İsolab, katalog# 947046), hidrokinon (Merck, katalog# 822333), pH 7.4 fosfat tamponlu tuz çözeltisi (PBS, MP biomedicals, katalog# 2810305), hidrojen peroksit (Merck, katalog# 1.08597), demir (II) sülfat ($FeSO_4$, Sigma-Aldrich, katalog#F8263), horseradish peroksidaz (HRP) enzimi (Sigma-Aldrich, 77332, lyophilized, powder, beige, ~150 U/mg).

Kullanılan Alet ve Cihazlar

Sentezlenen polimerlerin 1H ve ^{13}C nükleer manyetik rezonans (NMR) karakterizasyonu için Bruker-Instruments-NMR Spectrometer (DPX-400) kullanılmıştır. Elde edilen polimerlerin Termogravimetrik analizleri (TGA) Mettler-Toledo TGA/DSC 1 Star system termal analiz cihazı ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Analizler için yaklaşık 5-10 mg numune alınmış ve oda sıcaklığı ile 900 °C sıcaklık aralığında dakikada 10 °C sıcaklık artış hızı ile termal bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizleri için Shimadzu LC-20AD cihazı kullanılmış ve analizler Agilent PLgel mixed-B kolonu kullanılarak HPLC saflıkta N,N'-dimetilformamit (DMF) hareketli faz ile 1 mL/dakika akış hızında 40 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon için polistiren (PS) standardı kullanılmıştır.

Fe^{2+} iyonu ve HRP ile elde edilen hibrit nano biyokatalizörün (HRP- Fe^{2+}) sentezi

$FeSO_4$ çözeltisi hazırlanır ve bu çözelti üzerine pH 7.4 PBS fosfat tamponu içerisindeki HRP enzimi eklenir. Genel olarak Fe^{2+} iyonunun ve HRP enziminin son çözeltideki konsantrasyonlarının sırasıyla 0,1 mg mL⁻¹ ve 0,8 mM olmasına dikkat edilir. Elde edilen çözelti homojenliği sağlamak amacıyla bir süre karıştırılıp, +4 °C sıcaklıkta 3 gün inkübasyona bırakılır. İnkübasyondan sonra sarı renkte çökelti elde edilir. Karışım daha sonra santrifüj edilir ve çökelek suyla dağıtılarak tekrar santrifüj edilir. Bu işlem birkaç defa tekrarlanarak reaksiyona girmeyen kısımlar uzaklaştırılır. Daha sonra elde edilen nano çiçekler oda sıcaklığında vakum altında kurutulur ve polimerleşme için kullanılır (Ocsoy ve ark., 2015; Gokturk ve ark., 2020).

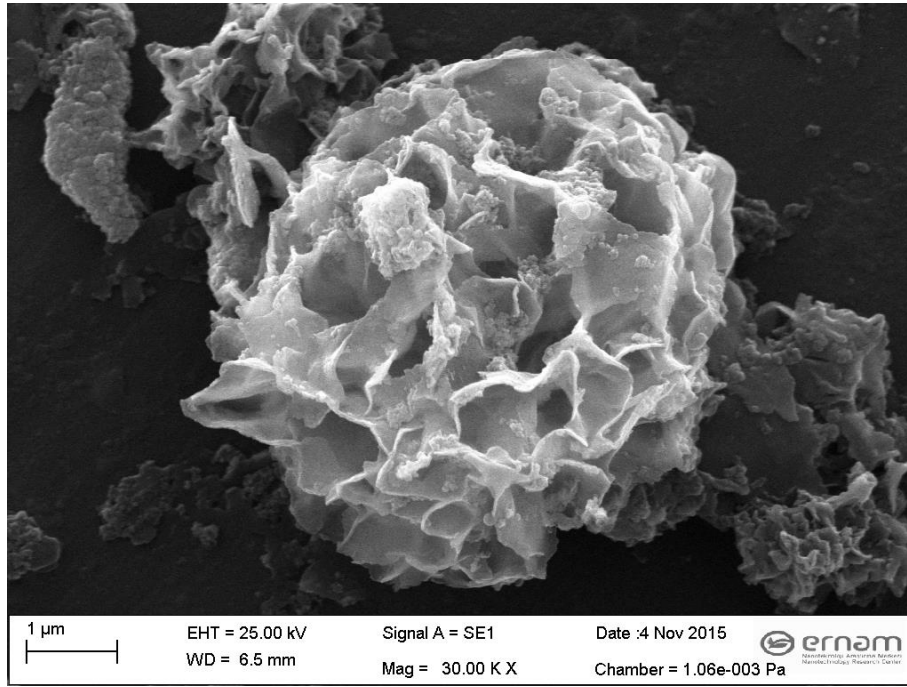
Hidrokinon'un polimerleşme yöntemi

Hidrokinon ve HRP- Fe^{2+} katalizörü 5 mL tampon çözelti içerisine konular ve reaksiyon istenilen sıcaklığa ayarlanır. Elde edilen karışım üzerine 15 dakika arayla, 15 defa 70 µL H_2O_2 eklenir.

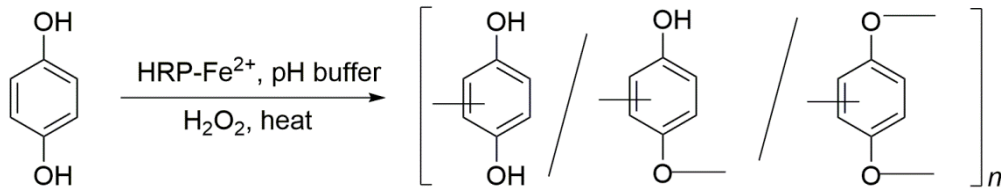
Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, çökmüş durumdaki polimer santrifüj edilerek ayrılır. Elde edilen polimer su ve metanol ile yıkanarak 60 °C sıcaklıkta kurutulur (Topal ve ark., 2017).

BULGULAR VE TARTIŞMA

HRP enzimi ile Fe^{2+} iyonunun kompleksleşmesi neticesinde hibrit nano çiçek yapılı biyokatalizör (HRP- Fe^{2+}) elde edilmiştir. HRP- Fe^{2+} katalizörünün oluşum basamakları literatürde detaylı bir şekilde verilmiştir (Ocsoy ve ark., 2015). Bu çalışmadaki metot uygulanarak elde edilen HRP- Fe^{2+} biyokatalizörünün morfolojisi Şekil 1'de verilen SEM görüntüsünde görülmektedir.



Şekil 1. Çiçek şekilli hibrit HRP- Fe^{2+} biyokatalizörünün SEM görüntüsü.



Şekil 2. Hidrokinon'un HRP- Fe^{2+} nano biyokatalizörü ile H_2O_2 eşliğinde polimerleştirilmesi.

Hidrokinon monomerinin HRP- Fe^{2+} biyokatalizörü ile polimerleşme davranışının incelenmesi amacıyla öncelikli olarak optimum polimerleşme koşulu belirlenmiştir (Şekil 2). Bunun için hidrokinon monomerinin HRP- Fe^{2+} ile farklı pH, farklı sıcaklık ve farklı oranlardaki katalizör konsantrasyonları ile polimerleşme davranışındaki değişim gözlenmiş ve optimum polimerleşme koşulu bulunmuştur (Çizelge 1). Genel olarak polimerleşmeler üç farklı pH tamponu (pH 7.0, 7.4 ve 8.0) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, HRP- Fe^{2+} hibrit biyokatalizörü kullanılarak gerçekleştirilen hidrokinonun polimerleşme deneyleri pH 7.4'de en yüksek verimde polimer ürünü vermiştir (Çizelge 1, deney no 3). pH 7.0 ve 8.0 de gerçekleştirilen denemelerde ise, pH 7.4'e kıyasla daha düşük verimde polimer elde edilmiştir (Çizelge 1, deney no 5 ve 6).

Çizelge 1. Hidrokinon'un HRP-Fe²⁺ nano biyokatalizörü ile polimerleştirilmesi

Deney No*	Katalizör miktarı (mg)	pH	T _p (°C)	Verim (%)	T ₅₀ (°C)	900 °C'deki Kalıntı (%)	M _n (g mol ⁻¹)	DI
1	10	7.4	40	13	468	13	5700	.05
2	10	7.4	50	25	538	13	6000	.04
3	10	7.4	60	44	592	26	6900	.11
4	10	7.4	70	42	515	19	6200	.06
5	10	7.0	60	25	530	13	4700	.18
6	10	8.0	60	37	676	40	5300	.06
7	20	7.4	60	43	521	10	6600	.09
8	5	7.4	60	36	574	14	2900	.13
9	15	7.4	60	43	556	26	6300	.08

*reaksiyonlar 200 mg hidrokinon kullanılarak H₂O₂ eşliğinde gerçekleştirilmiştir. T_p : polimerleşme sıcaklığı, T₅₀ : numunenin %50' sinin bozunmuş olduğu sıcaklık, M_n: sayıca ortalama molekül ağırlığı, PDI: polidispersite (heterojenlik) indeksi.

Optimum reaksiyon pH'sı belirlendikten sonra sıcaklık optimizasyonu denemelerine başlanmış ve dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen (40, 50, 60 ve 70 °C) optimizasyon denemelerine göre HRP-Fe²⁺ ile pH 7.4 tamponu içerisinde 60 °C sıcaklıkta en yüksek verimde poli(hidrokinon) elde edilmiştir (Çizelge 1, deney no 3). Bu bulgu son derece önemlidir, çünkü serbest HRP enziminin 60 °C ve üzeri sıcaklıklarda termal olarak aktivitesini kaybettiği ve denatüre olduğu bilinmektedir (Kumbul ve ark., 2015; Yildirim ve ark., 2016). Buna karşın kullanılan HRP-Fe²⁺ biyokatalizörü ise 70 °C gibi sıcaklıklarda dahi aktivite göstermektedir. Bu sonuç HRP-Fe²⁺ biyokatalizörünün yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonlarda da kullanılabilme imkânını sağlamaktadır.

Optimum reaksiyon sıcaklığı belirlendikten sonra, HRP-Fe²⁺ biyokatalizörünün reaksiyondaki konsantrasyonunun optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Monomer miktarının %5 ağırlığınca HRP-Fe²⁺ eklenmesi (Çizelge 1, deney no 3) ile en yüksek verimde (%44) polimer sentezlenmiştir. Katalizör miktarının %2.5'a düşürülmesi (Çizelge 1, deney no 8) veya %7.5 ile %10'a artırılması ile (Çizelge 1, deney no 7 ve 9) polimerleşme verimlerinde artış gözlenmemiştir.

Çizelge 2. Hidrokinon'un serbest HRP enzimi ile polimerleştirilmesi

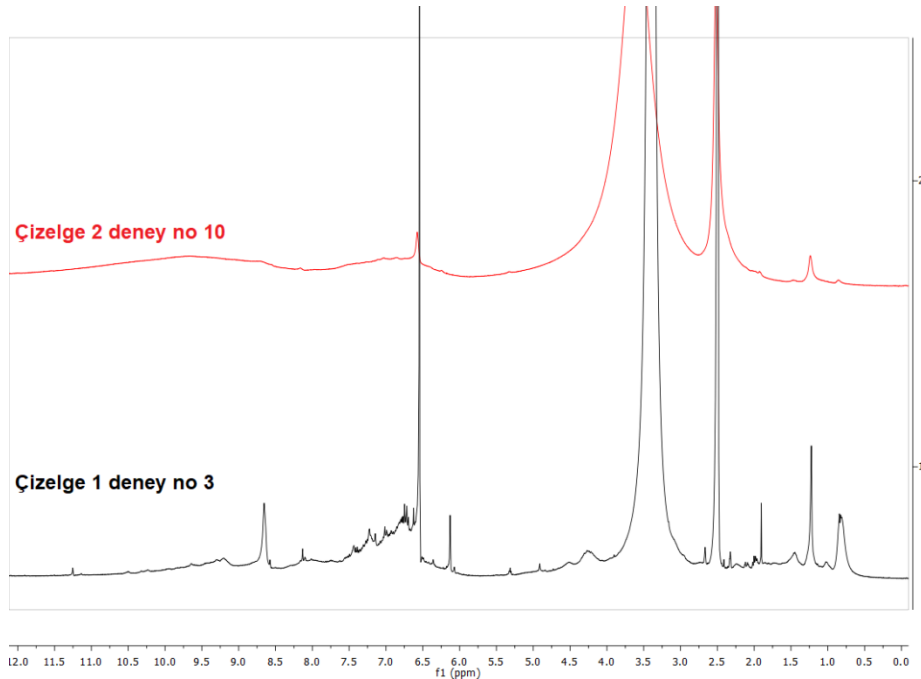
Deney No*	Katalizör miktarı (mg)	T _p (°C)	Verim (%)	T ₅₀ (°C)	900 °C'deki Kalıntı (%)	M _n (g mol ⁻¹)	PDI
10	5	25	49	676	44	50000	1.15
11	5	30	35	779	40	49000	1.16
12	5	40	28	740	35	39000	1.17
13	10	25	51	776	42	63000	1.11
14	15	25	54	801	42	69000	1.08

*Tüm polimerleşmeler 200 mg hidrokinon kullanılarak H₂O₂ eşliğinde pH 7.4 PBS tamponu içerisinde gerçekleştirilmiştir. T_p : polimerleşme sıcaklığı, T₅₀ : numunenin %50 sinin bozunmuş olduğu sıcaklık, M_n: sayıca ortalama molekül ağırlığı, PDI: polidispersite (heterojenlik) indeksi.

HRP-Fe²⁺ biyokatalizörünün serbest HRP enzimine kıyasla aktivitesinin ve kararlılığının ne ölçüde değiştiğini kıyaslamak amacıyla, hidrokinon ile gerçekleştirilen polimerleşme denemeleri serbest HRP enzimiyle de gerçekleştirilmiştir. Böylece HRP' nin Fe²⁺ ile koordinasyonunun enzimin serbest haline kıyasla polimerleşme verimine ve elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarına etkisi gözlemlenmiştir. Hidrokinon'un serbest HRP enzimi ile polimerleştirilmesi ile elde edilen veriler Çizelge 2' de gösterilmektedir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi, serbest HRP enzimi ile gerçekleştirilen hidrokinon'un polimerleşmesi, pH 7.4 koşulunda 25 °C reaksiyon sıcaklığında ve hidrokinon'un ağırlıkça %2.5 oranında serbest HRP enzimi eklenmesi ile en yüksek verimde poli(hidrokinon) elde

edilmiştir (Çizelge 2, deney no 10). 25 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda polimerleşme verimi düşmektedir (Çizelge 2, deney no 11 ve 12). Literatürden bilindiği üzere yüksek sıcaklıklarda HRP enzimi denatürasyona uğradığı için polimerleşme verimi düşmektedir (Kumbul ve ark., 2015; Yildirim ve ark., 2016). Yapılan çalışmada HRP-Fe²⁺ biyokatalizörü ile gerçekleştirilen polimerleşmelerde katalizörün 60 °C gibi yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterip aktivitesini kaybetmemesi ve en yüksek verimde ürün vermesi sentezlediğimiz HRP-Fe²⁺ biyokatalizörünün, serbest HRP enzime kıyasla daha yüksek kararlılığa sahip olduğunu kanıtlamaktadır. HRP enzim konsantrasyonunun polimerleşme üzerine etkisini görmek amacıyla ağırlıkça %5 ve %7.5 oranlarında enzim eklenmesiyle de polimerleşmeler gerçekleştirilmiş (Çizelge 2, deney no 13 ve 14) ancak elde edilen ürünlerin verimlerinin %2.5 oranında katalizör eklenmesiyle elde edilen ürünün verimiyle yaklaşık olarak aynı olduğu gözlenmiştir. Katalizör maliyeti de düşünülerek serbest HRP enzimi ile gerçekleştirilen polimerleşmelerde optimum katalizör konsantrasyonunun ağırlıkça %2.5 oranında olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 2, deney no 10).

Çizelge 1 ve 2 dikkatlice incelendiğinde, HRP-Fe²⁺ nano biyokatalizörü ile gerçekleştirilen polimerleşmelerin, serbest HRP enzimi kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşmelere kıyasla hemen hemen benzer verimlerde polimer ürünü verdiği görülmektedir. Ayrıca elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları incelendiğinde; HRP-Fe²⁺ biyokatalizörü ile gerçekleştirilen polimerleşmelerde elde edilen polimerlerin, serbest HRP enzimi kullanılarak elde edilen polimerlere kıyasla daha düşük sayıca ortalama molekül ağırlığına sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuç HRP-Fe²⁺ biyokatalizörünün serbest HRP enzime kıyasla az da olsa daha düşük katalitik aktivite gösterdiği ancak serbest HRP enzime kıyasla oldukça yüksek termal kararlılık gösterdiği sonucuna varılmıştır.

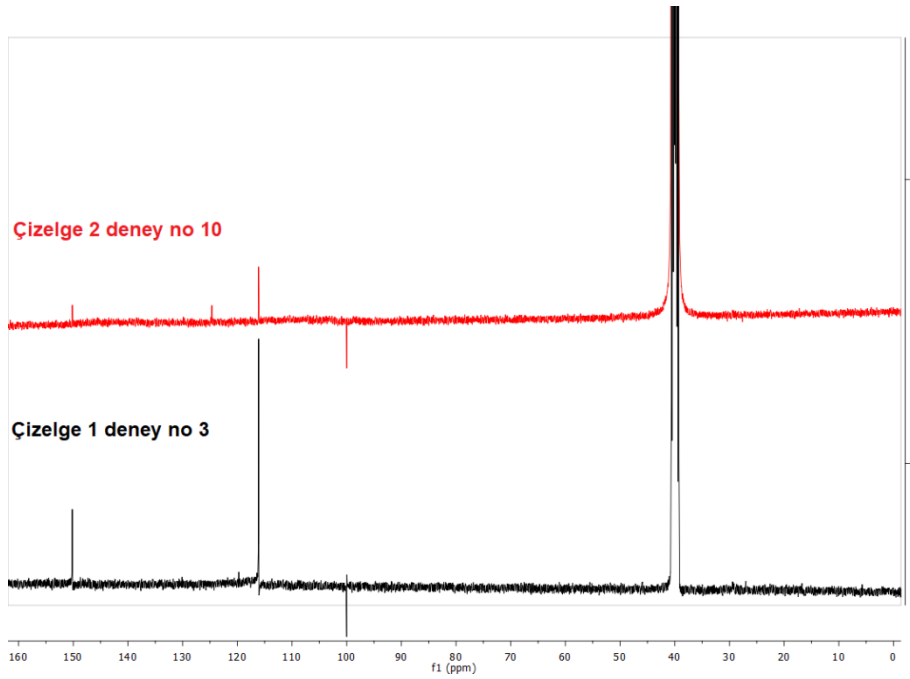


Şekil 3. HRP-Fe²⁺ (Çizelge 1, deney no 3) ve serbest HRP enzimi (Çizelge 2, deney no 10) kullanılarak sentezlenen polimerler için ¹H NMR spektrumları.

HRP-Fe²⁺ (Çizelge 1, deney no 3) ve serbest HRP enzimi (Çizelge 2, deney no 10) kullanılarak sentezlenen ürünlerin yapıları ¹H ve ¹³C NMR analizleriyle belirlenmiştir. Şekil 3'de her iki katalizörle elde ürünlerin ¹H NMR spektrumları görülmektedir. Her iki spektrumda da 6.0 ile 11.0 ppm kimyasal kayma değerleri arasında gözlenen pikler yapıdaki aromatik protonlardan kaynaklanmaktadır. Serbest

HRP enzimi kullanılarak elde edilen ürünün ^1H NMR spektrumunda yayvanlaşma görülmektedir. Bu durum muhtemelen serbest HRP enzimi ile elde edilen ürünlerin daha yüksek molekül ağırlığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

HRP- Fe^{2+} (Çizelge 1, deney no 3) ve serbest HRP enzimi (Çizelge 2, deney no 10) kullanılarak sentezlenen ürünlerin ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4'te verilmektedir. Her iki spektrumda da 100 - 150 ppm arasında gözlemlenen ^{13}C kimyasal kayma değerleri elde edilen poli(hidrokinon)'un aromatik karbon atomlarını göstermektedir. Her iki polimer üründe de ^{13}C NMR analizlerinde tüm ^{13}C pikleri net olarak gözlenememektedir. Polimer ürünlerin ^{13}C NMR analizlerinde gözlemlenen bu problem muhtemelen daha yüksek frekansa sahip cihazların kullanılması veya durulma zamanının daha uzun olmasını sağlayarak aşılabilir.



Şekil 4. HRP- Fe^{2+} (Çizelge 1, deney no 3) ve serbest HRP enzimi (Çizelge 2, deney no 10) kullanılarak sentezlenen polimerler için ^{13}C NMR spektrumları.

Elde edilen polimerlerin termal kararlılıkları karşılaştırıldığında; serbest HRP enzimi kullanılarak sentezlenen polimerler, HRP- Fe^{2+} kullanılarak sentezlenen polimerlere kıyasla azda olsa daha yüksek termal kararlılık göstermektedir. Örneğin serbest HRP enzimi ile gerçekleştirilen polimerleşme için optimum koşul olan Çizelge 2 deney no 10 koşulundan elde edilen ürünün T_{50} sıcaklığı $676\text{ }^\circ\text{C}$ ve $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki kalıntı yüzdesi de %44 olarak bulunurken, HRP- Fe^{2+} biyokatalizörü ile gerçekleştirilen polimerleşme için optimum koşul olan Çizelge 1 deney no 3 koşulunda bu değerler sırasıyla $592\text{ }^\circ\text{C}$ ve %26 olarak bulunmuştur. Serbest HRP enzimi kullanılarak sentezlenen polimerlerin daha yüksek molekül ağırlıklarına sahip olması sebebiyle termal kararlılıklarının daha fazla olduğu düşünülmektedir.

Son olarak polimerleşmelerde kıyasladığımız en önemli parametrelerden biri olan elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarını inceleyecek olursak; ilginç bir şekilde HRP- Fe^{2+} hibrit nano katalizörü kullanılarak elde edilen ürünlerin molekül ağırlıklarının düşük oldukları ve genel olarak $3000 - 7000\text{ g mol}^{-1}$ aralığında değişim gösteren oligomer formunda oldukları sonucu karşımıza çıkmaktadır. Serbest HRP enzimi kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşmelerde ise, HRP- Fe^{2+} hibrit biyokatalizörü kullanılarak elde edilen ürünlerin aksine oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip ürünler elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar, her ne kadar HRP- Fe^{2+} hibrit biyokatalizörün kararlılığının

serbest HRP enzimine kıyasla fazla olduğunu gösterse de, aktivitesinin serbest HRP enzimine kıyasla azalma gösterdiği sonucunu ortaya koymaktadır.

SONUÇ

Sonuç olarak; Fe^{2+} iyonlarının HRP enzimiyle kompleksleşmesi neticesinde oluşturduğu HRP- Fe^{2+} hibrit nano biyokatalizörü ile gerçekleştirilen hidrokinon'un polimerleşmesi deneylerinin serbest HRP enzimi kullanılarak gerçekleştirilen polimerleşmelerle benzer verimlerde ürün verdiği görülmüştür. Ancak serbest HRP kullanılarak elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve termal kararlılıkları, HRP- Fe^{2+} kullanılarak sentezlenen polimerlere kıyasla oldukça yüksektir. Ayrıca; HRP- Fe^{2+} biyokatalizörleriyle gerçekleştirilen polimerleşmeler 60 °C gibi yüksek sıcaklıklarda denatürasyona uğramadan yüksek verimde ürün vermiştir. Poli(hidrokinon), pH 7.4 tamponu içerisinde 60 °C sıcaklıkta ve ağırlıkça %5 oranında HRP- Fe^{2+} nano biyokatalizörü eklenmesiyle %44 verimle sentezlenmiştir. Ancak serbest HRP enzimi kullanılarak yapılan denemelerde 25 °C sıcaklıkta %49 verimle poli(hidrokinon) elde edilmiştir. Çalışma sonuçları; HRP- Fe^{2+} nano biyokatalizörünün, serbest HRP enziminin denatüre olduğu 60 °C ve üzeri yüksek sıcaklıklarda bile bozunmaya uğramadan katalitik aktivite göstermesi, sentezlenen katalizörlerin serbest HRP enzimine kıyasla termal kararlılıklarının oldukça arttığını ancak katalitik aktivitelerinin ise daha düşük olduğunu göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından "18.M.011" numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Avnir D, Braun S, Lev O, Ottolenghi M, 1994. Enzymes and Other Proteins Entrapped in Sol-Gel Materials. *Chemistry of Materials*, 6: 1605–1614.
- Dordick JS, Marletta MA, Klivanov AM, 1987. Polymerization of phenols catalyzed by peroxidase in nonaqueous media. *Biotechnology and Bioengineering*, 30 (1): 31–36.
- Fernandez-Lafuente R, 2009. Stabilization of multimeric enzymes: Strategies to prevent subunit dissociation. *Enzyme and Microbial Technology*, 45: 405–418.
- Ge J, Lei J, Zare RN, 2012. Protein–inorganic hybrid nanoflowers. *Nature Nanotechnology*, 7: 428–432.
- Gokturk E, Ocoy I, Turac E, Sahmetlioglu E, 2020. Horseradish peroxidase-based hybrid nanoflowers with enhanced catalytical activities for polymerization reactions of phenol derivatives. *Polymers for Advanced Technologies*, 1-7. Doi: 10.1002/pat.4956
- Goretzki C, Ritter H, 1998. Enzymatic oxidative polymerization of aminochalcones by use of horseradish peroxidase. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199 (6): 1019–1024.
- Gross RA, Kumar A, Kalra B, 2001. Polymer synthesis by in vitro enzyme catalysis. *Chemical Reviews*, 101 (7): 2097–2124.
- Isci I, Gokturk E, Turac E, Sahmetlioglu E, 2016. Chemoenzymatic polymerization of hydrazone functionalized phenol. *Polymer Science Series B*, 58 (4): 411–420.
- Kim J, Park J, Kim H, 2004. Synthesis and characterization of nanoporous silica support for enzyme immobilization. *Colloids and Surfaces A*, 241: 113–117.
- Kocak A, Kumbul A, Gokturk E, Sahmetlioglu E, 2016. Synthesis and characterization of imine-functionalized polyphenol via enzymatic oxidative polycondensation of a bisphenol derivative. *Polymer Bulletin*, 73 (1): 163–177.

- Kumbul A, Gokturk E, Turac E, Sahmetlioglu E, 2015. Enzymatic oxidative polymerization of para-imine functionalized phenol catalyzed by horseradish peroxidase. *Polymers for Advanced Technologies*, 26 (9): 1123–1129.
- Kumbul A, Gokturk E, Sahmetlioglu E, 2016. Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of ortho-imine-functionalized oligophenol via enzymatic oxidative polycondensation. *Journal of Polymer Research*, 23 (52).
- Lee C, Chiang H, Li K, Ko F, Su C, Yang Y, 2009. Surface Reaction Limited Model for the Evaluation of Immobilized Enzyme on Planar Surfaces. *Analytical Chemistry*, 81: 2737–2744.
- Lin Z, Xiao Y, Yin Y, Hu W, Liu W, Yang H, 2014. Facile Synthesis of Enzyme-Inorganic Hybrid Nanoflowers and Its Application as a Colorimetric Platform for Visual Detection of Hydrogen Peroxide and Phenol. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6: 10775–10782.
- Luckarift HR, Spain JC, Naik RR, Stone MO, 2004. Enzyme immobilization in a biomimetic silica support. *Nature Biotechnology*, 22: 211–213.
- Mateo C, Palomo JM, Fernandez-Lorente G, Guisan JM, Fernandez-Lafuente R, 2007. Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques. *Enzyme and Microbial Technology*, 40: 1451–1463.
- Ocsoy I, Dogru E, Usta S, 2015. A new generation of flowerlike horseradish peroxidases as a nanobiocatalyst for superior enzymatic activity. *Enzyme and Microbial Technology*, 75–76: 25–29.
- Rana S, Yeh Y, Rotello VM, 2010. Engineering the nanoparticle–protein interface: applications and possibilities. *Current Opinion in Chemical Biology*, 14 (6): 828–834.
- Sheldon RA, 2007. Enzyme Immobilization: The Quest for Optimum Performance. *Advances Synthesis and Catalysis*, 349: 1289–1307.
- Somturk B, Hancer M, Ocsoy I, Ozdemir N, 2015. Synthesis of copper ion incorporated horseradish peroxidase-based hybrid nanoflowers for enhanced catalytic activity and stability. *Dalton Transactions*, 44: 13845–13852.
- Tonami H, Uyama H, Kobayashi S, Rettig K, Ritter H, 1999. Chemoenzymatic synthesis of a poly(hydroquinone). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200 (9): 1998–2002.
- Topal Y, Tapan S, Gokturk E, Sahmetlioglu E, 2017. Horseradish peroxidase-catalyzed polymerization of ortho-imino-phenol: synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (6): 731–740.
- Vietch NC, 2004. Horseradish peroxidase: a modern view of a classic enzyme. *Phytochemistry*, 65 (3): 249–259.
- Wang P, 2009. Multi-scale Features in Recent Development of Enzymic Biocatalyst Systems. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 152: 343–352.
- Wang L, Wang Y, He R, Zhuang A, Wang X, Zeng J, Hou JG, 2013. A New Nanobiocatalytic System Based on Allosteric Effect with Dramatically Enhanced Enzymatic Performance. *Journal of the American Chemical Society*, 135: 1272–1275.
- Wang R, Zhang Y, Lu D, Ge J, Liu Z, Zare RN, 2013. Functional protein–organic/inorganic hybrid nanomaterials. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 5: 320–328.
- Wu CW, Lee JG, Lee WC, 1998. Protein and enzyme immobilization on non-porous microspheres of polystyrene. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 27: 225–230.
- Yildirim P, Gokturk E, Turac E, Demir HO, Sahmetlioglu E, 2016. Chemoenzymatic polycondensation of para-benzylamino phenol. *Chemical Papers*, 70 (5): 610–619.
- Zhu L, Gong L, Zhang Y, Wang R, Ge J, Liu Z, Zare RN, 2013. Rapid Detection of Phenol Using a Membrane Containing Laccase Nanoflowers. *Chemistry- An Asian Journal*, 8: 2358–2360.

Bitkisel Yağlardan Polimerize Olabilen Monomerin Sentezi ve Fotopolimerleşmesi

Hüseyin ESEN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada ilk olarak epoksitlenmiş soya yağı, çift bağ içeren bir alkol ile modifiye edilmiştir. Çıkan ürün daha sonra çapraz bağlı hale getirilmiştir. Çapraz bağlı malzeme elde edebilmek için uygun polimerizasyon yöntemlerinden fotopolimerizasyon seçilmiştir. Sentezlenen monomer, epoksi reçine olarak anılmıştır. Reçine kürleşme reaksiyonları ile kaplama ya da film olarak kullanılabilen malzeme elde edilmiştir. İlk basamakta epoksitlenmiş soya yağında bulunan epoksi halkasının açılması sağlanmıştır ve alil alkol açılan zincire bağlanmıştır. Bu ara ürün doymamış karbon-karbon çift bağı ve hidroksil grubu gibi fonksiyonel gruplar içermektedir. Epoksi halka açılma reaksiyonu FT-IR analizi ve iyot sayısı tayini ile takip edilmiştir. Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağı GPC, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve epoksi oksijen tayini ile karakterize edilmiştir. Reaksiyonda yaklaşık %50 verime ulaşılmıştır. Alil alkol üzerinde bulunan doymamış karbon-karbon çifte bağlarının reaktif olması nedeniyle, fotopolimerizasyon reaksiyonu için uygundur. İkinci basamakta alillenmiş epoksitlenmiş yağı ile 4 fonksiyonel tiyol grubu içeren tetratiyol ve uygun fotobaşlatıcı karışımları hazırlanmıştır. Doymamış karbon-karbon çift bağlarının fonksiyonel -SH gruplarına mol cinsinden oranı 1:1 olarak alınarak fotobaşlatıcı oranı değiştirilerek örnekler hazırlanmıştır. Poli-en ve politiyol karışımlarının fotopolimerizasyonu ile hazırlanan malzeme örneklerinin kimyasal, mekanik ve termal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotopolimer, Tiyol-en, Epoksitlenmiş Soya Yağı

Synthesis and Photopolymerization of Monomer Obtained from Plant Oils

ABSTRACT: This research contains the modification of epoxidized soybean oil as a first step and consecutive the crosslinking of the product. Photopolymerization was chosen to be the best alternative method for polymerization. The obtained monomer, referred as epoxy resin, was utilized to form a material that can be used as coating. Epoxidized soybean oil was reacted with allyl alcohol and the reaction was followed by FT-IR and iodine number values. The product was characterized NMR techniques, GPC and oxirane oxygen value. About 50 % of yield was obtained. In the second part, allyl alcohol modified soybean oil was polymerized with a tetra thiol monomer under ultraviolet light. Different photo initiator levels and their effects were investigated over the crosslinked product. The ratio of epoxy group to thiol (-SH) functional group was selected to be 1:1. The properties of the material obtained was characterized by chemical, mechanical and thermal methods.

Keywords: Photopolymer, thiol-en, epoxidized soybean oil

¹Hüseyin ESEN (Orcid ID: 0000-0001-5649-6074), Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli Meslek Yüksek Okulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kocaeli, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hüseyin ESEN, e-mail: huseyin.esen@kocaeli.edu.tr

Bu çalışma Abdullah Sayılğan'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Günümüzde polimer sektöründe kullanılan kimyasal hammadde üretimi petrol kaynaklarının gün geçtikçe azalmasıyla gelecekte tedarik bakımından sıkıntılara açık bir hale gelmektedir. Bu nedenle petrol kaynaklı kimyasallara alternatif olarak yenilenebilir kaynaklardan kimyasallar elde etme çalışmaları hızlanmıştır (Biermann ve ark., 2011). Üretim ve ulaşılabilirlik bakımından uygun olan bitkisel yağlar (trigliseritler) ufak modifikasyonlarla polimerleşebilir hale getirilmektedir (Esen ve Küsefoğlu 2003; Eren ve Küsefoğlu 2004; Eren ve Küsefoğlu 2004; Esen ve ark., 2007; La Scala ve ark., 2016). Fotopolimerizasyon, uygun monomerlerin enerji yüklü görünür veya UV dalga boyundaki ışınlar ile uyarılarak polimerik ve/veya termoset yapılara dönüşüm reaksiyonudur (Roffey, 1997; Schnabel, 2007). Ekonomik olarak uygun ve çevre dostu olmasından dolayı endüstriyel üretimlerde de fotopolimerizasyona ilgi artmaktadır. Normal sıcaklıklarda uygulama, yüksek hız, düşük enerji tüketimi ve kesikli üretim gibi belirgin avantajlar sayesinde, ahşap kaplama, plastik, metal yüzey kaplamaları, optik lif, baskı mürekkepleri ve yapıştırıcı üretim gibi uygulamalarda giderek daha fazla uygulanmaya başlamıştır (Weil, 1993; Hoyle ve ark., 2004). Aynı zamanda foto kürleşme sırasında organik çözücülere ihtiyaç duyulmaması, zararlı organik çözücülerin çevreye verdiği zararın önüne geçmektedir. Fotopolimerizasyonun kullanıldığı tiyol-en sistemlerinde ise monomer çifti stokiometrik oranda kullanılmakta ve UV ile yüksek çapraz bağ yoğunluğu olan malzemeler elde edilmektedir (Magnotta ve ark., 1977; Weil, 1993). Ayrıca monomer dönüşüm oranının yüksekliği, kürleşme esnasındaki boyutsal kararlılığı ve oksijen varlığından etkilenmemesi gibi özellikler akrilat bazlı sistemlere göre avantajlar sunmaktadır (Hoyle ve ark., 2004). Tiyol-en fotopolimerleşme sisteminin bitkisel kaynaklı monomerlerde kullanımı ile ilgili çalışmalar devam etmektedir (Nagashima ve ark., 2014; Yoshimura, ve ark., 2015; Guzmán ve ark., 2017; Aoyagi ve ark., 2018; Shibata ve ark., 2018; Guzmán ve ark., 2019). Öte yandan bitkisel yağları değişik şekillerde alil alkol ile reaksiyona sokup polimerleşebilen monomer sentezleme çalışmaları yapılmıştır. Genel olarak bu çalışmalarda alil alkol bitkisel yağlarla transesterifikasyon reaksiyonuna tabii tutulduktan sonra gerek epoksi reçine sentezinde gerekse alkid reçine olarak kullanılmıştır (Chang, 1979; Shirsalkar, 1981; Firger ve ark., 1984; Gan ve ark., 1992; Chandrashekhara ve ark., 2005). Epoksitlenmiş soya yağının alil alkol reaksiyonu ile gerçekleştirilmiş iki çalışma vardır. Bunların birinde alil alkol ile Epoksitlenmiş soya yağı reaksiyona sokulduktan sonra maleik anhidrit ile alternatif kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir ve termoset şeffaf levha elde edilmiştir. Fakat alil alkol reaksiyonunda kullanılan lewis asit katalist ($\text{BF}_3\text{-eth}$) miktarı gerçekçi seviyelerde olmayıp endüstriyel kullanıma da uygun değildir (Luo ve ark., 2011). Diğer çalışmada ise epoksitlenmiş soya yağı hem alil alkol ile hem de tetratiyol ile ayrı ayrı reaksiyona sokularak sonrasında da birbirleri ile fotopolimerizasyona sokulmuştur (Chen ve ark., 2010). Bu çalışmada da gene bir önceki çalışmada kullanılan lewis asit katalist kullanılmış ve son ürün yapışkanlığını kaybetmemiştir.

Bu çalışmada ise alil alkol ve epoksitlenmiş soya yağının daha hafif kuvvetli asidik katalist olan Montmorillonit kili kullanılarak reaksiyon gerçekleştirilmiş ve monomerin tetratiyol ile UV altında kürlenme davranışı incelenerek oluşan filmin karakterizasyonu yapılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Epoksitlenmiş soya yağı Biolab End. Aş firmasından elde edildi. Pentaerithritol tetrakis(3-mercaptopropionat) ve Irgacure 819 (fotobaşlatıcı), wij's solüsyonu, tetraetilamonyum bromür, kristal viyole indikatör, perklorik asit, asetik asit, kloroform, potasyum iyodür ve karbon tetraklorür ticari olarak temin edildi. Epoksi miktarı takibi ASTM D1652.429494, iyot sayısı tayini ise ASTM D5554-15 numaralı standarda göre yapıldı. Fotopolimerleşme Osram Ultravitalux 300W UVA model ampul ile gerçekleştirildi. Kızıl ötesi (IR) spektroskopi analizleri Perkin Elmer, Spectrum 100 marka cihaz ile ATR

modunda 400 cm^{-1} ila 4000 cm^{-1} arasında 16 tarama yapılarak gerçekleştirildi. NMR ölçümleri Varian marka (400 MHz) proton NMR için 400 MHz , karbon NMR için 100 MHz de gerçekleştirildi. Çözücü olarak Merck marka dötero kloroform kullanıldı. Sinyal değerleri ppm olarak verildi ve TMS (tetrametil silan) referans alındı. Jel geçirgenlik kromatografi (GPC) analizi Yıldız Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde kırılma indisi bazlı detektör kullanılarak gerçekleştirildi. Termogravimetrik analizler (TGA) Seiko, TG/DTA 6300 markalı cihaz ile gerçekleştirildi. Numuneler dakikada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ artacak şekilde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldı. Dinamik mekanik analiz (DMA) örnekleri filmlerin silikon kalıplarda hazırlanmasından sonra yaklaşık olarak $0,8\text{ cm}$ eninde 4 cm boyunda kesilerek hazırlandı. Örneklerin kalınlıkları ise 0.5 ila 0.7 mm arasında değişmektedir. Örnekler $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye sıvı azot ile soğutulduktan sonra oda sıcaklığına dakikada $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ artacak şekilde ısıtıldı. DMA analizleri Perkin Elmer marka DMA 6400 model cihaz ile yapıldı. Şişme testleri dimetilformamit çözücüsü içerisinde yapıldı. Fotopolimer filmler ilk boyutları belirlendikten sonra çözücüye yerleştirildi ve belirli zaman aralıklarında boyutları ölçüldü. Ölçümlere şişme prosesi denge konumuna ulaşınca kadar devam edildi. Şişme eğrileri, denge % uzama (% Elongation) değerlerinin zamanla değişiminin izlenmesi ile aşağıdaki formül ile hesaplanıp oluşturulmuştur. ($\Delta L:L_2-L_0 = \text{Uzamadaki değişim (cm)}$, L_0 : İlk uzunluk), ($\% \text{Uzama} = \Delta L/L_0 \times 100$)

Alillenmiş Epoksitlenmiş Soya Yağı Sentezi, Al-ESO

Alil alkol (20 ml , 0.3 mol) geri soğutucu ve termometre ile donatılmış üç boyunlu cam balona yerleştirildikten sonra üzerine 2 g K10 katalisti eklendi. Su banyosu üzerinde $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar karıştırılarak ısıtıldıktan sonra üzerine (10 g , 10 mmol) epoksitlenmiş soya yağı ilave edildi. Belirli aralıkla alınan numunelerde epoksi gruplarının tüketilmesi FT-IR ile takip edildi. Epoksi grupları tüketildiği tespit edildikten sonra karışım soğutuldu ve süzülerek katı katalist ayrıştırıldı. Ardından 30 ml dietileter içinde çözüldü ve 10 ml saf su ile 3 defa yıkandı. Organik faz ayrılarak susuz magnezyum sülfat ile kurutulduktan sonra dietileter $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de su banyosunda uçuruldu. Ürün açık sarı renkli viskoz yağ formunda elde edildi. Epoksi gruplarının yaklaşık $\%50$ 'si alil alkol ile modifiye edildi.

Tiyol-en Fotopolimerleşmesi

Alillenmiş, epoksitlenmiş soya yağı (Al-ESO) ve tetratiyol fonksiyonel grupları $2/1$ mol oranında olacak şekilde karıştırıldı. Karışım üçe bölünerek her bir kısma ağırlıkça $\%1$ (AS-1), $\%2$ (AS-2) ve $\%4$ (AS-3) fotobaşlatıcı eklendi ve karıştırılarak çözüldü. Karışımlar viskoz halde silikon kalıplara alınarak film haline getirildi. Örnekler lambanın 30 cm altına yerleştirildi ve 5 dakika boyunca ultraviyole ışığa maruz bırakıldı. Bu müddet sonunda yumuşak elastomer formunda şeffaf filmler elde edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

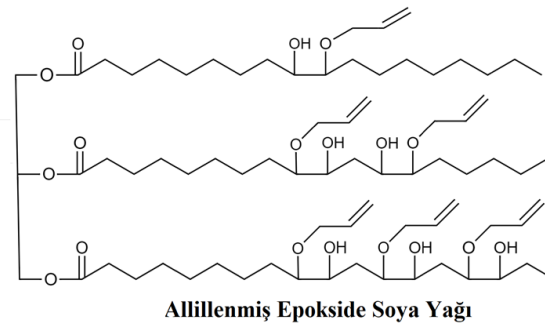
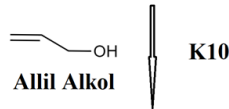
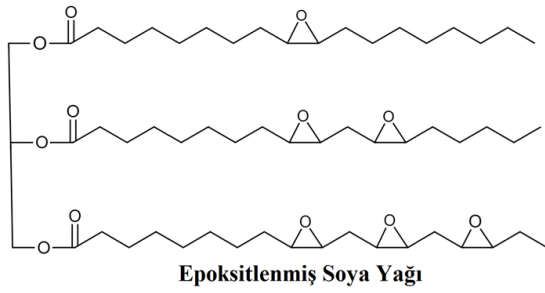
Epoksitlenmiş Soya Yağının Karakterizasyonu

Sentezlenecek olan alillenmiş soya yağının gerek yaklaşık moleküler ağırlığını gerekse kaç adet aktive grup içereceği hesaplayabilmek için epoksitlenmiş soya yağının karakterizasyonu gerekli olmaktadır. Epoksi grup sayısı epoksi oksijen miktarı ile orantılıdır. Ticari olarak elde edilen epoksitlenmiş soya yağının epoksi oksijen miktarı 6.1 olarak bulundu. Bu değer bir epoksitlenmiş trigliserit molekülünün üzerinde ki epoksi oksijen atom ağırlığının toplam moleküler ağırlığına oranının yüzdesi anlamına gelmektedir. Bu değerden yola çıkarak epoksitlenmiş soya yağının ortalama fonksiyonallitesi 4.2 olarak hesaplandı. Ayrıca, epoksitlenmiş soya yağında epoksitlenmemiş diğer bir deyişle reaksiyona girmemiş karbon-karbon çift bağı kalıp kalmadığı ise iyot sayısı tayini ile belirlendi. Normal bir soya yağının sahip olduğu 135 değeri epoksitlenmiş soya yağında 0.5 olarak bulundu (Wang, 2011). Bu değer nerede ise epoksitlenmemiş çift bağı kalmadığı anlamına gelmektedir. Epoksitlenmiş

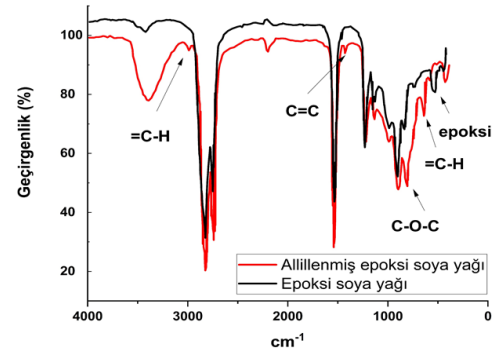
soya yağı FT-IR spektrumunda (Şekil 1b) görülen 830 cm^{-1} deki zayıf sinyal epoksi halkasının karakteristik halka bükülme sinyalidir (Silverstein R 2014).

Alillenmiş Epoksitlenmiş Soya Yağının Karakterizasyonu

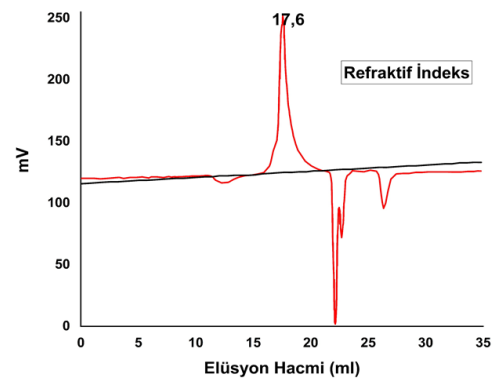
Epoksi halkasının reaktif bir molekül ile açılma reaksiyonu esnasında reaktif molekülün nükleofilik reaksiyonu ile epoksi halkasının istenmeyen homopolimerizasyon reaksiyonu birbirleri ile yarışmaktadır. Homopolimerizasyon fonksiyonlile kaybına sebep olarak sonraki küreleşme reaksiyonu için çapraz bağlanma yoğunluğunun düşmesine sebep olmaktadır. Homopolimerizasyon oluşması engellenememekle beraber seçilen katalist çeşidine uygun olarak azaltılması mümkün olmaktadır. Montmorillonit killeri gibi hafif kuvvetli asidik katalistler tercih edildiğinde homopolimerizasyon miktarı azalır maksimum fonksiyonlile elde edilmektedir (Nagendrappa, 2002). Epoksi halkasının alil alkol ile açılmasında homopolimerizasyonun sıfır olduğu teorik durumdaki iyot sayısı 72.5 olacaktır. Alillenme reaksiyonundan sonra yapılan iyot sayısı tayini 38.5 olarak bulunmuştur. Bu değer her bir trigliserit başına 2 adet alil alkolden fazla eklendiğini göstermektedir. Alillenme reaksiyonunun öncesi ve sonrası alınan FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 1b) oluşan 3079 cm^{-1} 'deki hidroksil sinyali, 1645 cm^{-1} 'deki terminal çift bağ sinyali ve 918 cm^{-1} 'deki alil hidrojen sinyalleri alil grubunun eklendiğini göstermektedir. 830 cm^{-1} 'deki epoksi sinyalinin tamamen kaybolması ve iyot sayısının teorik değer yarısı kadar olması homopolimerizasyonun gerçekleştiğini belirtmektedir.



(a)



(b)



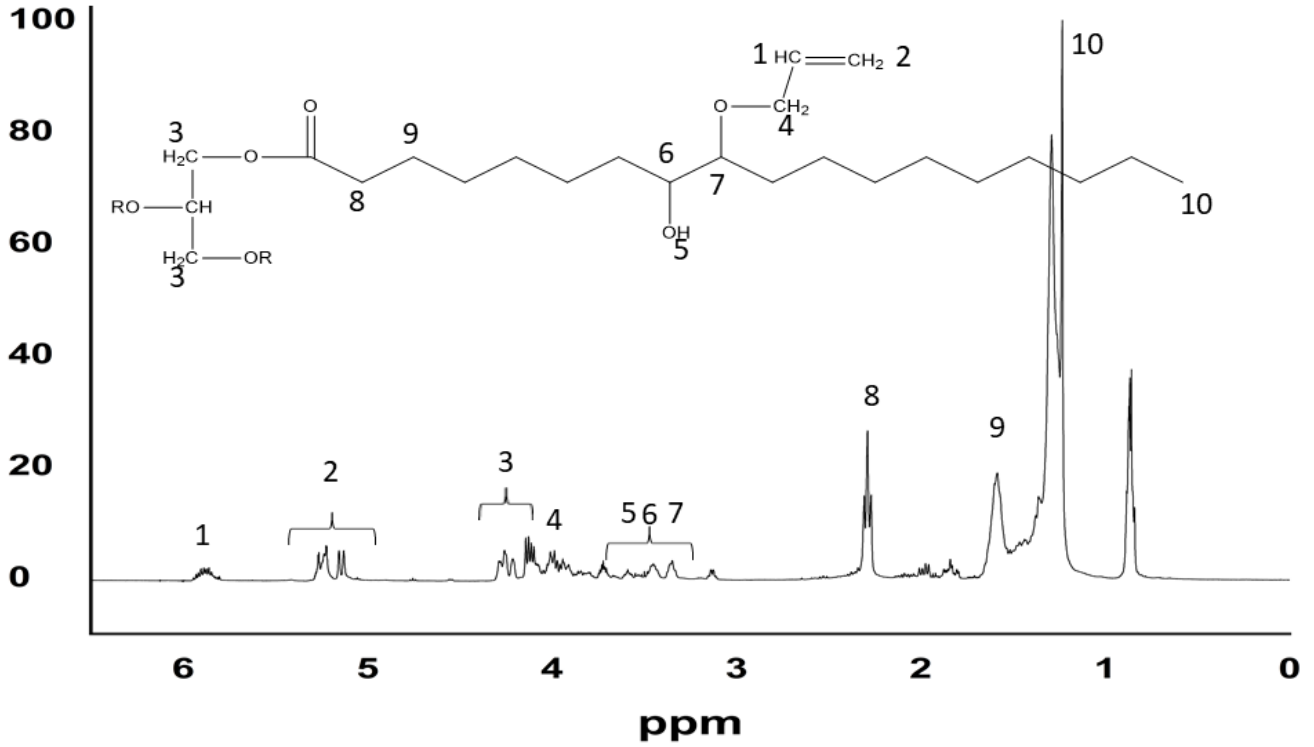
(c)

Şekil 1. (a) Alil alkol ve Epoksitlenmiş soya yağı reaksiyonu, (b) Epoksitlenmiş soya yağı ve alillenmiş Epoksitlenmiş soya yağı FTIR spektrumu, (c) Alillenmiş Epoksitlenmiş soya yağı GPC grafiği

Nitekim ürünün yapılan GPC analizinde de (şekil 1c) anan sinyalin sol tarafında gözükten omuz bu veriyi teyit etmektedir. K10 (montmorillonit kili) ve $\text{BF}_3\text{-eth}$ kıyaslandığında şu husus dikkat çekmektedir. $\text{BF}_3\text{-eth}$ çok kuvvetli lewis asit katalisti olduğu için az miktarda kullanılması halinde

yüksek oranda homopolimerleşme verirken nükleofilik katılım için sitokiyometrik oranda kullanılması gerekmektedir (Neggendrappa, 2002). Bu durum ise uygulama bakımından pratik değildir. Katalitik oranda K10 kullanımında ise ortalama derecelerde katılma reaksiyonu gerçekleşmektedir.

Alillenmiş ve epoksitlenmiş soya yağının yapılan proton NMR analizinde alil alkol hidrojenleri (5.2- 5.7 ppm) ile karbonil grubuna komşu alfa metilen protonların (2.3 ppm) oranları 2.2 adet alil alkol katıldığını ispatlamaktadır (Şekil 2). Karbon NMR spektrumunda ise 40.5 ppm de epoksi karbonun karakteristik sinyalleri gözükmemektedir. Bu ise epoksi grubunun tamamen açıldığını göstermektedir.

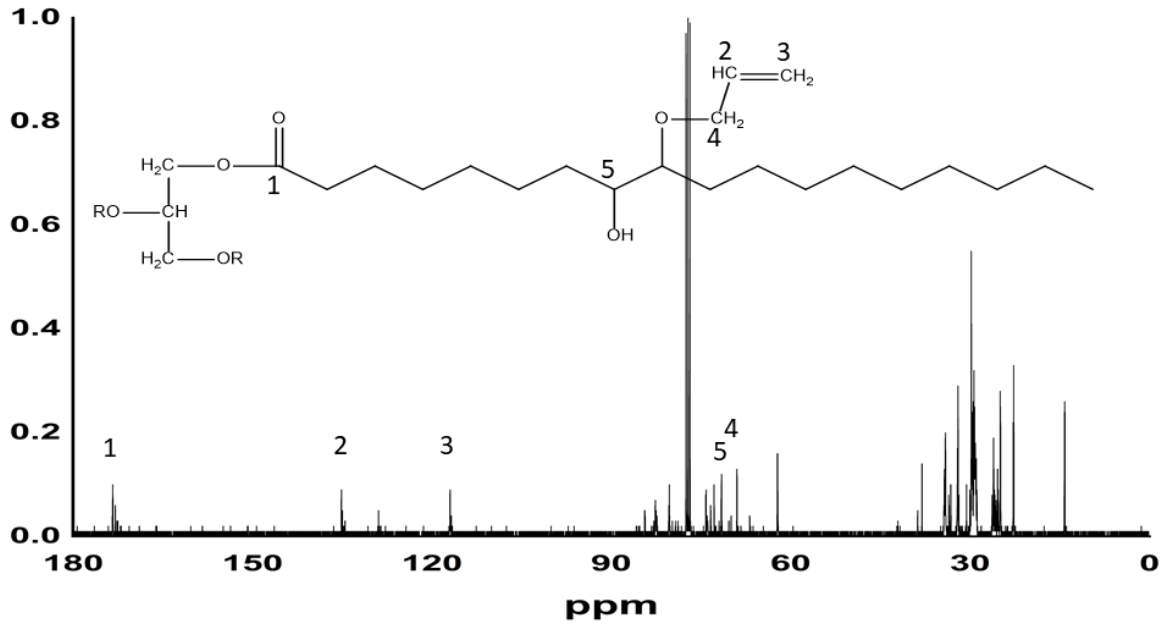


Şekil 2. Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının proton NMR spektrumu

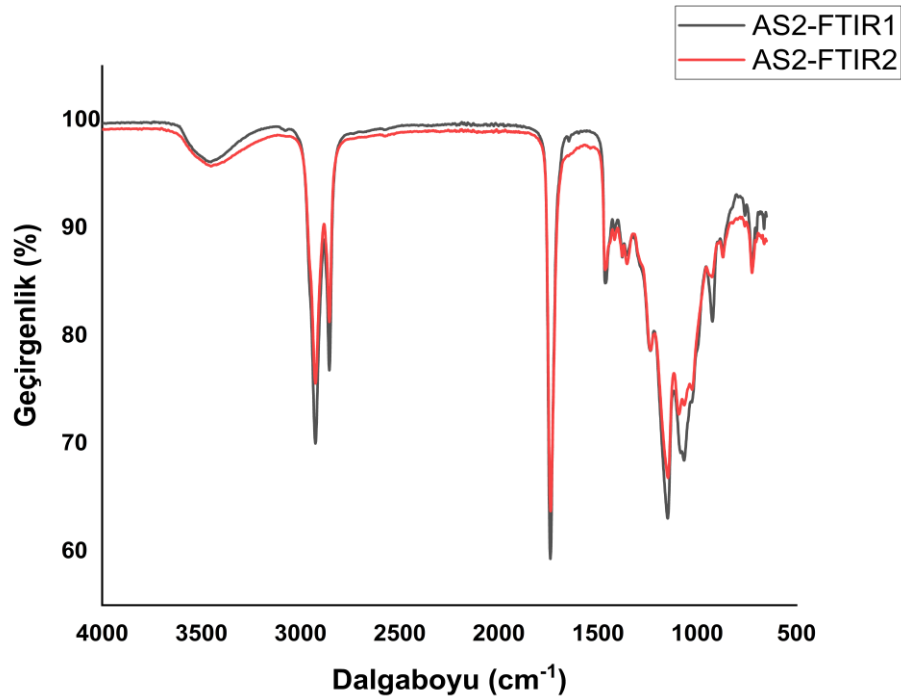
Epoksi gruplarının yerine alil alkolden gelen karbonların sinyalleri 72, 114, 135 ppm'de gözükmemektedir. 172 ppm'de gözükken sinyal ise trigliserit esterinin karakteristik ^{13}C -NMR sinyalidir. Bu da bize reaksiyon esnasında serbest asit oluşmadığını ve epoksitlenmiş soya yağının hidroliz olmadan alillenmiş epoksitlenmiş soya yağına gittiğini göstermektedir. (Şekil 3). Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının NMR analizinden elde edilen sonuca göre teorik olarak moleküler ağırlığının 1050 gr mol^{-1} olması gerekmektedir. Fakat GPC analizi sonucunda elde edilen ortalama molekül ağırlığı ise 1228 gr mol^{-1} olarak bulunmuştur. Bu sonuç ise homopolimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Normal asidik bir katalist kullanıldığında gerçekleşecek olan epoksi halkasının homopolimerizasyonuna oranla Montmorillonit kili kullanıldığında daha az homopolimerleşme olmaktadır. Burada kullanılan asidik kil kontrollü proton salınımı yaparak alil grubunun epoksi halkasını açmasına daha çok imkân sağlayarak elde edilebilecek maksimum fonksiyonalitye elde edilmiştir.

Ultraviyole ile Kürülenmiş Filmlerin Karakterizasyonu

Tetrayol ve alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının UV ışık altındaki kürleşmesi tiyol sinyalinin toplam formülasyon içerisindeki konsantrasyonunun çok az olmasından dolayı gözükmediği için alil alkol sinyallerinden (3079 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} ve 918 cm^{-1}) takip edilmiştir. Alil alkol sinyallerinin azalması gözlemlenmiştir (Şekil 4).

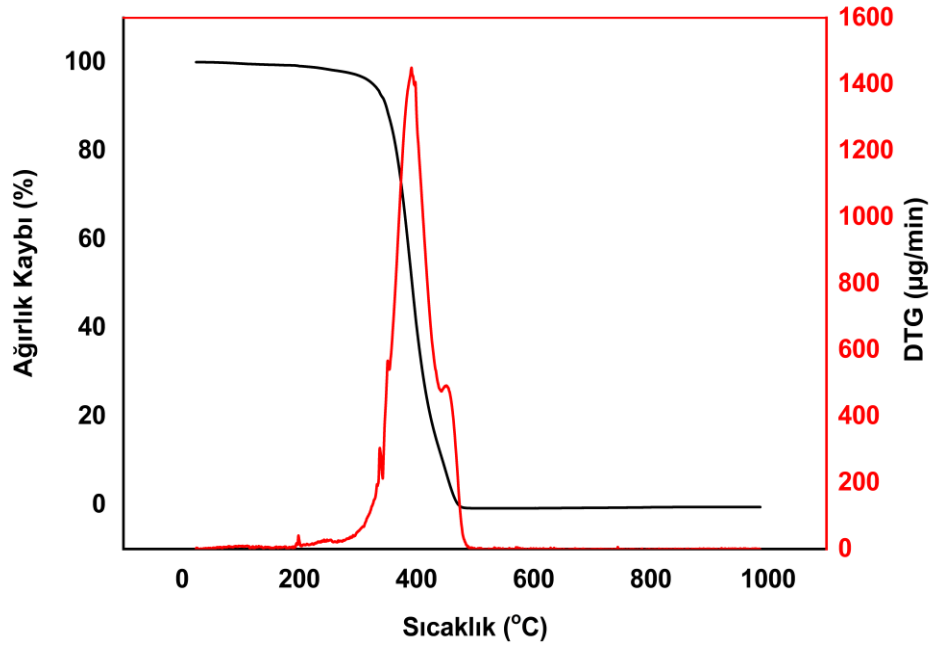


Şekil 3. Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının karbon NMR spektrumu



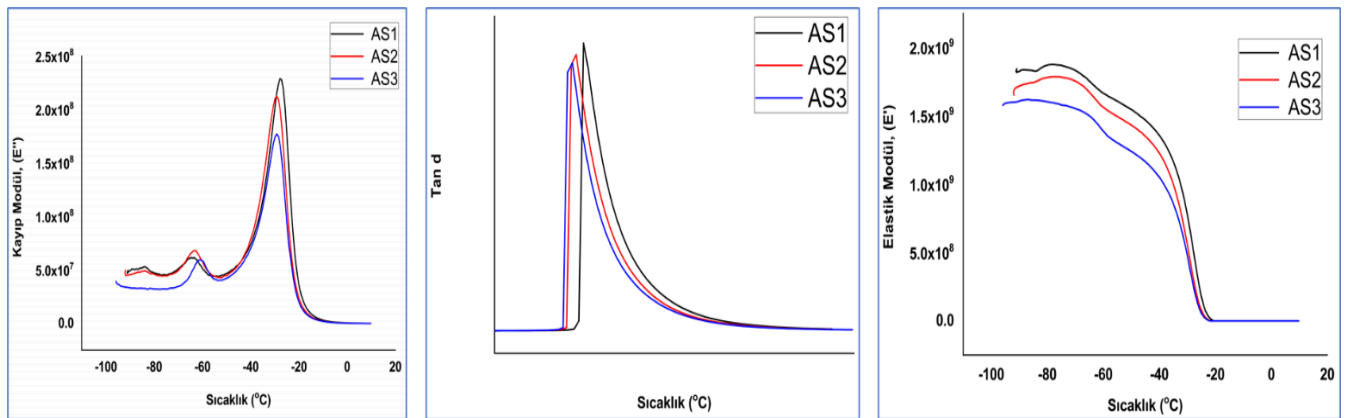
Şekil 4. Alillenmiş epoksizde soya yağının tetratilyol ile fotopolimerleşme öncesi ve sonrası

UV ile kürlenmiş film tek parçalı bir bozulma davranışı sergilemiş %5 bozulma 326 °C de ve %50 bozulma ise 392 °C de gerçekleşmiştir. Kalan hacimsel kor miktarı ise 470 °C de sıfıra yaklaşmıştır. Ayrıca termogram grafiğinin türevinde belirlenen 453 °C deki bozulma sinyali fazla miktarda ki aromatik yapıda ki fotobaşlatıcı ve artıklarından kaynaklanmaktadır (Şekil 5).

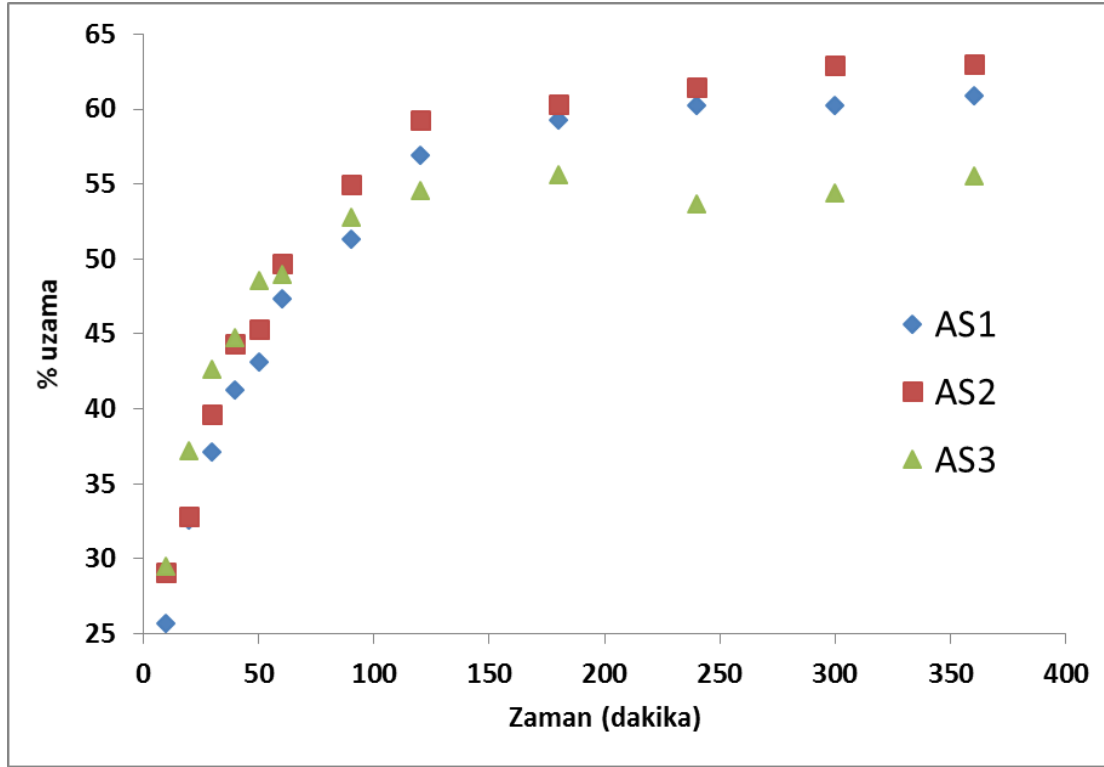


Şekil 5. Kurlenen filmin TGA grafiği,

DMA analizinde ise camı geçiş sıcaklıklarında az da olsa düşüş gözlemlenmektedir (Şekil 6). Bu davranışın muhtemel sebebi fotopolimerizasyon başlangıcında erken vitrifikasyon olmasından dolayı çapraz bağ dokusuna entegre olamamış diğer yağ kısımlarının plastifiyan etkisi göstermesi olabilir. Kayıp modül eğrilerinin altında alan miktarının azalması daha elastik olarak davranması ve dolayısı ile plastifiyan etkisinin daha az olması ve çapraz bağ yoğunluğunun artması anlamına gelmektedir. Bu artış eğilimi şişme testlerinde de kendisini göstermektedir (Şekil 7). Ayrıca kayıp modül grafiğinde $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında daha küçük boyda çapraz bağ dokusuna dahil olmamış alkil zincirlerinin “sub Tg” geçişleri görülmektedir.



Şekil 6. Kurlenmiş filmlerin DMA grafikleri



Şekil 7. Kürlenmiş filmlerin şişme eğrileri

SONUÇ

Bu çalışma da epoksitlenmiş soya yağı ve alil alkolün Montmorillonit K10 katalizörü ile epoksi halka açılma reaksiyonu ve sonrasında tetratiyol ile termoset film eldesi araştırılmıştır. Epoksi halka açılma reaksiyonunun takibi epoksi gruplarının 830 cm^{-1} dalga boyundaki sinyalinin kaybolması ve alil alkolün doymamışlığından kaynaklanan 3079 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} ve 918 cm^{-1} dalga boylarındaki sinyallerinin ortaya çıkması gözlemlenerek yapılmıştır. Alillenmiş epoksitlenmiş soya yağının Epoksi oksijen içeriğinin 0, iyot sayısının 38.5 olması, GPC kromatogramından elde edilen sonuca göre molekül ağırlığının 1228 gr mol^{-1} değerlerinin bulunması ve $^1\text{H-NMR}$ grafiğinden elde edilen verilerin integrasyonu yapıldıktan sonra bir soya yağı molekülüne ortalama 2.2 adet alil alkol molekülü takıldığı göstermektedir. 2. aşamada doymamışlık içeren alillenmiş epoksitlenmiş soya yağı ve çapraz bağlayıcı tetratiyol bileşiği UV ışığı altında kürleştirilmiştir. Kürleşme ile elde edilen 3 adet filmi kimyasal, termal ve mekanik testleri ile karakterize edilerek, karşılaştırma yapılmıştır. Filmlerin kürleşme sonrasında çekilen FT-IR grafiklerindeki 3079 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} ve 918 cm^{-1} dalga boyunda görülen azalmalar bize alil alkolün çapraz bağlayıcı tiyol ile reaksiyona girerek fotopolimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. DMA analizinden elde edilen değerler incelendiğinde fotobaşlatıcı miktarı artmasıyla tüm camsı geçiş sıcaklık türlerinde az miktarda da olsa azalmalar olduğu ve kayıp modül eğrilerinin altında alan miktarının azalmasından dolayı çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Şişme eğrilerinden elde edilen sonuç ise fotobaşlatıcı miktarının artırılması ile filmlerin çapraz bağ yoğunluğunun arttığı teyit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Aoyagi S, Shimasaki T, Teramoto M, Shibata M, 2018. Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerization of allylated L-glutamic acids and L-tyrosines. European Polymer Journal, 101: 151-158.

- Bassett AW, La Scala JJ, Stanzione JF, 2016. Richard P. Wool's contributions to sustainable polymers from 2000 to 2015. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(45): 43801.
- Biermann U, Bornscheuer U, Meier AMR, Metzger JO, Schäfer HJ, 2011. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(17): 3854-3871.
- Chandrashekhara K, Sundararaman S, Flanigan V, Kapila S, 2005. Affordable composites using renewable materials. *Mater. Sci. Eng., A* 412(1-2): 2-6.
- Chang SP, 1979. Allyl esters and allyl epoxy esters from crambe oil. *J. Am. Oil Chem. So C.*, 56(9): 855-856.
- Chen Z, Chisholm BJ, Patani R, Wu JF, Fernando S, Jogodzinski K, Webster DC, 2010. Soy-based UV-curable thiol-ene coatings. *J. Coat. Technol. Res.*, 7(5): 603-613.
- Eren T, Küsefoğlu SH, 2004. Hydroxymethylation and polymerization of plant oil triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6): 4037-4046.
- Eren T, Küsefoğlu SH, 2004. Synthesis and polymerization of the bromoacrylated plant oil triglycerides to rigid, flame-retardant polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4): 2700-2710.
- Esen H, Küsefoğlu S, Wool R, 2007. Photolytic and free-radical polymerization of monomethyl maleate esters of epoxidized plant oil triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1): 626-633.
- Esen H, Küsefoğlu SH, 2003. Photolytic and free-radical polymerization of cinnamate esters of epoxidized plant oil triglycerides. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(14): 3882-3888.
- Firger SM, Shabanova AG, Khenven OY, Bryukhanova TA, Gotshtein KL, Klygina RV, 1984. Preparation of modified water-thinned alkyd-epoxy oligomers. *Lakokras. Mater. Ikh Primen.*, (1): 10-11.
- Gan LH, Ooi KS, Goh SH, Chee KK, 1992. Polymerization of allyl esters derived from long-chain fatty acids and palm olein. *Journal of Applied Polymer Science*, 46(2): 329-338.
- Guzmán D, Ramis X, Fernández-Francos X, Flor DS, Serra A 2017. New bio-based materials obtained by thiol-ene/thiol-epoxy dual curing click pro Cedures from eugenol derivates. *European Polymer Journal*, 93: 530-544.
- Guzmán D, Serra A, Ramis X, Fernández-Francos X, Flor DS, 2019. Fully renewable thermosets based on bis-eugenol prepared by thiol-click chemistry. *Reactive and Functional Polymers*, 136: 153-166.
- Hoyle CE, Lee TY, Roper T, 2004. Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(21): 5301-5338.
- Dusek K, 1982. *Developments in Polymerization*. Applied Science Publishers, Londra-İngiltere.
- Luo Q, Liu M, Xu YJ, Ionescu M, Petrovic ZS, 2011. Thermosetting Allyl Resins Derived from Soybean Oil. *Macromolecules*, 44(18): 7149-7157.
- Morgan CR, Magnotta F, Ketley AD, 1977. Thiol/ene photo Curable polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 15(3): 627-645.
- Nagashima S, Shimasaki T, Teramoto N, Shibata M, 2014. Trehalose-incorporated polymer network by thiol-ene photopolymerization. *Polymer Journal*, 46(10): 728-735.
- Nagendrappa G, 2002. Organic synthesis using clay catalysts. *Resonance*, 7(1): 64-77.
- Roffey C.G, 1997. *Photogeneration of reactive species for UV curing*. Wiley, New York- ABD.
- Schnabel W, 2007. *Photopolymerization, Polymers and Light Fundamentals and Technical Applications* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, s.273-304, Weinheim-Almanya.
- Shibata M, Sugane K, Satoh A, 2018. Photo-thermally cured eugenol-derived epoxy resins by simultaneous thiol-ene/thiol-epoxy/thiol-maleimide triple "click" reactions. *Journal of Polymer Research*, 25(11): 234-244.
- Shirsalkar MM, 1981. *Developments in water-borne paints at Regional Research Laboratory (Hyderabad) (RRL(H))*. *J. Colour So C.*, 20(2): 64-71.
- Silverstein RWF, Kiemle D, Bryce D, 2014. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley, New York-ABD.
- Wang T, 2011. Soybean Oil. *Vegetable Oils in Food Technology*: 59-105.
- Weil ED, Pappas SP, 1993. *Radiation curing: Science and technology*, Plenum Press, New York-ABD
- Yoshimura T, Shimasaki T, Teramoto N, Shibata M, 2015. Bio-based polymer networks by thiol-ene photopolymerizations of allyl-etherified eugenol derivatives. *European Polymer Journal* 67: 397-408.

Mısır İpeği'nin (*Zea Mays* L.) Antioksidan ve Antiradikal Özelliklerinin Belirlenmesi

Leyla POLAT KÖSE^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada, mısır ipeği'nin (*Zea mays* L.) antioksidan ve antiradikal özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla mısır ipeği'nin su (SEZM) ve etanol (EEZM) ekstraktlarının farklı in vitro antioksidan analizlerle antioksidan ve antiradikal aktivitesi açıklanmıştır. Mısır ipek özütlerinin radikal giderme aktiviteleri, 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH[•]) ve 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiyazolin-6-sülfonik asit) radikal (ABTS^{•+}) giderme deneyleriyle gerçekleştirilmiştir. Böylece, mısır ipeği özütlerinin indirgeyici gücü, Cu²⁺-Cu⁺ indirgeme (CUPRAC), Fe³⁺-Fe²⁺ ve [Fe³⁺-(TPTZ)₂]³⁺-[Fe²⁺-(TPTZ)₂]²⁺ (FRAP) indirgeme testleri ile değerlendirilmiştir. Her iki mısır ipek özütleri, belirli miktarda antioksidan aktivite göstermiştir. α -Tokoferol ((2R)-2,5,7,8-Tetrametil-2-[(4R,8R)-(4,8,12-trimetiltridesil)]-6-kromanol), troloks (3,4-dihidro-6-hidroksi-2,5,7,8-tetrametil-2H-1-benzopirran-2-karboksilik asit), bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Ayrıca mısır ipeği özütlerinin DPPH[•] ve ABTS^{•+} radikallerini giderme etkileri için IC₅₀ değerleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mısır ipeği (*Zea mays* L.), antioksidan aktivite, radikal giderme

Determination of Antioxidant and Antiradical Properties of Corn Silk (*Zea mays* L.)

ABSTRACT: In this study, antioxidant and antiradical properties of corn silk (*Zea mays* L.) were investigated. For this aim, it was elucidated the antioxidant and antiradical activity of water (SEZM) and ethanol (EEZM) extracts of corn silk by different in vitro antioxidant assays. Radical scavenging activities of corn silk extracts were performed by 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH[•]) and 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) radical (ABTS^{•+}) scavenging assays. So, reducing power corn silk extracts has been evaluated by Cu²⁺-Cu⁺ reducing (CUPRAC), Fe³⁺-Fe²⁺ and [Fe³⁺-(TPTZ)₂]³⁺-[Fe²⁺-(TPTZ)₂]²⁺ (FRAP) reducing abilities. Both corn silk extracts have showed certain amount of antioxidant activity. α -Tocopherol ((2R)-2,5,7,8-Tetramethyl-2-[(4R,8R)-(4,8,12-trimethyltridecyl)]-6-chromanol), trolox (3,4-dihydro-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethyl- 2H-1-benzopyran-2-carboxylic acid), butylated hydroxyanisole (BHA) and butylated hydroxytoluene (BHT) have been used as positive controls. Moreover, IC₅₀ values were calculated for DPPH[•], ABTS^{•+} radicals scavenging effects of corn silk extracts.

Keywords: Corn silk (*Zea mays* L.), antioxidant activity, radical scavenging

¹Leyla POLAT KÖSE (Orcid ID: 0000-0001-5759-7889), Beykent Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Eczane Hizmetleri Programı, İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Leyla POLAT KÖSE, e-mail: leylakose@beykent.edu.tr

GİRİŞ

Oksidasyon diğer adıyla yükseltgenme, bir atom üzerindeki bir elektronun başka bir atoma aktarılmasıyla meydana gelen bir olay olarak tanımlanmaktadır. Bir moleküler veya atomik orbital en dış yörüngede bir veya daha fazla serbest elektrona sahip olduğunda, serbest radikaller ortaya çıkar (MacDonald-Wicks ve ark., 2006). Serbest radikaller, özellikle reaktif oksijen türlerini (ROS) içermektedir. Canlı sistemler, hayati fonksiyonlarını sağlıklı bir şekilde sürdürebilmek için oksidasyona karşı doğal savunma sistemler içermektedir (Elmastaş ve ark., 2006a; Polat Kose ve ark., 2015). Bu sistemler antioksidan sistemler olarak adlandırılmakta ve organizmada meydana gelen veya dışarıdan alınan radikallere karşı etkin rol alırlar. Canlı organizmalarda antioksidan sistemler ve radikaller arasında bir denge vardır. Bu denge antioksidan sistemler lehine ise, organizma hayati aktivitelerini sağlıklı bir şekilde sürdürür. Ancak, bu denge radikaller lehine dönerse oksidatif stres denilen dejeneratif durum ortaya çıkar (Gülçin, 2012; Bursal ve ark., 2013). Böyle bir durumda dışarıdan diyetle antioksidan takviye oldukça önemlidir. Bu aşamada, özellikle bitki kaynaklı antioksidanlar talep edilmektedir (Gülçin, 2012). ROS, hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon (O_3), singlet oksijen (1O_2) ve hidroksil radikalleri ($OH\cdot$), peroksil ($ROO\cdot$), süperoksit anyon radikalleri ($O_2^{\cdot-}$) ve hidroperoksil radikalleri ($HOO\cdot$) gibi serbest radikal türlerini içerir (Gülçin, 2006a; Bursal ve Gülçin, 2011). H_2O_2 , lipit peroksit, $O_2^{\cdot-}$ ve $OH\cdot$ gibi ROS türleri, canlı organizmalarda sıklıkla üretilebilir (Çakmakçı ve ark., 2015). Yani, serbest radikallere ekzojen denilen vücudun dışındaki faktörlerin yanı sıra endojen denilen vücut içindeki faktörler de neden olabilmektedir (Gülçin, 2012). Vücuttaki virüsleri ve bakterileri nötralize etmek için bağışıklık sistemindeki mekanizmalardan biri de serbest radikallerin üretilmesidir. Vücutta oksidatif fosforilasyon, yağ oksidasyonu, immünolojik reaksiyonlar ve enfeksiyonlar gibi metabolik olaylar serbest radikal oluşumunun nedenleri arasındadır (Polat Köse ve ark., 2015). Ayrıca, UV ve x-ışınları, ilaçlar, radyasyon, stres, sigara ve alkol gibi dış çevresel faktörler nedeniyle serbest radikaller oluşabilir. Serbest radikaller son derece kararsız moleküller olduğundan, organizmada birçok zararlı reaksiyona neden olurlar. Protein, lipit ve DNA gibi temel hücre bileşenlerine zarar verirler. İnsanlar gıda maddeleri yoluyla ya da metabolik olayların bir sonucu olarak her zaman bu dejeneratif moleküllere maruz kalabilirler (Gülçin, 2011). Alınabilecek önlemler sayesinde, serbest radikallerin vücuttaki zararlı etkileri en aza indirilebilir veya önlenir. Serbest radikaller üzerindeki eşleşmemiş elektronlar, serbest radikallere büyük bir reaktivite vererek birçok biyolojik materyale zarar vermelerine neden olur. Bu hasar, yaşlanmayı teşvik eder ve ayrıca kardiyovasküler hastalıklar, çeşitli kanser türleri, katarakt, bağışıklık sistemi zayıflaması, sinir sistemi dejeneratif hastalıkları gibi birçok hastalığa da neden olur. Serbest radikallerin neden olduğu oksidasyon proseslerini önleyen, serbest radikalleri yakalama ve stabilize etme yeteneğine sahip maddelere antioksidan maddeler denir. ROS hasarına yanıt olarak, vücuttaki farklı doğal savunma sistemleri serbest radikalleri kontrol altında tutar. Bu sistemler, farklı hücrelerde ve farklı serbest radikallerde etki gösterdikleri için birbirini tamamlayıcı niteliktedirler (Kolodziejczyk-Czepas ve ark., 2015; Hu ve ark., 2018). Antioksidanlar; serbest radikalleri nötralize ederek ve kendilerini oksitleyerek, oksidasyon sürecini inhibe ederler. Bu nedenle sürekli olarak antioksidanlara ihtiyacımız vardır. Buna istinaden, bitkisel kaynakların antioksidan kapasitesini belirlemeye yönelik çalışmalar her geçen gün artarak devam etmektedir (Valenzuela ve Nieto, 1996; Gülçin, 2006b; Gülçin ve ark., 2011a). Araştırmalar sonucunda elde edilen verilerin, tedavilerde kullanılan ilaçların sentez tasarımına ve buna ek olarak farmakolojik uygulamalarına da katkıda bulunacağına inanılmaktadır (Gülçin ve ark., 2012). Bununla birlikte, sentetik antioksidanların istenilmeyen yan etkilerinden dolayı kullanımına ilişkin kısıtlamalar da doğal kaynaklara olan ilgiyi

arttırmaktadır. Böylece yeni doğal antioksidan kaynakların tespiti için yapılan çalışmalarda büyük artış gözlenmektedir (Gülçin, 2009).

Fenolik maddeler doğal antioksidanların en önemli grubudur. Fenolik bileşiklerin, kolayca oksitlenebilir gıda maddelerini koruduğu açıktır. Bu nedenle de gıdaların koku ve tat özelliklerini arttırmak için uzun yıllardır katkı maddesi olarak kullanılan tıbbi ve aromatik bitkiler giderek önem kazanmaktadır (Gülçin, 2006a).

Mısır ipeği (*Zea mays L.*), herkesin bildiği mısırın yeşil kabukları altında bulunan ipeğimsi püsküllerdir. Birçok mineral ve vitamin içerir. Reaktif oksijen türlerinin neden olduğu oksidatif stres, diabetes mellitus'un (DM) ve buna bağlı komplikasyonlarının ilerlemesinde önemli bir rol oynar. Mısır ipeği (*Zea mays L.*) geçmişten günümüze DM tedavisinde kullanılan geleneksel bir bitkidir (Wang ve Zhao, 2019). Bu bağlamda H₂O₂ veya metilglioksal kaynaklı ROS indüksiyonunu, hücre canlılığının azalmasını ve hücre çoğalmasının önlenmesini azaltan bazı çalışmalar kaydedilmiştir (Chang ve ark., 2016). Mısır ipeği (*Zea mays L.*) tüm dünyada hem gıda, mahsul hem de biyoyakıt kaynağı olarak kullanıldığı için önemli bir tahıldır (Lu ve ark., 2016). Mısır ipeği (*Zea mays L.*) dünya çapında bol miktarda bulunur ve genellikle atık olarak kabul edilir. Bununla birlikte, Çin'de yapılan bazı araştırmalar sonucunda mısır ipeği'nin karaciğer ve safra kesesi hastalıkları ile şişkinliğe karşı faydaları belirlenmiştir (Wang ve Zhao, 2019). Doğal bir potasyum ve K vitamini kaynağı olan mısır ipeğinin birçok faydası mevcuttur. Prostat ve böbrek enfeksiyonlarını engellemenin yanı sıra böbrek taşlarını azaltmaya da yardımcı olur. Ayrıca yüksek tansiyonu dengelemede çok önemli bir bitkisel kaynaktır. Potasyum (K) eksikliğinin, ROS birikmesinden kaynaklanan yaprak klorozuna (klorofilin bazı sebeplerle yetersiz olma durumu) bağlı fotosentezi önemli ölçüde azalttığı bilinmektedir (Du ve ark., 2019). Ayrıca ödem, sarılık, prostat bozuklukları, idrar yolu enfeksiyonları, obezite ve hiperglisemi gibi hastalıkların tedavisinde de kullanılır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre mısır ipeğinin antioksidan, antidiyabetik (Chang ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2016), antidepresan (Ebrahimzadeh ve ark., 2009; Choi ve ark., 2014), anti-nefrotoksit (Sepelhi ve ark., 2011), anti-obezite (Chaittianan ve ark., 2016), nöroprotektif ve antikanser (Lee ve ark., 2014) etkileri olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte, yapılan çalışmalar mısır ipeğinin (*Zea mays L.*) uçucu yağlar açısından da oldukça zengin olduğu ve basilica saponinler, alkaloidler, organik asitler, steroidler, flavonoidler ve birçok fenolik bileşik içerdiği bildirilmiştir (Hasanudin ve ark., 2016).

Bu çalışmada, farklı biyoanalitik yöntemler kullanılarak mısır ipeği (*Zea mays L.*) ekstraktlarının hem antioksidan hem de antiradikal aktiviteleri araştırıldı. Sonuçlar standard antioksidan moleküller ile mukayese edildi.

MATERYAL VE METOT

Kimyasallar

N,N-dimetil-*p*-fenilendiamin, 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin, BHA (bütillenmiş hidroksianisol), nitrobluetetrazolium, BHT (bütillenmiş hidroksitoluen), DPPH[•] (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil), ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonik asit), linoleik asit, trikloroasetik asit ve a-tokoferol ticari olarak Sigma-Aldrich GmbH, Sternheim, Almanya'dan satın alınmıştır. Amonyum tiyosiyanat Merck'ten temin edilmiştir. Diğer tüm kimyasallar analitik derecede kullanılmış ve Sigma-Aldrich/Merck'ten alınmıştır.

Fe³⁺ İndirgeme Kapasitesi

Mısır ipeğinin (*Zea mays L.*) Fe³⁺ indirgeme kabiliyetini belirlemek için, Fe³⁺(CN⁻)₆'ün Fe²⁺(CN⁻)₆'e indirgenme yöntemi kullanılmıştır (Gülçin, 2010). Kısaca, test tüpüne 0.75 mL deiyonize su içinde mısır ipeği (*Zea mays L.*) ekstraktının (10-30 µg mL⁻¹) farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltileri, 1.25

mL fosfat tamponu (0.2 M, pH 6.6) ve 1.25 mL potasyum ferrisiyanit [$K_3Fe(CN)_6$] (%1) ilave edilmiştir. Hazırlanan bu test çözeltileri, 20 dakika boyunca 50°C'da inkübe edilmiştir. İnkübasyon süresinden sonra her bir test tüpü içerisine trikloroasetik asit (TCA) (1.25 mL, %10) ilave edilmiştir. Son olarak, bu karışıma 0.5 mL $FeCl_3$ (%0.1) çözeltisi eklenerek ve spektrofotometre ile 700 nm'de absorban değerleri ölçülmüştür. Çalışmalardan elde edilen veriler, indirgeme kapasitesi arttıkça absorban değerinin arttığını göstermiştir (Elmastaş ve ark., 2006b; Bursal ve ark., 2013; Polat Köse ve ark., 2015).

Kuprik İyonları (Cu^{2+}) İndirgeme (CUPRAC) Deneyi

Mısır ipeği ekstraktları için ikinci indirgeme yöntemi olarak Cu^{2+} indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Cu^{2+} indirgeme yöntemi, Apak ve arkadaşları (2006) tarafından geliştirilen yöntemin biraz modifiye edilmesi (Gülçin, 2008b) ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, $CuCl_2$ çözeltisi (0.25 mL, 0.01 M), NH_4Ac tampon çözeltisi (0.25 mL, 1.0 M) ve etanolik neokuproin çözeltisi (0.25 mL, 7.5×10^{-3} M) alıkoatları, farklı konsantrasyonlarda mısır ipek ekstraktları ($10-30 \mu g mL^{-1}$) içeren bir test tüpüne aktarılmıştır. Test tüpünün nihai hacmi, destile su ile 1 mL'ye tamamlanmış ve karışım kuvvetlice çalkalanmıştır. Daha sonra 30 dakikalık inkübasyondan sonra, numunelerin absorban değerleri 450 nm'de ölçülerek elde edilen veriler kaydedilmiştir (Gülçin, 2008b).

FRAP Deneyi

FRAP yöntemi, asidik şartlarda Fe^{3+} -TPTZ kompleksinin indirgenmesine dayanan bir metottur. TPTZ çözeltisi (2.25 mL, 40 mM HCl içinde 10 mM TPTZ) taze olarak hazırlanmıştır, daha sonra su içinde asetat tamponuna (25 mL, 0.3 M, pH 3.6) ve $FeCl_3$ çözeltisine (2.25 mL, 20 mM) aktarılmıştır. Daha sonra farklı konsantrasyonlardaki mısır ipeği ekstrakt çözeltileri ($10-30 \mu g mL^{-1}$), 5 mL uygun tampon çözücü içerisinde çözündürülmüş, karıştırılmış ve 37°C'de 30 dakika süreyle inkübe edilmiştir. Fe^{2+} -TPTZ kompleksinin indirgenmesinin sonucunda, koyu mavi renkli formun 593 nm'deki absorban değeri kaydedilmiştir. (Göçer ve Gülçin, 2011; Polat Köse ve ark., 2015).

DPPH· Serbest Radikal Giderme Deneyi

Bu çalışma için Blois tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır (1958). Bu amaçla, alüminyum folyo ile kaplanmış bir şişedeki 1 mM'lık DPPH· radikal çözeltisi taze olarak hazırlanmıştır. Deney tüplerine sırasıyla 10, 20 ve 30 $\mu g mL^{-1}$ konsantrasyonlarında çözelti oluşturacak şekilde mısır ipeği ekstrakt çözeltileri aktarılmış ve toplam hacimleri 0,8 mL olacak şekilde etanol ile tamamlanmıştır. Daha sonra her bir numune tüpüne stok DPPH· çözeltisinden 0,2 mL ilave edilmiştir. Elde edilen karışımlar kuvvetlice çalkalanmış ve karanlık bir ortamda 30 dakika süreyle inkübe edilmiştir. Son olarak, her test tüpü için 517 nm'deki absorban değeri kaydedilmiştir (Gülçin, 2006b).

ABTS^{•+} Radikal Giderme Aktivitesi

DPPH· serbest radikali giderme aktivitesine benzer bir biçimde ABTS^{•+} radikali giderme aktivitesi de mısır ipeği (*Zea mays* L.) ekstrelerinin radikal giderme aktivite tayininde kullanılmıştır. Mısır ipeği özütlerinin ABTS^{•+} radikal süpürücü aktivitesinin saptanması için Re ve arkadaşları (1999) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Bunun için öncelikle ABTS bileşiğinden ABTS^{•+} radikali oluşumu sağlanmıştır. ABTS^{•+} katyon radikali, 2.45 mM $K_2S_2O_8$ 'in 7 mM ABTS çözeltisi ile karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Test tüpleri hazırlanmadan önce, ABTS^{•+} katyon radikal çözeltisi, absorban değeri 734 nm'de yaklaşık 0.750 ± 0.05 olana kadar etil alkol ile seyreltilmiştir. Daha sonra, her bir mısır ipeği özütü ve kontrol çözeltisi tüplerine 1'er mL ABTS^{•+} radikal çözeltisi ilave edilmiştir. Bu işlemler sonucunda azalan bir absorban değeri elde edilmiştir.

ABTS^{•+} giderme ile ilgili hesaplamalar aşağıdaki eşitliğe göre yapılmıştır.

$$ABTS^{•+} \text{ Giderme (\%)} = [1 - (\lambda_{734-N} / \lambda_{734-K})] \times 100$$

(1)

Burada λ_{734-N} ABTS⁺ çözeltilisine numune ilavesinden sonra bulunan absorbans değeri, λ_{734-K} ise sadece ABTS⁺ çözeltisi içeren kontrol değerinin absorbansını ifade eder. Pozitif kontrol olarak BHA, BHT, α -tokoferol ve troloks kullanılmıştır (Gülçin ve ark., 2006).

Toplam Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi

Bu çalışmada, karşılaştırma için standard olarak gallik asit kullanılmıştır. Bu nedenle, ilk olarak gallik asit kullanılarak standard bir grafik elde edilmiştir. Mısır ipeği (*Zea mays L.*) ekstrakt çözeltileri test tüplerine pipetlenmiştir ve ardından son hacim 23 mL'ye destile su ile tamamlanmıştır. Karışıma Folin-Ciocalteu reaktifi ve %2'lik Na₂CO₃ ilave edilmiştir. Son olarak, numunelerin 760 nm'deki absorbans değerleri spektrofotometrede okunarak kaydedilmiştir. Standard grafik kullanılarak, mısır ipeği (*Zea mays L.*) ekstraktları için elde edilen absorbans değerlerine karşılık gelen gallik asit eşdeğeri (GAE) belirlenmiştir (Bursal, 2009).

Toplam Flavonoidlerin Belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde quercetin, toplam flavonoidlerin nicelendirilmesinde standard olarak kullanılmıştır. Mısır ipeğinin (*Zea mays L.*) özleri için toplam flavonoid içeriğinin tayininde, Gülçin ve arkadaşlarının kullandığı yöntemden yararlanılmıştır (2011b). Bu aşamada, test tüplerine 1000 μ g mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütleri eklenmiştir, ardından CH₃COOK içeren etanol çözeltisi ve 1 M suda hazırlanan %10 'luk Al(NO₃)₃ çözeltisi ile seyreltilmiştir. Son olarak, numuneler oda sıcaklığında inkübe edilmiştir ve absorbans değeri 415 nm'de okunup kaydedilmiştir.

İstatistiksel Analiz

Farklı konsantrasyonlardaki her deneme 3 kez tekrarlanarak uygulanmıştır. Elde edilen veriler ortalama standard sapma olarak kaydedilmiştir ve SPSS (Windows 2000 için sürüm 11.5, SPSS Inc.) ile analiz edilmiştir. ANOVA tipinin tek yönlü analizi prosedürlerle uygulanmıştır. Ortalamalar arasındaki önemli farklılıklar Duncan'ın Çoklu Aralık testleri ile belirlenmiştir ve $p < 0.05$ önemli ve $p < 0.01$ çok önemli olarak görülmüştür.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tıbbi bitkilerin destekleyici tıp denilen geleneksel kullanımları çok eski yıllara dayanmaktadır (Gurib-Fakim, 2006). Bu nedenle, doğal antioksidan bileşikler, ROS ilintili hastalıkların tedavisinde kullanılan yan etkilere sahip sentetik antioksidan moleküllere alternative oluşturmuştur. Bu amaca uygun olarak yapılan araştırmalar sonucunda, doğal olarak bulunan bileşiklerin çoğunun spesifik antioksidan özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Antioksidan aktivite belirleme çalışmaları için çeşitli metotlarla in vitro olarak gerçekleştirilmektedir (Gülçin, 2012; Polat Köse ve ark., 2015; Çakmakçı ve ark., 2015). Bu vesile ile, mısır ipeği (*Zea mays L.*) ekstraktlarının antioksidan aktivitesini belirlemek için, farklı reaksiyon mekanizmaları ile antioksidan ve antiradikal aktivitenin saptanması için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. İlk olarak Fe³⁺ indirgeme yöntemi uygulanmıştır. İndirgeme kapasiteleri, antioksidan bileşiklerin, bir elektron vererek kararsız olan ROS'nin bileşiklerinin reaktivitesini söndürme yeteneğine bağlıdır (Duh, 1998; Şehitoğlu ve ark., 2015; Polat Köse, 2016). Fe³⁺(CN)₆ indirgeme yönteminin prensiplerine göre, bir molekülün antioksidan etkisi, reaksiyon ortamındaki indirgeme kapasitesi olarak belirlenir. Mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinin Fe³⁺(CN)₆ ve Cu²⁺ iyonlarını azaltma yeteneği standartlarla (BHA, BHT, α -tokoferol ve troloks) karşılaştırılmıştır. Çizelge I'de görüldüğü gibi, SEZM (r^2 : 0.9324) ve EEZM (r^2 : 0.9559) güçlü Fe³⁺azaltma kabiliyeti göstermiştir ve bu çeşitliliklerin istatistiksel olarak oldukça önemli olduğu da görülmüştür ($p < 0.01$). 30 μ g mL⁻¹ konsantrasyonundaki SEZM (r^2 : 0.9324) ve EEZM (r^2 : 0.9559) ve standard indirgeme ajanlarının indirgeme kapasitesi sırasıyla: BHA (2.170; r^2 : 0.9616) > BHT (1.490; r^2 : 0.9950) > Troloks (1.170; r^2 :

0.9955) > α -tokoferol (1.101; r^2 : 0.9631) > SEZM (0.354; r^2 : 0.9324) > EEZM (0.330; r^2 : 0.9559) şeklindedir. Sonuçlar, mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinin belirgin bir şekilde ferrik iyonlarını (Fe^{3+}) indirgeme kapasitesine sahip olduğunu ve aynı zamanda kararlı ürünler oluşturarak serbest radikalleri nötralize etmek için elektron salma özelliklerine sahip olduğunu kanıtlamıştır. İn vivo olarak, indirgeme reaksiyonlarının bir sonucu olarak çok yıkıcı olabilen radikal zincir reaksiyonları sona erer.

Biyoaktif bileşiklerin ve bitki ekstraktlarının indirgeme kapasitesi, $Fe[(CN)_6]_3$ 'ün $Fe[(CN)_6]_2$ 'ye indirgenmesiyle değerlendirilebilir. Bu yöntemde, indirgeyici maddelerin veya bitki ekstraktlarının varlığı Fe^{3+} 'nin Fe^{2+} 'ya indirgenmesine neden olacaktır (Gülçin ve ark., 2011b). Antioksidan çalışmalarda kullanılan bu metot ile test çözeltisinin sahip olduğu sarı renk ortamda bulunan antioksidan maddelerin indirgeme kapasitelerinden dolayı mavi-yeşil'in farklı tonlarındaki renklerine dönüşmektedir (Gülçin 2006a; Gülçin ve ark. 2006b). İndirgenmiş ürüne serbest Fe^{3+} ilave edilmesinin sonucu olarak hem yoğun Perl Prussian mavisi rengine hem de 700 nm'de güçlü bir absorbansa sahip bir $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ kompleksini verir (Inatani ve ark., 1983).

Mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinin ve pozitif kontrollerin Cu^{2+} indirgeme gücü Çizelge 1'de gösterilmiştir. Cu^{2+} 'nin indirgeme gücü ile farklı konsantrasyonlardaki mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütleri arasında pozitif bir korelasyon olduğu görülmüştür. Ve Cu^{2+} iyonunun indirgeme kapasitesinin, mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinin artan konsantrasyonlarıyla da doğru orantılı olduğu belirlenmiştir (10-30 $\mu g mL^{-1}$, Çizelge 1). Aynı konsantrasyondaki (30 $\mu g mL^{-1}$) mısır ipeği (*Zea mays L.*) ekstraktlarının ve pozitif kontrollerin, Cu^{2+} indirgeme kapasiteleri sırasıyla: BHA (2.396; r^2 : 0.9107) > BHT (2.020; r^2 : 0.9206) > Troloks (1.452; r^2 : 0.9970) > α -tokoferol (1.262; r^2 : 0.9920) > SEZM (0.265; r^2 : 0.9778) > EEZM (0.241; r^2 : 0.9903) şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinin Fe^{3+} - Fe^{2+} ve Cu^{2+} - Cu^+ 'nın indirgeyici güç sırası arasında benzer bir ilişki olduğu kaydedilmiştir. En güçlü indirgeme gücü, standard bir antioksidan molekül olan BHA'da gözlemlenmiştir ve aynı zamanda her iki indirgeme gücü yöntemi için de EEZM'de nispeten düşük güçlü indirgeme gücü hesaplanmıştır. CUPRAC yöntemi, antioksidan karakterli birçok molekül tipi için yararlı olan kolay, hızlı, seçici, uygun maliyetli ve önemli bir antioksidan testidir. Kısa sürede tamamlanan CUPRAC yöntemi Apak ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemin modifiye edilmesi ile gerçekleştirilmiştir (2006).

FRAP deneyi, hem antioksidan moleküllerin hem de bitki ekstraktlarının toplam indirgeme kapasitesini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Reaksiyon ortamında oluşan Fe^{2+} , TPTZ ile 593 nm'de maksimum absorbans sağlayan renkli bir kompleks oluşturur. Ayrıca organik moleküllerin veya bitki ekstraktlarının indirgeme kapasitesi, spektrofotometrik olarak belirlenen bu absorbans değeri ile hesaplanabilmektedir. Çizelge 1'de görülebileceği gibi, mısır ipeği (*Zea mays L.*) ekstraktlarının ve aynı konsantrasyondaki (30 $\mu g mL^{-1}$) pozitif kontrollerin Fe^{3+} -TPTZ- Fe^{2+} -TPTZ indirgeme kabiliyetleri sırasıyla: BHA (2.853; r^2 : 0.8282) > Troloks (2.102; r^2 : 0.9201) > BHT (2.026; r^2 : 0.8870) > α -tokoferol (1.855; r^2 : 0.9175) > SEZM (0.903; r^2 : 0.7832) > EEZM (0.883; r^2 : 0.7878) şeklinde hesaplanmıştır. Bu redoks yöntemi sayesinde birçok gıda, tıbbi ve farmasötik bitkinin toplam antioksidan kapasitesi hızlı ve kolay bir şekilde belirlenebilir (Cavalli ve ark., 2008).

Çizelge 1. Mısır ipeği ekstraktlarının (*Zea mays L.*) [SEZM, su ve EEZM, etanol] Potasyum ferrisiyanür, CUPRAC ve FRAP yöntemleri ile indirgeme gücünün belirlenmesi.

Antioksidantlar	Fe ³⁺ -Fe ³⁺ indirgeme		Cu ²⁺ -Cu ⁺ indirgeme		Fe ³⁺ -TPTZ indirgeme	
	IC ₅₀ (µg mL ⁻¹)*	R ²	IC ₅₀ (µg mL ⁻¹)*	R ²	IC ₅₀ (µg mL ⁻¹)*	R ²
BHA	2.170±0.005	0.9616	2.396±0.018	0.9107	2.853±0.003	0.8282
BHT	1.490±0.002	0.9950	2.020±0.004	0.9206	2.026±0.002	0.8870
Troloks	1.170±0.001	0.9955	1.452±0.050	0.9970	2.102±0.003	0.9201
α-Tokoferol	1.101±0.006	0.9631	1.262±0.018	0.9920	1.855±0.001	0.9175
SEZM	0.354±0.003	0.9324	0.265±0.002	0.9778	0.903±0.001	0.7832
EEZM	0.330±0.001	0.9559	0.241±0.002	0.9903	0.883±0.003	0.7878

* absorbans değerleri olarak ifade edilir.

DPPH· serbest radikali giderme metodolojisi için, radikal olmayan DPPH-H molekülü, taze olması gereken bir DPPH· serbest radikali oluşturmak için belirli bir süre etil alkol içinde ve karanlıkta karıştırılmıştır (Şerbetçi Tohma ve Gülçin, 2010; Gülçin ve ark., 2012). Mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütleri, DPPH· serbest radikalini sarı renkli DPPH-H'ye indirgeme yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir. Çizelge 2, mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinin, troloks, α-tokoferol, BHT ve BHA gibi radikal süpürücü maddelerin radikal giderme kabiliyeti nedeniyle DPPH· serbest radikalinin konsantrasyonunda önemli bir azalmayı ($p < 0.01$) tanımlamıştır. IC₅₀ değerleri; SEZM için 400.6678 µg mL⁻¹ (0.8744), EEZM için 515.1443 µg mL⁻¹ (0.8406), troloks için 43.4459 µg mL⁻¹ (0.9921), α-tokoferol için 69.3463 µg mL⁻¹ (0.9785), BHT için 68.0379 µg mL⁻¹ (0.9338) ve BHA için 37.9580 µg mL⁻¹ (0.9999) olarak hesaplanmıştır. DPPH· serbest radikali giderme aktivitesi sırasıyla BHA > Troloks > BHT > α-tokoferol > SEZM > EEZM şeklinde olduğu belirlenmiştir. Sayısal olarak düşük IC₅₀ değeri, yüksek bir DPPH radikal temizleme etkinliğini göstermektedir. Bu yöntem için, numunelerin 517 nm'deki absorbans değerleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Yani bu sayısal değerlerin anlamı; DPPH· serbest radikali ortamdaki 1 elektron veya 1 hidrojen radikali olarak kararlı bir form almış demektir (Gülçin ve ark., 2005).

Çizelge 2'de gösterildiği gibi, mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütleri artan konsantrasyona bağlı olarak etkili bir şekilde ABTS^{•+} radikali giderme kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir (10-30 µg mL⁻¹). Bu analizde EEZM ve SEZM için IC₅₀ değerleri; SEZM için 349.5139 µg mL⁻¹ (r^2 : 0.9399) ve EEZM için 524.2709 µg mL⁻¹ (r^2 : 0.9573) şeklinde olduğu belirlenmiştir. ABTS^{•+} ($p < 0.01$) konsantrasyonunun, tüm mısır ipeği (*Zea mays L.*) ekstraktı konsantrasyonlarındaki giderme kabiliyeti nedeniyle önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Ayrıca, BHA, BHT, troloks ve α-tokoferol için IC₅₀ değerleri sırasıyla; 18.8416 µg mL⁻¹ (r^2 : 0.7539), 16.9170 µg mL⁻¹ (r^2 : 0.9159), 17.0084 µg mL⁻¹ (r^2 : 0.7263) ve 125.8622 µg mL⁻¹ (r^2 : 0.9217) şeklinde hesaplanmıştır. Mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütleri ve standard antioksidan moleküllerin ABTS^{•+} katyon radikalini süpürücü aktivitesi sırasıyla: BHT > Troloks > BHA > α-tokoferol > SEZM > EEZM olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2. Mısır ipeği ekstraktlarının (*Zea mays L.*) [SEZM, su ve EEZM, etanol], DPPH·, ABTS^{•+} radikallerini giderme etkinliği ile IC₅₀ değerlerinin belirlenmesi

Antioksidantlar	DPPH· serbest radikali giderme		ABTS ^{•+} radikali giderme	
	IC ₅₀	R ²	IC ₅₀	R ²
BHA	37.9580	0.9999	18.8416	0.7539
BHT	68.0379	0.9338	16.9170	0.9159
α-Tokoferol	69.3463	0.9785	125.8622	0.9217
Troloks	43.4459	0.9921	17.0084	0.7263
SEZM	400.6678	0.8744	349.5139	0.9399
EEZM	515.1443	0.8406	524.2709	0.9573

Hem DPPH· serbest radikalini hem de ABTS^{•+} radikalini giderme etkinliğini belirleme yöntemleri antioksidan yöntemler açısından iki önemli tekniktir ve bu yöntemlerin sonuçları birbiriyle uyumlu bir şekilde paralel olarak sonuçlanması gerekmektedir (Gülçin ve ark., 2010a). Taze olarak hazırlanması gereken ve ABTS ile K₂S₂O₈ arasındaki reaksiyondan elde edilen mavi/yeşil renkli bileşik, ABTS^{•+} radikalini göstermektedir (Gülçin ve ark., 2009; Gülçin ve ark., 2010b). Reaksiyon ortamına eklenen permanganat (MnO₄⁻), kromat (CrO₄²⁻) ve perklorat (ClO₄⁻) gibi oksidan moleküller ABTS^{•+} radikalini oluşumunu hızlandırabilmektedir. Bu prosese göre, oksitleyici olarak kullanılan moleküle bir oksijenasyon molekülü ya da bir oksijen atomu transfer molekülü demek hiç de yanlış olmaz. Bir oksijenasyon molekülü (K₂S₂O₈) kullanılarak elde edilen ABTS^{•+} radikal katyon çözeltisi mavi/yeşil renktedir ve bu renk şiddeti 734 nm'de maksimum absorbans göstererek antioksidan aktivite çalışmaları gerçekleştirilir (Ak ve Gülçin, 2008). Bu yöntemde antioksidan kapasitesinin belirlenme prensibi, ortama farklı konsantrasyonlarda numune çözeltileri eklenerek ABTS^{•+} radikalini neden olduğu yoğun renk şiddetinin azaltılması ile ölçülmesidir (Gülçin, 2009).

Mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinin toplam fenolik içeriklerinin belirlenmesi için de gallik asit kullanılarak standard bir grafik çizilmiştir (r²: 0.9840). Toplam fenolik içeriğin belirlenmesi yöntemi için Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılmıştır. Mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinin toplam fenolik miktarı, gallik asit ile elde edilen standard grafik denkleminde 1 mg ekstrakt (GAE mg⁻¹ ekstraktı) başına gallik asit eşdeğeri olarak belirlenmiştir (Gülçin ve ark., 2008). Fenolik içeriğin 0.038 ve 0.102 µg GAE'si sırasıyla 1 mg EEZM ve SEZM'den hesaplanmıştır.

Flavonoid bileşiklerin kardiyovasküler hastalıkların önlenmesinde büyük bir önem taşıdığı bilinmektedir (Gülçin, 2012). Mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerindeki toplam flavonoid miktarının kuersetin (QE) eşdeğeri olarak belirlenebilmesi için, ilk olarak standard bir kuersetin grafiği (r²: 0.9985) hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, sırasıyla 1 mg SEZM ve EEZM'den 0.604 ve 0.136 µg QE flavonoid içeriği olarak hesaplandığını göstermiştir. Su kimyasal yapısı gereği etanolden daha fazla sayıda hidrojen bağı yapması ve buna bağlı olarak da daha polar bir özelliğe sahip olması sebebiyle polaritesi etanole göre daha fazladır. Bu nedenle su ekstraktındaki flavonoid içeriği etanol ekstraktına göre daha fazladır.

Hâlihazırda yapılmış bazı araştırmalardan elde edilmiş sonuçlara göre de mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütlerinde bulunan ve birer flavonoid olan apigenin ve luteolin'in bu özütlerin biyoaktivitesine katkıda bulunabileceği öne sürülmüştür (Chang ve ark., 2016). Yine başka bir araştırma grubu tarafından fareler üzerinde gerçekleştirilmiş bir çalışmada 500 mg/kg'ın altındaki bir dozda mısır ipeğinden ekstrakte edilen ham flavonoidlerin tüketilmesinin normal fareler üzerinde gözlenen yan etkisinin olmadığını ve antioksidan ve antihiperlipidemik aktivitelerle birlikte önemli antidiyabetik potansiyele

sahip olduğu rapor edilmiştir. Mısır ipeği'nin fenolik yönden zenginleştirilmiş fraksiyonları, doğal antioksidanların bir kaynağı olduğu ve şeker hastalığı ile diyabetik nefropati dahil diyabetik komplikasyonların önlenmesi ve tedavisi için potansiyel ajan olarak daha da geliştirilebileceği öngörülmüştür (Wang ve Zhao, 2019).

Polifenoller, birçok biyoyararlanımı olan antioksidan gruptaki moleküllerdir. Doğal kaynak olmalarından ve sağlık üzerindeki olumlu etkilerinden dolayı son yıllarda bitki bazlı polifenollere ilgi her geçen gün artmaktadır (Köksal ve ark., 2009; Polat Köse ve ark., 2015; Polat Kose ve ark., 2020). Standard antioksidanların çözeltilerinin mililitresindeki miktarları, bitki ekstralarının içerisinde antioksidan özellik gösteren moleküllerin miktarlarına göre daha fazladır. Bu nedenle de birer standard antioksidan molekül olan BHA, BHT, α -Tokoferol ve Troloks'un etkinliği genellikle bitki ekstralarından daha yüksek çıkmaktadır. Pek çok biyoyararlılığı bilinen bitkisel kaynaklar için de durum böyle olabilmektedir (Polat Köse ve ark., 2015; Topal ve ark., 2016; Polat Kose ve ark., 2020).

SONUÇ

Bu çalışmada, Mısır İpeği (*Zea mays L.*) özütleri kullanılmış ve farklı biyokimyasal deneyler yapılarak elde edilen sonuçlar, standard antioksidan bileşiklerle karşılaştırmalar sonucunda dikkate değer veriler elde edilmiştir. Doğal kaynaklı antioksidanlar olan mısır ipeği (*Zea mays L.*) özütleri, gıda veya farmasötik malzemelerde lipit oksidasyonunun etkilerini azaltmak, diyetle alındığında yaşam kalitesini arttırmak veya endüstriyel ürünlerin raf ömrünü uzatmak için kullanılabilir. Ayrıca, diğer faydalı bitkisel kaynaklar gibi doğru kullanımı sayesinde geleneksel tıbbi tedavide olumlu sonuçlar gösterebileceği öngörülmektedir.

TEŞEKKÜR

Katkılarından dolayı Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Biyokimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Prof. Dr. İlhami GÜLÇİN'e teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Ak T, Gülçin İ, 2008. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin. *Chemico-Biological Interactions*, 174: 27-37.
- Apak R, Güçlü K, Özyürek M, Karademir SE, Erça E, 2006. The Cupric Ion Reducing Antioxidant Capacity And Polyphenolic Content Of Some Herbal Teas. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 57: 292–304.
- Blois MS, 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 26: 1199-1200.
- Bursal E, 2009. Determination of antioxidant and antiradical activities of kiwi fruit (*Actinidia deliciosa*), purification and characterization of carbonic anhydrase enzyme. *Ataturk University Graduate School of Natural and Applied Sciences*, Ph. D. Thesis (Printed).
- Bursal E, Gülçin İ, 2011. Polyphenol contents and in vitro antioxidant activities of lyophilized aqueous extract of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*). *Food Research International*, 44: 1482-1489.
- Bursal E, Köksal E, Gülçin İ, Bilsel G, Gören AC, 2013. Antioxidant activity and polyphenol content of cherry stem (*Cerasus avium L.*) determined by LC-MS/MS. *Food Research International*, 51: 66-74.
- Çakmakçı S, Topdaş EF, Kalın P, Han H, Şekerci P, Köse LP, Gülçin I, 2015. Antioxidant capacity and functionality of oleaster (*Elaeagnus angustifolia L.*) flour and crust in a new kind of fruity ice cream. *International Journal of Food Science and Technology*, 50: 472-481.
- Cavalli A, Bolognesi ML, Minarini A, Rosini M, Tumiatti V, Recanatini M, Melchiorre C, 2008. Multi-target-directed ligands to combat neurodegenerative diseases. *Journal of Medicinal Chemistry*, 51: 347-372.
- Chaiittianan R, Chayopas P, Rattanathongkom A, Tippayawat P, Sutthanut K, 2016. Anti-obesity potential of corn silks: relationships of phytochemicals and antioxidation, anti-pre-adipocyte proliferation, anti-adipogenesis, and lipolysis induction. *Journal of Functional Foods*, 23: 497–510.

- Chang CC, Yuan W, Roan HY, Chang JL, Huang HC, Lee YC, Tsay HJ, Liu HK, 2016. The ethyl acetate fraction of corn silk exhibits dual antioxidant and anti-glycation activities and protects insulin-secreting cells from glucotoxicity. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 16: 432.
- Choi DJ, Kim SL, Choi JW, Park YI, 2014. Neuroprotective effects of corn silk maysin via inhibition of H₂O₂-induced apoptotic cell death in SK-N-MC cells. *Life Sciences*, 109: 57–64.
- Du Q, Zhao XH, Xia L, Jiang CJ, Wang XG, Han Y, Wang J, Yu HQ, 2019. Effects of potassium deficiency on photosynthesis, chloroplast ultrastructure, ROS, and antioxidant activities in maize (*Zea mays* L.). *Journal of Integrative Agriculture*, 18 (2): 395-406.
- Duh PD, 1998. Antioxidant activity of burdock (*Arctium lappa* L.): its scavenging effect on free radical and active oxygen. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75: 455-461.
- Ebrahimzadeh MA, Mahmoudi M, Ahangar N, Ehteshami S, Ansaroudi F, Nabavi SF, Nabavi SM, 2009. Antidepressant activity of corn silk. *Pharmacologyonline*, 3: 647–652.
- Elmastaş M, Gülçin İ, Beydemir Ş, Küfrevioğlu Öİ, Aboul-Enein HY, 2006a. A study on the in vitro antioxidant activity of juniper (*Juniperus communis* L.) seeds extracts. *Analytical Letters*, 39: 47-65.
- Elmastaş M, Türkekul İ, Öztürk L, Gülçin İ, Işıldak Ö, Aboul-Enein HY, 2006b. The antioxidant activity of two wild edible mushrooms (*Morchella vulgaris* and *Morchella esculanta*). *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*, 9: 443-448.
- Göçer H, Gülçin İ, 2011. Caffeic acid phenethyl ester (CAPE): Correlation of structure and antioxidant properties. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 62: 821-825.
- Gurib-Fakim A, 2006. Medicinal plants: traditions of yesterday and drugs of tomorrow. *Molecular Aspects of Medicine*, 27: 1-93.
- Gülçin İ, 2006a. Antioxidant and antiradical activities of L-Carnitine. *Life Sciences*, 78: 803-811.
- Gülçin İ, 2006b. Antioxidant activity of caffeic acid (3,4-dihydroxycinnamic acid). *Toxicology*, 217: 213-220.
- Gülçin İ, 2008b. Measurement of antioxidant ability of melatonin and serotonin by the DMPD and CUPRAC methods as trolox equivalent. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 23: 871-876.
- Gülçin İ, 2009. Antioxidant activity of L-Adrenaline: An activity-structure insight. *Chemico-Biological Interactions*, 179: 71-80.
- Gülçin İ, 2010. Antioxidant properties of resveratrol: A structure-activity insight. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11: 210-218.
- Gülçin İ, 2011. Antioxidant activity of eugenol-a structure and activity relationship study. *Journal of Medicinal Food*, 14: 975-985.
- Gülçin İ, 2012. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology* 86:345-396.
- Gülçin İ, Beydemir Ş, Şat İG, Küfrevioğlu Öİ, 2005. Evaluation of antioxidant activity of cornelian cherry (*Cornus mas* L.). *Acta Alimentaria*, 34 (2): 193-202.
- Gülçin İ, Mshvildadze V, Gepdiremen A, Elias R, 2006. Screening of antioxidant and antiradical activity of monodesmosides and crude extract from *Leontice smirnowii* Tuber. *Phytomedicine*, 13: 343-351.
- Gülçin İ, Tel AZ, Kirecci E, 2008. Antioxidant, antimicrobial, antifungal and antiradical activities of *Cyclotrichium niveum* (Boiss.) Manden and Scheng. *International Journal of Food Properties*, 11: 450-471.
- Gülçin İ, Elias R, Gepdiremen A, Taoubi K, Köksal E, 2009. Antioxidant secoiridoids from fringe tree (*Chionanthus virginicus* L.). *Wood Sciences and Technology*, 43: 195–212.
- Gülçin İ, Bursal E, Şehitoğlu HM, Bilsel M, Gören AC, 2010a. Polyphenol contents and antioxidant activity of lyophilized aqueous extract of propolis from Erzurum, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48: 2227-2238.
- Gülçin İ, Kirecci E, Akkemik E, Topal F, Hisar O, 2010b. Antioxidant and antimicrobial activities of an aquatic plant: Duckweed (*Lemna minor* L.). *Turkish Journal of Biology*, 34: 175-188.
- Gülçin İ, Topal F, Çakmakçı R, Gören AC, Bilsel M, Erdoğan U, 2011a. Pomological features, nutritional quality, polyphenol content analysis and antioxidant properties of domesticated and three wild ecotype forms of raspberries (*Rubus idaeus* L.). *Journal of Food Science*, 76: C585-C593.
- Gülçin İ, Topal F, Öztürk Sarıkaya SB, Bursal E, Gören AC, Bilsel M, 2011b. Polyphenol contents and antioxidant properties of medlar (*Mespilus germanica* L.). *Records of Natural Products*, 5: 158-175.

- Gülçin İ, Elmastaş M, Aboul-Enein HY, 2012. Antioxidant activity of clove oil-A powerful antioxidant source. *Arabian Journal of Chemistry*, 5: 489-499.
- Hasanudin K, Hashim P, Mustafa S, 2016. Corn silk (*Stigma maydis*) in healthcare: a phytochemical and pharmacological review. *Molecules*, 17: 9697-9715.
- Hu SL, Qiao CH, Yuan ZL, Li M, Ye JF, Ma HM, Wang JH, Xin SY, Zhang J, 2018. Therapy with high-dose long-term antioxidant free radicals for severe paraquat poisoning: A pilot study. *Experimental and Therapeutic Medicine*, 16 (6): 5149-5155.
- Inatani R, Nakatani N, Fuwa H, 1983. Antioxidative effect of the constituents of rosemary (*Rosemarinus officinalis* L.) and their derivatives. *Agricultural and Biological Chemistry*, 47: 521-528.
- Kolodziejczyk-Czepas J, Nowak P, Moniuszko-Szajwaj B, Kowalska I, Stochmal A, 2015. Free radical scavenging actions of three *Trifolium* species in the protection of blood plasma antioxidant capacity in vitro. *Pharmaceutical Biology*, 53 (9): 1277-1284.
- Köksal E, Gülçin İ, Öztürk Sarıkaya SB, Bursal E, 2009. On the in vitro antioxidant activity of silymarine. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 24: 395-405.
- Lee J, Lee S, Kim SL, Choi JW, Seo JY, Choi DJ, Park YI, 2014. Corn silk maysin induces apoptotic cell death in PC-3 prostate cancer cells via mitochondria-dependent pathway. *Life Sciences*, 119: 47-55.
- Lu Z, Ren T, Pan Y, Li X, Cong R, Lu J, 2016. Differences on photosynthetic limitations between leaf margins and leaf centers under potassium deficiency for *Brassica napus* L. *Scientific Reports*, 6: 21725.
- MacDonald-Wicks LK, Wood LG, Garg ML, 2006. Methodology for the determination of biological antioxidant capacity in vitro: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86: 2046-2056.
- Polat Köse L, Gülçin İ, Gören AC, Namiesnik J, Martinez-Ayala AL, Gorinstein S, 2015. LC-MS/MS analysis, antioxidant and anticholinergic properties of galanga (*Alpinia officinarum* Hance) rhizomes. *Industrial Crops and Products*, 74: 712-721.
- Polat Kose L, 2016. Determination of Antioxidant Capacity of Some Natural Compounds and Investigation of Their Inhibition Effects on AChE and BChE Enzymes and hCA I and II Isoenzymes. Ataturk University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ph. D. Thesis (Printed).
- Polat Kose L, Bingol Z, Kaya R, Goren AC, Akincioglu H, Durmaz L, Koksal E, Alwasel SH, Gulcin I, 2020. Anticholinergic and Antioxidant Activities of Avocado (*Folium perseae*) Leaves – Phytochemical Content by LC-MS/MS Analysis. *International Journal of Food Properties*, 23: 878-893.
- Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C, 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26: 1231-1237.
- Sehitoglu MH, Han H, Kalin P, Gülçin İ, Ozkan A, Aboul-Enein HY, 2015. Pistachio (*Pistacia vera* L.) Gum: A potent inhibitor of reactive oxygen species. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 30: 264-269.
- Sepehri G, Derakhshanfar A, Zade FY, 2011. Protective effects of corn silk extract administration on gentamicin-induced nephrotoxicity in rat. *Comparative Clinical Pathology*, 20: 89-94.
- Şerbetçi Tohma H, Gülçin İ, 2010. Antioxidant and radical scavenging activity of aerial parts and roots of Turkish liquorice (*Glycyrrhiza glabra* L.). *International Journal of Food Properties*, 13: 657-661.
- Topal M., Gocer H., Topal F., Kalin P., Polat Köse L., Gülçin İ., Çetin Çakmak K., Küçük M., Durmaz L., Gören AC., Alwasel SH, 2016. Antioxidant, antiradical and anticholinergic properties of cynarin purified from the illyrian thistle (*Onopordum illyricum* L.). *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31: 266-275.
- Valenzuela AB, Nieto SK, 1996. Synthetic and natural antioxidants: food quality protectors. *Grasas y Aceites*, 47: 186-196.
- Wang KJ, Zhao JL, 2019. Corn silk (*Zea mays* L.), a source of natural antioxidants with alpha-amylase, alpha-glucosidase, advanced glycation and diabetic nephropathy inhibitory activities. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 110: 510-517.
- Zhang Y, Wu LY, Ma ZS, Cheng J, Liu JB, 2016. Anti-diabetic, anti-oxidant and antihyperlipidemic activities of flavonoids from corn silk on STZ-induced diabetic mice. *Molecules*, 21: 7.

Determination of Nateglinide in Tablet Formulation by HPLC Using a Pentafluorophenyl Core-Shell Column

Çağrı ÖZKURT¹, Alper ÜNAL¹, Orhan KILIÇ¹, Deniz ÇIKLA YILMAZ^{2*}

ABSTRACT: Nateglinide is an insulin secretagogue which has been used for the treatment of Type 2 Diabetes mellitus. A simple analytical methodology for determination of nateglinide in tablet formulation is described. An isocratic reversed phase high performance liquid chromatographic (HPLC) method was developed using Kinetex pentafluorophenyl (PFP) (5µm particle size and 4.6 x 150 mm id) core-shell column as stationary phase and 0.05 M Na₂HPO₄ (pH=2.0) / methanol (30:70 v/v) mixture as mobile phase with the flow rate of 1.0 mL min⁻¹ and diode-array detector at 215 nm. Column was thermostated at 22°C. Under these conditions nateglinide was eluted with a symmetrical peak shape and the retention time was 4.779 minutes. The system suitability parameters such as tailing factor, capacity factor and theoretical plate were evaluated. The method was validated as per International Council on Harmonisation (ICH) guidelines. Linearity was obtained in the 2.54 - 40.70 µg mL⁻¹ concentration range with equation $y = 10.818x + 4.7048$ ($R^2 = 0.998$). Limit of detection and limit of quantification were 1.07 and 2.54 µg mL⁻¹. Accuracy of the method was tested by recovery studies which were in the range of 98.78 - 100.76 %. The intra-day and inter-day precision studies were carried out and the relative standard deviation values of peak areas were within ICH limits. The proposed method was successfully applied to the determination of nateglinide in tablet dosage form.

Keywords: validation, HPLC, nateglinide, pentafluorophenyl, core-shell column

Tablet Formülasyonundaki Nateglinid'in Pentaflorofenil Core-Shell (Çekirdek-Kabuk) Kolon Kullanılarak HPLC ile Tayini

ÖZET: Nateglinid Tip 2 Diabetes mellitus tedavisinde kullanılan bir insülin salgılatıcıdır. Bu çalışmada tablet formülasyonundaki nateglinidin tayini için basit bir analitik yöntem geliştirilmiştir. İzokratik ve ters faz yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi, sabit faz olarak Kinetex pentaflorofenil (PFP) (5µm partikül boyutu ve 4.6 x 150 mm kolon boyutu) core-shell kolon, hareketli faz olarak 0.05 M Na₂HPO₄ (pH=2.0) / metanol (30:70 v/v) karışımı 1.0 mL dk⁻¹ akış ve 215 nm'de diod dizi dedektör kullanılarak geliştirilmiştir. Termostat kontrollü kolon sıcaklığı 22°C'dir. Bu koşullar altında nateglinid 4.779 dakika alıkonma zamanı ve simetrik bir pik şekliyle elüe olmuştur. Kuyruklanma faktörü, kapasite faktörü ve teorik plaka sayısı gibi sistem uygunluk parametreleri hesaplanmıştır. Analitik yöntem validasyonunun gerektirdiği testler Uluslararası Uyum Konseyi (ICH) yönergelerine göre yapılmıştır. $y = 10.818x + 4.7048$ ($R^2 = 0.998$) doğru denklemi ile 2.54 – 40.70µg mL⁻¹ konsantrasyon aralığında doğrusallık bulundu. Teşhis sınırı 1.07 ve tayin sınırı 2.54 µg mL⁻¹'dir. Yöntemin doğruluğu geri kazanım çalışması ile belirlendi ve yüzde geri kazanım 98.78 – 100.76 aralığında hesaplandı. Gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik çalışmalarıyla elde edilen pik alanlarının bağıl standart sapma değerleri ICH limitleri içerisinde bulunmuştur. Önerilen yöntem nateglinidin tablet formülasyonundan tayin edilmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: validasyon, HPLC, nateglinid, pentaflorofenil, core-shell kolon

¹Çağrı ÖZKURT (Orcid ID: 0000-0001-9641-6745), Alper ÜNAL (Orcid ID: 0000-0003-2959-6226), Orhan KILIÇ (Orcid ID: 0000-0002-3343-6965), Faculty of Pharmacy, Marmara University, Istanbul, Turkey

²Deniz ÇIKLA YILMAZ (Orc ID: 0000-0001-6830-2011), Analytical Chemistry Department, Faculty of Pharmacy, Marmara University, Istanbul, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Deniz ÇIKLA YILMAZ, e-mail: deniz.yilmaz@marmara.edu.tr

*This study is produced from the graduation project of Çağrı Özkurt, Alper Ünal and Orhan Kılıç

INTRODUCTION

Nateglinide is an amino acid derivative with the chemical name (-)-N-[(trans-4-isoproppropylcyclohexane carbonyl)-d-phenylalanine, it is a member of the drug class known as meglitinide antidiabetics. Meglitinides are short-acting antidiabetic agents which lower blood glucose levels by stimulating insulin secretion in pancreatic beta cells. Nateglinide is only taken about ten minutes before meals and was approved by the FDA in December 2000 for the treatment of type 2 diabetes mellitus (Maggi et al., 2013; Upadhyay et al., 2018). It appears as a white powder. It is insoluble in water; partially soluble in acetonitrile and octanol; soluble in chloroform, ether, methanol and ethanol (Frenkel et al., 2009).

Nateglinide has been determined alone in pharmaceutical formulations by spectrophotometry (Jain et al., 2009), HPLC (Hacıoğlu et al., 2015) and UPLC (Xavier et al., 2012). It has also been determined simultaneously with its degradation products and impurities (Madhavi et al., 2008), with metformin and meglitinides class of antidiabetics (El-Zaher et al., 2018), fourteen synthetic antidiabetics (Cui et al., 2010) by UV detector and HPLC. Estimation of nateglinide in rabbit plasma (Sankalia et al., 2007), rat plasma (Dey et al., 2020) and urine (Lam et al., 2020) has been described. Among these studies, significant peak tailing of nateglinide on stationary phases was reported. To overcome this problem, Cui et al. reported the addition of sodium dodecyl sulfate and triethylamine in the mobile phase on a Diamonsil C18 column (Cui et al., 2010), El-Zaher et al. presented the use of Lichrospher NH2 column and the tailing factor was given as 1.422 (El-Zaher et al., 2018), Madhavi et al. used Zorbax C8 column and the tailing factor was given as 1.2 (Madhavi et al., 2008).

In recent years, new generation stationary phases containing core-shell particles have gained increasing attention in order to reduce analysis time and improve separation power. Different vendors commercialized stationary phases with a variety of chemistries, that is, C18, C8, HILIC (hydrophilic interaction liquid chromatography, phenylhexyl and pentafluorophenyl (Ali et al., 2012). Core-shell columns packed with pentafluorophenyl silica were applied with success for the analysis of tocopherols (Bakir et al., 2020), phenolic compounds (Serni et al., 2020) and fluoroquinolones (Yıldırım et al., 2020).

This study delineates the development and validation of an isocratic reversed phase HPLC method using a pentafluorophenyl core-shell column for the determination of nateglinide in pharmaceutical oral dosage form.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals and Reagents

The chemicals used in this study were Nateglinide which was bought from Sigma-Aldrich, gradient grade methanol (LiChrosolv®), H₃PO₄ and extra pure NaH₂PO₄ which were bought from Merck. Teglix® film coated tablets, which were produced by Biofarma in Turkey and contained 120 mg of nateglinide according to its package information, were bought from a nearby pharmacy.

Instrument and Chromatographic Conditions

Agilent 1260 Infinity HPLC system was used in chromatographic analysis. The components of the HPLC system included Agilent 1260 Infinity Standard Autosampler (G1329B), Agilent 1260 Infinity Quaternary Pump (G1311B), Agilent 1260 Thermostatted Column Component (G1316A), Agilent 1260 Infinity Diode Array Detector (G1315D), and Kinetex PFP 100-5 (4.6 x 150 mm 5µm) column. The mobile phase used in this study was 0.1 M NaH₂PO₄ solution, with its pH adjusted to 2.0 using 0.1 M H₃PO₄. It was then diluted and mixed with methanol in a 30:70 (v/v) ratio. The detection wavelength was 215 nm and the separation was performed with the temperature kept at 22 °C. The flow rate was 1.0

ml min⁻¹ and the injection volume was 10 µL. Agilent ChemStation software was used in data evaluation. A hot air oven, an ultrasonic bath, a Mettler Toledo MP220 pH meter, and a Hettich Universal 32R centrifuge were also used in various stages of the study.

Standard and Sample Solutions Preparations

Standard solution

15.9 mg of nateglinide was weighed and dissolved in methanol in a 25 ml volumetric flask in order to prepare the standard nateglinide stock solution. The working standard solutions were prepared by dilution of the standard solution with the mobile phase and were used for the construction of the calibration curve.

Tablet sample solution

10 tablets were weighed and pulverized into powder with a mortar and pestle. The arithmetic average of the weights of ten tablets was calculated and the powder, assumed to contain 120 mg of nateglinide, was weighed. It was then put into a volumetric flask and dissolved with 100 ml of methanol. The solution was sonicated in an ultrasonic bath for 15 minutes before being centrifuged at 12000 rpm for 10 minutes. Then a solution containing 10.18 µg ml⁻¹ nateglinide was prepared by dilution with the mobile phase.

RESULTS AND DISCUSSION

At the start of the optimization of the chromatographic conditions, the pH of the buffer as the mobile phase component, was considered first. 0.05 M NaH₂PO₄ at pH 3.0 and pH 2.0 were tried. The tailing factor was calculated as 1.34402 at pH 3.0 and as 1.06151 at pH 2.0. As a result, the buffer pH was chosen as 2.0. The mobile phase ratio using methanol was determined by evaluating system suitability parameters *i.e.*, capacity factor, tailing factor and theoretical plate (CDER, 1998). A symmetrical peak was attained with the mixture of 0.05 M NaH₂PO₄ (pH 2.0)/methanol (70/30, v/v) at a flow rate of 1 mL min⁻¹. In Figure 1, the typical chromatogram obtained under these conditions is shown and system suitability parameters were given in Table 1. The retention time of nateglinide was 4.779 minutes which provided a sufficient analysis time. The detector was set at absorption maxima of nateglinide in methanol solution at a wavelength of 215 nm (Jain et al., 2009). The method was applied to commercial tablets and assay results were given at Table 2.

Table 1. System suitability specifications

Parameter	Values	Required limits
Theoretical plate (N)	9979	N>2000
Capacity factor (k')	2.31	k'>2
Tailing factor (T)	1.06151	T<2

Method Validation

Selectivity

Injection of mobile phase showed no interference at the retention zone of nateglinide peak (Figure 1, 2 and 3). A representative chromatogram of tablet sample solution spiked with standard nateglinide solution demonstrated that no matrix components were found to interfere.

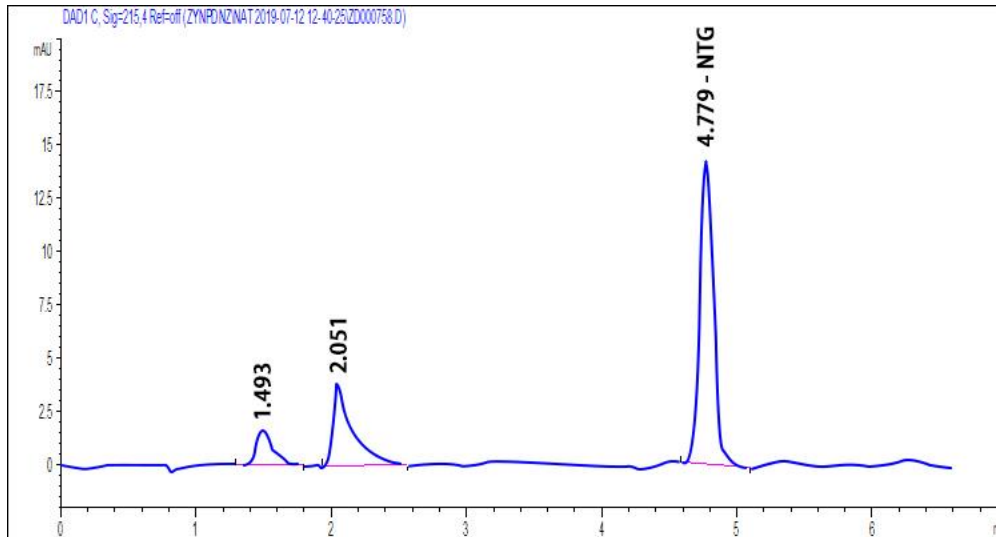


Figure 1. Chromatogram of nateglinide standard solution.

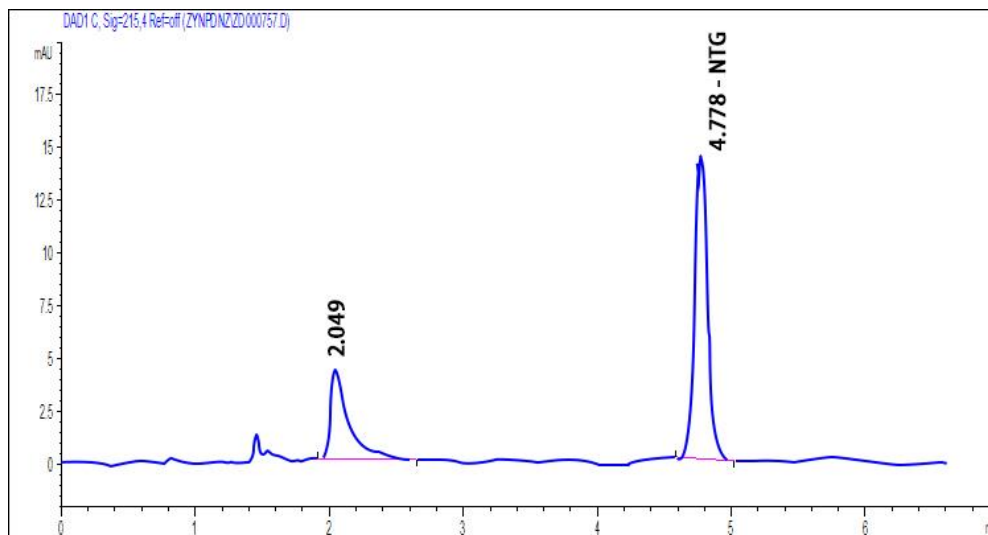


Figure 2. Chromatogram of nateglinide tablet sample solution

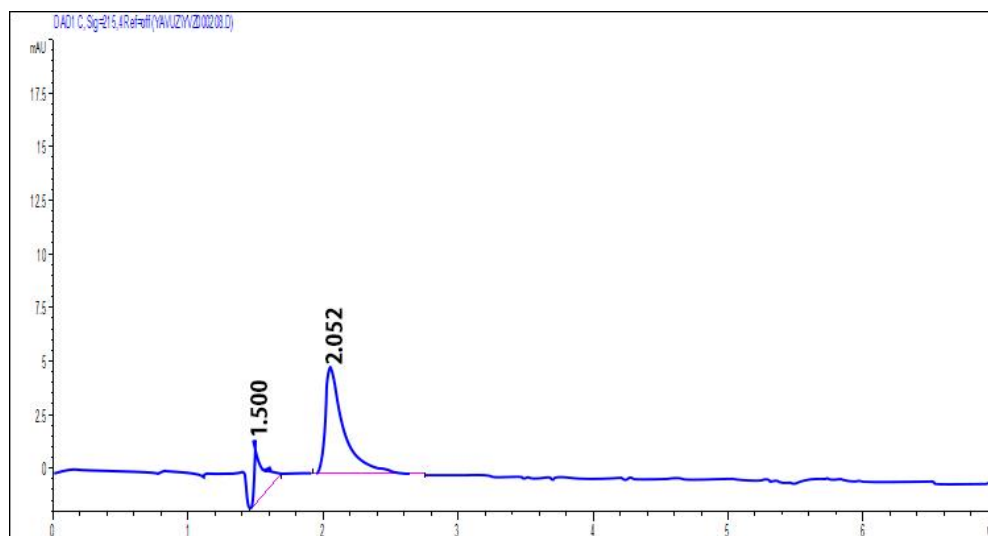


Figure 3. Chromatogram of mobile phase (blank)

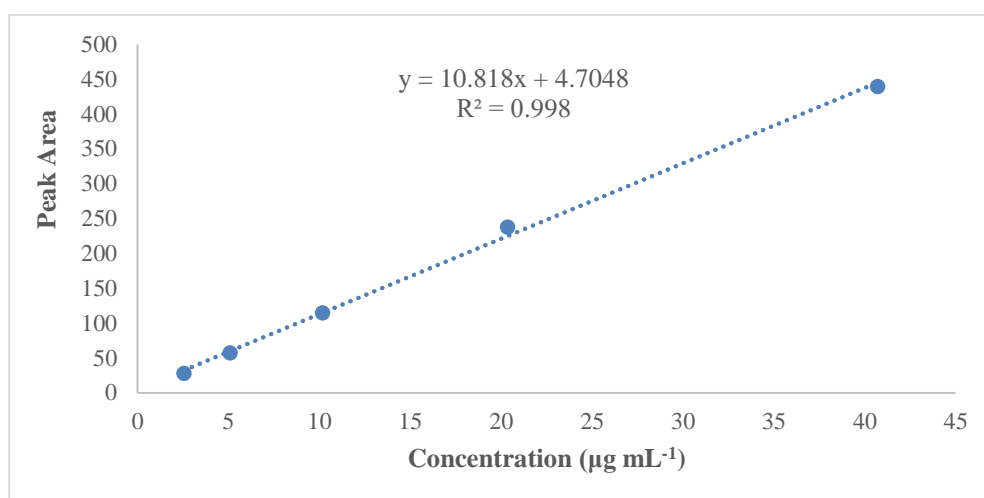
Table 2. Assay results for the commercial tablets

Labeled claim (mg)	Amount found (mg)	RSD%
120	119.74	1.22

*n=3 (mean value)

Linearity and range

For the evaluation of linearity, replicates (n = 3) of five concentrations, which ranged from 2.54 to 40.70 $\mu\text{g mL}^{-1}$, were analyzed. Linear correlation was obtained between concentrations and the average peak areas. The equation of the linear regression line was $y = 10.818x + 4.7048$ with a correlation coefficient of $R^2 = 0.998$. The linearity curve of nateglinide is shown in Figure 4.

**Figure 4.** Linearity plot of nateglinide

Limit of detection and quantification

The limit of detection and quantification was determined to be $1.07\mu\text{g mL}^{-1}$ and $2.54\mu\text{g mL}^{-1}$ with a single to noise ratio of 3:1 and 10:1 respectively.

Accuracy

Accuracy was determined by spiking standard nateglinide solution into the analyzed tablet sample solution at three different levels (80, 100 and 120). As can be seen from Table 3, the percentage of recoveries were in the range of 98.68 - 100.76 and relative standard deviation (RSD%) values <2 confirms the accuracy of the method (ICH, 2005).

Table 3. Results of the accuracy study.

Accuracy level	Amount of drug taken (mg)	Amount of drug spiked (mg)	Recovery* %	RSD %
80	120	96	100.76	0.68
100	120	120	99.21	0.52
120	120	144	98.68	1.18

*n=3 (mean value)

Precision

The precision of the method was evaluated through interday and intraday repeatability experiments. To assess the intraday repeatability, six consecutive injections of 20.35 µg ml⁻¹ nateglinide solution were performed in one day. RSD value of nateglinide peak areas was found to be 0.38. To assess the interday repeatability, injections of the aforementioned solution were performed in three separate days. RSD value of nateglinide peak areas was found to be 0.84 %, which is within the acceptance criterion (ICH, 2005).

Robustness

By intentionally changing the conditions including temperature and flow rate, the robustness test was evaluated. Our data at Table 4 shows that, while the results remained unaffected by changes in the temperature, there were small variations arising from changes in the flow rate.

Table 4. Results of the robustness study

Parameter		T _R *	Calculated Conc. % *
Flow rate (1mL min ⁻¹)	0.95	5.068	104.39
	1.00	4.851	100.00
	1.05	4.565	95.31
T (22°C)	21	4.853	99.09
	22	4.851	100.00
	23	4.800	99.18

T_R*: Retention time, *n= 3 (mean value)

CONCLUSION

This study is a typical example of the development of a quantification method for drug substance in tablet formulation and the establishment of the validation of the analytical procedure by ICH instructions. The method described here using new generation core-shell column with a pentafluorophenyl stationary phase provided a symmetrical nategline peak. The fluorinated phases can provide solutions for the peak tailing problem on conventional C18 bonded silica columns in reversed phase liquid chromatography.

Based on the above results, the developed method is simple with a short analysis time and validation studies proved the reliability of the method which can be useful for quality control in industrial laboratories. However further investigations can be performed concerning to the related impurities and degradation products of nateglinide.

REFERENCES

- Ali I, Al-Othman ZA, Nagae N, Gaitonde VD, Dutta KK, 2012. Recent trends in ultra-fast HPLC: New generation superficially porous silica columns. *Journal of Separation Science*, 35: 3235–3249.
- Bakir DS, Yalcin G, Cucu AK, 2020. Isolation and Determination of Tocopherols and Tocotrienols from the Seed of *Capparis Ovata* Grown in Turkey by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Chromatographia*, 83: 77–86.
- CDER, 1998. Reviewer Guidance - Validation of chromatographic methods. Center for Drug Evaluation and Research.
- Cui M, Li N, Qin F, Li F, Xiong Z, 2010. Simultaneous determination of 14 illegal adulterants in Chinese proprietary medicines using reversed-phase ion-pair LC. *Chromatographia*, 72: 1189–1194.
- Dey S, Basak S, De A, Alam SP, Hossain T, Saha A, Ghosh M, Karmakar T, 2020. Simultaneous Pharmacokinetics Estimation of Nateglinide and Pioglitazone by RP-HPLC: Computational Study to Unlock the Synergism. *Journal of Chromatographic Science*, 58: 309–322.

- El-Zaher AA, Elkady EF, Elwy HM, Saleh MAEM, 2018. A new rapid and economic liquid chromatographic method for simultaneous determination of meglitinides with metformin: application in the presence of metformin and repaglinide impurities and related compounds. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15: 61–74.
- Frenkel G, Sheva B, Gome B, Lezion R, Wize S, Tiqva P, 2009. United States Patent. US 7.534,913 B2.
- Hacıoğlu A, Çıtlak A, Karakuş S, 2015. Nateglinid etken maddesinin miktar tayini için HPLC yönteminin geliştirilmesi ve validasyonu. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 19: 103–108.
- ICH, 2005. Validation of Analytical Procedure: Text and Methodology Q2 (R1). ICH Steering Committee.
- Jain S, Bhandari A, Purohit S, 2009. Spectrophotometric determination of nateglinide in bulk and tablet dosage forms. *Asian Journal of Pharmaceutics*, 3: 218–221.
- Lam YH, Leung MT, Ching CK, Mak TWL, 2020. Simultaneous detection of 24 oral antidiabetic drugs and their metabolites in urine by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 1141.
- Madhavi A, Reddy GS, Suryanarayana M V., Naidu A, 2008. Development of a new analytical method for determination of related components in nateglinide. *Chromatographia*, 67: 639–645.
- Maggi L, Bruni G, Maietta M, Canobbio A, Cardini A, Conte U, 2013. I. Technological approaches to improve the dissolution behavior of nateglinide, a lipophilic insoluble drug: Nanoparticles and co-mixing. *International Journal of Pharmaceutics*, 454: 562–567.
- Sankalia JM, Sankalia MG, Sutariya VB, Mashru RC, 2007. Nateglinide quantification in rabbit plasma by HPLC: Optimization and application to pharmacokinetic study. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44: 196–204.
- Serni E, Venir E, Romano G, Guerra W, Robatscher P, 2020. Determination of Major Phenolics Content in Dried Apples from Three New Cultivars (*Malus domestica* Borkh.) Using HPLC-UV-FL with Pentafluorophenyl Stationary Phase. *Food Analytical Methods*, 13: 863–871.
- Upadhyay J, Polyzos SA, Perakakis N, Thakkar B, Paschou SA, Katsiki N, Underwood P, Park KH, Seufert J, Kang ES, Sternthal E, Karagiannis A, Mantzoros CS, 2018. Pharmacotherapy of type 2 diabetes: An update. *Metabolism: Clinical and Experimental*, 78: 13–42.
- Xavier CM, Basavaiah K, Ramesh J, Vinay KB, Revanasiddappa HD, 2012. RP-UPLC Method Development and Validation for the Determination of Nateglinide in Bulk Drug and Pharmaceutical Formulations : A Quality by Design Approach. *Malaysian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 10: 23–44.
- Yıldırım S, Karakoç HN, Yaşar A, Köksal İ, 2020. Determination of levofloxacin, ciprofloxacin, moxifloxacin and gemifloxacin in urine and plasma by HPLC-FLD-DAD using pentafluorophenyl core-shell column: Application to drug monitoring. *Biomedical chromatography : BMC*: e4925.

Toprak Makinaları İmalatında Kullanılan 60SiMn5 Çeliğine Uygulanan Sertleştirme ve Menevişleme Isıl İşlem Parametrelerinin Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi

Hülya DURMUŞ¹, Fatma Gizem ÇAKIR¹, Canser GÜL^{1*}

ÖZET: Toprak işleme makinaları sürüm işlemi yaparken, işleyici parçalar ile toprakta bulunan kuvars veya korundun gibi partiküller sürtünmektedir ve bu durum toprakta sürüm yapan işleyici tarım ekipmanlarında aşınmalara neden olmaktadır. Ülkemizde, bu ekipmanların mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve aşınmaya karşı dirençlerini artırabilmek amacıyla uygulanan sertleştirme ısıl işlemleri gelişen teknikler ile birlikte değişmektedir. Yapılan çalışmada süneklik ve tokluk değerlerinin yüksek olduğu bilinen ve tarım aletlerinin belli bölümlerinde sıklıkla kullanılan 60SiMn5 alaşımına sertleştirme işleminden sonra farklı sıcaklıklarda (250 °C ve 270 °C) uygulanan menevişleme işlemlerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, 970 °C’ de östenitleştirme ve ardından yağda soğutma işlemi uygulandıktan sonra farklı sıcaklıklarda menevişleme işlemi uygulanmıştır. Uygulanan menevişleme işlemlerinin mikroyapıya etkisi optik mikroskop ve SEM-EDX analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sertlik, darbe ve kuru kum kauçuk aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda 270 °C’ de yapılan menevişleme işlemi ile numunede alt beynit yapısının daha homojen dağılmasının sağlaması sebebi ile malzemenin tokluk değerinde artış görülmüştür. Ayrıca uygulanan menevişleme işlemlerinin akma, çekme ve aşınma dayanımlarını arttırdığı ve mekanik özellikleri olumlu yönde etkilediği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Toprak; Pulluk; Uç demiri; Kültivatör; 60SiMn5; Isıl işlem

Investigation of the Effect of Hardening and Tempering Heat Treatment Parameters Applied to 60SiMn5 Steel Used in Earth Machinery Manufacturing on Mechanical Properties

ABSTRACT: While the tillage machines are plowing, the processing parts and the particles such as quartz or corundum in the soil rub off, and this causes abrasion in the tillage agricultural equipment. In our country, the hardening heat treatment processes applied in order to improve the mechanical properties of these equipment and increase their resistance to wear are changing with the developing techniques. In the study, the effects of tempering processes applied at different temperatures (250 °C and 270 °C) to the microstructure and mechanical properties of 60SiMn5 alloy, which is known to have high ductility and toughness values and is frequently used in certain parts of agricultural tools, were investigated. For this purpose, after austenitizing at 970 °C and subsequent cooling in oil, tempering at different temperatures was performed. The effect of tempering processes on the microstructure was carried out by optical microscope and SEM-EDX analysis. The hardness, impact and dry sand rubber abrasion tests of the samples were carried out. As a result of the study, an increase in the toughness value of the material was observed due to the more homogeneous distribution of the lower bainite structure in the sample with the tempering process performed at 270 °C. In addition, it has been observed that the applied tempering processes increase the yield, tensile and abrasion resistance and positively affect the mechanical properties.

Keywords: Soil; Plough; Plowshare; Cultivator; 60SiMn5; Heat treatment

¹Hülya DURMUŞ (Orcid ID: 0000-0002-7270-562X), Fatma Gizem ÇAKIR (Orcid ID: 0000-0002-4059-7900), Canser GÜL (Orcid ID: 0000-0002-1339-936X), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Canser GÜL, e-mail: canser.gul@cbu.edu.tr

Bu çalışma Fatma Gizem ÇAKIR’ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Tarım ürünlerinin kaliteli yetiştirilmesi, uygun şartların sağlanması ile mümkündür ve toprağın en iyi şekilde işlenmesi, ürünün verim ve kalitesini doğrudan etkileyecektir (Gualco, 2010). Toprağı işlemek için kullanılan zirai alet ve makinalarının ömrü, modeline, imalatında kullanılan malzemeye, kalitesine, bakım, tamir durumuna ve kullanım şartlarına göre değişir. Sürüm işlemi yapılırken, toprak işleme makinalarının parçaları yani işleyici elemanlar ile toprak sürtünmektedir. Böylelikle makine elemanları zamanla aşınarak fonksiyonlarını yitirmektedir. Toprak ile temas eden kısımların bu sürtünme ile ortaya çıkan aşınmayı azaltabilmek için mekanik özelliklerinin yüksek olması beklenmektedir. Malzemenin özellikleri, sertlik, toprağın cinsi ve yüklenme aşınmayı etkileyen faktörlerdir (Güleç, 2012; Bialobrzaska ve Kostencki, 2015). Toprakta çalışma yaparken uygulanan kuvvetler sürekli değişiklik göstermektedir ve yüksek değerlere çıkmaktadır. Aşınmaya karşı sertliği yüksek malzemeler genellikle daha dayanıklıdır, fakat yüksek sertlikteki malzemeler genellikle uygulanan darbelerle karşı dayanıklı değildir (Er ve Par, 2006).

Tarım sektöründe en çok kullanılan tarım aletlerinden biri de kültivatörlerdir (çizel, graham pulluğu). Toprağı yırtarak kabartmak, havalandırmak, toprak keseklerini parçalamak, yabancı otları kesip köklerini toprak üstüne çıkartmak gibi işlemler kültivatörlerin temel görevlerini oluşturur (Polat, 2012). Kültivatörlerde kullanılan parçalarında mekanik dayanımlarının yüksek olması istenmektedir. Çeliklerde aşınma, sertlik ve darbe dayanımının iyi olması için uygulanan işlemlerden bazıları kültivatör parçalarında da uygulanabilmekte ve bu işlemler ile kültivatör parçalarının mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanabilmektedir (Güleç, 2012). Çeliklerde, su verme işlemi ile oluşturulan martenzit fazından dolayı sertlik sağlanır. Tavlama işlemi ile de bu parçaların darbe aldıklarında kırılması güçleştirilmektedir (Yıldız ve Gür, 2006). Kültivatörler çalışma açısından çoğu toprak tipine uygun tarım araçlarıdır. Uzun süre kullanımının sağlanabilmesi için malzemesini iyi tanımak, uygulanacak ısıl işlemleri bilmek ve bu işlemlerin etkilerinin önceden tahmin edilmesi maliyeti etkileyecektir.

Aşınma, fark edilmeden oluşan ve oluşurken doğrudan ve dolaylı problemleri de beraberinde getiren genel mekanik bir olaydır (Güleç, 2015; Halil ve Tümsavaş, 2005). Aşınmayı etkileyen birçok faktör bulursa da ana faktörler belirli gruplar altında toplanabilir. Toprak koşulları, uygulama şartları ve tasarım parametreleri bu ana faktörlerin başında gelir (Owsiak, 1999). Farklı toprak koşullarında çalışan ve değişken mekanik yükler altında şiddetli aşınmalara maruz kalan ana elemanlar, toprak gevşetme ekipmanları ve yay uçlu noktalar da içeren kültivatörlerdir. Özellikle kültivatörlerin operasyonel güvenliği yay dişleri ve bu diş noktalarının ömürlerinden etkilenir (Owsiak, 1999; Stawicki ve ark. 2018).

Tarım makineleri, çoğunlukla kendilerinden daha sert olan kuvars veya korindon gibi partiküllerin etkisinin bir sonucu olarak aşınmaya maruz kalırlar (Stawicki ve ark. 2018). Aşınma, engellenmesi mümkün olmayan bir olaydır fakat uygulanacak işlemler ile aşınma sonucunda oluşan kayıplar azaltılabilir. Bu nedenle, bu parçaların aşınma dayanımlarını geliştirmek amacı ile yapılan çalışmalar sürdürülmektedir (Halil ve Tümsavaş, 2005). Yapılan ısıl işlemler ile çeki kuvvetinin azaltılması ile kullanılan enerjinin ve maliyetin azalması beklenmektedir. Körleşen tarım aleti toprağı kesmeyip sadece öteleme hareketi yapacağından çizi tabanı oluşumunu hızlandırmaktadır. Toprağın sıkışması birçok bitki yetiştirilmesi yönünden önemli pek çok toprak özelliğini etkileyerek kök ve bitki gelişmesini; dolayısıyla verimi azaltmaktadır. Aşınma azaldığında, yıllık olarak toprağı karışan metal oranı azaltılmış olacaktır. Kültivatörler malzeme ve ısıl işlem şekillerinde yapılan değişiklikler ile sertlik ve tokluk değerlerinin artması ile ömrünün artması beklenmektedir. Böylelikle verimin

azalması engellenecek ve kaliteli toprak ürünleri elde edilecektir (Singh ve Chatha, 2020). Ayrıca yüksek yineleme maliyeti olan, iş gücü gerektiren, arıza süreleri kimi zaman uzun olabilen değiştirme maliyetlerinden de kazanç sağlanacaktır (Kang ve ark. 2017).

Tarım işleminde kazıma işini yapacak kısım olarak kullanılacak çeliklerde istenilen özellikler, yeterli yük dayanımı, iyi tokluk ve kırılmaya karşı emniyet şeklinde tanımlanabilir. Bu özellikler ancak uygun çelik seçimi ve/veya uygun ısıl işlem ile mümkün olabilir. Öte yandan, ısıl işlemler ile yük dayanımı arttırılırken malzemenin sünekliğini kaybetmemesi esastır. Bu nedenle seçilecek ısıl işlem parametreleri büyük önem arz eder (Güleç, 2012).

Bu çalışmada; 60SiMn5 alaşımlı çelikten üretilmiş numunelere su verme işlemi sonrasında iki farklı sıcaklıkta (250 °C ve 270 °C) menevişleme işlemi uygulanmıştır. Yapılan literatür taraması sonucunda 60SiMn5 çeliğinin çoğunlukla taşıtlarda yaprak yay, helis yay ve bilezik yay olmak üzere, orta ve yüksek çekme ve basma yüklerine dayanabilen yayların üretiminde kullanıldığı gözlemlenmiştir (Podgomik ve ark., 2015; Wang ve ark., 2019). Tarım makinelerinin uç kısımlarında kullanılmak üzere yapılan çalışmada ise sert toprak bileşenleri nedeni ile tokluk değerlerinin daha yüksek elde edilmesi gerekmektedir. Yapılan ön denemeler sonucunda tokluğun yükseldiği menevişleme sıcaklıkları tespit edilmiş ve uygulanacak olan menevişleme sıcaklıkları 250 °C ve 270 °C olarak belirlenmiştir. Menevişleme işlemleri sonrası numunelerin, mikroyapıları, mekanik özellikleri ve aşınma davranışları incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

60SiMn5 alaşımlı çeliğine ait kimyasal kompozisyon Çizelge 1’de verilmiştir. Alaşımdan ASTM E23-18 ve ASTM E8:2016 standartlarına göre kesilen numunelere 970 °C ’de 30 dk boyunca tavlama işlemi yapılmıştır. Yağda soğutma işlemi yapıldıktan sonra numunelerin bir bölümüne 250°C’de 120 dk menevişleme işlemi uygulanmıştır. Diğer bölümüne ise 270 °C ’de 120 dk menevişleme yapılmıştır. Çekme, çentik-darbe, kuru kum kauçuk aşınma, mikroyapı ve sertlik testleri için numuneler hazırlanmıştır.

Çizelge 1. 60SiMn5 kimyasal kompozisyonu (% ağı.)

C	Si	Mn	P	S	N	Fe
0.55	1	0.90	0.05	0.05	0.007	Kalan

Mikroyapı incelemelerinde Clemex yazılımlı Nikon Eclipse LV 150 optik mikroskop kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtım spektrumu (EDX) analizleri ZEISS marka Gemini Sigma 300 VP SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Görüntüler alınırken hızlandırma gerilimi olarak 15 kV kullanılmıştır.

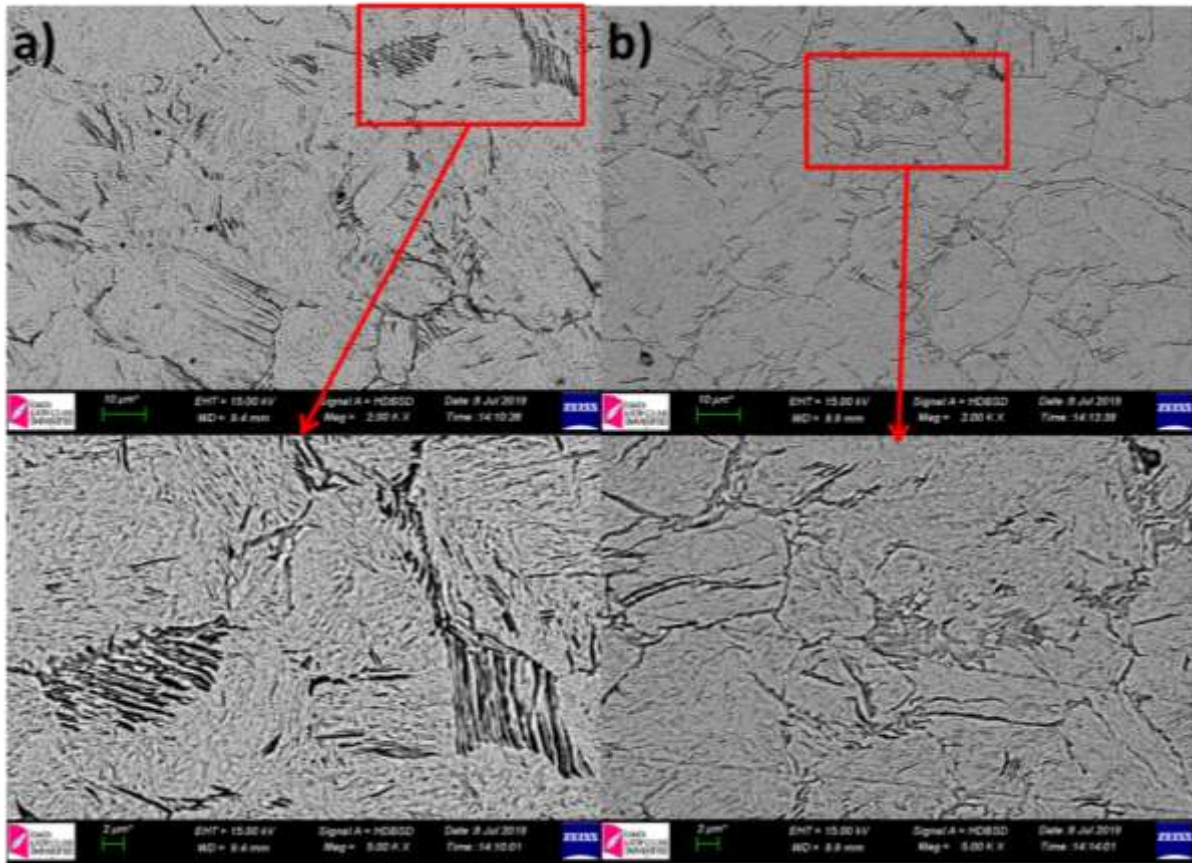
Kesitten yapılan sertlik ölçümleri Rockwell-C sertlik ölçüm metodu kullanılarak 150 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Charpy darbe testi ASTM E23-18’e göre gerçekleştirilmiştir. Numune ebatları 10x10x55 mm³’tür. Çekme testi ise ASTM E8:2016’ya göre gerçekleştirilmiştir.

Aşınma testleri 130 N yük ve 300 g/dk kum akışında ASTM G65 standardına göre uygulanmıştır. Kuru kum kauçuk tekerlek aşınma test cihazı, aşınmaya maruz kalan mekanik bileşenler için aşınma direncinin tespiti için kullanılan bir metottur (Ma ve ark. 2000). Test cihazı, aşınmaya dayanıklı kauçuk kaplı paslanmaz çelik döner disk ile numunenin bağlanacağı bir koldan meydana gelir. Cihazın tepesinde testte aşındırıcı olarak kullanılan kumun konulacağı bir hazne mevcut olup 50/70 AFS ölçülerinde silika kum bu haznedeki disk ile numune arasına doğru akar. Numunelere 30 dk boyunca 300 g/dk kum akışı ile test numuneleri abrazif aşınmaya maruz

bırakılmıştır. Test öncesi hassas terazi ile ağırlık ölçüm hassasiyeti için 0,1 mg hassasiyetindeki terazi ayarlanmış olup, test öncesi ve test sonrası ağırlıklar ölçülmüştür. Bütün numunelerin aşınma testi sonucuna göre ağırlık kayıpları karşılaştırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

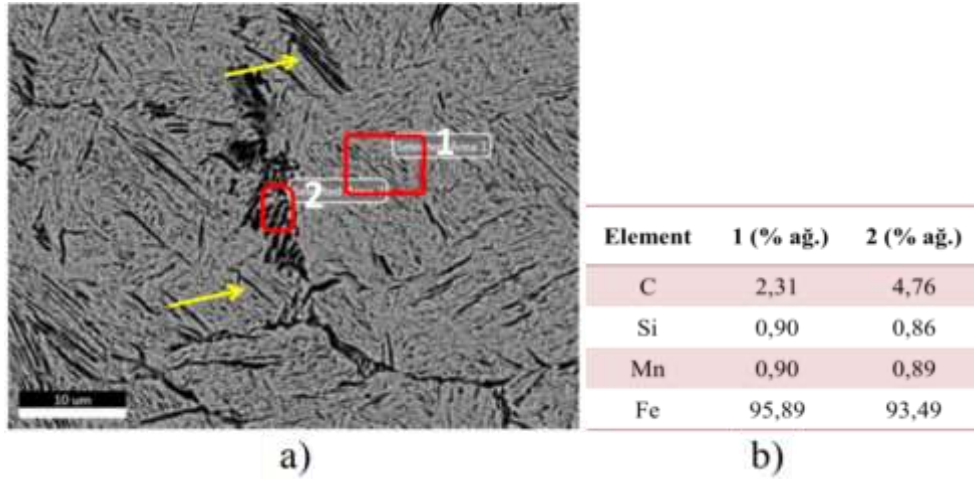
Farklı işlemler görmüş 60SiMn5 malzemesinden numunelerin mikroyapıları incelendiğinde (Şekil 1) alt beynit yapıları görülmektedir. Martenzit ve alt beynit her ikisi de ince karbür içerdiğinden dolayı birbirlerine benzetilebilir. İkisi arasındaki fark, beynit içerisindeki sementit partiküllerinin, beynit plakanın ana eksenine yaklaşık 60° çökmesidir. Temperlenmiş martenzit karbürleri ise çok değişkenli Widmanstätten dizilerinde çöker. Karbon konsantrasyonu yüksekse veya dönüşüm sıcaklığı düşükse, Widmanstätten dizilerinin alt beynitte bulunduğu istisnai durumlar da vardır (Öztürk, 2013).



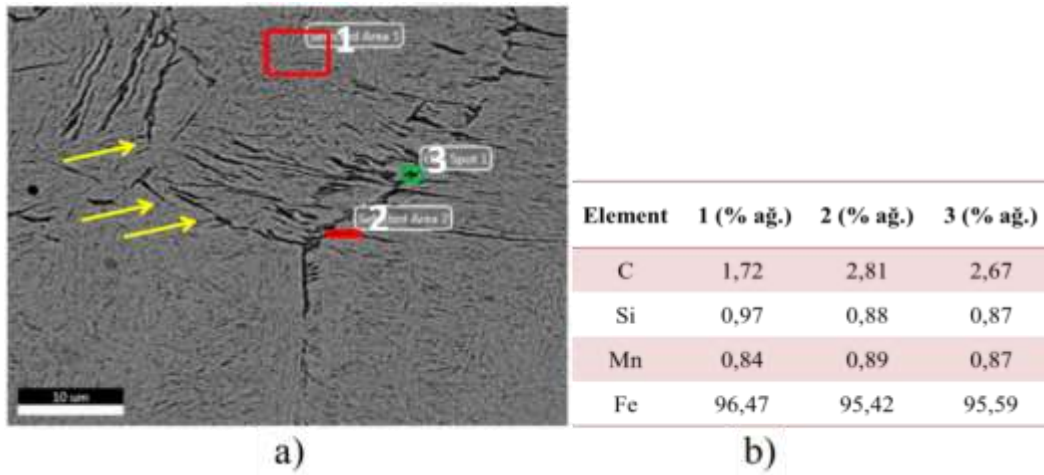
Şekil 1. 60SiMn5 malzemesinden numunelerin SEM Görüntüleri a) 60SiMn5-250°C b) 60SiMn5-270°C

Şekil 1’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde yapının alt beynit olduğu görülmektedir. Şekil 1a’da tane sınırlarından başlayan beynit yapısı Şekil 1b’ye göre daha fazladır. Şekil 2’de 250 °C’de temperlenmiş numunelere ait ve Şekil 3’te 270 °C’de temperlenmiş numunelere ait EDX analizi verileri verilmiştir.

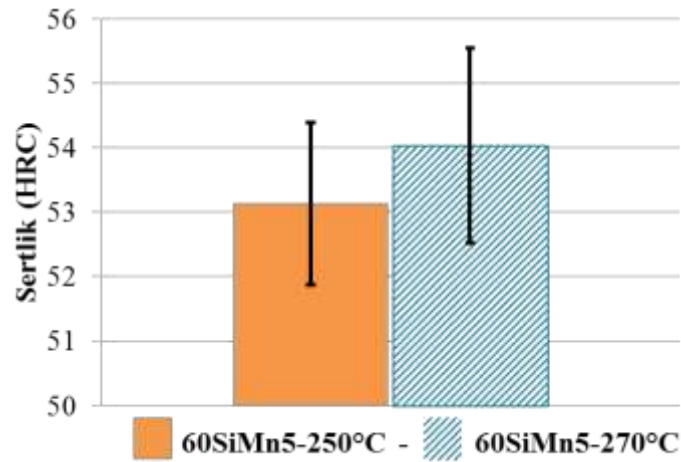
Aynı büyütmelemlerde verilen bu iki analiz verileri incelendiğinde, Şekil 2’de ve Şekil 3’te siyah renkle gözlemlenen iğnemsî yapılar (sarı oklar ile gösterilmiştir) karbon oranı bakımından daha yoğundur. 250 °C sıcaklıkta menevişleme işlemi görmüş olan çelikte karbonca zengin bölgeler tane sınırlarına toplanmıştır (Şekil 3). 270 °C’de menevişleme işlemi görmüş olan numunede, tüm EDX alınan noktalar yaklaşık olarak aynı element içeriğine sahiptir ve yapı alt beynit şeklinde oluşmuştur



Şekil 2. Farklı işlemler görmüş 60SiMn5 malzemesinden numunelerin SEM-EDX analiz sonuçları a) 60SiMn5-250°C SEM görseli b) 60SiMn5-250°C EDX sonuçları

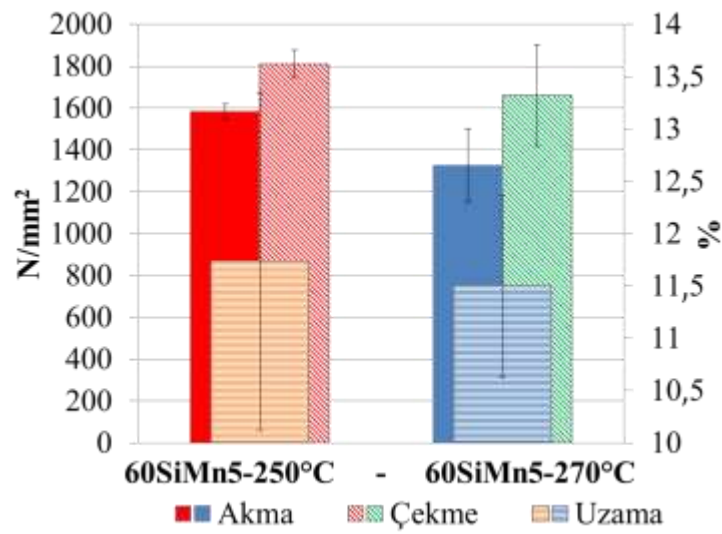


Şekil 3. Farklı işlemler görmüş 60SiMn5 malzemesinden numunelerin SEM-EDX analiz sonuçları a) 60SiMn5-270°C SEM görseli b) 60SiMn5-270°C EDX sonuçları



Şekil 4. Sertlik sonuçları

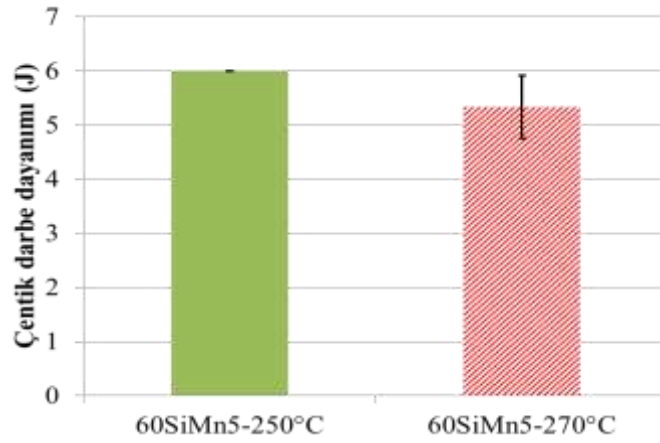
60SiMn5-250 °C ve 60SiMn5-270 °C numunelerine ait sertlik grafiği Şekil 4'te verilmiştir. 250°C'de menevişleme yapılan numunenin sertlik ortalama değeri 53 HRC ve 270 °C menevişleme yapılan numunenin ortalama sertlik değeri 54 HRC hesaplanmıştır. Toprak işleme makinelerinde çalışan bileşenlerin maruz kaldığı abrazyon aşınmayı azaltmanın yollarından biri sertliklerini arttırmaktır. Bu şekilde, aşındırıcı tanelerin malzemeye nüfuz etmesi en aza indirilir fakat bu durumun bazı kısıtlamaları vardır. Sertlik ile abrazyon aşınma direnci arasında doğrusal olmayan bir ilişkinin meydana gelme olasılığı mevcuttur. Bu durumda aşınma dayanımı mikroyapı ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca sertliğin artmasına, malzemenin darbe direncinin azalması eşlik edebilir (Stawicki ve ark., 2018; Sundström ve ark., 2001). Toprak işlemede kullanılan bu parçalardan istenen, hem aşınma dayanımının hem de toprak içinde ani darbeye neden olacak yapılara karşı darbe direncinin de yüksek olmasıdır.



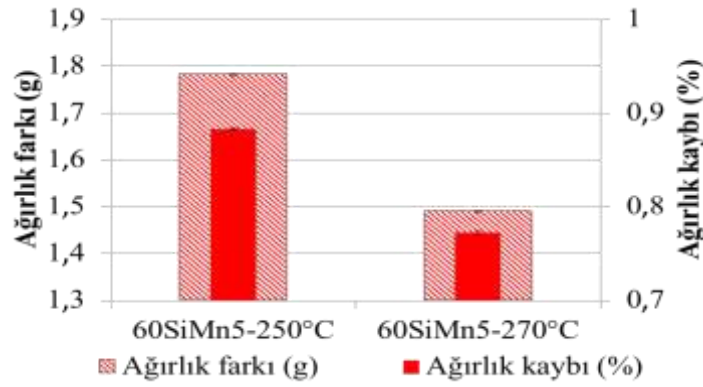
Şekil 5. Farklı işlemler uygulanmış 60SiMn5 malzemelerin çekme testi sonuçlarını gösteren grafik

60SiMn5-250 °C ve 60SiMn5-270 °C olan numunelerin akma ve çekme mukavemetleri ve % uzama değerleri Şekil 5'teki grafikte gösterilmiştir. 250 °C'de menevişleme işlemi yapılmış numunede 1580 N/mm² akma mukavemeti ve 1810 N/mm² çekme mukavemeti elde edilmiştir. Numunelerin ortalama yüzde uzama değeri ise % 11,7'dir. 270 °C'de temperleme işlemi yapılmış numunede 1320 N/mm² akma mukavemeti ve 1660 N/mm² çekme mukavemeti elde edilmiştir. Numunelerin ortalama yüzde uzama değeri ise % 12'dir. Er ve Gaşan (2006), 60SiMn5 yay çelikleri ile yaptıkları çalışmada, 830-860 °C'de östenitleme işleminin ardından soğutma neticesi 400- 550 °C'de temperleme işlemi yapılmış halde 1030 N/mm² akma mukavemeti, 1320-1520 N/mm² çekme mukavemeti elde etmiştir. Yine aynı çalışmada daha düşük menevişleme sıcaklıklarında daha yüksek akma ve çekme dayanımı elde edilebileceği gösterilmiştir (Er ve Gaşan, 2006).

Farklı sıcaklıklarda menevişleme işlemi uygulanmış 60SiMn5'e uygulanan çentik darbe testi sonuçları Şekil 6'daki grafikte verilmiştir. 60SiMn5-250 °C numunesinin çentik darbe test sonuçlarının ortalaması alındığında 6 J ve 60SiMn5-270 °C numunesinin çentik darbe test sonuçlarının ortalaması alındığında 5,5 J elde edilmiştir. Numunelerin her ikisi de tokluğu düşük ve gevrek bir yapıdadır. SEM-EDX incelemelerinden görüldüğü gibi yapısının alt beynitten oluştuğu ve martenzite yakın olan bu gevrek yapının tokluğunun da düşük olduğu görülmüştür. Sertlik değeri daha düşük olan 250 °C'de menevişleme uygulanmış numunede tokluk değeri diğer numuneye göre daha yüksek elde edilmiştir.



Şekil 6. Çentik darbe test sonuçları



Şekil 7. Aşınma test sonuçları

ASTM G65'e göre test cihazında gerçekleştirilen kuru kum kauçuk aşınma testi sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. 250 °C'de menevişlenmiş numune için ortalama ağırlık kaybı 1,78 g ve ortalama yüzde kayıp % 0,883 olarak hesaplanmıştır. 270 °C'de menevişlenmiş numune için ortalama ağırlık kaybı ise 1,49 g ve ortalama ağırlık kaybı % 0,773 olarak hesaplanmıştır. 250 °C sıcaklıkta menevişlenen numunede aşınma sırasında büyük parçalar kopmuş ve aşınma miktarını arttırmıştır. Bunun nedeninin 250 °C 'de menevişlenmiş numunenin SEM-EDX analizinde tane sınırlarında görülen sert karbürler olduğu düşünülmektedir.

SONUÇ

Yapılan çalışmada 60SiMn5 çeliğinden hazırlanan numuneler 970 °C sıcaklıkta östenitlenmiş, yağda soğutulmuş, daha sonra bu numunelere 250 °C ve 270 °C sıcaklıklarda menevişleme işlemleri uygulanmıştır. Numunelerin mikroyapı ve SEM-EDX incelemeleri yapılmıştır. Mekanik özellikleri test edilmiş ve tartışılmıştır. Çalışma sonucunda;

1. Mikroyapılardan ve SEM görüntülerinden her iki sıcaklıkta menevişleme işlemi yapılan numunenin yapısının da alt beyrit olduğu sonucuna varılmıştır. 250 °C' de menevişleme işlemi uygulanmış numunede tane sınırlarında karbürler gözlemlenmiştir.
2. Çekme testleri sonucunda uygulanan sıcaklıklardaki menevişleme işleminin çekme dayanımlarına etkisinin az olduğu ve malzemelerin dayanım değerlerinin birbirine yakın değerlerde olduğu sonucuna varılmıştır.

3. Darbe dayanımları ortalama 5.5 J ile 6 J arasındadır. Yapıda martenzite yakın bir alt beyнит yapısı bulunması yapıyı gevrekletmiştir ve darbe dayanımlarını düşürmüştür.
4. Numunelerin sertlik değerleri arasında çok yüksek bir fark tespit edilememiş olsa da, aşınma dayanımları karşılaştırıldığında menevişleme sıcaklığının artması ile yüzde ağırlık kaybının %0,88'den %0,77'ye düştüğü gözlemlenmiştir.
5. Uygulanan ısıl işlemin tarım makine parçalarının korunması için etkili ve kullanılabilir bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmadaki malzeme temini ve ısıl işlemlerin gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı Halit Ünlü Ziraat Aletleri Zirai Ürünler San. ve Tic. A.Ş. firmasına teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Bialobrzaska B, Kostencki P, 2015. Abrasive wear characteristics of selected low-alloy boron steels as measured in both field experiments and laboratory tests. *Wear*, 328–329: 149–159.
- Er U, Par B, 2006. Wear of plowshare components in SAE 950C steel surface hardened by powder boriding. *Wear*, 261: 251–255.
- Er Ü, Gaşan H, 2010. Bazı borlu çeliklerin toprak işleme aletlerinin uç demirlerinde kullanımının laboratuvar koşullarında incelenmesi. 23. Ulusal Tarımsal Mekanizasyon Kongresi, 2006, pp:232-230.
- Gualco A, 2010. Effect of welding procedure on wear behaviour of a modified martensitic tool steel hardfacing deposit. *Materials & Design*, 31.9: 4165–4173.
- Güleç U, 2012. Yüksek Lisans Tezi, Farklı tip kültüratör uç demirlerinin malzeme özelliklerinin belirlenmesi.
- Halil Ü, Tümsavaş Z. Toprak frezesi bıçaklarının farklı çalışma hızlarındaki aşınma durumlarının incelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19.1: 51–62.
- Kang AS, Singh G, Cheema GS, 2017. Improving wear resistance via hardfacing of cultivator shovel, *Materials Today: Proceedings* 4: 7991–7999.
- Ma X, Liu R, Li DY, 2000. Abrasive wear behavior of D2 tool steel with respect to load and sliding speed under dry sand rubber wheel abrasion condition. *Wear*, 241: 79–85.
- Owsiak Z, 1999. Wear of spring tine cultivator points in sandy loam and light clay soils in southern Poland, *Soil and Tillage Research*, 50(3-4): 333–340.
- Öztürk Z, 2018. Yüksek Lisans Tezi, An Investigation of Bainitic Transformation in Low Carbon Alloy and High Carbon Railway Steels.
- Podgornik, B., Torkar, M., Burja, J., Godec, M., & Senčič, B. (2015). Improving properties of spring steel through nano-particles alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 638, 183–189.
- Polat O, 2012. Yüksek Lisans Tezi, Yaprak yayların bilgisayar destekli yorulma analizi.
- Singh P, Chatha SS, 2020. Reduction of abrasive wear via hardfacing of mouldboard ploughshare, *Materials Today Proceedings*, in press..
- Stawicki T, Kostencki P, Bialobrzaska B, 2018. Wear resistance of selected cultivator coulters reinforced with sintered-carbide plates, *Archives of civil and mechanical engineering*, 158: 1661–1678.
- Sundström A, Rendón J, Olsson M, 2001. Wear behaviour of some low alloyed steels under combined impact/abrasion contact conditions. *Wear*, 250(1-12): 744–754.
- Wang, Y., Sun, J., Jiang, T., Yang, C., Tan, Q., Guo, S., & Liu, Y. (2019). Super strength of 65Mn spring steel obtained by appropriate quenching and tempering in an ultrafine grain condition. *Materials Science and Engineering: A*, 754, 1–8.
- Yıldız T, Gür AK, 2006. Aşınma Sistemleri, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, 86-91.

Çiçek Tip Şaşırtma Levhasına Sahip Gövde Borulu Isı Değiştiricinin CFD Analizi

Erdem IŞIK^{1*}, Volkan TUĞAN¹

ÖZET: Gövde borulu ısı değiştiricilerinin ısı ve hidrolik performansını etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi şaşırtma levhasıdır. Bu çalışmada, ANSYS Fluent programı aracılığıyla, çiçek tip şaşırtma levhasına sahip gövde borulu ısı değiştiricinin CFD analizi yapılmıştır. Analizlerde, çiçek tip şaşırtma levhasının gövde tarafı ısı taşınım katsayısına, basınç düşüşüne ve basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranına etkisini araştırmak amaçlanmıştır. Ek olarak, çiçek tip şaşırtma levhası ile geleneksel tek parçalı şaşırtma levhası karşılaştırılmıştır. Tasarlanan gövde borulu ısı değiştiricinin gövde tarafında çalışma akışkanı olarak su kullanılmıştır. Analizlerde, gövde tarafındaki akışkan için dört farklı kütleli debi (1.2 kg s^{-1} , 1.5 kg s^{-1} , 1.8 kg s^{-1} ve 2.1 kg s^{-1}) incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, çiçek tip şaşırtma levhasının geleneksel tek parçalı şaşırtma levhasına göre basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranını artırdığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çiçek tip şaşırtma levhası, gövde borulu ısı değiştirici, CFD

CFD Analysis of Shell and Tube Heat Exchanger with Flower Type Baffle

ABSTRACT: One of the most important factors that influence the thermal and hydraulic performance of shell and tube heat exchangers is the baffle. In this study, a CFD analysis of shell and tube heat exchanger with a flower type baffle was carried out using the ANSYS Fluent program. The objective of the analyses was to investigate the effect of flower type baffle on the shell side heat transfer coefficient, pressure drop and heat transfer rate per pressure drop. In addition, the flower type baffle and the conventional single segmental baffle were compared. Water was used as the working fluid on the shell side of the designed shell and tube heat exchanger. In the analyses, four different mass flow rates (1.2 kg s^{-1} , 1.5 kg s^{-1} , 1.8 kg s^{-1} ve 2.1 kg s^{-1}) were examined for the fluid on the shell side. According to the results obtained from the study, it was observed that the flower type baffle increased the heat transfer rate per pressure drop compared to the conventional single segmental baffle.

Keywords: Flower type baffle, shell and tube heat exchanger, CFD

¹Erdem IŞIK (Orcid ID: 0000-0003-4715-6582), Volkan TUĞAN (Orcid ID: 0000-0001-7910-1207), Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Erdem IŞIK, e-mail: erdem@munzur.edu.tr

GİRİŞ

Farklı sıcaklıklardaki iki veya daha fazla akışkan arasındaki ısı değişimi, endüstriyel uygulamalarında en sık karşılaşılan işlemlerden birisidir. Isı değişiminin gerçekleştiği cihazlar genelde ısı değiştirici olarak adlandırılmaktadır (Genceli, 2017). Gövde borulu ısı değiştiricileri, en sık kullanılan ısı değiştiricilerinden bir tanesidir. Bu ısı değiştiricileri, basit yapıya, yüksek güvenilirliğe ve düşük üretim maliyetine sahip olduğu için enerji tasarrufu, dönüşümü ve kullanımına önemli ölçüde katkıda bulunur (Cao ve ark. 2019; Kahraman 2020). Gövde borulu ısı değiştiricileri, silindirik yapıya sahip bir gövde ve bu gövde içine yerleştirilen birbirine paralel borulardan meydana gelir ve petrol rafinerileri, güç üretim tesisleri, kimya endüstrisi gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılır (You ve ark., 2012).

Şaşırtma levhaları gövde borulu ısı değiştiricilerinin ısı ve hidrolik performansını etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Gövde borulu ısı değiştiricilerinde akışı türbülanslı hale getirmek, akışkan hareketlerine yön vermek ve ölü bölgeleri azaltmak amacıyla gövde içinde şaşırtma levhaları kullanılır. Şaşırtma levhalarının diğer bir önemli görevi ise borulara destek sağlayarak titreşimi önlemektir (Gao ve ark., 2015; Genceli, 2017). Şaşırtma levhalarının seçiminde ısı transferi ve basınç kaybı muhakkak göz önüne alınmalıdır.

Gövde borulu ısı değiştiricilerinde genellikle tek parçalı şaşırtma levhaları kullanılır. Ancak bu tip şaşırtma levhaları yüksek basınç kaybı ve ölü bölgelere neden olduğu için yeni tip şaşırtma levhaları araştırılmaktadır (Wen ve ark., 2015). Literatürde, şaşırtma levhası tipinin gövde borulu ısı değiştiricilerinin performansına etkisini araştıran çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır. Gao ve ark. (2015), devamsız helisel şaşırtma levhalarına sahip gövde borulu bir ısı değiştiricide akış direncini ve ısı transferini incelemişlerdir. Çalışmada, helis açısının (8° , 12° , 20° , 30° , 40°) ısı transfer katsayısına ve basınç düşüşüne etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, küçük helis açısına sahip ısı değiştiricilerde gövde tarafındaki basınç düşüşünün ve ısı transfer katsayısının büyük helis açısına sahip ısı değiştiricilere göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Beş farklı helis açısı kıyaslandığında, en iyi performansın 40° helis açısına sahip gövde borulu ısı değiştirici için elde edildiği gözlemlenmiştir. Bayram ve Sevilgen (2018), şaşırtma levhası tiplerine göre gövde borulu bir ısı değiştiricinin ısı performansını numerik olarak araştırmışlardır. Çalışmada, şaşırtma levhası olarak parçalı şaşırtma levhası ve devamlı helisel şaşırtma levhası kullanılmıştır. Sonuçlara göre, en yüksek ısı performansının maksimum dönme sayısında ve şaşırtma levhası mesafesinin eşit olması durumunda, devamlı helisel şaşırtma levhasına sahip ısı değiştirici için elde edildiği görülmüştür. Ambekar ve ark. (2016), gövde borulu ısı değiştiricilerinde farklı şaşırtma levhası düzenlerinin ısı transfer katsayısı ve basınç düşüşü üzerindeki etkisini numerik olarak incelemişlerdir. Çalışmada, tek parçalı, çift parçalı, üç parçalı, helisel, çiçek A ve çiçek B olmak üzere altı farklı şaşırtma levhası kullanılmıştır. Analizlerden elde edilen sonuçlara göre, tek parçalı şaşırtma levhasının toplam ısı transfer katsayısını iyileştirdiği ancak yüksek basınç kaybına neden olduğu görülmüştür. Helisel şaşırtma levhasının basınç kaybını önemli ölçüde azalttığı gözlemlenmiştir. Çiçek şaşırtma levhalarının en etkili şaşırtma levhası olduğu ve çiçek B şaşırtma levhasının çiçek A şaşırtma levhasına göre ısı performansını iyileştirdiği görülmüştür. Bichkar ve ark. (2018), gövde borulu ısı değiştiricilerinde şaşırtma levhası tipinin ısı transferi ve basınç düşüşüne etkisini numerik olarak araştırmışlardır. Çalışmada şaşırtma levhası olarak tek parçalı, çift parçalı ve helisel şaşırtma levhası kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, tek parçalı şaşırtma levhasının ölü bölgelerin oluşumuna neden olduğu görülmüştür. Çift parçalı şaşırtma levhasının titreşimi azalttığı gözlemlenmiştir. Helisel şaşırtma levhasının ise ölü bölgeleri ve basınç kaybını azalttığı gözlemlenmiştir ve diğer şaşırtma levhası tiplerine göre daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. He ve Li (2018), tek parçalı, helisel ve çiçek tip şaşırtma levhasına sahip çift boru geçişli gövde borulu bir ısı değiştiricinin

performansını numerik olarak araştırmışlardır. Çiçek tip şaşırtma levhasının kullanılması durumunda basınç düşüşünün ve ısı transferinin diğer şaşırtma levhası tiplerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Pompalama gücü başına düşen en yüksek ısı transfer oranının çiçek tip şaşırtma levhası için elde edildiği gözlemlenmiştir. Ma ve ark. (2017), üç yapraklı-delikli ve dört yapraklı-delikli tip şaşırtma levhasına sahip bir ısı değiştiricide gövde tarafındaki akışı numerik olarak incelemiştir. Sonuçlara göre, üç yapraklı-delikli şaşırtma levhası için elde edilen basınç düşüşü başına düşen ısı transfer katsayısının dört yapraklı-delikli şaşırtma levhasına göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Maakoul ve ark. (2016), tek parçalı, helisel ve üç yapraklı-delikli şaşırtma levhasına sahip gövde borulu ısı değiştiricide gövde tarafı ısı transfer katsayısını ve basınç düşüşünü numerik olarak araştırmışlardır. Analizlerden elde edilen sonuçlara göre, helisel şaşırtma levhalarının tek parçalı şaşırtma levhalarına göre termohidrolik performansı artırdığı gözlemlenmiştir. Üç yapraklı-delikli şaşırtma levhalarının ise tek parçalı şaşırtma levhalarına göre ısı transferini iyileştirdiği ancak basınç düşüşünü de artırdığı gözlemlenmiştir. Yang ve ark. (2018), tek yönlü merdiven tip helisel şaşırtma levhalı gövde borulu bir ısı değiştiricinin ısı transferini ve akış performansını numerik olarak araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, merdiven tip helisel şaşırtma levhasının kullanılması durumunda elde edilen basınç düşüşü başına düşen ısı transfer katsayısının tek parçalı şaşırtma levhasına göre yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Li ve ark. (2020), boylamsal akışa sahip gövde borulu ısı değiştiricilerinde, şaşırtma levhası tipinin enerji verimliliğine ve termohidrolik performansa etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, geniş-küçük delikli ve tek parçalı şaşırtma levhalı gövde borulu ısı değiştiricileri için basınç kayıp oranı neredeyse %70'iken, çubuk şaşırtma levhalı gövde borulu ısı değiştirici için basınç kayıp oranının %12 olduğu bulunmuştur. Boylamsal akış modelinin, en az enerji kaybıyla ve en çok kullanılabilir işle çubuk şaşırtma levhalı gövde borulu ısı değiştirici için üstün enerji verimliliği sağladığı gözlemlenmiştir.

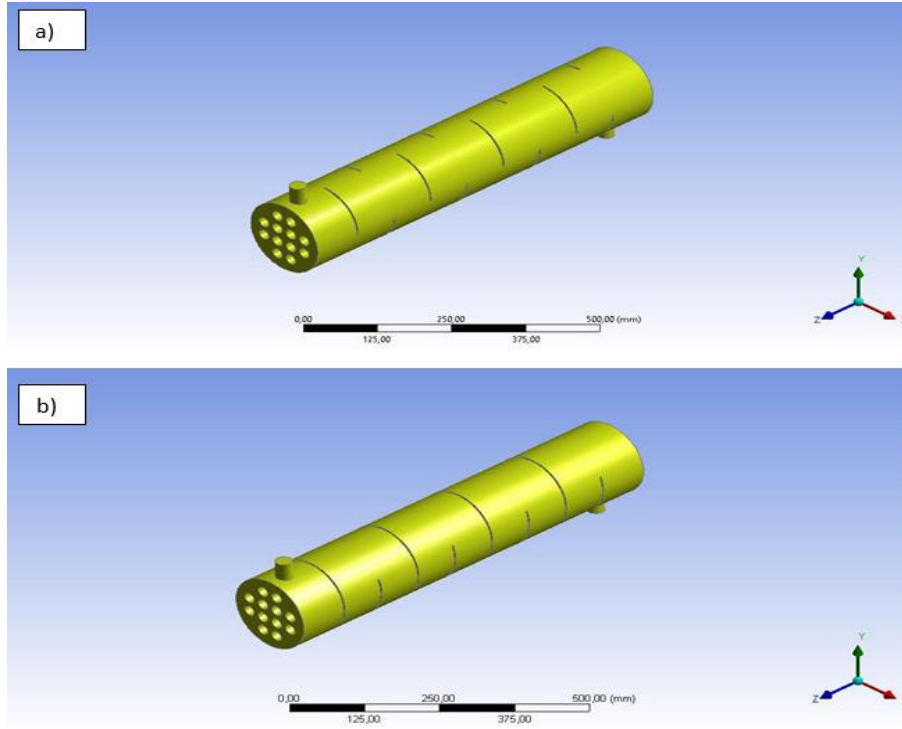
Bu çalışmada, Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (CFD) aracılığıyla, gövde borulu bir ısı değiştiricinin üç boyutlu akış analizi yapılmıştır. Çalışmanın amacı, çiçek tip şaşırtma levhası ve geleneksel tek parçalı şaşırtma levhasının gövde tarafındaki ısı transferi ve basınç düşüşüne etkisini araştırmaktır. Analizlerde, 1.2 kg s^{-1} , 1.5 kg s^{-1} , 1.8 kg s^{-1} ve 2.1 kg s^{-1} olmak üzere dört farklı kütleli debi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, şekiller ve grafikler kullanılarak yorumlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

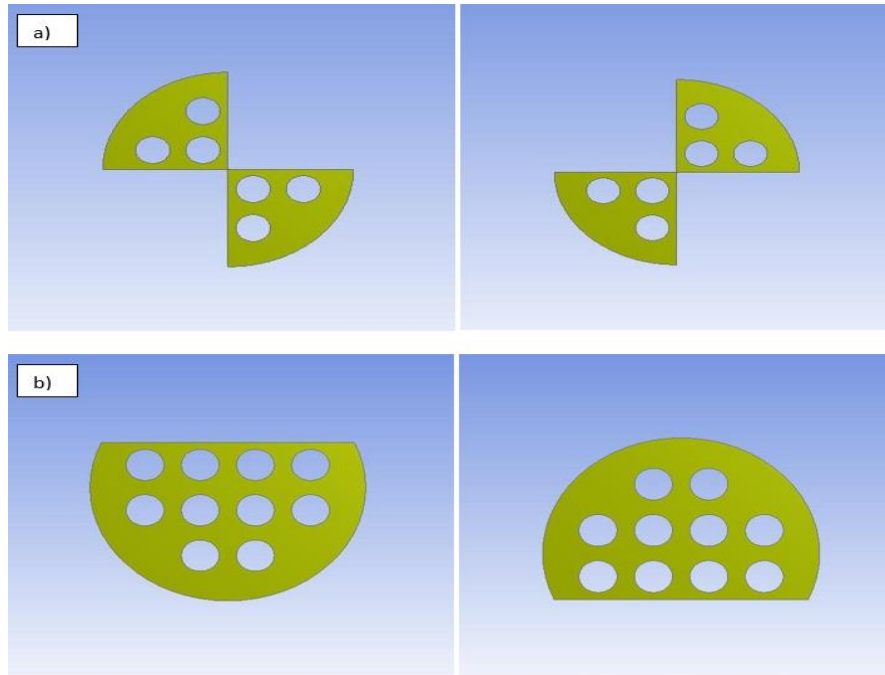
Bu çalışmada, bir CFD yazılımı olan ANSYS Fluent programı kullanılarak, çiçek tip şaşırtma levhasına sahip gövde borulu bir ısı değiştiricinin sürekli rejimde ve üç boyutlu akış analizi yapılmıştır.

Fiziksel Model

Analizler için 160 mm çap ve 800 mm uzunluğa sahip tek gövde ve tek boru geçişli gövde borulu bir ısı değiştirici tasarlanmıştır. Şekil 1'de, gövde borulu ısı değiştiricinin üç boyutlu fiziksel modeli gösterilmiştir. Bu ısı değiştiricide, şaşırtma levhası tipinin gövde tarafı ısı taşınım katsayısına ve basınç düşüşüne etkisini incelemek amacıyla çiçek tip şaşırtma levhası ve %30 kesmeye sahip geleneksel tek parçalı şaşırtma levhası tasarlanmıştır. Şaşırtma levhalarına ait görsel Şekil 2'de gösterilmiştir. Çizelge 1'de, gövde borulu ısı değiştiricinin geometrik özelliklerinden detaylı bir şekilde bahsedilmiştir. Analizlerde çalışma akışkanı olarak su kullanılmıştır. Çalışma akışkanına ait termofiziksel özellikler Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Gövde borulu ısı değiştirici a) çiçek tip Şaşırtma levhalı b) geleneksel tek parçalı Şaşırtma levhalı



Şekil 2. Şaşırtma levhası a) çiçek tip b) geleneksel tek parçalı

Çizelge 1. Gövde borulu ısı değiştiriciye ait geometrik boyutlar

Tanımlama	Değer
Gövde çapı (mm)	160
Gövde uzunluğu (mm)	800
Gövde geçiş sayısı	1
Giriş ve çıkış nozul çapı (mm)	30
Giriş ve çıkış nozul boyu (mm)	38
Boru çapı (mm)	22
Boru sayısı	12
Boru geçiş sayısı	1
Borular arası mesafe (mm)	32
Boru düzeni	Kare
Şaşırtma levhası sayısı	8
Şaşırtma levhası tipi	Çiçek, Geleneksel tek parçalı
Şaşırtma levhası kalınlığı (mm)	3
Şaşırtma levhası boşluğu (mm)	84

Çizelge 2. Çalışma akışkanının termofiziksel özellikleri

	ρ (kg m ⁻³)	c_p (J kg ⁻¹ °C ⁻¹)	μ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	k (W m ⁻¹ °C ⁻¹)
Su (345 K)	976.1	4191.5	0.000391	0.665

Yürütülen Eşitlikler

Gövde borulu ısı değiştirici için yürütülen eşitlikler, sonlu hacimler metoduyla çözümlenmiştir. Analizlerde realizable k- ϵ türbülans modeli kullanılmıştır. Süreklilik, momentum, enerji ve k - ϵ için yürütülen eşitlikler aşağıda verilmiştir:

Süreklilik denklemi:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

Momentum denklemi:

$$\frac{\partial u_i u_j}{\partial x_i} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left((v + v_t) \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \right) \quad (2)$$

Enerji denklemi:

$$\frac{\partial u_i T}{\partial x_i} = \rho \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(\frac{v}{Pr} + \frac{v_t}{Pr} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \quad (3)$$

Türbülans kinetik enerji (k) denklemi:

$$\frac{\partial u_i k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(v + \frac{v_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + \Gamma - \epsilon \quad (4)$$

Türbülans enerji yayılım (ϵ) denklemi:

$$\frac{\partial u_i \epsilon}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(v + \frac{v_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right] + c_1 \Gamma \epsilon - c_2 \frac{\epsilon^2}{k + \sqrt{v \epsilon}} \quad (5)$$

Eşitlik 4 ve Eşitlik 5'te kullanılan Γ , türbülans kinetik enerjisi k'nın üretimini temsil etmektedir.

$$\Gamma = -\overline{u_i u_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = v_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \quad (6)$$

$$v_t = c_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (7)$$

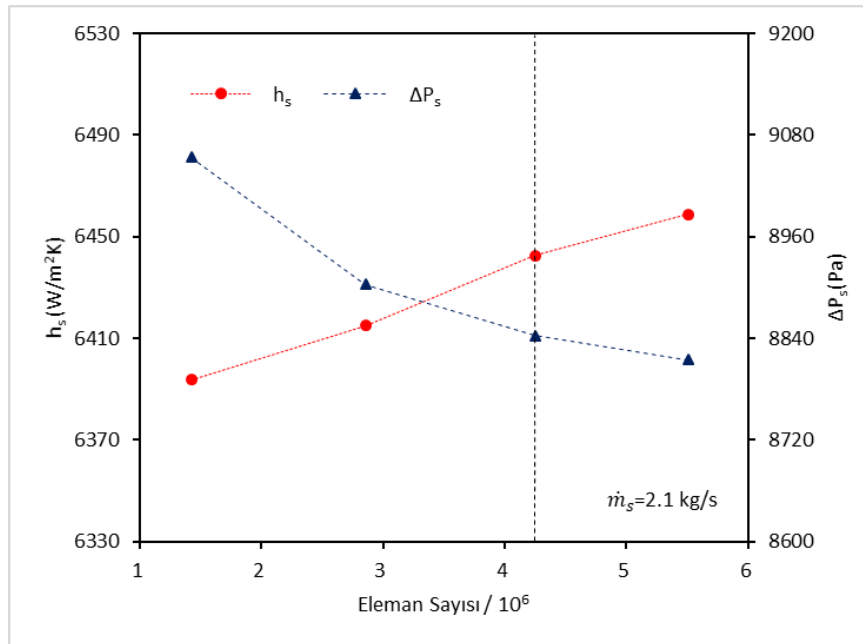
Burada c_μ , sabit değil, ortalama gerinim ve dönme hızının bir fonksiyonudur. $k - \epsilon$ türbülans modeli için ampirik sabitler $c_1 = \max[0.43, \mu/(\mu_t + 5)]$, $c_2 = 1.9$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\epsilon = 1.2$ olarak tanımlanmaktadır (Yang ve ark., 2018).

Sınır Şartları

Analizlerde, yüzeye yakın bölgelerde standart duvar fonksiyonları metodu kullanılmıştır. Yüzeylerin tamamına kaymazlık sınır şartı uygulanmıştır. Analizler, basınca dayalı ve sürekli rejimde çözülmüştür ve yerçekiminin etkisi ihmal edilmiştir. Akış analizini basitleştirmek için şaşırtma levhaları ile gövdenin iç yüzeyi arasındaki sızıntılar ihmal edilmiştir. Gövde borulu ısı değiştiricinin dış yüzeyinden çevre ortama ısı transferi olmadığı kabul edilmiştir. Analizlerde, gövde tarafındaki akışkan için dört farklı kütleli debi (1.2 kg s^{-1} , 1.5 kg s^{-1} , 1.8 kg s^{-1} ve 2.1 kg s^{-1}) incelenmiştir. Akışkanın sisteme 345 K sıcaklıkta girdiği ve boru yüzeyinin 300 K sıcaklıkta olduğu varsayılmıştır.

Ağdan Bağımsızlık

CFD analizlerinden elde edilen sonuçların doğruluğundan emin olmak için ağdan bağımsızlık analizleri yürütülmüştür. Çiçek tip şaşırtma levhasına sahip gövde borulu ısı değiştirici için 1 623 718, 3 057 131, 4 449 653 ve 5 703 395 elemanlı dört farklı ağ sistemi oluşturulmuştur. Maksimum kütleli debide, ısı taşınım katsayısı ve basınç düşüşü açısından son iki ağ sistemi arasındaki farkın %1'den az olduğu gözlemlenmiştir. Bu yüzden 4 449 653 elemana sahip ağ yapısının akış analizi için yeterli olduğu kabul edilmiştir. Ağdan bağımsızlık analizinden elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Ağdan bağımsızlık analizi

Veri Hazırlama

Analizlerden elde edilen verilerin hazırlanmasında kullanılan temel eşitlikler aşağıda verilmiştir (Taher ve ark., 2012):

Gövde tarafı ısı transfer oranı (Q_s) :

$$Q_s = \dot{m}_s \cdot c_{p,s} \cdot (T_{s,in} - T_{s,out}) \quad (8)$$

Gövde tarafı ısı taşınım katsayısı (h_s) :

$$h_s = \frac{Q_s}{A_s \cdot \Delta T_m} \quad (9)$$

Isı transfer alanı (A_s) :

$$A_s = N \cdot \pi \cdot d_0 \cdot L \quad (10)$$

Ortalama logaritmik sıcaklık farkı (ΔT_m) :

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_{max} - \Delta T_{min}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}}\right)} \quad (11)$$

En yüksek sıcaklık farkı (ΔT_{max}) :

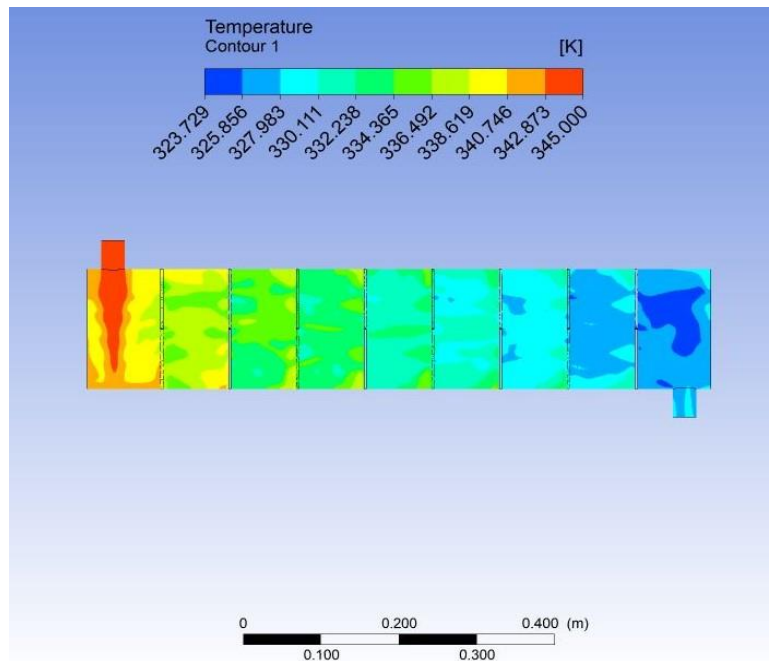
$$\Delta T_{max} = T_{s,in} - T_w \quad (12)$$

En düşük sıcaklık farkı (ΔT_{min}) :

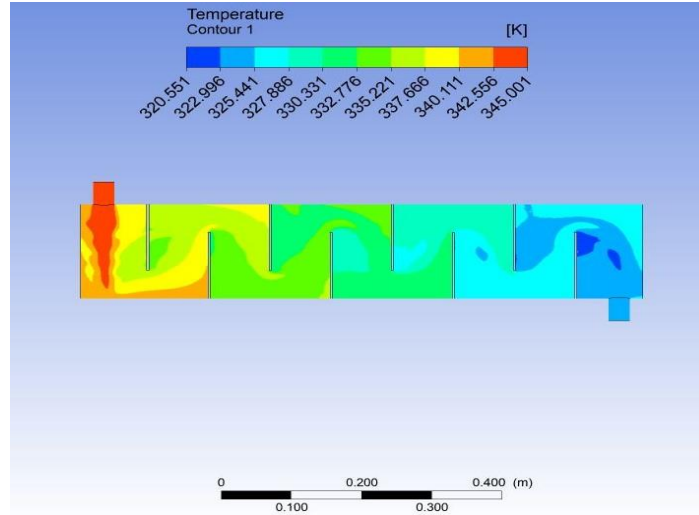
$$\Delta T_{min} = T_{s,out} - T_w \quad (13)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

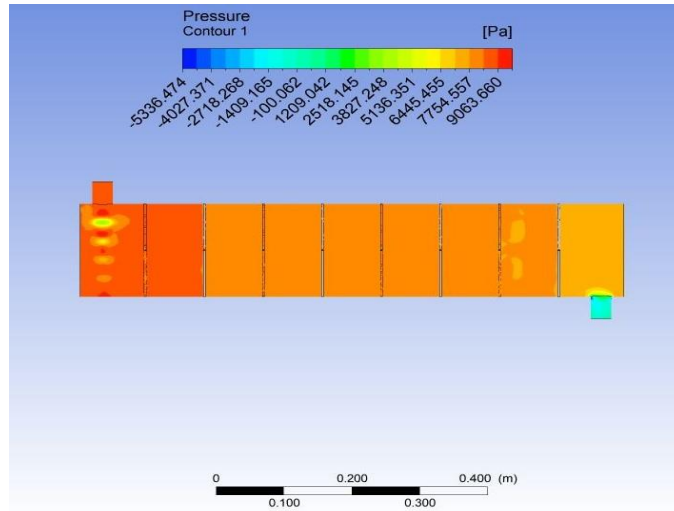
Akış analizinden elde edilen sonuçlar, şekiller ve grafikler halinde verilmiştir. Sıcaklık ve basınç dağılımı, ısı değiştiricinin merkezi boyunca çizdirilen bir düzlem üzerinde gösterilmiştir. Maksimum kütleli debide, çiçek tip şaşırtma levhalı ve geleneksel tek parçalı şaşırtma levhalı ısı değiştiricilerine ait sıcaklık dağılımı sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'te verilmiştir. Çiçek tip şaşırtma levhalı ısı değiştirici için elde edilen çıkış sıcaklığının geleneksel tek parçalı şaşırtma levhalı ısı değiştiriciye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Maksimum kütleli debide, çiçek tip şaşırtma levhalı ve geleneksel tek parçalı şaşırtma levhalı ısı değiştiricilerine ait basınç dağılımı sırasıyla Şekil 6'da ve Şekil 7'de verilmiştir. Çiçek tip şaşırtma levhasının kullanılması durumunda tek parçalı şaşırtma levhasına göre basınç düşüşünün daha az olduğu görülmektedir.



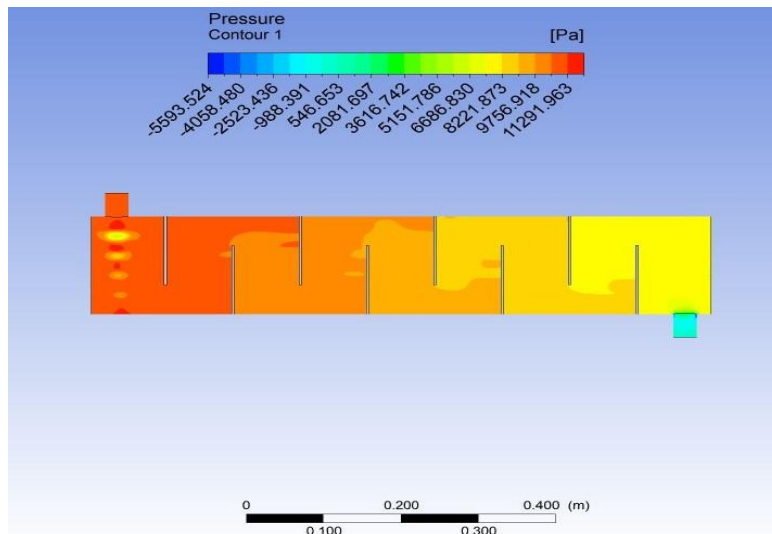
Şekil 4. Maksimum kütleli debide çiçek tip şaşırtma levhalı gövde borulu ısı değiştiricinin sıcaklık dağılımı



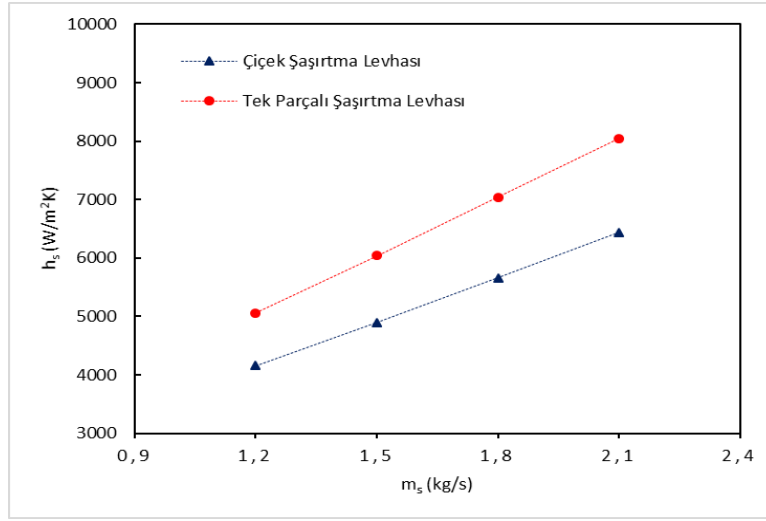
Şekil 5. Maksimum kütleli debide tek parçalı şaşırtma levhalı gövde borulu ısı değiştiricinin sıcaklık dağılımı



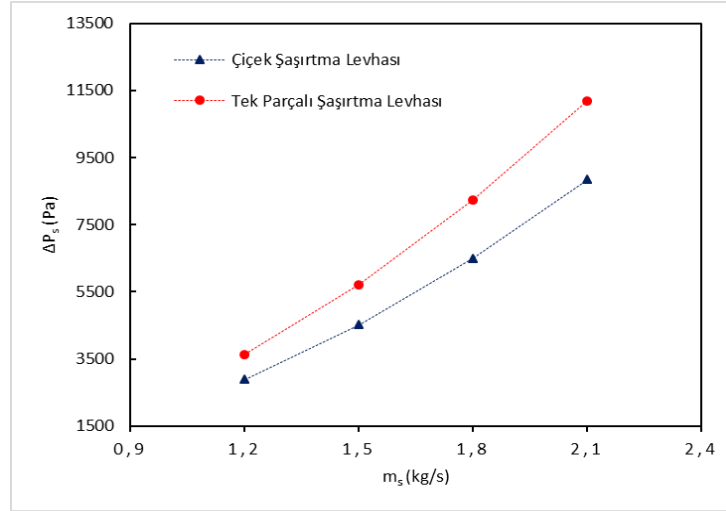
Şekil 6. Maksimum kütleli debide çiçek tip şaşırtma levhalı gövde borulu ısı değiştiricinin basınç dağılımı



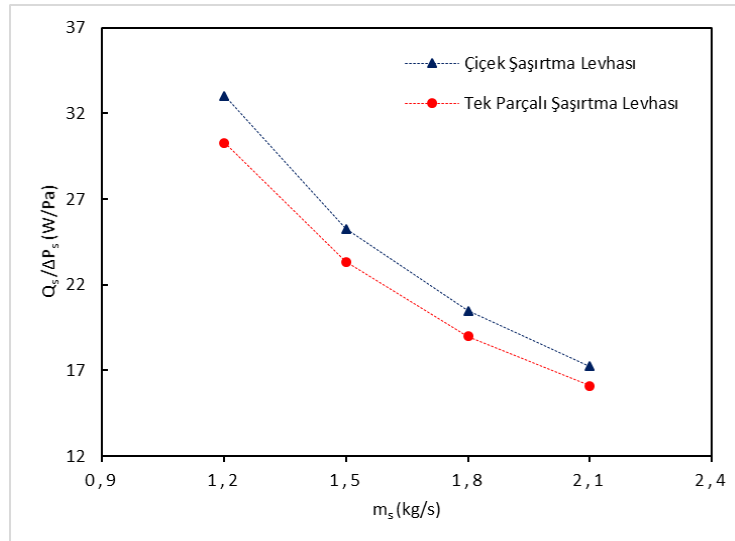
Şekil 7. Maksimum kütleli debide tek parçalı şaşırtma levhalı gövde borulu ısı değiştiricinin basınç dağılımı



Şekil 8. Kütlesel debi ile ısı taşıma katsayısının değişimi



Şekil 9. Kütlesel debi ile basınç düşüşünün değişimi



Şekil 10. Kütlesel debi ile basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranının değişimi

Şekil 8’de, şaşırtma levhası tipine göre gövde tarafındaki akışkanın kütleli debisiyle ısı taşınım katsayısının değişimi gösterilmiştir. Bütün durumlarda, kütleli debinin artmasıyla ısı taşınım katsayısının da arttığı gözlemlenmektedir. Tek parçalı şaşırtma levhasının kullanılması durumunda, çiçek tip şaşırtma levhasına göre gövde tarafındaki akışkanın ısı taşınım katsayısının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, tek parçalı şaşırtma levhalarının, akışın boru demetleri arasında zigzag yapıda hareket etmesini sağlayarak ısı transferini iyileştirmesine bağlanabilir.

Basınç düşüşü, pompalama maliyetiyle doğrudan ilgili olduğu için gövde borulu ısı değiştiricilerinin tasarımında büyük öneme sahiptir. Şekil 9’da, şaşırtma levhası tipine göre gövde tarafındaki akışkanın kütleli debisiyle basınç düşüşünün değişimi gösterilmiştir. Her iki şaşırtma levhası tipi için de kütleli debinin artmasıyla basınç düşüşünün de arttığı görülmektedir. Aynı şartlar altında, geleneksel tek parçalı şaşırtma levhalı ısı değiştirici ile kıyaslandığında çiçek tip şaşırtma levhalı ısı değiştiricide basınç düşüşünün daha az olduğu gözlemlenmektedir.

Basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranı, akışkanların termohidrolik performansının belirlenmesinde önemli bir parametredir. Şekil 10’da, şaşırtma levhası tipine göre kütleli debiyle basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranının değişimi verilmiştir. Çiçek tip şaşırtma levhalı ısı değiştirici için elde edilen basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranı, geleneksel tek parçalı şaşırtma levhalı ısı değiştiriciye göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

SONUÇ

Bu çalışmada, çiçek tip şaşırtma levhası ve geleneksel tek parçalı şaşırtma levhasının gövde borulu bir ısı değiştiricinin gövde tarafındaki ısı transferi ve basınç düşüşüne etkisi numerik olarak incelenmiştir. Analizlerden elde edilen sonuçlara göre, gövde tarafındaki akışkanın kütleli debisinin artmasıyla ısı taşınım katsayısının ve basınç düşüşünün de arttığı gözlemlenmiştir. Çiçek tip şaşırtma levhasının kullanılması durumunda elde edilen ısı taşınım katsayısının ve basınç düşüşünün geleneksel tek parçalı şaşırtma levhasına göre düşük olduğu görülmüştür. Çiçek tip şaşırtma levhalı ısı değiştirici için basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranının geleneksel tek parçalı şaşırtma levhalı ısı değiştiriciye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranının, kütleli debinin 1.2 kg s^{-1} olması durumunda, çiçek tip şaşırtma levhalı gövde borulu ısı değiştirici için elde edildiği görülmüştür. Çiçek tip şaşırtma levhasının basınç düşüşü başına düşen ısı transfer oranını geleneksel tek parçalı şaşırtma levhasına göre %7-10 iyileştirebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

A_s	: Isı transfer alanı (m^2)
c_p	: Sabit basınçta özgül ısı ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
d_0	: Boru dış çapı (m)
h	: Isı taşınım katsayısı ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
L	: Boru uzunluğu (m)
\dot{m}	: Kütleli debi (kg s^{-1})
N	: Boru sayısı
Q	: Isı transfer oranı (W)
T	: Sıcaklık (K)
ΔP	: Basınç düşüşü (Pa)
ΔT_m	: Ortalama logaritmik sıcaklık farkı (K)
ρ	: Yoğunluk (kg m^{-3})

μ : Viskozite ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 k : Isı iletim katsayısı ($\text{W m}^{-1} \text{°C}^{-1}$)

İndisler

s : Gövde tarafı

w : Boru yüzeyi

in : Giriş

out : Çıkış

Kısaltmalar

CFD : Hesaplamalı akışkanlar dinamiği

KAYNAKLAR

- Ambekar AS, Sivakumar R, Anantharaman N, Vivekenandan M, 2016. CFD Simulation Study of Shell and Tube Heat Exchangers with Different Baffle Segment Configurations. *Applied Thermal Engineering*, 108: 999-1007.
- Bayram H, Sevilgen G, 2018. Numerical Investigation of the Effects of Different Baffle Types on the Thermal Performance of a Shell and Tube Heat Exchanger. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6(3): 58-66.
- Bichkar P, Dandgaval O, Dalvi P, Godase R, Dey T, 2018. Study of Shell and Tube Heat Exchanger with the Effect of Types of Baffles. *Procedia Manufacturing*, 20: 195-200.
- Cao Z, Du T, Liu Z, Zhai H, Duan Z, 2019. Experimental and Numerical Investigation on Heat Transfer and Fluid Flow Performance of Sextant Helical Baffle Heat Exchangers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 142: 118437.
- Gao B, Bi Q, Nie Z, Wu J, 2015. Experimental Study of Effects of Baffle Helix Angle on Shell-Side Performance of Shell-and-Tube Heat Exchangers with Discontinuous Helical Baffles. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 68:48-57.
- Genceli OF, 2017. Isı Değiştiricileri. Birsen Yayınevi, İstanbul.
- He L, Li P, 2018. Numerical Investigation on Double Tube-Pass Shell-and-Tube Heat Exchangers with Different Baffle Configurations. *Applied Thermal Engineering*, 143: 561-569.
- Kahraman G, 2020. Investigation of the Effect of Operating Conditions Change on Water Hammer in Hydroelectric Power Plants. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 20(4): 1445-1449.
- Li N, Chen J, Cheng T, Klemes JJ, Varbanov PS, Wang Q, Yang W, Liu X, Zeng M, 2020. Analysing Thermal-Hydraulic Performance and Energy Efficiency of Shell-and-Tube Heat Exchangers with Longitudinal Flow Based on Experiment and Numerical Simulation. *Energy*, 202: 117757.
- Ma L, Wang K, Liu M, Wang D, Liu T, Wang Y, Liu Z, 2017. Numerical Study on Performances of Shell-Side in Trefoil-Hole and Quatrefoil-Hole Baffle Heat Exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 123: 1444-1455.
- Maakoul AE, Laknizi A, Saadeddine S, Metouni ME, Zaitte A, Meziane M, Abdellah AB, 2016. Numerical Comparison of Shell-Side Performance for Shell and Tube Heat Exchangers with Trefoil-Hole, Helical and Segmental Baffles. *Applied Thermal Engineering*, 109: 175-185.
- Taher FN, Movassag SZ, Razmi K, Azar RT, 2012. Baffle Space Impact on the Performance of Helical Baffle Shell and Tube Heat Exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 44: 143-149.
- Wen J, Yang H, Wang S, Xu S, Xue Y, Tuo H, 2015. Numerical Investigation on Baffle Configuration Improvement of the Heat Exchanger with Helical Baffles. *Energy Conversion and Management*, 89:438-448.

- Yang JF, Zeng M, Wang QW, 2015. Numerical Investigation on Combined Single Shell-Pass Shell-and-Tube Heat Exchanger with Two-Layer Continuous Helical Baffles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 84: 103-113.
- Yang S, Chen Y, Wu J, Gu H, 2018. Influence of Baffle Configurations on Flow and Heat Transfer Characteristics of Unilateral Type Helical Baffle Heat Exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 133:739-748.
- You Y, Fan A, Huang S, Liu W, 2012. Numerical Modeling and Experimental Validation of Heat Transfer and Flow Resistance on the Shell Side of a Shell-and-Tube Heat Exchanger with Flower Baffles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55:7561-7569.

Doğal Elyaf Takviyeli Grafen Nanoplatelet Dolgulu Epoksi Matrisli Kompozitlerde Abrazif Aşınma

Yusuf Eren ERDOĞDU^{1*}, Şemsettin TEMİZ¹

ÖZET: Son yıllarda düşük maliyet, biyobozunurluk, hafiflik gibi özelliklerinden dolayı doğal elyaf takviyeli kompozitler bazı alanlarda sentetik elyaf takviyeli kompozitlere alternatif hale gelmiştir. Bu çalışmada, vakum destekli reçine transfer kalıplama (VDRTK) metodu ile üretilen jüt kumaş takviyeli ve farklı dolgu oranlarında (ağırlıkça % 0, 0.5, 1, 2) grafen nanoplatelet (GNP) dolgusu yapılmış epoksi matrisli kompozitlere abrazif aşınma testleri uygulanmıştır. Tribotestler pim-disk tipi tribotest cihazı kullanılarak 400 grit SiC zımpara kağıdı karşı yüzeyi üzerinde 5 N, 10 N ve 15 N yüklerde 1 m s^{-1} kayma hızında ve 200 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlerde ara yüzey sıcaklığı ve spesifik aşınma oranı değerleri takip edilmiştir. Spesifik aşınma oranının ağırlıkça %1 GNP dolgusunda minimum olduğu ve ara yüzey sıcaklığının genel olarak artan yük ile arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Doğal elyaf takviyeli polimer kompozit (DETPK), grafen nanoplatelet (GNP) dolgu, abrazif aşınma.

Abrasive Wear on Natural Fiber Reinforced Graphene Nanoplatelets Filled Epoxy Matrix Composites

ABSTRACT: In recent years, natural fiber reinforced composites have become an alternative to synthetic fiber reinforced composites in some areas due to their properties like low cost, biodegradability and lightness. In this study, abrasive wear tests were applied to jute fabric reinforced epoxy matrix composites filled with graphene nanoplatelets (GNPs) at different filling ratios (0, 0.5, 1, 2 wt.%), produced with vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) method. Tribotests were carried out using a pin-on-disk type tribotest device on the counterface of 400 grit SiC emery paper with 5 N, 10 N and 15 N loads at a sliding speed of 1 m s^{-1} and a sliding distance of 200 m. In the tests carried out, the interface temperature and specific wear rate values were followed. It has been found that the specific wear rate is minimal at 1 wt.% GNPs filler and the interface temperature generally increases with increasing load.

Keywords: Natural fiber reinforced polimer composite (NFRPC), grafen nanoplatelets (GNPs) filler, abrazive wear.

¹ Yusuf Eren ERDOĞDU (Orcid ID: 0000-0003-3255-8466), Şemsettin TEMİZ (Orcid ID: 0000-0002-6737-3720), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yusuf Eren ERDOĞDU, e-mail: eren.erdogdu@inonu.edu.tr

GİRİŞ

Kompozit malzemeler, en az iki ayrı fiziksel fazın birleşmesiyle oluşan ve bileşen malzemelerinden farklı olarak karışık özellikler gösteren malzeme sistemidir. Kompozit malzemelerle polimer, seramik veya metallerle tek başına elde edilemeyecek karma özellikler elde edilebilir (Groover, 2010). Bir bileşen takviye fazı olarak adlandırılır ve takviye fazının içine gömüldüğü faza ise matris adı verilir. Takviye fazı malzemesi elyaflar, parçacıklar veya pullar halinde olabilir ve matris fazı malzemeleri genellikle sürekli malzemelerdir (Kaw, 2006). Fiziksel ve mekanik özellikler, kompozit imalatı sırasında katı dolgu malzemesinin matris gövdesine dahil edilmesiyle daha da değiştirilebilir (Patnaik ve Nayak, 2018). Kompozitlerde takviye, elyaflar ve dolgu maddeleri şeklinde olabilir. Elyaflar matrise güç sağlayıp kompozitlerin mekanik özelliklerini arttırırken dolgu maddeleri ise sertliği, termal direnci, stabiliteyi, mukavemeti, aşınma direncini, gözenekliliği ve termal genleşme katsayısını artırır. Dolgular ana bileşenler de olabilir elyaflara ek olarak da eklenebilir. Ayrıca hemen hemen her temel reçine özelliğini değiştirebilir veya elyafli kompozitin özelliklerini artırabilir. Kompozitlerde istenen özellikleri elde etmek için uygun elyaf ve dolgu maddesi seçimi önemlidir (Agarwal ve ark., 2014).

Polimer kompozitlerin kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte, özellikle kullanım ömrünü tamamlayan elemanların yarattığı çevresel kirlilik büyük bir sorun haline gelmiştir. Bu nedenle son yıllarda polimer kompozitlerin kütlelerinin tamamının veya bir kısmının biyobozunur malzemelerden üretilmesine yönelik çok sayıda çalışma yürütülmüştür (Nirmal ve ark., 2012; Bajpai ve ark., 2013; Shuhimi ve ark., 2016; Deepak ve ark., 2017; Babu ve ark., 2018). Doğal elyafların polimer kompozitlerde takviye olarak tercih edilmesinde biyobozunurluk özelliğinin yanında özellikle düşük maliyet, hafiflik, imalat kolaylığı, işleme ekipmanına karşı düşük abrazif etki gibi önemli avantajlara sahip olmasının da payı büyüktür (Yousif and El-Tayeb, 2009; Nirmal ve ark., 2015). Ancak doğal elyaf takviyeli kompozit malzemeler, cam elyafı gibi geleneksel sentetik takviyelerle üretilen kompozitlere göre daha düşük mekanik özelliklere sahiptir. Bu nedenle sentetik elyaflarla üretilen kompozitlerle sadece mobilya, mimari paneller, spor malzemeleri ve otomotiv iç bileşenleri gibi yapısal olmayan uygulamalarda yarışabilirler (Ramadan ve ark., 2017). Bu nedenle doğal elyaf takviyeli kompozitlerin özelliklerini sentetik elyaf takviyeli kompozitlerle yapısal anlamda yarışabilir hale getirmek için çeşitli dolgular kullanılarak modifiye edilmesi işlemini güncelliğini koruyan ve araştırmacıların dikkatini çeken bir konudur. Doğal elyaflar arasında yüksek başlangıç mukavemeti ve sekant modülü, iyi boyutsal kararlılık, yüksek pürüzlülük katsayısı, kullanım kolaylığı, kopmada düşük uzama gibi ayırt edici özellikleri nedeniyle en popüler olanı jüt elyaftır (Ahmed ve ark., 2012). Diğer yandan, GNP de tribolojik uygulamalarda popülerdir. 2 boyutlu katmanlar arasındaki zayıf Van der Waals kuvveti, çok katmanlı grafende katmanlar arasında kaymanın kolaylaşmasına neden olarak sürtünme katsayısında azalmaya yol açtığından bu benzersiz özellik, araştırmacıları tribolojik uygulamalardaki grafenin potansiyelini değerlendirme konusunda motive etmektedir (Lahiri ve ark., 2014).

Bu çalışmada doğal elyaf olan düz örgü (plain) tipi jüt kumaş takviyeli, dolgusuz (%0 GNP) ve ağırlıkça %0.5, 1, 2 GNP dolgulu epoksi matrisli kompozitlerin farklı yükler altında abrazif aşınma davranışları incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Üretim Materyali

Çalışmada kompozit üretiminde doğal elyaf takviye malzemesi olarak Ganges Jute Private Limited firmasından alınan ve 313 gr m^{-2} yoğunluklu düz örgü tipi jüt kumaş kullanılırken, matris malzemesi olarak Nanografi Türkiye'den alınan ve özellikleri Çizelge 1'de gösterilen Huntsman Araldite LY 5052 epoksi reçine ve Aradur LY 5052 sertleştirici kullanılmıştır. Matrisi modifiye etmek için Nanografi

Türkiye’den alınan %99.5 saflıkta, 24 μm çapında ve 6 nm kalınlığında $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ özgül yüzey alanına sahip GNP kullanılmıştır.

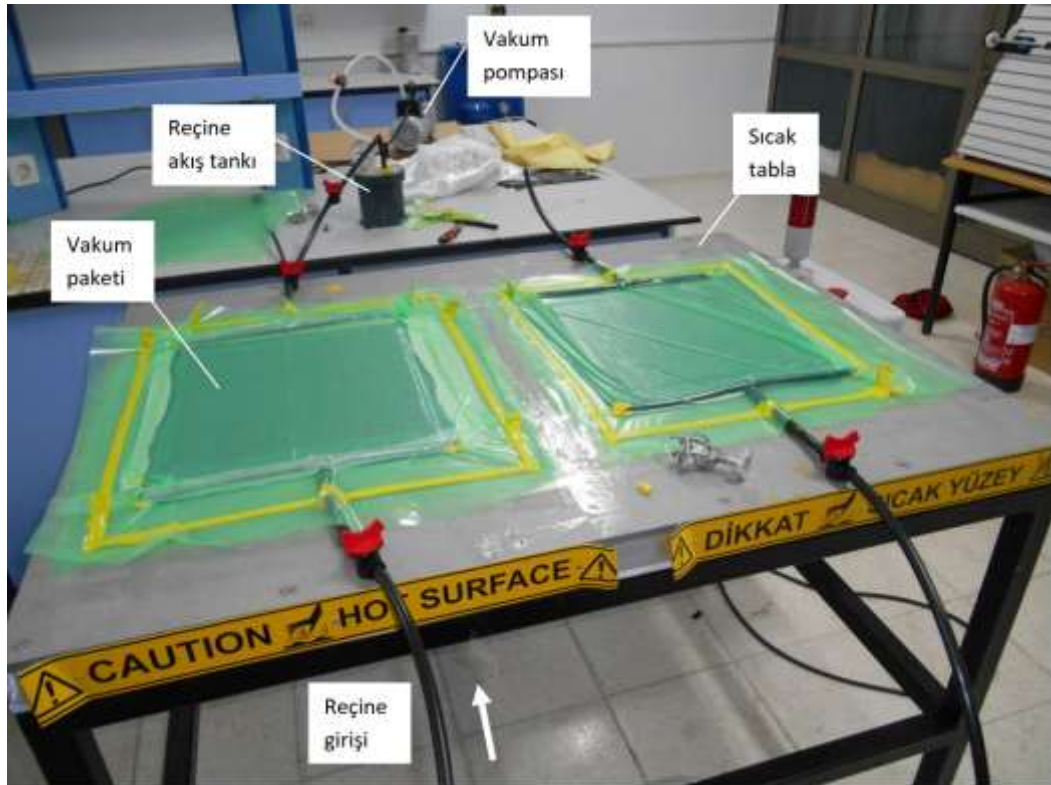
Çizelge 1. Reçine ve sertleştirici komponentlere ait özellikler (Anonim, 2012)

Komponent	Çekme modülü (GPa)	Poisson oranı	Viskozite (mPaS)	Yoğunluk (gr cm^{-3})
A: Araldite LY 5052	3-3.2*	0.35*	1000-1500	1.17
B: Aradur LY 5052			40-60	0.94

* : (A ve B'nin karışımı)

Kompozit Üretimi

Jüt kumaşlar 330 mm ayırıt uzunluğunda kare şeklinde kesildikten sonra kolay şekil alabilmesi ve dokusundaki tozlardan arındırılması amacıyla şebeke suyunda yıkandıktan sonra 5 gün oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra 8 kat şeklinde üst üste dizilen kumaşlar vakum destekli reçine transfer işlemi için Şekil 1’deki gibi paketlenmiştir.



Şekil 1. Vakum destekli reçine transfer işlemi

Epoksi ağırlıkça %72.5 ve sertleştirici ise % 27.5 oranlarında karıştırıldıktan sonra sisteme verilerek işlem başlatılmıştır. GNP dolgusu yapılan modifiye edilmiş reçinelerde ise önce ağırlıkça %0.5, 1, 2 oranlarında GNP toz halde Araldite LY5052’ye eklendikten sonra IKA RW 20 dijital karıştırıcı ile 1000 devir dakika⁻¹’da 10 dakika boyunca karıştırılarak reçineye dağılımı sağlanmıştır. Daha sonra GNP karışmış reçineye sertleştirici ilave edilerek aynı hızda 30 saniye daha karıştırıldıktan sonra vakum destekli reçine transfer işlemine geçilmiştir. İşlemden sonra vakum paketi sıcak tabla üzerinde 80 °C’de 16 saat boyunca kürlenmeye bırakılmıştır. Kürlenme işlemi bittikten sonra kompozit hazır halde paketten çıkarılmıştır.

Aşınma Testleri

Üretilen kompozit plakalar dekupaj testere yardımıyla daha küçük plakalar şeklinde kesildikten sonra By Laser EBH CNC lazer kesim tezgahında $\varnothing 10$ mm boyutlarında aşınma numuneleri kesilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Üretilen kompozit plakadan CNC lazer ile aşınma numunesi kesimi

Aşınma testleri için hazırlanan numunelerde test sonrası aşınma oranı hesabı yapılması için yoğunluk tayini yapılmıştır. Her bir plakadan kesilen numuneler için ayrı ayrı olacak şekilde rastgele seçilen numuneler için 0.1 mg hassasiyetine sahip Necklife FA 2004 hassas terazi yardımıyla kütle ölçülmüş ve bu numuneler içinde saf su bulunan 0.1 ml hassasiyetinde dereceli kaba atılarak hacimleri ölçülmüştür. Daha sonra ölçülen kütle değerleri ölçülen hacim değerlerine bölünerek numunelerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Kesilen numuneleri aşınma cihazına bağlayabilmek için düşük karbonlu çelik çubuktan $\varnothing 10 \times 12$ mm boyutlarında pimler torna tezgahında kesilerek hazırlanmıştır. Çelik pim ve kompozit aşındırma numuneleri BETA Kimya Mitre apel adhezifle birbirine yapıştırıldıktan sonra aşınma testine hazır hale gelmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Hazırlanan çelik pimler ve aşınma numuneleri

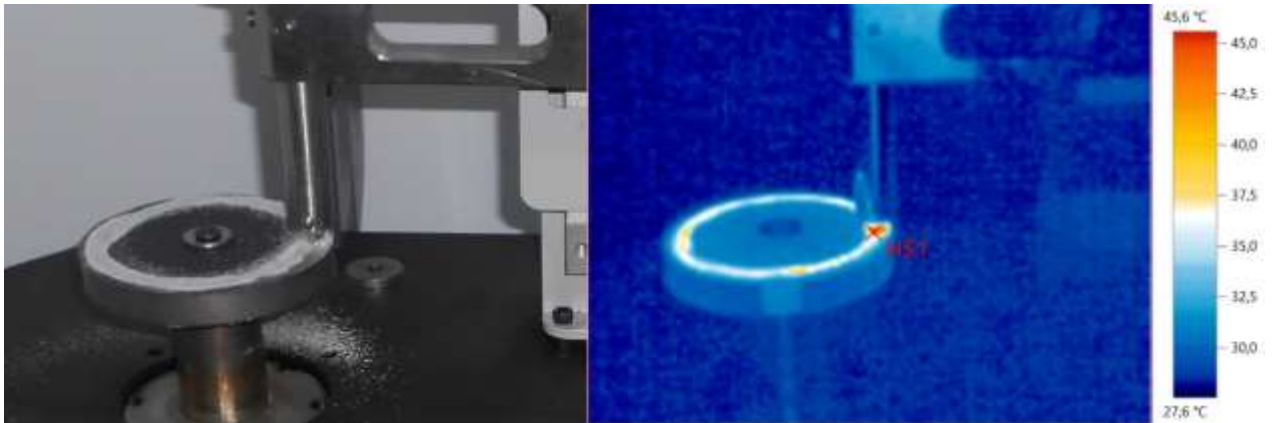
Aşınma numuneleri hazırlandıktan sonra sürtünme olayının diğer tarafı olan abrazif karşı yüzey hazırlanmıştır. Bunun için çelik disk yüzeyine BETA Kimya Mitre apel adhezifle 400 grit Hermes WS

Flex 18 C P 400 SiC zımpara kağıdı yapıştırılmıştır. Zımpara kağıdının yüzey pürüzlülüğü Time TR 3200 pürüzlülük ölçer ile numune uzunluğu 0.8 mm, pürüzlülük değerlendirme uzunluğu 4 mm olacak şekilde ölçülmüş ve Time 3200 –EN(1.0) programı yardımıyla pürüzlülük eğrileri alınmıştır. Son olarak Şekil 4'te gösterilen TURKYUS POD aşınma cihazı üzerinde 5,10 ve 15 N yükler altında 200 m kayma mesafesinde ve 1 m s^{-1} kayma hızında abrazif aşınma deneyleri yürütülmüştür.



Şekil 4. Aşınma deney düzeneği

Her bir deney yaklaşık 3 dakika 33 saniye boyunca sürmüş ve deneylerde Testo 875-1i termal kamera ile 30 sn aralıklarla sürtünmeli yüzeylerin termal görüntüleri alınarak ara yüzeydeki maksimum sıcaklığa sahip noktaların sıcaklıkları işaretlenerek takip edilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Ara yüzey sıcaklığı ölçümü

Her bir numune için test öncesinde ve test sonrasında Necklife FA 2004 hassas terazi ile 0.1 mg hassasiyetinde ölçüm yapılarak aşınan kütle (Δm) hesaplanmıştır. Daha sonra bu veriler yardımıyla spesifik aşınma oranı (W) değerleri hesaplanmıştır.

$$W = \frac{\Delta m}{\rho NL} \quad (1)$$

ρ : yoğunluk (gr cm^{-3})

N: yük (N)

L: kayma mesafesi (m)

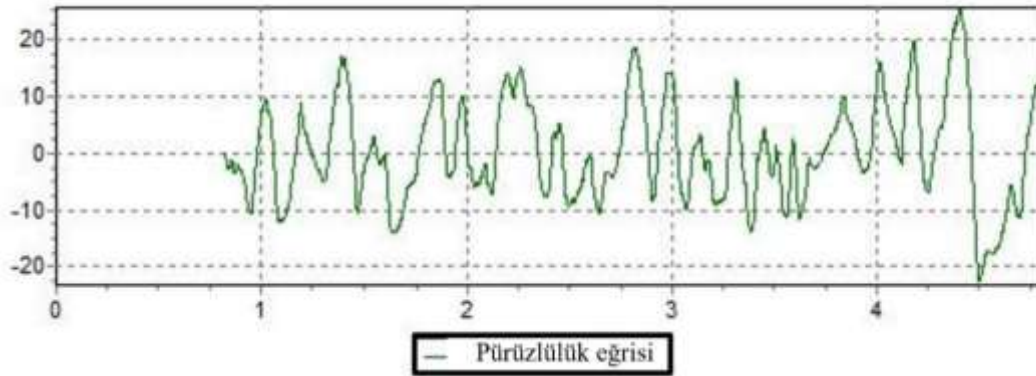
Abrazif aşınma testleri bitiminde sürtünmeli temasa maruz kalan yüzeylerden TriLine 2Mp USB stereo mikroskop ile görüntüler alınmış ve yorumlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yürütülen çalışmada karşı yüzey olarak kullanılan SiC zımpara kağıdına ait yüzey pürüzlülüğü değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Ayrıca ortalamaya en yakın ölçüme ait pürüzlülük eğrisi grafiği Şekil 6’da gösterilmiştir. Çizelge 2 ve Şekil 6’daki verilere bakıldığında karşı yüzeyin aşındırıcılığının üniforma yakın ve tutarlı sonuçlar almaya elverişli olduğu görülmektedir.

Çizelge 2. Yüzey pürüzlülüğü ölçüm değerleri

Ölçüm no	1	2	3	4	5	Ortalama
Ra (μm)	7.357	6.205	7.305	7.973	5.702	6.908



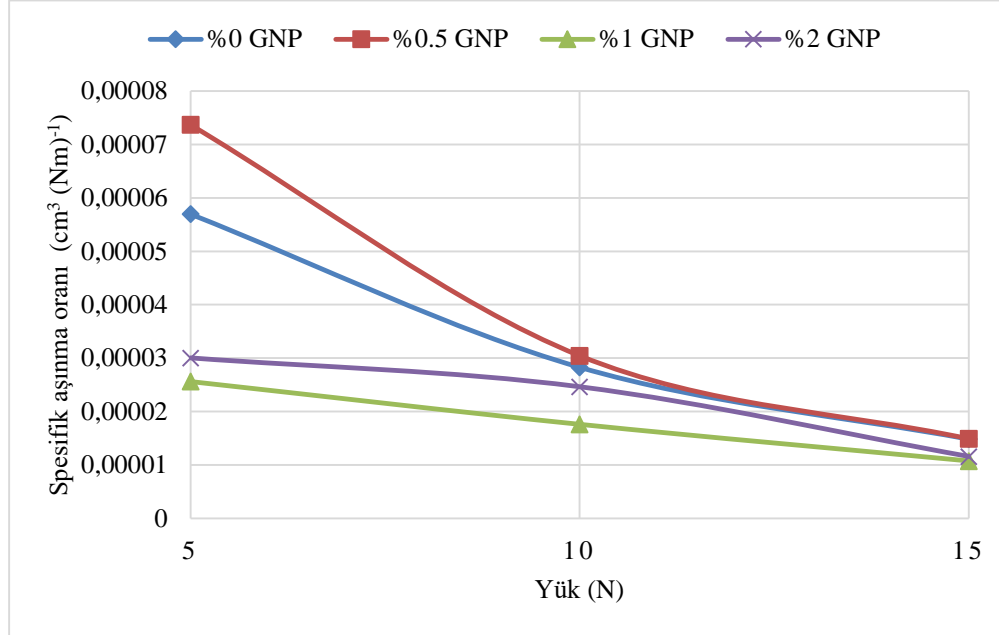
Şekil 6. Çekme testi sonrası numune örnekleri

Aşınma, bir çok parametreye bağlı karmaşık bir olgu olduğundan spesifik aşınma oranı değerlerine bakılarak yorumlanması daha doğru sonuçlar vermektedir. Spesifik aşınma oranının hesaplanmasında yoğunluk parametresine ihtiyaç duyulmaktadır. Farklı dolgu oranlarındaki numunelerin hesaplanan yoğunluk değerleri Çizelge 3’de verilmiştir. Çalışmada yürütülen testlere ait yüke bağlı spesifik aşınma oranı grafiği Şekil 7’de sunulmuştur.

Çizelge 3. Numunelerin hesaplanan yoğunlukları

Dolgu oranı	%0 GNP	%0.5 GNP	%1 GNP	%2 GNP
Yoğunluk (gr cm^{-3})	0.9740	1.2985	1.1909	1.0356

Çizelge 3'e bakıldığında GNP dolgusu yapılmasının numune yoğunluğunu artırdığı ancak GNP dolgu oranının artmasıyla birlikte numune yoğunluğunda azalma olduğu görülmektedir. GNP dolgu oranı arttıkça viskozite arttığından ve aglomerasyon yaşandığından malzeme içinde hava boşlukları oluşmakta ve bu durum da yoğunluğu düşürmektedir.



Şekil 7. Yüke bağlı spesifik aşınma oranı grafiği

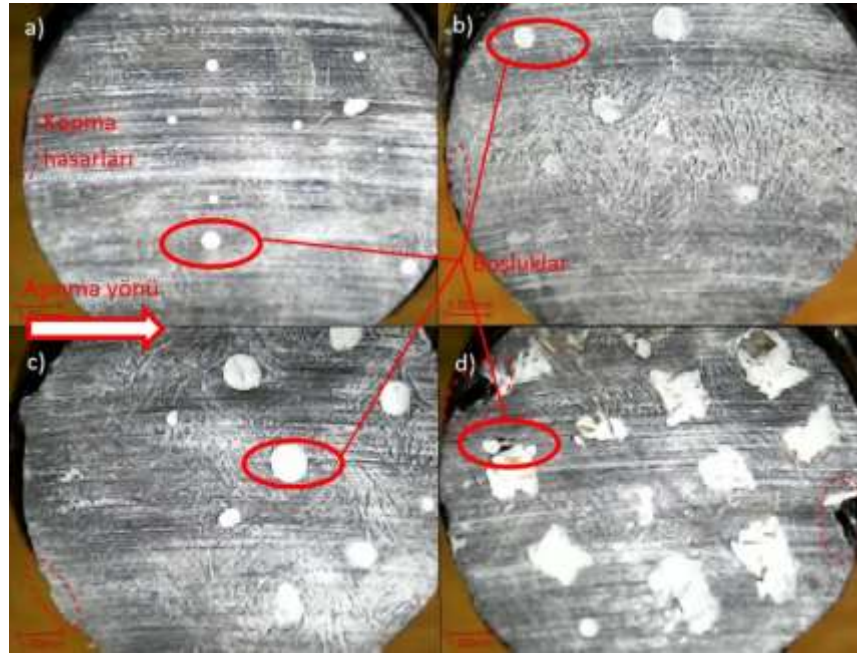
Şekil 7'de numunelerin spesifik aşınma oranlarına bakıldığında %1 GNP dolgusu yapmanın aşınma direnci açısından en optimum koşulları sağladığı görülmektedir. %0.5 GNP dolgusunda ise aşınma direncinin dolgusuz numunelere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak, uygulanan yük arttıkça %0.5 GNP dolgulu numunelerin spesifik aşınma oranı değerleri dolgusuz numunelere yaklaşmaktadır. Ayrıca yük arttıkça spesifik aşınma oranının ayırt edici özelliğinin azaldığı ve eğrilerin eğilimine bakıldığında literatürdeki başka çalışmalarla benzer şekilde (Kumar ve ark., 2020) 15 N yükten daha büyük yüklerde kıyaslamalarda kullanmanın belirleyici olmadığı görülmektedir. Şekil 7'deki sonuçlar değerlendirilirken iki hususa dikkat etmek gerekir:

Birincisi, GNP dolgusu yapılıncaya viskozitenin artmasına (Erdoğan ve ark., 2018) bağlı olarak boşlukların oluşması ve matris ile takviye elyaflar arasındaki arayüz yapışmasının azalmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda aşınmaya bağlı kopma hasarları oluşmakta ve aşınma döküntüsü kütlesi artmaktadır. Şekil 8'de a)'dan d)'ye doğru gidildikçe eliptik bölgelerle gösterilen boşluklu yapının ve kesikli eliptik bölgelerle gösterilen aşınmaya bağlı kopma hasarlarının arttığı görülmektedir.

İkinci olarak da GNP'nin sürtünme katsayısını düşürücü etkisi olduğundan (Lahiri ve ark., 2014) aşınma direnci sağlamaktadır. %2 GNP dolgusu yapılmış numunelerde boşluklu yapının çok fazla olmasına karşın spesifik aşınma oranının düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, ikinci tespitten birinciden baskın olmasıyla açıklanabilir.

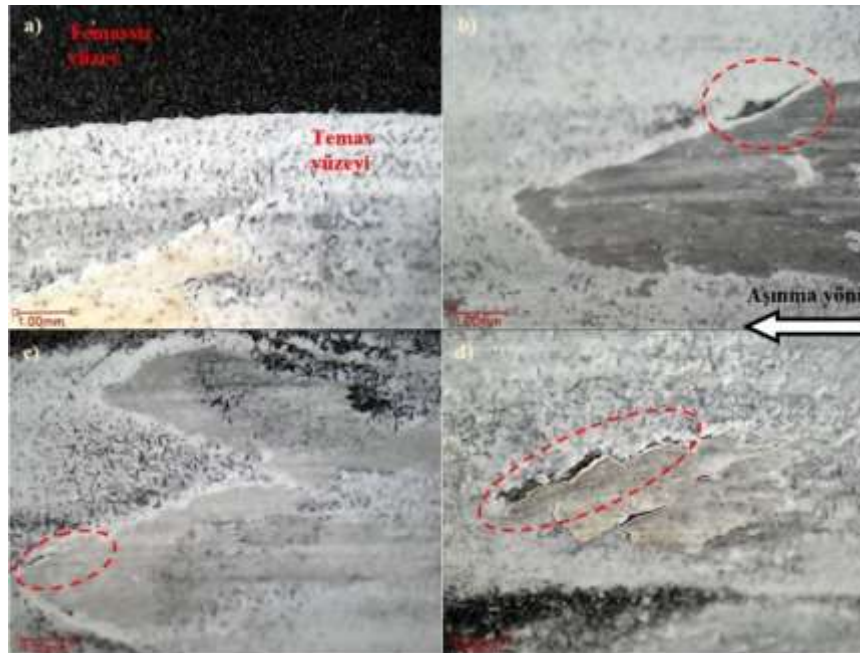
Şekil 8'de tüm numunelerde aşınma yönüne paralel çizgilenmeler göze çarpmaktadır. Bu çizgiler pulluklanma mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir. Ayrıca, görünen beyaz bölgeler boşluklara aşınma döküntülerinin dolmasıyla oluşmuştur. Şekil 8 d)'ye bakıldığında, bu bölgeler toplam yüzeyin yarıya yakın kısmını oluşturmaktadır. Bu da GNP dolgu oranının artmasıyla birlikte temas yüzeyi alanının azaldığını ve dolayısıyla temas yüzeyi basıncının arttığını göstermektedir. Artan yüzey

basıncı, uygulanan yükün etkisini artırdığından aşınma açısından dezavantajlı bir durum oluşturmaktadır. GNP dolgusunun neden olduğu tüm dezavantajlara rağmen, GNP'nin aşınma direncini artırması nedeniyle %2 GNP dolgusu yapılan numunelerde beklenilenden dahi iyi sonuçlara ulaşılmıştır.



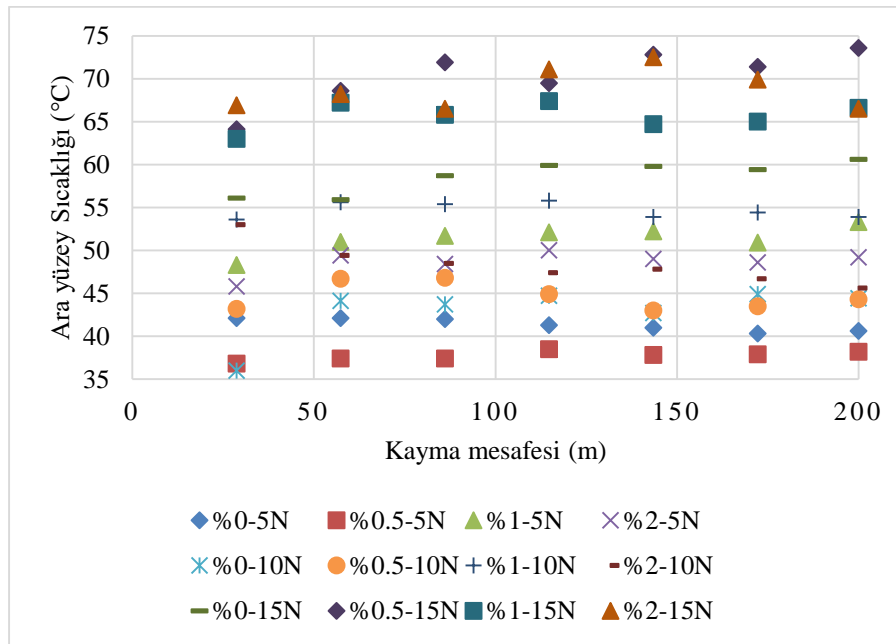
Şekil 8. 10 N yük altında aşınan numunelerin yüzey görüntüleri
a) %0 GNP, b) %0.5 GNP, c) %1 GNP, d) %2 GNP

Yapılan deneylerde tüm numunelerde kısa süre içinde aşındırıcı zımpara kağıdı yüzeylerinin Şekil 9'da görüldüğü gibi aşınma döküntülerinin oluşturduğu bir tabakayla kaplandığı gözlemlenmiştir. Bu sayede abrazif yüzeyin aşındırıcı etkisi kısmen azalmıştır. Ayrıca Şekil 9'da eliptik bölgelere bakıldığında sıvanan aşınma ürününün yüzeye zarar vermeden aşındırıcıdan yer yer ayrıldığı görülmektedir. Bu bölgelerde abrazif yüzey tekrar devreye girerek aşındırmaya devam etmektedir.



Şekil 9. 10 N yük altında abrazif karşı yüzeye ait görüntüler
a) %0 GNP, b) %0.5 GNP, c) %1 GNP, d) %2 GNP

Abrazif aşınma deneylerinde takip edilen diğer bir parametre de sürtünmeli temasın olduğu ara yüzey sıcaklığıdır. Numunelerin ara yüzey sıcaklıkları Şekil 10'da sunulmuştur. Ara yüzey sıcaklığının genellikle artan yük ile birlikte arttığı, GNP dolgusunun ise düzenli bir etki oluşturmadığı görülmektedir. Kayma mesafesine bakıldığında ise; başlangıçta ara yüzey sıcaklığı artan kayma mesafesiyle yükselirken daha sonra abrazif taneciklerin arasının kompozit malzemeyle dolması ve ısıl dengeye ulaşılması nedeniyle belirgin değişimler gözlenmemiştir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde sürtünmeli ara yüzeye ait en düşük sıcaklık 36°C iken en yüksek sıcaklık 73.6°C olarak ölçülmüştür. Bu sıcaklık aralığı kompozit malzemede yapısal olarak değişikliğe neden olacak düzeyde değildir ancak artan sıcaklığın Şekil 9'da gösterilen aşınma döküntülerinin sıvanmasıyla oluşmuş nispeten kaygan yüzeyin geliştirdiği aşınma direncine katkısı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 10. Mesafeye bağlı ara yüzey sıcaklığı grafiği

SONUÇ

Yürütülen çalışmada VDR TK ile üretilen jüt kumaş takviyeli ve farklı oranlarda GNP dolgusu yapılmış epoksi matrisli kompozit numunelerin farklı yükler altında abrazif aşınma davranışları incelenmiş ve spesifik aşınma oranları kıyaslanarak farklı oranlarda GNP dolgusu yapmanın malzemenin tribolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışma bitiminde ulaşılan sonuçlar şunlardır:

- ❖ Ara yüzey sıcaklığı genellikle artan yüklerle birlikte artmaktadır.
- ❖ GNP dolgusu yapmak bir yandan sürtünme kuvvetini azaltıcı etki yaparken diğer yandan boşluklu yapıya ve elyaf-matris arayüz yapışmasının azalmasına neden olmaktadır.
- ❖ GNP dolgusu yapmak aşınmayı genel olarak azaltmaktadır. Ağırlıkça %1 oranında GNP dolgusu yapmak daha ideal bir aşınma direnci yaratmaktadır.
- ❖ Matrise GNP dolgu yapılmasıyla viskozite artışına bağlı boşluk oluşumu gibi üretimde ortaya çıkan olumsuzluklar azaltılabilirse GNP'nin sürtünme kuvvetini azaltıcı etkisi daha belirgin şekilde ortaya çıkarak iyi bir aşınma direnci sağlayacağı düşünülmektedir. Bunu sağlamak için daha küçük boyutlu GNP kullanılması önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “FBA-2019-1750” kodlu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Agarwal G, Patnaik A, Sharma RK, 2014. Thermo-mechanical properties and abrasive wear behavior of silicon carbide filled woven glass fiber composites. *Silicon*, 6.3:155-168.
- Ahmed KS, Khalid SS, Mallinatha V, Kumar SJA, 2012. Dry sliding wear behavior of SiC/Al₂O₃ filled jute/epoxy composites. *Materials & Design* (1980-2015), 36:306-315.
- Anonim, 2012. Advanced Materials Araldite®LY 5052 / Aradur®5052 Cold Curing Epoxy Systems. https://samaro.fr/pdf/FT/Araldite_FT_LY_5052_Aradur_5052_EN.pdf (Erişim Tarihi: 10.10.2020).
- Babu TN, Singh R, Dogra S, 2018. Wear characteristics of epoxy resin based composites reinforced with aloe fibers in combination with Al₂O₃/SiC. *Materials Today: Proceedings*, 5.5:12649-12656.
- Bajpai PK, Singh I, Madaan J, 2013. Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites. *Wear*, 297.1-2: 829-840.
- Deepak P, Sivaraman H, Vimal R, Badrinarayanan S, Vignesh Kumar R, 2017. Study of wear properties of jute/banana fibres reinforced molybdenum disulphide modified epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*, 4.2:2910-2919.
- Erdoğan YE, Korkmaz EE, Önal T, Önal Y, Temiz Ş, 2018. Epoksi reçinede partikül takviye oranının viskozite ve sıcaklık değişimine etkisinin araştırılması. 1. Uluslararası Battalgazi Multi Disipliner Çalışmalar Kongresi, 7-9 Aralık 2018, Malatya.
- Groover MP, 2010. *Fundamentals of Modern Manufacturing*. Wiley, 187, The USA.
- Kaw AK, 2006. *Mechanics of Composite Materials*. Taylor & Francis Group, 2, The USA.
- Kumar S, Singh KK, Ramkumar J, 2020. Comparative study of the influence of graphene nanoplatelets filler on the mechanical and tribological behavior of glass fabric-reinforced epoxy composites. *Polymer Composites*, 2020:1-15.
- Lahiri D, Hec F, Thiesse M, Durygin A, Zhang C, Agarwal A, 2014. Nanotribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced ultra high molecular weight polyethylene composites. *Tribology International*, 70:165-169.
- Nirmal U, Hashim J, Low KO, 2012. Adhesive wear and frictional performance of bamboo fibres reinforced epoxy composite. *Tribology International*, 47:122-133.
- Nirmal U, Hashim J, Megat Ahmad MMH, 2015. A review on tribological performance of natural fibre polymeric composites. *Tribology International*, 83:77-104.
- Patnaik TK, Nayak SS, 2018. Development of silicon carbide reinforced jute epoxy composites: Physical, mechanical and thermo-mechanical characterizations. *Silicon*, 10.1:137-145.
- Ramadan N, Taha I, Hammouda R, Abdellatif MH, 2017. Behaviour of hybrid SiC/Jute epoxy composites manufactured by vacuum assisted resin infusion. *Polymers & Polymer Composites*, 25.5:333-344.
- Shuhimi FF, Abdollah MFB, Kalam MA, Hassan M, Mustafa A, Amiruddin H, 2016. Tribological characteristics comparison for oil palm fibre/epoxy and kenaf fibre/epoxy composites under dry sliding conditions. *Tribology International*, 101:247-254.
- Yousif BF, El-Tayeb NSM, 2009. Mechanical and wear properties of oil palm and glass fibres reinforced polyester composites. *International Journal of Precision Technology*, 1.2:213-222.

Polietereterketon ve Kompozitlerinin Polyester Matrisli Termoset Kompozit Malzemesine Karşı Aşınma ve Sürtünme Performanslarının İncelenmesi

Hüseyin ÜNAL¹, Kemal ERMİŞ^{2*}

ÖZET: Bu çalışma, elektriksel kontak kesici uygulamalarında kullanılabilecek aşınmaya dayanıklı en iyi polimer veya polimer kompozit çiftini bulmayı hedeflemiştir. Bunun için disk üzerinde pim aşınma düzeneği kullanılmıştır. Pim malzemesi olarak katkısız poli-eter-eter-keton (PEEK) polimeri ile ağırlıkça %20 ve %30 oranında cam elyaf (CE) takviyeli PEEK kompozitleri kullanılmıştır. Karşı disk malzeme olarak ise uzun cam elyaf takviyeli ve kalsiyum karbonat mineral dolgulu doymamış polyester kompozit malzeme kullanılmıştır. Tribolojik deneylerde cam elyaf katkı oranının aşınmaya etkisi incelenmiş aynı zamanda uygulanan basıncın etkisi de araştırılmıştır. Tribolojik testler, oda sıcaklığında 1.77, 3.53 ve 5.30 MPa basınçlar altında ve 30 m/dak kayma hızında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, en yüksek aşınma oranı 5.30 MPa basınç altında $4.42 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ değerine sahip PEEK+%30CE polimer kompozitinde elde edilmiştir. En düşük aşınma oranı ise 1.77 MPa basınç altında $1.13 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ değeri ile katkısız PEEK polimerinde elde edilmiştir. Çalışma sonucunda teste tabi tutulan malzemeler arasında, uzun cam elyaf takviyeli ve kalsiyum karbonat dolgulu katkısız polyester kompozit malzemesi ile katkısız PEEK polimer çifti, elektrik kontak kesici uygulamaları için en uygun çift olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Triboloji, termoplastikler, kompozitler, PEEK, cam elyaf

Investigation of Wear and Friction Performance of Polyetheretherketone and its Composites against Polyester Matrix Thermoset Composite Material

ABSTRACT: This study aims to find the best wear resistant polymer or polymer composite pair that can be used in electrical contact breaker applications. For this, the pin-on-disc (PoD) wear test machine was used. Poly-ether-ether-ketone (PEEK) polymer and 20% and 30% by weight glass fiber (GF) reinforced PEEK composites were used as pin material. Long glass fiber reinforced and calcium carbonate mineral-filled unsaturated polyester composite material was used as the counterpart material. In the tribological experiments, while the effect of glass fiber reinforcement on wear was examined, the effect of the applied pressure was also investigated. The highest wear rate was obtained in PEEK+30% GF polymer composite with $4.42 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ under 5.30 MPa pressure, while the lowest wear rate was obtained with $1.13 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ under 1.77 MPa pressure. As a result of the study, it was determined that among the materials subjected to the wear test, the long glass fiber reinforced and calcium carbonate filled pure polyester composite material and the pure PEEK polymer pair were the most suitable pairs for electrical contact breaker applications.

Keywords: Tribology, thermoplastics, composites, PEEK, glass fiber

¹ Hüseyin ÜNAL (Orcid ID: 0000-0003-0521-6647), Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

² Kemal ERMİŞ (Orcid ID: 0000-0003-3110-2731), Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Kemal ERMİŞ, e-mail: ermis@subu.edu.tr

GİRİŞ

Polimer ve polimer esaslı kompozit malzemeler endüstrinin değişik alanlarında her geçen gün kullanımı yaygınlaşan polimer malzemelerdir. Endüstriyel uygulamalarda hafiflik, yüksek kimyasal direnç, ısı, elektrik ve ses yalıtkanlık özelliği, yüksek tokluk, korozyon direnci, kolay işlenebilirlik, iyi görünüş, renklendirilebilirlik ve düşük maliyet gibi birçok avantajlı yönleri olmasına rağmen düşük sıcaklık direnci, düşük mukavemet, düşük çevre koşullarına direnç, düşük sertlik ve çizilme gibi dezavantajlara da sahiptir. Saf haldeki polimer malzemelerin düşük mekanik özellikleri, kötü ısı iletkenliği ve düşük aşınma direnci gibi özellikleri endüstriyel uygulamalardaki kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, polimer malzemelerin tribolojik, mekanik ve ısı özelliklerini geliştirmek için katkısız polimerlerin bünyesine değişik özellikli dolgu ve takviye malzemeleri ilave edilmiştir (Kohan, 1995; Zweifel ve ark., 2009; Meddad ve Fisa, 1997; Washabourg, 1987; Kyu ve ark., 1996; Tanaka ve Kawakami, 1982; Bijwe ve ark., 1990; Bahadur ve Tabor, 1984; Gachter ve Müller, 1993; Nielsen, 1974; Xing, 1996; Tanaka, 1999; Wiebeck ve ark., 1998; Horák ve ark., 2005; Tjong ve Meng, 1999; Taesler ve ark., 1996; Pukanszky, 1990; Choon Kang ve Won Chung, 2003; Samyn ve ark., 2003). Dolayısıyla farklı katkı ve mukavemet artırıcı ilaveli polimerler malzemeler, uçak, otomotiv, elektrik/elektronik, makine, kimya ve elektrikli ev aletleri gibi birçok endüstriyel sektörde tercih edilmektedir (Anonymous, 2019; Anonymous, 2015; Anonymous-Electrically, 2020; Anonymous-Carbon, 2020; Anonymous-PP, 2020; Anonymous-Aircraft, 2020; Anonymous, 2012). Endüstride yaygın kullanılan termoplastik polimerler, poliamid 6 (PA 6), poliamid 66 (PA 66), poliamid 46 (PA 46), polikarbonat (PC), polioksimetilen (POM), polibütilen tereftalat (PBT), polibütilentereftalat (PET), polifenilensülfid (PPS), polietereterketon (PEEK), politetrafloretillen (PTFE), polipropilen (PP) gibi malzemelerdir (Anonymous, 2005; Anonymous, 2018; Anonymous, 2017; Anonymous-Components, 2020; Anonim, 2020). Doymamış polyester, epoksi, poliüretan, fenolik reçineler de endüstride yaygın kullanılan termoset çeşidi polimerlerdir (Anonim, 2015; Anonim-Fenolik, 2015; Anonim, 2018; Anonim, 2008). Hem termoplastik hem de termoset polimerlere cam elyaf, karbon elyaf, aramid elyaf gibi mukavemet artırıcı katkıları ilave edilerek polimer kompozit malzemelerin mekanik, termal ve tribolojik özellikleri iyileştirilebilmektedir (Pecorini ve Hertzberg, 1994; Shiao ve ark., 1994; Plamen ve ark., 2005; Li ve ark., 2010; Yuanjian ve Isaac, 2008; Unal ve ark., 2004).

Endüstride kullanılan polimerlerden bazıları, hafiflik, yüksek kimyasal direnç, elektriksel yalıtkanlık, yüksek tokluk, korozyon direnci, kolay şekillendirilebilme, güzel görünüş, renklendirilebilirlik ve düşük maliyet gibi üstün özellikleri sebebiyle elektrik endüstrisinin bazı uygulamalarında kullanımı için aday haline gelmişlerdir. Bu polimer ve polimer kompozitlerden bazıları, PEEK, PTFE, PA6, PA 66, PA 46, PPS, epoksi ve doymamış polyester ön plana çıkmaktadır. Bu malzemeler, elektrik endüstrisinde, özellikle yüksek voltaj uygulamalarında tercih edilen aday malzemeler arasına girmiştir. PTFE şu anda yüksek kimyasal direnç, düşük sürtünme katsayısı ve yüksek sıcaklık stabilitesi gibi benzersiz özellikleri nedeniyle yüksek performanslı mekanik contalarda artan kullanım alanı bulmaktadır (Lewis, 1986; Blanchet ve Kennedy, 1991). Bununla birlikte, PTFE'nin aşınma direnci düşüktür. PTFE polimerinin aşınma performansı, karbon elyaf, cam elyaf (Tanaka ve Kawakami, 1982), MoS₂ (Bahadur ve Tabor, 1984; Bijwe ve ark., 1990), bronz ve grafit (Tanaka ve Kawakami, 1982) gibi uygun dolgu maddelerinin ilave edilmesiyle önemli ölçüde geliştirilebilmektedir. Tanaka ve Kawakami (1982) cam elyaf ve MoS₂ katkıların PTFE polimerinin sürtünme ve aşınma özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Tribolojik incelemeleri sonucunda, cam elyaf katkıları PTFE polimerinin dayanımını artırmada etkisinin büyük olmasına rağmen, ağır yükleme koşullarında kırılmaya sebep olmakta ve temas yüzeylerinde aşınmaya neden olduklarını gözlemlemişlerdir.

Yüksek performanslı PEEK polimeri yüksek mukavemet, elastiklik modülü, yüksek camsı geçiş sıcaklık değeri, yüksek ergime sıcaklığı, mükemmel tokluk, termal kararlılık, kolay işlenebilme, kimyasal inertlik, iyi aşınma ve sürtünme direnci özellikleri nedeniyle son yıllarda endüstrinin uygulamalarda birçok alanda kullanılmıştır (Anonymous-PEEK, 2019; Anonymous-Polyetheretherketone, 2020; Anonymous- PEEK, 2020; Anonymous- Anonymous, 2020. Materials, 2020). Bazı araştırmacılar önceki yıllarda yaptığı araştırmalarda (Friedrich, 1986; Cogswell, 1992; Biron M, 2013) PEEK polimerinin ayrıca taşıyıcı ve kaydırıcı malzeme olarak giderek daha önemli bir rol oynadığını ifade etmişlerdir. PEEK polimerinin özellikle son yıllarda ümit verici sürtünme ve aşınma dirençli bir malzeme olduğu ifade edilmektedir. Bununla ilgili literatürde PEEK polimerinin sürtünme ve aşınması ile ilgili birçok çalışmaya rastlanmaktadır (Ji ve ark., 2015; Zsidai ve Katai, 2016; Yang ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018; Hamilton ve Munoz-Escalona, 2019; Sun ve ark., 2019; Kinvi-Dossou ve ark., 2019; Ghazzawi ve ark., 2020). Bunlardan, Ji ve ark. (2015) cam elyaf takviyeli PEEK'in (GF) mikroskobik mekanik özellikleri (sürtünme, aşınma vb.) ve işlenebilirliğini incelemişlerdir. Zsidai ve Katai (2016) daha önceki çalışmalarda sunulan veriler arasında bir fark gözlemlemişler ve elde ettikleri veriler, PEEK (yüksek) ve PA6 (düşük) sürtünmesi arasında farklılıklar göstermiş fakat aşınma sonuçlarını benzer bulmuşlardır. Xu ve ark. (2018) tek yönlü CGF / PEEK kompozitlerin gerilme özellikleri üzerindeki etkisini dört farklı kalıplama sıcaklığı, altı farklı kalıplama süresi ve üç farklı soğutma oranı içeren farklı koşullar altında araştırmışlardır. Kinvi-Dossou ve ark. (2019) kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir.

Sürtünme ve aşınma, mühendislikteki malzeme bileşenlerinin ve montaj yöntemlerinin değiştirilmesine yol açan en yaygın üç endüstriyel sorundan biridir; diğer ikisi yorulma ve korozyondur. Bazı araştırmacılar (Hutchings, 1989; Tewari ve ark., 1989) polimer malzemeler arasındaki sürtünmenin iki ana mekanizma olan deformasyon ve yapışmadan kaynaklandığını ifade etmektedirler. Deformasyon mekanizması, birbirlerine temas eden malzemelerin temas bölgesindeki enerjinin tamamen dağılmasını içerir. Yapışma bileşeni polimerin sürtünmesinden sorumludur ve malzemenin kütlesindeki polimer zincirleri arasındaki zayıf bağlanma kuvvetlerinin kırılmasının bir sonucudur.

Birçok bilim adamı, polimer ve polimer kompozit malzemelerin aşınma ve sürtünme davranışı üzerindeki parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Bu parametrelerden bazıları, aşınma test koşulları, malzeme çifti temas geometrisi ve ortam şartları gibi parametrelerdir. Birçok araştırmacı (Lawrence ve Stolarski, 1989; Yamaguchi, 1990; Hooke ve ark., 1996), polimer malzemelerin sürtünme katsayısının genel olarak azaltılabileceğini ve doğru malzeme kombinasyonları seçilerek aşınma direncinin iyileştirilebileceğini ifade etmektedirler. Araştırmacılarından bazıları (Santner ve Czichos, 1989; Unal ve Mimaroglu, 2003) metalik malzemelere sürtünen polimerler malzemelerin sürtünme katsayısının uygulanan yükün artmasıyla azaldığını gözlemlerken, diğer araştırmacılar da (Yamaguchi, 1990; Da Silva ve ark., 1999) uygulanan yükün artmasıyla sürtünme katsayısı değerinin arttığını tespit etmişlerdir. Bunun sebebi olarak, belirli bir kritik yük değerini aştıktan sonra polimer malzemeler yumuşayarak karşı disk malzeme üzerinde kalın tabakalar olarak yapışması ile sürtünme katsayısının arttığı olarak ifade edilmiştir. Ludema ve Tabor (1966) polimer esaslı malzemelerin sürtünme katsayısı ile sönümleme kaybı faktörü arasında test sıcaklığına bağlı olarak iyi bir korelasyon olduğunu göstermiştir. Bazı araştırmacılar ise aşınma direnci ve sürtünme katsayısının normal yük, kayma hızı ve sıcaklıktan büyük ölçüde etkilendiğini bildirmişlerdir (Watanabe, 1968; Bahadur ve Tabor, 1985). Unal ve Mimaroglu (2003) saf PTFE ile bronz, karbon ve cam elyaf takviyeli PTFE kompozitlerin kuru kayma şartlarındaki aşınma ve sürtünme davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmalarında sürtünme katsayısının normal yükten

büyük ölçüde etkilendiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca Hu (2000) POM ve MC-POM polimerlerinin sürtünme katsayılarının uygulanan yükün artırılması ile azaldığını belirlemiştir.

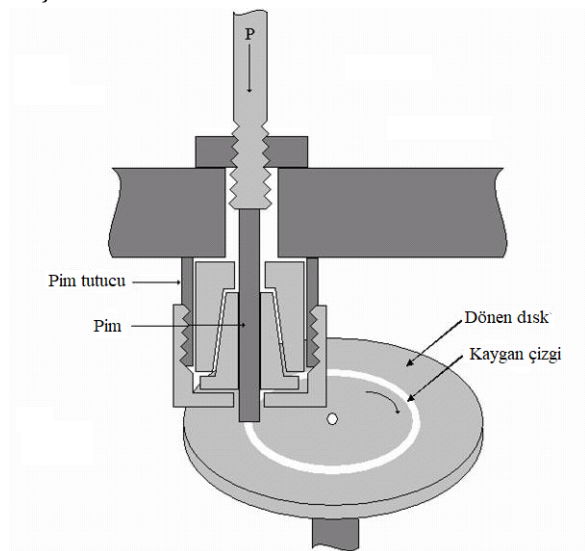
Gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucunda PEEK polimer ve PEEK kompozitlerin aşınma ve sürtünme davranışları üzerinde birçok çalışmaya rastlanmıştır. Ancak PEEK polimer-polimer üzerine pek çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple bu deneysel çalışmada elektriksel yalıtım uygulamalarında kullanılabilen amacıyla katkısız PEEK polimeri, %20 cam elyaf takviyeli PEEK (PEEK+%20CE) ve %30 cam elyaf takviyeli PEEK (PEEK+%30CE) termoplastik kompozitlerin doymamış polyester esaslı termoset polimerine karşı sürtünme ve aşınma davranışları incelenmiştir. Sürtünme ve aşınma testleri, disk üzerinde pim olacak şekilde düzenlenmiş bir test düzeneğinde ve kuru kayma koşullarında gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada aşağıda Şekil 1’de şematik resmi verilen pim-disk aşınma test cihazı kullanılmıştır. Gerçekleştirilen tribolojik testlerde, Ketron 1000 PEEK kodlu Quadrant firmasından temin edilen katkısız PEEK polimeri ile Victrex PEEK 450GL20 kodlu %20 cam elyaf takviyeli PEEK kompoziti (PEEK+20%CE) Victrex firmasından ve Ketron GF 30 PEEK kodlu %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompoziti (PEEK+30%CE) Quadrant firmasından temin edilmiştir. Karşı disk malzeme olarak %25 cam elyaf takviyeli ve %40 kalsiyum karbonat katkılı doymamış polyester esaslı termoset kompozit malzemesi (UPET+%25CE+%40CaCO₃) kullanılmıştır. Aşınma ve sürtünme deneylerinde ağırlık olarak %40 oranında kalsiyum karbonat ve %25 oranında cam elyaf takviyeli termoset polyester esaslı kompozit malzeme, elektriksel yalıtkanlık ve nem direnç özelliklerinden dolayı karşı disk malzeme olarak kullanılmış olup mutlaka kullanılması gereken ve vazgeçilmez özelliği olan bir malzemedir. Karşı disk malzemeyi üretmek için termoset polyester reçine Poliya Polyester, İstanbul firmasından temin edilmiştir. 13 µm çapında ve 12 mm uzunluğunda cam elyaflar, Cam Elyaf Sanayi, İstanbul’dan, 10 µm partikül boyutlu kalsiyum karbonat dolgu maddesi ise Omya Madencilik firması, İstanbul’dan temin edilmiştir.

Deneysel çalışma ve düzeneği

Disk üzerindeki pim olacak şekilde özel olarak dizayn edilmiş bir aşınma test cihazının şematik diyagramı Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Triboloji deneylerinde kullanılan test cihazının şematik gösterimi

Tribolojik testler, bir kola sabitlenmiş bir polimer pimin bir elektrik motorundan aldığı hareketle dönen bir doymamış polyester esaslı termoset polimer diskin birbirine temas ettiği bir aşınma test cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan polimer pim numunenin boyutları 6x50 mm uzunluğundadır. Burada 6 mm pim çapı ve 50 mm ise pimin uzunluğudur. Aşınma ve sürtünme deneylerinde, karşı disk malzeme olarak %25 (ağırlık olarak) cam elyaf takviyeli ve %40 kalsiyum karbonat katkılı doymamış polyester esaslı kompozit malzemesi kullanılmıştır. Disk malzemeler 10 mm kalınlığında ve 120 mm çapında olacak şekilde yine hacim kalıplama tekniği ile ticari bir firmada sıcak pres kullanılarak üretilmiştir. Doymamış polyester esaslı kompozit malzemeler, bir elektriksel parça imalatı gerçekleştiren bir firmanın desteği ile firma bünyesindeki makinalar (havuz, mikser ve sıcak pres) kullanılarak üretilmiştir. Termoset esaslı polyester esaslı kompozit malzemelerin üretimini gerçekleştirmek için ilk olarak ana matris malzeme olan doymamış polyester ile akışkanlığı sağlayıcı stiren 100:25 oranında karıştırılmıştır. İkinci aşamada çapraz bağlayıcı özelliğe sahip metil-etil-keton-peroksit (MEKP), geciktirici özelliğe sahip BC500, ısı stabilizatörü olarak çinko sterat ve yoğunlaştırıcı olarak ise magnezyum oksit, viskozite azaltıcı ve renklendiriciler birlikte 10 dakika boyunca bir karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan hamur karışımı Z-tipi bir karıştırıcıya alınıp kalsiyum karbonat katkı ilave edilerek 1/2 saat, daha sonra da mukavemet artırıcı cam elyaflar ilave edilerek 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Hazırlanan hamur karışımı bir hafta süre ile şartlandırma işlemine tabii tutulmuştur. Disk malzemeler 120 mm çaplı ve 10 mm kalınlığında olacak şekilde kalıpta 1500 MPa basınç altında, 160°C sıcaklıkta 60 saniye boyunca vulkanize edilmiştir. Aşınma ve sürtünme deneylerinden önce, PEEK esaslı pim polimer malzemeler ve karşı disk malzeme yüzeyleri 1200 nolu zımpara ile zımparalanmıştır. Her test öncesi hem disk yüzeyleri hem de pim yüzeyleri asetonla temizlenip kurutulmuştur.

Tribolojik deneylerde Şekil 1’de şematik resmi verilen pim-disk aşınma test cihazı kullanılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi disk malzeme tek yönlü hızı ayarlanabilir bir elektrik motoru ile döndürülmektedir. Şekilde görülen diskin üzerine deneyde kullanılan 10 mm kalınlıkta ve 120 mm çaplı polyester disk malzeme monte edilmektedir. Test edilecek malzeme olan PEEK esaslı polimer ve kompozit pim, pim tutucu bir mekanizmaya bağlanarak hareketli yükleme koluna monte edilmektedir. Bu yükleme kolu, numuneye yanal yüklerin uygulanmasına izin verebilecek şekilde yataklanmıştır. Deneyler sırasında, sürtünme kuvveti yükleme koluna monte edilmiş bir yük hücresi ile ölçülmektedir. 33 dakikalık deney süresi boyunca her 60 saniyede yaklaşık 1500 veri okunmuş ve bilgisayarda bir Excel programında kaydedilmiştir. Sürtünme kuvveti olarak ifade edilen yanal yükler uygulanan normal yüke bölünerek malzeme çiftinin sürtünme katsayısı belirlenmiştir. Sürtünme katsayısı (μ) Eşitlik 1. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad (1)$$

Burada; μ malzemenin sürtünme katsayısı, F_f deneylerde ölçülen yanal yük ve F_N ise normal yüküdür.

Yine deneylerde kullanılan pim malzemelerin aşınma miktarı deney öncesi ve deney sonrası ağırlık farkı alınarak tespit edilmiştir. Pim malzeme ağırlık ölçümleri 0,1 mg hassasiyete Precia marka 220 g kapasiteli bir terazi ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin spesifik aşınma oranı (W_s) [$m^2 N^{-1}$] Eşitlik 2. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_s = \frac{(\Delta V)}{A \times L \times P} \text{ veya } W_s = \frac{(\Delta m)}{L \times \rho \times F_N} \quad (2)$$

Yukarıdaki formülde; ΔV pim numunelerinin aşınma hacmi, Δm deney sonrası ve öncesi kütle kaybı, A temas alanı, ρ yoğunluk, P uygulanan basınç, F_N normal yük ve L ise kayma yoludur. Bu çalışma için seçilen aşınma test parametreleri aşağıdaki Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. PEEK polimer ve kompozitlerinin triboloji testi deney şartları

Test parametreleri	Değerler
Uygulanan basınç (MPa)	1.77, 3.53, 5.30
Kayma hızı (m dak ⁻¹)	30
Ortam sıcaklığı (°C)	23±2
Çalışma ortamı nemi (%)	57±2
Kayma yolu (m)	1000
Disk yüzey pürüzlülüğü (Ra, µm)	0.31

Bu çalışmada kullanılan PEEK termoplastik polimeri ile cam elyaf takviyeli PEEK kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri Çizelge 2'de gösterilmektedir. Tribolojik deneyler, 30 m dak⁻¹ kayma hızında ve 1.77, 3.53 ve 5.30 MPa basınç altında kuru kayma şartlarında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tribolojik deneylerde kullanılan farklı basınçlarda malzemelerin spesifik aşınma oranı (m² N⁻¹) hesaplanmış ve sürtünme katsayısı (µ) ölçülmüştür (Bakınız Çizelge 2).

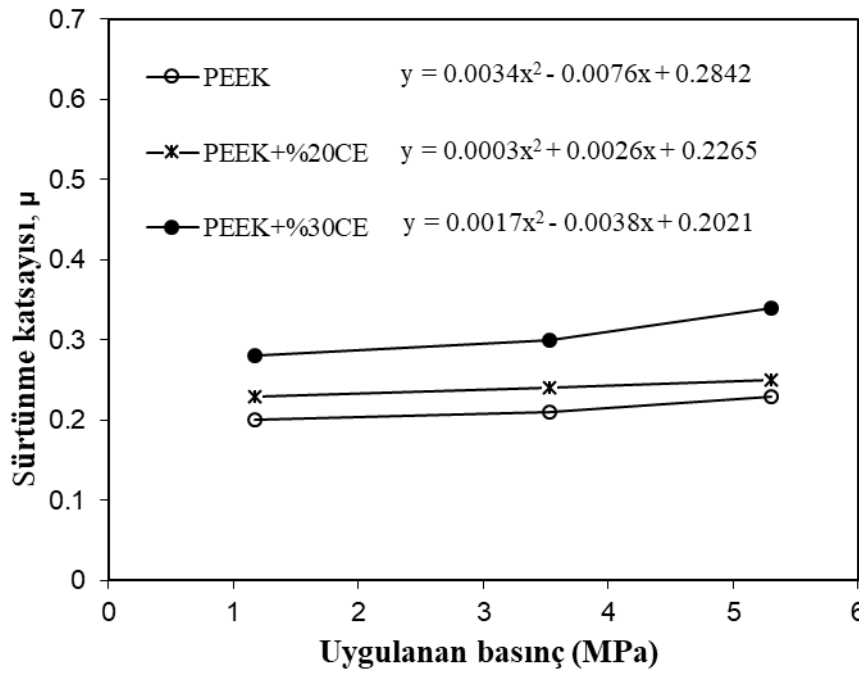
Çizelge 2. PEEK polimer ve kompozitlerinin içeriği, fiziksel ve tribolojik özellikleri

Deneylerde kullanılan Malzemeler	Katkı cinsi	Ana matristeki katkı oranı (%)	Yoğunluk (g m ⁻³)	Uygulanan basınç (MPa)	Kayma hızı (30m dak ⁻¹)	
					Spesifik aşınma oranı (10 ⁻¹⁴ m ² N ⁻¹)	Sürtünme katsayısı (µ)
Poli-eter-eter-keton (PEEK)	-	-	1.32	1.77	1.13	0.20
				3.53	1.33	0.21
				5.30	1.53	0.23
Poli-eter-eter-keton (PEEK+%20CE)	Kısa cam elyaf	20	1.42	1.77	1.33	0.23
				3.53	1.95	0.24
				5.30	3.52	0.25
Poli-eter-eter-keton (PEEK+%30CE)	Kısa cam elyaf	30	1.51	1.77	1.66	0.28
				3.53	3.31	0.30
				5.30	4.42	0.34

BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil 2. de deneylerde kullanılan katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE termoplastik polimer kompozitlerin uygulanan basınca göre sürtünme katsayısındaki değişimi verilmiştir. Deneylerde kullanılan katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerinin sürtünme katsayısı değerleri uygulanan basıncın artması ile hafif artış göstermiştir. Uygulanan basıncın %200 oranında artırılması ile PEEK polimeri, PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerinin sürtünme katsayısındaki artış sırasıyla %15, %8.7 ve %21.4 oranında olmuştur. Katkısız PEEK polimeri uzun cam elyaf takviyeli karşı disk malzeme ile çalışması durumunda ince bir tabaka şeklinde aşınarak pim ve disk arasında ince bir film tabakası oluşturarak sürtünme katsayısını düşürmektedir. Ancak PEEK polimer ana matrisine ilave edilen %20 ve %30 oranındaki cam elyaf katkısı ile pim bünyesindeki cam elyaflar ile karşı disk malzemedeki elyaflar birbirleriyle sürtünerek sürtünme katsayısını artırmaktadır. Cam elyaf oranı arttıkça (PEEK+%30CE) sürtünme katsayısındaki artış daha da belirginleşmektedir. Yine Şekil 2' dikkatle incelendiğinde deneylerde kullanılan katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerinin ortalama sürtünme katsayısı değerleri sırasıyla 0.21, 0.24 ve 0.30 civarında elde edilmiştir. En düşük sürtünme katsayısı katkısız PEEK polimerinde, en yüksek sürtünme katsayısı ise PEEK+%30CE kompozitinde elde edilmiştir. Katkısız PEEK polimerinin sürtünme katsayısının düşük olmasının sebebi karşı disk malzeme olan UPET+%25CE+%40CaCO₃ polyester kompozitin bünyesindeki cam elyaflar ile PEEK polimerinin katkısız olması ile ifade edilebilir. Yani UPET+%25CE+%40CaCO₃ kompoziti bünyesindeki cam elyaflar aşınma testindeki temas süresince katkısız PEEK polimerinin yüzeyinden polimer matris

aşınmakta ve karşı disk malzeme yüzeyine yapışmaktadır. Bu aşınma matris partikülleri disk üzerindeki cam elyafların arasına girmekte ve polimer/polimer temas yüzeyi oluşturmaktadır. Bu da cam elyaf içeren kompozit malzemelere göre aşınmanın azalmasına sebep olmasına atfedilebilir. En yüksek sürtünme katsayısı değerleri PEEK+%30CE kompozit/UPET+%25CE+%40CaCO₃ kompozit çiftinde elde edilmiştir. En yüksek sürtünme katsayısı değerleri ise %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompozitinde elde edilmesinin sebebi olarak kompozit bünyesindeki %30 oranındaki cam elyaflar ile karşı disk olan doymamış polyester esaslı termoset kompozitteki %25 oranındaki uzun cam elyaflarla açıklanabilir. Her bir malzemedeki cam elyaflar aşınma testi süresinde birbirlerine sürekli olarak temas ettiklerinden kırılmakta ve matris aralarına girmektedir. Kırık cam elyaflar ile matristeki elyaflar yüzeyde çoğalarak sürtünme katsayısının artmasına sebep olmaktadır şeklinde açıklanabilir Bahadur (1985) ve Hu (2000).



Şekil 2. Katkısız PEEK, PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerin sürtünme katsayısı-uygulanan basınç ilişkisi

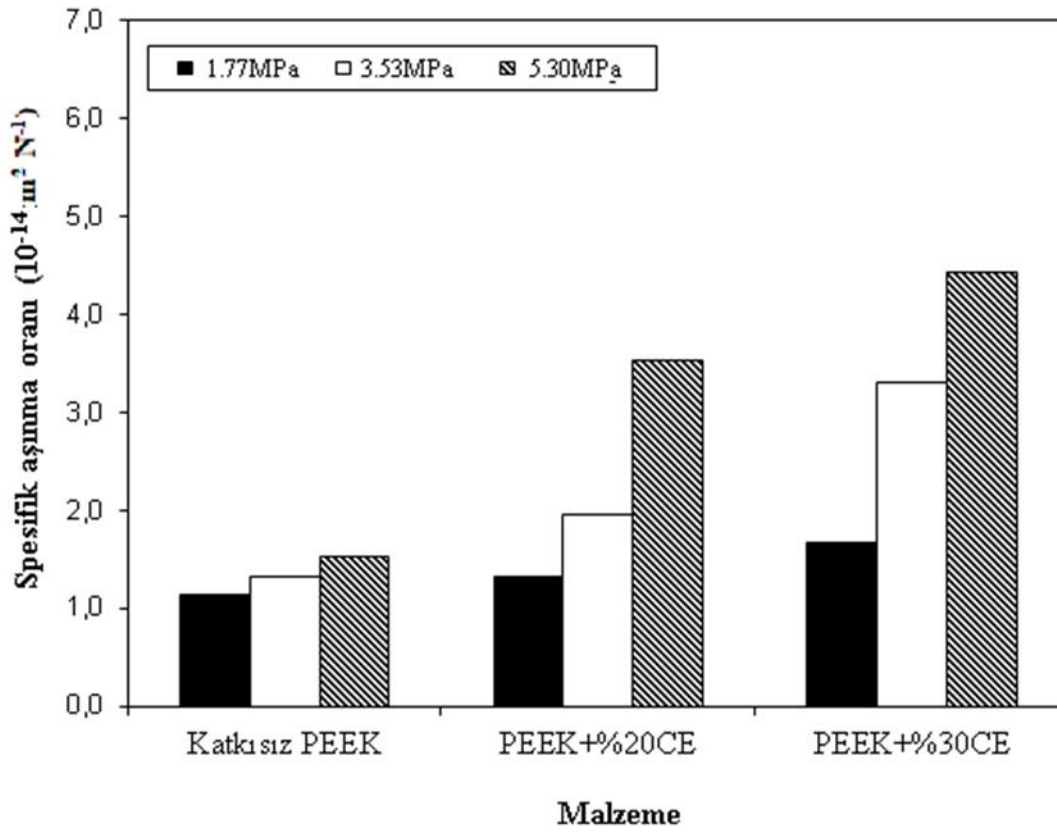
Şekil 2’de görüldüğü gibi katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerinin sürtünme katsayısı değerleri uygulanan basıncın artması ile artmaktadır. Bu elde edilen deneysel çalışmaların sürtünme katsayısı eğrilerinin numerik analiz yöntemi kullanılarak polinom denklemleri çıkartılmıştır. Bu denklemlerin geçerliliğini ortaya koymak için yapılan yaygın kullanılan yöntem regresyon analizidir. Regresyon analizinde (R kare regresyon analizi, R²) bulunan sonuç en yüksek doğruluk olan 1 değeri, tüm test numunelerinde elde edilmiştir. Dolayısıyla denklemlerin doğruluğu kanıtlanmış olmaktadır. Buna göre PEEK polimeri için denklem Eşitlik 3’de, PEEK+%20CE kompoziti için denklem Eşitlik 4’de ve PEEK+%30CE kompoziti için denklem Eşitlik 5’de verilmektedir.

$$y = 0.0034x^2 - 0.0076x + 0.2842 \quad (3)$$

$$y = 0.0003x^2 + 0.0026x + 0.2265 \quad (4)$$

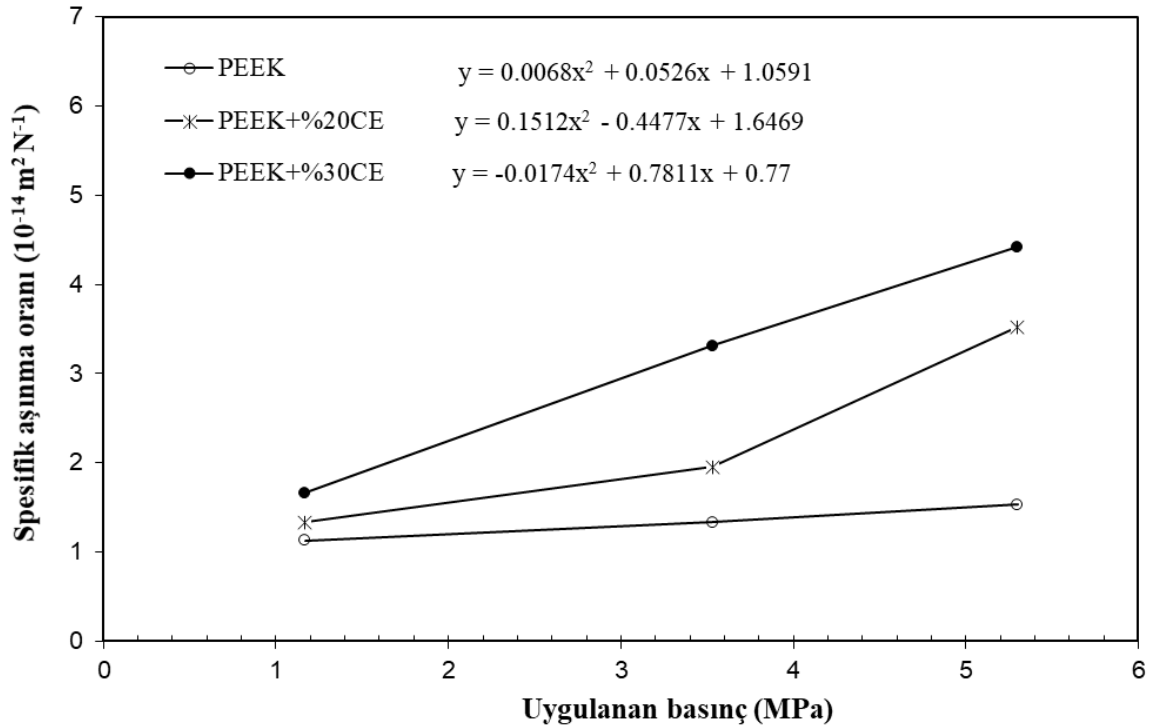
$$y = 0.0017x^2 - 0.0038x + 0.2021 \quad (5)$$

Deneylerde kullanılan PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE termoplastik polimer kompozitlerin 30 m dak⁻¹ kayma hızındaki ve 1.77, 3.53 ve 5.30 MPa basınç altındaki spesifik aşınma oranı değişimleri Şekil 3’de gösterilmektedir.



Şekil 3. Katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerin spesifik aşınma oranları

Şekilde görüldüğü gibi deneylerde kullanılan malzemelerin spesifik aşınma oranı değerleri yaklaşık olarak $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ civarında bulunmuştur. En yüksek aşınma oranı, PEEK+%30CE kompozitinde $4.42 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ değerinde elde edilirken hemen ardından $3.52 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ değeri ile PEEK+%20CE kompoziti için elde edilmiştir. En düşük aşınma oranı ise $1.13 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ değerine sahip katkısız PEEK polimer için tespit edilmiştir. Katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE polimer kompozitleri için ortalama spesifik aşınma oranları değerleri sırasıyla $1.33 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$, $2.27 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ ve $3.07 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Katkısız PEEK polimerine göre kıyaslama yapıldığında PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE polimer kompozitlerinin spesifik aşınma oranlarının sırasıyla %171 ve %231 oranında daha yüksek olduğu belirlenmiştir. PEEK+%30CE kompoziti en yüksek spesifik aşınma oranı değerleri göstermektedir. PEEK+%30CE kompozitinin en yüksek spesifik aşınma oranı değeri göstermesinin sebebi PEEK+%30CE kompoziti bünyesindeki cam elyafların karşı disk bünyesindeki uzun cam elyaflar tarafından kırılması ile açıklanabilir. Yüksek aşınma oranına ulaşmanın diğer bir sebebi de, polimer bünyesindeki cam elyaflar ile polimer ana matris arasındaki zayıf bağlanma ile de ilişkili olabilir. Şekil 4 katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE polimer kompozitlerinin spesifik aşınma oranının uygulanan basınçla değişimini göstermektedir. Tribolojik deneylerde numunelere uygulanan basınç artırıldıkça deneylerde kullanılan tüm malzemelerin spesifik aşınma oranı değerleri artış göstermiştir. En yüksek değişim sırasıyla önce PEEK+%30CE kompozitinde sonra PEEK+%20CE kompozitinde elde edilirken en az değişim ise katkısız PEEK polimerinde elde edilmiştir.



Şekil 4. Katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerin spesifik aşınma oranının uygulanan basınç ile değişimi

Elde edilen spesifik aşınma oranının uygulanan yüke göre değişim grafikleri üzerinde numerik analiz yöntemi kullanılarak polinom denklemleri çıkartılmıştır. Bu denklemlerin geçerliliğini ortaya koymak için yapılan en yaygın kullanılan regresyon analizi yöntemidir. Regresyon analizinde (R kare regresyon analizi, R^2) bulunan sonuç en yüksek doğruluk değeri olan 1 değeri deneylerde kullanılan tüm deney malzemelerinde 1 olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla denklemlerin doğruluğu kanıtlanmış olmaktadır. Buna göre uygulanan basınçla ilişkili spesifik aşınma oranı denklemleri, katkısız PEEK için denklem Eşitlik 6'da, PEEK+%20CE kompoziti için denklem Eşitlik 7'de ve PEEK+%30CE için denklem Eşitlik 8'de verilmektedir.

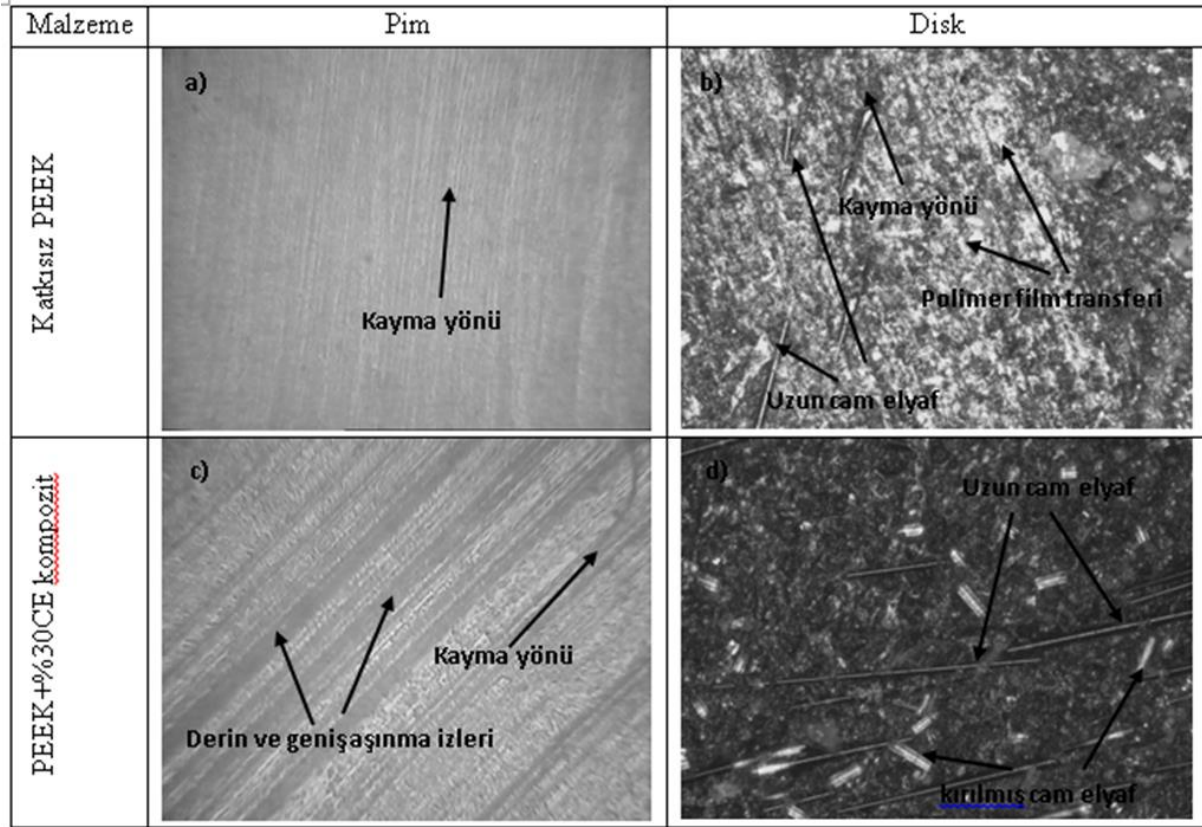
$$y = 0.0068x^2 + 0.00526x + 1.0591 \quad (6)$$

$$y = 0.1512x^2 - 0.4477x + 1.6469 \quad (7)$$

$$y = -0.00174x^2 + 0.7811x + 0.77 \quad (8)$$

Şekil 5 (a,b) sırasıyla katkısız PEEK polimeri ile PEEK+%30CE kompozitinin 3.53MPa basınç altında ve 30m/dak kayma hızında karşı disk malzeme ile çalışması durumunda elde edilen aşınma yüzeyinin optik mikroskopta alınan mikro yapı görüntüleri verilmiştir. Şekilde 5(a)'da verilen yüzey mikroyapısı incelendiğinde katkısız PEEK termoplastik polimerinin aşınma yüzeyi düz ve pürüzsüz bir yüzey görüntüsüne sahiptir. Ancak Şekil 5(b)'deki yüzey mikroyapısı incelendiğinde PEEK+%30CE kompozit aşınma yüzeyinde derin ve geniş aşınma izleri olduğu gözlenmiştir. Yani PEEK polimeri için abradif aşınma mekanizması şeklinde bir aşınma gözlenmiştir. Şekil 5(c,d) ise sırasıyla katkısız PEEK/%25CE+%40CaCO₃+UPET çifti ve PEEK+%30CE/UPET+%25CE+%40CaCO₃ çifti disk aşınma yüzeyi optik mikroskop yüzey görüntüleri verilmiştir. Şeki 5(c)'de verilen diskin aşınma yüzey mikroyapısı incelendiğinde disk yüzeyinde beyaz renkli polimer film tabakalarının oluştuğu görülmektedir. Oluşan bu film tabakası aşındırıcı özellikte olan cam elyafların yüzeyini kapatmakta ve abradif aşınma etkisini azaltıcı etki yaparak katkısız PEEK polimerinin daha az aşınmasına dolayısıyla aşınma oranının düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir (bakınız Şekil 4). Şekil 5(d)'de verilen diskin

aşınma yüzey mikroyapısı incelendiğinde disk yüzeyinde uzun cam elyafların kırıldığı görülmektedir. PEEK+%30CE kompozit aşınma yüzeyinde de derin ve geniş aşınma izleri görülmektedir. Dolayısıyla pim ve disk yüzeylerin birbirleriyle temas etmeleri sonucunda hem pim hem de disk malzemelerde bulunan cam elyaflar kırılmakta ve kırılan küçük boyutlu cam elyaflar yumuşak olan polimer matris malzemenin daha fazla aşınmasına sebep olduğu dolayısıyla spesifik aşınma oranının yüksek olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır (Bakınız Şekil 4).



Şekil 5. a) Katkısız PEEK polimeri ile b) PEEK+%30CE kompozitin optik mikroskop aşınma yüzey görüntüleri c) Katkısız PEEK/%25CE+%40CaCO₃+UPET disk çifti disk aşınma yüzeyi d) PEEK+%30CE kompoziti/%25CE+%40CaCO₃+UPET disk çifti disk aşınma yüzeyi

SONUÇ

Bu çalışmada, tribolojik testler, oda sıcaklığında, 1.77, 3.53 ve 5.30 MPa basınçlar altında ve 30 m/dakika kayma hızında pin-disk aşınma test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elektrik yalıtım uygulamalarında kullanma amaçlı olarak seçilen %20 ve %30 cam elyaf takviyeli PEEK kompozitleri ile katkısız PEEK termoplastik polimerinin aşınma ve sürtünme özellikleri incelenmiş ve elde edilen veriler ışığında aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır;

- Bu çalışmada kullanılan katkısız PEEK polimer ile PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozit malzemelerin sürtünme katsayısı uygulanan basıncın artması ile artış göstermiştir. En düşük sürtünme katsayısı 0.21 değeri ile katkısız PEEK polimerinde elde edilirken en yüksek sürtünme katsayısı ortalama 0.30 değeri ile PEEK+%30CE kompozitinde elde edilmiştir.
- Katkısız PEEK polimeri için spesifik aşınma oranı ortalama $1.33 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ civarında iken PEEK+%20CE kompoziti için ortalama $2.42 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ civarında ve PEEK+%30CE kompoziti için ise spesifik aşınma oranı ortalama $3.04 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ civarındadır.

- Katkısız PEEK polimeri ile PEEK+% 20CE ve PEEK+%30CE kompozitleri için, uygulanan basınçtaki artışla birlikte spesifik aşınma oranı değerlerinde artış gözlemlenmiştir.
- En yüksek aşınma oranı $4.42 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ değeri ile PEEK+%30CE kompozitinde elde edilirken bunu $3.52 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ değeri ile PEEK+%20CE kompoziti takip etmektedir. En düşük aşınma oranı ise $1.13 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ değeri ile katkısız PEEK polimerinde elde edildiği gözlemlenmiştir.
- Gerçekleştirilen tribolojik çalışmalar sonunda kullanılan malzeme çiftleri arasında katkısız PEEK polimerinin PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerine göre sırasıyla ortalama %45 ve %56 oranında aşınmaya daha dirençli olduğu tespit edilmiştir.
- Deneysel olarak kullanılan malzemeler arasında katkısız PEEK polimeri PEEK+%20CE ve PEEK+%30CE kompozitlerine göre sırasıyla ortalama %7 ve %12,5 oranında daha hafif olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda ise parça üretim sayısı artacak ve maliyetler azalacaktır.
- Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere göre tribolojik performans açısından katkısız PEEK polimeri/%25CE+%40CaCO₃+UPET kompozit çiftinin elektriksel yalıtım uygulamalarında kullanımı için en uygun çift olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2008. Poliüretan Döküm Reçineleri, <http://www.epoks.com.tr/urunlerimiz/poliuretan-dokum-recineleri/> (Erişim Tarihi: 10 November 2020).
- Anonim, 2015. Epoksi, <https://polikem.com/epoksi-c-5/> (Erişim Tarihi: 10 November 2020).
- Anonim, 2015. Fenolik, <https://polikem.com/fenolik-c-15> (Erişim Tarihi: 10 November 2020).
- Anonim, 2018. Doymamış Polyester Reçineler, <http://www.izelkimya.com.tr/urunler/273/doymamis-polyester-recineler/tr> (Erişim Tarihi: 10 November 2020).
- Anonim, 2020. Mühendislik plastikleri, <https://www.polikim.com.tr/> (Erişim Tarihi: 10 November 2020).
- Anonymous, 2005. 9 Examples of Industrial Polymers You Probably Use Every Day, <https://www.entrepreneur-resources.net/9-examples-of-industrial-polymers-you-probably-use-every-day> (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2012. Peek (polyetheretherketone) – 30% glass filled, <http://sterlingplasticsinc.com/materials/peek-polyetheretherketone-30-glass-filled/> (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2015. High performance, https://www.victrex.com/~media/datasheets/victrex_tds_450gl30_black.pdf (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2017. Ultramid, https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/ultramid.html (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2018. Polymer Properties Guide, <https://www.dupont.com/knowledge/choosing-the-right-polymer.html> (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2019. Automotive applications for PA66, <https://www.ascendmaterials.com/products/brochures/automotive-applications-for-pa66> (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2019. PEEK, <https://nsb-polymers.de/tr/peek-polietereterketon/> (Date of access: 9 November 2020).
- Anonymous, 2020. Polyetheretherketone <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyetheretherketon-e-peek-thermoplastic#> (Date of access: 9 November 2020).

- Anonymous, 2020. Aircraft-aerospace, <https://www.ensingerplastics.com/en/aircraft-aerospace> (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2020. Carbon Fiber Compounds, <https://www.rtpcompany.com/products/structural/carbon-fiber/cf/> (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2020. Components (E/E, motors), <https://www.celanese.com/en/industries/electrical-and-electronics/components> (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2020. Electrically insulating plastics, <https://www.ensingerplastics.com/en/shapes/plastic-material-selection/electrically-insulative> (Date of access: 11 November 2020).
- Anonymous, 2020. Materials Properties Guide, https://www.victrex.com/~media/literature/en/material-properties-guide_us-4-20.pdf (Date of access: 9 November 2020).
- Anonymous, 2020. PEEK (Polyarylethe-retherketone), <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/peek.aspx> (Date of access: 9 November 2020).
- Anonymous, 2020. PP - Polypropylene, <https://www.ensingerplastics.com/en/shapes/industrial-plastics/pp> (Date of access: 11 November 2020).
- Bahadur S, Tabor D, 1984. The wear of filled polytetrafluoroethylene. *Wear*, 98; 1-13.
- Bahadur S, Tabor D, 1985. Role of Fillers in the Friction and Wear Behaviour of High-Density Polyethylene in: LH. Lee (Ed), *Polymer Wear and its control*, ACS Symposium Series, Washington DC, 287; 253-268.
- Bijwe J, Logani CM, Tewari US, 1990. Influence of fillers and fibre reinforcement on abrasive wear resistance of some polymeric composites. *Wear*, 138: 77-92.
- Biron M, 2013. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*, William Andrew Publisher, Elsevier Ltd. Oxford.
- Blanchet TA, Kennedy FE, 1991. Effects of oscillatory speed and mutual overlap on the tribological behavior of PTFE and selected PTFE-based self-lubricating composites. *Tribol. Trans.* 34: 327-334.
- Choon Kang S., Won Chung D, 2003. Improvement of Frictional Properties and Abrasive, *Wear* 254; 103–110.
- Cogswell FN, 2013. *Thermoplastic Aromatic Polymer Composites*. Elsevier books, s.1-288, ISBN 9781483164762.
- Da Silva CH, Tanaka DK, Sinatora A, 1999. The Effect of Load and Relative Humidity on Friction Coefficient between HDPE on Galvanized Steel- Preliminary Results. *Wear* 225-229; 339-242.
- Friedrich K, (Ed.), 1986. *Friction and Wear of Polymer Composites*, Composite Materials Series, Elsevier, Amsterdam.
- Gachter R, Müller H, 1993. *Plastics Additives Handbook*, Cincinnati: Hanser/Gardner Publications Inc.
- Ghazzawi YM, Osorio, AF, Heitzmann MT, 2020. The Effect of Fibre Length and Fibre Type on the Fire Performance of Thermoplastic Composites: The Behaviour of Polycarbonate as an Example of a Charring Matrix. *Construction and Building Materials*, 234; Article Number: UNSP 117889.
- Hamilton S, Munoz-Escalona P, 2019. Enhancement of wear properties of a polyether ether ketone polymer by incorporation of carbon and glass fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(22): Article Number: 47587.
- Hooke CJ, Kukureka SN, Liao P, Rao M, Chen YK, 1996. The Friction and Wear Of Polymers İn Non-Conformal Contacts. *Wear* 200; 83-94.
- Horák Z, Fortelný I, Kolařík J, Hlavatá D, Sikora A, 2005. *Polymer Blends*, Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc. 12; 399–461.
- Hu X, 2000. Friction and Wear Behaviors of Toughened Polyoxymethylene Blend under Water Lubrication. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 39 (1); 137-150.

- Hutchings IM, 1992. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. Edward Arnold, London, publisher pp.51.
- Ji SJ, Yu HJ, Zhao J, Liang FS, 2015. Mechanical Properties and Machinability of Glass Fiber-Reinforced Polyetheretherketone. *Strength of Materials*, 47(1); 198-204.
- Kauss HH, (Ed.), 1993. Advanced Thermoplastic Composites: Characterization and Processing, Hanser, Munich,
- Kinvi-Dossou G, Boumbimba RM, Bonfoh N, Garzon-Hernandez S, Garcia-Gonzalez D, Gerard P, Arias, A, 2019. Innovative Acrylic Thermoplastic Composites versus Conventional Composites: Improving The Impact Performances. *Composite Structures*, 217; 1-13.
- Kohan MI, 1995. Nylon Plastics Handbook. New York: Hanser Pub Inc.
- Kyu T, Zhou ZL, Zhu GC, Tajuddin Y, Qutubiddin S, 1996. Novel filled polymer composites prepared from in situ polymerization via a colloidal approach: I. Kaolin/Nylon-6 in situ composites. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 34; 1761-1768.
- Lawrence CC, Stolarski TA, 1989. Rolling Contact Wear of Polymers: A Preliminary Study. *Wear* 132; 83-91.
- Lewis MWJ, 1986. Friction and wear of PTFE-based reciprocating seals. *Lubric. Eng.*, 42: 152-158.
- Li DX, Deng X, Wang J, Yang J, Li X, 2010. *Wear*, 269(3-4); 262-268.
- Ludema KC, Tabor D, 1966. The Friction and Visco-Elastic Properties of Polymeric Solids. *Wear*, 9(5); 329-348.
- Meddad A, Fisa B, 1997. Stress-strain behavior and tensile dilatometry of glass bead-filled polypropylene and polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(4); 663-665.
- Nielsen LE, 1974. Mechanical Properties of Polymers and Composites, New York: Marcel Dekker.
- Pecorini TJ, Hertzberg RW, 1994. The fracture behavior of rubber-toughened, short-fiber composites of nylon 6,6, *Polymer Composites*, 15; 174-183.
- Plamen GM, Ciprian TD, Stephen JP, Alexandros DG, 2005. Mechanical properties of short fiber reinforced thermoplastic blends, *Polymer*, 46; 3895-3905.
- Pukanszky B, 1990. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites. *Composites*, 21(3);255-262.
- Samyn P, De Baets P, Schoukens G, Hendrickx B, 2003. Tribological behavior of pure and graphite-filled polyimides under atmospheric conditions, *Polymer Engineering and Science* 43(8); 1477-1487.
- Santner E, Czichos H, 1989. Tribology of Polymers. *Tribology International*; 22(2); 103-109.
- Shiao, ML, Nair SV, Garrett PD, Pollard RE, 1994. *Polymer*, 35(2); 306-314.
- Sun HF, Yang XJ, Wei K, Wu YZ, Fang WJ, 2019. Non-isothermal crystallization kinetics of continuous glass fiber-reinforced poly (ether ether ketone) composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(1); 369-378.
- Taesler R, Wittich H, Schulte K, Kricheltorf HR, 1996. *J Appl Polym Sci* 61:783.
- Tanaka H, 1999. Shear viscosity of nylon 6 melts reinforced with microfibrinous calcium silicate hydrate, *Polymer. Engineering Science*, 39; 817 - 824.
- Tanaka K, Kawakami S, 1982. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites. *Wear*, 79: 221-234.
- Tewari US, Sharma SK, Vasudevan P, 1989. *Rev. Macromolecules Chemical Phys.* 29(1); 1-38.
- Tjong SC, Meng YZ, 1999. Properties and morphology of polyamide 6 hybrid composites containing potassium titanate whisker and liquid crystalline copolyester, *Polymer* 40(5); 1109-1117.
- Unal H, Mimaroglu A, 2003. Friction and Wear Behavior of Unfilled Engineering Thermoplastics. *Materials&Design*, 24; 183-187.

- Unal H, Mimaroglu A, Alkan M, 2004. Mechanical properties and morphology of nylon-6 hybrid composites, *Polymer International*, 2004, 53(1); 56–60.
- Washabourg FJ, 1987. Surface treated kaolins for engineering thermoplastics, 42nd Annual Conference, February 2-6.
- Watanabe M, 1968. The Friction and Wear Properties of Nylon, *Wear* 110; 379-388.
- Wiebeck H, Borrelly DF, Xavier C, Santos PS, Ascitti SA, Correa MP, 1998. The effect of silane coupling agents on a composite polyamide-6/talc, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 15(4); 406–409.
- Xing Z, 1996. Fly ash as a filler for thermoplastics, *Energy Abstracts* 37(3); 185.
- Xu Z, Wang GB, Hu JZ, Zhang M, Zhang SL, Gai XZ, Li YG, Yu R, Luan JS, 2018. Influence of processing conditions on tensile property of continuous glass fiber-reinforced PEEK composites fabricated by the co-wrapped yarn method. *High Performance Polymers*, 30(4); 489-499.
- Yamaguchi Y, 1990. *Tribology of Plastic Materials: their characteristics and applications to sliding components*. Amsterdam: Elsevier.
- Yang X, Wu Y, Wei K, Fang WJ, Sun HF, 2018. Non-isothermal crystallization kinetics of short glass fiber reinforced poly (ether ether ketone) composites. *Materials*, 11(11): Article Number: 2094.
- Yuanjian T, Isaac DH, 2008. Combined impact and fatigue of glass fiber reinforced composites, *Composites Part B: Engineering*, 39(3); 505-512.
- Zsidai L, Katai L, 2016. Abrasive wear and abrasion testing of PA 6 and PEEK composites in small-scale model system. *Acta Polytechnica Hungarica*, 13(6); 197-214.
- Zweifel H, Maier R, Schiller M, 2009. *Plastics Additives Handbook*, 6th Edition. Cincinnati, OH: Hanser Gardner Publications.

Tornalama Sonrası Çıkan Talaşlardan Elde Edilen Alüminyum 5000 Alaşımının Yüzey Pürüzlülüğünün Taguchi Yöntemi ile Analizi

Harun YAKA^{1*}

ÖZET: Artan üretim talepleri doğal kaynakların aşırı tüketilmesine neden olmaktadır. Bu aşırı tüketimin önüne geçebilmek için malzemelerde geri dönüşümün önemi artmaktadır. Bu çalışmada, kullanım alanı her geçen gün artan alüminyum 5000 alaşımı tormalanmıştır. Tornalama sonrası çıkan talaşlar döküm yöntemi ile geri dönüştürülmüştür. Elde edilen yeni üründe de tornalama işlemi yapılmıştır. İlk tornalama ve son tornalama işleminde ortaya çıkan yüzey pürüzlülük değerleri incelenmiştir. Deneyler Taguchi yöntemi ile tasarlanmış ve yine sonuçlar da Taguchi yöntemi ile analiz edilmiştir. Kesme parametreleri olarak kesme hızı, ilerleme oranı ve kesme derinliği seçilmiştir. Deneyler bu üç parametrenin üç seviyesi ile Taguchi L₉ deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Döküm malzeme normal malzemeden daha sert çıkmıştır. Hem normal hem de döküm malzemede en düşük yüzey pürüzlülüğü 1. deneyde çıkmıştır. (Kesme hızı 200 m/dk, ilerleme oranı 0.1 mm/dev ve kesme derinliği 0.2 mm). Her iki malzemenin tormalanmasında en etkin parametre ilerleme oranı olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum 5000, döküm, geri dönüşüm, Taguchi, talaş, yüzey pürüzlülüğü.

Analysis of Surface Roughness of Aluminum 5000 Alloys Obtained from Chips After Turning by Taguchi Method

ABSTRACT: Increasing production demands cause excessive consumption of natural resources. In order to prevent this excessive consumption, the importance of recycling in materials is increasing. In this study, aluminum 5000 alloys whose usage area is increasing day by day have been turned. The chips after turning have been recycled by the casting method. Turning process was also performed in the new product obtained. The surface roughness values that appeared during the first turning and the final turning were examined. The experiments were designed by Taguchi method and again the results were analyzed by Taguchi method. Cutting speed, feed rate and cutting depth were chosen as cutting parameters. Experiments were carried out using the Taguchi L₉ experiment setup with three levels of these three parameters. The cast material was harder than nominal material. The lowest surface roughness was found in the 1st experiment for both normal and cast materials. (Cutting speed 200 m/min, feed rate 0.1 mm/rev and cutting depth 0.2 mm). The most effective parameter in turning of both materials was the feed rate.

Keywords: Aluminum 5000, casting, recycle, Taguchi, chips, surface roughness.

¹Harun YAKA (Orcid ID: 0000-0003-4859-9609), Amasya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Amasya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Harun YAKA, e-mail: harun.yaka@amasya.edu.tr

GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus nedeniyle mevcut kaynakların tüketimi hızla artmaktadır. Kullanılan kaynakların hızla tükenmesiyle, dünyadaki kaynakların verimli bir şekilde nasıl kullanılacağı ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Mevcut ihtiyaçlarımızı karşılarken, gelecek nesillerin ihtiyaçlarını karşılama potansiyelini tehlikeye atmamalıyız (Ma ve ark., 2019). Çalışmamızın amacı tornalama sonrası çıkan talaşların geri dönüşümünü sağlamaktır.

Atık talaşı veya talaşlı imalattan kaynaklanan malzemeler hurda işi ile toplanabilir ve geri dönüştürülebilir. Metal malzemelerin doğada kaybolması uzun zaman alır. Alüminyum yaklaşık yüz yılda doğada kaybolur. Enerji ve malzeme tasarrufu geri dönüşüm ile sağlanır. Ayrıca petrol ve bor gibi soğutucularla karıştırılan metaller tehlikeli atık olarak sınıflandırılırlar.

Endüstriyel üretimde önemli olan farklı malzemelerin döküm işlemleri birçok çalışmanın temelini oluşturmaktadır. İnsanlık tarihinde metallerin keşfi ile metal işleme ve şekillendirme neredeyse aynı anda uygulanmıştır. Bu anlamda döküm ve döküm tekniği, çağlar boyunca gelişimini sürdürmüş ve günümüzün bilgi çağında popüler olmaya devam etmektedir (Baffari ve ark., 2019).

Alüminyum, avantajları (hafiflik, işlenebilirlik, oksidasyon direnci ve elektrik iletkenliği gibi) nedeniyle birçok sektörde (otomotiv, inşaat, havacılık, elektrik-elektronik vb.) en yaygın kullanılan metallerden biridir. Alüminyum üretimi için hurda veya atık malzemelerin geri dönüşümü, cevherden alüminyum üretimine yaklaşık %90 enerji tasarrufu sağlar. Bu, alüminyumun geri dönüşümünün ne kadar önemli olduğunu gösterir. Alüminyum birincil alüminyumdan ve hurdadan ikincil alüminyum olarak üretilir (Jirang ve Roven, 2010).

Günümüzde kısa sürede düşük işgücüne sahip yüksek kaliteli ürünler elde edilmesi hedeflenmektedir (Twardowski ve Wiciak-Pikula, 2019). Bu amaçla, esnek ve seri üretim için CNC torna tezgahının kullanımı yaygınlaşmıştır. İmalat sanayinde çok çeşitli talaşlı imalat yöntemleri mevcuttur. Tornalama, diğer işlemlerden daha hızlı olduğu ve yüzey kalitesinde daha iyi sonuçlar verdiği için önemli bir talaş kaldırma yöntemidir (Kuntoğlu ve Sağlam, 2019). Tornalamada yüzey pürüzlülüğünü etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlardan en önemlisi, kesme parametreleri olarak bilinen kesme hızı, ilerleme ve kesme derinliğidir (Kopac ve ark., 2002). Genel olarak, istenen kesme parametreleri kesici takım üreticileri tarafından deneyimler neticesinde belirlenen kataloglara göre seçilir (Ravuri ve ark., 2020). Bununla birlikte, yüzey pürüzlülüğünde daha iyi bir sonuç elde etmek için, kesme parametrelerinin optimizasyonu ve yüzey pürüzlülüğü modellenmelidir (Özlu ve ark., 2019). Gelişen teknoloji ve artan ürün çeşitliliği üreticileri daha kaliteli ve daha hızlı üretmeye zorlamaktadır. Bu nedenle kesici takım teknolojisi sürekli olarak gelişmektedir. Son zamanlarda, kesici takımların iyileştirilmesi sadece kaldırılan talaş miktarını arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda işlem maliyetlerini ve işlem süresini de düşürerek istenen yüzeyin kalitesini arttırmıştır (Akkuş, 2018). Daha iyi bir yüzey elde etmek için, kesme parametrelerinin optimizasyonu üzerine birçok deneysel ve istatistiksel çalışma yapılmıştır. Deney sayısını azaltarak optimum değeri bulmak için çalışmalarda genellikle Taguchi yöntemi kullanılmış ve gereksiz deneylerden kaçınılmıştır (Akkuş ve Yaka, 2018). Palaniappan ve arkadaşları Taguchi yöntemi ile alüminyum 6082 alaşımını tornalamışlar ve kesme parametrelerinin optimizasyonunu yapmışlardır. Deneylerinde malzeme kaldırma oranlarını ve yüzey pürüzlülüğünü ölçmüşlerdir. Yüzey pürüzlülüğü için en etkin parametre ilerleme olurken malzeme kaldırma oranında en etkin parametre kesme hızı çıkmıştır (Palaniappan ve ark., 2020). Soenoko ve arkadaşları çalışmalarında alüminyum 6061-T6 malzemesini farklı uç yarıçaplarında karbür kesici uç ile tornalamışlar ve yüzey pürüzlülüğünü Taguchi yöntemi ile optimize etmişlerdir. Çalışmalarının sonunda

yüzey pürüzlülüğünü etkileyen en önemli parametrenin uç yarıçapı olduğunu bulmuşlardır (Soenoko ve ark., 2017).

Bu çalışmanın temel amacı, işletmelerde veya atölyelerde talaşlı imalat sonucu çıkan talaşların döküm yöntemine tabi tutularak elde edilen yeni malzemenin işlenebilirliğini araştırmaktır. İşlem sonucunda elde edilen malzemenin yüzey pürüzlülüğü incelenmiştir.

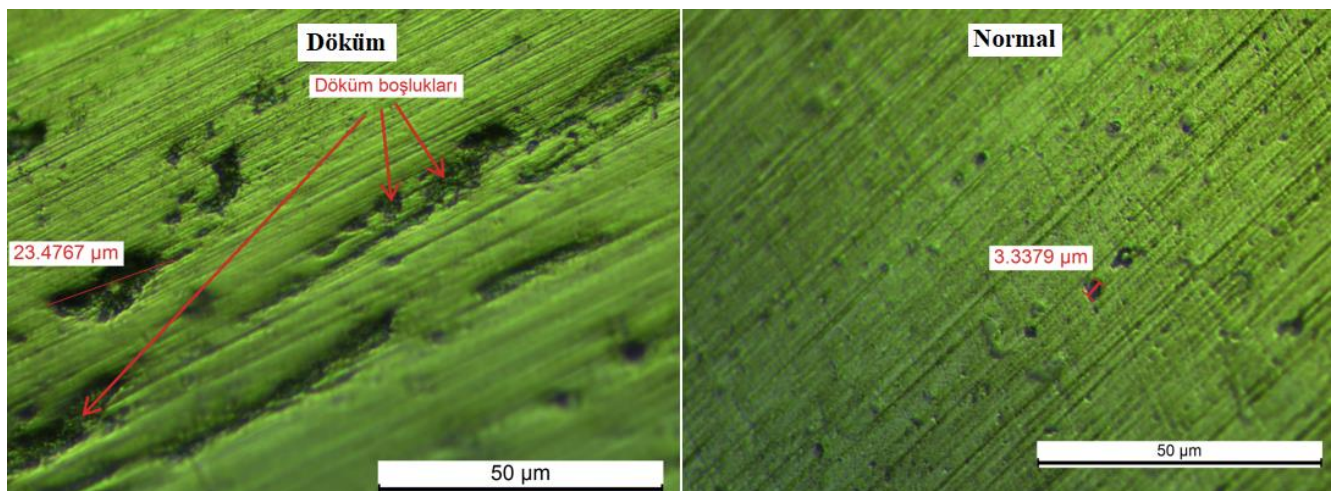
MATERYAL VE YÖNTEM

İş Parçası Malzemesi

Bu çalışmada kullanım alanı gittikçe yaygınlaşan alüminyum 5000 alaşımı kullanılmıştır. Bu malzeme, hafif olması, yüksek korozyon direncine sahip olması ve şekillendirilebilme özelliği fazla olduğu için otomotiv, havacılık ve uzay sanayisi başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.

Çalışmada öncelikle ticari olarak temin edilen alüminyum 5000 alaşımı CNC torna tezgahında tormalanmış ve ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri ölçülmüştür. Tormalanan malzemenin sertliği 90 HB olarak ölçülmüştür. Tornalama sonrası çıkan talaşlar döküm yöntemi ile geri dönüşüm yapılarak yeniden silindirik kütük haline getirilmiştir. Deneyler soğutma sıvısı veya kesme yağı kullanılmadan yapılmıştır. Tornalama esnasında çıkan talaşlar yağ ile temas etmeden doğrudan toplanmıştır. Toplanan talaşlar ergitme potasında 750° sıcaklıkta eritilmiştir. Eriyik alüminyum üzerinde oluşan kalıntılar alındıktan sonra 50 mm çapındaki silindir kalıba dökülmüş ve oda sıcaklığında 48 saat bekletilerek soğutulmuştur. Elde edilen yeni ürüne herhangi bir ısıl işlem uygulanmamıştır. Döküm sonrası elde edilen yeni ürünün sertliği 95 HB olarak ölçülmüştür. Elde edilen yeni ürün yine torna tezgahında işlenerek yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür. Deneyler öncesinde iş parçasının üzerinde bulunan kabuklanmalar ve artık malzemeler tormalanarak temizlenmiştir. Daha sonra hazırlanmış olan deney listesine göre tornalama işlemleri yapılmıştır. Deney şartları iki malzeme için de aynı uygulanmıştır. Yapılan ilk ölçümler (Normal) ile döküm sonrası (Döküm) yapılan yüzey pürüzlülük ölçümleri karşılaştırılmıştır. Tornalama işlemi Ø50x175 mm ölçülerdeki kütük üzerinde yapılmıştır. Bütün deneylerde işleme boyu 65 mm olarak uygulanmıştır.

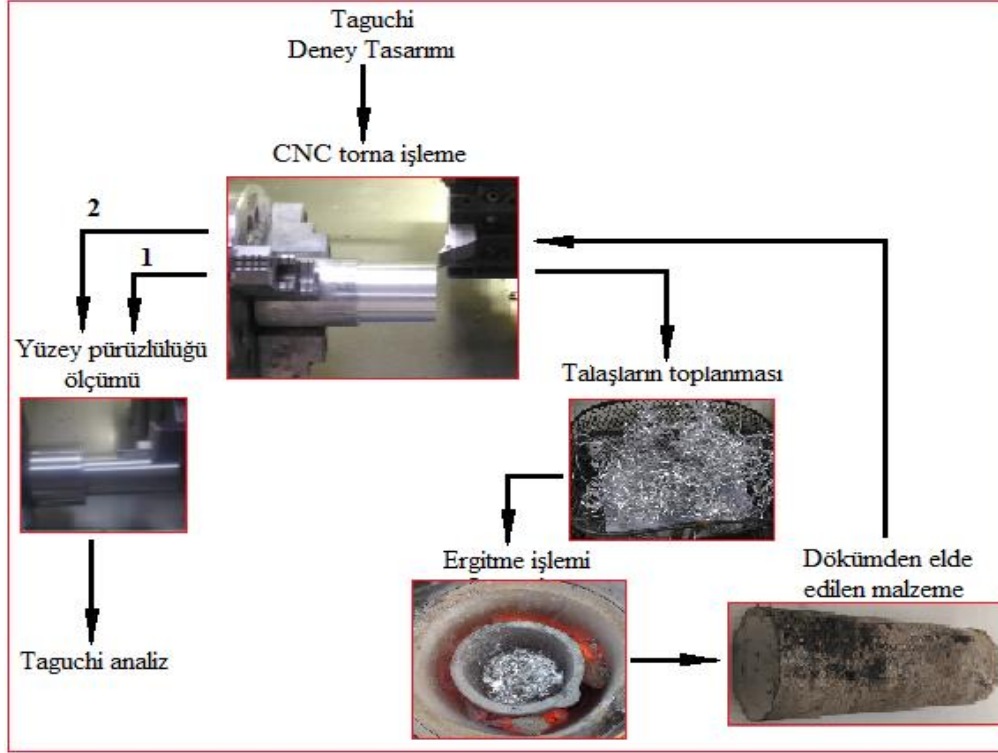
Normal malzeme ve döküm sonrası üretilen malzeme metal mikroskobu ile incelenmiştir. Malzemelerin incelenmesinde Leica DMC 2900 marka metal mikroskobu kullanılmıştır. Mikroskop görüntüleri alınmadan önce malzeme yüzeyleri zımparalanmış, elmas tozu karışımlı sıvı ile keçede parlatılmış ve yüzeyler temizlenmiştir. Şekil 1’de her iki malzemenin mikroskop görüntüleri verilmiştir. Döküm malzemede döküm boşluklarının ve kalıntıların daha fazla ve daha büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Normal ve döküm malzemenin mikroskop görüntüleri

Deneysel Tasarım ve Ekipmanlar

Şekil 2’de, Taguchi yöntemi kullanılarak yapılan deneysel çalışmanın şeması verilmiştir. Taguchi deney tasarımında L_9 ortogonal dizin kullanılmıştır.



Şekil 2. Çalışma şeması

Kesme parametreleri olarak; kesme hızı (m/dak), ilerleme oranı (mm/dev) ve kesme derinliği (mm) seçilmiştir. Her bir parametre için kesici firmanın önerdiği değerler arasında üç kesme seviyeleri belirlenmiştir. Kesme derinliğinin seviyeleri belirlenirken literatür taraması da göz önünde bulundurularak aralarında 1.9 mm olacak şekilde 0.2, 2.1, 4 mm seviyeleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda seviyeler arasında aynı oranda artış yapılmaktadır (Yang ve Tarng, 1998; Saraswat ve ark., 2014). Deneyler sırasında, kesici uçta aşınmalar ve yığıntı talaşlar oluşabileceği göz önünde bulundurularak her bir deney için ayrı kesici uç kullanılmıştır. Çizelge 1’de, belirlenen kesme parametreleri ve kesme seviyeleri, kullanılan kesici uç, deney şartları ve deneylerde kullanılan ölçüm cihazları verilmiştir.

Taguchi Metodu

Gelişen teknoloji ile birlikte birçok endüstri ürünü de değişime ve gelişime uğradı. İmalat sektöründe ürünlerin gelişmesi için talaşlı üretim aşamasında kesme parametrelerinin uygun seçilmesi gerekmektedir. Talaşlı imalatı etkileyen çok sayıda parametre mevcuttur. Her bir parametrenin farklı seviyelerinde deneme yapmak gerekir. Bu da hem işlem süresini hem de maliyeti ciddi derecede artırır. Bu nedenle, kesme parametrelerinin optimizasyonu yapılmaktadır. Bu yöntem sayesinde daha az deney ile en doğru sonucu elde etmek mümkündür. Taguchi yöntemi de önemli bir optimizasyon metodudur.

Deney listesi, belirlenen parametre ve seviyeler ile Taguchi yönteminde oluşturulmuştur. L_9 dizin kullanılan bu yöntemde, en uygun deney belirlenmiştir. Taguchi, elde edilen ölçümlerin sinyal/gürültü

(S/N) oranlarını hesaplar ve bu değerlere göre analiz yapmamızı sağlar. Aşağıda yaygın olarak kullanılan üç S/N hesaplama yöntemi verilmiştir (Akkuş, 2019; Erkan ve ark., 2020).

Çizelge 1. Deneyler için seçilen kesme parametreleri/seviyeleri, yüzey pürüzlülük ve makro sertlik ölçüm kriterleri

İşleme Şartları		Tanımlamalar
CNC torna tezgâhı		LT-20C CNC Torna (15 kW, 4000 rpm)
Kesme hızı (m/dk) [v]		200 – 300 – 400
İlerleme (mm/dev) [f]		0.1 – 0.2 – 0.3
Kesme derinliği (mm) [ap]		0.2 – 2.1 – 4
Soğutma sistemi		Soğutma yapılmadı
Kesici uç		Sangeo DNMG 150608R-ST PS7220S
Takım tutucu		SMOXH TDJNR 2525 M15
Deneysel tasarım yöntemi		Taguchi L ₉
Ölçüm değerleri	Off-line ölçüm	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra)
Pürüzlülük ölçüm cihazı		Mitutoyo SJ-210
Sertlik ölçüm cihazı		Proceq equotip 3 portable hardness tester
Metal mikroskobu		Leica DMC 2900
Kullanılan programlar		Minitab, Excell
Sonuçların değerlendirilmesi		Taguchi

$$\text{En büyük en iyi: } \frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i} \right) \quad (1)$$

$$\text{Nominal en iyi: } \frac{S}{N} = 10 \log \left(\frac{y}{s_y^2} \right) \quad (2)$$

$$\text{En küçük en iyi: } \frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (3)$$

Bu çalışmada en iyi yüzey kalitesini bulmak için yüzey pürüzlülüğünün en küçük olması gerekmektedir. Bu nedenle 3 numaralı denklem olan en küçük en iyi S/N hesaplamaları kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

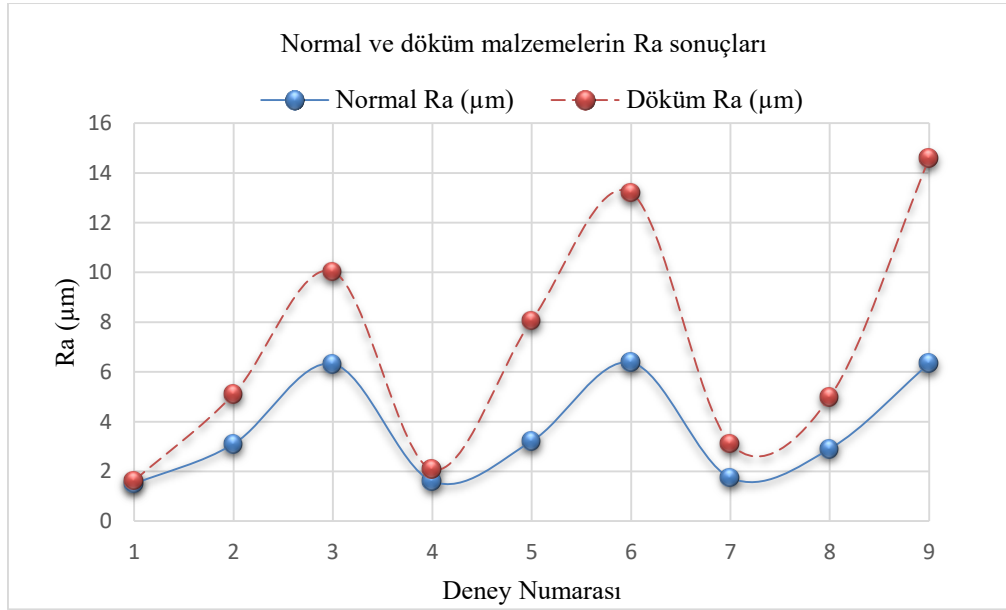
Deneysel Bulgular

Taguchi L₉ deney listesi ile yapılan deneyler (parametreler ve seviyeler) ve normal malzemenin işlenmesi sonrası elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) ile döküm sonrası elde edilen malzemenin işlenmesi neticesinde bulunan yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri Çizelge 2’de verilmiştir. Çizelge 2 incelendiğinde her iki malzemenin tornalanmasında en küçük yüzey pürüzlülüğü 1. deneyde (Kesme hızı 200m/dk, ilerleme 0.1 mm/dev, kesme derinliği 0.2 mm) oluşmuştur.

Çizelge 2. Deney sonuçlarında elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri

Deney No	v	f	ap	Normal Ra	Döküm Ra
1	200	0.1	0.2	1.493	1.625
2	200	0.2	2.1	3.098	5.099
3	200	0.3	4	6.314	10.030
4	300	0.1	2.1	1.598	2.070
5	300	0.2	4	3.211	8.067
6	300	0.3	0.2	6.373	13.205
7	400	0.1	4	1.737	3.109
8	400	0.2	0.2	2.905	4.988
9	400	0.3	2.1	6.338	14.590

Şekil 3’de normal malzemenin ve döküm sonrası elde edilen malzemenin tornalanarak elde edilen yüzey pürüzlülüğü grafiği verilmiştir. Yapılan deneylerde elde edilen veriler incelendiğinde, her iki malzeme için de yüzey pürüzlülüğü paralellik göstermiştir. Deneylerdeki kesme parametre seviyeleri ortak özellik sergilemişlerdir. Grafik incelendiğinde döküm malzemenin normal malzemeye göre yüzey pürüzlülüğü daha fazla olmuştur. Normal malzemeye göre daha fazla olmasının nedeni, döküm esnasında oluşan kalıntı malzemelerden ve döküm boşluklarından kaynaklanmıştır. Her iki malzemede de en düşük değer 1. deneyde çıkmıştır.



Şekil 3. Normal ve döküm malzemenin yüzey pürüzlülük (Ra) değerlerinin kıyaslanması

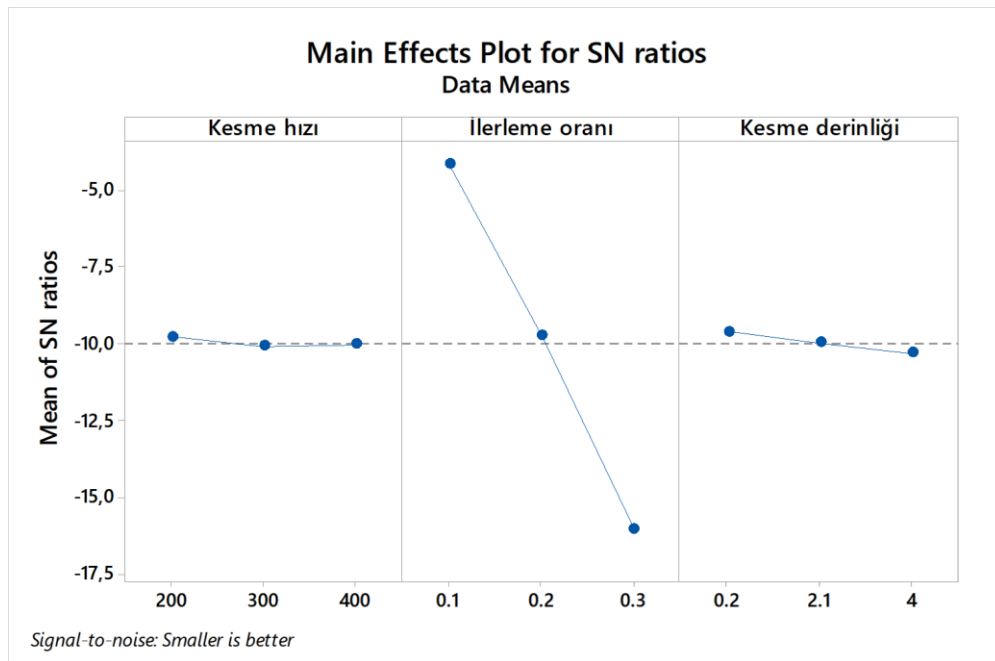
Yüzey Pürüzlülüğü S/N Oranları Analizi

Çizelge 3’te normal ve döküm malzemelerin Taguchi analizi sonrası hesaplanan S/N oranları verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü küçük olması istendiği için S/N hesaplaması en küçük en iyi denklemi (3 numaralı denklem) kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 3’te de görüldüğü gibi 1 numaralı deneyde S/N oranları en büyük çıkmıştır. Sinyal gürültü oranları negatif değerler çıkmış ise sıfıra en yakın S/N oranları optimum değerlerdir. Deneyler neticesinde optimum S/N oranları normal malzemede -3.483, döküm malzemede -4.217 ile 1. deneyde oluşmuştur. Yine 1. deneye baktığımızda her iki malzemede de yüzey pürüzlülüğünün en küçük çıktığı deney olduğunu görürüz.

Çizelge 3. Normal ve döküm malzemelerin S/N oranları

Deney No	v	f	ap	Normal Ra	Döküm Ra	Normal S/N	Döküm S/N
1	200	0.1	0.2	1.493	1.625	-3.483	-4.217
2	200	0.2	2.1	3.098	5.099	-9.820	-14.149
3	200	0.3	4	6.314	10.030	-16.006	-20.026
4	300	0.1	2.1	1.598	2.070	-4.071	-6.318
5	300	0.2	4	3.211	8.067	-10.134	-18.134
6	300	0.3	0.2	6.373	13.205	-16.086	-22.415
7	400	0.1	4	1.737	3.109	-4.794	-9.853
8	400	0.2	0.2	2.905	4.988	-9.263	-13.959
9	400	0.3	2.1	6.338	14.590	-16.040	-23.281

Şekil 4’te normal malzeme için kesme parametreleri ve seviyelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkileri S/N oranı ile hesaplanmıştır. En küçük en iyi oran kullanılarak kesme parametrelerinin optimum seviyeleri belirlenmiştir. Şekil 4’te, S/N oranının sıfıra yakın olan, yani en büyük değerleri dikkate alınır; optimum seviyeler olarak kesme hızının 1. seviyesi olan 200 m/dk, ilerleme oranının 1. seviyesi olan 0.1 mm/dev ve kesme derinliğinin 1. seviyesi olan 0.2 mm olduğu tespit edilmiştir. Optimum çıkan bu seviyeler 1. deneyde olduğu için Şekil 4, Çizelge 3’te verilen yüzey pürüzlülüğü değerlerini de doğrulamaktadır. Ayrıca Şekil 4’e göre, ilerleme oranı ve kesme derinliği arttıkça S/N oranı azalmaktadır. Buradan da ilerleme oranı ve kesme derinliği arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığı sonucuna varılır [14]. Kesme hızında ise 200 m/dk’da yüzey pürüzlülüğü en düşük, 300 m/dk’da en büyük çıkmıştır.



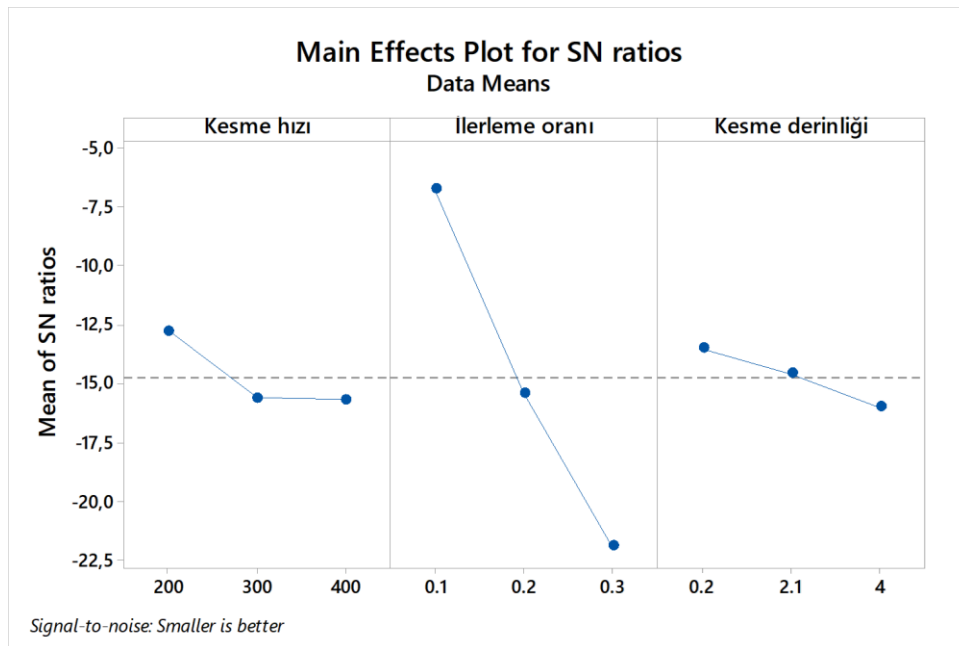
Şekil 4. Kesme parametrelerinin ve seviyelerinin normal malzemede en küçük en iyi S/N oranına göre etkileri

Çizelge 4’te normal malzeme için S/N oranlarına göre kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkinlik (anlamlılık) sırası verilmiştir. Çizelgeye göre ilerleme oranı en etkin parametre olmuştur. İkinci etkin parametre de kesme derinliği çıkmıştır. Kesme hızı yüzey pürüzlülüğüne etki sırasında üçüncü sırada çıkmıştır. Ayrıca seviyelerin karşısında verilen değerler incelendiğinde 1. seviyelerin değerleri diğerlerine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Buradan da kesme parametrelerinin optimum seviyeleri anlaşılabilir. Çizelgede her üç parametrenin (kesme hızı, ilerleme oranı, kesme derinliği) optimum seviyesi birinci seviyeler olmuştur. Taguchi analizi ile elde edilen bu veriler Şekil 4’ü ve Çizelge 3’ü doğrulamaktadır.

Çizelge 4. Normal malzemede S/N oranına göre cevap çizelgesi

Seviye	Kesme hızı	İlerleme oranı	Kesme derinliği
1	-9.770	-4.116	-9.611
2	-10.097	-9.739	-9.977
3	-10.032	-16.044	-10.312
Delta	0.327	11.928	0.701
Sıra	3	1	2

Şekil 5'te döküm malzeme için kesme parametreleri ve seviyelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkileri S/N oranı ile belirlenmiştir. En küçük en iyi oran kullanılarak kesme parametrelerinin optimum seviyeleri belirlenmiştir. Şekil 5'te, S/N oranının sıfıra yakın olan, yani en büyük değerleri dikkate alınır; optimum seviyeler olarak kesme hızının 1. seviyesi olan 200 m/dk, ilerleme oranının 1. seviyesi olan 0.1 mm/dev ve kesme derinliğinin 1. seviyesi olan 0.2 mm olduğu görülmektedir. Optimum çıkan bu seviyeler 1. deneyde olduğu için Şekil 5, Çizelge 3'te verilen yüzey pürüzlülüğü değerlerini de doğrulamaktadır. Ayrıca Şekil 5'e göre, kesme hızı, ilerleme oranı ve kesme derinliği arttıkça S/N oranı azalmaktadır. Buradan da kesme hızı, ilerleme oranı ve kesme derinliği arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığı sonucuna varılır [10].



Şekil 5. Kesme parametrelerinin ve seviyelerinin döküm malzemedeki en küçük en iyi S/N oranına göre etkileri

Çizelge 5'te döküm malzeme için sinyal/gürültü oranlarına göre kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkinlik sırası verilmiştir. Çizelgeye göre ilerleme oranı en etkin parametre olmuştur. İkinci etkin parametre de kesme hızı çıkmıştır. Kesme derinliği yüzey pürüzlülüğüne etki sırasında üçüncü parametredir. Ayrıca seviyelerin karşısında verilen değerler incelendiğinde 1. seviyelerin değerleri diğerlerine göre daha büyük çıkmıştır. Buradan da kesme parametrelerinin optimum seviyeleri anlaşılabilir. Çizelgede her üç parametrenin (kesme hızı, ilerleme oranı, kesme derinliği) optimum seviyesi birinci seviyeler olmuştur. Taguchi analizi ile elde edilen bu veriler Şekil 5'i ve Çizelge 3'ü doğrulamaktadır.

Çizelge 5. Döküm malzemedeki S/N oranına göre cevap çizelgesi

Seviye	Kesme hızı	İlerleme oranı	Kesme derinliği
1	-12.797	-6.796	-13.530
2	-15.622	-15.414	-14.583
3	-15.698	-21.907	-16.005
Delta	2.901	15.111	2.474
Sıra	2	1	3

SONUÇ

Bu çalışmada, döküm yöntemi ile geri dönüşüm sağlanan alüminyum malzemesinin ve normal malzemenin işlenebilirliği incelenmiştir. Her iki malzemenin yüzey pürüzlülükleri incelenmiş ve karşılaştırma yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğüne etki yönünden optimum parametre seviyeleri ile en etkin parametreler belirlenmiştir. Tornalama işlemleri Taguchi deney tasarımı ile tasarlanmış ve optimizasyonu yapılmıştır. Döküm yöntemi ile elde edilen ürünün kullanılabilirliği araştırılmıştır.

- Deneyler sonucunda elde edilen verilerde hem normal hem de döküm malzemede yüzey pürüzlülüğüne en etkin parametre ilerleme oranı olmuştur.
- Normal malzemede en etkin ikinci parametre kesme derinliği olurken döküm malzemede kesme hızı olmuştur.
- Her iki malzemede de en düşük yüzey pürüzlülüğü 1. deneyde olmuştur. Yani kesme hızı 200 m/dk, ilerleme oranı 0.1 mm/dev ve kesme derinliği 0.2 mm' de gerçekleşmiştir.
- Bütün deneylerde kesme hızı, ilerleme oranı ve kesme derinliği arttıkça yüzey pürüzlülüğüde artmıştır.

Döküm malzemenin yüzey pürüzlülüğü normal malzemenin yüzey pürüzlülüğünden fazla çıkmıştır. Bunun sebebi ise döküm esnasında oluşan hatalardır. Malzemelerin mikroskop görüntüleri incelendiğinde döküm malzemede daha fazla döküm boşluğu ve kalıntılar olduğu görülmektedir. Bunlar da yüzey pürüzlülüğünün normal malzemeye göre az miktarda yüksek olmasına neden olmuştur. Pürüzlülük değerleri farkı çok az olduğu için yeni üretilen döküm malzemenin işlenebilirliği iyi çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- Akkus H, 2018. Optimising the effect of cutting parameters on the average surface roughness in a turning process with the Taguchi method. *Materiali in Tehnologije*, 52(6): 781-785.
- Akkuş H, 2019. Experimental and Statistical Investigation of Surface Roughness in Turning of AISI 4140 Steel. *Sakarya University Journal of Science*, 23(5): 775-781.
- Akkuş H, Yaka H, 2018. Optimization of Turning Process By Using Taguchi Method. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(5): 1444-1448.
- Baffari D, Reynolds AP, Masnata A, Fratini L, Ingarao G, 2019. Friction stir extrusion to recycle aluminum alloys scraps: Energy efficiency characterization. *Journal of Manufacturing Processes*, 43, 63-69.
- Erkan Ö, Sur G, Nas E, 2020. Investigation of Surface Morphology of drilled CFRP Plates and Optimization of Cutting Parameters. *Surface Review and Letters*, 1950209.
- Jirang CUI., Roven HJ, 2010. Recycling of automotive aluminum. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(11): 2057-2063.
- Kopac J, Bahor M, Soković M, 2002. Optimal machining parameters for achieving the desired surface roughness in fine turning of cold pre-formed steel workpieces. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 42, 707-716.
- Kuntoğlu M, Sağlam H, 2019. Investigation of progressive tool wear for determining of optimized machining parameters in turning. *Measurement*, 140, 427-436.
- Ma B, Li X, Jiang Z, Jiang J, 2019. Recycle more, waste more? When recycling efforts increase resource consumption. *Journal of Cleaner Production*, 206, 870-877.
- Özlu B, Akgün M, Demir H, 2019. AA 6061 Alaşımının tornalanmasında kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğü üzerine etkisinin analizi ve optimizasyonu. *Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 5(2): 151-158.

- Palaniappan SP, Muthukumar K, Sabariraj RV, Kumar SD, Sathish T, 2020. CNC turning process parameters optimization on Aluminium 6082 alloy by using Taguchi and ANOVA. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1013-1021.
- Ravuri M, Reddy YSK, Vardhan DH, 2020. Parametric optimization of face turning parameters for surface roughness on EN 31 material using RSM and Taguchi method. *Materials Today: Proceedings*.
- Saraswat N, Yadav A, Kumar A, Srivastava BP, 2014. Optimization of cutting parameters in turning operation of mild steel. *International review of applied engineering research*, 4(3): 251-256.
- Soenoko R, Suprpto A, Choiron MA, 2017. Surface roughness and roundness optimization on turning process of aluminium alloy with Taguchi method. *Journal of Mechanical Engineering*, 14(1): 87-96.
- Twardowski P, Wiciak-Pikula, M, 2019. Prediction of Tool Wear Using Artificial Neural Networks during Turning of Hardened Steel. *Materials*, 12(19): 3091.
- Yang WP, Tarng YS, 1998. Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. *Journal of materials processing technology*, 84(1-3): 122-129.

Effects of Different Turbulators on Heat Transfer in Smoke Tube Boilers and Modeling of These Effects with Machine Learning Algorithms

Aydın ÇITLAK^{1*}, Ahmet Beyzade DEMİRPOLAT²

ABSTRACT: In smoke pipe boilers, the thermal efficiency of the boiler depends on the smoke pipe diameter, smoke pipe length and the heat transfer between the smoke pipe and the outlet chimney. If the heat in the smoke pipes is effectively transported through the pipes, the heat distribution on the surfaces is balanced and the thermal efficiency of the boiler increases. In this study, the improvement of heat transfer in a solid fuel boiler with 125,000 kcal / h heat capacity with a diameter of 42 mm, chimney diameter of 230 mm and water inlet and outlet diameters of 65 mm was investigated by using 4 different types of strip turbulators. Experiments were carried out with turbulators placed in all the smoke pipes in the boiler. Firstly, experiments were carried out without placing a turbulator inside. In the second step, by placing turbulators in the smoke pipes, experiments were made for each type and heat transfer was calculated. In the experiments, the flow rate of the fan was changed with the help of damper and the reynolds number was calculated between 18000 and 28000. Turbulator experiments for heat transfer improvement have increased by at least %15 and at most %41 compared to turbulator free experiments. For the heat transfer increase values obtained because of calculations, predictive models were obtained using machine learning algorithms SVM (support vector machine) and decision tree (M5P model tree). The resulting models have been analyzed for error analysis and have been shown to successfully predict heat transfer increase values.

Keywords: Smoke tube boiler, heat transfer, turbulator, pressure difference, support vector machine, M5P model tree

¹Aydın ÇITLAK (Orcid ID: 0000-0002-6837-4178), Fırat University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Elazığ, Turkey

²Ahmet Beyzade DEMİRPOLAT (Orcid ID: 0000-0003-2533-3381), Turgut Özal University, Arapgir Vocational School, Electronics and Automation Mechatronics Program, Arapgir, Malatya, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aydın ÇITLAK, e-mail: acitlak@firat.edu.tr

INTRODUCTION

Increasing the performance of a heat exchanger; it is possible by bringing the hot fluid temperatures at the outlet of the heat exchanger and the cold fluid temperatures at the inlet as close as possible. The closer the hot and cold fluid temperatures are the better the performance of the heat exchanger. However, during this approach, pressure losses will increase. Increasing pressure losses will increase operating costs. For this reason, the increase of heat transfer should be taken into consideration in the design of heat exchangers. Increasing the heat transfer coefficient is possible by mixing the flow that is increasing the turbulence. Heat transfer is higher in turbulent flow than laminar flow. This is because the fluid particles flow in layers over each other in the laminar flow. This affects the heat transfer negatively. In turbulent flow layers do not form and heat exchange increases between fluid particles (Karakaya and Durmuş, 2013; Panahi and Zamzamian, 2017).

The use of turbulators (turbulence generators) has become widespread to increase the heat transfer and thus the efficiency of the boiler in the industrial type boilers and heating boilers with smoke pipes. The fact that the results obtained from the turbulators are serious in terms of lowering the annual energy costs have pushed both engineers and manufacturers into the search for new turbulator models. Thus, studies in this area have gained speed and many experimental and numerical studies have been done for the most suitable turbulator geometry and material (Sparrow and Chaboki, 1984; Verma et al., 2017). To increase the performance of Sungur and Topaloğlu smoke tube boiler systems; they have numerically investigated the change in the heat transfer of the system by installing turbulators conically to the smoke pipes in the system (Sungur and Topaloğlu, 2018). Akeel et al. Experimentally investigated the increase of forced convection heat transfer by passive techniques for a turbulent air flow in this aluminum test tube; Reynolds number range is between 6000 and 13500 and applied constant heat flux boundary conditions. They achieved significant improvements in heat transfer using different divergent nozzle turbulators with and without holes (triangular holes, square holes, and circle holes) (Akeel et al., 2014). In order to examine the effect of turbulators on heat transfer in a horizontal pipe, Karagöz and his colleagues first installed fins in the pipe in order to create a turbulent flow and compared the unprocessed pipe to compare the data obtained. While performing these experimental operations, they used different turbulators with different vane distances and angles and carried out their studies in various Reynolds numbers (Karagöz et al., 2017). In Kayataş and İlbaş studies, to examine the change of heat transfer, they installed fins of different geometries on a nested heat exchanger. They examined the data obtained against the eddy flow and the effect of heat transfer by applying the same directional and opposite flows on the finless heat exchanger and numerically examined these effects with the help of the fluent program (Kayataş and İlbaş, 2005). In Argunhan and Yıldız studies, by using rotation manufacturers with different hole numbers in a nested heat exchanger; they experimentally investigated changes in the system on heat transfer and pressure drop (Argunhan and Yıldız, 2011). They mounted the fins on aluminum tubes to create turbulence and compared the effects of this application relative to the empty tube. They conducted their investigations in different Reynolds numbers using three arcs with three ranges and three bent plates (Karagöz et al., 2019). They have installed a helical turbulator inside a Copper pipe and examined the change of the effect of this application on heat transfer using numerical methods (Uğurlubilek and Uralcan, 2011). Sungur et al. Investigated increasing the efficiency of liquid fuel smoke tube boilers used in domestic heating. For this purpose, they placed conical geometry turbulators in the boiler's smoke pipes and investigated the effects on the flame structure and heat transfer numerically. Calculations were carried out in two dimensional axisymmetric conditions and fluent was used as computational fluid dynamics software.

Temperature and flow function distribution and pressure drop according to the arrangement of the turbulators were examined and they investigated the most suitable turbulator for the boilers (Sungur et al.,2018). Şahin and Dal used a spring-type turbulator to improve the heat transfer and determine the friction characteristics of a concentric nested tube heat exchanger and made numerical analyzes with the RNG k- ϵ model (Şahin et al.,2020).

In the literature, various studies have been carried out in order to increase the heat transfer in the pipe, theoretically and experimentally in rotational flows. Smithberg and Landis investigated heat transfer and friction losses by using bent type spinning rotors built into the pipe in forced transport (Smithberg and Landis,1964). The researchers determined that the speed field of the flux is helical and the vortex in the core of the flux using the twisted type rotational manufacturer. They observed that these formations had a positive effect on heat transfer. (Narezhnyy and Sudarev,1971) They used helically twisted turbulators as a rotating flow generator. The researchers placed the turbulators at the inlet of the pipe, instead of placing it all over the pipe. In this way, the flow was initially rotated, and then allowed to develop independently. Thus, they ensured that the pressure losses did not increase excessively in addition to the increase in heat transfer. (Migay and Golubev,1970) They investigated heat transfer and friction losses if there are rotating flow generators in the pipe and the inlet flux is turbulent. According to researchers, heat transfer increases in rotational flows, but the friction coefficient has increased even more than heat transfer. In other words, rotating flows increase the heat transfer, while increasing the pressure losses. Kuzay and Scott conducted experimental studies for turbulent heat transfer in the case of both rotating and standing inner cylinders in a cylindrical range (Kuzay and Scott,1977). The researchers measured speed components and hydraulic losses over time if a fully developed turbulent flux was supplied to an axially rotating pipe (Kikuyama et al.,1983). Researchers have found that rotating the pipe suppresses turbulence and reduces hydraulic losses. In this case, they observed that the axial velocity approached a laminar flow type with an increase in the rotational speed of the pipe. Yıldız and others investigated the effect of the crimped strip placed in a concentric double tube heat exchanger on heat transfer and pressure loss (Yıldız et al.,1998). Experiments were carried out for both simultaneous and counter flow conditions. In the double-pipe air-cooled system, heat transfer was increased 100% by placing a turbulator in the form of a curved strip inside the tube.

Many data and formulas are used for heat transfer research. Processing large data and getting results are very time consuming and laborious. In this respect, variety computational intelligence methods are used to process many data. The most common of these methods are artificial neural networks. Artificial neural networks have been applied to many studies on heat transfer. Moya-Rico and friends created an artificial neural networks (ANN) model with corrugated and inner tubes that can accurately predict the heat transfer rate and pressure drop in a triple concentric tube heat exchanger typically used in the food industry (Moya-Rico et al.,2019). They developed and validated the ANN model using a database containing 181 experimental datasets. The ANN configuration consists of a network with two hidden layers of 15 and 21 neurons in the first and second layers, respectively. They found that the ANN results were in good agreement with the experimental data, the absolute average relative deviation (AARD) was below 1.91% for the heat transfer coefficient and below 3.82% for the pressure drop. Verman and others compared the heat transfer performance of the proposed fabricated heat exchanger using corrugated and non-corrugated pipes. The length and diameter of the pipes are 25.4 mm and 2000 mm, respectively. The authors also modeled the artificial neural network (ANN) to estimate the heat transfer coefficient, nusselt number, and reynolds number (Verma et al., 2017).

Durmuşoğlu and his colleagues have designed a compatible artificial neural network model to accurately predict the nusselt number and friction factor of a perforated strip element placed in the pipe. Guoqiang experimentally examined heat transfer in the 180° return channel with variable cross section and different turbulators. The channel is the middle part of a gas turbine blade. He analyzed the heat transfer of the duct inside a gas turbine blade both experimentally and predictively using ANN (Guoqiang, 2007; Golgiaz et al.,2019). Golgiaz and others presented an experimental study on the prediction of flue gas temperature in a small-scale hazelnut fired burner. They obtained attributes from the flame image and made ANN flue gas temperature estimation with image processing method (Golgiyaz et al.,2019). Çirak and Korçak examined heat transfer and heat losses by using two different artificial neural network (ANN) models for insulated and uninsulated conditions of the heating pipes used for heating in buildings (Çirak and Korcak,2017). Tokgoz and friends used the fluid dynamics (CFD) package program to calculate the flow values of nanofluids in the system. They performed their work in the reynolds range of $10,000 \leq Re \leq 20,000$ They calculated the thermal and hydraulic properties of the nanofluid flowing through a straight channel in order to verify their numerical estimates (Tokgoz et al.,2018). Koca and Zedeli have been experimentally considered to increase the heat transfer by vertical positioning of the helical inner tube heat exchanger with different helical numbers and they have investigated to improve the heat transfer by increasing the number of helical copper pipes used in the heat exchanger (Koca and Zedeli,2020).

Ibrikçi and friends used artificial neural networks (ANN) to accurately estimate the critical buckling loads of a cylindrical isotropic spiral spring with a fixed end and circular cross section and found that the data obtained corresponded with the literature (İbrikçi et al.,2010).

The aim of this study is to investigate the effects of the turbulator types produced on heat transfer in a solid fuel boiler and to improve the heat transfer. For this purpose, increase and pressure loss in heat transfer was investigated by developing and placing different types of turbulators into the pipe in smoke tube boilers. In this way, the effects of different turbulators on heat transfer were examined. By placing turbulators at the pipe inlet and along the pipe, heat transfer changes were obtained for different reynolds values. Necessary arrangements have been made to deliver the required water and hot smoke to the system. A fan is used when necessary to obtain the air flow drawn through the smoke pipe. The temperature of the pipes and the fluids were read with thermo elements, a channel selector and temperature gauges. Pressure losses were determined at certain points on the system by reading the pressure values. Heat transfer increases were achieved with four types of turbulators used in smoke ducts. For the obtained heat transfer increase values, the predictive model was developed by using the M5P model tree algorithm, the machine learning algorithm. To determine the validity of the predictive model, mean absolute error (MAE), root mean square error (RMSE), relative absolute error (RAE) and root relative absolute error (RRAE) analyzes were performed. In this study, it is expected that the studies on the pressure losses, heat transfer increase and design of the smoke tube boilers can serve as an example to predict some thermophysical properties by using machine learning algorithms.

MATERIALS AND METHODS

Experimental Setup

Experimental studies, Malatya Mimsan Ltd. STI. It was made with the experimental setup established in the boiler factory. Schematic view of the experimental setup is given in Figure 1 (Çıtlak et.al.,2019).

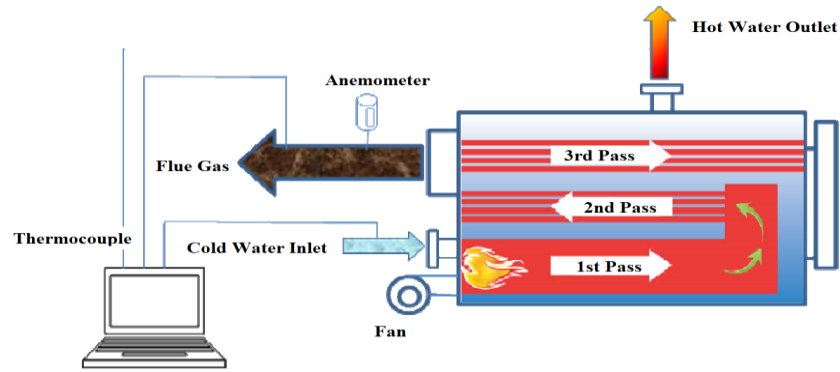


Figure 1. Schematic view of the experimental setup.

In the experimental setup; in order to obtain hot water, 3 pass boiler with 125.000 kCal/h capacity with solid fuel Mimsan brand, multi-input computer controlled temperature meter measuring temperature at various points, anemometer for flue gas speed and electronic differential pressure device for pressure difference. The diameter of the boiler's smoke pipes is 42 mm, the chimney diameter is 230 mm, and the water inlet and outlet diameters are 65 mm. T type 0.5 mm teflon insulated copper (Cu-Cons) placed in water inlet and outlet and flue gas was measured with thermocouples. 32 channel Elimko digital scanner was used for temperature and pressure measurements. Chimney gas velocity was measured with an anemometer attached to the chimney. In addition, a circulating pump for circulating heated water in the test system and flanged type magnetic rotameter to measure the flow rate of the circulating water is attached to the pipe. One of the ways to increase heat transfer is to install turbulators in the smoke pipes in the system. In the experiments, a total of 8 turbulators of 4 different types were used. In addition, measurements were taken without turbulators for all Re numbers. Walnut sized russian lignite coal was used as fuel. Pictures of the experiment set are given in figure 2 and figure 3.



Figure 2. The boiler and automation system used in the experiments

The turbulators are made of 2 mm sheet metal and shaped in the press by heating. Turbulators are produced in two types as curved and wavy. The turbulators used in the experimental study were manufactured with a length of 45 cm and experimental data were obtained using these turbulators. (Figure 3).

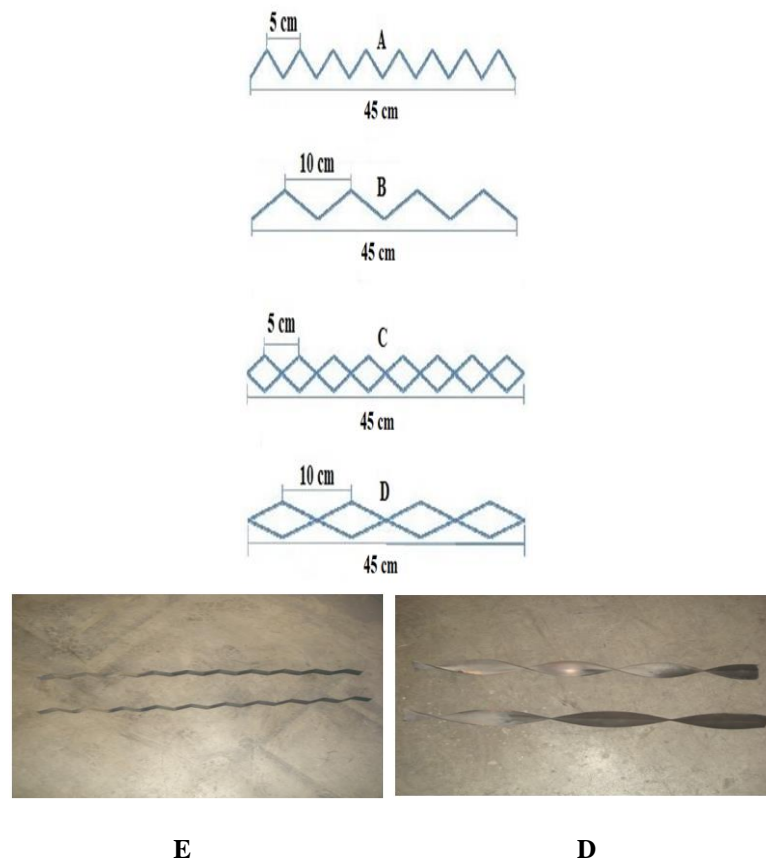


Figure 3. Types of turbulators (A-E: Frequent wave, B: Sparse wavy, C-D: Freely curved, D: Sparse curved)

Calculation Procedure

The fan used in the boiler provides 1650 m³ / h, 1050 m³ / h and 700 m³ / h air flow with the help of damper. The number of boiler smoke pipes is 34 pieces. The volume flow through each smoke pipe with a diameter of 42 mm (D_i) is determined by the ratio of the flow rate to the number of smoke pipes. Re number was found with the help of Equation (1) (Yılmaz and Ayhan,1983).

$$Re = \frac{U \cdot D_i}{\nu} \tag{1}$$

In Equation (1), ν is the kinematic viscosity of the air, the inner diameter of the D_i pipe, the average velocity in the U smoke pipe. In the study, measurements were made in 3 different flow rates in the range of Re = 18000-28000.

The amount of heat (Q₁), which consists of hot smoke gas inside the pipe and passes into the water on the outer surface of the pipe, has been found by using Equation (2) (Kakaç,1987). This amount of heat is also equal to the amount of water (Q₂) in the pipe.

$$Q_1 = Q_2 \quad Q_1 = h \cdot A \cdot \Delta T_{Log} \tag{2}$$

In finding the logarithmic temperature difference values of the smoke pipes, the calculations in Figure 4 and Equation (3) are used.

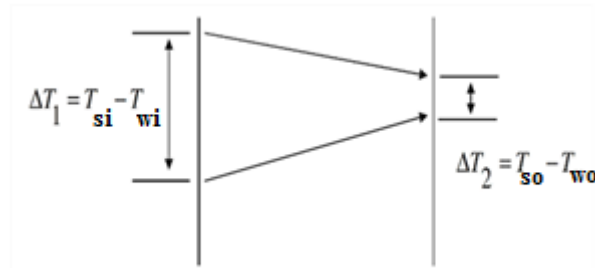


Figure 4. Logarithmic temperature difference

In Figure 4; T_{si} = The entrance temperature of the smoke to the burner (Front chest temperature), T_{so} = The exit temperature of the smoke from the burner (Back chest temperature), T_{wi} = The temperature of the water entering the boiler, T_{wo} = The temperature of the water leaving the boiler.

The logarithmic temperature difference was calculated with the help of Equation (3).

$$\Delta T_{\log} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (3)$$

Equation (2) also shows the heat transfer coefficient h , the side surface area (thermal area) of the pipe where the flux A passes. The amount of heat (Q_2) of the water in the pipe is found with the help of Equation (4).

$$Q_2 = \dot{m}_{water} c_{p_{water}} (T_{sg} - T_{sc}) \quad (4)$$

In equation (4), \dot{m}_{water} is the mass flow of water (kg / sec), and $C_{p_{water}}$ is the specific (J / kgK) heat of water. After logarithmic temperature difference is obtained, energy balance and average heat transfer coefficient are calculated. The heat gained with the help of equation (5) is found by hitting the heat generated by the temperature difference in the surface area.

$$Q_1 = Q_2$$

$$h.A.\Delta T_{\log} = \dot{m}_{water} c_{p_{water}} (T_{sg} - T_{sc}) \quad (5)$$

The coefficient h in Equation (5) is calculated with the help of Equation (6).

$$h = \frac{(\dot{V} \cdot \rho)_{water} c_{p_{water}} (T_{sg} - T_{sc})}{(\pi D_i L) \Delta T_{\log}} \quad (6)$$

In Equation (6), the volumetric flow is the side surface area of the smoke pipe A and the inner diameter of the smoke pipe D_i . With the help of h heat transfer coefficient (W / m²K) in Equation (6), the Nusselt number is calculated with the help of Equation (7).

$$Nu = \frac{hL}{k} \quad (7)$$

In equation (7), h is the heat transfer coefficient, L is the length of the pipe and k is the heat conduction coefficient of the air. The increase in the number of Nu thanks to turbulators shows that there is an increase in heat transfer. However, due to its structure, turbulators create resistance to flow, which causes an increase in pressure loss. For this purpose, it is necessary to determine the net heat gain and additional pressure loss amount to determine the heat gain rate. To determine the Thermal Gain rate, the corresponding Equation (8), which is the ratio of the Net heat gain to the additional pressure loss, can be applied (Çakmak,2000).

$$\frac{Q_{NIK}}{\Delta P_K} = \frac{Q_T - Q}{\Delta P_T - \Delta P} \cdot \frac{1000}{V \cdot 9,81} \quad (8)$$

The amount of heat transferred in equation (8) in Q_T turbulator experiments is the amount of heat transferred in the experiment without Q turbulators. The pressure difference that occurs in experiments with P_T turbulator shows the pressure difference in experiments without P turbulator. volume flow. Equal (8) dimensionless thermal gain value is obtained.

In order to see an increase in the heat transfer analysis compared to the test without turbulators, percentage increases were found by using Equation (9).

$$\%Qh = \frac{Q_T - Q}{Q} \quad (9)$$

Equation (9) shows the amount of heat transferred in Q_T turbulator experiments and the amount of heat transferred in experiments without Q turbulators. This calculation was applied to all results of the experiments, and the results of the experiments with the turbulator were increased in percent compared to the test without turbulator.

In the experiment study, the performance of the heat transfer was measured. Reynolds numbers and friction factor were calculated with the values obtained from these measurements. These calculated values of the uncertainty value determining Kline and McClintock direction specified by the tem (Equation 10) is based on (Kline, 1953; Holman, 1989). In Equation 10, x denotes uncertainty properties and W denotes uncertainty value. In this study, the uncertainty analysis calculated for various parameters is shown in Table 1.

$$W_x = \left[(x_1)^2 + (x_2)^2 + \dots \dots \dots (x_\infty^2) \right]^{1/2} \quad (10)$$

Table 1. Uncertainty Values

Parameter	Uncertainty Value (%)
Heat Transfer Loss Measurements	± 4.1%
Mass and time measurements	± 1.3%
Uncertainty due to differences in smoke pipe length	± 1.1%
Uncertainty due to differences in pipe diameter	± 1.2%
Uncertainty of Physical Properties (Viscosity and Density)	± 1.3%
The uncertainty in the Reynold number	± 2.9%
Uncertainty in the friction factor	8.2%

Decision Tree Algorithm

The decision tree (DT) algorithm is a classification and pattern identification algorithm that has been widely used in the literature in recent years. The most important reason for the widespread use of this method is that the rules used to create tree structures are understandable and simple the basic structure of a decision tree consists of three basic parts called knots, branches, and leaves, as shown in Figure 5. In this tree structure, each attribute (Air speed, Temperature, etc.) is represented by a knot Branches and leaves are other elements of the tree structure. The last part of the tree and the top of the tree are called roots (Alic et.al.,2019; Pal and Mather,2003). The parts between the roots and leaves are expressed as branches (Das and Demirpolat,2019; Çerçi and Daş,2019). In other words, a tree structure; a root node containing data, internal nodes (branches) and end nodes (leaves). The basic principle in creating a decision tree structure using the attribute information of the training data can be expressed as a series of questions about the data and can be concluded by concluding according to the answers obtained as soon as possible. In this way, the decision tree collects answers to questions and creates decision rules. The root node, the first node of the tree, begins to ask questions for classifying data and the structure of the tree, and this process continues until branches without or without knots are found (Demirpolat and Das, 2019).

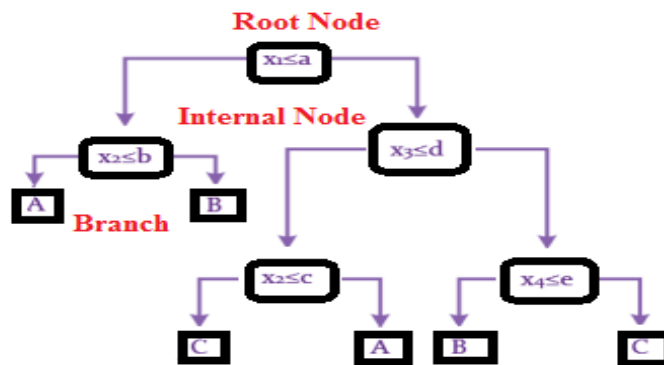


Figure 5. DT structure consisting of three classes with four-dimensional feature areas

Figure 5 shows a simple tree structure consisting of four-dimensional property values of three classes. Figure x_i property values; Values A, b, c, d, and e represent branching and threshold values for A, B, C class labels.

Turbulator length (Size), Reynolds number (R) value, Nusselt number (Nu) value, pressure drop (ΔP), Heat gain / Pressure Loss rate (Q_{gain} / P_{loss}) values input information used to create the predictive model in decision tree algorithm taken as. Heat transfer % increase (% Q_h) was used as output information. KA algorithm, which is used to estimate the increase in heat transfer of the smoke tube boiler, has been applied using MATLAB 2018b software. M5P algorithm is used for KA method in MATLAB software.

Figure 6 shows the tree structure used by the decision tree algorithm to estimate % Q_h values. In Figure 6, % Q_h value is calculated according to rules in tree branches depending on Size, Re and Nu values in decision tree.

In Figure 6, the turbulator length (Size) parameter forms the root part of the tree and the inner node, Re and Nu branches. The part number 1-4 forms the leaves. The KA algorithm continues to apply rules until the data is separated by decisions in the branches and reaches leaf values. The KA algorithm randomly sets the rules and roots.

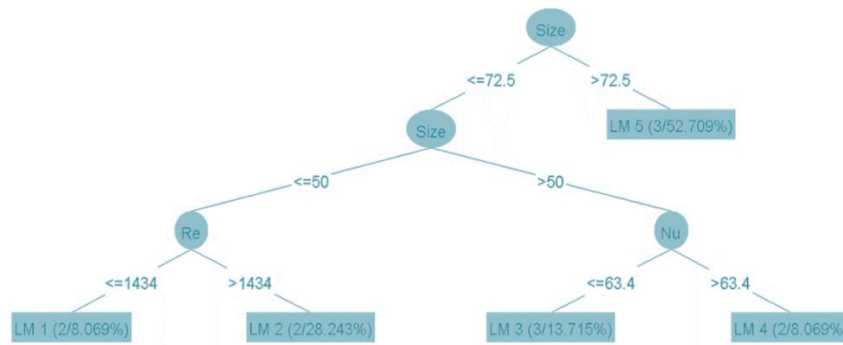


Figure 6. M5P Tree structure

Support Vector Machine

The Support Vector Machine (SVM) is an excellent kernel-based tool for classification and regression (Vapnik,1998;Das and Akpınar,2018).This learning strategy has been developed by Vapnik and is a very powerful method based on principles in machine learning algorithms (Smola and Schölkopf,2004). A comprehensive study on the use of support vector machines in the solution of regression problems was done by Smola and Schölkopf (Vapnik,1995). It is given $[(x_i - y_i)]_{i=1}^N = 1$ in the form of training examples. In regression problems, the response variable is defined as $y_i \in \mathbb{R}$ instead of $y_i \in \{+1, -1\}$. SVMs divide the data from linear and nonlinear forms into 2 groups and perform the estimation or classification process accordingly. In nonlinear datasets, SVM can make predictions thanks to its kernel functions. In this study, PUK kernel was used in SVM algorithm. The PUK kernel function is shown in Table 2 (Das et.al.,2019).

Table 2. The PUK kernel function and parameters used in SVM

Kernel Function	Formula	Parameters
Pearson VII (PUK) kernel	$K(x,y) = \frac{1}{1 + \left(\frac{2 \sqrt{\ x-y\ ^2 \sqrt{2^{(l/\omega)} - 1}}}{\sigma} \right)^{2\omega}}$	ω, σ : Pearson width parameters

The input and output parameters of the model created with the decision tree algorithm are used in the SVM algorithm model. Error analysis of the models created by the decision tree and SVM algorithms are shown in Table 3. The formulas and parameters of the error analysis are given in Table 3.

Table 3. Error Analysis, Formulas and Parameters

Error Analysis	Formula	Parameters
MAE	$\frac{ P_1 - A_1 + \dots + P_n - A_n }{n}$	P: Estimated Value A: Real Value n: Total Data
RMSE	$\sqrt{\frac{(P_1 - A_1)^2 + \dots + (P_n - A_n)^2}{n}}$	P: Estimated Value A: Real Value n: Total Data
RAE	$\frac{ P_1 - A_1 + \dots + P_n - A_n }{ A_1 - A' + \dots + A_n - A' }$	P: Estimated Value A: Real Value A': Actual Value Avg.
RRAE	$\sqrt{\frac{(P_1 - A_1)^2 + \dots + (P_n - A_n)^2}{(A_1 - A')^2 + \dots + (A_n - A')^2}}$	P: Estimated Value A: Real Value A': Actual Value Avg.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Graphs between Re number and Nu number among the values obtained as a result of experimental studies and calculations are given in Figure 7.

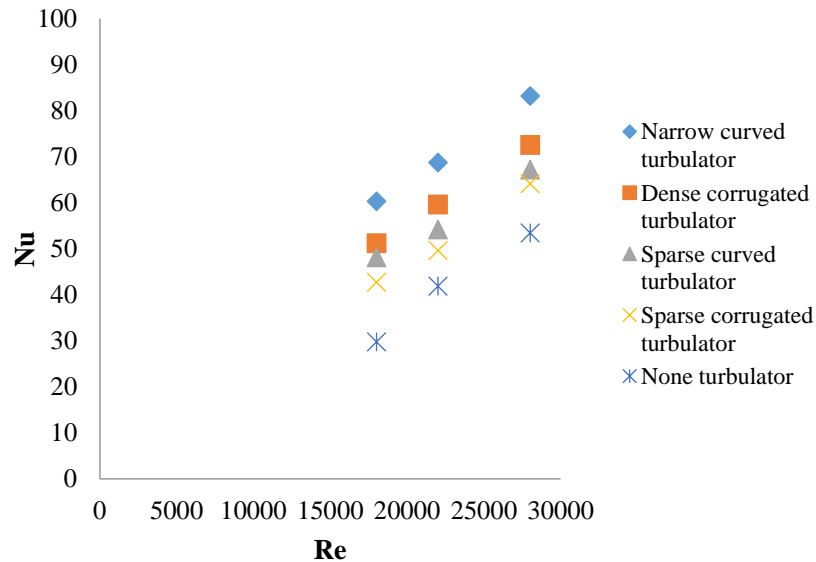


Figure 7. Variation of Re number with Nu number according to the characteristics of turbulators

As seen in Figure 7, the highest Nusselt number values were obtained in the frequently curved turbulator. In Figure 7, the highest Nusselt value was found as 97.5 in the calculations made at 28000 Re as a result of experiments done with a curved turbulator. Improvements were made in heat transfer by using turbulators in the boiler. Since this improvement in heat transfer is important with the pressure loss, the graph of the change in the number of Re with the difference in pressure is given in Figure 8.

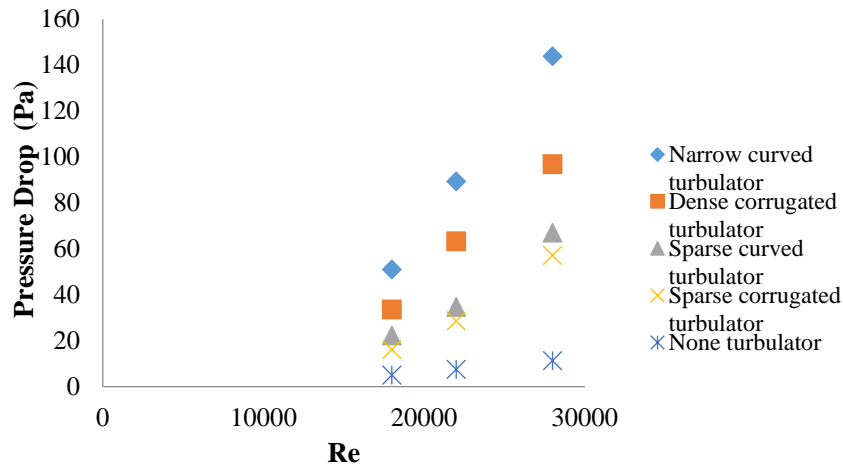


Figure 8. Variation of Re number with ΔP according to the characteristics of turbulators.

As seen in Figure 8, the highest-pressure loss at 28000 Re was found as 180.3 Pa in the frequently curved turbulator. From the values calculated in Equation 3-5, the ratio of the net heat gain to the net pressure drop and the number of Re changes are given in Figure 9.

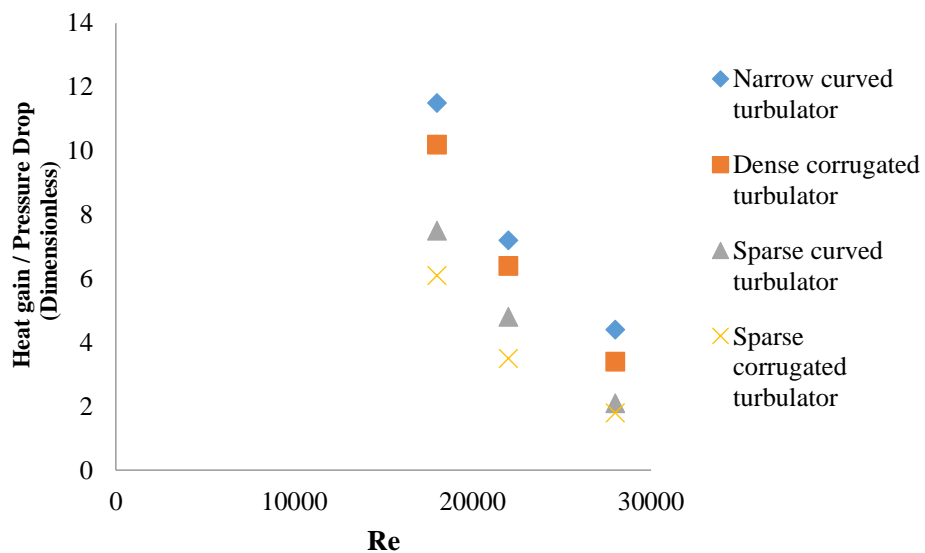


Figure 9. Changing the net heat gain / additional pressure loss rate with the number of Re according to the characteristics of the turbulators

The results of the tests carried out without turbulator and heat transfer compared with the turbulator are shown in Table 4.

Table 4. Percentage increase rate of heat transfer in the experiment using turbulator compared to the turbulatorless experiment.

Turbulator Types	Percentage heat transfer increase rate
Frequent Wave Turbulator	%24-%26
Sparse Turbulator	%15-%17
Crimp Turbulator	%41-%43
Rare Curved Turbulator	%22-%24

As seen in Table 4 above, improvements in heat transfer up to 43% have been achieved. This rate of increase was seen in the frequently curved turbulator. The least increase was in the rare wave turbulator with 15%. However, the most pressure loss also occurred in the frequently curved turbulator. The least heat transfer

and the least pressure loss increase occurred in the sparse wave turbulator. The error analysis values of the model obtained with the M5P and SVM algorithms created for the heat transfer increase values obtained from the experiment set are shown in Table 5.

Table 5. Error rates

Error Analyzes	M5P	SVM
MAE	3.1153	0.0439
RMSE	3.7421	0.0486
RAE	%31.8607	%0.4487
RRAE	%30.1962	%0.3918

Chokkiyee and friends, the heat exchanger used in studies; used in multiple regression analysis studies to precisely estimate the values of nusselt numbers of Al_2O_3 / H_2O nanofluid flowing through it. After evaluating the results of these analyzes with root mean square error method (RMSE), they determined that the linear regression method (LM) used provided the best fit with the experimental data (Chokkiyee et al.,2020). Abadi and others Used the mean absolute error (MAE) method to determine the accuracy of the results of heat transfer coefficients and pressure drops obtained from the system (Abadi et al.,2018). Predictive models were created with M5P and SVM algorithms for heat transfer increase obtained with experiment data. The heat transfer increase values calculated with the predictive heat transfer increase values obtained are shown in Figure 10.

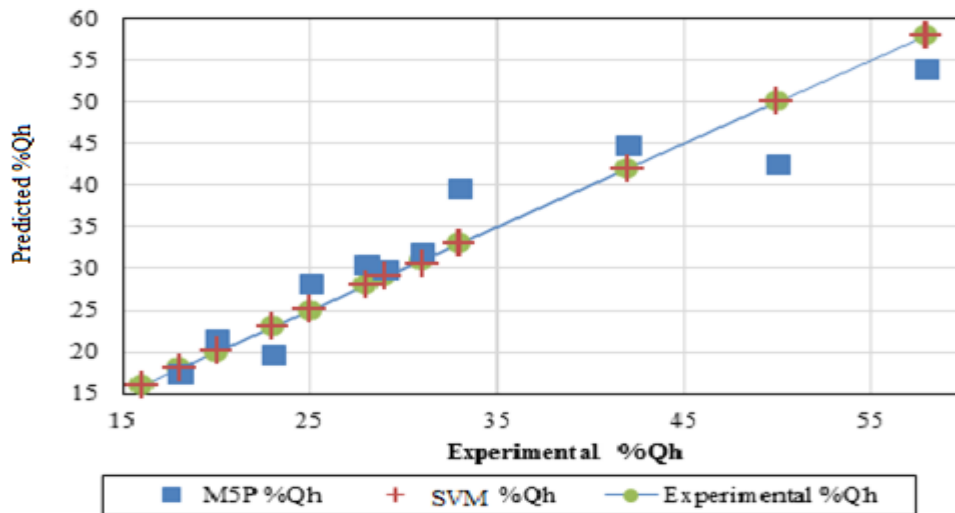


Figure 10. Experimental and predictive %Q_h values

Among the %Q_h values estimated in Figure 10, the increase values modeled with SVM are very close to the %Q_h calculated with experimental data. In general, when Figure 10 is examined, it can be seen that the predictive values are quite close to the experimental values. This shows that suitable parameters and appropriate algorithms are selected for modeling heat transfer treatment.

CONCLUSIONS

In all the experimental studies with turbulators, heat transfer was increased by at least 15% and at most 41% compared to experiments without turbulator. It was observed that pressure losses increased at the same rate. Considering the additional pressure loss rate of the net heat gain, it is seen that the turbulator with frequent bends in turbulators gives the best results. In all turbulators, including the

frequently curved turbulator with the best heat transfer, the decreases in pressure loss as well as the thermal gain are seen to be small. According to the error analysis results of MAE (0.0439) and RMSE (0.0486) for the heat gain values, it can be said that the SVM algorithm makes a more successful prediction. More data can be obtained by using different types of turbulators and more successful predictive models can be created by using different computational intelligence methods.

REFERENCES

- Abadi SMANR, Mehrabi M, Meyer JP, 2018, Prediction and optimization of condensation heat transfer coefficients and pressure drops of R134a inside an inclined smooth tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer* Volume 124, September, Pages 953-966.
- Akeel AM, Bashar AM and Raheem JM, 2014. Heat Transfer Enhancement in a Tube Fitted with NozzleTurbulators, Perforated Nozzle-Turbulators with Different hole shap. *Eng. Tech.Journal*, Vol. 32, Part (A), No.10.
- Alic E, Das M, Kaska O, 2019. Heat Flux Estimation at Pool Boiling Processes with Computational Intelligence Methods. *Processes*, 7(5), 293.
- Argunhan Z, Yıldız C, 2011. Dairesel Kesitli Bir Borunun Girişine Yerleştirilen Delikli Sabit Kanatçıklı Dönme Üreticinin Isı Geçişi Ve Basınç Düşüşüne Etkileri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12(2), 217-223.
- Chokkiyee MKP, Balasuramanam R, Velusamy DD, 2020. Predictive Analysis of Heat Transfer Characteristics of Nanofluids in Helically Coiled Tube Heat Exchanger Using Regression Approach. *Thermal Science International Scientific Journal*, Volume 24, Issue 1, Pages: 505 – 513.
- Çakmak G, 2000. Boru Girişinde Enjektörlü Türbülans Üreticisi Bulunan Isı Değiştirgeçlerinde Isı Transferinin ve Basınç Düşüşünün İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Çerçi K N, Daş M, 2019. Modeling of Heat Transfer Coefficient in Solar Greenhouse Type Drying Systems. *Sustainability*, 11(18), 5127.
- Çirak B, Korcak S, 2017. Isı Transferinde Isı Kayıplarının Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile İncelenmesi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(2), 185-197.
- Çitlak A, Demirpolat AB, Das M, 2019. Katı Yakıtlı Bir Kazanda Isı Transferi İyileştirmeleri ve Basınç Farkının Yapay Sinir Ağı ile Modellenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 31 (2), 371-380. DOI: 10.35234/fumbd.509198.
- Das M, Akpınar E K, 2018. Investigation of pear drying performance by different methods and regression of convective heat transfer coefficient with support vector machine. *Applied Sciences*, 8(2), 215.
- Das M, Demirpolat AB, 2019. Bir Nanoakışkanın Farklı pH Değerlerindeki Isı Transfer Katsayılarının Belirlenmesi ve Karar Ağacı Algoritması ile Modellenmesi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12 (2), 1056-1067. DOI: 10.18185/erzifbed.552293.
- Daş M, Balpetek N, Kavak Akpınar E, Akpınar S, 2019. Türkiye’de bulunan farklı illerin rüzgâr enerjisi potansiyelinin incelenmesi ve sonuçların destek vektör makinesi regresyon ile tahminsel modelinin oluşturulması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34 (4).
- Demirpolat A B, Das M, 2019. Prediction of viscosity values of nanofluids at different pH values by alternating decision tree and multilayer perceptron methods. *Applied Sciences*, 9(7), 1288.
- Golgiyaz S, Talu M F, Onat C, 2019. Görüntü İşleme ve Makine Öğrenmesi Yöntemleri ile Baca Gazı Sıcaklığının Tahmin Edilmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (16), 283-291.
- Guoqiang DSX Z, 2007. Heat transfer analysis using ANN with experimental data of 180° turn channels with rib turbulators. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 4.
- Holman JP, 1989. *Experimental Methods for Engineers*, 5th edition *Mc-Graw Hill Company*, New York.

- Ibrikiç T, Saçma S, Yıldırım V, Koca T, 2010. Application of Artificial Neural Networks in the Prediction of Critical Buckling Loads of Helical Compression Springs. *Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering* 56,6, 409-417.
- Kakaç S, 1987. Isı İletimi, ODTÜ Mühendislik Fakültesi Yayınları, Yayın No: 52, Ankara.
- Karagöz Ş, Abdi H, Ömeroğlu G, 2017. Experimental Investigation Of The Effect Of Turbulators On Heat Transfer In Horizontal Tubes. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(2), 810-817.
- Karagöz Ş, Çiltaş S, Yıldırım O, Erdoğan S, 2019. Yatay Borularda Türbülötörlerin Isı Transferine Olan Etkisinin Deneysel Araştırılması. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(1), 306-316.
- Karakaya H, Durmuş A, 2013. Heat transfer and exergy loss in conical spring turbulators. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 60, 756-762.
- Kayataş N, İlbaş M, 2005. İç İç Borulu Model Bir Isı Değiştiricisinde Isı Transferinin İyileştirilmesinin Sayısal Olarak İncelenmesi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 21(1), 128-139.
- Kikuyama K, Murakami M, Nishibori K, Maeda K, 1983. Flow in an Axially Rotating Pipe, *Bulletin of The JSME Vol.26, No.214, April*, 506-513.
- Kline SJ and McClintock FA, 1953. Describing Uncertainties in Single-Sample Experiments, *Mechanical engineering*, 75, 3-8.
- Koca T, Zedeli A, 2020. Helisel İç Borulu Isı Değiştiricilerde Isı Transferi ve Basınç Düşümü Analizinin Deneysel Olarak İncelenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(3): 1943-1955, 2020 ISSN: 2146-0574, eISSN: 2536-4618. DOI: 10.21597/jist.739873.
- Kuzay TM, Scott CJ, 1977. Turbulent Heat Transfer Studies in Annulus With inner Cylinder Rotation, *Journal of Heat Transfer*, February 12-19.
- Migay V K, Golubev LK, 1970. Friction and Heat Transfer in Turbulent Swirl Flow with a Variable Swirl Generator in A Pipe, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol 2 No:3, May 68-73.
- Moya-Rico JD, Molina AE, Belmonte J, Tendero JC, Almendros-Ibáñez JA, 2019. Characterization of a triple concentric-tube heat exchanger with corrugated tubes using Artificial Neural Networks (ANN). *Applied Thermal Engineering*; 147, 1036-1046.
- Narezhnyy EG, Sudarev AV, 1971. Local Heat Transfer in Air Flowing in Tubes with a Turbulence Prometer at The Inlet, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol.3 No:2, March-April 62-66.
- Pal M, Mather PM, 2003. An assessment of the effectiveness of decision tree methods for land cover classification, *Remote Sensing of Environment*, vol.86, pp.554-565.
- Panahi D, Zamzamian K, 2017. Heat transfer enhancement of shell-and-coiled tube heat exchanger utilizing helical wire turbulator. *Applied Thermal Engineering*, 115, 607-615.
- Smithberg E, Landis F, 1964. Friction and Forced Convection Heat Transfer Characteristics in Tubes with Twisted Tape Swirl Generators, *Journal of Heat Transfer*, February 39-49.
- Smola AJ and Schölkopf BA, 2004. Tutorial on Support Vector Regression, *Statistics and Computing.*, 14. 199-222.
- Sparrow EM, Chaboki A, 1984. Turbulent Fluid Flow and Heat Transfer in a Circular Tube. *ASME Journal of Heat Transfer*; 106, 766-773.
- Sungur B, Topaloğlu B, 2018. Boru İçine Yerleştirilen Konik Türbülötör Sayısının Nümerik Optimizasyonu. *Technological Applied Sciences*, 13(3), 208-218.
- Sungur B, Topaloglu B, Ozcan H, Namli L, 2018. Numerical analysis of the effect of conical turbulators to heat transfer performance of a liquid fuelled boiler. *Research on Engineering Structures and Materials*, 4(2), 127.
- Şahin H, Dal A, Özkaya M, 2020. İç İç Borulu Yay Tip Türbülötörlü Bir Isı Değiştiricisinin RNG k-ε Türbülans Modeli ile Sayısal Analizi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 8 (1), 64-78. DOI: 10.29109/gujsc.625585.

- Tokgoz N, Alıç E, Kaşka Ö, Aksoy MM, 2018. The Numerical Study of Heat Transfer Enhancement Using AL_2O_3 -Water Nanofluid in Corrugated Duct Application. Journal of Thermal Engineering, Vol. 4, No. 3, pp. 1984-1997, April, Yildiz Technical University Press, Istanbul, Turkey
- Uğurlubilek N, Nuralcan İY, 2011. Halisel Türbülatorün Isı Geçmişine Etkisinin Sayısal İncelenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 24(2), 71-84.
- Vapnik V, 1995. The Nature of Statistical Learning Theory. Springer-Verlag, New York.
- Vapnik, VN, 1998. Statistical learning theory. New York: Wiley.
- Verma TN, Nashine P, Singh DV, Singh TS, Panwar D ANN, 2017. Prediction of an experimental heat transfer analysis of concentric tube heat exchanger with corrugated inner tubes. Applied Thermal Engineering; 120, 219-227.
- Yıldız C, Biçer Y, Pehlivan D, 1998. Effect of Twisted Strips on Heat Transfer and Pressure Drop in Heat Exchanger. Energy Conversion and Management; 39, 331-336.
- Yılmaz T, Ayhan T, 1983. Birbirleriyle Bağlantılı Daralan -Genişleyen Kanallarda Isı Transferi, Isı Bilimi ve Tekniği 4. Ulusal Kongresi; 133-149.

Microwave Boriding to Improve the Corrosion Resistance of AISI 304L Austenitic Stainless Steel

Dilek ARSLAN^{1*}, Recep Onur UZUN²

ABSTRACT: In this study, the corrosion behaviors of AISI 304L austenitic stainless steel samples were subjected to pack-boriding at 850, 900 and 950 °C process temperatures for 2, 4 and 6 hours with microwave hybrid heating, and examined. Boride layers were characterized by optical microscope and XRD. As a result of XRD analyses, the presence of FeB, Fe₂B, Cr₂B and Ni₂B compounds in the boride layers were determined formed on the sample surfaces. As an alternative to conventional heating, AISI 304L austenitic stainless steel samples subjected to pack-boriding with microwave hybrid heating, as a result of the corrosion tests carried out during the 3rd, 7th and 10th days in 2% V/V (for volume per volume) HNO₃ acid solution, the corrosion resistance of the AISI 304L austenitic stainless steel samples as loss in mass increased with the increase in the temperature and duration of the boriding process and the corrosion resistance increased 95 times compared to the untreated AISI 304L stainless steel samples.

Keywords: microwave hybrid heating, austenitic stainless steel, pack-boriding, corrosion resistance

¹Dilek ARSLAN (**Orcid ID:** 0000-0003-0198-0787), Graduate School of Applied and Natural Sciences, Department of Mechanical Engineering, Manisa Celal Bayar University, Martyr Prof. Dr. İlhan Varank Campus, Yunusemre, Manisa, Turkey

²Recep Onur UZUN (**Orcid ID:** 0000-0002-1042-0493), Hasan Ferdi Turgutlu Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering, Manisa Celal Bayar University, Manisa, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Dilek ARSLAN, e-mail: da.dilekarslan@gmail.com

Bu çalışma Dilek ARSLAN'ın Doktora tezinden üretilmiştir.

INTRODUCTION

The challenging working conditions brought about by the developing technology shorten the life of steel material used in almost every area of the industry and lead to great economic losses. The concern about how to extend the service life of steel material, which has taken place in many fields, and how to increase corrosion resistance, especially the applications requiring high corrosion resistance, has made surface treatments a trending engineering application of recent years. Boriding on these surface treatments is widely used due to its high effect on improving the mechanical properties and corrosion resistance of metals and alloys, its easy applicability, the fact that it does not require a complex assembly and being a relatively economical method. The boriding process takes place at temperatures between 850 and 1000 °C for holding times between 1 and 10 hours. The most important feature of the method is the production of layers with surface hardness that can exceed 20 GPa; it provides better wear resistance than other thermochemical surface treatments such as boriding, carburizing and nitriding (Von Matushka, 1980). There are boriding methods in solid, liquid, gas environments as well as salt melt and plasma environments as a boron providing medium. However, due to the difficulty of process technologies, high initial investment need and environmental risks, it has not yet gained sufficient prevalence. Currently, boriding in solid media is the most preferred method (Campos-Silva, 2010). As a result of this thermochemical surface treatment, which is based on the diffusion of the boron to the material surface, the material surface is coated with a high rigidity boride layer adhering to the substrate with high adhesion power (Davis, 2001). Thus, boriding process increases the corrosion and abrasion resistance of these surfaces coated with boride layers (Gunes, 2013; Ozbek & Bindal, 2002). Erdogan and Gunes used Ekabor-II boriding powder on high alloy cold work tool steel for 6 hours at 850 and 950 °C temperatures. The surface hardness of the samples with a microhardness of 428 HV_{0.05} reached 1806-2342 HV_{0.05} after boriding process. Corrosion resistance of boronized samples to 4% M HCl acid solution was 8-17 times increased (Erdogan & Gunes, 2015). Günen et al. has subjected AISI H13 hot work tool steel to pack-boriding process for 2, 4 and 6 hours at 800, 900 and 1000 °C temperatures and concluded that corrosion resistance of boronized AISI H13 steel to 3.5% NaCl solution increased 33.5 times (Günen, 2020). Ergun et al. has examined the corrosion behaviors of AISI 420 and AISI 5120 steels boronized by pack-boriding method in Ekabor-II powder at 950 °C for 5 hours in 4% M HCl acid solution. The results of the study showed that the corrosion resistance of boronized steels increased 6-8 times compared to untreated steels (Ergun, 2017). Erdoğan et al. has examined the corrosion behaviors of GS18Ni-MoCr36 (GS 18) and GS32NiCrMo6.4 (GS 32) gear steels boronized in Ekabor-II powder at 950 °C for 2 and 6 hours and found a 5.5 and 4.5 times increase in surface hardness and a 4-6 times increase in corrosion resistance of GS 18 and GS 32 gear steels after boriding, respectively (Erdoğan, 2014). A similar increase in corrosion resistance was obtained in AISI M2 steel in another study. Gunes et al. has concluded that AISI M2 steel, which they applied pack-boriding with Ekabor-II powder at 950 °C and with a holding time of 6 hours, showed 4-6 times more corrosive resistance to 4% M HCl acid (Gunes, 2014). Günen et al. has applied pack-boriding to AISI 304 austenitic stainless steel using 10-50 nm Nanoboron powder at temperatures ranging from 950 °C to 1000 °C with 2 to 4 hours of boriding time. Corrosion tests performed in 10% H₂SO₄ acid solution showed that corrosion resistance of boronized samples increased approximately 4.3-fold against acid solution (Günen, 2014).

Austenitic stainless steels are the most widely used stainless steel type in all branches of industry, architectural applications, numerous areas such as domestic products and medical equipment thanks to their easy plasticity, high welding capabilities, being used at very high temperatures and their mechanical strength. Despite this, the aggressive working environments of the increasing technology also deform

these steels. For this reason, remedial metallurgical treatments should be applied to austenitic stainless steels such as other stainless steel types whose corrosion resistance and mechanical strength are increased by various heat treatments. However, these steels cannot be hardened by heat treatment as they protect their austenitic microstructures with face-centered cubic lattice at both room temperature and high temperatures. For this reason, boriding helps austenitic stainless steels in this regard. Mertgenc et al. has boronized AISI 303 austenitic stainless steel by pack boriding method at 1123 K, 1173 K and 1223 K for 2, 4 and 6 h. As a result of the boriding process, the hardness of the material increased by approximately 8 times, and the wear resistance improved approximately 11 times (Mertgenc, 2019). Kayali et al. has investigated the effect of pack-boronizing on corrosion resistance of the coated samples. AISI 316L austenitic stainless steel samples were boronized in a solid medium using Ekabor 2 powders at 800 °C and 900 °C for 2 h and 6 h. Although the expected improvement in corrosion resistance has not been achieved, the corrosion resistance is at acceptable values in a simulation body fluid (Kayali, 2013). Although increasing corrosion resistance by boriding such stainless steels with good corrosion resistance in oxidizing or reducing mediums has begun to attract attention in recent years, studies are limited with the corrosion resistance of steels pack-borided with microwave heating in the literature. AISI P20 steel was subjected to the microwave boronizing treatment on at 800, 850 and 900 °C temperatures for a retention time of 2, 4, and 6 h. An improvement in the corrosion resistance of AISI P20 steel was seen with microwave boronizing heat treatment (Kayali, 2018). In this study, the corrosion behavior was examined on AISI 304L austenitic stainless steel material which was subjected to pack-boriding by microwave hybrid heating as an alternative to conventional heating in 2% V/V HNO₃ acid solution. In addition to this goal, in this study, it was aimed to improve corrosion resistance of AISI 304L austenitic stainless steel material against acidic environment with boriding whose thermal diffusion performance was increased by using microwave hybrid heating in the pack-boriding process.

MATERIALS AND METHODS

Microwave boriding and characterization

The pack-boriding process with microwave hybrid heating was conducted on cylindrical samples of AISI 304L austenitic stainless steel. The chemical composition of this steel is: ≤ 0.030 wt. % C, ≤ 2.00 wt. % Mn, ≤ 0.045 wt. % P, ≤ 0.030 wt. % S, ≤ 0.75 wt. % Si, 18-20 wt. % Cr, 8-10 wt. % Ni, ≤ 0.10 wt. % N. The test specimens were cut into $\text{Ø}20 \times 10$ mm dimensions, ground up to 1200 grid, afterwards cleaned by sonicating for 30 minutes in acetone and dried in the open air. The pack-boriding was carried out in a solid medium containing an Ekabor-II powder mixture placed in a microwave sintering furnace operated up to the temperature of 1200 °C under argon gas. The temperature increase has been entered into the system of the microwave sintering furnace as 15 °C/min. Test specimens were embedded in sealed AISI 304 stainless steel crucibles together with the Ekabor-II powder mixture. Pictures of the microwave hybrid heating setup, furnace chamber and pack-boriding crucibles using the microwave sintering furnace to perform the pack-boriding process are shown in Figure 1. Boriding was carried out at 850, 900 and 950 °C for 2, 4 and 6 hours. In microwave heating methods, there is no non-homogeneous heating problem since volumetric and homogeneous heating occurs from the inside out. Moreover, thanks to the heat transfer by radiation, due to the efficient conversion of energy and the homogeneity of the temperature distribution in the reaction vessel, reaction rates and product yield increase (Shen, 2011). Microwave heating has proven itself in different methods that it has advantages in terms of both process performance and energy saving. In sintering using microwave heating, it was determined that the mechanical properties of samples were better than conventional sintered samples, and up to 60% energy savings were achieved in microwave sintering (Yönetken, 2019). It was observed

that thickness and surface hardness of boride layer formed on the surface of borided samples in the microwave furnace higher than that of borided samples in the conventional furnace (Kayali, 2015). In the pack-boriding process where conventional furnace is used as the heat source is called conventional heating. In this study, microwave hybrid heating is called because heat transfers occur by conduction and convection mechanisms together with microwave radiation. After the boriding processes were completed, the samples were removed from the closed crucibles and allowed to cool in the open air. The microstructures of polished and etched cross-sections of the specimens were examined under an optical microscope that is Nikon Eclipse LV150N brand. Boride layer thickness measurements were performed with the Clemex analysis system. Hardness measurements were carried out with the Future-Tech FM 700 brand device. The presence of boride compounds formed in the boride layer was confirmed by means of X-ray diffraction equipment using Cu $K\alpha$ radiation.

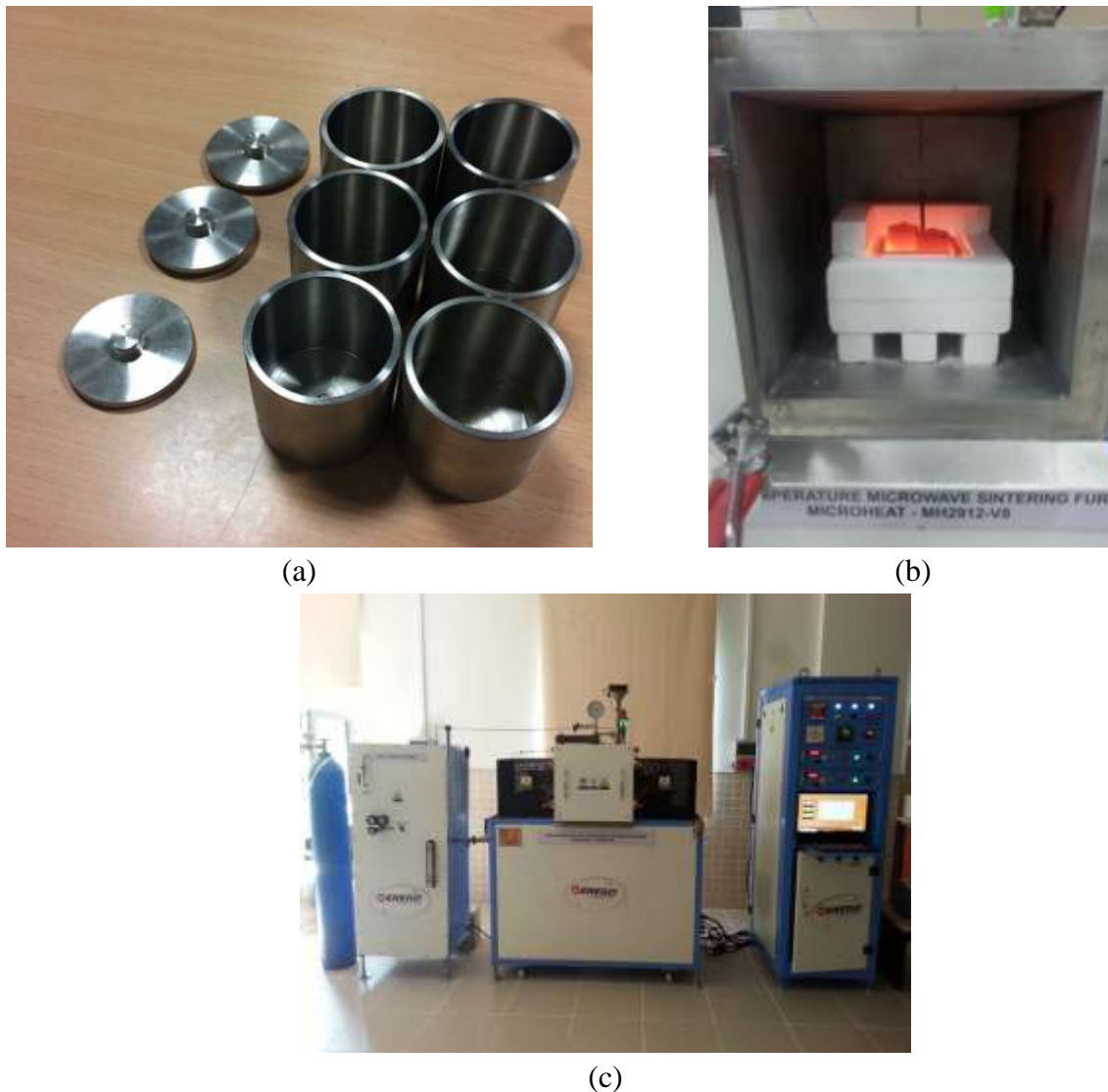


Figure 1. (a) Pack-boriding crucibles, (b)Furnace chamber, (c) Microwave hybrid heating setup

Corrosion Test

While the corrosion resistance of boride layers against alkaline medias is very high; it is known to be lower against oxidizing acidic medias. For this reason, corrosion tests are generally carried out in

acidic medias such as HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 etc. In this study, AISI 304L stainless steel samples applied pack-boriding for 2, 4 and 6 hours at 850 °C, 900 °C and 950 °C process temperatures by microwave heating method were kept in 2% V/V HNO_3 solution for corrosion tests; at the end of the 3rd, 7th and 10th days, loss in mass was measured with a precision balance. The measurement of the loss in mass was made with the balance of Sartorius brand with a precision of 0.0001 g in Figure 2. The samples kept in 2% V/V HNO_3 solution are shown in Figure 3. Surface examinations of the samples were performed with Nikon SMZ-745T brand stereo microscope seen in Figure 4 at the end of the 10th day.



Figure 2. The balance of Sartorius brand



Figure 3. The samples kept in 2% HNO_3 solution



Figure 4. The stereo microscope of Nikon SMZ-745T brand

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Boride Coatings

Cross-sectional views of the pack-borided AISI 304L austenitic stainless steel are shown in Fig. 5. As can be seen, the borides that form on the AISI 304L austenitic stainless steel has a smooth and flat morphology due to the higher content of alloy elements especially Cr and Ni (Mertgenc, 2019). Because the alloy elements affect the diffusion of boron atoms and determine the morphology of the boride layer/matrix interface. The increase in the amount of alloy element flattens the boride layer/ substrate interface (Ozbek, 2002). Microstructural examination of the surfaces showed the presence of a FeB/Fe₂B bilayer boride layers. The boride layer/matrix interface and matrix could be significantly distinguished and the boride layer had a compact and flat structure. Boride layer thicknesses of 9,11-13,27 μm , 13,89-22,10 μm , 18,48-39,97 μm respectively have been obtained in the process times at 850 °C, 900 °C, 950 °C on the sample surfaces pack-borided by conventional heating. Boride layer thicknesses of the sample surfaces pack-borided by microwave heating have been measured 12,14-28,93 μm , 16,35-43,71 μm , 29,86-56,68 μm respectively in different process times 850 °C, 900 °C, 950 °C. After the pack-boriding conducted by conventional heating, the surface hardness of the samples was in the range of 400.3-1457.8 HV_{0.05}; hardness values in the range of 980.4-2074.8 HV_{0.05} have reached by microwave heating. XRD analyses were performed on the surfaces of the pack-borided AISI 304L austenitic stainless steel samples, and revealed the presence of the FeB, Fe₂B, Cr₂B and Ni₂B compounds in Fig. 6. There are FeB, Fe₂B, Cr₂B and Ni₂B peaks in the boride layer formed on all samples.

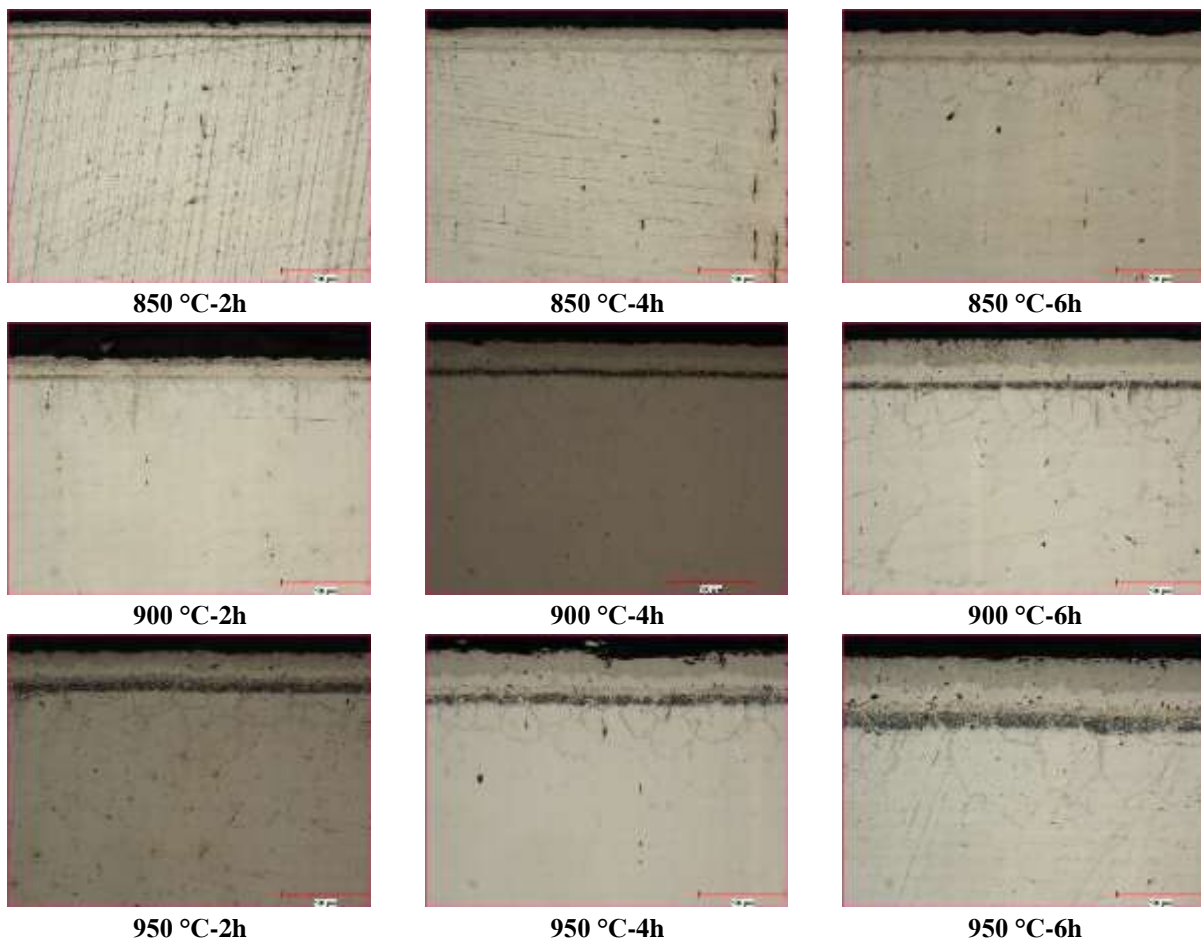


Figure 5. Microstructural images of AISI 304L pack-borided at process temperatures and times with microwave hybrid heating

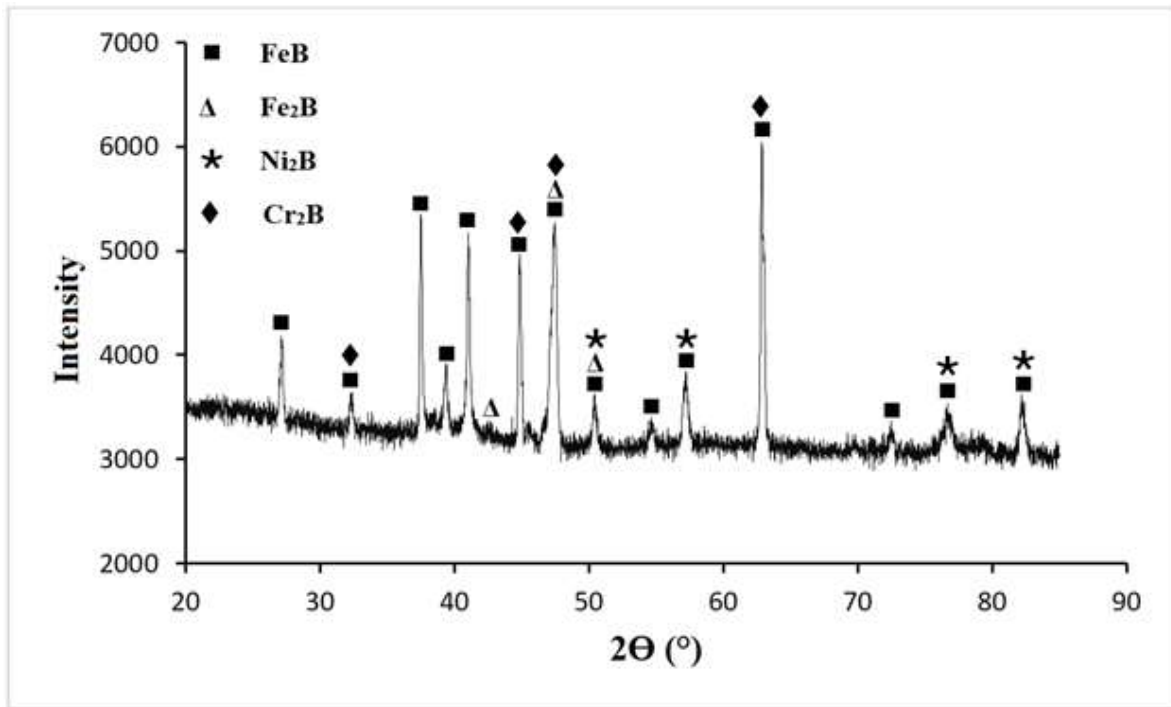


Figure 6. The XRD pattern of sample pack-borided at 950 °C for 4 hours with microwave hybrid heating

Corrosion Resistance

Figure 7 shows a macro image of the unboronized AISI 304L austenitic stainless steel sample, and pitting corrosion occurred almost all over the surface at the end of the 10th day of immersing in 2% V/V HNO₃ solution. Figure 8 shows the macro images of AISI 304L stainless steel samples subjected to pack-boriding for 2, 4 and 6 hours at 850, 900 and 950 °C process temperatures by microwave hybrid heating method after corrosion test at the end of the 10th day of immersing in 2% V/V HNO₃ solution. It is seen that the increase in boriding process temperature and duration also increases corrosion resistance. It is seen that the boride layer is completely corroded in the pit areas. Corrosion resistance is moderate in samples pack-borided at 900 °C for 4 hours and 950 °C for 2 hours. However, insufficient boride layer thickness in other samples could not protect the sample against corrosion. Corrosive protection was provided exactly in the sample pack-borided at 900 °C for 6 hours. Protection against corrosion could not be provided in samples with a thickness below 43.72 μm, which is the average boride layer thickness of this sample (900°C-6h). Boride layer thicknesses could not be obtained at this value by conventional heating method. AISI 304L samples pack-borided with microwave hybrid heating at 900 °C for 6 hours, 950 °C for 4 and 6 hours showed full resistance to corrosion. In fact, the corrosion resistance of the sample pack-borided at 950 °C for 6 hours increased 95 times. While the corrosion resistance of the austenitic stainless steel material exhaust pipe is increased by 85% by the plasma spray coating method, which is a relatively more complex and costly method (Sap, 2020); as a result of pack-boriding with microwave hybrid heating, corrosion resistance reached 95% with a more economical and simple process. In Figure 9, the graph showing the loss in mass in the per unit area (cm²) at the end of the 3rd, 7th and 10th days of AISI 304L stainless steel samples kept in 2% V/V HNO₃ solution is given.



Figure 7. Image of untreated AISI 304L sample after corrosion test (at the end of the 10th day)

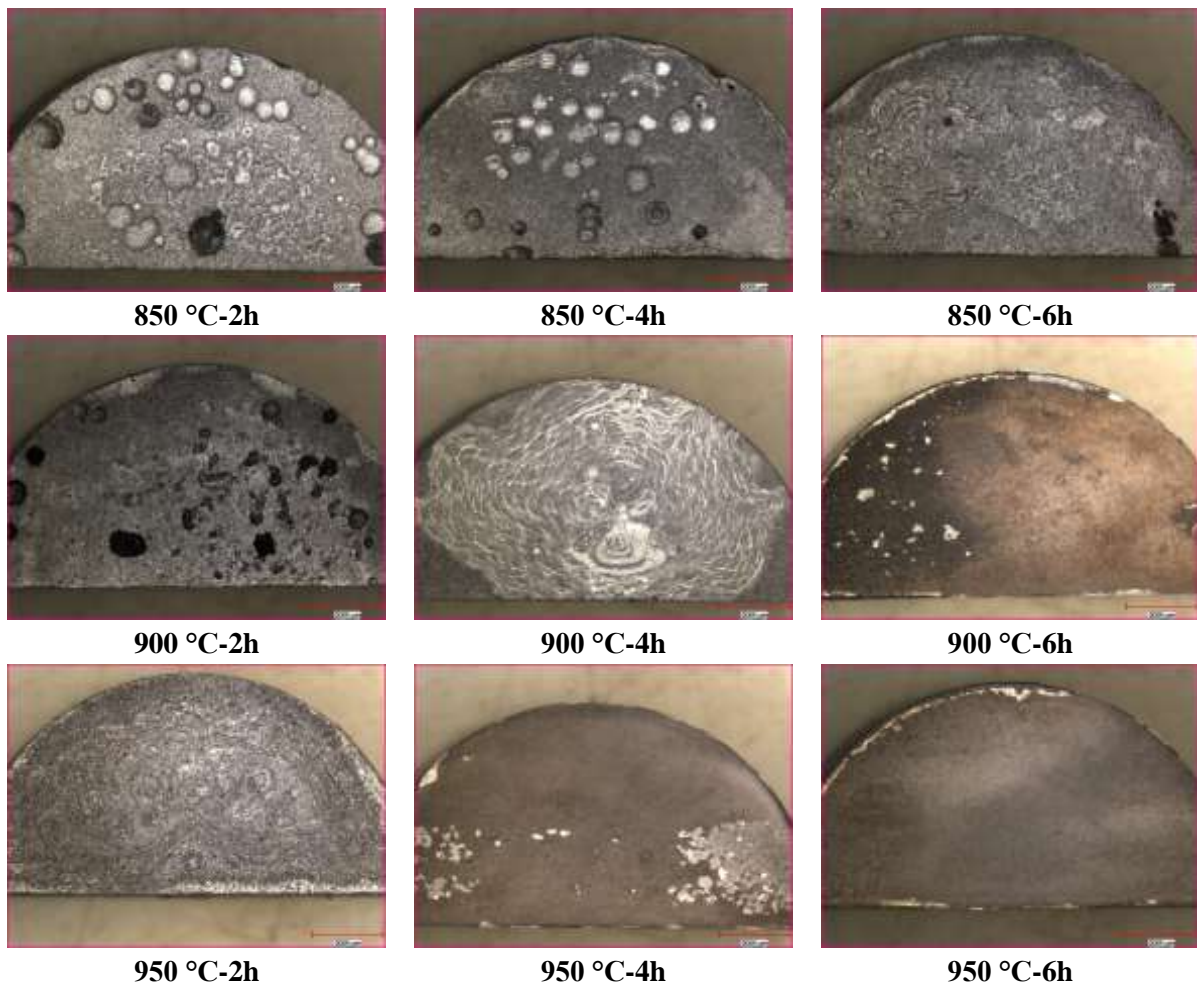


Figure 8. Images of AISI 304L samples pack-borided with microwave hybrid heating after corrosion test (at the end of the 10th day)

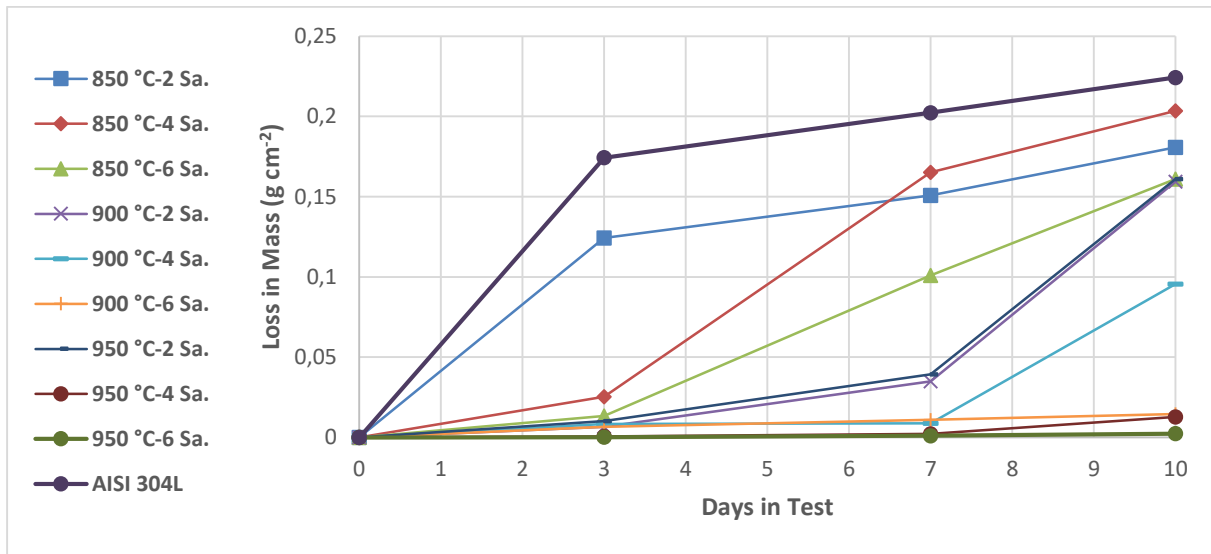


Figure 9. Loss in mass of AISI 304L samples pack-borided with microwave hybrid heating after corrosion test

CONCLUSIONS

- In the results of metallographic examinations, it was observed that the boride layer/base material interface morphology was formed in a flat, compact and smooth structure due to the high alloy content in the chemical composition of AISI 304L austenitic stainless steel material.
- As a result of XRD pattern analyses, FeB, Fe₂B, Cr₂B and Ni₂B compounds were detected on the surface of AISI 304L austenitic steel material after pack-boriding with microwave hybrid heating.
- As a result of the corrosion tests carried out during the 3rd, 7th and 10th days in 2% V/V HNO₃ solution of samples pack-borided with microwave hybrid heating, it was observed that the corrosion resistance of AISI 304L stainless steel sample as loss in mass increased with the increase in the temperature and duration of the boriding process. Full corrosion resistance was determined in samples pack-borided at 900 °C for 6 hours, at 950 °C for 4 and 6 hours. Based on these samples, the minimum boride layer (FeB+Fe₂B) thickness required for corrosion resistance is 43.72 μm. This thickness could not be reached in samples pack-borided with conventional heating. It was observed that the corrosion resistances of the samples pack-borided with microwave hybrid heating for 6 hours at 950 °C with the highest corrosion resistance were 95 times higher than the untreated AISI 304L stainless steel alloy.

REFERENCES

- Campos-Silva I, Ortiz-Dominguez M, Martínez-Trinidad J, López-Perrusquia N, Hernández-Sánchez E, Ramírez-Sandoval G, Escobar-Galindo R, 2010. Properties and Characterization of Hard Coatings Obtained by Boriding. *Defect and Diffusion Forum*, 297–301: 1284–1289.
- Davis JR, 2001. *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. (1st ed.). ASM International. Materials Park, OH. (Chapter 5).
- Erdoğan M, Gunes I, Dalar A, 2014. Investigation of Corrosion Behavior of Borided Gear Steels. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 67(2): 291–297.
- Erdogan M, Gunes I, 2015. Corrosion Behavior and Microstructure of Borided Tool Steel. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 20(2): 523-529.

- Ergun Y, Gunes I, Erdoğan M, Cankaya N, 2017. Effect of Boriding Treatment on the Corrosion Behavior of Steels. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(12): 8946–8951.
- Gunes I, 2013. Wear Behavior of Plasma Paste Boronized of AISI 8620 Steel with Borax and B₂O₃ Paste Mixtures. *Journal of Materials Science and Technology*, 29: 662-668.
- Gunes I, Erdogan M, Çelik AG, 2014. Corrosion Behavior and Characterization of Plasma Nitrided and Borided AISI M2 Steel. *Materials Research*, 17(3): 612–618.
- Günen A, Karahan İH, Karakaş MS, Kurt B, Kanca Y, Çay VV, Yıldız M, 2020. Properties and Corrosion Resistance of AISI H13 Hot-Work Tool Steel with Borided B₄C Powders. *Metals and Materials International*, 26: 1329–1340.
- Günen A, Kurt B, Orhan N, Kanca E, 2014. The Investigation of Corrosion Behavior of Borided AISI 304 Austenitic Stainless Steel with Nanoboron Powder. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 50(1): 104-110.
- Kayali Y, 2015. Investigation of Diffusion Kinetics of Borided AISI P20 Steel in Microwave Furnace. *Vacuum*, 121, 129-134.
- Kayali Y, Barut N, Talas S, Buyuksagis A, 2018. Investigation of Corrosion and Wear Behavior of Borided AISI P20 Steel in Micro-Wave Furnace. *Materials Research Express*, 6(1), 1-22.
- Kayali Y, Buyuksagis A, Yalcin Y, 2013. Corrosion and Wear Behaviors of Boronized AISI 316L Stainless Steel. *Metals and Materials International*, 19(5), 1053-1061.
- Mejía-Caballero I, Martínez-Trinidad J, Palomar-Pardavé M, Romero-Romo M, Herrera-Hernández H, Herrera-Soria O, Campos-Silva I, 2014. Electrochemical Evaluation of Corrosion on Borided and Non-Borided Steels Immersed in 1 M HCl Solution. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(8): 2809–2818.
- Mertgenc E, Kesici OF, Kayali Y, 2019. Investigation of Wear Properties of Borided Austenitic Stainless Steel Different Temperatures and Times. *Materials Research Express*, 6(7): 1-8.
- Ozbek I, Bindal C, 2002. Mechanical Properties of Boronized AISI W4 Steel. *Surface and Coatings Technology*, 154: 14-20.
- Ozbek I, Konduk BA, Bindal C, Ucisik AH, 2002. Characterization of Borided AISI 316L Stainless Steel Implant. *Vacuum*, 65(3-4): 521–525.
- Sap S, Hazar H, Sap E, 2020. Investigation of the Effect of Cr₃C₂ Coating by Plasma Spray Process on Exhaust Pipe of a Diesel Engine. *Iğdır Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(1): 499-508.
- Shen Y, Li W, Li T, 2011. Microwave-Assisted Synthesis of BaWO₄ Nanoparticles and Its Photoluminescence Properties. *Materials Letters*, 65(19-20): 2956-2958.
- Von Matuschka AG, 1980. *Boronizing*. Carl Hanser Verlag, München.
- Yönetken A, 2019. Investigation of the Production and Mechanical Properties of Silicon Carbide-Reinforced Composites. *Iğdır Journal of the Institute of Science and Technology*, 9(3): 1551-1558.

Volumetric Efficiency Evaluation of the Use of Refrigerants R445a, R515a, R456a, ND, and R516a with Low GWP Instead of R134a

Ümit İŞKAN¹, Mehmet DİREK², Cemil KOYUNOĞLU^{2*}, Fikret YÜKSEL²

ABSTRACT: In this study, the performance of different refrigerants (with low GWP value) depending on thermophysical properties in the cooling system was evaluated. The cooling capacities of R134a, R445a, R515a, R456a, ND, and R516a refrigerants used in the cooling system are determined per unit refrigerant. If the compressor speed values and the volumetric efficiency of the compressor are constant, the results of the effects of the refrigerants in the cooling system are compared with each other. When the system is operated with R445a, the highest COP value is obtained when the volumetric efficiency value is 0.7. The R515a provided the closest COP value to R134a when the compressor speed was 1750 rpm and the 98% coefficient of performance value was similar. When the refrigerants considered are evaluated together, it was determined that R445a provides the best values according to R134a and has an average cooling capacity of approximately 12% is higher.

Keywords: Refrigerant, volumetric efficiency, R445a, R515a, R456a, ND, R516a

¹Ümit İŞKAN (Orcid ID: 0000-0001-6236-2339), Yalova University, Institute of Science and Engineering, Energy Systems Engineering, Yalova, Turkey

²Mehmet DİREK (Orcid ID: 0000-0001-5868-6381), Fikret YÜKSEL (Orcid ID: 0000-0002-3670-4355), Cemil KOYUNOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-6309-1569), Yalova University, Engineering Faculty, Energy Systems Engineering, Yalova, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Cemil KOYUNOĞLU, e-mail: cemikoy@gmail.com

INTRODUCTION

The aim is to reduce the adverse effects of the refrigerants on the environment within various regulations and restrictions. The European Union's directive 517/2014 limits the GWP value (Regulation (EU) No 517/20, 2014). In the relevant directive, dates are determined for drawing the refrigerants with high GWP values and the limits to be used. Below, the features required from the refrigerant-related directive are shown in (Table 1) with historical limitations.

Table 1. Restrictions imposed by the European Union directive (Regulation (EU) No 517/20, 2014; Aricapa et al., 2020).

System	GWP	Banned date
Freezers and home refrigerators	≥ 150	01/01/2015
Freezers and commercial refrigerators	≥ 2500	01/01/2020
Freezers and commercial refrigerators	≥ 150	01/01/2022
Specially produced for operating at -50 °C of stationary coolers	≥ 2500	01/01/2020
Multiple compressor cooling systems, less than 40 kW	≥ 150	01/01/2022
First cycle external cycles in cascade cooling systems	≥ 1500	01/01/2022
Air conditioning systems in mobile	≥ 150	01/01/2020
Split air conditioning systems containing fluorinated gas, less than 3 kg	≥ 750	01/01/2025

Scientific and commercial studies are still underway towards realizing the use of low GWP but high-performance refrigerants instead of high GWP refrigerants in cooling systems, following the restrictions of the relevant directive (Regulation (EU) No 517/20, 2014). In these studies, researches are conducted on different combinations of HC, HFC, HFO, and R744 to improve the thermophysical properties of fluids with low GWP due to high performance (Abas et al., 2018; Azzolin et al., 2019; Aricapa et al., 2020; Makhnatch et al., 2017; Rasti et al., 2013).

R1234yf with low GWP value can be used in mobile air conditioning systems as an alternative to R134a. (Navarro-Esbrí et al., 2012; Babiloni et al., 2015; Sieres and Santos, 2014; Direk et al., 2017; Meng et al., 2018; Aral et al., 2020). Bayrakci et al. (2009) theoretically calculated the coefficients of performance (COP) and cooling capacities in the cooling cycle of propane, butane, isobutane, and isopentane with low GWP value. They also determined that the COP of butane and isopentane were higher than propane and butane. Cheng et al., (2017), the mixture obtained with R1234ze(E) tested refrigerant in the heat pump system. In their study, the effect of various ratios of R1234ze(E) concentration on the performance of heat pump systems was evaluated. Jemaa et al. (2018) investigated an R1234ze(E) vapor compression system. Due to the experiment's results of the study that R1234ze(E) irreversibility was lower than that of the system using R134a. Direk and Soylu (2018) also studied R1234ze(E) working with R134a in a vapor compression refrigeration system. R1234ze(E) has a 27% lower cooling capacity than that of the system using R134a.

In their study in Guarav et al. (2018) made comparisons of the effect of R134a used in cooling systems on the performance of alternative different refrigerant mixtures. At the end of the study, they determined that the values closest to R134a were obtained from a mixture of 40% R134a, 22% R1234yf, and 38% R1234ze(E). Direk et al. (2018) studied the total exergy destruction of the AAC system. Predicting the total exergy destruction, an empirical correlation was developed. It is obtained in the study that the maximum and minimum deviation was found that the R1234yf+IHX and R1234yf as 8.8% and 7.21%.

As an alternative to R134a, Jian Sun and colleagues tested R516a in the vapor compression refrigeration system in 2019. They have seen that the compressor has the highest irreversibility value

among the system equipment. As an alternative to R134a, R290, R600a, R407c, R410A, R404A, R152a, and R1234yf refrigerant was used. Vaghela (2017) theoretically evaluated the performance values obtained in the vapour compression refrigeration system. In their evaluation, they determined that the most suitable refrigerant was R1234yf instead of R134a. In their study in Kashif and his colleagues, (2017) tried R290 (propane) and R600a (isobutane) refrigerants as an alternative to R134a in a heat pump cycle used for water heating. According to their results, they stated that R290 gives a higher performance value than R600a, while R600a provides higher compressor capacity at the same heating capacity values. Sotomayor and Parise (2016) obtained the data which is compatible with the literature information used to develop a mathematical model for the R134a AAC system compressor. This model is applied to alternative refrigerants. It is found that the model they developed as R1234yf and R290. Babilioni et al. (2015) used R32, R125, R152a, R1234yf, R1234ze(E), and their mixture to suggest using each refrigerant individually and with mixture instead of refrigerant fluids with high GWP. Even though some of these mixes would result in security issues, other mixtures of these refrigerants could be used.

In our study, the performance of different refrigerants on the same system will be evaluated in consideration of the thermophysical properties. Also, evaluations were made in compressor cycles determined by Tian relation, which gives close values between 90% and 100% to real values (Tian et al., 2004). In the continuation of the study, the ratio of Tian correlation to sensitive values at different values was determined. R444a, R515a, R456a, ND, and R516a mixture refrigerants, whose properties are given in (Table 2), are determined as an alternative to R134a. In the same table, the thermophysical properties of the related refrigerants are seen.

Table 2. Alternative refrigerants thermophysical properties (Lemmon et al., 2014)

Refrigerants	R134a	R515a	R456a	ND	R516a	R445a
Refrigerants, in the mixture amounts of blending	-	R1234ze(E) R227ea	R32 R134a R1234ze(E)	R134a R1234yf R1234ze(E)	R1234yf R134a R152a	R134a R1234ze(E) R744
Percentages of mass (%)	-	88 /12	6 /45 /49	40 /22 /38	77.5/8.5 /14	9 /85 /6
Mixtures critical pressure (kPa)	4059.3	3555.7	4175.2	3968.8	3615.2	4544.4
Critical temperature (°C)	101.05	108.65	102.65	118.35	96.65	106.05
25 °C steam density (kg m ⁻³)	13.83	13.93	13.99	13.24	14.38	14.33
Latent heat of vaporization (kJ/kg)	177.78	159.76	173.12	163.26	166.55	171.61
GWP ¹⁰⁰	1300	387	687	522	131	130
ASHRAE's security Class	A1	A1	A1	A1	A2L	A2L

Data obtained through REFPROP (Lemmon et al. 2014) to a temperature of 298.15 K

Theoretical Analysis

Based on the classical mechanical vapour compression refrigeration cycle given in (Figure 1), data were obtained as a result of analysing R134a, R515a, R445a, ND, R456a, and R516a refrigerants using the (Tian et al., 2004) correlation obtained from the literature. In all operating conditions, the flow rate of the refrigerant circulating in the system was taken as 0.035 kg s⁻¹. The evaporation (inlet to the evaporator) temperature of the refrigerant is 10 °C, and the total compressor internal volume is 138 cm³, the constant isentropic efficiency value (η_{is}) 0.8 is taken. Besides, changes in potential and kinetic energies were neglected during circulation. The compressor, expansion valve, and pipes are considered to be adiabatic, and the process of the refrigerant in the expansion valve is isentropic.

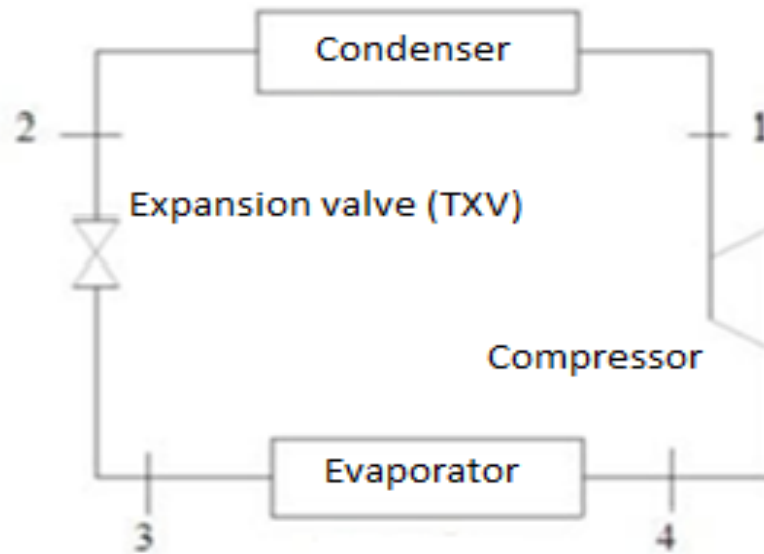


Figure 1. Mechanical vapour compression refrigeration cycle

Thermodynamic Analysis

The theoretical mass flow rate is determined using (Equation 1) for the vapour compression cooling system.

$$\dot{m}_{ref} = \rho_{ref} V_G (N/60) \eta_v \tag{1}$$

Tian et al. (2004) suggested the following relation in 2004 for the volumetric efficiency value. In this formula, volumetric efficiency is determined due to compressor speed and compression ratios and some limitations.

$$\eta_v = 1.81 - 0.35 \cdot \varepsilon + 0.026 \cdot \varepsilon^2 - 0.00081 \cdot N_c + 2.51 \cdot 10^{-7} \cdot N_c^2 + 0.00026 \cdot \varepsilon \cdot N_c - 2.07 \cdot 10^{-5} \cdot \varepsilon^2 \cdot N_c - 8.68 \cdot 10^{-8} \cdot \varepsilon \cdot N_c^2 + 7.07 \cdot 10^{-9} \cdot \varepsilon^2 \cdot N_c^2 \tag{2}$$

(compressor compression ratio; $\varepsilon = 3.6 - 6.2$; compressor speed; $N_c = 900 - 3000$ RPM and Superheat value is $15^\circ C$.)

Cooling capacities were found according to the equation below.

$$\dot{Q}_{evap} = \dot{m}_{ref} (h_{evap,e} - h_{evap,i}) \tag{3}$$

Compressor power is calculated using the equation below for the cycle.

$$\dot{W}_{comp} = \dot{m}_{ref} (h_{comp,e} - h_{comp,i}) \tag{4}$$

In (Equation 5), the COP value of the system is given.

$$COP = \frac{\dot{Q}_{evap}}{\dot{W}_{comp}}$$

MATERIALS AND METHODS

Evaluation according to constant volumetric efficiency value

In this method, compressor speeds from (Equation 1) for two different constant volumetric efficiency values (0.7 and 0.65) were found using the densities of the refrigerants at 25°C. Then, from (Equation 2), the compression ratios of fluids and evaporation pressures using the REFPROP program were found depending on the compressor speeds found (Lemmon et al., 2014). Finally, condensation pressures were calculated with the compression ratios and evaporation pressures obtained, and cycle points in the P-h diagram were created for the refrigerants considered, as shown in (Figure 2).

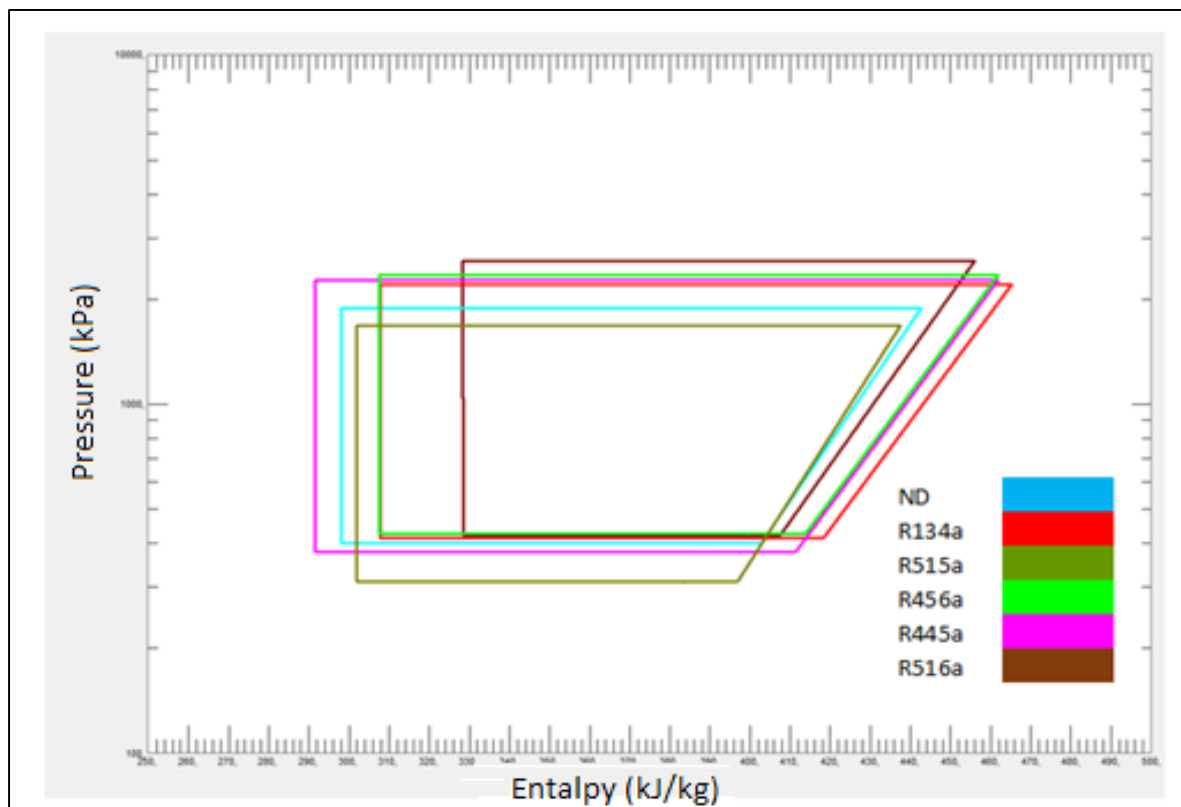


Figure 2. Created refrigeration cycles of all refrigerants used in the analysis with the REFPROP program

Evaluation based on fixed compressor speed value

Firstly, volumetric efficiency values were determined for fixed compressor speeds in the method of evaluating different refrigerants according to the constant compressor speed value by using the densities at 25 °C in the (Table 2). Using the compression ratios and REFPROP program from (Equation 2), the condensing pressures were calculated together with the volumetric efficiency values found. As seen in (Figure 2), the refrigeration cycle of the fluid on the P-h diagram is created. In (Figure 3-a), the constant volumetric efficiency method of the flow diagram and in (Figure 3-b), the flow diagram of the method made depending on the constant compressor speed can be seen.

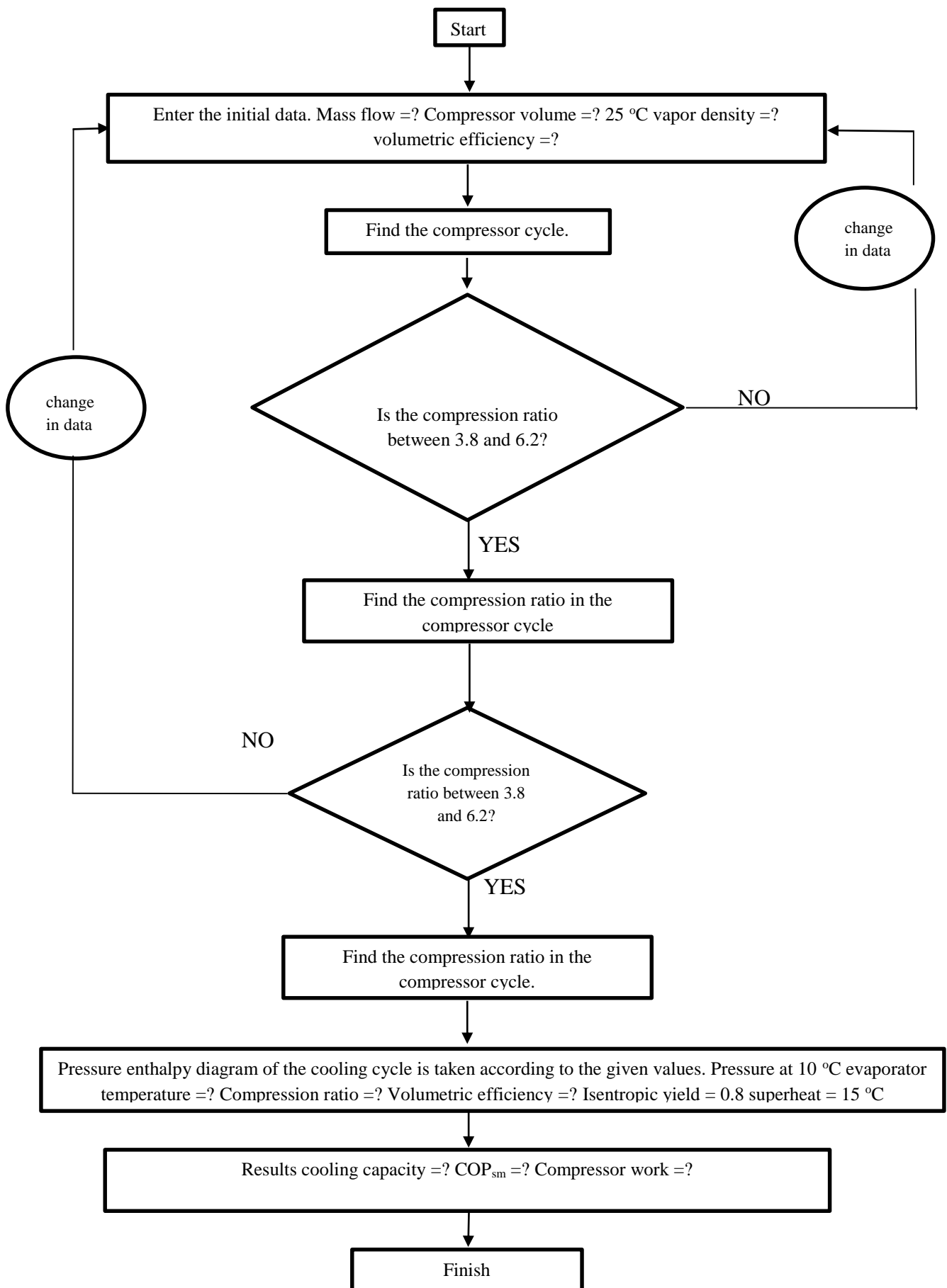


Figure 3. (a) Constant volumetric efficiency method flow diagram

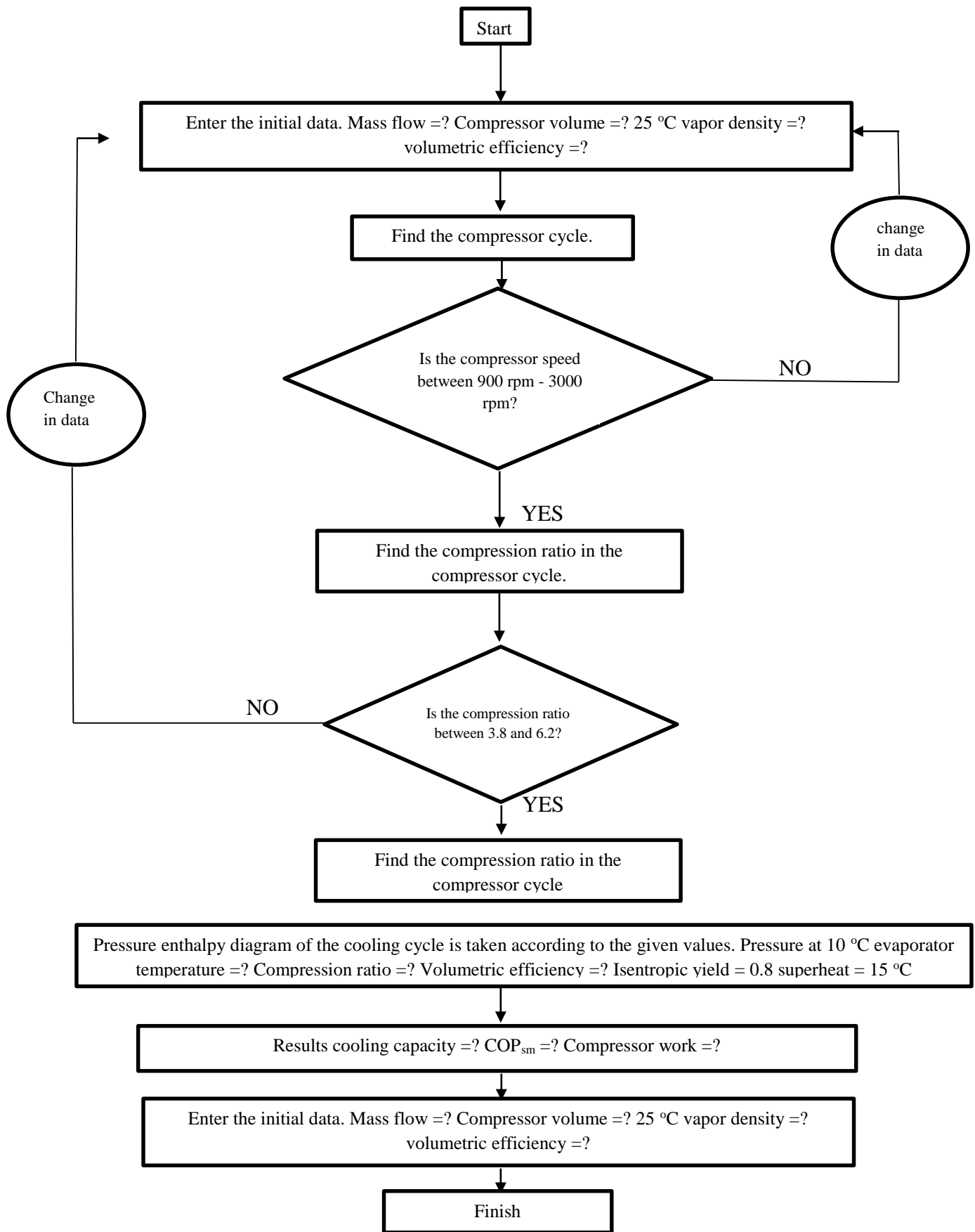


Figure 3. (b) Constant compressor speed flow diagram

RESULTS AND DISCUSSION

Compression ratios obtained using (Equation 2) are given in (Table 3) for different refrigerants, which are taken into account at constant volumetric efficiency value (0.7). It can be examined in (Figure 4) in which revolutions of different refrigerants reach the same mass flow values (0.035 kg s^{-1}) for constant volumetric efficiency (η_v) values. The same mass flow values (0.65) were reached for all refrigerants evaluated at higher compressor speeds than the constant η_v value ($\eta_v = 0.7$). However, the values obtained for refrigerants varied depending on the density values. While the system uses 700 rpm, R134a is used, and η_v is 0.7, the mass flow rate of 0.035 kg s^{-1} is reached. When the R515a and R456a values of 1670 rpm were used, the same flow rates could be achieved.

Table 3. Compressor ratios and compression cycles calculated for a constant volumetric efficiency value

Refrigerant	Volumetric efficiency (in %)	Compression ratio
R134a	70	4.13
R445a	70	4.17
R515a	70	4.13
R456a	70	4.14
ND	70	4.08
R516a	70	4.16

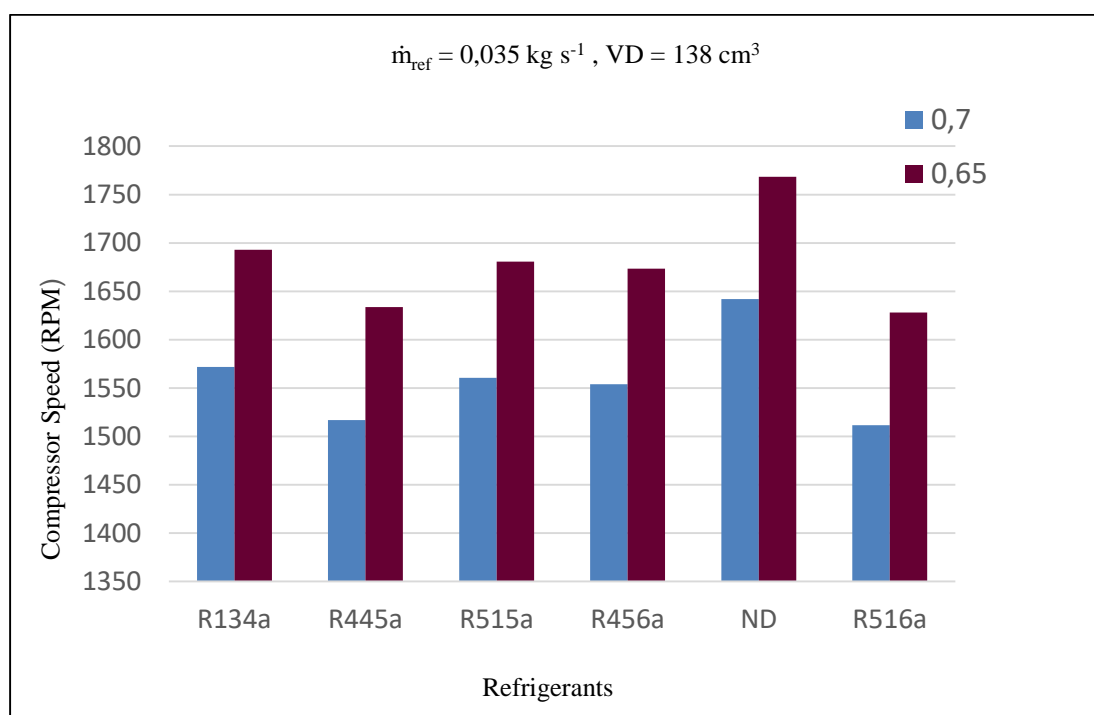


Figure 4. Compressor speeds obtained for different refrigerants by an evaluation based on constant volumetric efficiency values

In (Figure 5) a comparison of cooling capacities and COP values obtained from refrigerants taken into account in constant volumetric efficiency ($\eta_v = 0.7$) is given. When (Figure 5) is examined, it is seen that the COP value and the highest cooling capacity are obtained when R445a is used as the refrigerant in the system. According to R456a and R515a, the COP value of R134a is 1% and 2% higher, respectively. COPs means the ratio of the cooling capacity obtained in the system to the power

given to the refrigerant in the compressor. Due to the close cooling capacity of the compressor powers per unit refrigerant, the COP values of R456a and R515a are close to each other when (Figure 6) is examined. When the cooling capacities of R134a and R456a are evaluated for the same mass flow rates in the system, it is seen that they are very close to each other. This is because the latent heat of vaporization and vapor density values in both refrigerants for the unit mass is very close to each other. It can be said that the cooling capacities of R445a and R516a in the refrigerants evaluated for mobile air conditioning systems will be appropriate because they are close to R134a, and GWP values are below 150, respectively (Heredia-Aricapa et al. 2020).

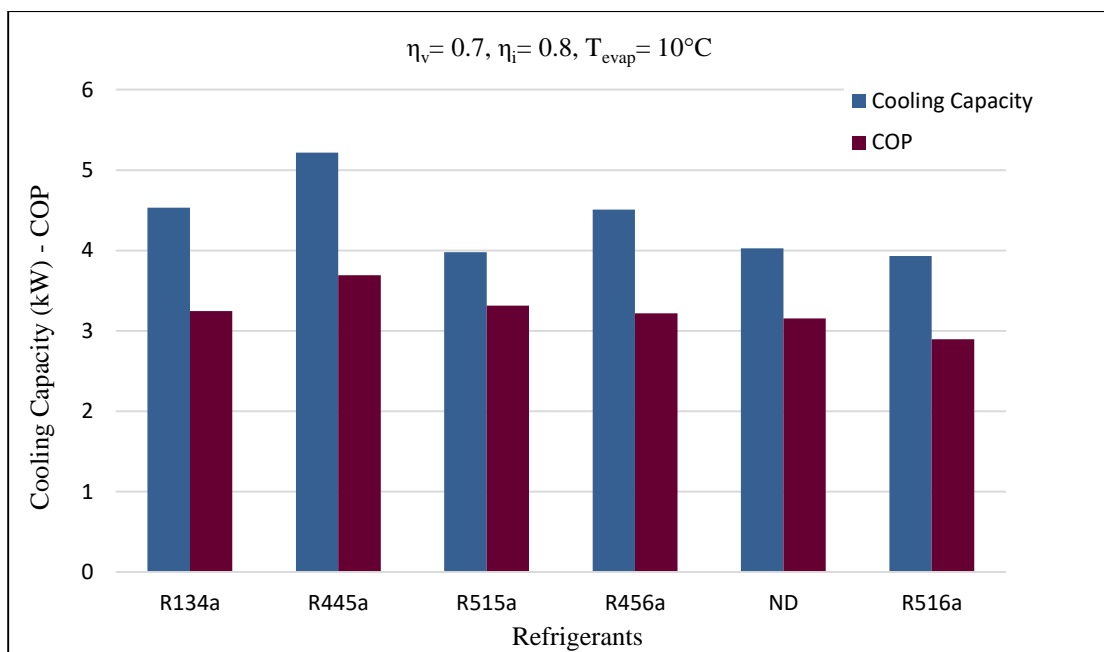


Figure 5. COP values and refrigeration capacities of refrigerants

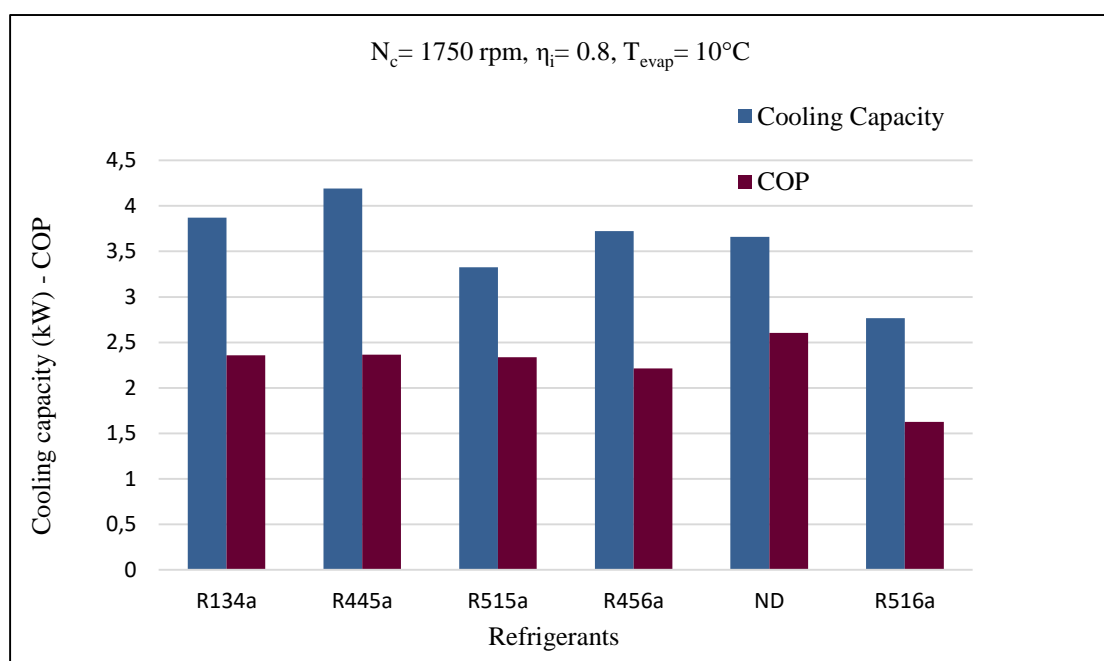


Figure 6. COP values and cooling capacities of refrigerants

The efficiency and compression ratios obtained by applying (Equation 2) for a fixed compressor speed (1750 rpm) value of different refrigerants are given in (Table 4). When (Table 4) is examined, it is seen that the highest cooling capacity value is obtained when ND is used in the system depending on the critical temperature and pressure values by comparing the refrigerants for constant compressor speed in the system. As can be seen in (Figure 6), the cooling capacity of ND is 10% more than R134a. When a fixed cycle compressor cycle. COP values were run with cycle R445a. It reached 1% close to R134a. In this context, when R445a is evaluated together with its environmental effects, it stands out in mobile air conditioning systems (Devecioğlu and Oruç, 2017).

Table 4. Volumetric efficiency and compression ratios in stationary compressor cycles

Refrigerant	Compressor speed (RPM)	Volumetric efficiency (in %)	Compression ratio
R134a	1750	62.87	5.33
R445a	1750	60.68	6.03
R515a	1750	62.42	5.45
R456a	1750	62.15	5.53
ND	1750	65.67	4.72
R516a	1750	60.47	6.13

In the same period, although they have very close values to R456a, ND, and R134a, they are above 150 as GWP value and can be evaluated in other applications except for mobile systems (Heredia-Aricapa et al. 2020). R445a seems to be suitable for mobile air conditioning systems, both in terms of having a low GWP value and giving values close to R134a. However, since it contains a small amount of CO₂, it has high pressure and necessary safety precautions must be taken in its use. Preliminary analyses were carried out with this theoretical study. The refrigerants approved for the replacement of R134a should also be tested experimentally, and their effect on the compressor oil used should be determined.

CONCLUSION

The closest cooling capacity and COP value to R134a were obtained as a result of the analyses and evaluations. When R445a and R515a were used in the system, the cooling capacity and COP values obtained in R445a are 8.2% and 0.04% higher than R134a, respectively. The cooling capacities of R516a will be appropriate for mobile air conditioning systems because of the low GWP values. According to R456a and R515a, the COP value of R134a is 1% and 2% higher, respectively.

In the same period, although they have very close values to R456a, ND, and R134a, they are above 150 as GWP value and can be evaluated in other applications except for mobile systems. R445a seems to be suitable for mobile air conditioning systems, both in terms of having a low GWP value and giving values close to R134a. However, since it contains a small amount of CO₂, it has high pressure and necessary safety precautions must be taken in its use. Preliminary analyses were carried out with this theoretical study. The refrigerants approved for the replacement of R134a should also be tested experimentally, and their effect on the compressor oil used should be determined.

NOMENCLATURE

GWP	General Warming Potential
GWP ¹⁰⁰	General Warming Potential for a hundred year
\dot{Q}	Heat transfer, [kW]
\dot{W}	Work, [kW]
COP	Coefficient of Performance
\dot{m}	Mass flow rate, [kg·s ⁻¹]
h	Enthalpy, [kJ·kg ⁻¹]
T	Temperature, [°C]
N _c	Compressor Speed [RPM]
ε	Compressor Ratio
η _v	Volumetric Efficiency
η _i	Isentropic Efficiency
comp	Compressor,
cond	Condenser,
evap	Evaporator,
i	Inlet,
e	Outlet,
ref	Refrigerant,

REFERENCES

- Abas N, Kalair AR, Khan N, Haider A, Saleem Z, Saleem MS, 2018. Natural and synthetic refrigerants, global warming: a review, *Renewable Sustain Energy Reviews* 90: 557–569.
- Aral MC, Suhermanto M, Hosoz M, 2020. Performance evaluation of an automotive air conditioning and heat pump system using R1234yf and R134a, *Science and Technology for the Built Environment* DOI: 10.1080/23744731.2020.1776067.
- Azzolin M, Berto A, Bortolin S, Moro L, Del Col D, 2019. Condensation of ternary low GWP zeotropic mixtures inside channels, *International Journal of Refrigeration* 103: 77–90.
- Bayrakçı HA, Özgür E, 2009. Energy and exergy analysis of vapor compression refrigeration system using pure hydrocarbon refrigerants, *International Journal of Energy Research International Journal Energy Research* 33: 1070–1075.
- Cheng Z, Wang B, Shi W, Li X, 2017. Numerical research on R32/R1234ze(E) air source heat pump under variable mass concentration, *International Journal of Refrigeration*, 82: 1–10.
- Devecioğlu A. G, Oruç V, 2017. An analysis on the comparison of low-GWP refrigerants to alternatively use in mobile air-conditioning systems, *Thermal Science and Engineering Progress*, 1: 1–5.
- Direk M, Mert MS, Yüksel F, Keleşoğlu A, 2018. Exergetic investigation of a R1234yf automotive air conditioning system with internal heat exchanger, *International Journal of Thermodynamics* 21,2: 103-109
- Direk M, Soylu E, 2018. The effect of internal heat exchanger using R1234ze(E) as an alternative refrigerant in a mobile air-conditioning system, *Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering*, 64: 114-120.
- Direk M, Kelesoglu A, Akin A, 2017. Drop-in performance analysis and effect of IHX for an automotive air conditioning system with R1234yf as a replacement of R134a. *Strojniški vestnik-Journal of Mechanical Engineering*, 63: 5, 314-319.

- European Parliament and the Council, 2014. No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing regulation (EC). No 842/2006 text with EEA relevance. Off. J. Eur. Union L 150/195-230.
- Gaurav G, Kumar R, 2018. Computational energy and exergy analysis of R134a, R1234yf, R1234ze and their mixtures in vapour compression system, *Ain Shams Engineering Journal*, 9: 3229–3237.
- Heredia-Aricapa Y, Belman-Flores JM, Mota-Babiloni A, Serrano-Arellano J, García-Pabón JJ, 2020. Overview of low GWP mixtures for the replacement of HFC refrigerants: R134a, R404A and R410A, *International Journal of Refrigeration*, 111: 113-123.
- Jemaa RB, Mansouri R, Boukholda I, Bellagi A, 2017. Energy and exergy investigation of R1234ze as R134a replacement in vapor compression chillers, *International Journal of Hydrogen Energy* 42, no. 17: 12877-12887.
- Lemmon EW, Huber ML, McLinden MO, 2013. NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. REFPROP version 10.0.
- Meng Z, Zhang H, Lei M, Qin Y, Qiu J, 2018. Performance of low GWP R1234yf/R134a mixture as a replacement for R134a in automotive air conditioning systems. *Int. J. Heat Mass. Transfer*. 116: 362–370.
- Makhnatch P, Babiloni MA, Rogstam J, Khodabandeh R, 2017. Retrofit of lower GWP alternative R449A into an existing R404A indirect supermarket refrigeration system, *International Journal of Refrigeration* 76, 184-192.
- Babiloni MA, Navarro-Esbrí J, Barragán-Cervera Á, Molés F, Peris B, 2015. Analysis based on EU Regulation No 517/2014 of new HFC/HFO mixtures as alternatives of high GWP refrigerants in refrigeration and HVAC systems, *International Journal of Refrigeration* 52: 21-31.
- Navarro-Esbrí J, Mendoza-Miranda, JM, Mota-Babiloni A, Barragán-Cervera A, Belman-Flores JM, 2012. Experimental analysis of R1234yf as a drop-in replacement for R134a in a vapour compression system, *International Journal of Refrigeration*, 36, 3: 870-880,
- Paul Ortega S, José Alberto Reis P, 2016. Characterization and simulation of an open piston compressor for application on automotive air-conditioning systems operating with R134a, R1234yf and R290, *International Journal of Refrigeration*, 61: 100–116.
- Rasti M, Aghamiri S, Hatamipour MS, 2013. Energy efficiency enhancement of a domestic refrigerator using R436A and R600a as alternative refrigerants to R134a. *International Journal of Thermal Science*, 74: 86–94.
- Sánchez D, Cabello R, Llopis R, Arauzo I, Catalán-Gil J, Torrella E, 2017. Energy performance evaluation of R1234yf, R1234ze(E), R600a, R290 and R152a as low-GWP R134 alternatives, *International Journal of Refrigeration* 74: 269–282.
- Sieres J, Santos JM, 2018. Experimental analysis of R1234yf as a drop-in replacement for R134a in a small power refrigerating system, *International Journal of Refrigeration*, 9: 230–238.
- Sun J, Li W, Cui B, 2020. Energy and exergy analyses of R513aa as a R134a drop-in replacement in a vapor compression refrigeration system, *International Journal of Refrigeration*, 112: 348-356.
- Tian C, Dou C, Yang X, Li X. 2004. A mathematical model of variable displacement wobble plate compressor for automotive air conditioning system, *Applied Thermal Engineering*, 24: 2467–2486.
- Vaghela JK, 2017. Comparative evaluation of an automobile air-conditioning system using R134a and its alternative refrigerants, *Energy Procedia*, 109: 153-160.

Muhtelif Altyapı Ürünleri Üreten Bir Döküm Fabrikasının Enerji Etüdü

Fatih AKKURT^{1*}, Bahtiyar TAŞDEMİR²

ÖZET: Bu çalışmada, muhtelif altyapı ürünleri üreten bir döküm işletmesi için 01.01.2018–28.02.2018 tarihleri arasında detaylı enerji etüt çalışması yapılmıştır. İşletmede yapılan incelemelerde enerjinin israf edildiği kaynaklar, verimli çalışmayan ekipmanlar ve kaçak olan enerji noktaları tespit edilmiştir. Mevcut aylık enerji tüketim değerleri kullanılarak işletme için standart denklem ve hedef denklemler oluşturulmuştur. Bu denklemlerden faydalanarak işletmenin yıllık tasarruf potansiyeli 36,6 TEP/yıl ve bunun karşılığı olarak 2007 yılı 2733 TL/TEP enerji maliyet değerine göre 100.140 TL/yıl olarak hesaplanmıştır. İşletme için gerekli tasarruf projeleri geliştirilmiştir. Geliştirilen projeler neticesinde yıllık tasarruf miktarı 23,64 TEP/yıl ve parasal karşılığı olarak 64.608 TL/yıl bulunmuştur. Belirlenen aylık enerji tüketim değerleri kullanılarak proje sonu denklemi oluşturulmuştur. Uygulanacak projelerin geri ödeme süreleri belirlenmiştir. Grafik eğrisi standart denklem ve hedef denklemi arasında oluşan bu denkleme göre uygulanan projeler ile hedef tasarruf değerlerine henüz ulaşamadığı ve aynı zamanda ürün miktarının artışıyla tasarruf hedefine yaklaşılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Enerji Etüdü, Enerji Tasarruf Potansiyeli, Enerji Tasarruf Projeleri.

Energy Audit of a Casting Factory Producing Various Infrastructure Products

ABSTRACT: In this study, a detailed energy audit was carried out for a factory producing various infrastructure products between 01.01.2018 and 28.02.2018. The sources of energy losses and the equipment that do not operate efficiently were identified. Equations for standard and target values have been created for the factory by using the current monthly energy consumption. By using these equations, the annual saving potential of the company is calculated as 36.6 TEP/year and correspondingly, according to the 2007 2733 TL/TEP energy cost value energy cost value, it is calculated as 100.140 TL / year. After standard and target equations were graphed, improvement projects for the factory have been developed, which resulted in that annual savings from these implemented projects was determined as 23.64 TEP / year and 64.608 TL/ year in monetary terms. The repayment periods of the projects are determined. Having applied these projects, a new equation line was created. This new equation line was placed between the standard and target equation lines that means the target saving values could not be reached completely with the projects that were proposed. It was also understood from equation lines that the amount of savings were increasing with the increase of the product amount.

Keywords: Energy Audit, Energy Saving Potential, Energy Saving Projects.

¹ Fatih AKKURT (Orcid ID: 0000-0001-8727-8854), Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Konya, Türkiye

² Bahtiyar TAŞDEMİR (Orcid ID: 0000-0001-7335-5185), Çankırı Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Çankırı, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatih AKKURT, e-mail: fakkurt@erbakan.edu.tr

Bu çalışma Bahtiyar TAŞDEMİR'in yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Enerjinin üretimi, çevrimi ve tüketimi çevreyi olumsuz etkileyen sonuçlar ortaya çıkarmaktadır. Özellikle atmosfer, enerji kullanımını sonucu kirlenmektedir. Fosil yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan karbon emisyonlarını minimize ederek bu emisyonların neden olduğu küresel ısınma ve buna bağlı olarak ortaya çıkan iklim değişikliklerini önlemenin iki temel yolu vardır. Birincisi fosil yakıtlar yerine çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmak, ikincisi enerjiyi daha verimli kullanmak ve enerji tasarrufu yapmaktır.

Enerji tasarrufu kavramı, enerji atıklarının değerlendirilmesi, enerji verimliliğinin artırılması ve mevcut enerji kayıplarının önlenmesi yoluyla tüketilen enerji miktarının ekonomik kalkınmayı ve sosyal refahı engellemeden, en aza indirilmesi olarak tanımlanabilir. Enerji tasarrufu, kısa ve orta dönemde ülkelerin enerji teminiyle ilgili sorunlarının çözümüne küçümsenemeyecek katkılar sağlar. Enerji tasarrufu, enerjinin gereksiz kullanım sahalarını belirlemek ve israfı asgari düzeye indirmek veya tamamen ortadan kaldırmak için alınan önlemleri içerir (Anonim, 2008).

Enerjiyi verimli kullanmak ve enerji tüketen sistemlerde enerji tasarrufu sağlayabilmek için enerji yönetiminin en iyi şekilde yapılması gerekmektedir. İyi bir enerji yönetimi, iyi bir enerji denetimi ile başlar. Enerji denetimi, mevcut bir tesiste, binada veya yapıda nerede ve ne kadar enerji tüketildiğini tanımlar. Endüstriyel bir enerji denetimi, işletme içinde kapsamlı bir enerji yönetimi programının tanımlanması ve izlenmesinde etkili bir araçtır. Enerji yönetimi kapsamında enerji yoğun olarak kullanıldığı sektörlerde, enerjinin nerede ve nasıl tüketildiğini ve sisteminin ne kadar verimli olduğunu belirlemek için enerji muhasebesi yapılır. Ayrıca bu kapsamda yüksek enerji kullanım alanları tanımlanır, enerji israf edildiği bölümlere dikkat çekilir ve enerji tasarrufunun yapılabileceği alanlar işaret edilir (Anonim, 2003).

Metal döküm endüstrisi enerjinin yoğun olarak kullanıldığı sektörlerden birisidir. Metal döküm endüstrisinde dünyada 48.300'den fazla kayıtlı kuruluşun olduğu tahmin edilmektedir (Goel ve Gulati, 2008). Metal döküm endüstrisinde, enerji tüketiminin yarısından fazlasını eritme işlemi oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu durum sektörde çok fazla enerji kullanılmasına neden olmaktadır (Anonim, 2005). Döküm endüstrisinde enerjinin büyük bölümünü metal eritmesinde kullanılmaktadır. (Futas ve ark., 2020) yapmış oldukları çalışmada metal eritmede enerji tüketimini azaltmanın önemini vurgulamışlar ve kupol ve elektrikli indüksiyon fırınlarındaki ekonomik açıdan önemli göstergeleri azaltmak için özel prosedürler sunmuşlardır. Enerji verimliliğinin artırılması, işletmelerde enerji tasarrufunun sağlanması ve iyi bir enerji yönetiminin yapılması giderek daha önemli bir hale gelmektedir. Döküm sektöründe enerji verimliliğini arttırmak için yapılacak olan çalışmalar işletmelerin rekabet güçlerini arttıracak ve ekonomik olarak da pek çok fayda sağlayacaktır (Worrel ve ark., 2003).

Küçük ölçekli dökümhanede gerçekleştirilebilecek bazı basit girişimler ile önemli miktarda enerji tasarrufu sağlanacağı öngörülmüştür. (Prashanth ve ark., 2014). Küçük ve orta ölçekli endüstrilerde enerji yönetimi üzerine Hindistan'da yer alan 100 adet dökümhanede yapılan araştırma sonuçlarına göre işletmelerde enerji tasarrufu sonuçları belirlenmiştir. Bunlar; işletmelerde 40 W'lık T5 lambaların kullanılması, baca gazı incelemesi sonucunda hava akışını kontrol etmek için amortisör kullanılması, motorların yeniden sarılması yerine enerji verimli motorların tercih edilmesi ve kompresörlerde VFD (değişken frekanslı sürücü) monte edilmesi gerektiği sonuçlarına varmışlardır. (Patange ve ark., 2015). Bir başka çalışmada indüksiyon ocaklarında iyi yalıtılmış bir kapağın kullanılmasının ısı kaybını azaltacağı ve kupollerde verimliliği arttırmak için hem sıcaklığa hem de korozyona dayanıklı uygun ısı eşanjörleri kullanılması ve yanma havasında ön ısıtma yapılması gerekliliği belirtilmiştir (Renato ve ark., 2015). Türkiye ve ABD'nin Arizona ve Nevada eyaletlerinde endüstriyel işletmelerde

gerçekleştirilmiş olan enerji tasarrufu çalışmalarının neticesinde bazı tasarruf başlıkları tespit edilmiştir. Bu tasarruf başlıkları yüksek verimli motorların kullanılması, kompresör emiş havasının dış ortamdan alınması, basınçlı hava sistemlerinde düşük basınçlı hava kullanılması ve kaçakların önlenmesi, sıcak ve soğuk yüzeylerin yalıtılması, boşta çalışma süresinin azaltılması, standart V-kayışları yerine yüksek verimli olanların kullanılması olarak belirlenmiştir (Kaya ve Güngör, 2002).

İşletmenin yıllık üretim ve enerji tüketim verilerine bağlı olarak enerji tasarruf potansiyeli hesaplanabilir. (Söğüt ve ark., 2011) yapmış oldukları çalışmada bir salça fabrikasının 2005 yılı üretim ve enerji tüketim verilerine bağlı olarak enerji taraması gerçekleştirmişlerdir. Fabrikanın enerji kaynakları, üretim verileri ve enerji tüketim değerleri ile birim enerji maliyetleri verilerine bağlı olarak enerji tüketim bağıntılarını geliştirilmişler, daha sonra hedef enerji tüketimlerini hesaplanmışlar ve işletmenin enerji tasarruf potansiyelini ortaya çıkarmışlardır.

Bu çalışmada, muhtelif altyapı ürünleri üreten bir döküm firmasında 01 Ocak - 28 Şubat 2018 tarihleri arasında gerçekleştirilen detaylı enerji etüdü kapsamında mevcut işletme koşullarına bağlı olarak enerji tüketimi incelenmesi yapılmıştır. İşletmenin üretim ve enerji tüketim verilerine bağlı olarak enerji tasarruf potansiyeli tespit edilmiş ve tasarruf projeleri geliştirilmiştir. Her bir tasarruf projesi için enerji tasarruf miktarı, bu tasarrufun mali karşılığı ve uygulanacak projelerin geri ödeme süreleri belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

İşletme proses ve ön etüt bilgileri

İşletmede ağırlıklı olarak telekom mendhol kapağı, kanalizasyon rögar kapağı, yağmur suyu ızgarası ve otomotiv parçaları dökümü yapılmaktadır. İşletmenin üretim akış şeması Şekil 1.'de görülmektedir. Üretim sürecinde birinci hatta sfero ve pik döküm hammaddeleri araçlarla fabrikaya getirilerek hammadde havuzlarına dökülmektedir. Döküm veya külçeler istenen bileşimi elde etmek için mıknaşlı vinç ile indüksiyon ocaklarına belirli oranlarda karıştırılarak yüklenmektedir ve hammadde ergitme işlemi yapılmaktadır. Bu aşamada, cüruf taşıma çentiği yardımıyla cüruf sıcak metalden uzaklaştırılmakta ve eritilen hammaddeler manuel ve otomatik şekilde potalara aktarılmaktadır. İkinci hatta kum hazırlama sisteminde kum belirli bir tavda hazırlanarak kalıplama işlemi yapılmaktadır. Ergitme işlemi yapılan hammadde hazırlanan kalıplara dökülmektedir. Dökümlerin soğutma aşamasından sonra, sallama ve çıkarma aşaması, dökümün kalıp kutusu ve kumla ayrılmasını sağlamaktadır. Bu aşamada, dolaşımdaki hurda ve kum üretim sürecinde tekrar kullanılmak üzere geri kazanılmaktadır. Bitirme aşamasında kalan kumu gidermek için otomatik kumlama makineleriyle kumlama yapılmaktadır. Son olarak, çapak alma işlemi otomatik veya manuel olarak yapılmaktadır. Kalıplama hattından belli bir süre bekleyen kalıplardan çıkarılan ürünler tornalama bölümüne aktarılacak kalıpta oluşan çapakları temizlenmesine ve şekil verilmesi sağlanmaktadır. Tornalama bölümünden çıkan ürünler boyama işleminden sonra paketleme-sevkiyat ünitesine gönderilmektedir.

İşletmede detaylı enerji etüdü gerçekleştirilmiş ve çalışmalara ait bilgiler ve etüt sonuçları ele alınmıştır. Etüt kapsamında indüksiyon ocaklarının, aydınlatma sisteminin, soğutma suyu tesisatının, hidrofor tesisatının, soğutma kulelerinin, soğutma fanlarının, elektrik motorlarının inceleme ve ölçümleri yapılmıştır. Basınçlı hava kompresörleri ve tesisatı incelenmiş, basınçlı hava kompresörleri çalışır durumda iken enerji tüketimleri 24 saat enerji analizörü ile kayda alınmıştır. Kurutucunun çalışma performansı ölçümlerle tespit edilmiştir. Basınçlı hava tüketim noktaları incelenerek kullanımdaki verimsizlikler, basınçlı hava tesisatında kaçak noktaları ve kaçak miktarları belirlenmiştir. Orta gerilim ve alçak gerilim güç dağıtım sistemleri incelenmiş, trafolar, ana baralar ve büyük güçlü motorlar bazında güç değerleri ve harmonikler ölçülmüş, güç dağıtım sistemi incelenerek, güç dağılımı tespit edilmiştir.

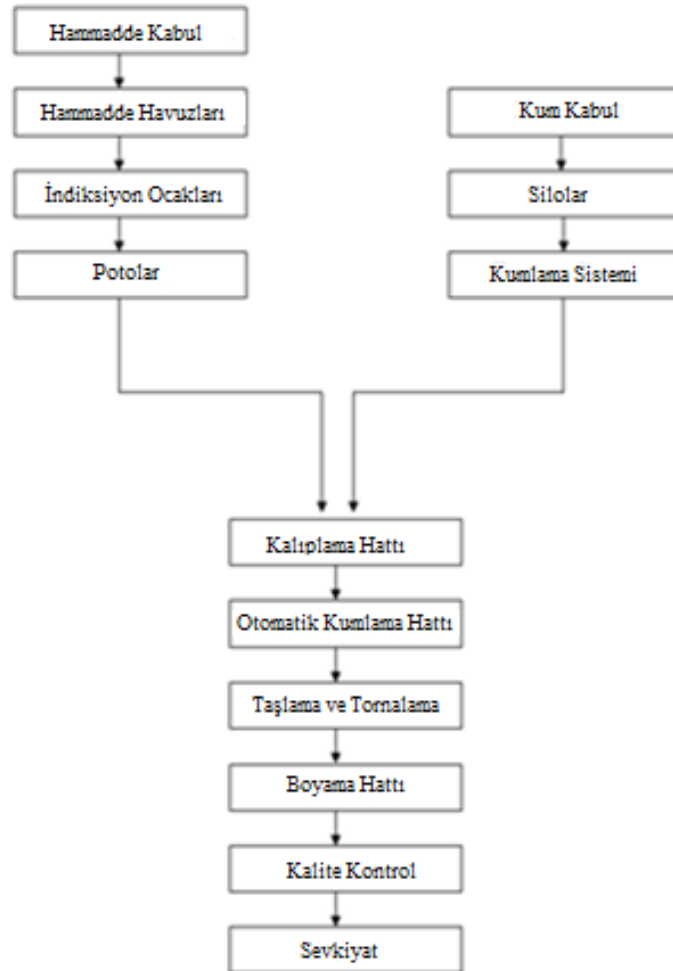
Tüm bu incelemeler neticesinde sistemde en fazla enerji tasarrufu yapılabilecek öncelikli alanlar belirlenmiş ve proje önerileri sunulmuştur.

İşletmede üretim, cihazların tamamında elektrik enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Elektrik enerjisi dışında herhangi farklı bir enerji kaynağı kullanılmamaktadır. Dolayısıyla enerji etüdü sadece elektrik enerjisi kullanımı esas alınarak yapılmıştır. Fabrikada son üç yıla ait enerji tüketim ve maliyet değerleri Çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. Son üç yıla ait enerji tüketim ve maliyet değerleri

Yıl	kWh	TEP	Maliyet (TL)	TL/ TEP
2015	11.177.745	961	2.532.971	2.635
2016	14.608.695	1.256	3.389.217	2.698
2017	18.285.68	1.570	4.290.780	2.733

İşletmede 2015-2017 yılları arasında enerji tüketim değerleri yalnızca bir çeşit enerji türü olmasına rağmen ton eşdeğer petrol (TEP) değerine dönüştürülmüştür. Yıllara göre tüketim değerleri sırasıyla 961, 1256 ve 1570 TEP olarak artış göstermiştir. Bu durum işletmenin üretiminin ilerleyen yıllar boyunca artışının bir neticesidir. Bir TEP enerjinin maliyeti de 2015 için 2.635 TL, 2016 için 2.698 TL, 2017 yılı için 2.733 TL olarak belirlenmiştir. Elektrik enerjisi birim fiyatı ilerleyen yıllara göre artış göstermiştir.



Şekil 1. Üretim akış şeması.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretim- enerji tüketim analizleri

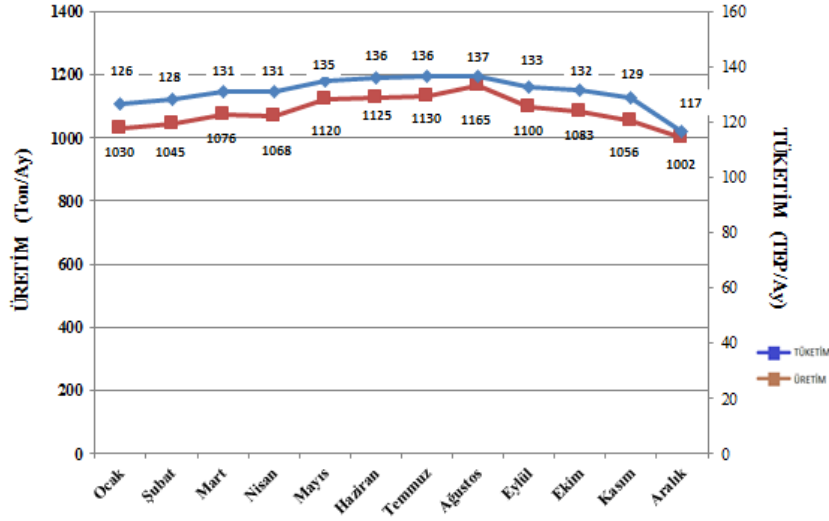
İşletmenin 2017 yılı elektrik faturaları esas alınarak aylık üretim ve elektrik tüketimi incelenmiştir. Aylara göre üretim ve enerji tüketim değerleri Şekil 2’de sunulmuştur. 2017 yılı için işletmede yıl içinde aylık minimum 1.002 ton, maksimum 1.165 ton aralığında üretim gerçekleştirilmiştir. Üretim miktarının seyri Ocak ayında 1.030 tondan başlayarak Ağustos ayına kadar artış şeklinde devam etmiştir. Ağustos ayında maksimum 1.165 ton üretim yapılmıştır. Ağustos ayından sonra üretim seyri Aralık ayına kadar azalış şeklindedir. Aralık ayda 1.002 ton ile yıl içinde en az üretim miktarı görülmüştür. 2017 yılı için elektrik tüketimi değerleri de üretime benzer bir seyrinde değişmiştir. Bu doğal bir sonuçtur çünkü üretim ne kadar artarsa elektrik tüketimi de buna bağlı olarak artacaktır. Enerji tüketim miktarları aylara göre 117 TEP ile 137 TEP arasında değişmiştir. Elektrik tüketim miktarı Ağustos ayı için maksimum 137 TEP, Aralık ayı için minimum 117 TEP olarak belirlenmiştir.

SET (Spesifik Enerji Tüketimi) değeri birim ürün miktarı (bir ton) başına kullanılan enerjidir. SET değerinin büyük çıkması birim üretim için kullanılan enerjinin arttığını gösterir. İşletmenin 2017 yılı için aylara göre SET grafiği Şekil 3’de görülmektedir. En düşük SET değerleri 0,117 TEP/ton değeri ile Ağustos ve Aralık ayları için belirlenmiştir. Bu durum birim üretim için enerji tüketim performansının en iyi olduğu anlamına gelmektedir. Enerji tüketim performansı en kötü olan aylar 0,123 TEP/ton değeri ile Ocak ve Şubat ayları için belirlenmiştir.

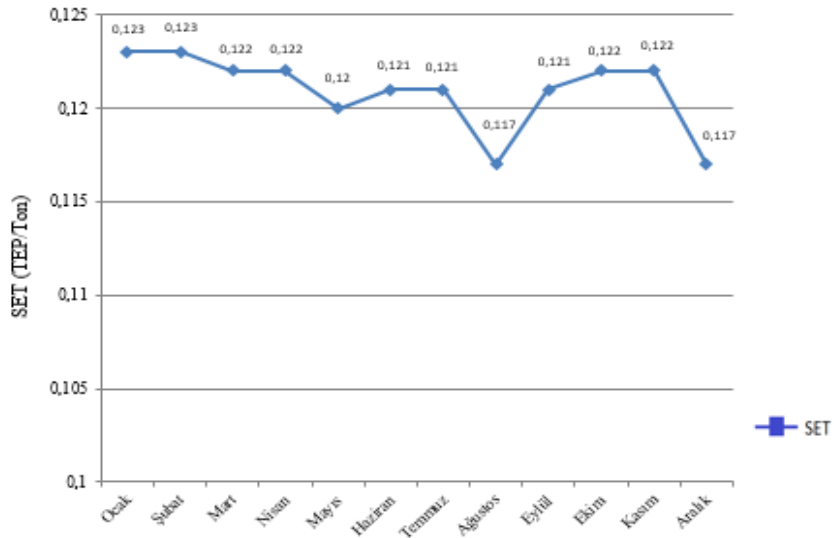
İşletmelerde enerji tasarruf potansiyelini belirlenmesi yöntemi olarak üretim verileri ve enerji tüketim değerleri ile standart doğru oluşturulur. Doğrunun altında kalan veriler işletmenin üretim bazında en düşük enerji tüketim değerlerini ifade eder. Bu değerler işletmenin mevcut koşullarında enerji tüketimi açısından sağladığı en iyi değerlerdir. İşletmenin tasarruf hedefini belirlemek amacıyla standart doğru altında kalan veriler kullanılarak hedef doğrusu oluşturulur. İki doğru arasında kalan bölge işletmenin tasarruf potansiyelini gösterir. Bu yöntem literatürde en iyi geçmiş performansa dayalı hedef doğrusu yöntemi olarak tanımlanmaktadır (Söğüt ve ark., 2011).

İşletmenin 2017 yılı aylık üretim ve enerji kullanım verileri kullanılarak standart denklem $y=0,1101x +11,59$ olarak bulunmuştur. Standart denklemde y enerji tüketimine x ürün miktarını ifade etmektedir. Denklem regresyon uyumluluk katsayısı $R^2=0,866$ ’dır. Oluşturulan doğru grafiğinin altında kalan veriler işletmenin daha verimli çalıştığı aylara karşılık gelmektedir ve spesifik enerji tüketim değerinin en düşük olduğu verilerdir. Standart denklem doğru grafiğinin altında kalan veriler kullanılarak işletme için hedef denklemi ve $y=0,1283x -11,192$ ve regresyon uyumluluk katsayısı $R^2=0,970$ olarak bulunmuştur. Standart denklem grafiği ve hedef denklem grafiği Şekil 4’de görülmektedir.

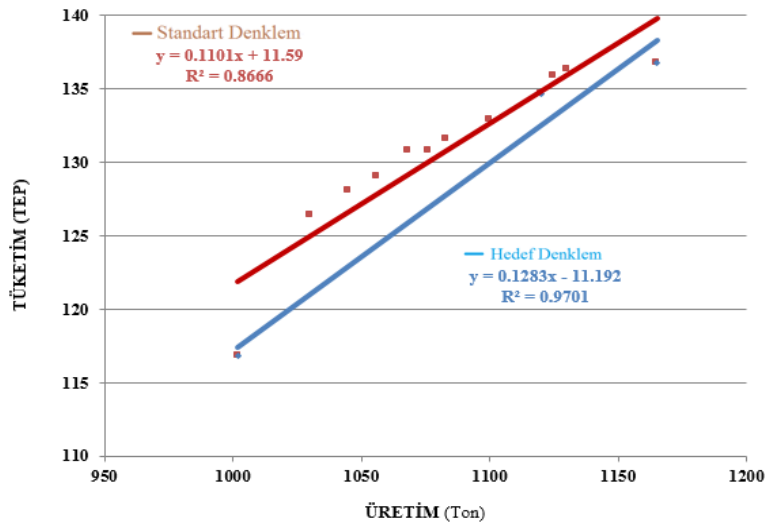
Hedef denkleminden faydalanarak işletmenin aylık üretim değerlerine göre hedef enerji tüketim miktarları TEP olarak tespit edilmiştir. Mevcut aylık TEP değerleri ile hedef TEP değerleri arasındaki fark, işletmenin aylık tasarruf potansiyelini oluşturmaktadır. Aylık tasarruf potansiyel değerleri toplanarak işletmenin yıllık tasarruf potansiyeli 36,6 TEP olarak hesaplanmıştır. 2017 yılı için birim TEP maliyeti 2.733 TL’ dir. Yıllık tasarruf potansiyeli ile birim TEP maliyetinin çarpımı ile işletmenin 2007 yılı değerine göre 100.140 TL/Yıl tasarruf potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. İşletmenin yıllık tasarruf potansiyeli %2,3 olarak belirlenmiştir. Aylara göre hedef iyileştirme potansiyeli değerleri Çizelge 2.’ de ayrıntılı olarak sunulmuştur.



Şekil 2. Aylara göre üretim ve enerji tüketim değerleri



Şekil 3. Aylara göre SET değerleri



Şekil 4. Standart ve Hedef denklemleri

Çizelge 2. Aylara göre hedef iyileştirme potansiyeli değerleri

Ay	Üretim (Ton)	Mevcut (TEP)	Hedef (TEP)	Aylık İyileştirme (TEP)	Aylık İyileştirme (TL)
Ocak	1030	126,4	121,0	5,5	14.988
Şubat	1045	128,1	122,9	5,2	14.293
Mart	1076	130,8	126,9	4,0	10.805
Nisan	1068	130,8	125,8	4,9	13.488
Mayıs	1120	134,7	132,5	2,2	5.906
Haziran	1125	135,9	133,1	2,8	7.625
Temmuz	1130	136,4	133,8	2,6	7.022
Ağustos	1165	136,8	138,3	-1,5	-4.068
Eylül	1100	132,9	129,9	3,0	8.168
Ekim	1083	131,6	127,8	3,8	10.482
Kasım	1056	129,0	124,3	4,7	12.925
Aralık	1002	116,8	117,4	-0,5	-1.494
Toplam	13000	1570,2	1533,6	36,6	100.140

Proje önerileri ve analizleri

İşletmede yapılan enerji etüdü sonucunda işletme enerji yönetimi açısından değerlendirilmiştir. Yapılan incelemeler, literatür araştırmaları, ölçüm ve hesaplamalar sonucunda işletmede kullanılan cihazlarda yapılabilecek değişikliklerin ve önlemlerin enerji tasarrufu sağlayabileceği öngörülerek işletmede uygulanması faydalı olabilecek öncelikli tasarruf projeleri sunulmuştur. Bu projeler indüksiyon ocağının kapağının kapalı tutulma süresinin uzatılması, kompresörlerde sürücü kullanılması, basınçlı hava sistemindeki kaçakların önlenmesi, fan motorlarında V kayış kullanılması, yüksek verimli motor kullanılması ve aydınlatma armatürlerinin değiştirilmesi olarak belirlenmiştir.

Döküm işletmesinde 6 tonluk 2 adet ve 1 tonluk 2 adet indüksiyon ocağı bulunmaktadır. Sıvı metal potaya transfer edilirken kapak hep kapalı tutulmalıdır. Kapakların fazladan açık kalması enerji kayıplarına neden olmaktadır. Ocak kapasitesine göre kapakların açık veya kapalı olması durumundaki enerji kayıp değerleri Şekil 5'deki grafik kullanılarak belirlenmiştir. S. Prabhu, 2008 tarafından sunulan bu grafik farklı kapasitelerdeki indüksiyon ocaklarında ocak kapağının tam kapalı ve tam açık olması durumunda meydana gelen termal kayıpları göstermektedir. İşletmede bulunan bir ve altı ton kapasitede indüksiyon ocaklarının açık ve kapalı kapak durumlarında ocakta meydana gelen termal kayıplar grafikten okunmuştur. Aradaki termal kayıp farkı yapılabilecek tasarruf potansiyelini göstermektedir. Belirlenen termal kayıp fark değeri potanın doluluk değerinin bir ölçüsü olarak 0,5 kapasite faktörüyle ve aylık çalışma süreleriyle çarpılarak işletmede ocaklarda sağlanabilecek enerji tasarrufu değeri hesaplanmıştır. İşletme elemanlarına verilecek eğitim neticesinde bunun önlenebileceği düşünülmüştür. İşletme elemanlarına verilecek eğitim neticesinde ısı kayıplarının önlenmesi düşünülmüştür. Sonuçta ocaklarda ayda 0,72 TEP, yılda 8,64 TEP enerji tasarrufu sağlanabileceği belirlenmiştir. Ocaklarda aylık tasarruf miktarının hesabı aşağıda verilmiştir.

Altı tonluk iki ocak için:

Açık kapaktaki termal kayıp = 350 kWh

Kapalı kapaktaki termal kayıp = 150 kWh

Tasarruf potansiyeli= 350-150 = 200 kWh

Kapasite faktörü = 0,50

Her iki ocak için çalışma süresi= 67 saat

Aylık elektrik tasarrufu = 200 kW x 0.5 x 67 h= 6700 kWh/Ay = 0,58 TEP/Ay

Bir tonluk iki ocak için:

Açık kapaktaki termal kayıp = 100 kWh

Kapalı kapaktaki termal kayıp = 50 kWh

Tasarruf potansiyeli = 100-50 = 50 kWh

Kapasite faktörü = 0,50

Her iki ocak için çalışma süresi = 67 saat

Aylık elektrik tasarrufu = 50 kW x 0.5 x 67 h = 1675 kWh/Ay = 0,14 TEP/Ay

Aylık elektrik tasarrufu = 0,58+0,14=0,72 TEP/Ay' dir.

Şekil 5. Ocak kapağı açık ve kapalı olması durumuna göre indiksiyon ocaklarının termal kayıp değerleri (Prabhu, 2008)

İşletmede gücü 55 kW olan GA55 vidalı tip kompresör kullanılmaktadır. İşletmede kompresör 7-9 bar basınç değerlerine göre çalışmaktadır. Kompresör ihtiyaca göre devreye girmekte veya yüksüz boştaki çalışmaktadır. Bu da önemli miktarda enerji sarfiyatına neden olmaktadır. Bunu önlemenin bir yolu sürücü kullanarak enerji tüketimini azaltmaktır. Kompresörlerin yükte ve boştaki çektiği güçler ve çalışma süreleri ölçülerek sürücü kullanılması sonrası tasarruf miktarı hesaplanmıştır.

Kompresörün günde 20 saat, 5 günde ve 4 hafta olmak üzere ayda 400 saat çalıştığı tespit edilmiştir.

Sürücü öncesi aylık elektrik tüketimi = 55 kW x 400 h = 22000 kWh/Ay' dir.

Sürücü sonrası %100 kapasitede 200 saat 55 kW güçte, %80 kapasitede 100 saat 44 kW güçte, %50 kapasitede 100 saat 27,5 kW güçte çalışacağı öngörülmüştür. Sürücü sonrası kompresörün aylık çektiği elektrik miktarı toplam 18.150 kWh/Ay olarak hesaplanmıştır. Bu durumda;

Aylık elektrik tasarrufu=22.000 kWh/Ay-18.150 kWh/Ay=3.850 kWh/Ay=**0,33 TEP/Ay'** dir.

Hava kaçakları, basınçlı hava sisteminde meydana gelen enerji kayıplarının en önde gelen sebeplerinden biridir. Ultrasonik kaçak detektörü ile tarama yapılarak basınçlı hava kaçak noktalarının yerleri tespit edilmiş, bu noktalarda ortamın ses etkisi filtre edilerek yapılan ölçümler ve hat basıncı beraber değerlendirilerek kaçak hava debileri bulunmuştur. İşletmede hava kaçak miktarı 1,58 m³/dk olarak tespit edilmiş, özgül güç ortalaması 6,12 [kW/(m³/dk)] alınarak kaçak miktarına karşılık gelen elektrik gücü 9,30 kW olarak hesaplanmıştır. Kompresörün aylık 400 saat çalıştığını göz önüne alınarak;

Aylık elektrik tasarrufu = 9,30 kW x 400 h = 3.720 kWh/Ay = **0,32 TEP/Ay** olarak belirlenmiştir.

Havalandırma sistemlerinde fan motorlarında V kayış kullanılması kayış-kasnak mekanizmalarındaki ısınma sonucu kaymaların azaltılmasını sağlamaktadır. İşletmede havalandırma santralindeki taze hava emme ve egzoz fanlarında düz kayış olduğu tespit edilmiştir. Fanların aylık çalışma süresi ortalama 400 saat ve motor gücü 37,28 kW'dır. V kayış kullanılması neticesinde %2-5 arasında verim artışı olacağı düşünülmüştür. Yapılacak bu değişiklikle ayda 0,08 TEP, yılda 0,96 TEP enerji tasarrufunun sağlanabileceği belirlenmiştir. Yapılan hesaplama aşağıda verilmiştir

Normal kayışla çalışmada sistemin gücü = $37,28 \text{ kW} / 0,92 = 40,52 \text{ kW}$ 'dır.

Dişli kayışla çalışmada sistemin gücü = $37,28 \text{ kW} / 0,98 = 38,04 \text{ kW}$ 'dır.

Tasarruf edilen enerji = $40,52 \text{ kW} - 38,04 \text{ kW} = 2,48 \text{ kW}$ 'dır.

Aylık elektrik tasarrufu = $2,48 \text{ kW} \times 400 \text{ h} = 992 \text{ kWh/Ay} = \mathbf{0,09 \text{ TEP/Ay}}$ 'dır.

İşletmelerde en etkin enerji tasarrufu yöntemlerinden birisi yüksek verimli AC motorun kullanımıdır. İşletmedeki, bazı motorların EFF2 verimlilik sınıfı motorlar yerine IE3 verimlilik sınıfına ait motorlarla değiştirilmesi düşünülmüştür. Motorlarda enerji tasarruf denklemi aşağıda verilmiştir.

Enerji Tasarrufu = $\text{Toplam nominal güç} \times \text{ÇS} \times \text{YO} \times (1/\eta_{\text{standart}} - 1/\eta_{\text{yüksek verimli}})$

ÇS: Çalışma süresi

YO: Yükleme oranı (fiili yükün tam yüke oranı)

η_{standart} : Standart tip fan motor verimi

$\eta_{\text{yüksek verimli}}$: Yüksek verimli tip fan motor verimi (Çengel ve Çerçi, 2000)

İşletmede iki adet 5,5 kW, dört adet 7,5 kW, iki adet 18,5 kW, iki adet 30 kW, iki adet 37 kW güçlerinde motor bulunmaktadır. Aylık enerji tasarruf değerleri Çizelge 3'de sunulmuştur.

Çizelge 3. Yüksek verimli AC motorun kullanımı elektrik tasarruf değerleri.

Motor Gücü	Sayısı	Çalışma Süresi	Yükleme Oranı	η_{standart}	$\eta_{\text{yüksek verimli}}$	Tasarruf Değerleri (TEP /Ay)
5,5 (kW)	2	12	0,8	0,857	0,896	0,01
7,5 (kW)	4	16	0,8	0,870	0,901	0,03
18,5 (kW)	2	16	0,8	0,900	0,924	0,03
30 (kW)	2	16	0,8	0,914	0,936	0,04
37 (kW)	2	16	0,8	0,920	0,939	0,05
Toplam Aylık Elektrik Tasarrufu						0,17

İşletmede aydınlatma amaçlı kullanılan armatürlerin her birinin 108W enerji harcadığı belirlenmiştir. Armatürlerin aynı aydınlatma gücüne sahip 33W LED armatürlerle değiştirilmesi öngörülmüştür. İşletmenin muhtelif mahallerinde toplam 200 adet aydınlatma armatürü bulunmaktadır. İşletmede aydınlatmanın günde 10 saat ve ayın 26 gün olduğu duruma göre enerji tasarruf miktarı belirlenmiştir.

Aylık elektrik tasarrufu = $(108-33)W \times 10h \times 26\text{gün} \times 200\text{Adet} = 3900 \text{ kWh/Ay} = \mathbf{0,34 \text{ TEP/Ay}}$ 'dır.

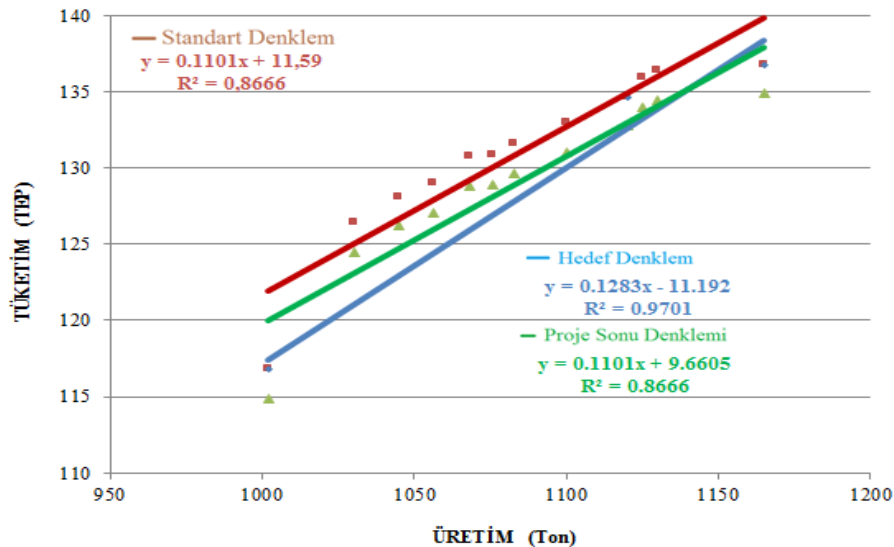
İşletmede gerçekleştirilmesi planlanan değişiklikler için yapılan elektrik tüketimi ve para tasarruf değerleri 2017 rakamlarına göre birim TEP enerjinin maliyetine göre hesaplanmıştır. Projeler sayesinde sağlanacak tasarruf değerleri Çizelge 4'de ayrıntılı olarak sunulmuştur. Çizelge 4 değerlerine göre en yüksek enerji tasarrufunun görüldüğü projenin yılda 8,64 TEP/yıl değeri ile ocak kapağının kapalı tutulma süresinin uzatılması olduğu görülmektedir. Bunu sırasıyla, 4,08 TEP/yıl değeriyle aydınlatma armatürlerinin değiştirilmesi, 3,96 TEP/yıl değeriyle kompresörlerde sürücü kullanılması, 3,84 TEP/yıl değeriyle basınçlı hava sistemindeki kaçakların önlenmesi, 2,04 TEP/yıl değeriyle mevcut motorların

yüksek verimlilik sınıfı motorlarla değiştirilmesi projeleri izlemiştir. Yıllık en az enerji tasarrufunun 1,08 TEP/yıl değeri ile fan motorlarında V kayış kullanılması projesi ile sağlanacağı belirlenmiştir. Tüm projelerin sağlayacağı yıllık tasarruf miktarı 23,64 TEP/yıl' dır. Bu değer tüm işletme için yıllık ortalama %1,52 enerji tasarrufuna karşılık gelmektedir. Bir TEP enerjinin 2017 yılı birim maliyet değerine göre işletmede yıllık 64.608 TL para tasarrufu sağlanacağı belirlenmiştir.

Çizelge 4. Proje sonu elektrik tüketimi ve para tasarruf değerleri.

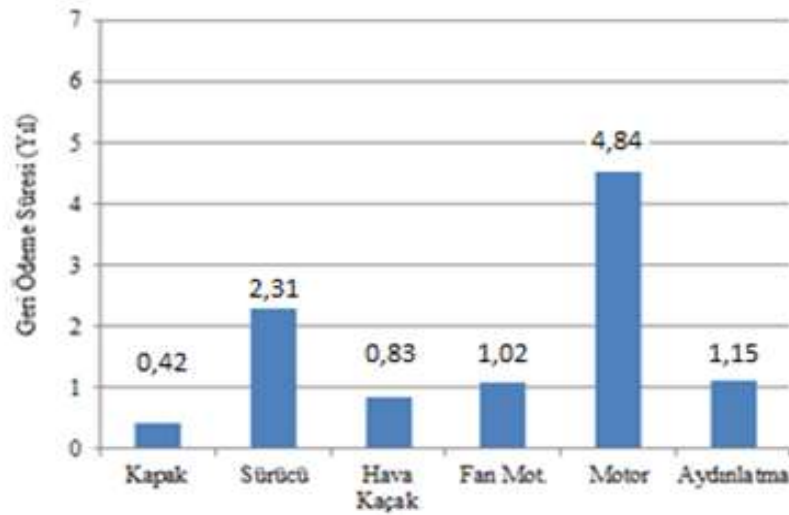
Ay	Projelerin Aylık TEP Kazançları							Proje Sonu (TEP)	Aylık Tasarruf (TL)
	Kapak (Eritme)	Kompresör	Hava Kaçak	Havalandırma	Motor	Aydınlatma	Toplam		
Ocak	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	124,5	5.384
Şubat	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	126,2	5.384
Mart	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	128,9	5.384
Nisan	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	128,8	5.384
Mayıs	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	132,7	5.384
Haziran	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	134,0	5.384
Temmuz	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	134,4	5.384
Ağustos	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	134,9	5.384
Eylül	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	131,9	5.384
Ekim	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	129,7	5.384
Kasım	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	127,1	5.384
Aralık	0,72	0,33	0,32	0,09	0,17	0,34	1,97	114,9	5.384
Toplam	8,64	3,96	3,84	1,08	2,04	4,08	23,64	1547,1	64.608

Belirlenen aylık enerji tüketim değerleri kullanılarak proje sonu denklemi oluşturulmuştur. Proje sonu denkleminin bağıntısı $y=0,1101x+9,6605$ ve regresyon uyumluluk katsayısı $R^2=0,866$ olarak bulunmuştur. Projeler sonu denklemi Şekil 6' da görülmektedir. Bu denklemin doğrusu standart denklem ile hedef denklemi arasında oluşmuştur. Bunun anlamı uygulanan projelerin hedef tasarruf değerlerine henüz ulaşmadığıdır. Ayrıca denklem doğrularından elde edilecek başka bir sonuç ise ürün miktarını artışıyla tasarruf hedefine yaklaşılabileceğidir. Hedef doğrusu ile proje sonu doğrusunun ürün miktarının artışı ile birbirine yaklaşması ve en sonunda kesişmesi bunu açıkça göstermektedir.



Şekil 6. Proje sonu denklemi

İşletmede uygulanması planlanan projelerin 2017 yılı rakamlarına göre maliyetleri; ocak kapağını kapalı tutulması ile ilgili eğitimin maliyeti 10.000 TL, kullanılan 55 kW'lık motor için alınacak sürücü maliyeti 25.000 TL, basınçlı hava tesisattaki kaçaların giderilmesi için değiştirilmesi gereken malzemelerin değişim maliyetleri 8.750 TL, havalandırma santrallerindeki düz kayış yerine dişli kayışla değiştirilmesi maliyeti 3.000 TL, EFF2 verimlilik sınıfı motorlar yerine IE3 verimlilik sınıfına ait motorlarla değiştirilmesi maliyeti 27.000 TL, 2x54W T5 sıva üstü armatürün LED armatürle değiştirilmesi maliyeti 12.800 TL olarak belirlenmiştir. Çizelge 4'de her bir proje için TEP olarak belirlenen yıllık tasarruf değeri, 2017 rakamlarına göre birim TEP elektrik maliyeti ile çarpıldığında her bir projenin yıllık tasarrufunun parasal karşılığı bulunmuştur. Projelerin yatırım değerlerinin yıllık parasal tasarruf değerine bölünmesi sonucunda projelerin geri ödeme süreleri yıl olarak bulunmuş ve Şekil 7 'de sunulmuştur. En kısa geri ödeme süresi ve öncelikli uygulanması önerilen proje 0,42 yıl ile indüksiyon ocaklarında kapak kullanım projesidir. Bunu sırasıyla 0,83 yıl ile basınçlı hava sistemindeki kaçakların giderilmesi, 1,02 yıl ile fan motorlarında verimli kayış uygulaması, 1,15 yıl ile aydınlatma projesi ve 2,31 yıl ile basınçlı hava kompresörü değişken hızlı sürücü uygulaması projeleridir. En uzun geri ödeme süresi ve avantajı en az olan projenin 4,84 yıl ile yüksek verimli motor uygulaması projesi olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 7. Projelerin geri ödeme süreleri

Karşılaştırma

Foundrbench projesi kapsamında 2008 yılında Avrupa ülkelerinde demir dökümü yapan 1932 işletmenin verilerine göre enerji etüdü çalışması yapılmıştır (Anonim, 2008). Benzer bir çalışma Kanada Dökümhanelerinde Enerji Verimliliği Fırsatları adı altında, Kanada' da bulunan döküm firmalarına yol göstermek amacıyla Kanada Enerji Tasarrufu Programı (CIPEC) aracılığıyla Kanada Dökümhaneler Birliği ve Kanada Doğal Kaynakları kuruluşları tarafından 2003 yılında yapılmıştır (Anonim, 2003).

Her iki etüt çalışmasında döküm işletmelerinde ağırlıklı enerji tasarrufu yapılabilecek ünitelerin metalin eritilme ünitesi, kompresör ve basınçlı hava bağlantıları, havalandırma ünitesi, motorlar ve aydınlatma cihazları olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 5' de mevcut çalışma ve her iki enerji etüt çalışmasının döküm işletmelerinin farklı bölümlerindeki enerji tasarruf potansiyelinin tüm tasarruf içindeki yüzde değerleri sunulmuştur. Demir dökümü yapan işletmelerde ağırlıklı enerji tasarrufunun Avrupa ve Kanada etüt değerlerine göre %55 ve %59 ile metalin eritme aşamasında yapılabileceği görülmektedir. Kompresör ve basınçlı hava

bağlantılarında enerji tasarruf yüzdeleri sırasıyla %7 ve %5, aydınlatmada ise %4 ve %6'dır. Araştırma yapılan işletmede eritme sürecinde sadece endüksiyon ocağının kapalı tutulma süresinin azaltılmasının enerji tasarrufuna katkısı araştırılmıştır ve eritme aşamasındaki enerji tasarruf yüzdesi %37' olarak bulunmuştur. İşletmenin kompresör ve basınçlı hava bağlantılarında ciddi problemlerin oluşu ve aydınlatma için eski teknolojide cihazların kullanılması nedeni ile enerji tasarruf potansiyeli yüzdesi sırasıyla %34 ve %18 olarak hesaplanmıştır. Mevcut çalışmada Çizelge 5'de sunulan tasarrufu yüzdeleri işletmenin kendi şartları için geçerli olan değerlerdir ve kapsamlı çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında farklı çıkması doğaldır. Bununla birlikte Avrupa ve Kanada çalışmalarının değerleri de döküm işletmelerinde enerji israfının prosesin hangi bölümlerinde daha fazla olduğu hakkında genel bir bilgi vermesi açısından önemlidir.

Çizelge 5. Tasarruf projelerinin etki yüzdeleri

	Avrupa	Kanada	Mevcut Çalışma
Eritme (%)	55	59	37
Kompresör ve Basınçlı Hava Sistemi (%)	7	5	34
Havalandırma (%)	14	6	4
Motorlar (%)	12	12	7
Aydınlatma (%)	4	6	18
Diğerleri (%)	8	12	-
Toplam	100	100	100

Çizelge 6' de mevcut çalışma ve iki farklı enerji etüd çalışmasının demir döküm üretimi için ton başına enerji tüketimi ve tasarruf potansiyeli değerleri sunulmuştur. Döküm proseslerinin modernizasyonu, üretim kalitesi, çevresel etki faydası ve üretim koşullarının iyileştirilmesi sonucunu getirmesi ile birlikte proseste ilave cihazların ve sistemlerin varlığı enerji tüketiminin artmasına sebep olmaktadır. Çizelge 6 değerlerine göre Avrupa ve Kanada' da ton başına enerji tüketim değerleri 0,215 TEP/ton ve 0,205 TEP/ton oluşu tesislerin daha modern olması dolayısıyla el emeğinin yerine otomasyon sistemlerinin yoğun olarak kullanılması ve bu otomasyon sistemlerinin elektrik tüketimini artırması ile açıklanabilir. Bununla birlikte ilave otomasyon sistemleri ile sistemde iyileştirme yapılabilecek sistem elemanlarının fazla olmasına bağlı olarak enerji tasarruf potansiyeli de artacaktır. Söz konusu ülkelerde enerji tasarruf potansiyeli ton başına Avrupa ve Kanada' da sırasıyla 0,047 TEP/ton ve 0,033 TEP/ton olarak belirlenmiştir. Mevcut çalışma için enerji tasarruf potansiyeli yıllık 0,0028 TEP/ton'dur. Enerji tasarruf potansiyeli ve üretim değerlerine göre işletmelerde tasarruf potansiyeli Avrupa'da %21,9, Kanada'da %16,1 ve mevcut çalışmada ise yıllık %2,3 olarak hesaplanmıştır. Çalışmaların yapıldığı yılların Euro kurları dikkate alınarak enerji tüketim ve tasarruf değerlerinin ekonomik karşılıkları Çizelge 6' de sunulmuştur. Avrupa, Kanada ve mevcut çalışma için ton başına enerji maliyet değerleri sırasıyla 128, 138 ve 83 Euro, enerji tasarruf değerinin ekonomik karşılıkları ise sırasıyla 31, 21 ve 2 Euro olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6. Enerji Tüketimi ve Tasarruf Potansiyeli Değerleri

	Avrupa	Kanada	Mevcut Çalışma
Enerji Kullanımı (TEP/ton)	0,215	0,205	0,121
Enerji Tasarruf Potansiyeli (TEP/ton)	0,047	0,033	0,0028
Tasarruf Potansiyeli (%)	21,9	16,1	2,3
Enerji Maliyeti (Euro/Ton)	125	138	83
Tasarruf Potansiyeli (Euro/Ton)	31	21	2

Mevcut çalışmada tasarruf potansiyeli işletmenin yıllık üretim ve enerji tüketim değerlerine göre araştırılmıştır. Avrupa ve Kanada’ da yapılan çalışmalarda ise çalışmaya dâhil edilen işletme sayısı oldukça fazladır. Dolayısıyla pek çok işletme verilerine dayanarak yapılan bu çalışmalarda enerji tasarruf potansiyelinin, bu değerlere bağlı olarak işletmenin tasarruf potansiyel yüzdesinin ve bir ton üretim başına sağlanacak ekonomik karlılığın mevcut çalışmaya göre daha yüksek çıkması doğaldır.

SONUÇ

Bu çalışmada, muhtelif altyapı ürünleri üreten bir döküm fabrikasının üretim değerleri ve enerji tüketim durumu incelenmiştir. İşletmenin aylık üretim miktarlarına karşılık tüketilen toplam enerji değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlaralar göre çizelgeler ve grafikler hazırlanmıştır. Hazırlanan çizelge ve grafiklere göre regresyon değerleri ve bir ton üretim için tüketilen enerji miktarı belirlenmiştir. İşletmede yapılan enerji etüdü sonucunda işletme enerji yönetimi açısından değerlendirilmiş, yapılan ölçümlerin ve hesaplamaların sonuçlarına göre öncelikli tasarruf projeleri araştırılmıştır. Bu kapsamda işletme için indüksiyon ocağının kapağının kapalı tutulma süresinin uzatılması, basınçlı hava sistemindeki kaçakların giderilmesi, basınçlı hava kompresöründe sürücü uygulanması, fan motorlarında V kayış kullanılması, mevcut motorların yüksek verimli motorlarla değiştirilmesi ve aydınlatma armatürlerinin yenilenmesi projeleri sunulmuştur.

Aylık üretim ve enerji tüketim değerlerine göre standart denklem oluşturulmuştur. Standart denklemin altında kalan verilere göre hedef denklemi ve doğrusu belirlenmiştir. Hedef denkleminde faydalanarak işletme için aylık üretim verilerine göre hedef enerji tüketim miktarları TEP olarak tespit edilmiştir. Aylık TEP değerleri ile hedef değerleri arasındaki fark ile işletmenin aylık tasarruf potansiyelini belirlenmiştir. İşletmenin yıllık tasarruf potansiyeli 36,6 TEP/yıl olarak hesaplanmıştır. Yıllık tasarruf potansiyeli 2007 yılı bir TEP enerjinin maliyetine göre 100.140 TL/yıl olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre işletmenin yıllık %2,3 tasarruf potansiyeli olduğu tespit edilmiştir.

İşletmede gerçekleştirilmesi planlanan projelerin tasarruf değerleri belirlenmiş ve aylık üretim değerlerine göre proje sonu denklemi oluşturulmuştur. Proje sonu denkleminde işletmenin sağlayacağı yıllık tasarruf miktarı 23,64 TEP/yıl bulunmuştur. Bu değer tüm işletme için yıllık %1,52 enerji tasarrufuna karşılık gelmektedir. Projelerin neticesinde 2007 yılı enerji maliyeti değerine göre yıllık 64.608 TL para tasarrufu sağlanacağı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre işletmenin hedef tasarruf değerlerine ulaşabilmesi için daha farklı projelerin önerilebileceği anlaşılmıştır. Yapılan çalışma döküm işletmelerinde proste tasarruf yapılabilecek bölümlere dikkat çekmektedir. Elde edilen sonuçlar Avrupa’da Foundrbench projesi ve Kanada’da Kanada Enerji Tasarrufu Programı (CIPEC) kapsamında yapılan geniş kapsamlı enerji etüt çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma neticesinde döküm işletmelerinde proste tasarruf yapılacak bölümlerin büyük oranda benzer olduğu anlaşılmıştır (Patange ve ark., 2015) (Stefana E ve ark., 2020). İleri aşamalarda birden fazla döküm işletmelerinin verilerine dayanarak daha kapsamlı etüd çalışmaları yapılabileceği anlaşılmıştır.

SEMBOLLER

TEP	: Ton eşdeğer petrol (Enerji Birimi)
SET	: Spesifik (Özgül) enerji tüketimi
VDF	: Değişken frekanslı sürücü
EFF2	: Standart verimli elektrik motoru sınıfı (Eski sınıflandırmada)
IE3	: Yüksek verimli elektrik motoru sınıfı (Yeni sınıflandırmada EFF1 karşılığı)
GA55	: Vidalı kompresör firma (Atlas Copco) kodu
LED	: Yarı iletken aydınlatma cihazı

KAYNAKLAR

- Anonim, 2008. MMO Konya Şubesi, Enerji Tasarrufu: Enerjinin Etkili ve Verimli Kullanımı.
- Anonim, 2003. Canadian Industry Program for Energy Conservation, Energy Savings Toolbox an Energy audit Manual and Tool.
- Anonim, 2008. Foundrbench, Improving the energy efficiency of foundries in Europe.
- Anonim, 2003. Canadian Industry Program for Energy Conservation, Guide to Energy Efficiency Opportunities in Canadian Foundries.
- Anonim, 2005. BCS Incorporated, Advanced Melting Technologies: Energy Saving Concepts and Opportunities for the Metal Casting Industry.
- Çengel YA, Çerçi Y, 2000. Opportunities to Save Energy in Industry, 12. Turkish National Conference on Thermal Sciences and Technologies with International Participation, Conference Proceeding, Sakarya, Turkey.
- Futas P, Pribulova A, Pokusova M, 2020. Possibilities Reducing of Energy Consumption by Cast Iron Production in Foundry. Materials Science Forum, 998:36-41.
- Goel MS, Gulati SM, 2008. Enhancing Competitiveness of Small and Medium Size Foundries Scope, Challenges and Way Forward. Foundation for MSME Cluster, Canada.
- Kaya D, Güngör C, 2002. Sanayide Enerji Tasarruf Potansiyeli-I. Mühendis ve Makine, 514: 48-50.
- Lazzarin MR, Marco N, 2015. Energy efficiency opportunities in the production process of cast iron foundries: An experience in Italy. Applied Thermal Engineering, 90:509-520.
- Prashanth MS, Eshwar R, Patel VK, Rohit R, Rahul R, Gopi KM, 2014. A multi-faceted approach to energy conservation in foundries. Procedia Engineering, 97: 1815-1824.
- Prabhu, S. 2008. Raising Productivity Reducing risks on The Melt Deck S. Prabhu, Foundry Management and Technology.
- Patange G, Khond, M, 2015. Energy efficiency in small and medium scale foundry industry. Metalurgija, 55: 257-259.
- Stefana E, Cocca P, Marciano F, Rossi D, Tomasoni GA, 2019. A Review of Energy and Environmental Management Practices in Cast Iron Foundries to Increase Sustainability, Sustainability, 11, 7245.
- Söğüt Z, İlten N, Oktay Z, 2011. Bir Salça Fabrikasında Enerji Taramasına Bağlı Enerji Tasarruf Potansiyelinin İncelenmesi. 6th International Advanced Technologies Symposium, Elazığ, Turkey.
- Worrell E, Laitner J, Ruth M, Finman H, 2003. Productivity benefits of industrial energy efficiency measures. Energy, 28: 1081-98.

**Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Isıl İşlemlerin Titanyum-Nikel Filmlerin Kristal Yapısına Etkisinin
Araştırılması**

Hikmet ÇİÇEK^{1*}, Ozan Can AKAR¹, İhsan EFEÖĞLU²

ÖZET: Titanyum-nikel filmler sahip oldukları şekil hafıza özelliği ve süper elastiklik özellikleri sayesinde son yıllarda giderek artan bir ilgiye ve artan bir potansiyel kullanım alanına sahiptir. Magnetron sıçratma yöntemiyle büyütülen titanyum-nikel filmler amorf iç yapıya sahiptir. Şekil hafıza ve süper elastik özelliklerinin kazandırılması için bu filmlere ısıl işlem yapılmakta ve iç yapı kristal faza dönüştürülmektedir. Bu çalışmada magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülen titanyum-nikel filmler altı farklı sıcaklık değerinde atmosfer kontrollü tüp fırın içerisinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Filmlerin faz değişimleri XRD analizleri ile, iç yapıları SEM görüntüleri ile, faz dönüşüm sıcaklıkları DSC analizleri ile belirlenmiştir. Çalışma sonucu farklı ısıl işlem sıcaklıklarının iç yapıyı büyük oranda değiştirdiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 550°C de yapılan ısıl işlemin oda sıcaklığındaki uygulamalar için daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: titanyum-nikel film, şekil hafıza, faz dönüşümü, ısıl işlem

**Investigation of the Effect of Heat Treatments at Different Temperatures on the Crystal Structure of
Titanium-Nickel Films**

ABSTRACT: Titanium-nickel films have an increasing interest and an increasing potential use in recent years thanks to their shape memory properties and super elasticity properties. Titanium-nickel films grown by magnetron sputtering method have amorphous internal structure. In order to give shape memory and super elastic properties, these films are heat treated and the internal structure is transformed into crystal phase. In this study, titanium-nickel films grown by magnetron sputtering method were subjected to heat treatment in an atmosphere controlled tube furnace at six different temperature values. Phase changes of the films were determined by XRD analysis, micro structures were observed by SEM images and phase transformation temperatures determined by DSC analysis. As a result of the study, it was determined that different heat treatment temperatures greatly changed the internal structure. According to the results, it was determined that the heat treatment at 550 ° C was suitable for TiNi applications at room temperature.

Keywords: titanium-nickel film, shape-memory, phase transformation, heat treatment.

¹ Hikmet ÇİÇEK (Orcid ID: 0000-0003-3038-4466), Ozan Can AKAR (Orcid ID: 0000-0001-7016-969X), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

² İhsan EFEÖĞLU (Orcid ID: 0000-0002-9147-2104), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Hikmet ÇİÇEK, e-mail: hikmet.cicek@erzurum.edu.tr

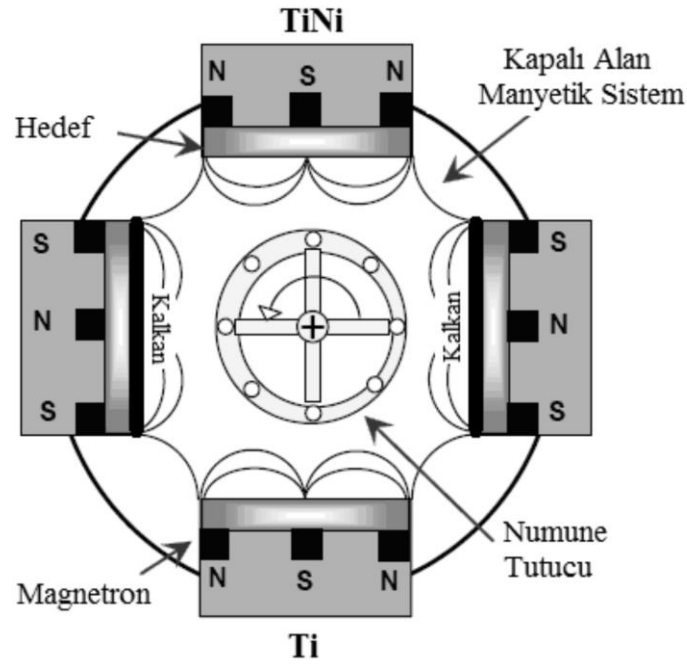
GİRİŞ

Şekil hafızalı ince filmler şekli değiştirildikten sonra sıcaklık, yükleme veya manyetik alan gibi dış etkilere maruz kaldığında sahip oldukları ilk şekillerini hatırlayabilmekte ve ilk şekline geri dönebilmektedirler. Sahip oldukları bu eşsiz özellikten dolayı şekil hafızalı malzemeler son on yılda ilgi odağı olmuş, bu konuda yapılan çalışmaların sayısı giderek artmıştır. Şekil hafızalı alaşımlar ve filmler havacılık, biyomekanik, mikro sensörler ve dişçilik gibi birçok sektörde uygulama alanlarını giderek artırmaktadır (Kahn ve ark., 1998; Chen ve ark., 2001; Tang ve ark., 2014). Şekil hafıza, süper elastiklik, yüksek korozyon direnci, biyo-uyumluluk ve yüksek darbe direnci şekil hafızalı alaşımların genel özellikleri olarak bilinmektedir (Li, 2000; Fu ve ark., 2004). TiNi alaşımlar, özellikle ince film olarak, şekil hafızalı malzemeler arasında üstün özelliklere sahip olmasıyla öne çıkmaktadır. TiNi filmlerin faz dönüşümü sağlayarak şekil hafıza özelliği göstermesi için minimum 100 nm kalınlığa sahip olması gerekmektedir. Eğer film kalınlığı bu değerden daha düşük olursa, yapıda kalıntı gerilmeler oluşmakta, yüzeyde oksidasyon oluşabilmekte ve geri dönüşüm kuvveti azalmaktadır. TiNi alaşımının söz konusu özelliklerinin en iyi şekilde elde etmek için film kalınlığının 1 µm ve daha üzeri değerlerde olması büyük avantaj sağlamaktadır. TiNi alaşımların ve filmlerin bu eşsiz özellikleri sağlamaları için kristal yapıda olmaları gerekir. Bu kristal yapı oda sıcaklığında martenzit faz (B19 fazı) ve yüksek sıcaklıkta ise östenit faz (B2 fazı, ana faz) olarak birbirilerine dönüşmektedir (Surbled ve ark., 2001; Chen ve ark., 2001; Kim ve ark., 2013). TiNi filmler başta fiziksel buhar kaplama yöntemi (PVD) olmak üzere kimyasal buhar kaplama (CVD) ve plazma sprey gibi yöntemlerle üretilebilmektedir. Bu yöntemlerle üretilen TiNi filmler genelde amorf yapıya sahiptir ve söz konusu özellikler elde edilememektedir. Bu özelliklerin elde edilmesi için TiNi filmlere ısıl işlem uygulanarak iç yapı kristal yapıya dönüştürülmektedir (Surbled ve ark., 2001; Zhang ve ark., 2007; Miyazaki ve ark., 2009). Isıl işlem mutlaka atmosfer kontrollü bir fırında yapılmalı ve oksit oluşumundan önemli derecede sakınılmalıdır. Yüzde bir değerinde bir oksit varlığı bile filmin faz dönüşüm sıcaklıklarını değiştirmektedir. Isıl işlem sıcaklığı ve süresi TiNi filmlerin kristal yapısını önemli derece etkilemekte, bu da filmin özelliklerini değiştirmektedir. Literatür verileri değerlendirildiğinde, ısıl işlem sıcaklıklarının genelde 350 °C - 750 °C sıcaklıklar arasında 30 - 180 dakika sürelerde yapıldığı görülmektedir (Surbled ve ark., 2001; Fu ve Du., 2003; Zhang ve ark., 2007; Kim ve ark., 2013). Ayrıca literatürde, çok uzun sürelerde (100 saat) yapılan ısıl işlemin TiNi'in dönüşüm sıcaklığını yükselttiği ve histerezisi genişlettiği tespit edilmiştir (Dilibal, 2016)

Bu çalışmada, TiNi filmler fiziksel buhar kaplama yöntemlerinden olan kapalı alan dengesiz manyetik alanda sıçratma yöntemi ile Si taban malzemeler üzerine büyütülmüştür. Büyütülen filmler farklı sıcaklıklarda atmosfer kontrollü tüp fırın içerisinde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sıcaklığının TiNi filmlerin kristal yapısına ve faz dönüşüm sıcaklıklarına olan etkisi araştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

TiNi filmler Si taban malzemeler üzerine kapalı alan DC magnetron sıçratma yöntemiyle büyütülmüştür. Bir adet eş atomlu TiNi hedef ve bir adet saf Ti hedef kullanılarak Ti ve Ni atom oranları birbirine yakın kaplamalar elde edilmiştir. %99,99 saflıkta argon gazı kullanılarak plazma ve sıçratma prosesleri gerçekleştirilmiştir. Magnetron sıçratma sisteminin ve hedef malzemelerin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.

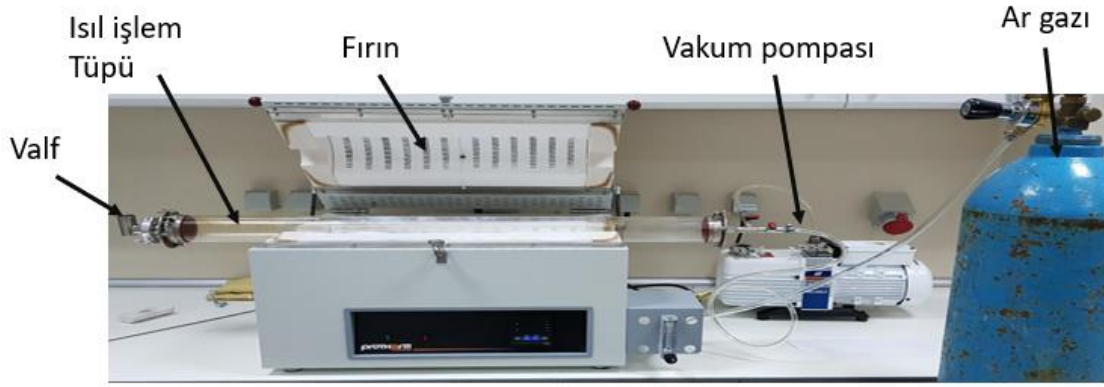


Şekil 1. Kaplamaların üretildiği magnetron sıçratma sisteminin şematik gösterimi

Si taban malzemeler vakum odası içerisinde 2 rpm hızla döndürülerek daha homojen bir iç yapıya sahip TiNi kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama prosesine başlamadan önce Si taban malzemeler argon iyonlarıyla bombardımanına tabi tutularak 15dk. süreyle iyon temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle taban malzemelerin yüzeyleri atomik seviyede temizlenmiş, kaplamanın daha iyi tutunması sağlanmıştır. Hedef ile taban malzeme arasındaki mesafe 90 mm olarak belirlenmiştir. TiNi hedefe 5A, Ti hedefe 1A akım uygulanarak TiNi kaplamalar üretilmiştir. Argon gaz akışı 20 sccm, taban malzemeye uygulanan bias voltajı 200 volt olarak ayarlanmıştır. Kaplama süresi toplamda 60 dk. olarak belirlenmiştir.

Üretilen TiNi kaplamalar amorf yapıdadır ve ısıl işleme tabi tutulmuştur. Büyütülen TiNi filmlerin ısıl işlem sıcaklıklarının kristal yapıya etkilerini belirlemek için altı farklı sıcaklıkta ve 60 dk. süreyle atmosfer kontrollü tüp fırın içinde ısıl işlemler yapılmıştır. Şekil 2’de ısıl işlem için kullanılan tüp fırın gösterilmiştir. Tüp önce vakum pompasıyla vakumlanarak içerisindeki atmosfer gazları boşaltılmış ve hemen ardından içeriye yüksek saflıkta argon gazı verilerek tüp içerisinde pozitif basınç oluşturulmuştur. Bu önlemler ısıl işlem sırasında kaplama yüzeyine oksijen ulaşımını engellemek için yapılmıştır. Uygulanan ısıl işlem sıcaklıkları ise Çizelge 1’de verilmektedir. Bu uygulamanın hemen öncesinde TiNi filmleri çözelti fazına almak için 1000°C de 150 dk. argon gazı atmosferinde ısıl işlem uygulanmıştır.

TiNi filmlerinin X-ışını kırınım analizleri, bir $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda: 1.5405 \text{ \AA}$) radyasyon kaynağı ile GNR-Explorer X-ışını kırınım ölçer ile gerçekleştirildi. Ölçüm değerleri $2\theta: 20\text{-}100^\circ$ tarama aralığında ve $2^\circ / \text{dk}$. tarama hızında elde edildi. XRD sonuçları JCPDS kartları ile karşılaştırılarak değerlendirildi. Kaplamaların kimyasal bileşimini elde etmek için EDS analizi yapılmıştır. TiNi filmlerinin yapısı ve kalınlığı Quanta FEG 250 tarama elektron mikroskobu ile analiz edildi. Diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) testleri martensitten ostenite ve ostenitten martensite faz dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için yapılmıştır. Sıcaklık aralıkları, ısıtma işlemi için -50°C ila 500°C ve soğutma işlemi için 500°C ila -50°C arasında, $5^\circ \text{C} / \text{dk}$. ısıtma-soğutma hızlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Atmosfer kontrollü tüp ısıl işlem fırını

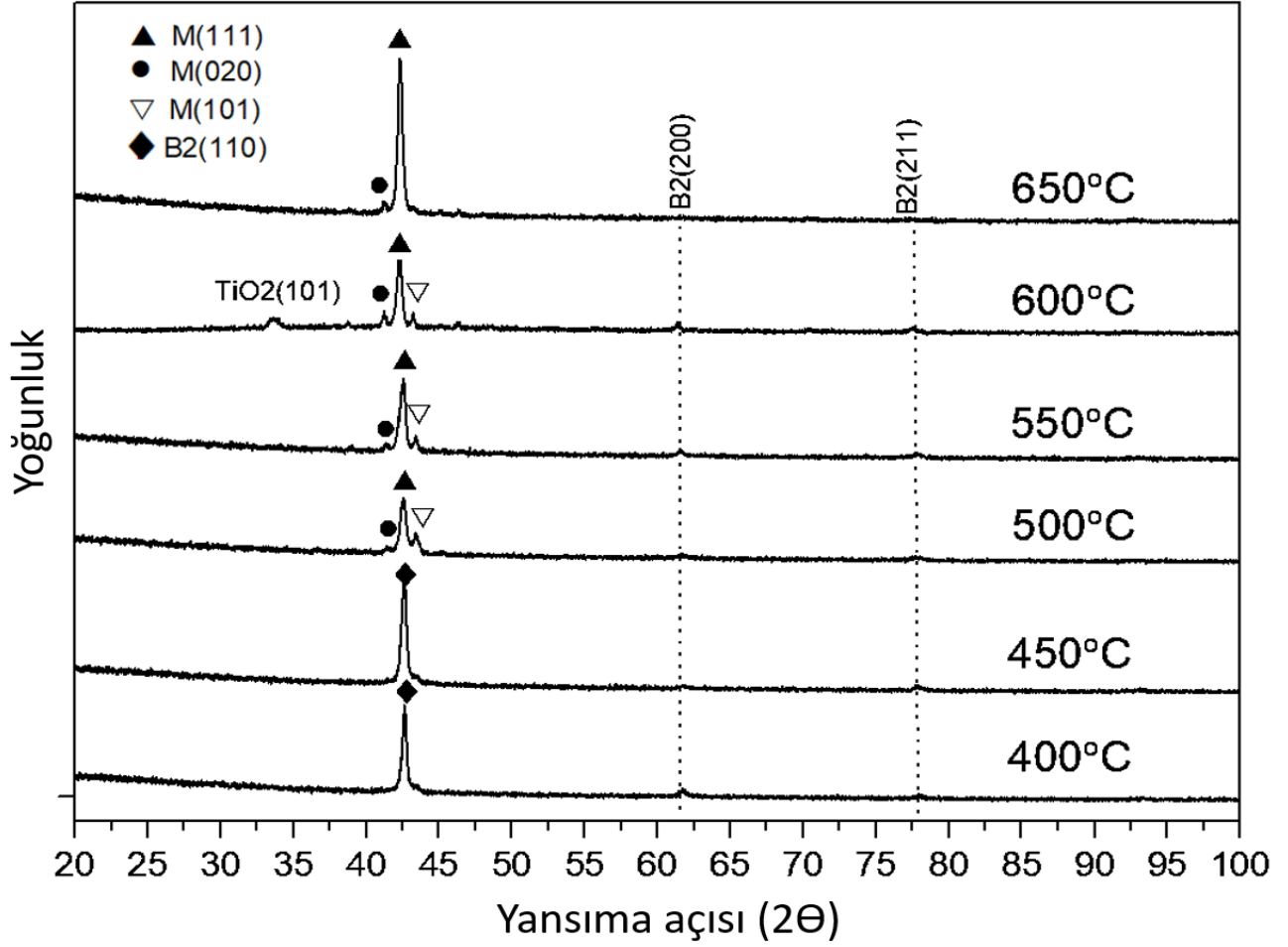
Çizelge 1. Isıl işlem deney parametreleri

Deney no	Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Tutma Süresi (dk.)	Soğutma
1	400	60	Fırın içinde
2	450	60	Fırın içinde
3	500	60	Fırın içinde
4	550	60	Fırın içinde
5	600	60	Fırın içinde
6	650	60	Fırın içinde

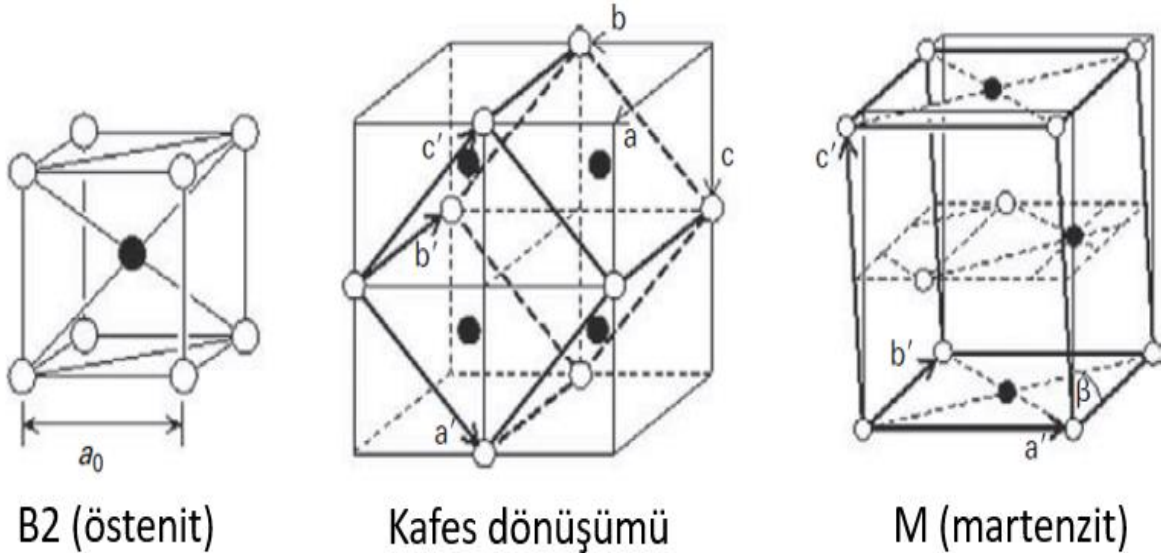
BULGULAR VE TARTIŞMA

Altı farklı ısıl işlem uygulanan TiNi filmlerin XRD kırınım grafikleri Şekil 3'te verilmiştir. XRD pikleri incelendiğinde, B2 (110) östenit fazının 400 ° C ve 450 ° C de yapılan ısıl işlemlerden elde edildiği tespit edilmiştir. Bu iki TiNi filmler oda sıcaklığında tamamen östenit fazdadırlar. Isıl işlem sıcaklığı arttığında, kristal yapının martenzit fazlara doğru yönlendiği açıkça görülmektedir. 500°C den 650°C ye kadar yapılan ısıl işlemlerde TiNi filmlerin martenzit fazlar içermeye başladığı tespit edilmiştir. Bu filmler oda sıcaklığında martenzit fazdadırlar ve oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara çıkıldığında östenit faza dönüşebileceklerdir ve TiNi filmlerin karakteristik özelliklerini sergileyebileceklerdir (Fu ve Du., 2003; Li ve ark., 2005). M (111) fazı ağırlıklı olarak bu yapılarda yer almıştır. Bunlara ek olarak, M (101) ve M (020) fazları da bu 500°C ile 650°C ısıl işlemlerinde tespit edilmiştir. Öte yandan, 600 ° C ısıl işleminde çok küçük TiO₂ (101), B2 (200) ve B2 (211) fazları gözlenebilir (Surbled ve ark., 2001; Cicek ve ark., 2015).

B2 (ostenit) fazından Martensit (M) fazına dönüşüm şematik olarak Şekil 4'te verilmiştir (Miyazaki ve ark., 2009). Yapı, östenit fazından martenzite döndüğünde XRD piklerinin sola kaymasına neden olan TiNi'nin kafes parametreleri artmaktadır. Bu durum XRD grafiklerinde de açıkça görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça, martensit pikleri sola doğru kaymaya devam eder, bu da ısıl işlem sıcaklığı arttığında TiNi filmin yapısının bozulmasının daha yüksek olduğunu gösterir.

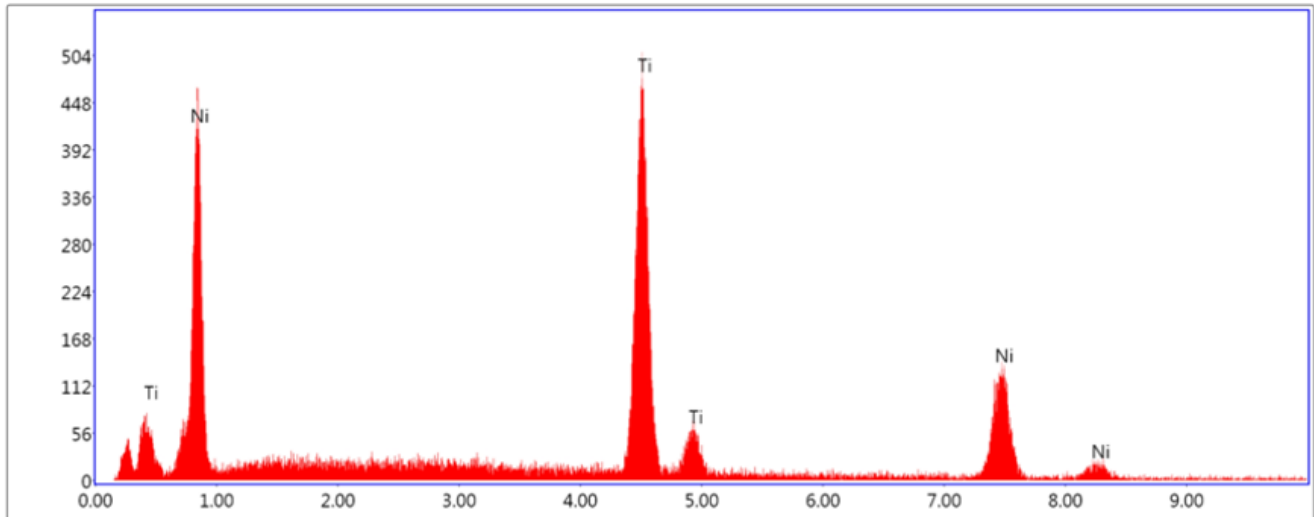


Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan TiNi kaplamaların XRD grafikleri



Şekil 4. Östenit fazın (B2) martenzit faza (M) dönüşümünün şematik gösterimi

Magneton sıçratma yöntemi ile büyütülen TiNi kaplamanın yüzeyden alınan kimyasal kompozisyon analiz sonucu (EDS) Şekil 5'de verilmektedir. Analiz sonucuna göre kaplama içerisinde atomik olarak %50,59 Ti atomu ve %49,41 Ni atomu bulunmaktadır. Bu atomsal oranlar şekil hafıza için gerekli olan eş-atomlu yapıya çok uygundur (Cicek ve ark., 2015).



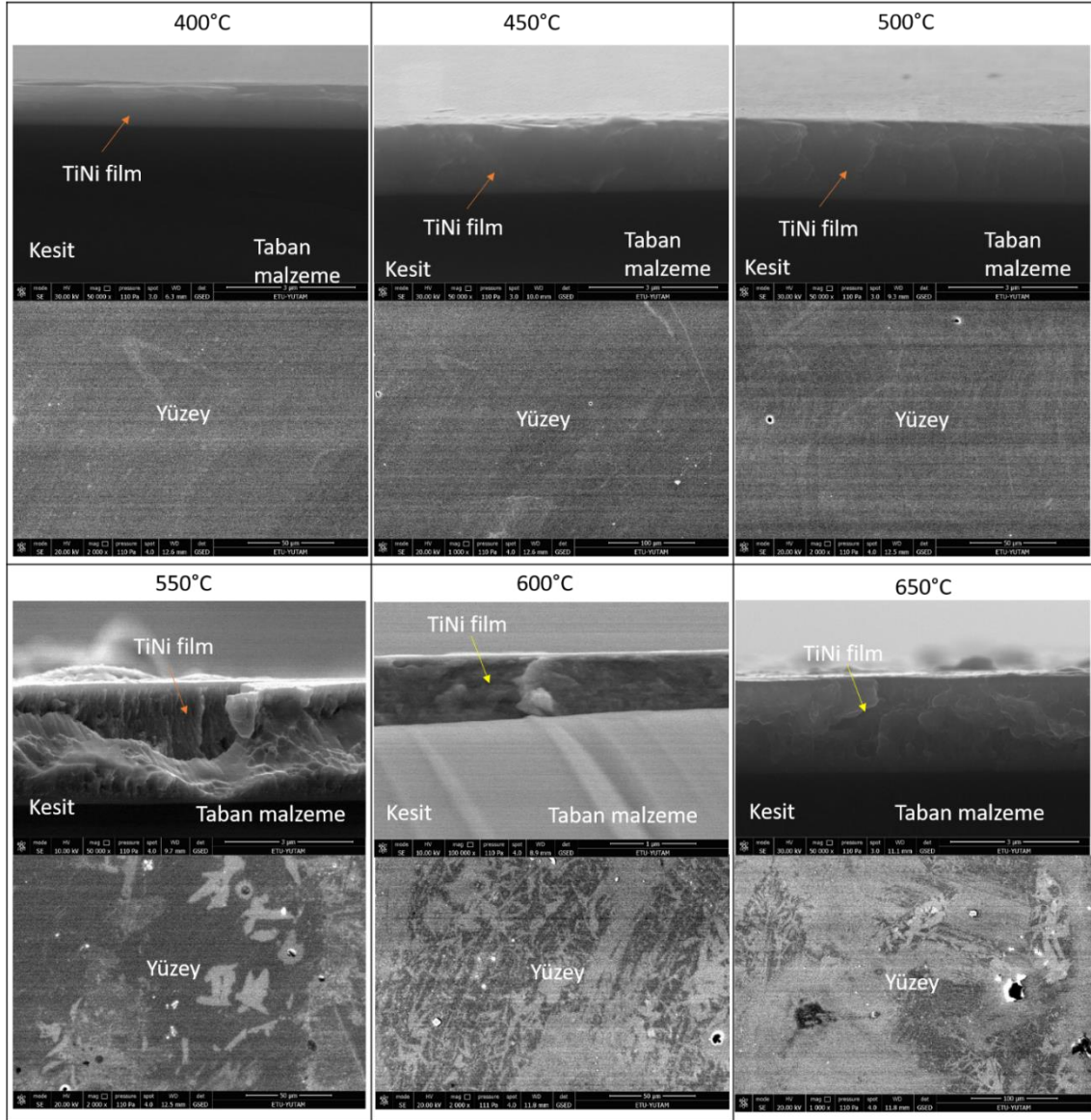
Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Net Int.	Hata %
TiK	45.51	50.59	445.29	3.61
NiK	54.49	49.41	159.60	5.86

Şekil 5. TiNi kaplamanın kimyasal kompozisyon analizi

Isıl işleme tabi tutularak kristal yapıya dönüştürülen TiNi filmlerin kesit ve yüzey SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmektedir. Kesit görüntülerinden faydalanarak filmin ortalama kalınlığının 1,85 μm olduğu tespit edilmiştir. Sem görüntüleri incelendiğinde, 400°C ve 450°C derecede gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucu elde edilen filmlerin kesitlerinde gevrek olmayan, sünek kırılmaya yakın bir kırılma kesiti görülmektedir. Bu filmlerin yüzeyleri incelendiğinde, XRD sonuçlarının da desteklediği üzere martenzit faz oluşumuna rastlanmamıştır. 500°C ısıl işlem sonucuna bakıldığında ise bir önceki filmlere göre biraz daha kırılman/gevrek bir ara yüzey görüntüsü sergilediği söylenebilir. Yüzey de ise yine çok belirgin olmayan martenzit fazlar görülebilmektedir. 550°C de yapılan ısıl işlem sonuçları incelendiğinde ise, kesit yüzeyinin artık tamamen gevrek bir kırılma gösterdiği ve yapının ise kolonlu bir görünüş sergilediği tespit edilmiştir.

Yüzey görüntülerinde ise martenzit faz oluşumları görülmektedir. Gevrek kırılmış bölgeler 600°C de ısıl işlem görmüş TiNi filmlerde de açıkça görülmektedir. Ayrıca TiNi filmlerin XRD sonucu incelendiğinde 600°C'deki yapıda martenzit ve östenit fazlara ilaveten $\text{TiO}_2(101)$ fazı çok belirgin bir şekilde mevcuttur (Chu ve ark., 2000). Bu filmin SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde martenzit fazlar görülmekte fakat 550°C ye göre daha küçük boyutlarda olduğu açıkça söylenebilir. En yüksek ısıl işlem sıcaklığı olan 650°C sonuçları incelendiğinde, filmin yarı-kolonel bir yapıya sahip olduğu ve yarı gevrek bir kırılma sergilediği görülmektedir. Yüzey görüntüsü incelendiğinde ise martenzit fazların görülebildiği fakat faz boyutlarının oldukça küçük olduğu, dentritik bir yapı sergilediği görülmüştür.

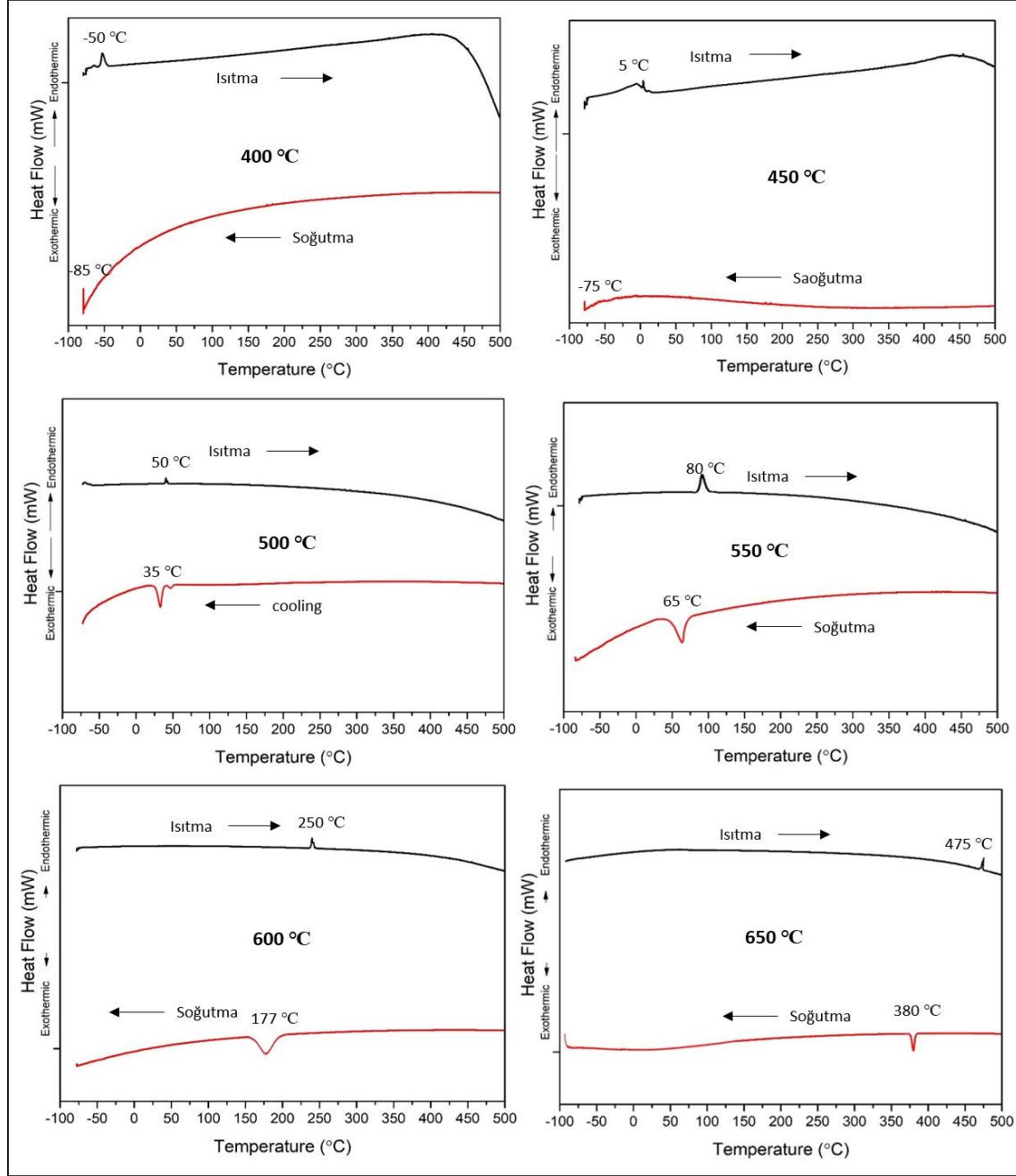
Magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülen TiNi filmlerin sıcaklık değişimi ile faz dönüşümlerinin belirlenebilmesi için DSC (differential scanning calorimeter) analizleri yapılmıştır. Kristal yapılu TiNi filmlerde ısıtma durumunda martenzit fazdan östenit faza endotermik bir dönüşüm ile faz dönüşümü gerçekleşir. Soğutma durumunda ise östenit fazdan martenzit faza ekzotermik bir dönüşüm ile faz dönüşümü meydana gelmektedir.



Şekil 6. Isıl işleme tabi tutulan TiNi kaplamaların kesit ve yüzey SEM görüntüleri

Altı farklı sıcaklıkta yapılan ısıl işlemler sonucunda elde edilen TiNi filmlerin ısıtma ve soğutma durumlarında elde edilen DSC eğrileri Şekil 7’de verilmektedir. Faz dönüşümünün olduğu sıcaklık değerleri DSC eğrileri üzerinde belirtilmiştir. 400°C ve 450°C sıcaklıkta elde edilen DSC grafikleri değerlendirildiğinde, östenit faz dönüşüm sıcaklıklarının oda sıcaklığının altında sırasıyla -50°C ve 5°C olduğu görülmektedir. Bu filmlerin martenzit dönüşüm sıcaklıklarının ise sıfır derecenin altın -75°C ve -85°C olduğu görülmektedir. 500°C ve 550°C de yapılan ısıl işlemlerin DSC sonuçları incelendiğinde, östenit dönüşüm sıcaklıklarının oda sıcaklığının üzerinde, sırasıyla 50°C ve 80°C olduğu görülmektedir. Martenzit dönüşüm sıcaklıkları incelendiğinde de oda sıcaklığının üzerinde olduğu ve sırasıyla 35°C ve 65°C olarak meydana geldiği görülmektedir. Eğer oda sıcaklığında martenzit yapı isteniyorsa bu iki değer çalışma kapsamında istenen değerlere uygundur. Fakat 500°C ısıl işlem sonuçlarında martenzit dönüşüm sıcaklığı 550°C ye göre oda sıcaklığına daha yakındır dolayısıyla 500°C de ısıl işlem yapılan TiNi filmler oda sıcaklığında yüzde yüz martenzit faza dönüşmeme ihtimali vardır. Bu yüzden en ideal seçimin 550°C de ısıl işlem yapmak olduğu bu sonuçlardan da çıkarılmaktadır. Son olarak 600°C ve 650°C ısıl işlemlerin DSC grafikleri incelendiğinde, östenit faz dönüşümünün oldukça yüksek değerlerde,

sırasıyla 250°C ve 475°C olduğu görülmektedir. Martenzit faz dönüşüm sıcaklıkları ise yine oda sıcaklığının oldukça üzerinde, sırasıyla 177°C ve 380°C olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Altı farklı sıcaklıkta ısıl işlem yapılan TiNi filmlerin DSC analiz grafikleri.

SONUÇ

TiNi alaşımların ısıl işlemi, şekil hafızası özellikleri ve faz dönüşüm sıcaklıkları için çok kritik bir öneme sahiptir. Bu çalışmada TiNi filmler magnetron sıçratma yöntemi ile büyütülerek ısıl işlem sıcaklıklarının kristal yapıya ve faz dönüşüm sıcaklığına etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar kısaca aşağı verilmiştir.

- XRD analizlerine göre, 400 °C ve 450 °C yapılan ısıl işlemlerde kristal yapının tamamen östenit (B2) faza dönüştüğü tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yapının çoğunlukla martenzit fazlardan oluştuğu belirlenmiştir.

- Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla martenzit faz piklerinin sola doğru kaydığı ve iç yapının daha da gerildiği XRD sonuçlarından çıkarılmaktadır.
- TiNi filmlerin SEM görüntüleri yapılan XRD analizleriyle örtüşmekte, düşük sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerde filmlerde martenzit fazlar görülmemekte, yüksek sıcaklık işlemlerinde ise martenzit fazlar görüntülerde açıkça görülmektedir.
- DSC analizleri sonucu, düşük sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerde filmler oda sıcaklığının altındaki değerlerde östenit ve martenzit dönüşüm sıcaklığına sahiptir. Diğer filmlerde ise bu dönüşüm sıcaklıkları oda sıcaklığının üzerindedir.
- Şekil hafıza ve süper elastiklik gibi TiNi filmlerin karakteristik özellikleri oda sıcaklığında uygulamalarda elde edilmek isteniyorsa, en ideal ısıl işlem sıcaklıklarının 500°C ve 550°C olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 117M149 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Chen, Peter, and Jyh Ming Ting, 2001. Characteristics of TiNi Alloy Thin Films. *Thin Solid Film*, 398: 597–601.
- Chu, J P, Y W Lai, T N Lin, and S F Wang, 2000. Deposition and Characterization of TiNi-Base Thin Films by Sputtering. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 277: 11–17.
- Cicek, Hikmet, Ihsan Efeoglu, Yaşar Totik, Kadri Vefa Ezirmik, and Ersin Arslan, 2015. A Low Temperature In-Situ Crystalline TiNi Shape Memory Thin Film Deposited by Magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 284: 90–93.
- Dilibal, S, 2016. The effect of long-term heat treatment on the thermomechanical behavior of NiTi shape memory alloys in defense and aerospace applications. *Defense Science Journal*, 15(2), 1-23.
- Fu, Yongqing, and Hejun Du, 2003. Effects of Film Composition and Annealing on Residual Stress Evolution for Shape Memory TiNi Film. *Materials Science and Engineering A*, 342: 236-244.
- Fu, Yongqing, Hejun Du, Weimin Huang, Sam Zhang, and Min Hu, 2004. TiNi-Based Thin Films in MEMS Applications: A Review. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 112: 395-408.
- Kahn, H., M. A. Huff, and A. H. Heuer, 1998. The TiNi Shape-Memory Alloy and Its Applications for MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 8:1-7.
- Kim, Seong Woong, Yeong Min Jeon, Chan Hee Park, Jeoung Han Kim, Dong Ho Kim, and Jong Taek Yeom, 2013. Martensitic Phase Transformation of TiNi Thin Films Fabricated by Co-Sputtering Deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 580: 5–9.
- Li, D.Y, 2000. Exploration of TiNi Shape Memory Alloy for Potential Application in a New Area : Tribological Engineering. *Smart Materials and Structures*, 9: 717–726.
- Li, Zhenhua, Xianhua Cheng, and Qianqian Shangguan, 2005. Effects of Heat Treatment and ECAE Process on Transformation Behaviors of TiNi Shape Memory Alloy. *Materials Letters*, 59:705-709.
- Miyazaki, Shuichi, Yong Qing Fu, and Wei Min Huang, 2009. *Thin Film Shape Memory Alloys: Fundamentals and Device Applications*. Cambridge.
- Surbled, Patrick, Catherine Clerc, Bruno Le Pioufle, Manabu Ataka, and Hiroyuki Fujita, 2001. Effect of the Composition and Thermal Annealing on the Transformation Temperatures of Sputtered TiNi Shape Memory Alloy Thin Films. *Thin Solid Films*, 401: 52–59.
- Tang, Guanghai, Dongya Zhang, Junfeng Zhang, Ping Lin, and Guangneng Dong, 2014. Self-Recovery of Worn Surface of TiNi Shape Memory Alloy. *Applied Surface Science*, 321: 371-377.
- Zhang, L, C Y Xie, and J S Wu, 2007. Effect of Annealing Temperature on Surface Morphology and Mechanical Properties of Sputter-Deposited Ti-Ni Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, 427: 238–43.

Numerical Investigation on Heat Transfer and Hydraulic Performance of Al₂O₃-Water Nanofluid as a Function of Reynolds Number and Flow Velocity

Melih YILDIZ^{1*}, Ahmet AKTÜRK¹

ABSTRACT: This study numerically investigates the heat transfer and hydraulic performance of Al₂O₃-water nanofluids flowing through a horizontal smooth pipe exposed to a constant heat flux. The nanofluids were regarded as four different varying concentrations in the range from 0.01 to 0.04 by a 0.01 increment (by volume) of the nano-particle, Al₂O₃. Numerical analyses were performed using the finite volume method to solve governing equations in the created three-dimensional domain. The heat transfer and hydraulic characteristics of the nanofluids were separately investigated as a function of both Re number and flow velocity corresponding to the turbulent flow regime. The results show that the convective heat transfer coefficients increase remarkably with the increase of Al₂O₃ fraction, and the maximum overall enhancement ratio was found by 1.30, in the case of the same Reynolds number. In contrast, in the case of the same flow velocities to the base fluid, the convective heat transfer coefficients of the nanofluids worsened with relative to the base fluid due to higher viscosity values of the nanofluids which cause a decrease in Reynolds numbers. Moreover, friction factors with nanofluids increased, which gave rise to the overall enhancement ratios to be at lower than 1.0.

Keywords: Nanofluid, Aluminum oxide, CFD, heat transfer enhancement, friction factor

¹Melih YILDIZ (Orcid ID: 0000-0002-6904-9131), Ahmet AKTÜRK (Orcid ID: 0000-0002-2985-2560), Iğdir University Faculty of Engineering Department of Mechanical Engineering Iğdir, Turkey

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Melih YILDIZ, e-mail: melih.yildiz@igdir.edu.tr

INTRODUCTION

The amount of energy consumption increases rapidly due to the growing human population and technological developments. As a result, the energy demand is getting increased each day. To meet this demand, most of the energy is obtained from fossil fuels. However, the limited amount of fossil fuels and environmental pollution caused by its use create some problems to overcome. These problems are minimized by improving energy efficiency. One way to increase energy efficiency is to enhance heat transfer since it plays a key role in many engineering systems using working fluids. Although different methods are promising to improve heat transfer in these systems, a desired heat transfer rate has not been achieved due to the low heat transfer coefficients. The improvement in heat transfer systems allows reducing the space occupied by heating/cooling systems and decreasing the total cost in applications by increasing system performance. Moreover, the improvement in heat transfer efficiency brings down the pump power required for working fluid circulation.

Various methods are carried out enhancing heat transfer efficiency. One of them is to improve the thermal conductivity of the working fluids by adding solid particles. This is because the thermal conductivities of solid particles are higher than those of working fluids such as water, ethylene glycol and oil. Therefore, creating suspensions with solid-particles improves the thermal conductivity (Ozerinç et al., 2010; Ozerinç, 2010). Suspensions created using millimeter and micron-sized particles have also drawbacks. In suspensions created with solid particles of this size, the particle is inclined to separate from the suspension quickly which in turn causes clogging particularly in mini-microchannels (Kebblinski et al., 2002). With nanotechnological developments, particle production at the nano-sized level is possible. Nanofluid for heat transfer fluids is usually obtained by adding nano-sized metal or non-metal particles to the base fluid. Due to the advantage of having small dimensions compared to the millimeter and micron-sized particles, nanoparticles do not settle out of the base liquid, thus eliminating the problem of clogging. Also, particle sedimentation occurring in the suspension can be prevented by using suitable dispersants.

A wide variety of materials can be used to prepare nanofluids. Nanoparticles created using Al₂O₃, CuO, TiO₂, SiC, TiC, Ag, Au, carbon nanotube, graphene, and graphene oxide materials are frequently used in nanofluid research (Mehrali et al., 2014). Several studies revealed that base fluid material, and particle material properties in terms of its volume ratio, shape, size affect the thermal conductivity of nanofluids (Xie et al., 2002). Masuda et al. (1993) performed the first study on the thermal conductivity of fluids containing Al₂O₃ nanoparticle with 13nm particle diameter, SiO₂ nanoparticle with 12nm particle diameter and TiO₂ nanoparticle with 27nm particle diameter. They reported a improvement in heat transfer performance. Choi and Eastman (1995) showed that copper nanoparticles added to the liquid fluid in small volumetric ratios doubled the heat transfer rate. Lee et al. (1999) studied on Al₂O₃ nanofluid with 38.5 nm particle diameter and CuO nanofluid with 23.6 nm particle diameter to determine their thermal conductivities for base fluids, water and glycol. They improved thermal conductivity by 20% using 4 vol.% CuO-ethylene glycol nanofluid. Murshed et al. (2005) conducted the research on TiO₂ / deionized water nanofluid with different volume fractions ranged from 0.5 to 5% to determine their thermal conductivities using hot wire strategy, and unlike other studies, they stated that the thermal conductivity and particle volume ratio was non-linear. Chon et al. (2005) proposed an empirical correlation to calculate the thermal conductivity of Al₂O₃/ water nanofluid. This correlation includes the parameters, the base fluid thermal conductivity, Prandtl number, and Reynolds number. According to the correlation, the effect of the Reynolds number on thermal conductivity is higher than other parameters because of Brownian motion.

Nanofluid use in practice is a promising method to improve heat transfer rate because of its superiority in thermal conductivity. Bianco et al. (2010) studied on heat transfer performance of Al₂O₃ (38nm) / water nanofluid for turbulent flow regime. It is reported that the increase in the volume particle ratio and Re enhances the heat transfer rate. Heat transfer under laminar and turbulent flow regime by adding Al₂O₃ nanoparticles to water and ethylene-glycol base fluids in a circular pipe flow was investigated by Maiga et al. (2005). They reported that the increase in heat transfer with the Al₂O₃/ethylene-glycol nanofluid is greater than that of the Al₂O₃ / water nanofluid in both cases. Namburu et al. (2009) carried out a numerical study on heat transfer performance of three different nanofluids by CuO, Al₂O₃, and SiO₂ addition under turbulent flow regime. They obtained an improvement in heat transfer rate up to 35 % with 6 % CuO nanofluids. Although many researchers reported that nanofluids provide the heat transfer enhancement, nanofluids also bring about the increase of the surface friction factor due to higher viscosity (Bahiraei and Heshmatian, 2019). Bowers et al. (2018) studied experimentally on alumina nanofluids in microchannels and, stated that most experiments resulted in more pumping power requirements due to higher friction factors. Vahidinia and Miri (2015) found that heat transfer of Al₂O₃-water nanofluid gives an improvement in the heat transfer rate with a high surface friction factor penalty. Similarly, Bellos et al. (2018) showed that the nanofluids contribute to heat transfer improvement with a higher pressure drop over base fluids.

The literature survey shows that the heat transfer and hydraulic performance of nanofluids were evaluated as a function of Re number in many studies. However, not only is Re number enough to evaluate nanofluids for a real heating/cooling system operating with a working fluid flow rate depending on heat capacity and flow velocity. Although the flow velocity is better decisive criteria for the comparison of two working fluids in terms of thermal and hydraulic performances as also stated in the reference (Sadeghinezhad et al., 2016), there is a lack of studies considering the flow velocity criteria to evaluate nanofluids. Hence, the current study, it is aimed to reveal the thermal and hydraulic performances of nanofluid, Al₂O₃-water, since Al₂O₃ nanoparticles are in the lowest thermal conductivity range of nanoparticles, at both constant Re numbers and flow velocities, corresponding to a turbulent flow regime. The thermal and hydraulic performances of the working fluids flowing through a smooth pipe exposed to a constant heat flux were numerically investigated using the finite volume methods. The analyses were conducted with four different volume fractions of Al₂O₃ particles ranging from 0.01 to 0.04 with a 0.01 increment assuming single-phase flow at different Reynolds numbers and average flow velocities.

MATERIALS AND METHODS

Geometric Model Development

A three-dimensional horizontal pipe with a diameter of 17 mm and a length of 350 mm was considered as the computational domain through which the fluids flow. The computational domain was created with the quad grid structure with 649 335 cells. Besides, the adequately fine mesh structure near to the wall, which enables $y^+ < 5$, was used to more accurately predict the velocity and pressure gradients in the boundary layer.

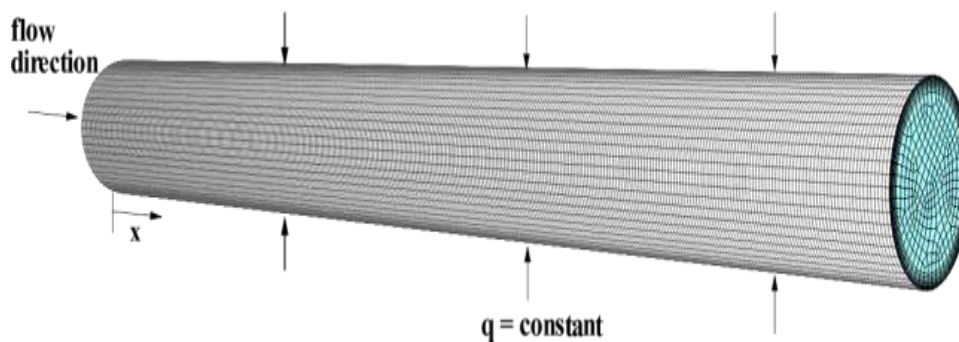


Figure 1. Geometric model and its grid structure

Mathematical Modelling

There are two different numerical approaches, which are single-phase and two-phase models. In the two-phase model, a nanofluid is considered to consist of fluid and solid phases inherently, which allows comprehending the effects of the nanofluid in detail. On the other hand, both fluid and solid phases of a nanofluid are regarded as moving together at the same velocity and in thermal equilibrium in the single-phase model. The thermophysical properties of nanofluids are crucial to determine the effect of nanoparticles. This approach is more practical in terms of computational time and, able to give reasonable results (Behzadmehr et al., 2007; Moraveji and Esmaeili, 2012). Therefore, single-phase model was used to predict the heat transfer and hydraulic performances of the nanofluids flowing through in a straight smooth pipe exposed to a heat flux at turbulent regime in the current study.

On the basis of single-phase model, the steady-state governing equations of continuity, momentum, and energy are as follows:

Continuity equation:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \quad (1)$$

Momentum equation:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{U} \vec{U}) = -\nabla P + \nabla \cdot [(\mu + \mu_t)(\nabla \vec{U} + \nabla \vec{U}^T)] + \rho \vec{g} \quad (2)$$

Energy equation:

$$\nabla \cdot (\rho c_p \vec{U} T) = \nabla \cdot [(k + k_t)\nabla T + (\bar{\tau}_{eff} \cdot \vec{U})] \quad (3)$$

where \vec{U} is the velocity vector, μ_t , k_t are the eddy viscosity and the turbulent thermal conductivity. The second terms on the right side of Equation 2 and 3 represent the stress tensor, and the energy transfer due to viscous dissipation, respectively. In the current work, the standard two-equation κ - ε turbulence model was used to determine μ_t , k_t , as given below.

Turbulence kinetic energy equation (κ):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \kappa U_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\kappa} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \right] + G_\kappa + G_b - \rho \varepsilon \quad (4)$$

Turbulence dissipation equation (ε):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \varepsilon U_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{\kappa} (G_\kappa + C_{\varepsilon 2} G_b) - C_{\varepsilon 3} \rho \frac{\varepsilon^2}{\kappa} \quad (5)$$

In these equations, G_κ and G_b are the turbulence kinetic energy generation resulted from the mean velocity gradients and buoyancy, respectively. σ_κ and σ_ε denote the turbulent Prandtl numbers of κ and ε , respectively. $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$ and $C_{3\varepsilon}$ are model constants.

The suitable definition of the thermophysical properties of nanofluid is of the great effects on the quantities of heat transfer rate and pressure drop (Malvandi et al., 2016). Therefore, the temperature-dependent thermophysical properties were used for Al₂O₃-water as follows (Bajestan et al., 2010; Rea et al., 2009):

Density:

$$\rho_{nf}(\phi, T) = (1 - \phi)\rho_{bf}(T) + \phi\rho_p \quad (6)$$

Specific heat capacity:

$$Cp_{nf}(\phi, T) = \frac{(1 - \phi)(\rho(T)Cp(T))_{bf} + \phi(\rho Cp)_p}{(1 - \phi)\rho_{bf}(T) + \phi\rho_p} \quad (7)$$

Dynamic viscosity:

$$\mu_{nf}(\phi, T) = \mu_{bf}(T) \exp \left[\frac{4.91\phi}{0.2092 - \phi} \right] \quad (8)$$

Thermal conductivity:

$$k_{nf}(\phi, T) = k_{bf}(T) \exp[1 + 4.5503\phi] \quad (9)$$

where ϕ is the volumetric ratio of nanoparticles, and subscripts nf , bf and p indicate the nanofluid, base fluid and particle, respectively. The thermophysical properties, density, specific heat capacity and thermal conductivity of Al₂O₃ were considered as 3970 kg/m³, 765 j/kg K and 40 W/ m K, respectively (Mercan and Yurddaş, 2019). Equations 8 and 9 are applicable in the range of temperatures from 20 to 80 °C with the volumetric fraction up to 0.06 (Rea et al., 2009). Taking into consideration the temperature dependency, the thermophysical properties of the fluids defined to the solving process are given in Figure 2.

Boundary conditions

As shown in Figure 1, the fluid flows through the pipe whose wall exposed to a uniform heat flux of 50 kW / m². The components of flow velocity were regarded as zero at the wall with no-slip boundary condition. The inlet-outlet boundaries were assumed as the periodic flow since a thermally and hydraulically developed flow is required for the investigation. The inlet fluid temperature was regarded as 293.15 K. The numerical analyses were performed under Re numbers from 4000 to 9000 with a 1000 increment and, the flow velocities in the range from 0.41 to 0.71 m/s with an 0.06 m/s increment for Al₂O₃-water nanofluids ($\phi=0.01$ to 0.04) and base fluid, water. To obtain the Re number and velocities, the mass flow rates along the flow direction(Figure 1.) were defined for periodic boundary condition by calculating as in Equation 10.a-b.

For the same Re number case

$$\dot{m} = \frac{Re}{4\pi d\mu} \quad (10. a)$$

For the same flow velocity case

$$\dot{m} = \rho u A_c \quad (10. b)$$

where d , μ and ρ denote the diameter of the pipe, dynamic viscosity and density, respectively. u and A_c are flow velocity and the cross-section area.

With these approaches, the governing equations were solved using finite volume method with pressure-based solver and, SIMPLE algorithm scheme for pressure-velocity coupling. For spatial discretization, second-order upwind schemes were employed for the transport equations. Besides, SIMPLE scheme was used to interpolate the pressure values at the faces. Thus, the equations were solved with the convergence criteria; 10^{-8} for the energy equation and, 10^{-6} for other scalars.

In the work, the thermal and hydraulic performances were investigated taking convective heat transfer coefficient (h), Nusselt number (Nu), and friction factor (f) into consideration. Once the equations were converged, the bulk and wall temperatures and, the wall shear stress were attained to calculate h and f by the following equations (Sadri et al., 2018).

$$f = \frac{8\tau_w}{\rho u^2} \quad (11)$$

$$h = \frac{q}{T_w - T_b} \quad (12)$$

$$Nu = \frac{h d}{k} \quad (13)$$

where τ_w is the wall shear stress, u is the mean velocity. T_w and T_b represent the wall and bulk temperatures, respectively. q is the heat flux.

In order to determine the performance of Al₂O₃-water nanofluid considering both thermal and hydraulic parameters, overall enhancement ratio (η) were calculated using as follows (Ghale et al., 2015):

$$\eta = \frac{Nu_{nf}/Nu_{bf}}{(f_{nf}/f_{bf})^{1/3}} \quad (14)$$

Validation of the Study

To validate the present numerical study, the Nu number and friction factor with the base fluid were compared to the results obtained with the empirical correlations of Petukhov (Eq.15), Notter-Rouse (Eq.16), Dittus-Boelter (Eq.17) for Nu number prediction and, Petukhov (Eq.18) and Blasius (Eq.18) expressions for friction factors as follows (Sadri et al., 2018; Kakaç and Liu, 2002; Bergman et al., 2011):

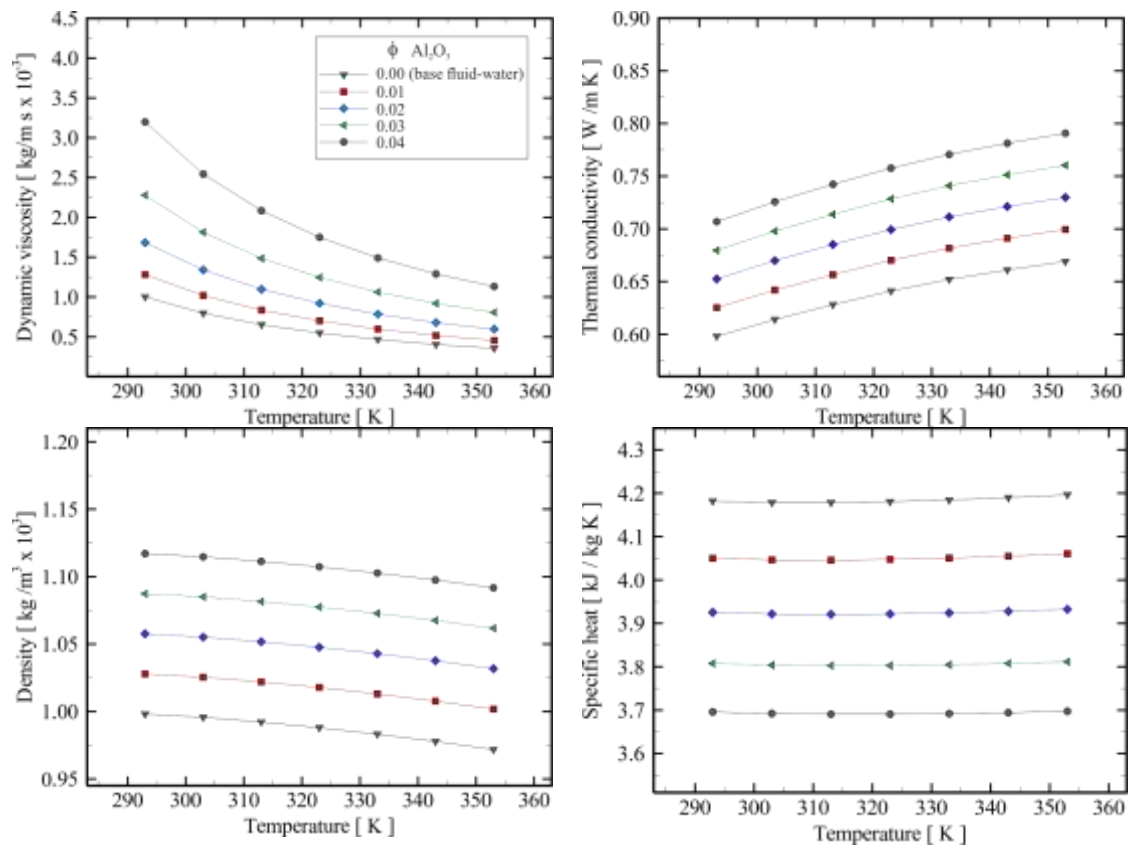


Figure 2. Temperature dependent thermophysical properties of the fluids

$$Nu = \frac{(f/8)RePr}{1.07 + 12.7(f/8)^{0.5}(Pr^{2/3} - 1)} \tag{15}$$

$$Nu = 5 + 0.015Re^{0.856}Pr^{0.347} \tag{16}$$

$$Nu = 0.023 Re^{0.8}Pr^{0.4} \tag{17}$$

The friction factor, f :

$$f = (0.79 \ln Re - 1.64)^{-2} \tag{18}$$

$$f = 0.316 Re^{-0.25} \tag{19}$$

Figure 3 shows the Nu number and f against Re number for comparison of the results between the present numerical study and the empirical correlations. The numerical results are in good agreement with those obtained from the Petukhov and Notter-Rouse correlations for Nu number. Similarly, the friction factor is more compatible with Petukhov friction factor correlations. The maximum relative errors are only 7.88 % and 6.13 % for Nu and f relative to the correlations of Petukhov. It is, thus, reasonable to estimate the parameters for the intended purposes of this study.

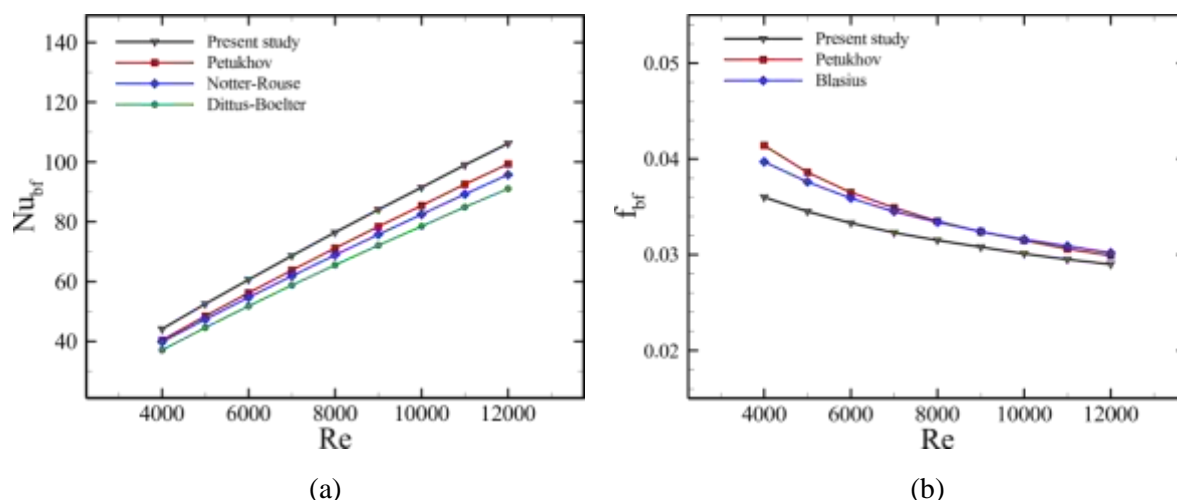


Figure 3. Comparison of the (a) Nusselt number- Nu_{br} and, (b) friction factor $-f_{br}$ of the base-fluid

RESULTS and DISCUSSION

The comparison of convective heat transfer coefficients of water and Al₂O₃-water nanofluids is illustrated as a function of Re number in Figure 4. As seen in the figure, convective heat transfer coefficients of Al₂O₃-water nanofluids are greater than those of water. Besides, convective heat transfer coefficients increase remarkably with the increase of Al₂O₃ particle fraction (ϕ). In Figure 4.b, the convective heat transfer coefficient ratios of the nanofluids with those of water are also given for all Re numbers and fractions to determine the improvement in convective heat transfer coefficient. The improvement goes up to the value of 1.53 with Al₂O₃ particle fraction of 0.04. It can be also noted that the improvement in heat transfer coefficients is nearly independent of Reynolds number as in the study conducted by Bianco et al. (2010).

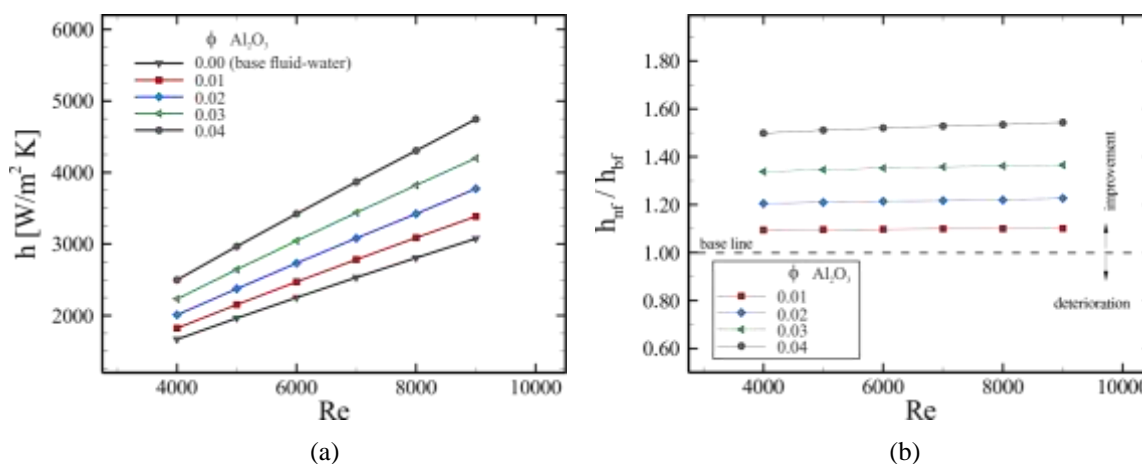


Figure 4. (a)Convective heat transfer coefficients(h) ; (b) convective heat transfer coefficient ratios versus Reynolds numbers

Figure 5 shows Nusselt numbers and friction factors to assess the thermal and hydraulic performances of nanofluids separately, as carried out by Namburu et al.(2009). The variation of Nu numbers has a similar trend to convective heat transfer coefficients. However, the increased rate of Nu number is lower than that of the convective heat transfer coefficient. The reason for this is the increase in thermal conductivity of nanofluids as seen in Figure 2. Thus, the maximum increase rate of Nusselt number ($Nunf/Nubf$) is found as 1.32. On the other hand, the increase in Al₂O₃ particle fraction

resulted in a higher friction factor as in the study of Vahidinia and Miri (2015). This implies that the nanofluids increase the required pumping work due to the increasing friction factors.

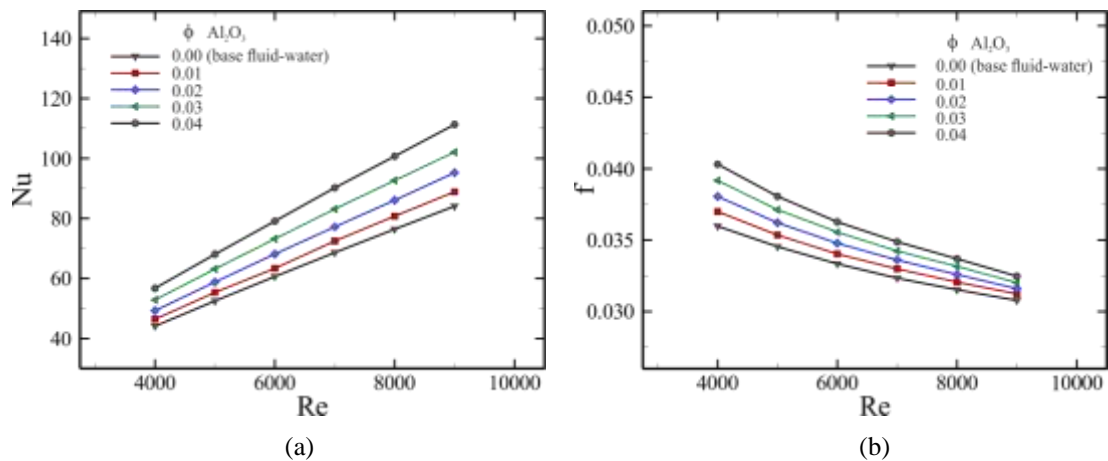


Figure 5. (a) Nusselt numbers(Nu) ; (b) friction factors (f) versus Reynolds numbers

The nanofluid at the same Reynolds number of the base fluid brings about not only an improvement in a convective heat transfer coefficient and Nusselt number but an increase in the friction factors. The overall enhancement ratio (η) is, therefore, crucial to determine the effects of the nanofluid in terms of both thermal and hydraulic performance aspects. Figure 6 illustrates the overall enhancement ratios of the nanofluids with different fractions. The figure implies that the overall enhancement ratio is nearly independent of Reynolds numbers. The overall enhancement ratios vary from 1.04 to 1.30 with the increase of the fraction Al₂O₃.

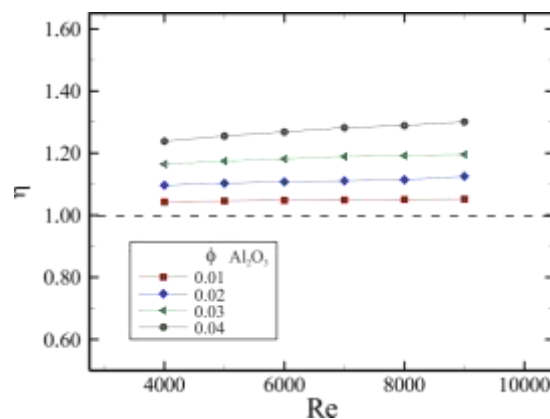


Figure 6. The overall enhancement ratios versus Reynolds numbers

The results at the constant Reynolds number show a considerable overall enhancement using the nanofluid. This can be ascribed to the increasing velocity of nanofluids to attain the same Reynolds number of the base fluid (Akbarinia et al., 2011) along with the superiority of thermal conductivity of nanofluid. However, the assessment of nanofluid in terms of thermal and hydraulic performance at the constant Re does not state the ability of nanofluid when using as a working fluid for a real heating or cooling systems. Consequently, the comparison at the constant velocity can give a better reasonable assessment of nanofluid rather than a constant Re. Figure 7 shows the comparison of the convective

heat transfer coefficient and their ratios to that of water, at the constant inlet flow velocities. In contrast to the results obtained at the constant Re, the convective heat transfer coefficient of nanofluids resulted in a lower value than the base fluid, water. The increase of Al₂O₃ fraction deteriorates remarkably the convective heat transfer coefficient. Therefore, the ratio of convective heat transfer coefficients to those of water remained below 1.0 as in Reference (Bubbico et al., 2015). This is because of the higher dynamic viscosity value of nanofluids which cause a decrease in Reynolds number.

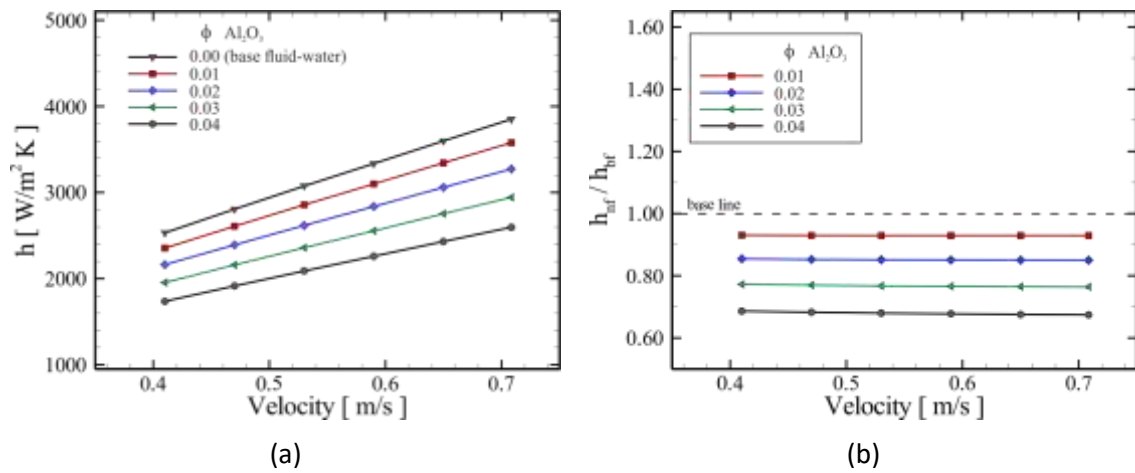


Figure 7. (a) Convective heat transfer coefficients(h) ; (b) convective heat transfer coefficient ratios versus flow velocity

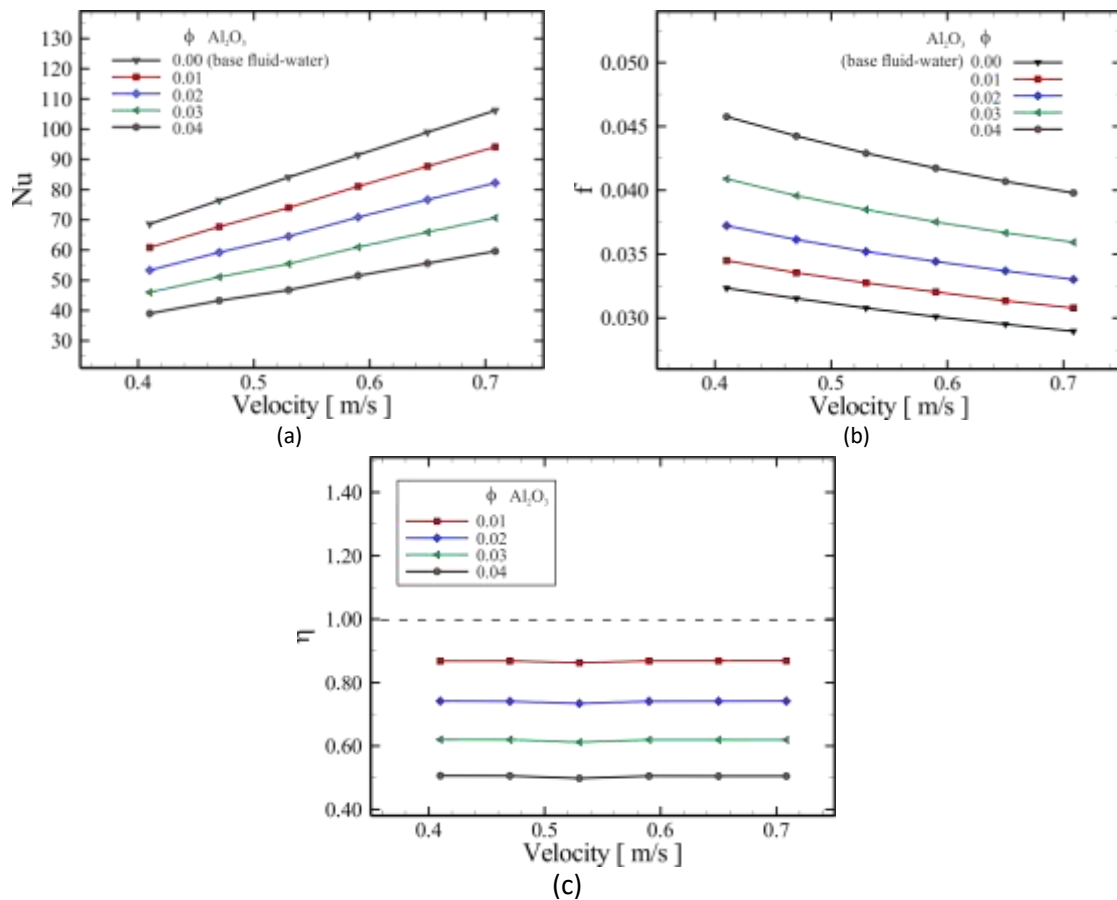


Figure 8. (a) Nusselt numbers(Nu) ; (b) friction factors (f) and ,(c) the overall enhancement ratios versus flow velocity

Figure 8 shows the variation Nusselt numbers and friction factors and the overall enhancement ratios as a function of flow velocity and the fraction of Al₂O₃. As expected due to the decrease in convective heat transfer coefficients, the Nusselt number decreases with the increase of Al₂O₃ fraction. The minimum ratio between Nu_{nf} and Nu_{bf} was found as 0.56 by the Al₂O₃ fraction of 0.04. When considering friction factors, they increase remarkably with the increase of the Al₂O₃ fraction in the nanofluid. The maximum increase in friction factor was found by about 41%. Thus, it is obvious that the thermo-hydraulic performances worsen using nanofluids, Al₂O₃ at the constant velocity comparison as also seen in Figure 3.c.

CONCLUSION

The thermal and hydraulic performances of Al₂O₃-water nanofluid were numerically examined relative to the base fluid with two assessment criteria, at the same Reynolds number and average flow velocity corresponding to the turbulent flow regime. A three dimensional flow domain exposed to a constant heat flux on its wall was considered for the numerical study using the finite volume method. Based on the results, it can be clearly stated that the effect of nanofluid on the trend of the change in the convective heat transfer coefficient and the overall enhancement ratio heavily depends on assessment criteria. In the case of the comparison at the same Reynolds number, the nanofluid with increasing the concentration of Al₂O₃ particles brings about the increase of convective heat transfer coefficient and Nusselt number up to 53 % and 32 %, respectively. Although friction factors of the nanofluid have higher values than those of base fluid, the overall enhancement ratios were obtained more than 1.0 and, reached to 1.30. On the contrary, the convective heat transfer coefficient of the nanofluid worsened increasing the concentration of Al₂O₃ at the same flow velocity. Thus, both the decrease of Nusselts number and the increase of the friction factor led to the overall enhancement ratio to be lower than 1.0, which means that nanofluids deteriorate both thermal and hydraulic performances.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Erciyes University for use of ANSYS/Fluent CFD code.

REFERENCES

- Akbarinia A, Abdolzadeh M, Laur R, 2011. Critical Investigation of Heat Transfer Enhancement Using Nanofluids in Microchannels with Slip and Non-slip Flow Regimes. *Applied Thermal Engineering*, 31(4): 556-565.
- Bahiraeei M, Heshmatian S, 2019. Graphane Family Nanofluids: A Critical Review and Future Research Directions. *Energy Conversion and Management*, 196: 1222-1256.
- Bajestan EE, Niazmand H, Renksizbulut M, 2010. Flow and Heat Transfer of Nanofluids with Temperature Dependent Properties. *Proceedings of the ASME 2010 3rd Joint US-European Fluids Engineering Summer Meeting and 8th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*, Montreal, August 1-5, 2010.
- Behzadmehr A, Saffar-Avval M, Galanis N, 2007. Prediction of Turbulent Forced Convection of a Nanofluid in a Tube with Uniform Heat Flux Using a Two Phase Approach. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 28(2), 211–219.
- Bellos E, Tzivanidis C, Tsimpoukis D, 2018. Enhancing the Performance of Parabolic Trough Collectors Using Nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91: 358-375.
- Bergman TL, Lavine AS, Incropera FP, Dewitt DP, 2011. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 7th Edition, Wiley&Sons, New York.

Numerical Investigation on Heat Transfer and Hydraulic Performance of Al₂O₃-Water Nanofluid as a Function of Reynolds Number and Flow Velocity

- Bianco V, Manca O, Nardini S, 2010. Numerical Simulation of Water/Al₂O₃ Nanofluid Turbulent Convection. *Advances in Mechanical Engineering*, 2010(1): 976254.
- Bowers J , Cao H, Qiao G, Zhang G, Mura E, Ding Y, 2018. Flow and Heat Transfer Behaviour of Nanofluids in Microchannels. *Progress in Natural Science: Metarial International*, 28(2): 225-234.
- Bubbico R, Gian PC, D'Annibale F, Mazzarotta B, Menale C, 2015. Comparison of the Heat Transfer Efficiency of Nanofluids. *Chemical Engineering Transactions*, 43: 703-708.
- Choi SUS, Eastman, JA, 1995. Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles. *Proceeding of ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition* , San Francisco, CA, November 12-17, 1995.
- Chon CH, Kihm KD, Lee SP, Choi SUS, 2005. Empirical Correlation Finding the Role of Temperature and Particle Size for Nanofluid (Al₂O₃) Thermal Conductivity Enhancement. *Applied Physics Letters*, 87(15): 153107.
- Ghale YZ, Haghshenasfard M, Esfahany MN, 2015. Investigation of Nanofluids Heat Transfer in a Ribbed Microchannel Heat Sink Using Single-Phase and Multiphase CFD Models. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 68: 122-129.
- Kakaç S, Liu H, 2002. *Heat Exchangers Selection, Rating and Thermal Design*. 2nd Edition ,CRC Press, Boca Raton.
- Keblinski P, Phillpot SR, Choi SUS, Eastman JA, 2002. Mechanisms of Heat Flow in Suspensions of Nano-Sized Particles (nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(4): 855–863.
- Lee S, Choi SUS, Li S, Eastman JA, 1999. Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles. *Journal of Heat Transfer*, 121(2): 280–289.
- Maiga SEB, Palm SJ, Nguyen CT, Roy G, Galanis N, 2005. Heat Transfer Enhancements by Using Nanofluids in Forced Convection Flows, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 26(4): 530–546.
- Malvandi A, Moshizi SA, Ganji DD, 2016. Effects of Temperature-Dependent Thermophysical Properties on Nanoparticle Migration at Mixed Convection of Nanofluids in Vertical Microchannels. *Powder Technology*, 303: 7-19.
- Masuda H, Ebata A., Teramae K, Hishinuma N, 1993. Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-Fine Particles: Dispersion of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ Ultra-Fine Particles. *Netsu Bussei*, 7(4): 227–233.
- Mehrali M, Sadeghinezhad E, Latibari S, Kazi S, Mehrali M, Zubir MNBM, Metselaar HSC, 2014. Investigation of Thermal Conductivity and Rheological Properties of Nanofluids Containing Graphene Nanoplatelets. *Nanoscale Research Letters*, 9(1): 15.
- Mercan M, Yurddaş A, 2019. Numerical Analysis of Evacuated Tube Solar Collectors Using Nanofluids. *Solar Energy*, 191: 167-179.
- Moraveji MK, Esmaili E, 2012. Comparison between Single-Phase and Two-Phases CFD Modeling of Laminar Forced Convection Flow of Nanofluids in Circular Tube under Constant Heat Flux. *International Communication in Heat and Mass Transfer*, 39(8): 1297-1302.
- Murshed S, Leong K, Yang C, 2005. Enhanced Thermal Conductivity of TiO₂—Water based Nanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 44(4): 367–373.
- Namburu PK, Das DK, Tanguturi KM, Vajjha RS, 2009. Numerical Study of Turbulent Flow and Heat Transfer Characteristics of Nanofluids Considering Variable Properties. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(2): 290-302.
- Ozerinç S, 2010. *Heat Transfer Enhancement with Nano Fluids*. Middle East Technical University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Master Thesis (Printed).
- Ozerinç S, Kakaç S, Yazıcioğlu AG, 2010. Enhanced Thermal Conductivity of Nano- Fluids: A State-of-the-Art Review. *Microfluid Nanofluid*, 8(2): 145-170.

- Rea U, McKrell T, Hu L, Buongiorno J, 2009. Laminar Convective Heat Transfer and Viscous Pressure Loss of Alumina-Water and Zirconia-Water Nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(7-8): 2042-2048.
- Sadeghinezhad E, Mehrali M, Saidur R, Mehrali M, Latibari ST, Akhiani AR, Metselaar HSC, 2016. A Comprehensive Review on Graphene Nanofluids: Recent Research, Development and Applications. *Energy Conversion and Management*, 111: 466-487.
- Sadri R, Mallah AR, Hosseini M, Ahmadi G, Kazi SN, Dabbagh A, Yeong CH, Ahmad R, Yaakup NA, 2018. CFD Modeling of Turbulent Convection Heat Transfer of Nanofluids Containing Green Functionalized Graphene Nanoplatelets Flowing in a Horizontal Tube: Comparison with Experimental Data. *Journal of Molecular Liquids*, 269: 152-159.
- Vahidinia F, Miri M, 2015. The Effect of Reynolds Number on the Thermal and Hydrodynamic Characteristics of Turbulence Flow of the Nanofluid in the Heat Exchanger. *Cumhuriyet Science Journal (CSJ)*, 36(3): 2109–2119.
- Xie H, Wang J, Xi T, Liu Y, Ai F, 2002. Dependence of the Thermal Conductivity of Nanoparticle-Fluid Mixture on the Base Fluid. *Journal of Materials Science Letters*, 21(19): 1469-1471.

Magnezyum ve Alaşımlarının Otomotiv Endüstrisindeki Önemi ve Uygulamaları

Fevzi KELEN^{1*}

ÖZET: Dünya petrol rezervlerinin hızla tükenmesi, artan yakıt ekonomisi talepleri ve egzoz emisyon değerlerine getirilen yasal sınırlamalar otomotiv endüstrisini modern hafif yapılara yönlendirmiştir. Otomobillerde kütle azaltımı ile hem yakıt verimliliğinin sağlanması hem de yanma sonucu açığa çıkan zararlı egzoz emisyonlarının en aza indirilmesi hedeflenmiştir. Bu bağlamda üstün özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunluk, yüksek özgül dayanım, kolay geri kazanım ve mükemmel sönümlenme kapasitesi gibi karakteristik özellikleri ile otomotiv uygulamaları için en dikkat çekici yapısal malzemeler olarak ön plana çıkmaktadır. Bu malzemeler otomobillerin iç donanım, karoseri, şasi, güç aktarma organları ve araç ön alanı gibi temel sistem ve bileşenlerinde kullanılarak ağırlıkta önemli bir kazanım sağlayabilir. Böylece gerek yakıt sarfiyatı gerekse de insan sağlığı ve çevre kalitesi açısından ciddi tehdit unsuru oluşturan egzoz emisyonları minimize edilebilir. Bu çalışmada, magnezyum ve alaşımlarının otomotiv endüstrisindeki önemine, mevcut ve olası uygulamalarına dikkat çekilmek istenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum ve alaşımları, Hafif alaşım ve kompozitler, Otomotiv malzemeleri

Importance and Applications of Magnesium and Its Alloys in Automotive Industry

ABSTRACT: Rapid depletion of world oil reserves, increasing fuel economy demands and legal restrictions on exhaust emission values have been led the automotive industry to modern lightweight structures. With the mass reduction in automobiles, it is aimed both to ensure fuel efficiency and to minimize harmful exhaust emissions caused by combustion. In this context, materials that have been superior properties are needed. Magnesium and its alloys come into prominence as the most remarkable structural materials for automotive applications with their characteristics like low density, high specific strength, easy recovery and excellent damping capacity. These materials can provide a significant gain in the weight by using them in the basic systems and components of automobiles such as interior equipment, the body of vehicles, chassis, powertrain and vehicle frontal area. Therefore, both exhaust emissions which pose a serious threat to human health and environmental quality, and fuel consumption can be minimized. In this study, it is aimed to draw attention to the importance, current and possible applications of magnesium and its alloys in the automotive industry.

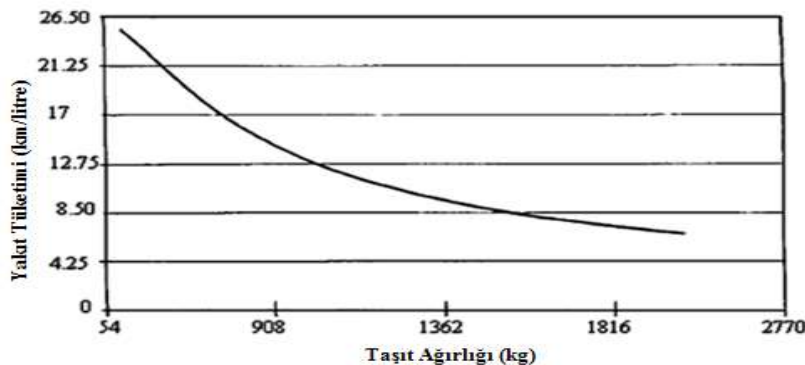
Keywords: Magnesium and its alloys, Lightweight alloys and composites, Automotive materials

¹Fevzi KELEN (Orcid ID: 0000-0003-3900-4503), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fevzi KELEN, e-mail: fkelen@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Magnezyum 1.738 g cm^{-3} yoğunluğu ile tüm yapısal malzemeler arasında en hafif olanıdır. Magnezyum, alüminyumdan %36, demirden ise %78 daha hafiftir. Bu malzemeler düşük yoğunluklarının yanı sıra yüksek özgül dayanım, kolay geri kazanım, mükemmel sönümlenme kapasitesi, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği ve iyi döküm kabiliyeti gibi üstün özelliklere sahiptir (Gaines ve ark., 1996, Kainer ve Von Buch, 2003, Sankaranarayanan ve Gupta, 2020, Li ve ark., 2020). Bu özellikler ile magnezyum ve alaşımları otomotiv uygulamaları için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Zira hafifliğin kritik bir parametre olduğu bu uygulamalarda taşıt kütlesi azaltılarak hem yakıt sarfıyatı hem de karbondioksit salınımının asgari düzeye çekilmesi planlanmıştır. Yakıt verimliliğini geliştirmede motor ve transmisyon verimliliğinin artırılması, aerodinamik tasarım, motor bloğu ve taşıt ön alanının küçültülmesi, motor, transmisyon ve lastiklerdeki sürtünmelerin en aza indirgenmesi gibi müteaddit parametre olmasına rağmen en etkili ve en ekonomik yöntem otomobil ağırlığının azaltılmasıdır. Lâkin yakıt tüketiminin ortalama %75 gibi büyük bir bölümünün doğrudan taşıt kütlesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Davis, 1991, McWilliams, 2011, Kumar ve ark., 2020). Şekil 1'de taşıt kütlesi ile yakıt tüketimi arasındaki bağıntı verilmiştir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere otomobil ağırlığında meydana gelen azalma, yakıt ekonomisine önemli bir katkı sağlamaktadır. Araç ağırlığında %10'luk bir hafifleme ile yakıt tüketiminde %8'e kadar bir iyileşme elde edilebilmektedir. Taşıt kütlesindeki 1 kg'lık azalma karbondioksit üretiminde 20 kg'lık bir düşüş meydana getirmektedir. Ayrıca taşıt ağırlığının azalması yakıt sarfıyatı ve karbondioksit salınımını minimize etmenin yanı sıra ivmelenme, frenleme ve manevra kabiliyetlerini de iyileştirmektedir (Eliezer ve ark., 1998, Ghassemieh, 2011, Joost ve Krajewski, 2017). Öte yandan spesifik mukavemet çelik ve alüminyum alaşımlarına kıyasla magnezyum ve alaşımlarında çok daha yüksektir. Magnezyumun özgül dayanımı alüminyumdan %14.075, demirden ise %67.716 daha büyüktür. Doğal hammadde ve enerji kaynaklarının korunması kapsamında geri dönüşebilirlik otomotiv endüstrisi için büyük önem arz etmektedir. Zira Avrupa Birliği üretilen taşıtlarda sarf edilen malzemelerin en az %95'inin geri dönüşebilir olmasını hedefler iken Çin Halk Cumhuriyeti ise imal edilen araçlarda minimum %95 oranında geri dönüşebilir malzeme kullanımını zorunlu kılmıştır. Ayrıca magnezyum ve alaşımlarının otomobillerde kullanımını cazip kılan diğer bir faktör motorun çalışması esnasında oluşan gürültü, titreşim ve düşük ataleti soğuracak yüksek sönümlenme kapasiteleridir. Bu avantajlar magnezyum ve alaşımlarını otomotiv uygulamaları için ideal bir malzeme olarak ön plana çıkartmaktadır. Bu malzemeler otomobillerin iç donanım, karoseri, şasi, güç aktarma organları ve araç ön alanı gibi temel sistem ve bileşenlerinde geleneksel malzemelerin yerine tercih edilerek ağırlıkta çelik ve dökme demirlere göre %75, alüminyum ve alaşımlarına nazaran ise %35 oranlarında önemli bir kazanım sağlayabilir (Powers, 2000, Hanko ve ark., 2002, Dobrzanski ve ark., 2005, Kulekci, 2008, Wang ve Chen, 2013).



Şekil 1. Araç ağırlığı ile yakıt ekonomisi arasındaki bağıntı (Eliezer ve ark., 1998).

Genel Özellikler

1755'te İskoç kimyager Joseph Black tarafından keşfedilen magnezyum adını Latince bir kelime olan magnesia'dan almaktadır. Yerkürede en fazla bulunan sekizinci element olup yer kabuğunun ortalama %2'sini, okyanusların ise %0.13'ünü oluşturmaktadır. Son derece reaktif bir element olan magnezyum altmıştan fazla mineral içerisinde bulunmasına karşın sadece dolomit ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), magnezit ($MgCO_3$), bischofite ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), karnalit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), serpentin ($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ve deniz suyu ($Mg^{2+}(aq)$) ticari öneme sahiptir (Kramer, 2001, Harbott, 2006, Aghion ve Golub, 2006). Çizelge I ve II' de fiziksel ve mekanik özellikleri sırası ile verilen saf magnezyumun kullanımı metalürjik prosesler ile sınırlıdır. Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunluk, yüksek spesifik mukavemet, kolay geri kazanım ve yüksek sönümleme kapasitesi gibi önemli avantajlara sahip olmalarına karşın düşük elastisite modülü, zayıf korozyon dayanımı ve düşük süneklik gibi dezavantajlar bu malzemelerin endüstride alüminyum ve demire göre daha az tercih edilmesine neden olmuştur (Kainer ve Von Buch, 2003, Wang ve ark., 2018). Bu bağlamda magnezyum ve alaşımlarının düşük mekanik özelliklerini ve zayıf korozyon dayanımını iyileştirmek için birçok farklı alaşım elementi kullanılmıştır.

Çizelge I. Saf magnezyumun fiziksel özellikleri (Kainer ve Von Buch, 2003).

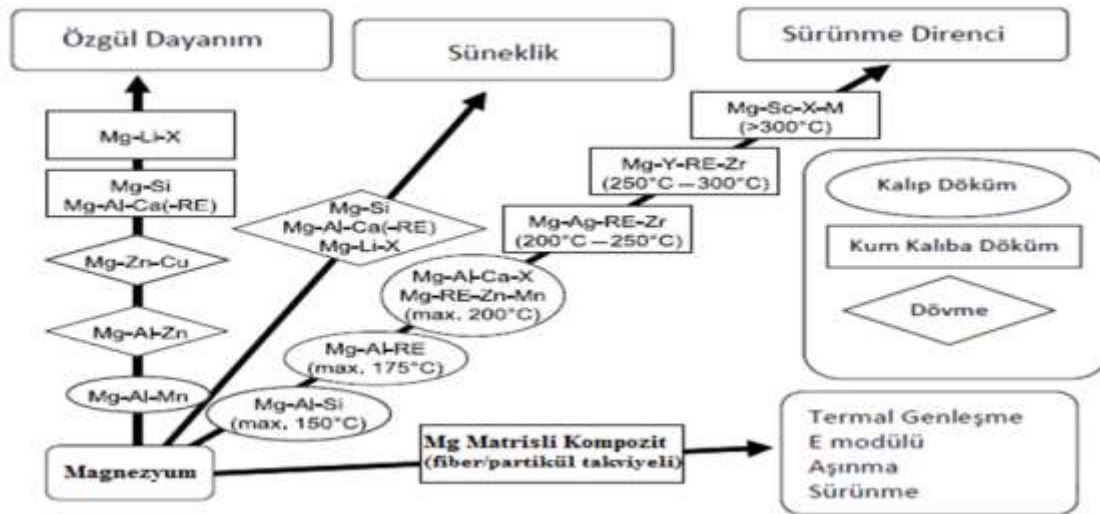
Kristal Yapı	HSP
Yoğunluk	1.738 g cm ⁻³
Young Modülü	45 GPa
Çekme Dayanımı	80-180 MPa
Kırılma Uzaması	% 1-12
Erime Noktası	650 +/- 0.5 °C
Kaynama Noktası	1090 °C
Özgül Isı	1.05 kJ/kg·K
Ergime Isısı	195 kJ/kg
Isıl İletkenlik	156 W/m·K
Doğrusal Genleşme Katsayısı	26·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Çekme (Katı-Sıvı)	% 4.2
Elektrik İletkenliği	22.4 m·Ω mm ²

Çizelge II. Saf magnezyumun oda sıcaklığı mekanik özellikleri (Westengen ve Aune, 2006).

Üretim Yöntemi	Akma Mukavemeti (Çekme) MPa	Akma Mukavemeti (Basma) MPa	Çekme Mukavemeti MPa	Süneklik%	Sertlik (Brinell) HB
Kum Döküm	21	21	90	2-6	30
Ekstrüzyon	69-105	34-55	165-205	5-8	35
Levha (Haddelenmiş)	115-140	105-115	180-220	2-10	45-47
Levha (Tavlansız)	90-105	69-83	160-195	3-15	40-41

Yaygın olarak kullanılan alaşım elementlerinden alüminyum, magnezyum alaşımlarının mukavemet, sertlik, dökülebilirlik ve korozyon dayanımını artırmasına karşın süneklik ve darbe dayanımını olumsuz etkilemektedir. Özellikle ara yüzeyde oluşan β -Mg₁₇Al₁₂ intermetalik faz nedeniyle sürünme dirençleri yetersizdir. Kalsiyum korozyon ve sürünme dayanımını geliştirirken alaşımın akıcılığını düşürmektedir. Magnezyum içerisinde sınırlı çözünürlüğe sahip olan mangan, alüminyum ve çinko içeren alaşımların korozyon direncini geliştirmektedir. Seryum, gadolinyum, neodimyum ve itriyum gibi nadir toprak elementleri mukavemet ve sürünme dayanımını iyileştirmelerine rağmen yüksek maliyetlerinden dolayı kullanımları oldukça sınırlıdır (Schwam ve ark., 2000, Mordike ve Lukac, 2006, Yim ve ark., 2006, T. Abu Leil, 2009, Mendis ve Hono, 2013, Sun ve ark., 2017, Tang ve ark., 2017, Song ve ark., 2020). Silisyum, toryum, stronsiyum ve zirkonyum gibi elementler yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini, gümüş ise oda sıcaklığı dayanımını artırmaktadır.

Ayrıca bu alaşım elementlerinden stronsiyum ve zirkonyum, çinko gibi tane inceltici etkiye sahip olup, alaşımın dökülebilirliğini geliştirmektedir. Öte yandan silisyum malzemenin sünekliğini olumsuz etkiler iken gümüş ve toryum ise ekonomik değildir (Li ve ark., 1993, Luo ve Pekguleryuz, 1994, Zhang, 2000, Mordike ve Buch 2003, Baril ve ark., 2003, Polmear, 2006, King, 2006). Şekil 2'de çeşitli alaşım elementlerinin saf magnezyum metalinin gelişimi üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Magnezyum alaşım serilerinden AZ91, AM50 ve AM60, kolay dökülebilirlik, mükemmel sönümlenme kapasitesi, nispeten yüksek dayanım ve iyi süneklik özelliklerinden dolayı otomotiv endüstrisinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Bunlar otomobillerde koltuk çerçevesi, direksiyon sistemi ve gösterge paneli gibi iç donanım bileşenlerinin imalatında kullanılmaktadır. AE44 ve AJ62 alaşımları yüksek sıcaklıklarda iyi mukavemet, QE22, WE42 ve WE54 serileri ise yeterli sürünme direnci sergilemektedir. Ayrıca AS41 ve AE42 alaşımları, 150°C sıcaklığa kadar yeterli sürünme dayanımı göstermektedir (Blum ve ark., 2000, Smola ve ark., 2004, Han ve ark., 2004, Westengen ve Aune, 2006, Watarai, 2006, Hussein ve Northwood, 2014). Yüksek sıcaklık dayanımları ve sürünme dirençleri otomobil güç aktarma organları uygulamaları için yeterli olan bu alaşım serileri taşıt ağırlığının önemli bir bölümünü oluşturan silindir bloğu, transmisyon ve diferansiyel kutusu gibi temel bileşenlerin üretiminde çelik ve alüminyum gibi geleneksel malzemelerin yerine tercih edilerek araç ağırlığında önemli kazanım elde edilmesini sağlayabilir.



Şekil 2. Çeşitli alaşım elementlerinin saf magnezyum metalinin gelişimi üzerindeki etkisi (Mordike ve Lukac 2006).

Üretim Yöntemleri

Endüstriyel kullanımından bu yana devam eden alaşım geliştirme çalışmaları genellikle çeşitli alaşım elementlerinin birbiri ile etkileşimi ve bunların meydana getirdiği bileşimlerin farklı imalat teknikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Magnezyumun kristal yapısından dolayı plastik deformasyon kabiliyeti son derece kısıtlıdır. Bu nedenle magnezyum ve alaşımlarının önemli bir kısmı döküm yöntemleri ile üretilmektedir. Genellikle basınçlı döküm, kokil kalıba döküm, kum kalıba döküm ve yarı-katı döküm metotları kullanılmaktadır. Döküm yöntemlerinin diğer proseslerden daha çok tercih edilmesi, ince ve karmaşık şekillerin kolayca elde edilmesi, yüksek boyutsal hassasiyet, metal ve alaşımların imalatında geniş bir tercih yelpazesi ve ekonomik olması gibi avantajlardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca magnezyumun çok iyi dökülebilir olması bu teknikleri daha da cazip kılmaktadır. Özellikle otomotiv endüstrisinin gereksinim duyduğu hafif ve karmaşık kesitli parçaların imalatı döküm metotları ile elde edilebilir (Fink, 2003, Kumar ve ark., 2015). Diğer taraftan bu yöntemlerin, içyapıda gözenek oluşumu, kaba tane boyutu, kısa kalıp ömrü ve üretim sonrası mamule

ısıtılma işlem uygulamalarının sınırlı olması gibi sakıncaları da bulunmaktadır. Magnezyum ve alaşımları döküm teknikleri haricinde dövme olarakta sarf edilmektedir. Fakat düşük süneklilik bu malzemeler için ciddi bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bu nedenle dövme alaşımların kullanımı yıllık küresel tüketimin %1'den dahi daha az teşekkül etmektedir. Birçok dövme alaşım ısıtılma işlemlere tabi tutularak kullanılmaktadır. Özellikle pekleşme sertleşmesinin ardından ya ısıtılma işlem uygulanmaksızın ya da T5 sıcaklığında yapılan yaşlandırma işlemi ile mekanik özellikler iyileştirilerek tüketim hacimleri artırılmaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının diğer pekçok metal ve alaşım gibi mekanik özellikleri bileşim, imalat tekniği ve ısıtılma işlem türüne bağlı olarak değişiklik gösterse de bu etkenlerden üretim yöntemi (döküm veya dövme) aynı bileşimlerde dahi mekanik özelliklerde önemli değişikliklere yol açmaktadır (Stevenson, 1991, Buldum ve ark., 2012, Javaid ve ark., 2014). Çizelge III' te ticari öneme sahip döküm ve dövme alaşımlar, Çizelge IV ve V' te ise bu malzemelerin kimyasal bileşimi ve oda sıcaklığı mekanik özellikleri sırası ile verilmiştir. Bu grafiklerden de görülebileceği üzere magnezyum alaşımlarının mukavemeti alüminyum alaşımlarına kıyasla biraz düşük olmasına rağmen spesifik dayanımları aynıdır. Magnezyum döküm alaşımları alüminyum döküm alaşımlarına nazaran taşıtların ağırlığında ciddi kazanımlar sağlarken magnezyum dövme alaşımları ise alüminyum dövme alaşımları ile kıyaslanabilecek seviyede iyi dayanıma sahiptir (Mallick, 2012).

Çizelge III. Ticari öneme sahip magnezyum döküm ve dövme alaşımları (Stevenson, 1991, Jayasathyakawin ve ark., 2020).

Magnezyum Alaşımları	
Döküm	Dövme
-Mg-Al-Mn alaşımları, örneğin; AM100A	-Mg-Al-Zn alaşımları, örneğin; AZ80A
-Mg-Al-Zn alaşımları, örneğin; AZ63A	-Mg-Th-Zr alaşımları, örneğin; HK31A
-Mg-Zn-Zr alaşımları, örneğin; ZK51A	-Mg-Th-Mn alaşımları, örneğin; HM21A
-Mg-RE-Zn-Zr alaşımları, örneğin; EZ33A	-Mg-Zn-Zr alaşımları, örneğin; ZK60A
-Mg-RE-Ag-Zr alaşımları, örneğin; QE22QA (Th ilaveli veya ilavesiz)	-Mg-Zn-Cu alaşımları, örneğin; ZC71A
-Mg-Th-Zr alaşımları, örneğin; ZH62A (Zn ilaveli veya ilavesiz)	
-Mg-Zn-Cu alaşımları, örneğin; ZC63A	

Otomotiv Uygulamaları

Magnezyumun otomobillerde kullanımını 1921 yılında Alman Chemische Fabrik Griesheim firması tarafından üretilen bir piston ile başlamaktadır. 1923'te magnezyum döküm parçalarının metalürjik özelliklerinin iyileşmesi otomotiv endüstrisindeki ilginin artmasına neden olmuştur. 1927 senesinde Adlerwerke şirketi ürettiği 20.000 taşıtların birçok aksamında magnezyum kullanmıştır. 1930'da magnezyum yarış arabalarında da tercih edilmeye başlanmış ve Maserati'nin krank mili ve transmisyon kutusu gibi birçok parçası magnezyumdan üretilmiştir (Blawert ve ark., 2004). 1931 yılında General Motor, Chevrolair motorların karter imalatını magnezyum ile gerçekleştirmiştir. 1935'te Bugatti, 57SC serisinin karoserinde magnezyum levhalar kullanmıştır. 1938 senesinde Volkswagen, Beetle modelinde motor bloğu ve transmisyon kutusunu magnezyumdan yapmıştır. 1951'de Buick Le SabreDream'in kaportası magnezyum plakalardan imal edilmiştir. (Luo, 2013, Alderman, 2013, Jayaraja ve ark., 2015). 1952 yılında Chrysler grubu tarafından üretilen araçlarda birçok parça magnezyum dökümden meydana gelmiştir. 1967'de Fiat, jant yapımında magnezyum kullanmıştır. 1968 senesinde Porsche, altı silindire taşıtların karterini magnezyumdan üretmiştir. 1971 yılında VW AG, magnezyum kullanımını sürekli artırarak tüketim miktarını 42.000 tona çıkarmıştır. Bu tarihten sonra içten yanmalı motorlarda servis şartları, su soğutmalı motorlarda korozyon teşekkülü ve alaşım elementlerinin ekonomik olmaması gibi

nedenler magnezyum kullanımını durma noktasına getirmiştir (Esdaile, 2001, Powell, 2003, Juchmann, 2006). Magnezyumun otomobillerde kullanımı, otomotiv endüstrisinin fosil kökenli yakıt rezervlerinin korunması ve karayolları trafiğindeki karbondioksit salınımının asgari düzeye indirgenmesi amacıyla 1990'lı yılların sonunda aldığı gönüllü kararlarla tekrardan başlamıştır (Friedrich ve Schumann, 2001). Bu kararlar otomotiv sektöründe magnezyum kullanımı hızla artmış, yıllık tüketim hacmi %0.3 seviyelerinden %15 düzeylerine kadar çıkmıştır. Ford, Chrysler ve General Motor gibi firmalar ürettikleri taşıtlarda toplam 14.282 ton magnezyum sarf etmiştir. Sonraki yıllarda Ford şirketi yıllık tüketim miktarını 8.258 tondan 12.000 tona yükseltmiştir. Böylece magnezyumun otomobillerde kullanımı 2 kg'a kadar ulaşmıştır. 2000 yılında tüketim artmaya devam ederek taşıt başına kullanım 3.6 kg seviyesine çıkmıştır. Magnezyum ve alaşımlarının gösterge paneli, direksiyon simidi, direksiyon kolunu ve braketleri gibi iç bileşenlerde alüminyum ve alaşımlarının yerine tercih edilmesi ile taşıt başına kullanım 4 kg düzeyine yükselmiştir (Lou ve ark., 1995, Cole ve Sherman, 1995, Lou 2002, Das, 2003, Li, 2004, Lou, 2014). Bu malzemelerin iç donanım uygulamalarında alüminyum alaşımlarının yerine tercih edilmesi ağırlıkta %30 oranında bir azalma oluşmasını sağlayarak dünya çapında önemli kazanımlar edinmesine yol açmıştır. 2004'te iç donanım, güç aktarma organları ve yapısal bileşen gibi temel sistemlerde ortalama 120.000 ton magnezyum sarf edilmiştir. Sonraki yıllarda bu değerden daha fazlasının sadece iki ana sistemde kullanılacağı tahmin edilmektedir. Gelecekte magnezyum ve alaşımlarının otomobillerde uygulama sayısının artırılması ile taşıt başına kullanımın 40 kg'a kadar çıkacağı, araç ağırlığının ise 1200 kg'dan 900 kg'a düşeceği öngörülmektedir (Froes ve ark., 1998, Dobrzański ve ark., 2007, Dieringa ve ark., 2016).

Çizelge IV. Magnezyum döküm alaşımlarının kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri (Shearouse, 1987).

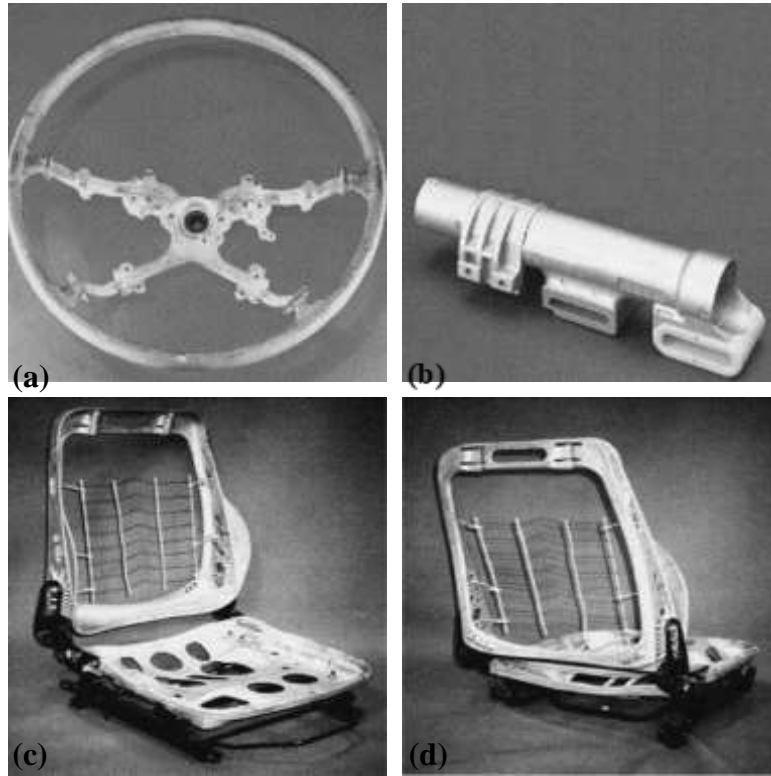
Alaşım	Isıl İşlem Türü *	Kimyasal Bileşim (%)					Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Süneklik (%)	Sertlik (Brinell) HB
		Al	Zn	Mn min.	Zr	Diğerleri				
AM100A	-T6	10.0		0.10			152	276	1	70
AZ63A	-F	6.0	3.0	0.15			97	200	6	50
	-T4						90	276	12	55
	-T5						97	207	4	55
	-T6						131	276	5	73
AZ81A	-T4	7.5	0.7	0.13			83	276	15	55
AZ91E	-F	8.7	0.7	0.17			97	165	2	52
	-T4						83	276	14	53
	-T5						117	179	3	
	-T6						131	276	5	66
AZ92A	-F	9.0	2.0	0.10			97	165	2	65
	-T4						97	276	9	63
	-T5						110	179	2	70
	-T6						145	276	2	84
EZ33A	-T5		2.5		0.8	3.5 RE †	103	159	3	50
K1A	-F				0.7		48	172	19	
QE22A	-T6				0.7	2.0 RE, † 2.5 Ag	207	276	4	
ZE41A	-T5		4.0		0.7	1.3 RE †	138	207	3.5	62
ZK51A	-T5		4.5		0.8		165	276	8	65
ZK61A	-T6		6.0		0.8		193	310	10	70
AZ91D	-F	9.0	0.7	0.15			158	234	3	75
AM60B	-F	6.0	0.22	0.24			131	220	6-8	62
AM50A	-F	5.0	0.22	0.26			124	220	8-10	57
AS41B	-F	4.2	0.12	0.35		1.0 Si	124	214	6	75
AE42X1	-F	4.0	0.22	0.25		2.4 RE †	138	228	8-10	57

* F= Üretildiği gibi, T4= Yapay Yaşlandırma, T5= Çözeltiyeye alma ısıl işlemi, T6= Çözeltiyeye alma ısıl işlemi, † Nadir Toprak Element Karışımları

Çizelge V. Magnezyum dövme alaşımlarının kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri (Shearouse, 1987).

Alaşım ve Isıl İşlem Türü *	Kimyasal Bileşim (%)				Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Basma Mukavemeti (MPa)	Süneklik (%)	Sertlik (Brinell) HB
	Al	Mn	Zn	Zr					
<i>Çubuk/Profil</i>									
AZ31B-F	3.0		1.0		200	262	97	15	49
AZ61A-F	6.5		1.0		228	310	131	16	60
AZ80A-T5	8.5		0.5		276	379	241	7	82
ZK60A-F			5.7	0.5	262	338	228	14	75
-T5			5.7	0.5	303	365	248	11	82
<i>Boru</i>									
AZ31B-F	3.0		1.0		165	248	83	16	46
AZ61A-F	6.5		1.0		165	283	110	14	50
ZK60A-F			5.7	0.5	241	324	172	13	75
-T5			5.7	0.5	276	345	207	11	82
M1A		1.2			179	255	83	11	
<i>Levha</i>									
AZ31B-H24	3.0		1.0		221	290	179	15	73
					200	276	159	17	
					186	269	131	19	
AZ31B-O	3.0		1.0		152	255	110	21	56
M1A		1.2			179	255	83	11	
<i>Plaka</i>									
AZ31B	3.0		1.0		131	241	69	12	
<i>Sac</i>									
AZ31B	3.0		1.0		131	241	76	14	52

* F= Üretildiği gibi, H24= Gerinim sertleştirilmiş, Kısmi Tavlanmış, O= Tavlanmış, T5= Yapay Yaşlandırılmış



Şekil 3. Magnezyum ve alaşımlarından imal edilmiş iç donanım bileşenleri; a-b) Direksiyon simidi, direksiyon kolunu ve braketleri, c-d) Koltuk çerçevesi (Fink, 2003, Schumann ve Friedrich, 2006).

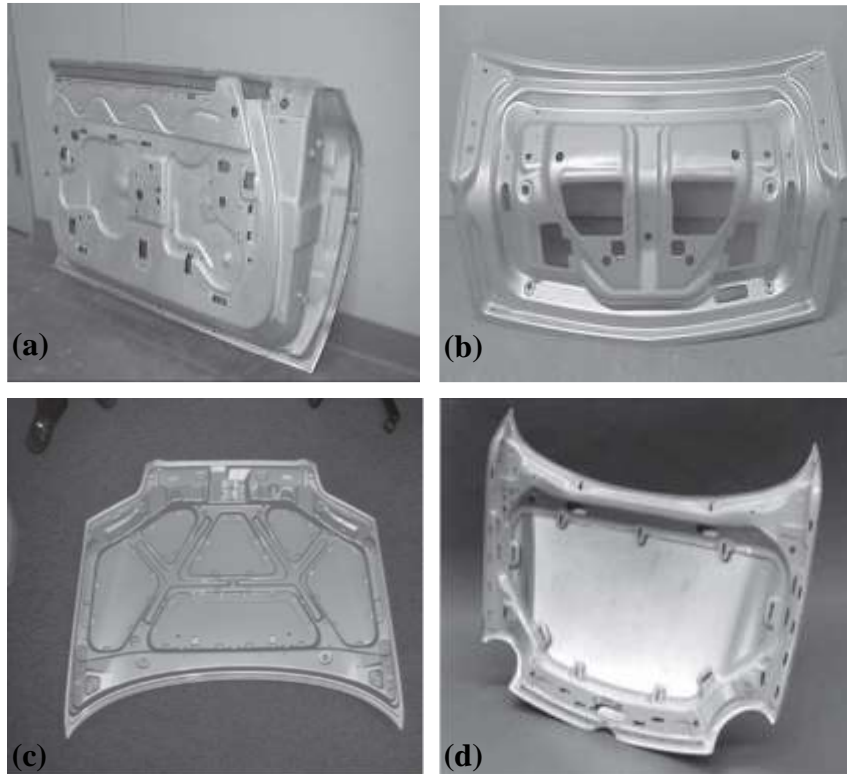
İç donanım

Bu malzemeler iç bileşenlerde gösterge paneli, dirsek destek tutucusu, koltuk çerçevesi, koltuk yükseltici, koltuk teknesi, konsol dayanağı, airbag kutusu, orta konsol kapağı, direksiyon simidi, anahtar gövdesi, direksiyon kolunu ve braketleri, radyo kutusu, torpido kapağı vb. birçok parça imalatında kullanılmaktadır. Magnezyumdan üretilen bu parçalardan direksiyon simidi 0.9 kg, direksiyon mili 1.4

kg, koltuk çerçevesi ve gösterge paneli ise 1.8 kg olup, bunlar ağırlıkta çelik versiyonlarına kıyasla sırasıyla %33, %40 ve %64 oranlarında önemli bir kazanım sağlamaktadır (Kulekci, 2008, Luo, 2013). Mercedes Benz ve Alfa Romeo gibi firmalar Roadster ve 156 modellerinde koltuk çerçevelerini tamamen magnezyumdan yapmakta ve bunlar yaklaşık olarak 2 kg ağırlıktan oluşmaktadır. Diğer taraftan magnezyumdan üretilen direksiyon kolunu ve braketlerinde ise geleneksel malzemelere kıyasla ağırlıkta ortalama 20 kg'lık bir hafifleme meydana gelmektedir (Jambor ve Beyer, 1997, Mus, 1998, Fink, 2003). Şekil 3'de magnezyum ve alaşımlarından imal edilen direksiyon simidi, direksiyon kolunu ve braketleri ve koltuk çerçevesi gibi iç donanım bileşenleri görülmektedir.

Karoseri

General Motor, Porsche AG ve Volkswagen AG gibi firmalar ürettikleri otomobillerin karoserisinde magnezyum levhalar kullanmaktadır. Şekil 4'te General Motor ve Volkswagen AG tarafından imal edilen kapı iç sacı, bagaj kapağı ve motor kaputu gibi karoseri bileşenleri görülmektedir. Bunlardan bagaj kapağı paneli çelik ve alüminyum versiyonlarına göre sırasıyla %75 ve %33 daha hafiftir. Porsche AG, 911 GT3 RS yeni model otomobilinde magnezyum levhalar tercih etmiştir. Bir önceki modelde alüminyum levhalar kullanılmış ancak magnezyum levhaların en ince, en dayanıklı ve en hafif olduğu belirlenmiştir. Bu model alüminyum versiyonlarına kıyasla dahi %30 daha hafif olup ağırlıkta önemli kazanımlar edinilmesini sağlamıştır. Volkswagen AG, Lupo otomobilinde hafif metal içeriğini %18 artırarak, bagaj kapağı yapımında magnezyum levhalar kullanmıştır. Böylece ağırlıkta 5.1 kg'lık önemli bir azalma meydana gelmiştir. Ayrıca Super Light Car projesi kapsamında geliştirilen otomobil prototipinde karoseri bileşenlerinde magnezyum levhalar tercih edilerek ağırlıkta ortalama %30 oranında bir kazanım elde edilmiştir (Mus, 1998, Goede ve ark., 2009, Stalman ve ark., 2001, Lou ve Sachdev, 2012, Gupta, 2015, Anonymous, 2017, Chalisgaonkar, 2020).

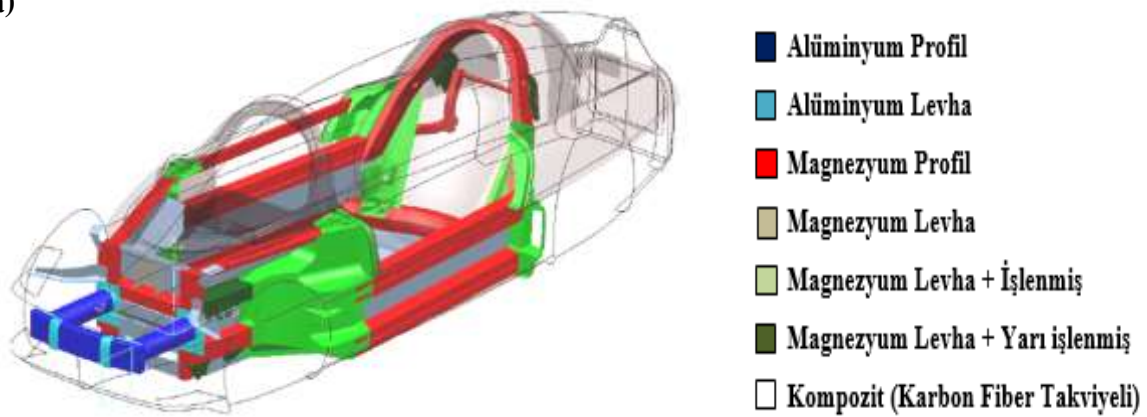


Şekil 4. Magnezyum ve alaşımlarından imal edilmiş koroseri bileşenleri; a) Kapı iç paneli, b) Bagaj kapağı, c-d) Motor kaputu (Lou ve Sachdev, 2012).

Şasi

Volkswagen AG, tarafından üretilen ve geleceğin otomobili olarak gösterilen 1 litrelik taşıttın şasi üretiminde magnezyum profiller kullanılmıştır. Bu şasi uzay kafes sistemine sahip olup, toplam 76 kg ağırlıktan oluşmaktadır. Alüminyum versiyonlarına kıyasla 13 kg daha hafif olan bu araç 100 km mesafede 1 litre yakıt tüketmektedir. Şekil 5'te VW 1 litre otomobili ve uzay kafes şasi sistemi görülmektedir. Ayrıca magnezyum ve alaşımları tekerlek, ABS bağlantı parçaları, fren pedalı braketleri, gaz pedalı braketleri, fren pedalı kolu ve süspansiyon sistemi bağlantıları gibi şasi bileşenlerinde de tercih edilmektedir. Özellikle bu parçalardan tekerlek jantı yapımında uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Porsche AG, tarafından 914 ve 944 modelleri için magnezyum döküm ile imal edilen tekerlek jantları 4.4 kg ve 5.9 kg ağırlığında olup, alüminyum versiyonlarına nazaran sırasıyla %19 ve %22 daha hafiftir (Schumann ve Friedrich, 2006).

(a)



(b)

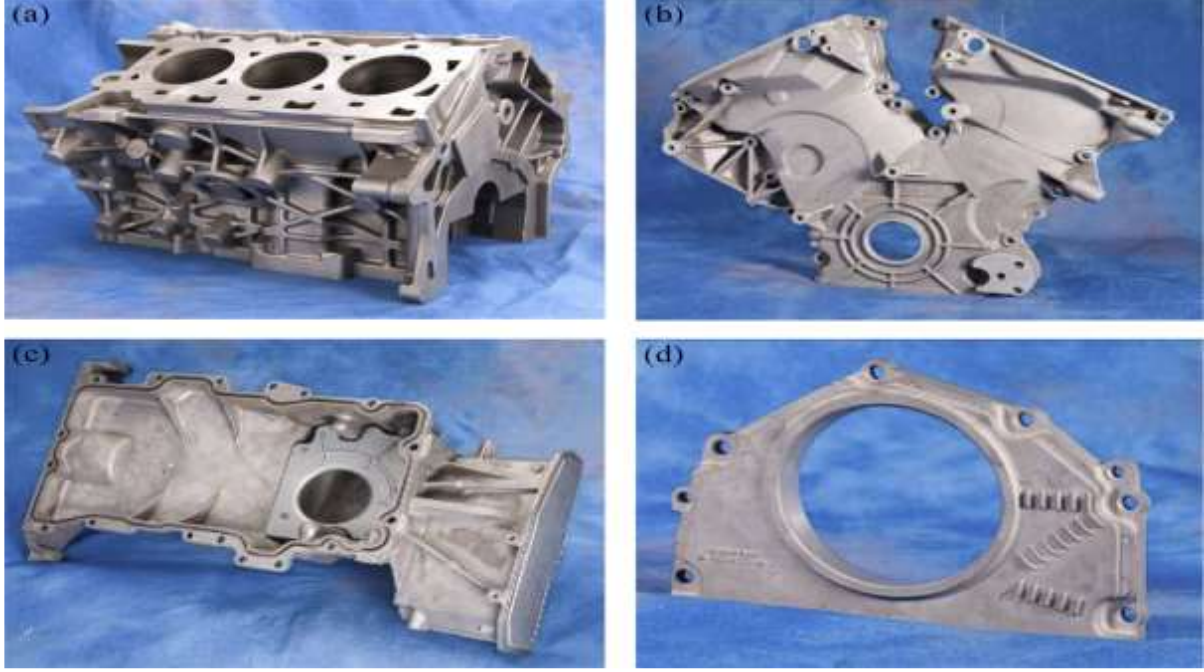


(c)

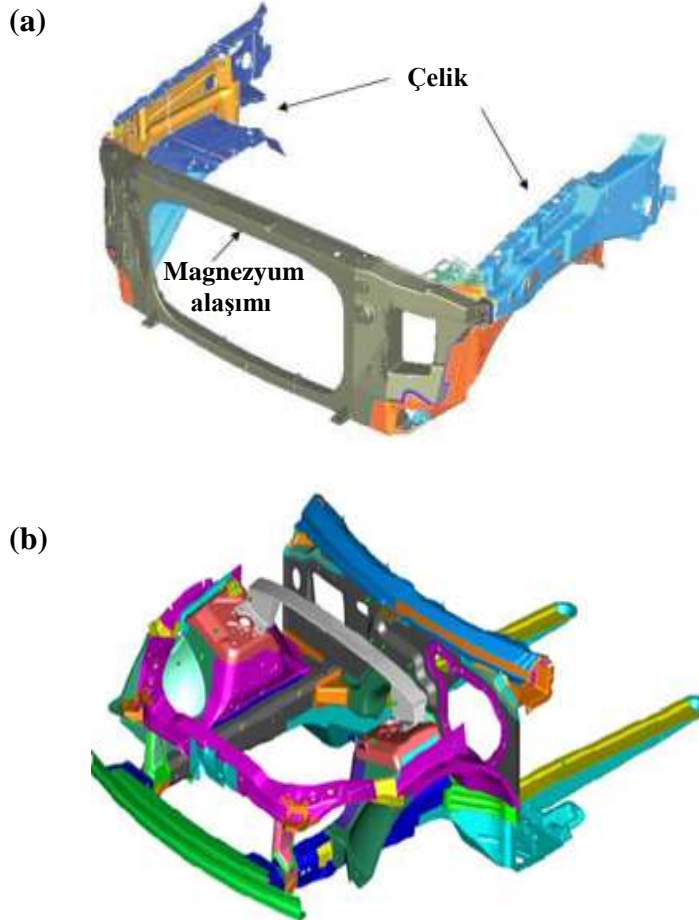
Şekil 5. VW 1 litrelik otomobil; a) Uzay kafes sistemi, b-c) ön ve iç görünümü (Schumann ve Friedrich, 2006).

Güç aktarma organları

BMW, Mercedes Benz ve Honda gibi şirketler silindir bloğu, transmisyon kutusu ve karter gibi güç aktarma organları bileşenlerinde magnezyum ve alaşımlarını tercih etmektedir. BMW tarafından üretilen ve toplam ağırlığın üçte biri oranında magnezyum içeren silindir bloğu alüminyum versiyonlarına kıyasla ağırlıkta 10 kg'lık bir kazanç sağlamaktadır. Honda firmasının imal ettiği karter ise alüminyum modellerine göre %35 daha hafiftir. Ayrıca Magnezyum Güç Aktarma Organları Döküm Bileşenleri (MPCC) projesi kapsamında geliştirilen altı silindirli prototip blokta alüminyum versiyonlarına göre ağırlıkta %25, karterde %27, ön kapak ise %53 oranında bir azalma meydana gelmiştir (Powell ve ark., 2010, Powell ve ark., 2012, Lou 2013). Bunların yanı sıra magnezyumdan üretilen motor kızağı ağırlıkta alüminyum modellerine kıyasla %35 oranında bir kazanım sağlamaktadır (Jost, 2012). Şekil 6'da magnezyum ve alaşımlarından imal edilmiş silindir bloğu ve bileşenleri görülmektedir.



Şekil 6. Magnezyum ve alaşımlarından imal edilmiş silindir bloğu ve bileşenleri, a) Silindir bloğu, b) Motor kapağı-ön, c) Karter, d) Motor kapağı-arka (Luo, 2013).



Şekil 7. a) Magnezyum alaşımı/Çelik içerikli ve b) Magnezyum yoğunluklu araç ön alanları (Lou ve ark., 2008, Jost, 2012).

Araç ön alanı

İç donanım, karoseri, şasi ve güç aktarma organlarının yanı sıra magnezyum ve alaşımları araç ön alanında da yaygın olarak kullanılmaktadır. 2007 yılında Amerika Birleşik Devletleri (ABD), Çin Halk Cumhuriyeti ve Kanada gibi ülkeler tarafından başlatılan Magnesium Front End Research & Development (MFERD) projesi kapsamında araç ön alanında magnezyum kullanımının artırılması hedeflenerek ağırlığın %60 oranında azaltılması amaçlanmıştır (Lou ve ark., 2008, Nyberg ve ark., 2008). Bu bağlamda Cadillac CTS ve Ford F150 taşıtların araç ön alanı kısmında magnezyum ve alaşımları yoğun olarak kullanılmıştır. Bu araçlardan Cadillac CTS lüks otomobillinin araç ön alanı çelik modellere göre 99.6 kg'dan 55.3 kg'a, parça sayısı da 110'dan 47'ye düşmüştür. Ford F150 hafif kamyonetinde ise ağırlık 57.1 kg'dan 42.9 kg'a parça sayısı da 20'den 18'e düşmüştür. CTS modelinde 44.3 kg'lık bir hafifleme ve parça sayısında da %57.3 oranında bir azalma meydana gelirken F150'de ise ortalama %25 oranında bir hafifleme ve parça sayısında da %10'luk bir azalma sağlanmıştır (Li ve ark., 2005, Lou, 2011, Jost, 2012, Forsmark ve ark., 2014). Şekil 7'de magnezyum içerikli araç ön kısmının şematik görünümüleri verilmiştir.

Bu malzemelerin otomotiv endüstrisinde tüketim hacimlerinin sürekli olarak artacağı otomobillerde 227 kg çeliğin ve 59 kg alüminyumun yerine kullanılarak taşıt ağırlığında %15 oranında bir hafifleme sağlanacağı öngörülmektedir (Berry, 2015, Wang ve ark., 2019). Çizelge VI' da magnezyum ve alaşımlarının otomobillerdeki mevcut uygulamaları verilmiştir.

Çizelge VI. Otomotiv Endüstrisinde Magnezyum Uygulamaları (Luo 2013).

Sistemler	Bileşenler	Kuzey Amerika	Avrupa	Asya
İç donanım	Gösterge Paneli	Var	Var	Var
	Dirsek Destek Tutucusu	Var	----	----
	Koltuk Çerçevesi	Var	Var	Var
	Koltuk Yükseltici	Var	Var	Var
	Koltuk Teknesi	Var	Var	----
	Konsol Dayanağı	Var	----	----
	Hava Yastığı Kutusu	Var	----	----
	Orta Konsol Kapağı	----	Var	----
	Direksiyon Simidi	Var	Var	Var
	Anahtar Gövdesi	Var	----	----
	Direksiyon Mili Parçaları	Var	Var	Var
	Radyo Kutusu	Var	----	----
	Torpido Kapağı	Var	----	----
	Cam Motoru Muhafazası	Var	Var	----
	Karoseri	Kapı Çerçevesi	----	Var
Arka Panel		Var	Var	----
Tavan Çerçevesi		Var	Var	----
Açılır Tavan Paneli		Var	Var	----
Ayna Braketleri		Var	Var	----
Yakıt Deposu Kapağı		----	Var	----
Kapı Kolları		----	Var	Var
Yedek Lastik Yuvası		----	----	----
Şasi	Tekerlek (Yarış)	Var	Var	Var
	ABS Bağlantı Parçası	Var	----	----
	Fren Pedalı Bağlantı Parçası	Var	----	Var
	Fren/Gaz Pedalı Braketi	Var	----	----
	Fren/Debriyaj Braketi	Var	----	----
	Fren Pedalı Kolu	Var	----	----
	Güç Aktarma Organları	Silindir Bloğu	----	Var
Külbütör/Eksantrik Kapağı		Var	Var	Var
Kardan Kutusu		Var	----	----
Transmisyon Kutusu		----	Var	Var
Kavrama Kutusu ve piston		Var	----	----
Emme Manifoldu		Var	Var	----
Karter		----	Var	Var
Alternatör/AC Braketi		Var	----	----
Transmisyon		Var	----	----
Yağ Filtresi Adaptörü		Var	----	Var
Elektrikli Motor Muhafazası		Var	----	----

SONUÇ

Egzoz emisyon değerlerine getirilen yasal sınırlamalar sonucu taşıt ağırlığını azaltma gereksinimi otomotiv endüstrisini modern hafif yapılara yönlendirmiştir. Ayrıca güvenlik, konfor ve yüksek performans talepleri otomobil ağırlığını artırmış bu durum hafif malzeme kullanımını kaçınılmaz kılmıştır. Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunluk, yüksek özgül dayanım, kolay geri kazanım ve mükemmel sönümlenme kapasitesi gibi üstün özellikleri ile otomotiv uygulamaları için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu malzemelerin otomobillerde yüksek sıcaklık ve gerilmelere maruz kalmayan birçok uygulaması bulunmasına karşın asıl kullanım alanlarının taşıt ağırlığının önemli bir kısmını oluşturan motor bloğu, silindir kapağı, vites ve diferansiyel kutusu gibi güç aktarma organları bileşenleri olacağı öngörülmektedir. Fakat yüksek sıcaklık dayanımlarının düşük olması, yetersiz sürünme dirençleri, zayıf korozyon dayanımları ve oda sıcaklığında gözlenen düşük süneklikleri yüksek performans gerektiren bu uygulamalardaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu nedenle magnezyum ve alaşımlarının yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin iyileştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Özellikle düşük maliyetli, yüksek performanslı ve mükemmel korozyon dayanımlı alaşım ve kompozitlerin geliştirilmesi sektörün başlıca beklentisi olmuştur. Bu bağlamda magnezyum ve alaşımlarının düşük mekanik özellikleri ve zayıf korozyon dayanımı alaşımlama veya kompozit malzeme yaklaşımları ile bertaraf edilerek güç aktarma organları ve diğer temel sistemlerdeki uygulama sayıları artırılmalıdır. Böylece otomobil ağırlığında elde edilecek önemli hafifleme ile hem fosil kökenli yakıt rezervlerinin korunması hem yakıt verimliliğinin iyileştirilmesi hem de insan sağlığı ve çevre kalitesi açısından son derece ciddi sorunlar teşkil eden egzoz emisyonlarının minimize edilmesi sağlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- Aghion E, Golub G, 2006. Production Technologies of Magnesium. Magnesium Technology Springer-Verlag, pp. 29-60, Berlin, Germany.
- Alderman M, 2013. Magnesium: The Lightest Structural Metal in Automotive, Magnesium Elektron, <http://www.global-automotive-lightweight-materials.com> (Erişim Tarihi: 10.12.2018).
- Anonymous, 2017. Mass-Produced Magnesium Porsche Uses POSCO's Mass-produced Magnesium Sheets in New Model Roof, <http://www.businesskorea.co.kr/english/news> (Erişim Tarihi: 18.10.2019).
- Baril E, Labelle P, Pekguleryuz M, 2003. Elevated temperature Mg-Al-Sr: creep resistance, mechanical properties, and microstructure, JOM Journal of the Minerals, 55 (11): 34-39.
- Berry C, 2015. A Closer Look at Magnesium, Zımtu research - the power of insight, Canada, <https://rockstone-research.com/images/PDF> (Erişim Tarihi: 14.10.2019).
- Blawert C, Hort N, Kainer K.U, 2004. Automotive Applications of Magnesium and Its Alloys. Trans. IndianInst. Met, 57 (4): 397-408.
- Blum W, Watzinger B, Zhang P, 2000. Creep of Die-Cast Light-Weight Mg-Al base Alloy AZ91hp, Advanced Engineering Materials, 2(6): 349-355.
- Buldum B. B, Sık A, Ozkul I, 2012. Investigation of magnesium alloys machinability, International Journal of Electronics, 2(3): 261-268.
- Chalisgaonkar R, 2020. Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys—A review, Materials Today: Proceedings.
- Cole G. S, Sherman A. M, 1995. Light weight materials for automotive applications. Materials characterization, 35 (1): 3-9.
- Das S, 2003. Magnesium for automotive applications: Primary production cost assessment, JOM Journal of the Minerals. Metals and Materials Society, 55 (11): 22-26.
- Davis J, 1991. The potential for vehicle weight reduction using magnesium. SAE Technical Paper 910551, 1-17.
- Dieringa H, Bohlen J, Hort N, Letzig D, Kainer K. U, 2016. Advances in manufacturing processes for magnesium alloys. Essential Readings In Magnesium Technology, pp 19-25, USA.

- Dobrzanski L.A, Tanski T, Cížek L, 2005. Influence of modification with chemical elements on structure of magnesium casting alloys. 13th Scientific International Conferences, Achievements in Mechanical and Materials Engineering AMME, 2005, pp. 199-202
- Dobrzański L. A, Tański T, Čížek L, Brytan Z, 2007. Structure and properties of magnesium cast alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 192-193, 567-574.
- Eliezer D, Aghion E, Froes F. S, 1998. Magnesium science, technology and applications. *Advanced Performance Materials*, 5(3): 201-212.
- Esdale R.J, 2001. Magnesium Casting Applications in the Automotive Industry. SAE Technical Paper 2001-01-0415, 1-7.
- Fink R, 2003. *Die Casting Magnesium, Magnesium Alloys and Technology*, pp. 23-44, Germany,
- Forsmark J. H, Li M, Su X, Wagner D. A, Zindel J, Luo A. A, Quinn J. F, Verma R, Wang Y. M, Logan S. D, Bilkhu S, McCune R. C, 2014. The USAMP Magnesium Front End Research and Development Project-Results of the Magnesium “Demonstration” Structure, In *Magnesium Technology*, Springer, pp. 517-524, USA.
- Friedrich H, Schumann S, 2001. Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry. *Journal of Materials Processing Technology*, 117 (3): 276-281.
- Froes F. H, Eliezer D, Aghion E, 1998. The science, technology, and applications of magnesium. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 50 (9): 30-34.
- Gaines L, Cuenca R, Stodolsky F, Wu S, 1996. Potential automotive uses of wrought magnesium alloys (No: ANL/ES/CP-89958; CONF-9604136-21), Argonne National Lab, IL 60439, USA.
- Ghassemieh E, 2011. *Materials in Automotive Application, State of the Art and Prospects. New Trends and Developments in Automotive Industry*, In Tech, ISBN: 978-953-307-999-8, pp. 365-394, UK.
- Goede M, Stehlin M, Rafflenbeul L, Kopp G, Beeh E, 2009. Super Light Car-lightweight construction thanks to a multi-material design and function integration. *European Transport Research Review*, 1(1): 5-10.
- Gupta M, 2015. Advanced lightweight magnesium based materials in marine engineering. *Innovation & Cooperation in Naval Architecture & Marine Engineering Alliance*, ICNAME, China.
- Han Q, Kad B. K, Viswanathan S, 2004. Design perspectives for creep-resistant magnesium die-casting alloys, *Philosophical Magazine*, 84 (36): 3843-3860.
- Hanko G, Antrekowitsch H, Ebner P, 2002. Recycling automotive magnesium scrap. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 54 (2): 51-54.
- Harbott K, 2006. *History until 1945. Magnesium Technology* Springer-Verlag, pp. 1-12, Berlin, Germany.
- Hussein R. O, Northwood D. O, 2014. Improving the performance of magnesium alloys for automotive applications, *WIT Transactions on the Built Environment*, 137, 531-544.
- Jambor A, Beyer M, 1997. New cars-new materials, *Materials & design*, 18 (4): 203-209.
- Javaid A, Czerwinski F, Zavadil R, Aniolek M, Hadadzadeh A, 2014. Solidification characteristics of wrought magnesium alloys containing rare earth metals, *Magnesium Technology, The Minerals, Metals and Materials Society (TMS)*, pp. 197-202, USA.
- Jayaraja J, Prasanth M, Srinivasan, A, Pillai, U. T. S, Pai1, B. C, 2015. Magnesium in Indian Context. *Indian Foundry Journal*, 61(2): 49-55.
- Jayasathyakawin S, Ravichandran M, Baskar N, Chairman C. A, Balasundaram R, 2020. Mechanical properties and applications of Magnesium alloy–Review. *Materials Today: Proceedings*.
- Joost W. J, 2012. Reducing vehicle weight and improving US energy efficiency using integrated computational materials engineering. *Jom, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 64 (9): 1032-1038.
- Joost W.J, Krajewski P.E, 2017. Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications. *Scripta Materialia*, 128, 107- 112.
- Juchmann P, 2006. *Forming, Magnesium Technology*, pp. 269-289, Berlin, Germany.
- Kainer K. U, Von Buch F, 2003. The current state of technology and potential for further development of magnesium applications. *Magnesium-Alloys and Technology*, pp. 1-22, Germany.

- King J. F, 2006. Alloys Containing Zirconium, Magnesium Technology, Springer-Verlag, pp. 128-144, Berlin, Germany.
- Kulekci M. K, 2008. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 39 (9): 851-865.
- Kramer D. A, 2001. Magnesium, Its Alloys and Compounds, U.S. Geological Survey Publication, 1(341): 1-30.
- Kumar D, Phanden R. K, Thakur L, 2020. A review on environment friendly and lightweight Magnesium-Based metal matrix composites and alloys, Materials Today: Proceedings.
- Kumar D. S, Sasanka C. T, Ravindra K, Suman K. N. S, 2015. Magnesium and its alloys in automotive applications—a review, American Journal of Materials Science and Technology, 4(1): 12-30.
- Leil T. A, Hort N, Dietzel W, Blawert C, Huang Y, Kainer K. U, Rao K. P, 2009. Microstructure and corrosion behavior of Mg-Sn-Ca alloys after extrusion, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19(1): 40-44.
- Li G. H, Gill H. S, Varin R. A, 1993. Magnesium Silicide Intermetallic Alloys, Metallurgical Transactions A, 24(11), 2383-2391.
- Li N, 2004. Automotive Magnesium Applications and Life Cycle Environmental Assessment, The 3rd International Conference on SF6 and the Environment, Michigan, December 1-3, pp. 1-26.
- Li N, Osborne R, Cox B, Penrod D, 2005. Magnesium Engine Cradle-The USCAR Structural Cast Magnesium Development. SAE Technical Paper 2005-01-0337, 79-88.
- Li S, Yang X, Hou J, Du W, 2020. A review on thermal conductivity of magnesium and its alloys. Journal of Magnesium and Alloys, 8, 78-90.
- Luo A. A, 2002. Magnesium: current and potential automotive applications. Jom Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 54 (2): 42-48.
- Lou A. A, 2011. The USAMP Magnesium Front End Research and Development (MFERD), USAMP, https://energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f11/lm008_luo_2011_o.pdf (Erişim Tarihi: 10.12. 2019).
- Luo A. A, 2013. Applications: aerospace, automotive and other structural applications of magnesium. In Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy, pp. 266-316, USA.
- Luo A. A, 2014. Alloy Development, Manufacturing and Design for Magnesium Applications. Magnesium Technology, pp. 5-7, USA.
- Luo A. A, Nyberg E. A, Sadayappan K, Shi W, 2008. Magnesium front end research and development: A Canada-China-USA collaboration. Magnesium Technology, pp. 41-48, USA.
- Luo A, Renaud J, Nakatsugawa I, Plourde J, 1995. Magnesium castings for automotive applications. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 47 (7): 28-31.
- Luo A. A, Sachdev A. K, 2012. Applications of magnesium alloys in automotive engineering. In Advances in wrought magnesium alloys, pp. 393-426, UK.
- Luo A, Pekguleryuz M. O, 1994. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications, Journal of Materials Science, 29 (20): 5259-5271.
- Mallick P. K, 2012. Advanced materials for automotive applications: an overview, In Advanced Materials in Automotive Engineering, Woodhead Publishing, pp. 5-27, UK.
- Mendis C. L, Hono K, 2013. Understanding precipitation processes in magnesium alloys, Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy, Woodhead Publishing, Philadelphia, pp. 125-151, USA.
- McWilliams A, 2011. Lightweight materials in transportation, Rapor No: AVM056B, MA: BBC Research, Wellesley, USA.
- Mordike B. L, Lukac P, 2006. Physical Metallurgy, Magnesium Technology, Springer-Verlag, pp. 63-109, Berlin, Germany.
- Mordike, B. L, Von Buch, F, 2003. High-Temperature Properties of Magnesium Alloys, Magnesium-Alloys and Technology, Verlag, pp. 106-129, Weinheim, Germany.
- Mus C, 1998. The today and future potential of magnesium in the automotive industry. Metallurgical Science and Tecnology, 15 (2): 62-66.

- Nyberg E. A, Luo A. A, Sadayappan K, Shi W, 2008. Magnesium for future autos. *Advanced Materials & Processes*, 166 (10): 35-37.
- Polmear I. J, 2006. *Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals*, Fourth Edition, pp. 237-297, Butterworth-Heinemann, UK.
- Powell B. R, 2003. The USAMP Magnesium Powertrain Cast Components Project. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 55(11): 28-29.
- Powell B. R, Krajewski P. E, Luo A. A, 2010. Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive structures. In *Materials, Design and manufacturing for lightweight vehicles*, pp. 114-173, Cambridge, UK.
- Powell B. R, Luo A. A, Krajewski P. E, 2012. Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive bodies, In *Advanced Materials in Automotive Engineering*, pp. 150-209, UK.
- Powers W. F, 2000. Automotive materials in the 21st century. *Advanced Materials & Processes*, 157 (5): 38-41.
- Sankaranarayanan S, Gupta M, 2020. Emergence of god's favorite metallic element: Magnesium based materials for engineering and biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*.
- Schumann S, Friedrich H, 2006. Engineering requirements, strategies and examples. *Magnesium Technology, Metallurgy, Design Data, Applications, Magnesium Technology*, pp. 499-632, Berlin, Germany.
- Schwam D, Wallace J. F, Zhu Y, Viswanathan S, Iskander S, 2000. Enhancements in Magnesium Die Casting Impact Properties, <https://www.osti.gov/servlets/purl/803212>. (Date of access: 16 November 2015)
- Shearouse J. D, 1987. *Magnesium and Magnesium Alloys, Nonferrous Metals and Alloys; Metallic Specialities, Materials of Engineering, Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers*, Tenth Edition, pp. 6-93, New York, USA.
- Smola B, Stuliková I, Pelcova J, Mordike B. L, 2004. Significance of stable and metastable phases in high temperature creep resistant magnesium-rare earth base alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 378 (1-2): 196-201.
- Song J, She J, Chen D, Pan F, 2020. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide. *Journal of Magnesium and Alloys*, 8, 1-41.
- Stalman A, Sebastian W, Friedrich H, Schumann S, Dröder K, 2001. Properties and processing of magnesium wrought products for automotive applications. *Advanced Engineering Materials*, 3 (12): 969-974.
- Stevenson, A., 1991. *Heat treating of magnesium alloys*, ASM International, ASM Handbook, Volume 4, pp. 899-906, Philadelphia, USA.
- Sun Y. H, Wang R. C, Peng C. Q, Yan F, Ming Y, 2017. Corrosion behavior and surface treatment of superlight Mg-Li alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27 (7): 1455-1475.
- Tang Y, Jia W, Liu X, Le Q, Cui J, 2017. Precipitation evolution during annealing of Mg-Li alloys, *Materials Science and Engineering, A*, 689, 332-344.
- Wang J, Pang X, Jahed H, 2019. Surface protection of Mg alloys in automotive applications: A review, 6(4): 567-600.
- Wang L, Chen M, 2013. End-of-life vehicle dismantling and recycling enterprises: developing directions in China, *JOM*, 65 (8): 1015-1020.
- Wang X. J, Xu D. K, Wu R. Z, Chen X. B, Peng Q. M, Jin L, Chen G, 2018. What is going on in magnesium alloys, *Journal of Materials Science & Technology*, 34(2), 245-247.
- Westengen H, Aune T, 2006. *Magnesium casting alloys. Magnesium Technology, Magnesium Technology Springer-Verlag*, pp. 145-166, Berlin, Germany.
- Yim C. D, You B. S, Jang R. S, Lim S. G, 2006. Effects of melt temperature and mold preheating temperature on the fluidity of Ca containing AZ31 alloys, *Journal of materials science*, 41(8): 2347-2350.
- Zhang Z, 2000. *Development of Magnesium-Based Alloys for Elevated Temperature Applications*, , Univ. Laval, Ph.D. Thesis (Printed)

Malatya İlindeki Atık Plastiklerin Dizel Motor Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi

Rasim BEHÇET^{1*}, Ali EROĞLU¹

ÖZET: Bu çalışmada, Malatya ilindeki atık plastiklerin geri dönüşümünün sağlanması ve geri dönüşümü yapılan atık plastiklerin sıvılaştırılarak bir dizel motorda yakıt olarak test edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik olarak geri dönüşümü yapılan atık plastiklerin sıvılaştırılması için yöntem olarak piroliz proses tekniği kullanılmıştır. Bununla beraber, atık plastik kaynaklı piroliz sıvısı elde edebilmek için hammadde olarak da Malatya ilinde atık hale gelen farklı tür plastik şişe ve kapakları ile atık enjektörler kullanılmıştır. Piroliz yöntemi ile atık plastiklerden elde edilen piroliz sıvısı, hacimsel olarak %20 oranında standart dizel yakıtı (SDY) ile karıştırılarak APY20 olarak isimlendirilen karışım yakıt elde edilmiştir. SDY ve APY20 yakıtları, su ile soğutmalı ve tek silindirli bir dizel motorda test edilerek yakıtların motor performans ve emisyon değerleri karşılaştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda SDY'e göre APY20 karışım yakıtın motor momenti ve motor gücü değerlerinde azalma gerçekleşirken özgül yakıt tüketimi değerlerinde ise artış görülmüştür. Ayrıca, karışım yakıtın CO, HC ve CO₂ emisyon değerleri dizel yakıtı göre artarken NO_x emisyon değerlerinde azalma görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Malatya, atık plastik, dizel motor, yakıt üretimi

Evaluation As Diesel Engine Fuel Of Waste Plastics In Malatya

ABSTRACT: In this study, it is aimed to recycle the waste plastics in Malatya province and to test the recycled waste plastics as fuel in a diesel engine by liquefying them. For this purpose, pyrolysis process technique has been used as a method to liquefy recycled waste plastics. In addition, different types of plastic bottles and caps and waste injectors were used as raw materials in Malatya to obtain waste plastic sourced pyrolysis liquid. The pyrolysis liquid obtained from waste plastics by the pyrolysis method was mixed with 20% by volume of standard diesel fuel (SDF), and a mixed fuel named APY20 was obtained. SDF and APY20 fuels were tested in a water-cooled single-cylinder diesel engine, and the engine performance and emission values of the fuels were compared. As a result of the experiments, while the engine torque and engine power values of the APY20 mixed fuel decreased, the specific fuel consumption values increased according to the SDF. In addition, while CO, HC and CO₂ emission values of the blended fuel increased compared to diesel fuel, a decrease was observed in NO_x emission values.

Keywords: Malatya, waste plastic, diesel engine, fuel production

¹Rasim BEHÇET (Orcid ID: 0000-0002-6897-3066), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

²Ali EROĞLU (Orcid ID: 0000-0002-4819-6351), İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Rasim BEHÇET, e-mail: rbehcet23@gmail.com rasim.behcet@inonu.edu.tr

Bu çalışma Ali EROĞLU'nun Yüksek Lisans Tezinde üretilmiştir.

GİRİŞ

Artan nüfus ve gelişen teknoloji ile birlikte enerji ihtiyacı her geçen gün biraz daha artmaktadır. Nüfus artışına paralel olarak fosil kökenli yakıtla çalışan taşıt sayısı da artmaktadır. Artan taşıt kullanımı, fosil kaynaklı yakıt rezervlerinin azalması ve tükenme endişesi, yakıt fiyatlarının artması ve dizel motorlardan kaynaklanan egzoz emisyonlarının olumsuz etkilerinden dolayı yeni ve yenilenebilir alternatif yakıtlar gündeme gelmiş ve bu yakıtların önemi gün geçtikçe artmaktadır. Motorlu taşıtlarda yakıt olarak değerlendirilebilecek alternatif yakıtlardan biri de atık plastik kaynaklı yakıtlardır. Saksı, kova, kavanoz, leğen, boru, pencere malzemesi, paketleme, oyuncak, halı ve mobilya gibi birçok alanda kullanılabilen plastiklerin geçmişi 1860'lı yıllara dayanmaktadır. 1868 yılında Amerikalı John W. Hyatt tarafından, selüloz nitratin kafur ile karıştırılmasından elde edilen plastikten düğme, tarak ve bilardo topları üretilmiş olup günümüzde de plastiklerin ucuz, hafif, dayanıklı, ve kolayca kırılmaz gibi özellikleri dikkate alınarak ambalajlama ve paketleme başta olmak üzere oyuncak yapımı, ev eşyası imalatı, şişe vb. gibi birçok malzemenin üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Her yıl dünyada yaklaşık olarak 100 milyon ton plastik ürünü kullanılarak atık hale gelmektedir. Günümüzde Türkiye, plastik pazarının 10 milyon tonu aşan üretim miktarı ile dünyada yedinci ve Avrupa'da ise ikinci sırada bulunmaktadır. Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye'de de atık hale gelen plastikler çevreyi kirletip uygun olmayan görüntüler oluşturmaktadır. Çevreyi uygun olmayan görüntülerden kurtarmanın yöntemlerinden biri de atık plastiklerin geri dönüşümü sağlanarak zararsız hale getirip onları yeniden değerlendirmektir. Son zamanlarda, farklı tür atıkların (atık bitkisel yağlar, atık hayvansal yağlar, atık lastikler vb.) hem çevre ve insan üzerindeki zararlı etkilerini azaltmak hem de yeniden değerlendirmek araştırmacıların en çok üzerinde durduğu konulardan olmuştur. Bunların başında ise atık kaynaklı yakıtlar gelmektedir. Son zamanlarda farklı tür atıklar (atık kıyartma yağları, atık motor yağları, atık bitkisel ve hayvansal yağlar vb.) çeşitli aşamalardan (Transesterifikasyon, piroliz vb.) geçirilerek dizel yakıtı alternatif yakıt üretmek için çok sayıda bilimsel çalışma yapılmıştır. Taşımacılık sektöründe önemli bir yere sahip olan dizel motorlardan salınan egzoz emisyonları, çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu motorların geleceği, enerji kaynağı olarak kullanılan yakıtların sürekliliğine, düşük maliyetli olmasına ve çıkarmış oldukları kabul edilebilir emisyon değerlerine bağlıdır. Yakıt tüketim ve maliyetinin azaltılması ile birlikte egzoz gazları içerisindeki zararlı emisyonların düşürülmesi dizel motorlarla ilgili araştırmaların başlıca konusu olmuştur. Dizel motorlarda yakıt olarak değerlendirilebilecek atık maddelerden biri de atık plastiklerdir. Plastikler ağırlıklarının hafif, verimliliklerinin yüksek, ömürlerinin uzun olmalarından dolayı birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadırlar. Plastikler petrol türevlerinden üretilirler ve temel olarak hidrokarbonlardan oluşmalarının yanında antioksidan ve boyar madde de içerirler. Atık plastiklerin bertaraf edilmesi ise çevre için çok ciddi tehlike oluşturmakta ve onları tamamen etkili şekilde bertaraf etme yöntemleri henüz uygulanmamaktadır. Plastikler çoğunlukla karbon, hidrojen ve nitrojen gibi diğer elementleri içerdiklerinden biyolojik olarak parçalanamayan ürünlerdir. Doğada biyolojik olarak parçalanamamalarının sebebiyle ciddi atık problemlerine sebep olmaktadır. Bu sebeple birçok araştırmacı plastiklerin geri kullanımı üzerine araştırma yapmışlardır (Williams ve ark., 1999; Murugan ve ark., 2008; Mani ve ark., 2009).

Mevcut yakıtlar arasında, piroliz işlemiyle üretilen plastik yakıtlar günümüz dünyasının ilgi odağı haline gelmiştir. Plastik piroliz tekniği, kullanılabilir sıvı veya gaz içerisindeki enerji içeriğini geri kazandığı için en ideal atık geri dönüşüm tekniği olarak düşünülmektedir (Wong ve ark., 2015). Piroliz tekniği enerji kazanmada kullanılmakta ve ana ürün olarak petrol türevi yakıtlara benzer sıvı yakıtlar verebilmektedir (Murugan ve ark., 2009; Syamsiro ve ark., 2014). Son araştırmalar herhangi bir

modifikasyon olmadan plastik yakıtların dizel motorlarda kullanılabileceğini göstermektedir (Mani ve ark., 2011; Kumar, 2013). Srikanth ve arkadaşları (Srikanth et al., 2016), tarafından yapılan çalışmada atık plastiklerden piroliz yöntemi ile piroliz yağı elde etmişlerdir. Bu yakıtı, hem saf halde hem de dizel yakıtla karıştırıp bir dizel motorda performans ve emisyon değerleri üzerine araştırma yapmışlardır. Piroliz yakıtlarla elde edilen değerler dizel yakıtla karşılaştırıldığında tüm karışımlarla özgül yakıt tüketiminin arttığı ve CO emisyonları dizel yakıttan daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca tam yükte CO₂ emisyonlarının arttığı ve HC emisyonlarının dizel yakıtı göre kabul edilebilir aralıkta azaldığı sonuçlarına varmışlardır. Mani ve arkadaşları (Mani et al., 2011) atık plastiklerden elde ettikleri yakıtı bir dizel motorda kullanarak performans, emisyon ve yanma karakteristikleri incelemişlerdir. Yapılan çalışmada motorun %100 atık plastik yakıtı ile çalışabildiğini, dizel yakıt ile karıştırıldığında karbonmonoksit emisyonu %5 arttığını yanmamış hidrokarbon emisyonu yaklaşık %15 daha yüksek çıktığı ve nominal güçte duman oranında %40 azalma meydana geldiği görülmüştür. Kumar ve arkadaşları (Kumar ve ark., 2013), atık HDPE (high density polyethylene)'den piroliz yöntemi ile elde edilen sıvı yakıtı belirli oranlarda dizel yakıtla karıştırıp bir dizel motorda test ederek yakıtın motor performans ve egzoz emisyonları üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Farklı oranlarda atık plastik yakıt karışımlarının motor performans, mekanik verim, yanmamış hidrokarbon, karbondioksit ve karbon monoksit değerleri bakımından dizel yakıt ile karşılaştırılarak hangi karışımın yararlı olduğunu belirlemişlerdir. Yapılan çalışmada tüm motor yüklemelerinde yakıt karışımı içerisindeki atık plastik kaynaklı yakıt oranı arttıkça NO_x, HC ve CO emisyon değerlerinin arttığı, CO₂ emisyon değerlerinin azaldığı sonucuna varmışlardır. Devaraj ve arkadaşları (Devaraj ve ark., 2015), atık plastiklerin pirolizi ile elde ettikleri sıvıyı önce saf halde daha sonra da piroliz sıvısına hacimsel olarak % 5 ve % 10 dietil eter ilave ederek oluşturulan karışım yakıtları tek silindirli bir dizel motorda test ederek yakıtların motor performans, yanma ve egzoz emisyonları üzerindeki etkilerini standart dizel yakıt ile karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Test sonuçlarında elde edilen değerlere göre atık piroliz sıvısı katkılı yakıtın CO, NO_x ve duman yoğunluğu değerlerinde saf dizel yakıtı kıyasla azaldığı, dietil eter ilavesi ile yanmanın iyileştiği ve fren termal veriminin arttığı ifade edilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, çevre ve insan sağlığı açısından risk oluşturan atık plastiklerin değerlendirilerek ekonomiye kazandırılmasını sağlamak, fosil kökenli yakıtlara alternatif yakıt üretmek ve içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanımını araştırmaktır. Bu amaca yönelik Malatya ilindeki atık plastikler kullanılarak alternatif yakıt elde edilmiş ve bu yakıt, tek silindirli içten yanmalı bir dizel motorda test edilerek yakıtın motor performans ve egzoz emisyonları üzerindeki etkileri deneysel olarak incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada alternatif yakıt elde edebilmek için Malatya ilindeki atık plastikler kullanılmıştır. Bu atık plastiklerden genellikle HDPE plastik grubu tercih edilmiştir. Çünkü HDPE, diğer plastik gruplarına göre daha fazla hidrokarbon bileşikleri ihtiva etmektedir. Bu nedenle piroliz proses tekniğinde damıtılan ürün miktarı ve grubu daha fazla olmaktadır. Ayrıca standart dizel yakıt C16-C20 arasındaki hidrokarbonlu bileşiklerden oluştuğundan HDPE olarak isimlendirilen plastik grubu bu yakıtı en yakın hidrokarbonlu bileşikler içerir. HDPE plastik grubunun darbe ve çekme dayanımları yüksek olup sıcaklık dayanımları 100 °C'nin üzerindedir. Yaklaşık 1,75 kg petrolden 1 kg HDPE plastik elde edilebilmektedir. Bu plastik gruplarına şişe kapakları, enjektör, sert şişeler, bidonlar ve variller vb. örnek olarak verilebilir.

Malatya İlinin Atık Plastik Potansiyeli

Kullanıldıktan sonra atık hale gelen ve doğada uzun süre yok olmayan plastikler, çevreye atılmakla görüntü kirliliğine ve yakılarak bertaraf edilmesi ile de hava kirliliğine sebep olmaktadır. Doğada yüzlerce yıl bozunmadan kalabilen atık plastik kaynaklı çevre kirliliğinin önüne geçebilmenin yöntemlerin biri de atık plastiklerin geri dönüşümü yapılarak yeniden değerlendirilip ekonomiye katkı sağlanmasıdır. Geri dönüşümü yapılarak atık plastiklerin yeniden değerlendirilip kullanıldığı alanlardan biri de atık plastiklerden elde edilen yakıtların içten yanmalı motor yakıtına dönüştürülmesidir. Bir ton atık plastik ile yaklaşık olarak 5.7 MWh enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Malatya ilinde 2014 yılında başlatılan ve şu anda 43 noktada hizmet veren ‘Geri Dönüşüm Evleri’ ile gezici faaliyetlerde bulunan üç adet ‘Mobil Geri Dönüşüm Evi’ sayesinde kıyafet, kitap, oyuncak, bayat ekmek, pil, atık yağ ve ambalaj gibi atıkların toplanıp ayrıştırılması sağlanmaktadır. İhtiyaç fazlası olan ya da kullanılmadığı için artık hale gelen ve bir başkasının ihtiyacı olabilecek kıyafet, kitap, oyuncak vb. gibi malzemeler ihtiyaç sahiplerine ulaştırılmaktadır. İlin farklı noktalarına yerleştirilen ‘Geri Dönüşüm Sepet Şişeleri’ sayesinde teneke kutu, cam şişe ve plastik pet şişeler ayrıştırılmakta ve bunların yeniden değerlendirilmesi sağlanabilmektedir. Ayrıca Malatya ilinde yakın bir zamanda hizmete sunulacak olan ‘Ambalaj Atığı Toplama ve Ayrırma’ tesisi ile atıklar kaynağında ayrıştırılarak çevreye zarar vermeden geri kazanılması ve bertaraf edilmesi için çalışmalar da devam etmektedir (Anonim, 2011; Anonim, 2015).

Çizelge 1. İlçeler bazında Malatya ilinde oluşan yıllık atık plastik miktarları (Çağatay ve Çobanoğlu, 1997)

İlçe	Nüfus	Kat Sayı	Atık Miktarı(Nüfusx0.8)	Ton
Akçadağ	32 260	0.8	25 808	26
Arapgir	11 041	0.8	8 832.8	9
Arguvan	9 038	0.8	7 230.4	7
Battalgazi	397 806	0.8	238 244.8	240
Darende	28 978	0.8	23 182.4	23
Doğanşehir	41 006	0.8	32 804.8	33
Doğanyol	4 720	0.8	3 776	4
Hekimhan	22 181	0.8	17 744.8	18
Kale	5 975	0.8	4 780	5
Kuluncak	8 885	0.8	7 108	7
Pütürge	17 986	0.8	14 388.8	15
Yazihan	15 297	0.8	12 237.6	12
Yeşilyurt	267 365	0.8	213 892	125
Toplam	762 538	0.8	610.030.4	610

Malatya ilinde atık plastiklerin geri dönüşümü ile ilgili bir proje kapsamında toplanan plastik kapaklar, bedensel engelliler için akülü tekerlekli sandalye alımında değerlendirilmiştir. Beş aylık bir sürede toplanan 3 tona yakın plastik kapak hem akülü tekerlekli sandalyeye alımında engelliler için umut kaynağı olmuş hem de çevreye zarar vermeden geri kazanılmıştır. 200 °C üzerindeki bir sıcaklıkta tamamen eriyebilen plastik kapaklar, yumuşak dokulu sicimler haline getirildikten sonra ham üretiminde değerlendirilebilecek maddeye dönüştürülmektedirler. Toplanan plastik kapaklar farklı işlemlerden geçirilerek ayrıştırılmış ve küçük parçalara bölünüp yumuşatılarak işlenebilir hale getirilmiştir. Daha sonra geri dönüşümden elde edilen atık plastik kapak kaynaklı hammaddelerin mobilyadan tesisat borularına, plastik dolaplardan saksılara kadar günlük hayatta pek çok yerde kullanılan eşyalara dönüşümü yapılabilmektedir (Anonim, 2011). Malatya ilinde her yıl yaklaşık olarak 610 ton atık plastik oluşmaktadır. Oluşan atık plastik miktarının kişi başına üretimi ise 1997 yılında 1 kg iken, 2018 yılında 1.5 kg olmuştur. Malatya Yeşilyurt Belediyesi tarafından toplanan yaklaşık 2 bin 430 ton atık plastikten 13.958 MWh enerji tasarrufu sağlanmıştır. Çizelge 1’de ilçeler bazında Malatya iline ait atık plastik

miktarları ve Şekil 1’de de Malatya ilinde oluşan ve enerji üretiminde değerlendirilebilecek atık plastik türleri görülmektedir.

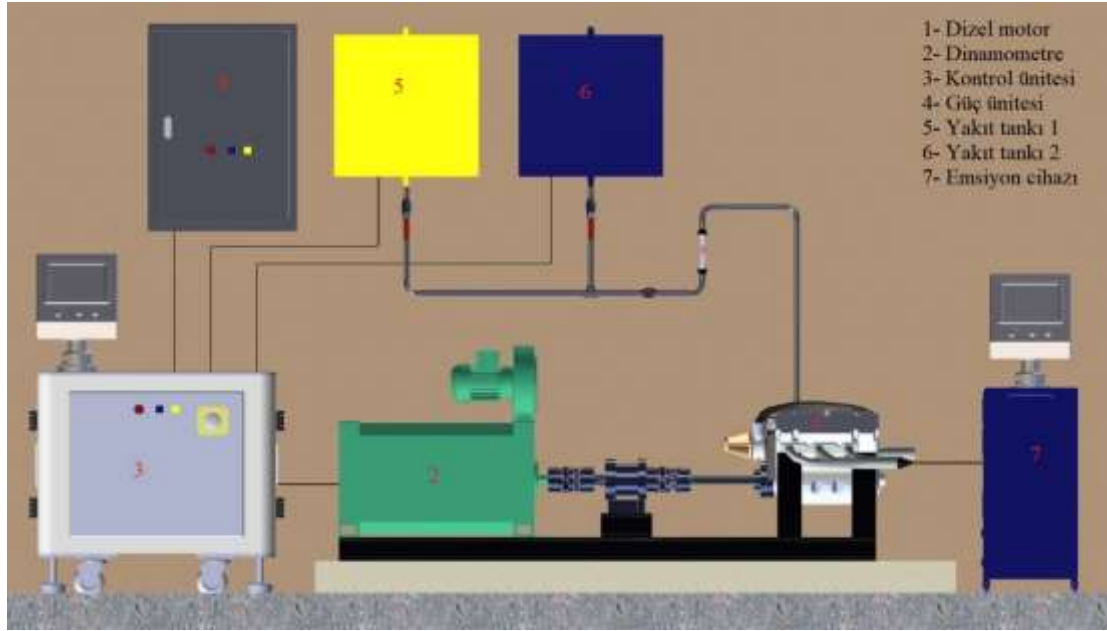


Şekil 1. Malatya ilinde oluşan ve enerji üretiminde değerlendirilebilecek atık plastik türleri

Yöntem

Deneylerde kullanılan atık plastik kaynaklı dizel benzeri alternatif yakıtın üretimi, İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında atık plastiklerden piroliz yöntemiyle üretilmiş olup piroliz işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Piroliz sıvısının elde edilmesinde kullanılan hammadde, Malatya ilinde kullanım sonucu atık hale gelen plastikler olup bu plastikler toplanarak yıkanmış ve kurutulmuştur. Daha sonra plastikler 1-2 cm’lik küçük parçalar haline getirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Piroliz sıvısının elde edildiği sistem şu kısımlardan oluşmaktadır: 1 adet azot gazı tüpü, 1 adet mantolu ısıtıcı, 1 adet termocouple, 2 adet cam beher, 2 adet ayırma hunisi, yaklaşık 250 gr cam yünü, 2 adet 2 silifli 29/32 ana girişli balon, 1 adet termometre. Atık plastikler küçük parçalara ayrıldıktan sonra reaktörün içindeki 3 silifli beher cama konuldu. Beher camın bir girişine azot gazı hortumu, diğer girişine termocouplen uç kısmı, diğer girişine ise otoklavlanabilir silikat şişe uçları takıldı. Azot gazı hortumundan reaktörün içerisine azot gazı verildi. Buradaki amaç inert bir ortam oluşturup oksijeni ortamdan atarak yanma reaksiyonunun önüne geçilmesidir. Reaktörden dışarıya olan ısı kaybını azaltmak için ise reaktörün etrafı cam yünüyle sarıldı. Reaktör 450 °C’ye gelene kadar elde edilen ürünler ayırma hunisinde toplandı. 450 °C ‘de yaklaşık olarak 30 dk beklendi. Deney sonucunda elde edilen ürünler daha sonra 150 ile 400 °C arasında değişen sıcaklıklarda damıtılarak standart dizel yakıtı benzer özellikler gösteren atık plastik kaynaklı piroliz sıvısı(APKPS) elde edilmiştir. Elde edilen piroliz sıvısı hacimsel olarak %20 oranlarında standart dizel yakıt ile karıştırılarak APY20 olarak isimlendirilen karışım yakıt oluşturulmuş ve bu karışım yakıt tek silindirli bir dizel motorda test edilerek karışım yakıtın motor performans ve egzoz emisyonları üzerindeki etkisi standart dizel yakıtın verileri ile karşılaştırılmıştır. Motor test deneyleri Bitlis Eren Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu otomotiv atölyesinde yapılmıştır. Motor deneyleri için tek silindirli, dört zamanlı, hız değişimli, hava soğutmalı ve direkt enjeksiyonlu ve 9 kW güce sahip Antor

3LD 510 marka bir dizel motor kullanılmıştır. Deney test düzeneğinin şematik görünümü Şekil 2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Deney düzeneğinin şematik görünümü

Çizelge 2. Test yakıtlarının özellikleri

Yakıt Özellikleri	APKPS	Dizel Yakıt
Yoğunluk (kgm^{-3})	871.9	834.5
Viskozite 40 °C ($\text{mm}^2\text{sn}^{-1}$)	2.78	2.45
Isıl Değer (kJkg^{-1})	41.8	45.142
Parlama Noktası (°C)	20 °C'de ilk ateşlemede alev aldı	55 °C'de ilk ateşlemede alev aldı
Setan sayısı	54	52

Çizelge 3. Test motorunun teknik özellikleri

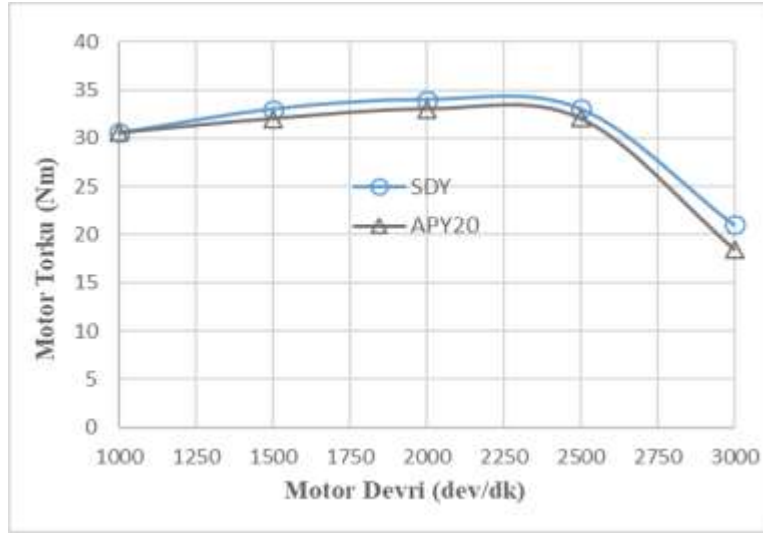
Motor tipi	Antor 3 LD 510
Silindir sayısı	1
Silindir hacmi	510 cm^3
Silindir çapıxstrok	85 x 90 mm
Sıkıştırma oranı	17:1
Max. motor gücü	9 kW
Max. motor devri	3200 dev dak^{-1}
Max. motor torku	35 Nm 1800 dev dak^{-1}

Motor test yakıtlarının analizi İnönü Üniversitesi Akaryakıt/Petrol Analiz Laboratuvarı'nda yapılmış olup analiz sonuçları Çizelge 2'de ve test motorunun teknik özellikleri de Çizelge 3'te verilmiştir.

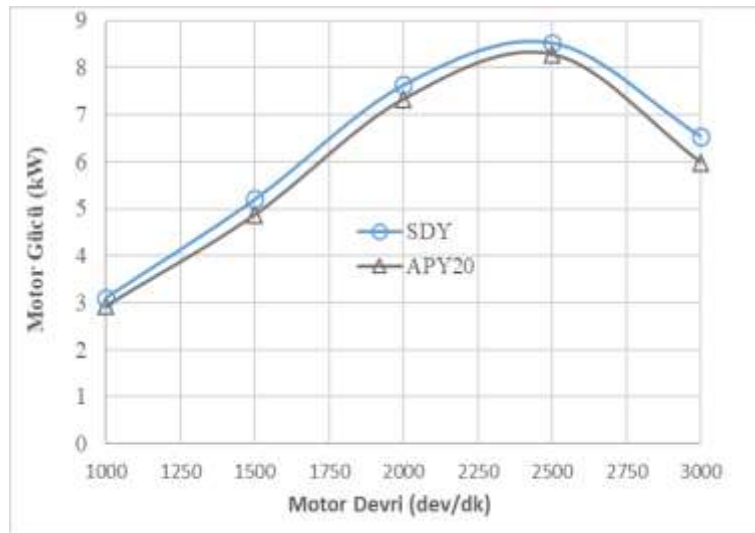
BULGULAR VE TARTIŞMA

Motor Performansı

Dizel yakıt ile karışım yakıtın motor performans eğrileri Şekil 3, 4 ve 5'te verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde standart dizel yakıtın motor momenti değerleri tüm devir sayılarında karışım yakıtlı motor moment değerlerinden daha yüksek çıktığı görülmektedir.

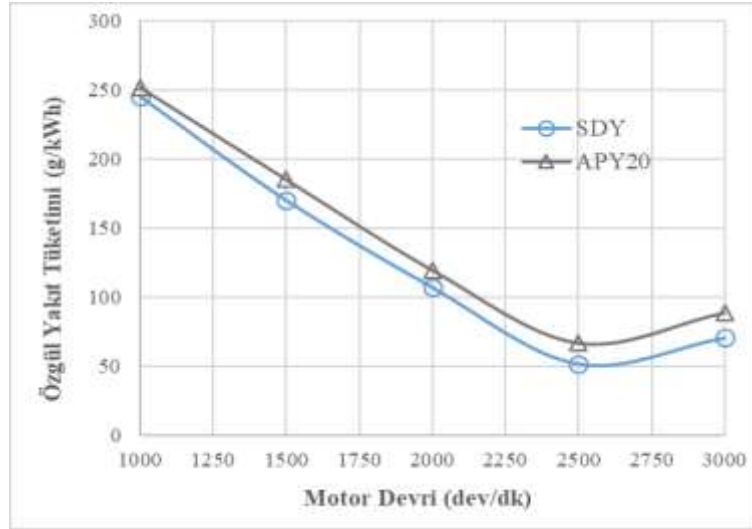


Şekil 3. Farklı devir sayılarındaki test yakıtlarının motor momenti değişimleri



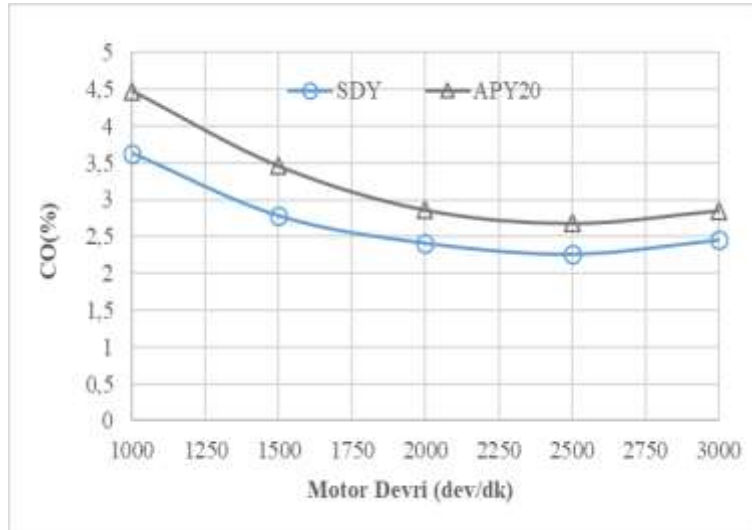
Şekil 4. Farklı devir sayılarındaki test yakıtlarının motor gücü değişimleri

Şekil 4'de görüldüğü gibi devir sayısının artmasıyla her iki yakıtın motor gücünde artış meydana gelmiş ve maksimum gücün dizel yakıt kullanıldığında 2500 dev.dak⁻¹'da elde edildiği görülmektedir. Dizel yakıtı kullanımında, karışım yakıtı göre daha yüksek motor torku değerleri elde edilmiştir. Şekil 5'de ise APY20 karışım yakıt kullanımının özgül yakıt tüketimine olan etkisi gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde karışım yakıtın özgül yakıt tüketimi tüm devir sayılarında dizel yakıtı göre daha fazla olmuştur. Her iki yakıt türünde de minimum özgül yakıt tüketimi değeri 2500 motor devrinde gerçekleşmiştir. Deney sonuçlarında karışım yakıtındaki özgül yakıt tüketim değerlerinin dizel yakıtı göre daha fazla olduğu elde edilmiştir. Motor moment ve motor gücü değerlerinde azalma, özgül yakıt tüketimi değerlerinde artma görülmesinin sebebi dizel yakıtın ısı değeri karışım yakıtın ısı değerinden fazla olmasıdır. (Kumar ve ark., 2013; Damodharan ve ark., 2017; Kalargaris, 2017; Wong, 2015).



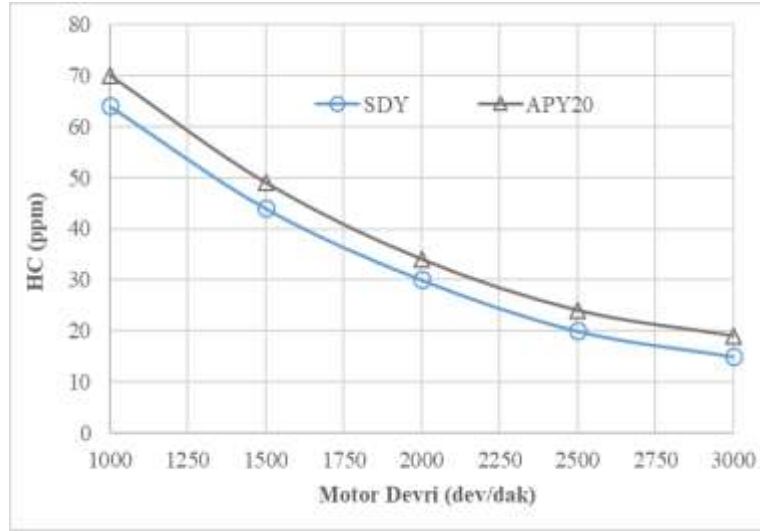
Şekil 5. Farklı devir sayılarında motor test yakıtlarının özgül yakıt tüketimi değişimleri

Egzoz Emisyonları

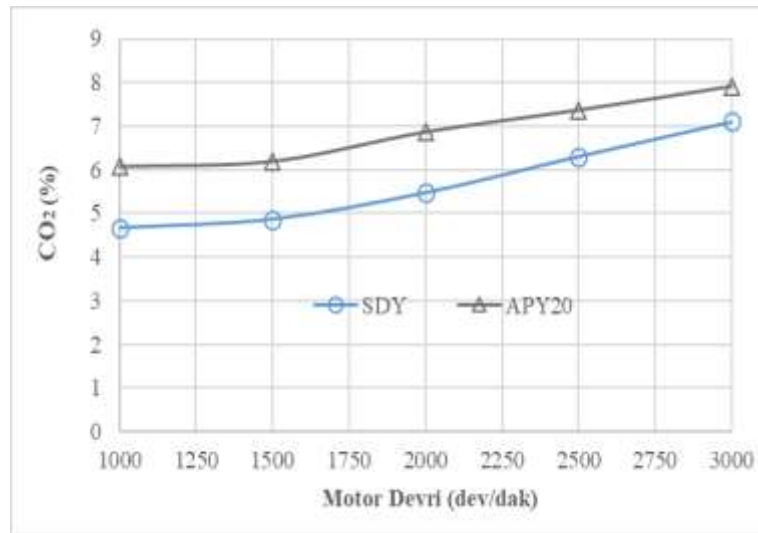


Şekil 6. Motor test yakıtlarının motor devrine bağlı olarak CO emisyonu değişimleri

İçten yanmalı motorlarda CO emisyonu, kullanılmayan kimyasal enerjiyi açıkladığı için önemli bir parametre olup bu parametre eksik yanma sonucu oluşmaktadır. Gaz sıcaklığının düşük olması, CO₂'e dönüşümü için yeterli oksijenin ve zamanın olmaması CO emisyonlarını arttırmaktadır. Şekil 6'da test yakıtlarının motor devir sayısına göre CO emisyonları değişimi verilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde motor devir sayısı arttıkça test yakıtların CO emisyonları azalmakta ve motor devri 2500 dev.dak⁻¹'da iken en düşük CO salınımı gerçekleştiği görülmüştür. APY20 karışım yakıt ile standart dizel yakıt karşılaştırıldığında 2500 devirdeki CO emisyonunda dizel yakıtı göre %9.73'lük artma meydana gelmiş olup bunun nedeni karışım yakıt içerisindeki oksijenli bileşiklerin dizel yakıtı göre daha düşük bileşik ihtiva etmesi ve bundan dolayı eksik yanma oluşumunun gerçekleşmesidir (Kumar ve ark, 2013; Şimşek, 2016; Kalargaris ve ark, 2017).

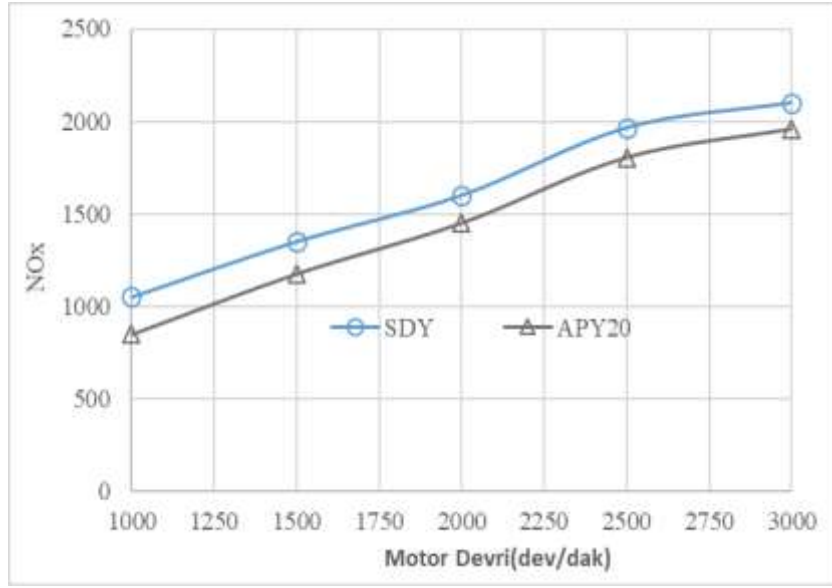


Şekil 7. Farklı devir sayılarındaki test yakıtlarının HC emisyonu değişimleri



Şekil 8. Farklı devir sayılarındaki test yakıtlarının CO₂ emisyonu değişimleri

Yanmamış hidrokarbonlar verimsiz yanmanın etkili bir ölçüsü olup yanmanın tam olmadığı bölgelerde meydana gelir. HC emisyonları, motor yükü ve hızıyla doğrudan ilişkili olmayıp bu emisyonlar daha çok enjeksiyon sisteminin ve yanma odasının geometrisine bağlıdır. Yanmamış HC yakıtın uçuculuğu, viskozitesi ve içerdiği oksijenli bileşiklerle de ilgili bir emisyondur. Şekil 7’de APY20 karışım yakıtın motorda test edilmesi ile meydana gelen HC emisyonlarının motor devir sayısına bağlı değişimi gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde motor devri arttıkça HC emisyon değerlerinde azalma olmuştur. 3000 motor devrinde minimum HC emisyon değerleri elde edilmiş ve APY20 yakıtın HC emisyon değeri tüm devir sayılarında dizel yakıtın emisyon değerinden daha fazla çıkmıştır. Bu artışın sebebi olarak ise karışım yakıtın dizel yakıtı göre içerisinde **daha düşük oksijenli** bileşikler ihtiva etmesi ve viskozitesinin yüksek olmasıdır. (Tayyar ve ark., 2010; İlkılıç ve Aydın, 2011; Kumar ve ark., 2013; Kalargaris ve ark., 2017)



Şekil 9. Farklı devir sayılarındaki test yakıtlarının NO_x emisyonu değişimleri

CO₂ yakıtta bulunan karbon atomlarının tam oksidasyonundan oluşur. Çevresel bir bakış açısıyla bakıldığında CO₂ emisyon değerlerinin azaltılmasına dair ciddi bir talep vardır. Bunun nedeni ise CO₂ bileşiğinin sera etkisine önemli ölçüde sebep olmasıdır (Kalargis ve ark., 2017). APY20 karışım yakıtın CO₂ emisyonları dizel yakıtın CO₂ emisyonlarına göre tüm devir sayılarında daha yüksek olduğu Şekil 8'de görülmektedir. 2500 motor devrinde APY20 karışım yakıtın CO₂ emisyon değerleri dizel yakıtı göre % 16 artış göstermiştir.

NO_x oluşumunu etkileyen iki önemli parametre yanma odası sıcaklığı ve hava-yakıt oranıdır. NO_x emisyonları, genellikle yanma odası sıcaklığının 1800 K'nin üzerine çıkması ile azot ve oksijenin havada kimyasal olarak birleşmesi sonucu oluşarak çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle, azot oksitlerin havada mümkün olduğunca az olması arzu edilir. Havadaki azot oksit gazlarının bir kaynağı da dizel motorlardır. Dizel motor emisyonları arasında NO_x'in önemli bir yeri vardır. Dizel motorlarda azot oksit oluşumu, enjekte edilen yakıt miktarına, enjeksiyon süresine, silindire alınan hava miktarına vb. gibi birçok faktöre bağlanabilir. Şekil 9'da test yakıtların motor devir sayısına bağlı olarak NO_x emisyon değişimleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi devir sayılarının artması ile test yakıtların NO_x değerleri artış göstermiş ancak atık plastik kaynaklı karışım yakıtın NO_x emisyonları standart dizel yakıtı göre tüm devir sayılarında azalma göstermiştir. Genelde atık plastik kaynaklı yakıtlar ile biyoyakıtlarda devir sayısının artması ile NO_x emisyonları artış gösterirken bu çalışmada standart dizel yakıtı göre APY20 karışım yakıtın NO_x emisyonları azalmıştır. Bunun sebebi APY20 karışım yakıtın SDY'e göre daha düşük oksijenli bileşikler ihtiva etmesine bağlanabilir.

SONUÇ

Tek silindirli dört zamanlı bir dizel motorda yakıt olarak kullanılan atık plastik kaynaklı karışım yakıtın motor performans ve egzoz emisyon özellikleri deneysel olarak incelenip elde edilen sonuçlar referans yakıt olan standart dizel ile karşılaştırılıp sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Yapılan deneylerde en yüksek motor gücü ve motor momenti 2500 dev dak⁻¹ da elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre APY20 karışım yakıtın motor performans değerleri SDY değerlerinin gerisinde kalmıştır. APY20 karışım yakıtın SDY'e göre daha düşük ısı değere sahip olması nedeniyle APY20 karışım yakıtı farklı motor devirlerinde motor gücü ve motor torku değerlerinde azalma, özgül yakıt tüketimi değerlerinde ise artma göstermiştir

2. Motor test sonuçları emisyon değerleri açısından incelendiğinde, APY20 karışım yakıtı SDY'e göre daha düşük oksijenli bileşikler ihtiva ettiği için HC, CO değerlerinde artış ve NOx değerlerinde de azalma görülmüştür. APY20 karışım yakıt içerisinde daha fazla karbon bileşikleri bulunması nedeniyle CO₂ emisyon değerlerinde ise %16 oranında artış görülmüştür.

Netice olarak; atık plastik kaynaklı karışım yakıt ile standart dizel yakıtların motor performans ve egzoz emisyon değerleri karşılaştırıldığında, standart dizel yakıtı göre karışım yakıtın motor gücü ile motor torku ve NOx değerlerinde azalma gerçekleşirken özgül yakıt tüketimi, CO, HC, CO₂ değerlerinde de artma olmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 2018/1048 nolu Yüksek Lisans projesi kapsamında İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- An U, Plastik Teknolojisine Giriş. Mazhar Zorlu Plastik EML Yayını.
- Anonim, 2011. <http://www.malatyaengelliler.org>(Erişim Tarihi: 22.03.2020).
- Anonim, 2015. <https://www.enerjigunlugu.net/plastik-sektoru> (Erişim Tarihi: 24.05.2020).
- Anonim, 2019. Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2019/6 (Erişim Tarihi: 22.03.2020).
- Carraretto C, Macor A, Mirandola A, Stoppato A, Tonon S. 2004. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. *Energy*, 29(12-15): 2195-2211.
- Çağatay G, Çobanoğlu Z, 1997. Plastikler. Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü
- Damodharan D, Sathiyagnanam AP, Dipak R, Rajesh KB, 2017. Extraction and characterization of waste plastic oil (WPO) with the effect of n-butanol addition on the performance and emissions of a DI diesel engine fueled with WPO/diesel blends. *Energy Conversion and Management*, 131: 117-126.
- Devaraj J, Robinson Y, Ganapathi P, 2015. Experimental investigation of performance, emission and combustion characteristics of waste plastic pyrolysis oil blended with diethyl ether used as fuel for diesel engine. *Energy*, 85: 304-309
- Evin H, Demiral B, 2018. Malatya'da katı atık yönetimi: kentleşmenin yerel çevre politikaları üzerine etkisi. *Sosyal Bilimler Araştırma Dergisi*, 7(2): 277-295.
- İlkılıç C, Aydın H, 2011. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Processing Technology*, 92(5): 1129-1135.
- Viswanath KK, Vijayabalan P, 2016. An investigation on the effects of using DEE additive in a DI diesel engine fuelled with waste plastic oil. *Fuel*, 180: 90-96.
- Kalargaris I, Guohong T, Sai G, 2017. Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil. *Fuel Processing Technology*, 157: 108-115.
- Kalargaris I, Guohong T, Sai G, 2017. The utilisation of oils produced from plastic waste at different pyrolysis temperatures in a DI diesel engine. *Energy*, 131: 179-185.
- Luing WS, Ngadi N, Abdullah TAT, Inuwa IM, 2015. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50: 1167-1180.
- Mani M, Subash C, Nagarajan G, 2009. Performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil. *Applied Thermal Engineering*, 29.13: 2738-2744.
- Mani M, Nagarajan. G, 2009. Influence of injection timing on performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine running on waste plastic oil. *Energy*, 34(10): 1617-1623.
- Mani M, Nagarajan G, Sampath S, 2010. An experimental investigation on a DI diesel engine using waste plastic oil with exhaust gas recirculation. *Fuel*, 89(8): 1826-1832.

- Mani M, Nagarajan G, Sampath S, 2011. Characterisation and effect of using waste plastic oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Energy*, 36(1): 212-219.
- Murugan, SM, Ramaswamy C, Nagarajan G, 2008. The use of tyre pyrolysis oil in diesel engines. *Waste Management*, 28(12): 2743-2749.
- Murugan SM, Ramaswamy C, Nagarajan G, 2009. Assessment of pyrolysis oil as an energy source for diesel engines. *Fuel Processing Technology*, 90(1): 67-74.
- Pratoomyod J, Krongkaew L, 2013. Performance and emission evaluation of blends of diesel fuel with waste plastic oil in a diesel engine. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)*, 79: 75-99.
- Rakopoulos CD, Rakopoulos DC, Hountalas DT, Giakoumis EG, Andritsakis EC, 2008. Performance and missions of bus engine using blends of diesel fuel with bio-diesel of sunflower or cottonseed oils derived from Greek feedstock. *Fuel*, 87(2): 147-157.
- Reşitoğlu İA, 2010. Atık yağlardan üretilmiş biyodizelin dizel motor performans ve emisyonuna etkisinin deneysel olarak araştırılması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi (Basılmış),
- Sachin K, Prakash R, Santhosh M, Raghubansh KS, 2013. Performance and emission analysis of blends of waste plastic oil obtained by catalytic pyrolysis of waste HDPE with diesel in a CI engine. *Energy Conversion and Management*, 74: 323-331.
- Selvaganapathy A, Sundar A, Kumaragurubaran B, Gopal P, 2013. An experimental investigation to study the effects of various nano particles with diesel on DI diesel engine. *ARPN Journal of Science and Technology*, 3(1): 112-115.
- Srikanth B, Venkateswara RG, Polayya C, 2016. Comparison, Performance and Emission Characteristics of Waste Plastic Pyrolysis Oil, *International Journal of Advanced Technology and Innovative Research*, 8(7): 1462-1466
- Syamsiroad M, Saptoadib H, Norsujiantob T, Noviasriab P, Chenga S, Alimuddinc Z, Yoshikawaa K, 2014. Fuel oil production from municipal plastic wastes in sequential pyrolysis and catalytic reforming reactors. *Energy Procedia*, 47: 180-188.
- Şimşek D, 2016. Ayçiçeği yağından elde edilen biyodizelin motor performans ve emisyonlarına etkisi. *Selçuk Üniversitesi Selçuk-Teknik Dergisi*, 15(3): 186-198.
- Tayyar A, Üstün E, Üstün S, 2010. Geri Kazanılmış Pet'in Kullanımı. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(1): 53-62.
- Tüfekçioğlu E, Yamalı A, Markoviç E, Koltuksuz H, Özerdoğan S, *Polietilen ve Plastiklerin İşleme Teknolojileri El Kitabı*, Aliğa Petrokimya Sanayi ve Tic. A.Ş.
- Williams PT, Williams EA, 1999. Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy & Fuels*, 13(1): 188-196.
- Wongkhorsub C, Chindaprasert N, 2013. A comparison of the use of pyrolysis oils in diesel engine. *Energy and Power Engineering*, 5(04): 350.

Çift Pimli ve Yapıştırılmalı Kompozit Plakalarda Farklı Yapıştırıcı Türleriyle Gerilme Analizi

Semih BENLİ¹, İlker ERZİNCANLI^{2*}

ÖZET: Bu çalışmada çift pim bağlantısı uygulanmış ve farklı yapıştırıcı türleri ile yapıştırılmış ve farklı oryantasyon açılarında tabakalı kompozit plakada gerilme analizleri incelenmiştir. Analiz, modelleme ve çözüm için ANSYS (V19) sonlu elemanlar yazılımı kullanılmıştır. Modelleme üç boyutlu olarak yapılmıştır. Model üzerine gerekli sınır şartları ve yüklemeler uygulanmıştır. Mevcut çalışmalardan farklı olarak, tabakalı kompozit plaka üzerindeki delik ve pim için kontak analizi yapılmış ve analiz bu şekilde gerçekleştirilmiştir. Malzemeye çekme yükü uygulanmış, malzeme ve delik bölgelerinde farklı yapıştırıcı türleriyle ve buna ilave olarak tabakalı kompozit plakada farklı oryantasyon açılarında modeller arasında meydana gelen gerilmeler belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit malzemeler, pim bağlantısı, yapıştırma bağlantısı, kontak analizi, gerilme analizi

Stress Analysis of Double Pinned and Adhesively Bonded Composite Plates with Different Adhesive Types

ABSTRACT: In this study, double pin connection was applied and stress analysis of layered composite plate bonded with different types of adhesive was investigated. ANSYS (V19) finite element software was used for analysis, modeling and solution. Modeling was done in 3D. Various boundary conditions and loads were applied on the model. Unlike the existing studies, contact analysis was performed for the hole and the pin on the layered composite plate and analysis was carried out in this way. Tensile load was applied to the material and the stresses between the different adhesive types and models were determined in the material and hole regions.

Keywords: Composite materials, pin connection, bonding connection, contact analysis, stress analysis

¹Semih BENLİ (Orcid ID: 0000-0003-0763-9838), Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

²İlker ERZİNCANLI (Orcid ID: 0000-0002-7416-9963), Aksaray Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Aksaray, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İlker ERZİNCANLI, e-mail: ilkererzincanli@aksaray.edu.tr

Bu çalışma İlker ERZİNCANLI'nın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir

GİRİŞ

Yapıştırıcı, iki yüzeyi bir arada tutarak kalıcı olarak birleştiren kuvvetli bir madde olarak tanımlanır. Yapışkan malzeme alt ve üst tabakalara yapışır ve aralarındaki kuvvetleri aktarır. Genel olarak, bağ tahrip edilmedikçe yapıştırılmış tabakalar kopmaz. Tipik bir yapışkan bağlanmış bağlantının bir örneği Şekil 1 'de gösterilmiştir. (Wahab 2014)



Şekil 1. Tipik bir yapıştırılmalı bağlantı

Yapıştırılmalı bağlantı teknolojisi, özellikle ince metal veya kompozit tabakalar için güçlü bir birleştirme tekniğidir. Yapıştırılmalı bağlantının üstünlüğü, yüksek yorulma direnci ve yüksek dayanım / ağırlık oranı gibi özelliklerde öne çıkmaktadır. Yapışkan ile yapıştırılmış bağlantı farklı malzemelerden oluştuğundan, yapısal analizi karmaşıktır ve analizde birçok özel husus ve varsayım gerektirir. Örneğin, yapışkanlar ince tabakaları birleştirmek için kullanıldığında, termal ve mekanik yüklerde büyük deformasyon davranışı beklenir. (Wahab 2014)

Kompozitlerin ayrı bir malzeme sınıfı olarak tanımlanması, cam elyaf takviyeli polimerler gibi çok fazlı kompozitlerin 20. Yüzyılın ortalarında, tasarım ve mühendislik çalışmalarına uygun şekilde üretilmesiyle başlamıştır. Ahşap, saman takviyeli kilden yapılan kerpiç, deniz kabukları ve hatta çelik gibi alaşımlar binlerce yıldır bilinen çok fazlı malzemeler olmasına rağmen, farklı malzemeleri üretim sırasında bir araya getirme kavramının herkesçe kabul edilmesinden sonra kompozitler; metal seramik ve polimerlerin yanında yeni bir malzeme grubu olarak sayılmaya başlanmıştır. (Callister and Retwisch 2014)

Özel ve ark., (2014) yaptıkları çalışmada, çekme yükü altında farklı alt ve üst tabakaların konfigürasyonları ile birlikte yapıştırılan tek tesirli bindirme bağlantısı (SLJ) geometrisinin mekanik özelliklerini deneysel ve sayısal olarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda kompozit plakanın dizilim sırasının hasar yükünü etkilediği ve yapıştırma uzunluğundaki artışın her iki bağlantı türünde de yük taşıma kapasitesini artırdığı görülmüştür. Kishore ve ark., (2009) yaptıkları çalışmada sonlu elemanlar analizi ve deneysel çalışma ile sonuçları doğrulayarak, tek yönlü cam elyaf / epoksi kompozit plakalarda çok pimli bağlantılar için hasar modları ve hasar yükleri elde etmeyi amaçlamışlardır. Deneysel ve sonlu elemanlar analizinden elde edilen sonuçlar, E / D , S / D ve P / D oranlarının çoklu pimli bağlantılarının tasarımındaki etkisini göz önünde bulundurmanın önemini göstermiştir. Ayanak ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada paralel çift pim uygulanmış ve yapıştırılmış kompozit plakaların çekme yükü altındaki gerilme analizlerini incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda gerilmelerin pim deliği çevresinde oluşması nedeniyle oluşan gerilme yığılmaları oluşabilecek bir hasarın öncelikle paralel pim delikleri çevresinde oluşmasına sebep olacağı görülmüştür. Çitil ve ark., (2012) yaptıkları çalışmada farklı kalınlık ve farklı bindirme uzunluğunda plakaları farklı türdeki kapaklarla yapıştırarak bağlantı numuneleri hazırlamışlardır. Çalışmanın sonucunda yapıştırılan alanın artmasıyla yapıştırıcı tarafından taşınan yük artmış ve kapak kalınlığının artmasıyla taşınan yükün azaldığı görülmüştür. Karakuzu ve

ark., (2008) yaptıkları çalışmada çift paralel rijit pim tarafından çekme kuvvetine maruz kalan iki paralel dairesel delikli lamine dokuma cam-vinilester kompozit plakadaki hasar modunu, hasar yükünü ve yatak mukavemetini araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda kesme hasar modlarının ve yatak mukavemet değerlerinin doğrudan E / D oranı ile ilişkili olduğu bulunmuştur. M / D ve K / D oranları sabitken, yatak mukavemeti artan E / D oranı ile artmıştır. He (2010) yaptığı çalışmada yapıştırma ile bağlantılı plakalarda kullanılan yapıştırıcıların Elastisite modülü ve Poisson oranının etkisini incelemek için farklı değerleri nümerik olarak incelemiştir. Çalışma sonucunda yapıştırıcının elastisite modülü ve poisson oranının çekme yükü sonucu oluşan maksimum gerilmeyi etkilediği görülmüştür. Naveenraj ve ark., (2019) cam epoksi malzemede seri bağlantı ile cıvata bağlantısı uygulamış ve çekme yükü uygulayarak deneysel olarak incelemiştir. Bu çalışma sonucunda cıvata sayısındaki artış ile kompozit plakanın dayanımının azaldığı görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada maksimum hasarın E/D 13.75 için görüldüğü en az hasarın ise E/D 5.5 için görüldüğü belirlenmiştir. Kiral (2010) yaptığı çalışmada cam epoksi fiber kompozit malzemede pim çapını değiştirerek pimin deliğe sıkı ve boşluklu geçmenin etkisini incelemiştir. Çalışma sonunda pim ve delik arasındaki boşluk ve girişimin, mekanik olarak tutturulmuş bağlantıların hasar yükü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Okutan ve ark., (2003) pim bağlantılı yüklenmiş tabakalı kompozitlerin tepkisini incelemek için bir araştırma gerçekleştirmiştir. Çalışma sonunda $0^\circ / \pm 45^\circ$ oryantasyon açısındaki tabakalı kompozit plakanın dayanımı $90^\circ / \pm 45^\circ$ 'e göre daha yüksek bulunmuş ve maksimum delik gerilmesi E/D oranı 3 ve daha büyük değerler için bulunmuştur. Şen ve ark., (2008) deneysel olarak, cam elyaf takviyeli epoksi lamine kompozit plakalardaki mekanik olarak sabitlenmiş cıvatalı bağlantıların hasar modunu ve taşıma mukavemetini belirlemek için bir araştırma yapmışlardır. Sonuçlar, hasar modlarının ve yatak kuvvetlerinin ön yüklerin artmasından önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Aldaş ve ark., (2011) yaptıkları çalışmada karma bağlantı uygulanmış farklı metal plakalarda meydana gelen gerilmeler incelenmiştir. Alüminyum-alüminyum karma bağlantılarda meydana gelen gerilmeler en düşük değerlerde meydana gelirken, en yüksek gerilmelerin alüminyum-çelik karma bağlantılarda meydana geldiği görülmüştür. Pakdil ve ark., (2009) yaptıkları çalışmada, ön yük momentleri altında cıvata ve delik boşluğu bulunan cam-epoksi tabakalı kompozit cıvatalı bağlantılarda hasar ilerlemesini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar, hasar gelişimine bağlı olarak hasar modunun ve yatak dayanımının hem malzeme parametrelerinden hem de geometrik parametrelerden büyük oranda etkilendiğini göstermektedir. Zhou ve ark., (2016) yaptıkları çalışmada pim profillerinin çekme yüküne maruz kalan pim yüklü tek tesirli bağlantıların gerilim konsantrasyonu ve yük taşıma kapasitesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda kompozit tek tesirli plakalar üzerinde farklı delik profillerinin incelenmesi sonucu oval şekilde olan pim profilinin gerilme yığılmaları açısından daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Aydın ve ark., (2011) epoksi ve akrilik bazlı yapıştırıcıların mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla 2 adet epoksi bazlı 2 adet akrilik bazlı olmak üzere 4 farklı yapıştırıcı ile yapıştırılmış numunelere çekme testi uygulamışlardır. Çalışmanın sonucunda Erde GTR adlı akrilik bazlı yapıştırıcının şekil değiştirme oranı yaklaşık olarak % 0.085 olarak diğer yapıştırıcılardan daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Beylergil ve ark., (2011) yapmış oldukları çalışmada tek tesirli yapıştırılmalı plakada pim bağlantılarında pim malzemesi olarak cam fiber malzemesi kullanarak çekme kuvveti altında yapıştırıcıda meydana gelen gerilmeleri incelemiştir. Deneysel çalışmayı ANSYS sonlu elemanlar programı ile de analiz ederek nümerik çalışmayı da gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda fiberlerin varlığının bindirme yüzeyinde gerilme değerlerini düşürdüğü sonucuna varmışlardır.

Yapılan çalışmada farklı özellikteki yapıştırıcılarla ve çift pimli bağlantı sonucu farklı oryantasyon açılara sahip tabakalı kompozit plakalara uygulanan kuvvet sonucu oluşan gerilmeler bulunmuştur. Tabakalı kompozit plaka 3 boyutlu olarak modellenmiş olup kontak analizi çalıştırılmıştır. Elde edilen

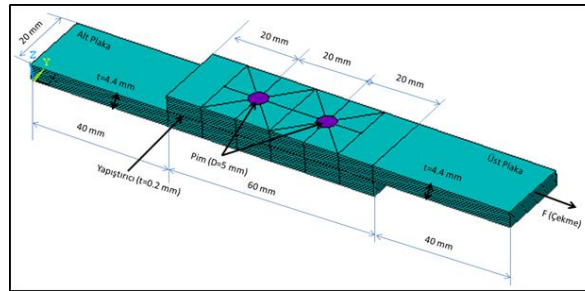
sonuçlara göre farklı yapıştırıcı türleriyle oluşan gerilmeler karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Farklı yapıştırıcı türlerinin delik etrafındaki gerilme yığılmalarına etkisi de bu şekilde incelenmiştir. Tabaklı kompozit malzemelerdeki çekme ve basma akma mukavemetleri de programa girilerek Tsai Wu hasar kriterine göre malzeme analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında bağlantının tümünde ve yapıştırıcıda meydana gelen gerilmelerde analiz edilmiştir. Çalışmanın mevcut çalışmalardan farkı tabakalı kompozit plakanın 3 boyutlu olarak modellenmesi ve 16 tabakalı kompozit bir plakada kontak analizinin çalıştırılmasıdır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Problemin Tanımı

Bu çalışmada, tabakalı kompozit plakaların farklı yapıştırıcı ve plaka varyasyonlarının üç farklı yapıştırıcı türü ile yapıştırıldığı ve yapıştırılan bu parçalara çift pim bağlantısı uygulandığı varsayılmıştır. Çift pim kullanılarak delik kenarlarında oluşacak gerilmelerin azaltılması hedeflenmiştir. Bu bağlantı şekliyle yapıştırılmalı ve pimli karma bir bağlantı elde edilmiştir. Bağlantısı yapılan plakalarda karbon epoksi ve cam epoksi malzemeleri kullanılarak farklı plaka alternatifleri hazırlanmıştır. Farklı malzemeler üzerine çekme yükü uygulanması suretiyle ortaya çıkan gerilmeler incelenmiştir.

Problem tasarımı Şekil 2 'de görülmektedir. Tasarım ANSYS sonlu elemanlar yazılımı ile modellenerek oluşturulmuş olup çözümlene değişik malzeme özelliklerine göre ayrı ayrı yapılmıştır. Çalışmada ANSYS V19.1 versiyonu kullanılmıştır.



Şekil 2. Bağlantı Model Resmi

Malzeme ve Özellikleri

Karbon Epoksi plaka 16 tabakalı ve $[45^\circ/-45^\circ]_8$, $[0^\circ/0^\circ]_8$, $[30^\circ/-30^\circ]_8$ oryantasyon açlarına sahiptir. Cam Epoksi plaka 16 tabakalı ve $[45^\circ/-45^\circ]_8$, $[0^\circ/0^\circ]_8$, $[30^\circ/-30^\circ]_8$ oryantasyon açısına sahiptir. Mekanik özellikleri Çizelge 1 'de verilmiştir.

Çizelge 1. Karbon Epoksi (Özel ve ark., 2014) ve Cam Epoksi (Kishore ve ark., 2009) Tabakalı Kompozit Plaka Mekanik Özellikleri

	Karbon Epoksi Plaka	Cam Epoksi Plaka
E ₁₁	141 600 MPa	E ₁₁ 26 000 MPa
E ₂₂	10 700 MPa	E ₂₂ 6 000 MPa
E ₃₃	10 700 MPa	E ₃₃ 6 000 MPa
V ₁₂	0.268	V ₁₂ 0.3
V ₂₃	0.495	V ₂₃ 0.5
V ₁₃	0.268	V ₁₃ 0.3
G ₁₂	3 880 MPa	G ₁₂ 3 120 MPa
G ₂₃	2 680 MPa	G ₂₃ 2 000 MPa
G ₁₃	3 880 MPa	G ₁₃ 3 120 MPa

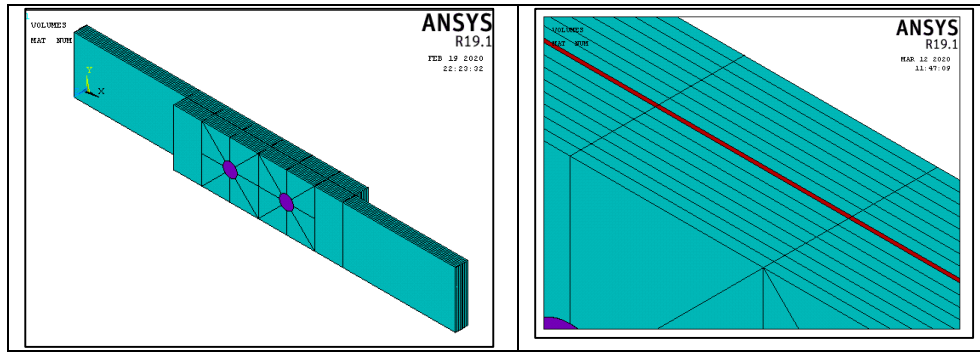
Yapıştırıcıların mekanik özellikleri Çizelge 2 'de verilmiştir.

Çizelge 2. Yapıştırıcı 1 (Liao ve ark., 2013), Yapıştırıcı 2 (Apalak ve ark., 2003) ve Yapıştırıcı 3 mekanik özellikleri (Sayman 2012)

	Yapıştırıcı 1		Yapıştırıcı 2		Yapıştırıcı 3
E (MPa)	670	E (MPa)	3 300	E (MPa)	5 000
ν	0.4	ν	0.3	ν	0.35

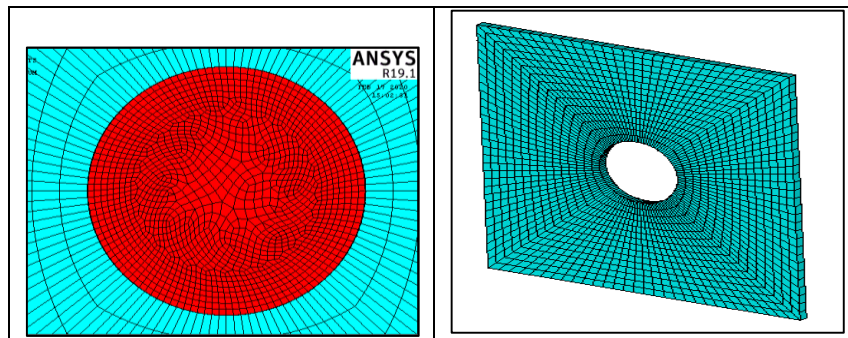
Sonlu Elemanlar Modelinin Oluşturulması

Çalışmada ANSYS 19.1 sonlu elemanlar yazılımı kullanılmıştır. ANSYS sonlu elemanlar yazılımı daha önce yapılan akademik çalışmalarda birçok kez kullanılmış olması ve deneysel sonuçlarla tutarlı sonuçlar elde edilmiş olması sebebiyle tercih edilmiştir. Çalışmada öncelikle problemin katı modeli oluşturulmuştur. Modelde kompozit tabakalar her bir oryantasyon açısı için ayrı ayrı modellenip birleştirilmiştir. Oluşturulan katı model Şekil 3 'te görülmektedir.



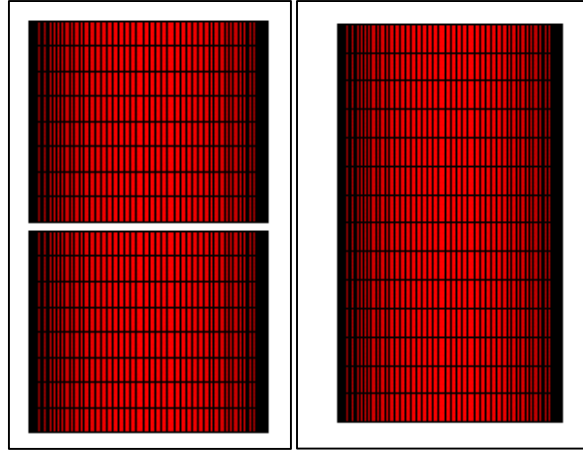
Şekil 3. Tabakalı Kompozit Plakaların Sonlu Elemanlar Modeli

Modelleme işlemi sonrasında yapılan çalışmalarla ilgili literatür taraması yapılmış ve programın kullanıcı kılavuzları incelenerek uygun eleman tipleri belirlenmiştir.



Şekil 4. Pim ve Delik Çevresi Mesh Yapısı

Kompozit malzeme yapıştırılmış ve iki adet pimle de sabitlenerek karma bağlantı oluşturulmuştur. Tabakalı kompozit malzeme için eleman tipi SOLID185, yapıştırıcı ve pim için SOLID186 eleman tipi seçilmiştir. Kontak elemanı olarak pim yüzeylerine TARGE170 delik yüzeylerine ise CONTA174 eleman tipi kullanılmıştır.



Şekil 5. TARGE 170 ve CONTA 174 eleman atanan yüzeyler

Sonlu elemanlar ağ yapısının oluşturulması sırasında, yapıştırıcı, delik ve pim bölgeleri dahil olmak üzere modelin tamamında düzgün dörtgen elemanlardan oluşan bir ağ yapısı oluşturulması sağlanmıştır. Bu plakaların ayrı ayrı dörtgen elemanlara bölünmesi ile sağlanmıştır. Ağ yapısı oluşturulması işlemi sonucunda model üzerinde 358140 eleman ve 499037 düğüm noktası meydana gelmiştir. Oluşturulan ağ yapısı ve detay resimleri Şekil 4 'te gösterilmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere, yapıştırıcı ve delik çevrelerine yaklaşıldıkça eleman sayısı artmaktadır. Eleman sayısının artırılmasının sebebi bu bölgelerde daha hassas bir çözümlene yapılabilmesine olanak sağlamasıdır.

Analizde alt plaka ucundan X, Y ve Z yönlerinde sınır koşulu uygulanmıştır. Pim alt ve üst yüzeylerine Z yönünde sınır koşulu verilmiştir. Üst plakanın çekme kuvveti uygulanan yüzeyine Y ve Z yönünde sınır koşulu uygulanmıştır. Üst plakanın serbest ucundan tüm modellerde 2 kN 'luk yük uygulanmış ve analiz çalıştırılmıştır.

Analizlerde alt ve üst tabaka malzemesi yapıştırıcı türü ve oryantasyon açılarına göre Çizelge 3 'teki varyasyonlar modellenmiş ve sonlu elemanlar analizi gerçekleştirilmiştir.

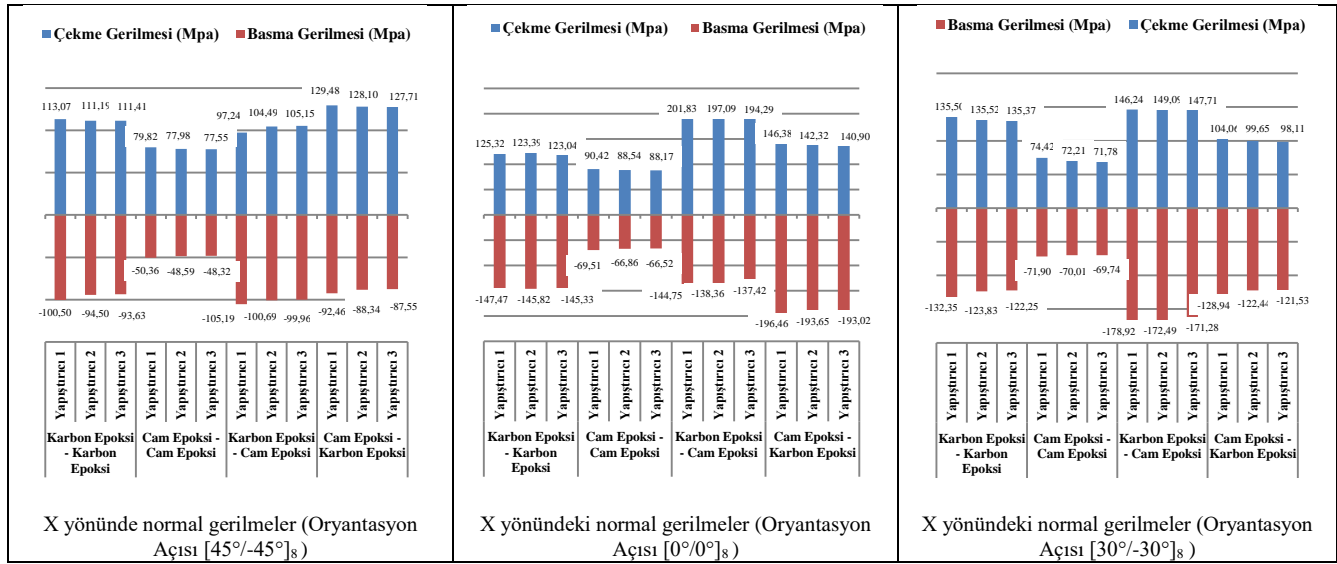
Çizelge 3. Kullanılacak malzeme ve yapıştırıcı kombinasyonları

Yapıştırıcı Türü	Alt Plaka	Üst Plaka	Model adı	Oryantasyon Açılı	Model adı	Oryantasyon Açılı	Model adı	Oryantasyon Açılı
Yapıştırıcı 1			Model 1		Model 13		Model 25	
Yapıştırıcı 2	Karbon	Karbon	Model 2		Model 14		Model 26	
Yapıştırıcı 3	Epoksi	Epoksi	Model 3		Model 15		Model 27	
Yapıştırıcı 1			Model 4		Model 16		Model 28	
Yapıştırıcı 2	Cam	Cam	Model 5		Model 17		Model 29	
Yapıştırıcı 3	Epoksi	Epoksi	Model 6		Model 18		Model 30	
Yapıştırıcı 1			Model 7	45°/-45°	Model 19	0°/0°	Model 31	30°/-30°
Yapıştırıcı 2	Karbon	Cam	Model 8		Model 20		Model 32	
Yapıştırıcı 3	Epoksi	Epoksi	Model 9		Model 21		Model 33	
Yapıştırıcı 1			Model 10		Model 22		Model 34	
Yapıştırıcı 2	Cam	Karbon	Model 11		Model 23		Model 35	
Yapıştırıcı 3	Epoksi	Epoksi	Model 12		Model 24		Model 36	

BULGULAR VE TARTIŞMA

Oluşturulan modellerin analizi sonucu modelin tamamında çekme yönü olan X yönünde ve Von Mises gerilme değerleri incelenmiştir.

Şekil 6 'da X yönünde oluşan normal gerilmeler grafikler halinde verilmiştir.



Şekil 6. Çekme yükü uygulanması sonucu bağlantının tamamı için x yönünde maksimum normal gerilmelerin grafiksel gösterimi

Oluşturulan 36 model arasında modelin tamamındaki X yönündeki normal gerilme değerleri incelendiğinde her oryantasyon açısı için minimum ve maksimum çekme ve basma gerilmeleri Çizelge 4, 5 ve 6 'da verilmiştir.

Çizelge 4. X yönündeki [45°/-45°]₈ oryantasyon açısında minimum ve maksimum çekme ve basma gerilmeleri

	Oryantasyon Açısı	Alt Plaka	Üst Plaka	Yapıştırıcı	Gerilme Değeri
Minimum Çekme	[45°/-45°] ₈	Cam epoksi	Cam epoksi	3	77.55 MPa
Maksimum Çekme		Cam epoksi	Karbon epoksi	1	129.48 MPa
Minimum Basma		Cam epoksi	Cam epoksi	3	48.32 MPa
Maksimum Basma		Karbon epoksi	Cam epoksi	1	105.19 MPa

Çizelge 5. X yönündeki [0°/0°]₈ oryantasyon açısında minimum ve maksimum çekme ve basma gerilmeleri

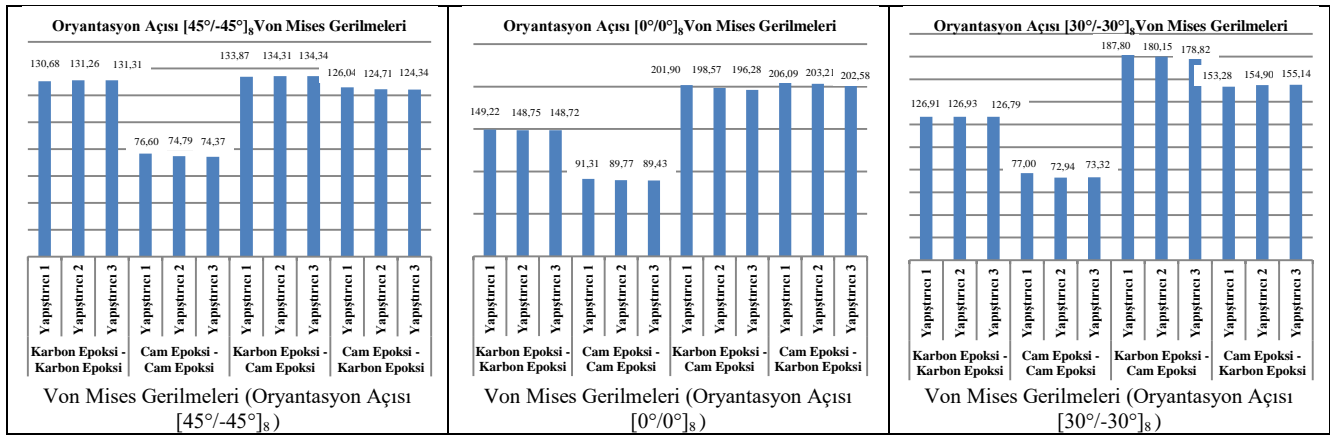
	Oryantasyon Açısı	Alt Plaka	Üst Plaka	Yapıştırıcı	Gerilme Değeri
Minimum Çekme	[0°/0°] ₈	Cam epoksi	Cam epoksi	3	88.17 MPa
Maksimum Çekme		Karbon epoksi	Cam epoksi	1	201.83 MPa
Minimum Basma		Cam epoksi	Cam epoksi	3	66.52 MPa
Maksimum Basma		Cam epoksi	Karbon epoksi	1	196.46 MPa

Çizelge 6. X yönündeki $[30^\circ/-30^\circ]_8$ oryantasyon açısında minimum ve maksimum çekme ve basma gerilmeleri

Oryantasyon Açısı	Alt Plaka	Üst Plaka	Yapıştırıcı	Gerilme Değeri
Minimum Çekme	Cam epoksi	Cam epoksi	3	71.78 MPa
Maksimum Çekme	Karbon epoksi	Cam epoksi	2	149.09 MPa
Minimum Basma	Cam epoksi	Cam epoksi	3	69.74 MPa
Maksimum Basma	Karbon epoksi	Cam epoksi	1	178.92 MPa

X yönündeki maksimum çekme gerilmelerine göre değerlendirme yapılırsa en yüksekten düşüğe doğru sıralandığında $[0^\circ / 0^\circ]_8$ için 201.83 MPa , $[30^\circ / -30^\circ]_8$ için 149.09 MPa ve $[45^\circ / -45^\circ]_8$ için 129.48 MPa şeklinde bir dağılım elde edilmiştir. Basma gerilmelerinde de 196.46 MPa, 178.92 MPa ve 105.19 MPa ile yine aynı dizilim sırasında görülmüştür.

Oluşturulan modellerin analizi sonucu Von Mises gerilmeleri çıkarılmış ve Şekil 8 'de grafikler halinde verilmiştir.



Şekil 8. Çekme yükü uygulanması sonucu bağlantının tamamı için Von Mises gerilmelerin grafiksel gösterimi

Oluşturulan 36 model arasında modelin tamamındaki Von Mises gerilme değerleri incelendiğinde her oryantasyon açısı için minimum ve maksimum gerilmeler Çizelge 7 'de verilmiştir.

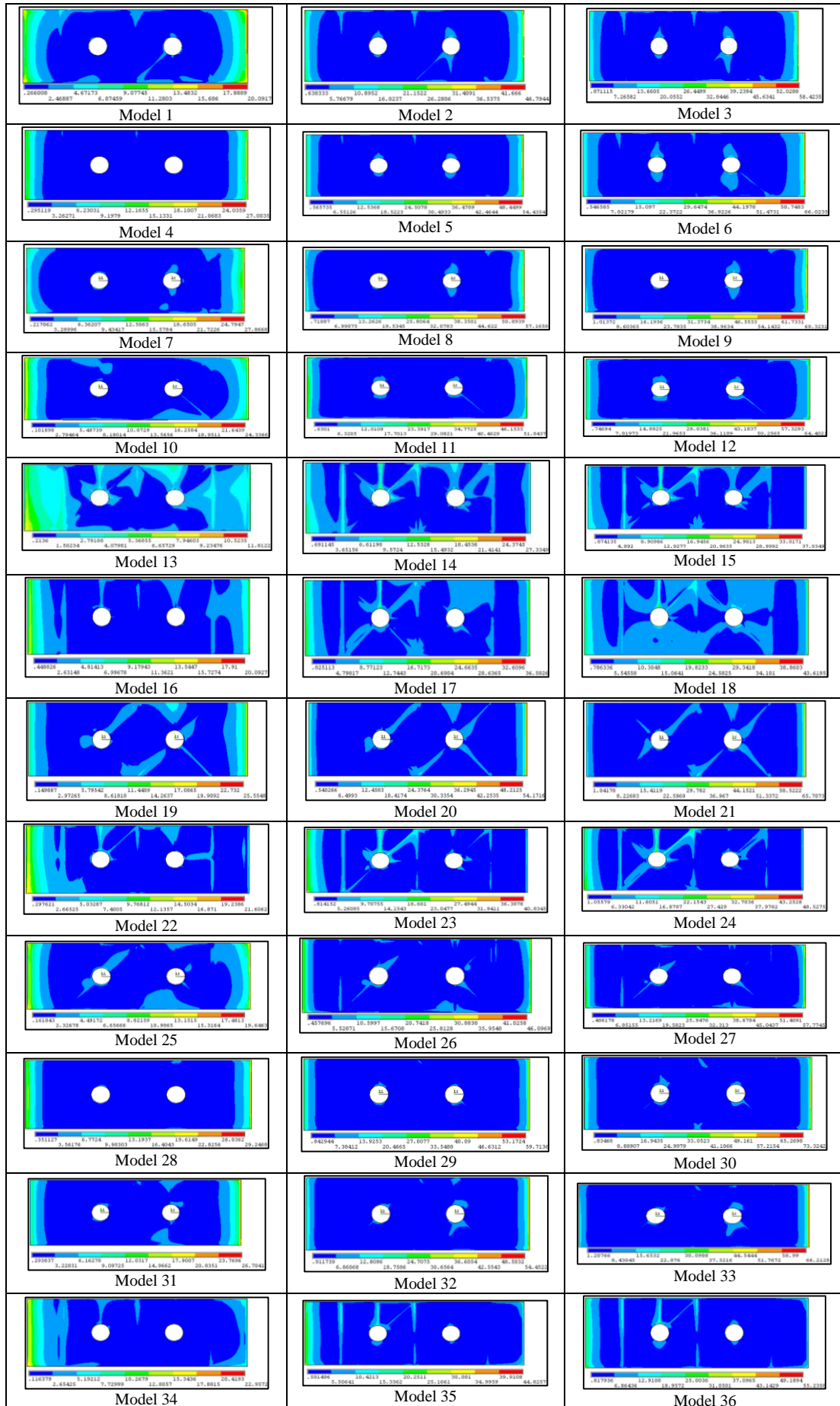
Çizelge 7. Minimum ve maksimum Von Mises gerilmeleri

Oryantasyon Açısı	Alt Plaka	Üst Plaka	Yapıştırıcı	Gerilme Değeri
Minimum Von Mises	Cam Epoksi	Cam Epoksi	3	74.37 MPa
Maksimum Von Mises	Karbon Epoksi	Cam Epoksi	3	134.34 MPa
Minimum Von Mises	Cam Epoksi	Cam Epoksi	3	89.43 MPa
Maksimum Von Mises	Cam Epoksi	Karbon Epoksi	1	206.09 MPa
Minimum Von Mises	Cam Epoksi	Cam Epoksi	2	72.94 MPa
Maksimum Von Mises	Karbon Epoksi	Cam Epoksi	1	187.80 MPa

Maksimum Von Mises gerilmelerine göre değerlendirme yapılırsa en yüksekten düşüğe doğru sıralandığında X yönündeki gerilmelere benzer şekilde $[0^\circ / 0^\circ]_8$ için 206.09 MPa, $[30^\circ / -30^\circ]_8$ için 187.80 MPa ve $[45^\circ / -45^\circ]_8$ için 134.34 MPa şeklinde bir dağılım elde edilmiştir.

Çekme Yükü Sonucu Yapıştırıcı Tabakasındaki Bulgular

Oluşturulan modellerin analizi sonucu yapıştırıcıda oluşan Von Mises gerilmeleri çıkarılmış ve Şekil 9 'da gerilme dağılımlarını gösteren resimler halinde verilmiştir.



Şekil 9. Yapıştırıcıda oluşan Von Mises gerilmeleri

Yapıştırıcıdaki Von Mises gerilme değerleri Şekil 9 'da soldan sağa doğru aynı varyasyonun yapıştırıcının Elastisite modülü artışına göre dizilmiştir. Yapıştırıcıdaki Elastisite modülü artışı ile Von Mises gerilmeleri de artmıştır.

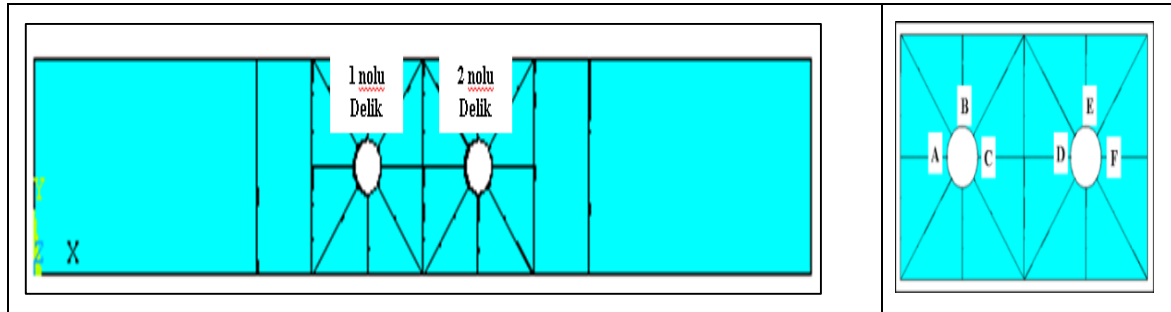
Yapıştırıcı tabakasındaki Von Mises gerilme değerleri incelendiğinde, minimum ve maksimum çekme ve basma gerilmeleri Çizelge 8 'de verilmiştir.

Çizelge 8. Yapıştırıcıda oluşan minimum ve maksimum Von Mises gerilmeleri

	Oryantasyon Açısı	Alt Plaka	Üst Plaka	Yapıştırıcı	Gerilme Değeri
Minimum Von Mises	[45°/-45°] _s	Karbon epoksi	Karbon epoksi	1	20.09 MPa
Maksimum Von Mises		Karbon epoksi	Cam epoksi	3	69.32 MPa
Minimum Von Mises	[0° / 0°] _s	Karbon epoksi	Karbon epoksi	1	11.81 MPa
Maksimum Von Mises		Karbon epoksi	Cam epoksi	3	65.71 MPa
Minimum Von Mises	[30°/-30°] _s	Karbon epoksi	Karbon epoksi	1	19.65 MPa
Maksimum Von Mises		Cam epoksi	Cam epoksi	3	73.32 MPa

Çekme yükü sonucu bağlantıda delik bölgeleri için elde edilen bulgular

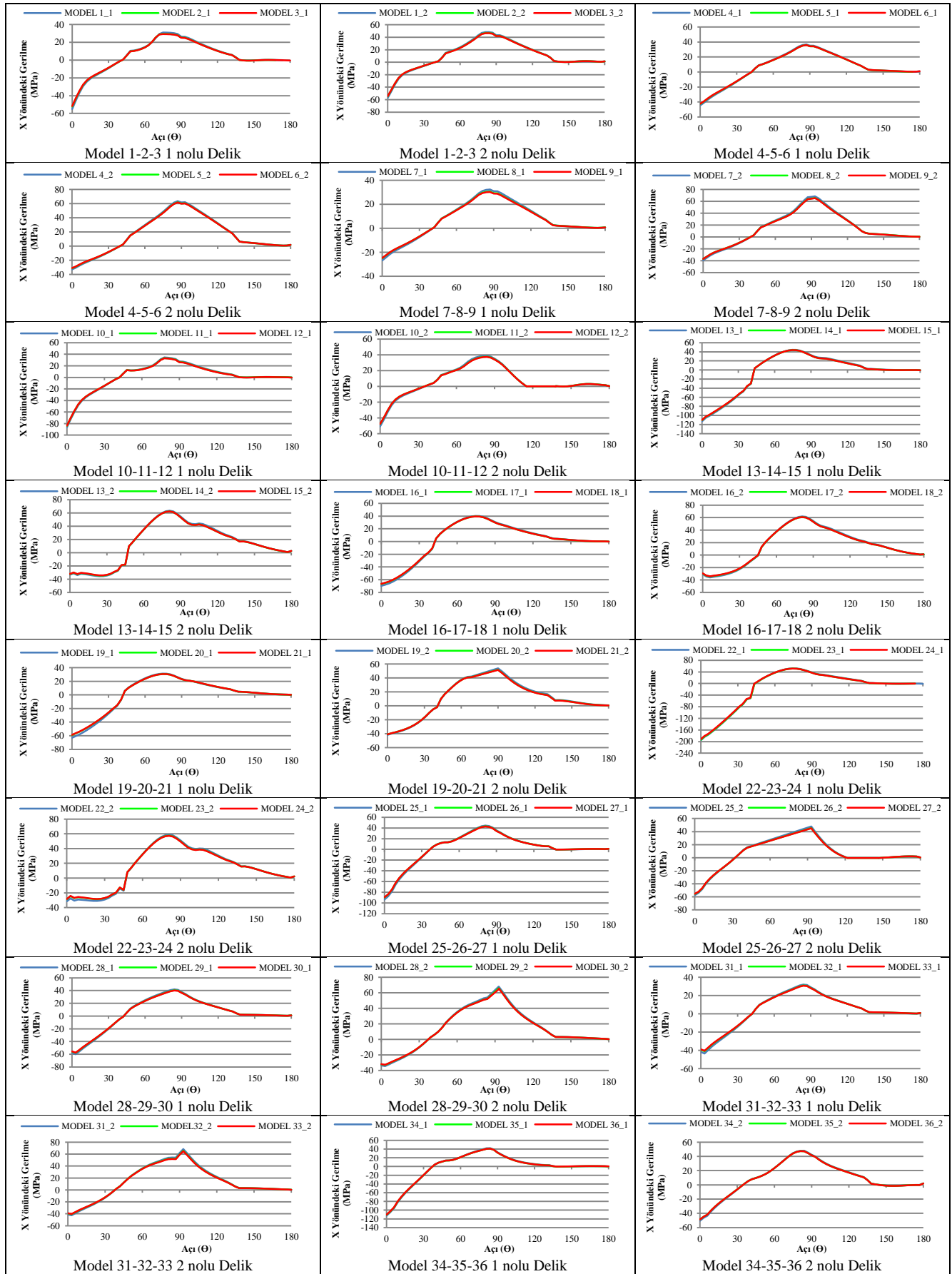
Şekil 10 'da delik bölgeleri için gerilmelerin tanımlandığı doğrultular verilmiştir. Gerilmeler Şekil 10 'de gösterilen A-C ve D-F doğrultuları tanımlanarak hesaplanmıştır. Bu doğrultular boyunca dönme açısı A ve D noktalarında $\theta = 0^\circ$, B ve E noktalarında $\theta = 90^\circ$, C ve F noktalarında $\theta = 180^\circ$ olacak şekilde tanımlanmıştır. Deliklerin sabitlenmiş olan uçta olan 1 nolu delik çekme yükünün uygulandığı kısımda olan ise 2 nolu delik olarak adlandırılmıştır (Şekil 10).



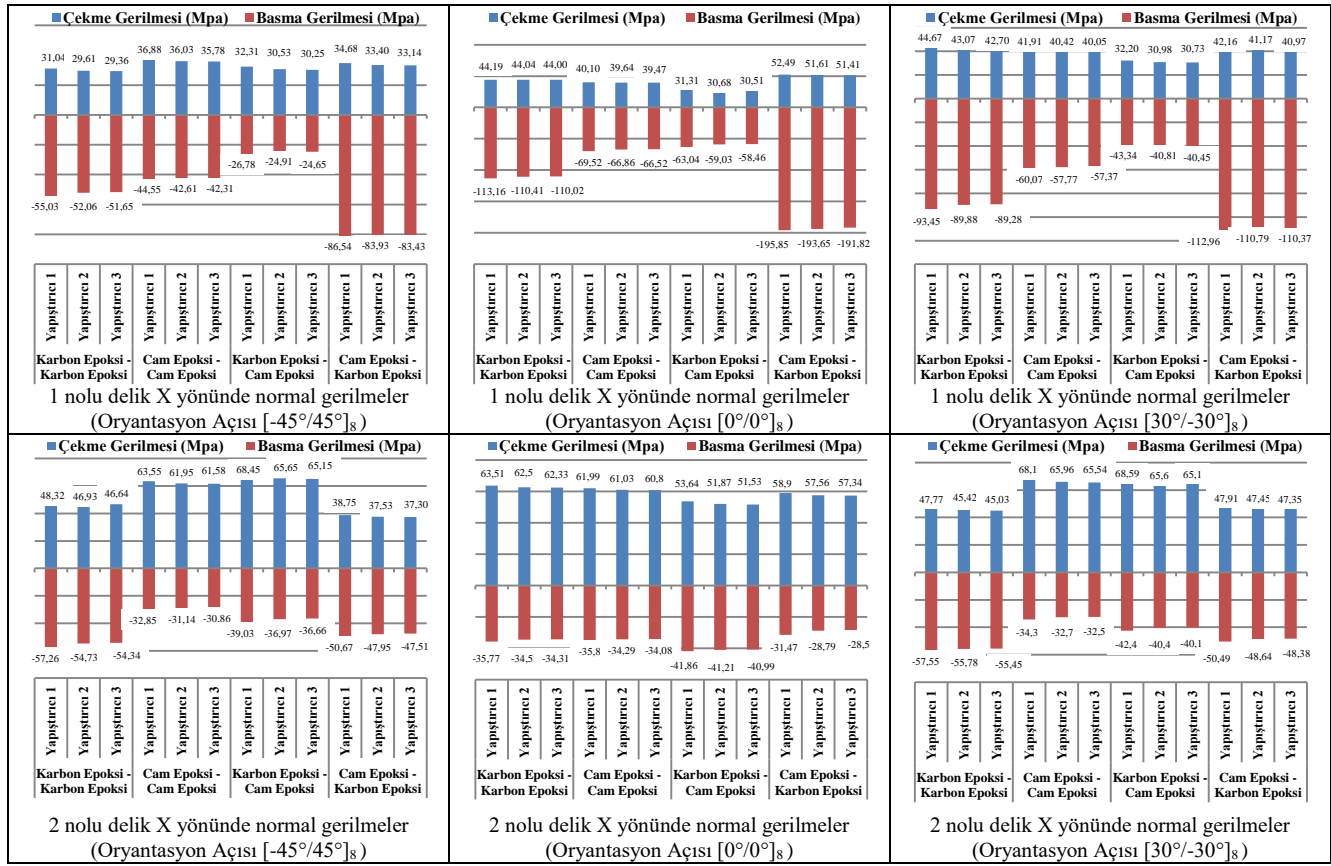
Şekil 10. Deliklerin numaralandırılması ve gerilmelerin tanımlandığı doğrultular

Şekil 11 'deki gerilme değerleri incelendiğinde Elastisite modülü 670 MPa olan yapıştırıcı ile 3300 MPa olan yapıştırıcı arasında delik çevrelerinde oluşan gerilmeler artış göstermiş 3300 MPa ile 5000 MPa yapıştırıcılar arasında fark ihmal edilebilir seviyede görülmüştür. Model 1, model 2 ve model 3 için değerlendirilecek olursa 1 nolu delikte silindirik koordinatlarda maksimum basma gerilmeleri sırasıyla 55.03 MPa, 52.06 MPa ve 51.65 MPa olarak bulunmuştur.

Deliklerde çekme yükü sonucu oluşan çekme ve basma gerilmelerinin maksimum ve minimum değerleri Şekil 12 'de grafikler halinde verilmiştir.



Şekil 11. Çekme yükü uygulanması sonucu deliklerde A-C ve D-F boyunca silindirik koordinatlarda x yönünde oluşan normal gerilmelerin grafiksel gösterimi



Şekil 12. Çekme yükü uygulanması sonucu deliklerde 1 ve 2 nolu deliklerde A-C ve D-F boyunca silindirik koordinatlarda x yönünde oluşan maksimum ve minimum normal gerilmeler

Oluşturulan 36 model arasında 1 ve 2 nolu delik etrafındaki silindirik koordinatlarda X yönünde normal gerilme değerleri incelendiğinde üst plakanın çekme yüküne maruz kalması sonucu delik kenarlarında özellikle 1 nolu delikte basma yükünün daha etkili olduğu görülmüştür. Bulunan maksimum basma gerilmeleri Çizelge 9 'da verilmiştir.

Çizelge 9. 1 nolu delik etrafındaki silindirik koordinatlarda X yönünde oluşan maksimum basma gerilmeleri

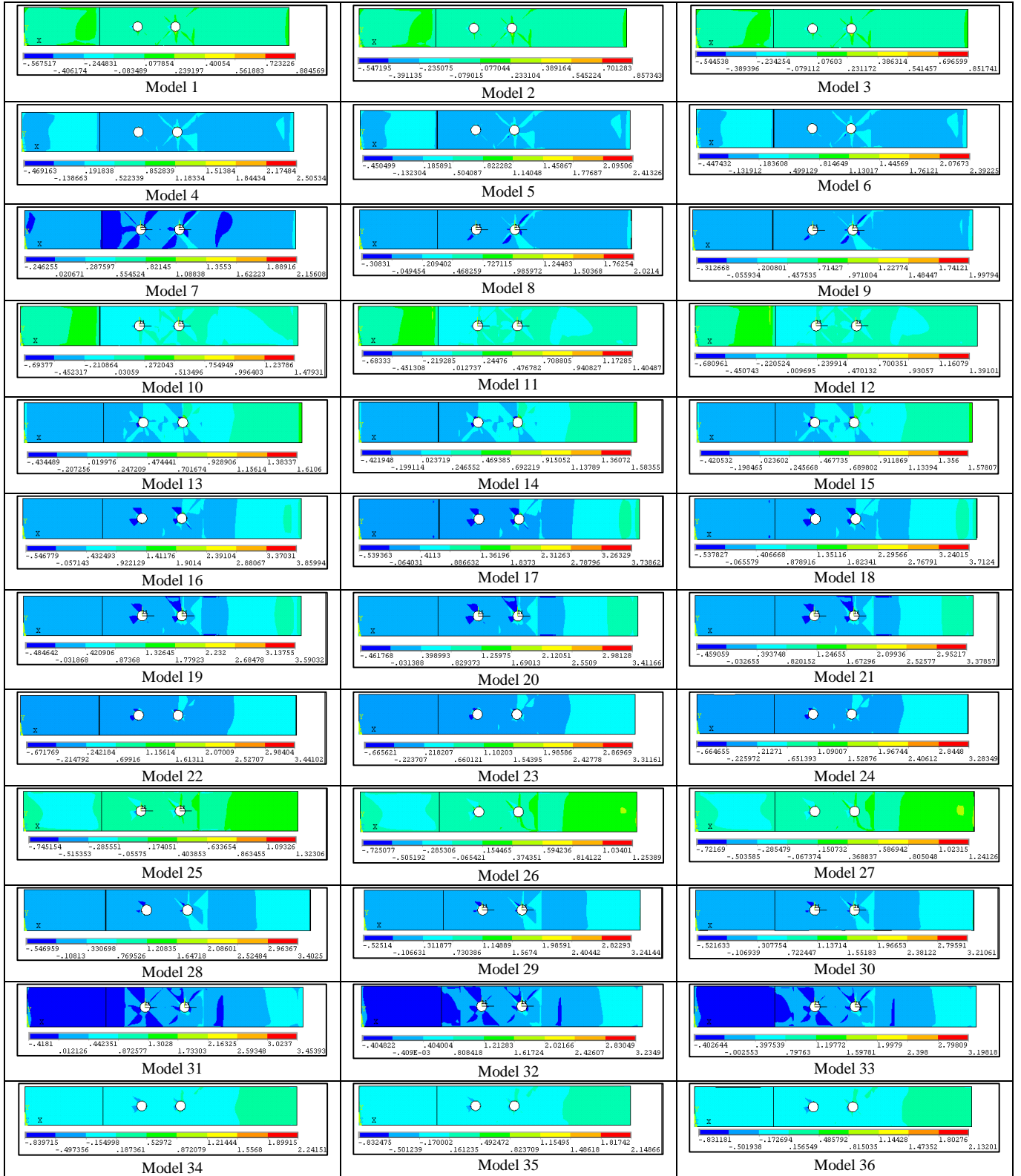
	Oryantasyon Açısı	Alt Plaka	Üst Plaka	Yapıştırıcı	Gerilme Değeri
Maksimum Basma	[45° / -45°] ₈	Cam epoksi	Karbon epoksi	1	86.54 MPa
Maksimum Basma	[0° / 0°] ₈	Cam epoksi	Karbon epoksi	1	195.85 MPa
Maksimum Basma	[30° / -30°] ₈	Cam epoksi	Karbon epoksi	1	112.96 MPa

1 nolu delik etrafındaki silindirik koordinatlarda X yönünde maksimum basma gerilme değerlerine göre değerlendirme yapılırsa en yüksekte düşüğe doğru sıralandığında [0° / 0°]₈ için 195.85 MPa, [30° / -30°]₈ için 112.96 MPa ve [45° / -45°]₈ için 86.54 MPa şeklinde bir dağılım elde edilmiştir.

Kompozit Plakalarda Tsai-Wu Strength Endeksi

Tsai-Wu hasar kriteri, çekme ve basmada farklı mukavemetlere sahip olan anizotropik kompozit malzemeler için yaygın olarak kullanılan bir malzeme başarısızlık teorisidir. Tsai-Wu kriteri tabakalı kompozit plakalarda, deneysel olarak belirlenmiş malzeme mukavemet parametrelerine göre malzeme hasarını tahmin eder.

Çalışmada delinmiş tabakalı kompozit plaka ve delik çevrelerinde bu hasar kriterine göre değerlendirme yapılmıştır.



Şekil 14. Kompozit tabakalı plakalarda hesaplanan Tsai-Wu Hasar İndeksi

Tsai Wu hasar kriterine göre değerlendirme yapıldığında ise çekme gerilmesine göre Model 1,2 ve 3 olarak adlandırılan alt plaka karbon epoksi, üst plaka karbon epoksi, yapıştırıcı 1,2 ve 3 oryantasyon açısı $[45^\circ / -45^\circ]_8$ olan modelin Tsai Wu hasar kriteri 1'in altında bulunmuş diğer modellerde 1'in üzerindedir. Basma gerilmesi açısından değerlendirildiğinde ise tüm modellerin delik çevresinde gerilme artışı nedeniyle hasar kriteri 1'in altında bulunmuştur.

Yapıştırıcı Elastisite modülünün artışıyla yapıştırıcıda Von Mises gerilmelerinin de arttığı görülmüştür. Kırkayak (2019) yaptığı çalışmada yapıştırıcıda belli bölgelerde oluşan Von Mises gerilmeleri azaltmak için Elastisite modülü düşük yapıştırıcı kullanmış ve sonuçlarında daha düşük o bölgelerde daha düşük gerilmeler elde etmiştir. Bu sonuçlar uyumludur.

Çalışmada 3 farklı epoksi türü yapıştırıcı ile birleştirilmiş tabakalı kompozit plakalar arasında delik çevresi gerilme değerleri incelendiğinde Elastisite modülü 670 MPa olan yapıştırıcı ile 3300 MPa olan yapıştırıcı arasında delik çevrelerinde oluşan gerilmeler artış göstermiş 3300 MPa ile 5000 MPa yapıştırıcılar arasında fark ihmal edilebilir seviyede görülmüştür.

Delik çevresinde görülen maksimum basma gerilmeleri değerlendirildiğinde en düşük $[45^\circ / -45^\circ]_8$ oryantasyon açısına sahip modellerde en yüksek ise $[0^\circ / 0^\circ]_8$ oryantasyon açısına sahip modellerde bulunmuştur. Genel dağılıma bakıldığında da en yüksekten düşüğe doğru sıralandığında $[0^\circ / 0^\circ]_8$, $[30^\circ / -30^\circ]_8$ ve $[45^\circ / -45^\circ]_8$ şeklinde bir dağılım elde edilmiştir. Yapılan analizlerin sonuçları Karakılıç ve arkadaşlarının (2016) bulduğu sonuçlar ile benzerdir. Özellikle 0° - 45° fiber takviye açıları için gerilme yığılması faktörü düşmüştür.

Tsai Wu hasar kriterine göre değerlendirme yapıldığında ise çekme gerilmesine göre Model 1,2 ve 3 olarak adlandırılan alt plaka karbon epoksi, üst plaka karbon epoksi, yapıştırıcı 1,2 ve 3 oryantasyon açısı $[45^\circ / -45^\circ]_8$ olan modelin Tsai Wu Failure kriteri 1'in altında bulunduğu için bu çekme yükünde güvenli olduğu görülmüştür. Diğer modeller bu yük altında Tsai Wu hasar kriteri 1'in üzerinde bulunduğu için çekme gerilmesi altında hasara uğrayabilir. Aynı modellerin farklı oryantasyon açılarındaki durumlarına bakılacak olursa delik etrafındaki gerilmeler modelin tamamındaki gerilme dağılımlarına benzer şekilde en güvenli modelden en az güvenli modele doğru $[45^\circ / -45^\circ]_8$, $[30^\circ / -30^\circ]_8$ ve $[0^\circ / -0^\circ]_8$ dizilimine göre sıralanabilir. Basma gerilmesi açısından değerlendirildiğinde ise tüm modellerin hasar kriteri 1 'in altında bulunmuştur ve güvenli bölgededir.

SONUÇ

Bu çalışmada 3 farklı epoksi yapıştırıcı ile yapıştırılmış ve aynı zamanda çift pim ile bağlantı yapılmış aynı veya farklı cinsten ve farklı oryantasyon açılara sahip tabakalı kompozit plakalardan oluşan otuz altı farklı modelde meydana gelen gerilme değerleri ve dağılımları incelenmiştir. Çalışmada bağlantı üç boyutlu olarak modellenmiş ve kontak analiz yapılmıştır. Oluşturulan bu modele 2 kN çekme yükü uygulanmış ve tabakalarda ve delik çevrelerinde meydana gelen gerilmeler incelenmiştir. Buna ilave olarak hasar kriterlerinden Tsai-Wu hasar kriterine göre sonuçlar incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Yapıştırılmalı bağlantılarda Yapıştırıcı Elastisite modülündeki artış ile birlikte bir noktaya kadar delik çevrelerinde gerilmeyi azaltmaya etkisi olup bir noktadan sonra etkisi artış oranında artmamaktadır. Bu nedenle yapıştırıcı seçiminde Elastisite modülünün yanında yapıştırıcının diğer özellikleri daha çok önem kazanmaktadır.

Kullanılan kompozit malzemenin fiber oryantasyon açısı 0° 'den 45° 'ye doğru arttıkça delik çevrelerinde oluşan maksimum basma gerilmeleri azalmaktadır.

Tsai Wu hasar indeksine göre değerlendirme yapıldığında alt plaka karbon epoksi üst plaka karbon epoksi ve $[45^\circ / -45^\circ]_8$ dizilimine sahip modellerin bu çekme yükünde hasara karşı en güvenilir olduğu tespit edilmiştir. Bu da karbon epoksi malzemenin dayanımının yüksek olması ve dizilim açısındaki artışın gerilmeyi düşürmesi nedeni ile beklendiği gibidir.

KAYNAKLAR

- Aldaş K, Şen F, 2011. Karma Bağlantı Uygulanmış Farklı Metal Plakalarda Meydana Gelen Gerilmelerin İncelenmesi. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8 (2): 1-12
- Alyanak İ, Şen F, 2015. Paralel Çift Pim Uygulanmış ve Yapıştırılmış Karma Bağlantılı Kompozit Plakaların Çekme Yüğü Altında Gerilme Analizi. *Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2: 11-23
- Apalak M K, Aldaş K, Şen F, 2003. Thermal non-linear stresses in an adhesively bonded and laser-spot welded single-lap joint during laser-metal interaction. *Journal of Materials Processing Technology*, 1–19.
- Aydın S, Solmaz M, Turgut A, 2011. Epoksi ve Akrilik Bazlı Yapıştırıcıların Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, 383-388
- Beylergil B, Cunedioğlu Y, Aktaş A, 2011. Experimental and Numerical Analysis of Single Lap Composite Joints with Inter-adherent Fibers. *Composites: Part B*, 42: 1885-1896
- Callister W D, Retwisch D G, 2015. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. Nobel Akademik Yayıncılık
- Çitil Ş, Temiz Ş, Özel A, 2012. Çekmeye Maruz Ara Boşluklu Yapıştırma Bağlantılarında Gerilme Analizi. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (2): 173-190
- He X, 2010. Effect of Mechanical Properties of Adhesives on Stress Distributions in Structural Bonded Joints. *Proceedings of the World Congress on Engineering London: International Association of Engineers*: 1168-1172
- Karakılıç S, Özbay M, Adin H, 2016. Dairesel delikli kompozit levhalarda gerilme yığılımlarının incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 7 (1): 113-128
- Karakuzu R, Taylak N, İçten B M, Aktaş M, 2008. Effects of geometric parameters on failure behavior in laminated composite plates with two parallel pin-loaded holes. *Composites Structures*, 85: 1-8
- Kırkayak L, 2019. Yapıştırma bağlantılı kompozitlerde yapıştırma geometrisinin gerilme dağılımına Etkisi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25 (1): 27-33
- Kiral B G, 2010. Effect of the clearance and interference-fit on failure of the pin-loaded composites. *Materials and Design*, 31: 85-93
- Kishore A N, Malhotra S K, Prasad N S, 2009. Failure analysis of multi-pin joints in glass fibre/epoxy composite laminates. *Composite Structures*, 91: 266-277
- Liao L, Huang C, Sawa T, 2013. Effect of adhesive thickness, adhesive type and scarf angle on the mechanical properties of scarf adhesive joints. *International Journal of Solids and Structures*, 50: 4333-4340.
- Naveenraj A, Karthick R, Baskaran P, 2020. Tensile Strength Analysis of Serially Pinned Joints in E-Glass Composite Plates. *Material Today: Proceedings*, 21: 78-82
- Okutan B, Karakuzu R, 2003. The strength of pinned joints in laminated composites. *Composites Science and Technology*, 63: 893-905
- Özel A, Yazıcı B, Akpınar S, Aydın M D, Temiz Ş, 2014. A Study on the Strength of Adhesively Bonded Joints with Different Adherents. *Composites: Part B*, 62: 167-174
- Pakdil M, Şen F, Sayman O, 2009. Damage Development in Bolted Composites with Clearance Subjected to Preload. *International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS)*, 1 (4): 52-66
- Sayman O, 2012. Elasto-plastic stress analysis in an adhesively bonded single-lap joint. *Composites: Part B*, 43: 204-209.
- Şen F, Pakdil M, Sayman O, Benli S, 2008. Experimental failure analysis of mechanically fastened joints with clearance in composite laminates under preload. *Materials and Design*, 29: 1159-1169
- Turan K, Kaman M O, Gür M, 2010. Pim Bağlantılı Tabakalı Kompozit Levhalarda Fiber Takviye Açısının Hasar Tipine Etkisi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (2): 213-220
- Wahab M A, 2014. *The Mechanics of Adhesives in Composite and Metal Joints*. Pennsylvania. DEStech Publications Inc
- Zhou Y, Fei Q, Tao J, 2016. Profile design of loaded pins in composite single lap joints: From circular to non-circular. *Results in Physics*, 6: 471-480.

Güçlendirilmiş Bakır Esaslı Kompozit Malzemelerin Mikroyapı ve Sertlik Özellikleri

Emine ŞAP^{1*}

ÖZET: Deneysel olarak yapılan bu çalışmada, toz metalurjisi metodu kullanılarak Cu-Mo/SiC_p metal matrisli kompozit malzeme imal edilmiştir. Bakır ana matris içerisine ağırlıkça % 5, % 10 ve % 15 oranlarında Mo-SiC_p tozları eklenerek toz karışımlar elde edilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla tozlar bir turbula cihazında yaklaşık dört saat karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımlara 600 MPa basınç uygulanarak soğuk pres yapılmış olup numuneler oluşturulmuştur. Sonraki aşamada şekillendirilen numuneler argon gazı eşliğinde farklı 2 sinterleme süresi kullanılarak 1000 °C sıcaklıkta sinterleme işlemi uygulanmıştır. Üretilen numuneler yoğunluk, mikroyapı ve sertlik deneylerine tabi tutulmuştur. Deneyler neticesinde, takviye tozlarının mikroyapıları belirgin bir şekilde ortaya çıkmış ve sertlik değerlerinde de artışlar tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompozit malzemeler, toz metalurjisi, mikroyapı, sertlik

Microstructure and Hardness Properties of Reinforced Copper-Based Composite Materials

ABSTRACT: In this experimental study, composite material with Cu/Mo-SiC_p metal matrix was produced by using powder metallurgy method. Powder mixtures were obtained by adding 5 wt.%, 10 wt.%, and 15 wt.% Mo-SiC_p powders to the copper main matrix. The powders were mixed in a turbula for approximately four hours to obtain a homogeneous mixture. Prepared mixtures was made by applying cold press pressure of 600 MPa and samples were formed. In the next step, the samples formed were sintered at 1000 °C using 2 different sintering times in the presence of argon gas. Density, microstructure and hardness tests were applied to the produced samples. As a result of the experiments, the microstructures of the reinforcing powders were clearly revealed and increases in the hardness values were found.

Keywords: Composite materials, powder metallurgy, microstructure, hardness

¹Emine ŞAP (Orcid ID: 0000-0002-7739-0655), Bingöl Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Bingöl, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Emine ŞAP, e-mail: esap@bingol.edu.tr

GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle beraber artan talep, malzeme alanındaki çalışmaların da artmasına sebep olmuştur. Malzeme alanındaki çalışmalardan biri de metal matrisli kompozit (MMK) üretimidir (Uzun ve ark., 2018). Metal matrisli kompozitler, kimyasal ve fiziksel olarak birkaç farklı ürünün birleştirilmesiyle elde edilen, ana matris malzemesi demir (Fe), bakır (Cu) ve alüminyum (Al) gibi metalik malzemelerden oluşan alaşımlar olarak isimlendirilebilir. Bu alaşımların üretim yöntemlerinden biri de Toz metalurjisi (T/M) metodudur. Metal tozlarının birbiriyle belirli oranlarda karıştırılması ve karıştırılan tozların bir kalıp aracılığıyla sıkıştırılarak kompozit malzeme üretim sürecine T/M yöntemi denir (Özyürek ve ark., 2019). Sıkıştırılan parçalar kalıp şeklini alır ve daha sonra metalurjik olarak birleşme için kontrollü bir atmosfer fırınında sinterleme işlemi yapılır. T/M'nin önemli bir avantajı da, farklı yöntemlerle üretilmesi zor olan parçaların kolaylıkla üretilebilmesine olanak sağlamasıdır (Urtekin ve ark., 2020; Yönetken, 2019). Bu yöntemle malzeme israfı önlenmekte ve toz üretimi sırasında ince ölçekli dentritik yapıların hızlı bir şekilde katılaşmaya neden olması mekanik özelliklerin gelişmesine yol açmaktadır. Birçok avantajına rağmen T/M, toz üretiminin maliyetli olması sebebiyle bazı imalat yöntemlerinden daha az ekonomiktir (Uzun ve Usca, 2018).

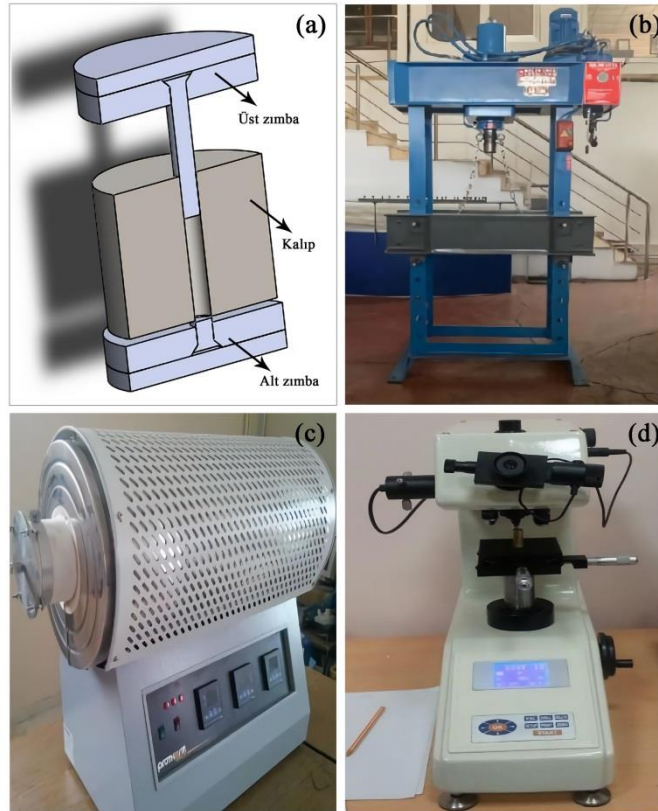
Bakır ve alaşımları, elektrik, termal ve korozyon gibi mükemmel özellikleri sebebiyle birçok endüstri alanında geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Islak ve ark., 2019; Karakulak, 2017; Özgün ve Bulut, 2020). Bakır-Molibden (Cu-Mo) alaşımlarının elektrik ve otomotiv sanayisinde tercih edildiği bilinmektedir (Aguilar ve ark., 2014; Aguilar ve ark., 2007). Bu alaşımlar, yüksek termal iletkenliğe, düşük ısıl genleşme modülüne ve yüksek sıcaklıklarda çok iyi mekanik özelliklere sahiptir (Zhou ve ark., 2010). Cu-Mo alaşımları, ısı alıcıları, elektronik paketleme aygıtları ve vakum teknolojileri gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Gür ve ark., 2019). Cu-Mo alaşımları son yıllarda yeni bir kompozit türü olarak kabul edilmektedir (Dos Santos ve ark., 2019; Martínez ve ark., 2007). Metal matrisli kompozitler çok iyi mekanik özelliklerinden dolayı bazı endüstrilerde ihtiyaçları karşılamak amacıyla kullanılabilir ve geleneksel güçlendirilmemiş ürünlere göre eşsiz bir avantaj sağlamaktadır (Kırık ve ark., 2013). Bu sebeple, havacılık ve uzay endüstrilerinde tercih edilmektedir. Silisyum karbür (SiC_p) birçok teknolojik malzemede kullanılmakla beraber genellikle saflık derecesine göre metalurjik, abrasif ve sinter amaçlı olarak da kullanılabilir. SiC_p 'ler, kimya endüstrisinde kaplama ve valflerde, kum borularında, lens kalıplarında, roket memelerinde vb. birçok teknolojide sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, aşınma ve havacılık endüstrisinde yakıt deposu, pompa ve kalıplarda SiC_p uygulamaları tercih edilmektedir.

Bu çalışmada ana matris olarak kullanılan bakır tozları içerisine üç farklı oranda Mo ve SiC_p toz partikülleri eklenerek karışım tozlar elde edilmiştir. Karışım tozlar bir karıştırıcı turbula cihazında ortalama dört saat boyunca karıştırılmış ve tek eksenli hidrolik bir preste 600 MPa basınçta sıkıştırılmıştır. Şekillendirilen numuneler 2 farklı sinterleme süresi ile 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin yoğunluk, mikroyapı ve sertlik deneyleri yapılmıştır. Deneyler neticesinde saf bakır ve farklı oranlarda üretilen Cu-Mo/ SiC_p kompozitleri karşılaştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada atomizasyon yöntemiyle imal edilen küresel formdaki Cu (% 99.90 ≥ saflık, 44 µm ortalama toz boyutu) tozları ana matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Takviye elemanı olarak ise Mo (% 99.95 ≥ saflık, 44 µm ortalama toz boyutu) ve SiC_p (% 99.00 ≥ saflık, 45-75 µm ortalama toz boyutu) tozları ham madde olarak kullanılmıştır. Çizelge 1.'de deneylerde kullanılan toz partiküllerinin bazı özellikleri verilmiştir. Ana matris içerisine takviye malzemesi olarak kullanılan toz partikülleri ağırlıkça % 5 - % 10 - % 15 oranlarında ilave edilmiştir. Çizelge 2.'de deneylerde

kullanılan toz partiküllerinin ağırlıkça oranları görülmektedir. Tozlar, Nanokar Kimyevi Maddeler San.ve Tic. Ltd.Şti. firmasından temin edilmiştir. Tozların tartılmasında Radwag PS 6000.R1 0.0001 gr. hassasiyetli terazi kullanılmıştır. Hassas terazide tartılan tozlar, homojen bir karışım oluşturmak amacıyla oda sıcaklığında bir turbula karıştırıcıda 4 saat süresince karıştırılmıştır. Numunelerin kalıptan kolay çıkarılması amacıyla kalıbın iç cidarları çinko stearat ile yağlanmıştır. Karışım tozları tek eksenli hidrolik bir preste 600 MPa basınç uygulanarak sıkıştırılmıştır. Şekillendirilen numuneler Protherm Furnaces elektrikli sinter fırınında koruyucu Argon gazı eşliğinde 1 saat 1000 °C ve 2 saat 1000 °C olmak üzere iki farklı sinterleme süresinde sinterlenmiş ve kontrollü bir şekilde fırın içinde soğutulmaya bırakılmıştır. Çizelge 3.'te deneylerde kullanılan numunelerin üretim parametreleri görülmektedir. Bu işlemler neticesinde 12 mm çapında ve 18 mm uzunluğunda silindirik deney numuneleri başarıyla üretilmiştir. Şekil 1.'de deneylerde kullanılan ekipmanların fotoğrafları görülmektedir. Şekil 2.'de ham toz partiküllerinin SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğraflarında görülmektedir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan ekipmanların makro görüntüleri; a) Kalıp, b) Hidrolik pres, c) Sinter fırını, d) Sertlik cihazı

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan toz partiküllerinin bazı özellikleri

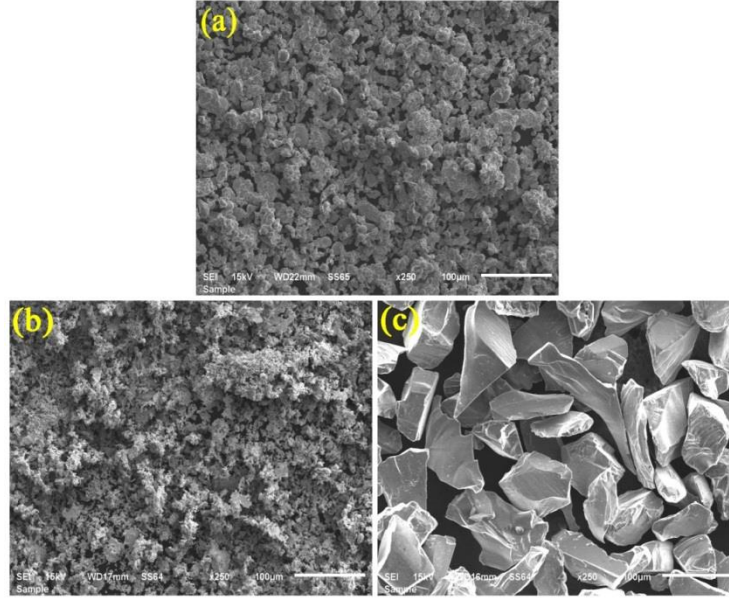
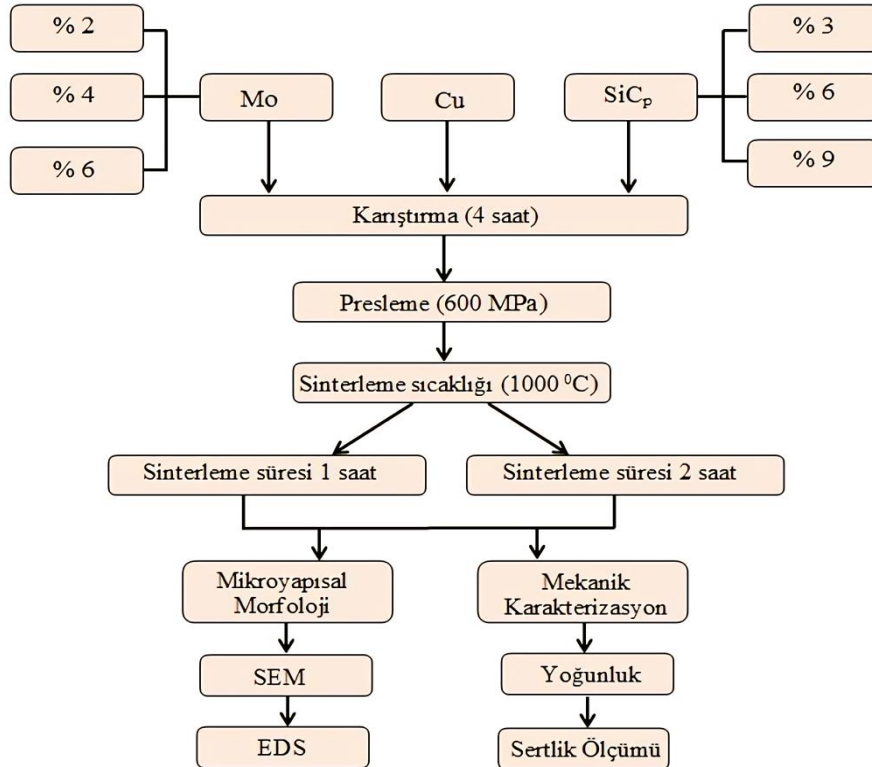
Tozlar	Yoğunluk (gr cm ⁻³)	Erime Sıcaklığı (°C)	Partikül Boyutu (µm)	Safılık (%)
Cu	8.96	1083	< 44	≥ 99.90
Mo	8.20	2610	< 44	≥ 99.95
SiC _p	3.21	2730	45-75	≥ 99.00

Çizelge 2. Deneylerde kullanılan toz partiküllerinin ağırlıkça oranları

Numuneler	Cu Oranı (%)	Mo Oranı (%)	SiC _p Oranı (%)	Numune Sayısı (Adet)
Saf Numune	100	-	-	6
% 5 Cu/Mo-SiC _p	95	2	3	6
% 10 Cu/Mo-SiC _p	90	4	6	6
% 15 Cu/Mo-SiC _p	85	6	9	6

Çizelge 3. Numune üretim parametreleri

Numune	Karıştırma süresi (saat)	Pres basıncı (MPa)	Sinterleme sıcaklığı ($^{\circ}$ C)	Sinterleme süresi (saat)
Cu/Mo-SiC _p	4	600	1000	1-2

Şekil 2. Ham tozların morfolojileri a) Cu tozu b) Mo tozu c) SiC_p tozu

Şekil 3. Deney aşamalarını gösteren çizelge

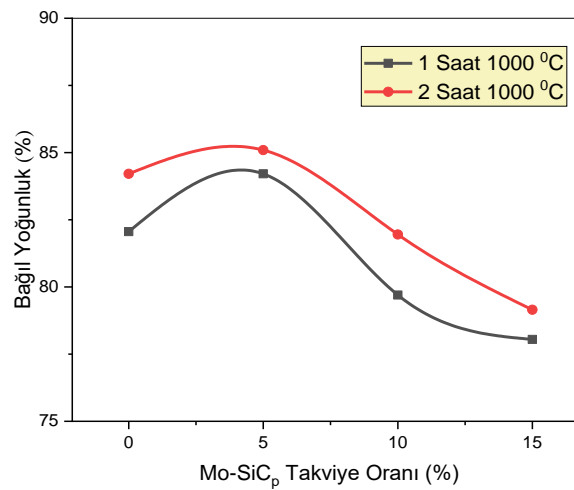
Üretilen sinterlenmiş numunelerin mikroyapı analizleri JEOL JSM 6510 marka (SEM) taramalı elektron mikroskopunda gerçekleştirilmiştir. SEM için numuneler sıraya 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 grid SiC kağıtları ile zımparalanmıştır. Yüzeyleri zımparalanan numuneler 3 µm elmas süspansiyon ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra numunelere, metalografik deneyler için

% 5 nital çözeltisi ile dağlama işlemi uygulanmıştır. Kütle ağırlıkları tespit edilen numunelerin yoğunlukları hesaplanarak kayıt altına alınmıştır. 3 farklı oranda takviye edilen ve 2 farklı sinterleme süresi ile sinterlenen numunelerin makro sertliğe etkilerini bulmak amacıyla Brinell sertlik yöntemi kullanılmıştır. Sertlik deneyleri BMS Hardness Testers cihazında yapılmıştır. Ölçüm başlangıcında 10 saniye boyunca 10 kg ön yük uygulanmıştır. Her numune için 5 sertlik ölçümü tespit edilmiş ve sonuçlar bu ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak tespit edilmiştir. Şekil 3.'de deney aşamalarını gösteren çizelge görülmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yoğunluk

Sinterleme sonrası kütleleri tespit edilen numunelerin hacim, çap ve uzunlukları belirlenmiştir. Şekil 4.'de farklı sinterleme sürelerine tabi tutulan Cu esaslı Mo-SiC_p takviyeli kompozitin bağıl yoğunluk grafiği görülmektedir.



Şekil 4. Üretilen numunelerin farklı sinterleme sürelerindeki bağıl yoğunluk grafiği

$$\rho_g = m/V \quad (1)$$

$$D_t = [(W_{Cu} \% \cdot D_{Cu}) + (W_{Mo} \% \cdot D_{Mo}) + (W_{SiCp} \% \cdot D_{SiCp})] \quad (2)$$

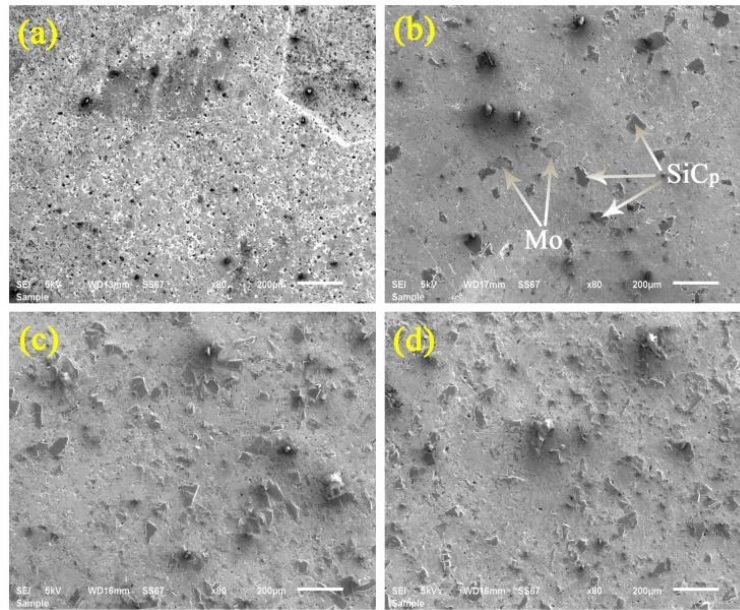
$$D_b = \rho_g / D_t \quad (3)$$

Burada ρ_g numunenin gerçek yoğunluğu (gr cm⁻³), m numune kütlesi (g) ve V numune hacmi (cm³) olarak adlandırılmaktadır. Gerçek yoğunluk Eşitlik 1.'e göre hesaplandı. Teorik yoğunluk ise Eşitlik 2.'ye göre hesaplandı. D_t numune teorik yoğunluğu (gr cm⁻³), D_{Cu} bakırın yoğunluğu (gr cm⁻³), D_{Mo} Molibdenin yoğunluğu (gr cm⁻³), D_{SiCp} Silisyum karbürün yoğunluğu (gr cm⁻³), $W_{Cu} \%$ ağırlıkça Cu yüzdesi, $W_{Mo} \%$ ağırlıkça Mo yüzdesi, $W_{SiCp} \%$ ağırlıkça SiC_p yüzdesi olarak temsil edilmektedir. Bağıl yoğunluk, Eşitlik 3.'te belirtildiği gibi gerçek yoğunluğun teorik yoğunluğa oranlanmasıyla elde edildi. 1 saat boyunca 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen numuneler arasında en yüksek yoğunluk değeri % 5 katkı oranına sahip numunede % 84.21 olarak tespit edilmiştir. 2 saat boyunca 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen numuneler arasında ise en yüksek yoğunluk değeri % 5 katkı oranına sahip numunede % 85.09 olarak tespit edilmiştir. Farklı sürelerin yoğunluğa etkisine bakacak olursak, 2 saat boyunca

1000 °C sıcaklıkta sinterlenen % 5 katkı oranına sahip numune % 85.09 değeri ile en yüksek yoğunluk değerine sahiptir. Buradan yola çıkarak sinterleme süresinin yoğunluğu artırdığı söylenebilir.

SEM Analizi

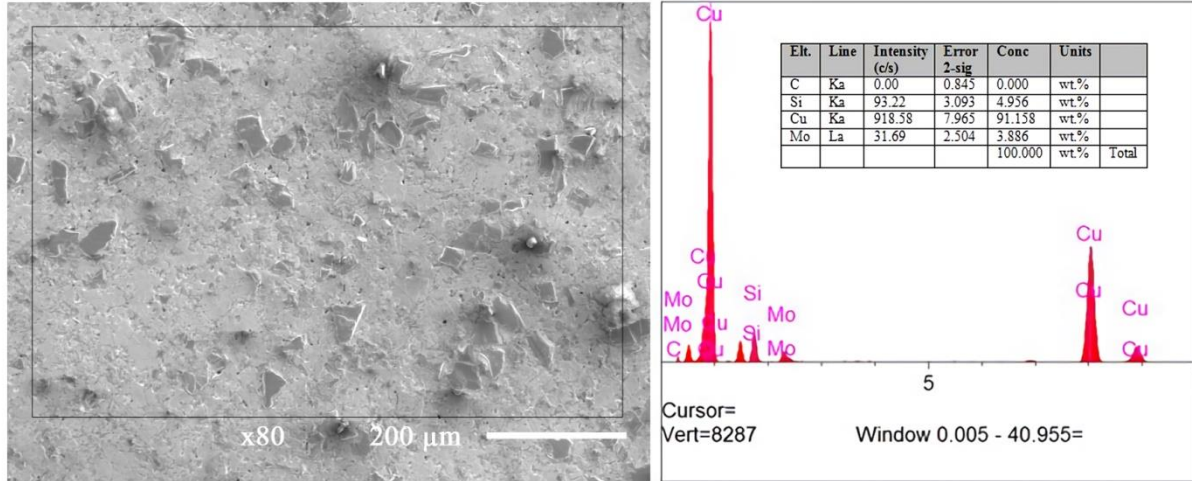
Farklı takviye oranlarında Mo-SiC_p içeren Cu ana matrisli numunelerin SEM fotoğrafları Şekil 5.'te görülmektedir. SEM fotoğraflarına bakıldığında saf numunenin daha büyük gözeneklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Takviye oranları arttıkça gözenek boyutlarında da ters orantılı olarak azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca SEM fotoğraflarında da görüldüğü gibi Cu içerisine farklı oranlarda takviye edilen Mo-SiC_p toz partiküllerinin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Homojen dağılım aynı zamanda gözeneklilik oranının azalmasına sebep olmaktadır. SEM fotoğraflarında mikroyapıdaki koyu ve açık renkli fazlar görülmektedir. Mo-SiC_p ilavesi ana matriste önemli değişikliklere neden olmuştur. Bunlardan biri takviye oranına paralel bir şekilde artış gösteren sertlik değerleridir. Bir diğeri de gözenek sayısının ve büyüklüklerinin azalması olarak söylenebilir. Genel olarak takviye ile güçlendirilmiş numunelerde düzensiz şekilli gözeneklere rastlanmamıştır ve mevcut gözeneklerin de elips şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ağırlıkça % 5 Mo-SiC_p ile güçlendirilmiş numunede en az gözeneklilik oranına rastlanmıştır. Ayrıca takviye ile güçlendirilmiş numunelerde iri taneli matrisler elde edildiği SEM fotoğraflarında net bir şekilde görülmektedir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi gözenekliliğin azalması, sinterleme süresinin yoğunluğu artırdığını desteklemektedir.



Şekil 5. Farklı takviye oranlarına sahip numunelerin SEM fotoğrafları a) Saf numune, b) % 5 Mo-SiC_p, c) % 10 Mo-SiC_p, d) % 15 Mo-SiC_p

EDS Analizi

Ağırlıkça % 10 Mo-SiC_p takviye oranına sahip numunenin SEM/EDS analizi fotoğrafı Şekil 6.'te görülmektedir. Çalışmada yüksek saflıkta toz partikülleri kullanılmıştır. Analiz fotoğrafından da görüldüğü gibi bakır pikleri oldukça yüksektir. Takviye partiküllerinin ana matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı, EDS analizi ve tablodan da görülmektedir. Farklı oranlarda üretilen numunelerden alınan SEM/EDS analizlerine göre tane sınırlarındaki element oranlarıyla, matris içerisindeki oranlar birbirini destekler niteliktedir.



Şekil 6. % 10 Mo-SiC_p takviye oranına sahip numunenin SEM-EDS analizi fotoğrafı

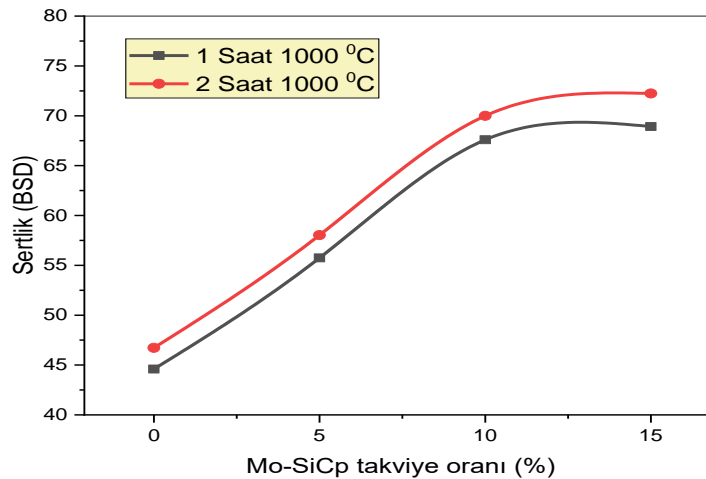
Sertlik Deneyi

Şekil 7.'te farklı takviye oranları ile güçlendirilmiş kompozitlerin sertlik grafiği görülmektedir. Sertlik deneyi için saf ve farklı oranlardaki kompozitlerden farklı sinterleme sürelerinde kullanılmak üzere her bir orandan üçer adet üretim yapılmıştır. Sertlik sonuçlarının tespitinde Brinel sertlik metodu uygulanmıştır. Brinel sertlik metodunda uygulanacak yükü tespit etmek amacıyla formül.4 kullanılmıştır.

$$P = CxD^2$$

(4)

Burada, P : Uygulanacak kuvvet (Kgf), C : Numune malzemesine göre değişen katsayı, D : Bilye çapı (mm) olarak uygulanmaktadır. Formülde hesaplama yapılırken bakır, pirinç ve bronz malzemelerde C katsayısı 10 alınarak kullanılmaktadır. Bilye çapı (D) ise 2.5 mm olarak uygulanmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre sertlik analizinde kullanılacak olan yük 62.5 kgf olarak tespit edilmiştir. Sertlik analizi için hazırlanan her numunenin 5 farklı bölgesinden alınmak üzere Brinell makro sertlik değerleri tespit edilmiştir. Belirlenen bu değerlerin aritmetik ortalaması alınarak ortalama sertlik değerleri belirlenmiştir. Bu sertlik değerleri kullanılarak sertlik-takviye oranı grafiği elde edilmiştir.



Şekil 7. Farklı takviye oranları ve farklı sinterleme sürelerine sahip numunelerin sertlik grafiği

Grafikten de görüldüğü gibi saf Cu ile farklı oranlarda ve farklı sinterleme sürelerine sahip Mo-SiC_p kompozitlerinin sertlik değerlerinde orantılı bir şekilde artış tespit edilmiştir. Takviye oranları arttıkça buna paralel olarak sertlik değerlerinde de artışlar tespit edilmiştir. Aynı zamanda 2 saat sinterleme süresine tabi tutulan numunelerin, 1 saat sinterleme süresine tabi tutulan numunelerden daha fazla sertlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir. En yüksek sertlik değerine 72.246 BSD ile % 15 takviye oranına ve 2 saat sinterleme süresine sahip numunede rastlanmıştır. Sertlik oranındaki bu artışın sebebi olarak, artan takviye oranı ve sinterleme süresinin mekanik özellikleri iyileştirdiği söylenebilir. Uzun ve ark. (Uzun ve ark., 2018) yaptıkları bir çalışmada Cu ana matris içerisine farklı oranlarda Krom Karbür (CrC) ilavesiyle üretilen kompozitlerin mikrosertlik ölçümleri sonucunda takviye oranının artmasına paralel olarak sertlik değerlerinde de artış olduğunu belirtmişlerdir

SONUÇ

Bu çalışmada Toz metalurjisi metodu kullanılmıştır. Ana matris olarak kullanılan yüksek saflıktaki Cu içerisine % 0-5-10-15 oranlarında Mo-SiC_p toz partikülleri takviye edilerek kompozit malzemeler imal edilmiştir. Farklı oranlarda ve 2 farklı sinterleme süresinde 1000 °C sinterleme sıcaklığı uygulanan bu kompozit malzemelerin mikroyapı ve sertlik özellikleri incelenmiş olup sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- Elde edilen verilere göre en yüksek yoğunluk değerine % 85.093 ile % 5 Mo-SiC_p takviye oranına sahip numunede ulaşılmıştır. Takviye oranı arttıkça % 5 oranına kadar yoğunluk değerlerinde artışlar daha sonra yoğunluk değerlerinde azalmalar tespit edilmiştir.
- SEM analizleri sonucunda mikroyapıda homojen bir dağılım tespit edilmiştir. Takviye oranı arttıkça gözeneklilik oranının azaldığı görülmüştür.
- Cu/Mo-SiC_p kompozit numunelerde takviye oranının ve sinterleme süresinin artmasına paralel olarak sertlik değerlerinde de artışlar olduğu tespit edilmiştir. Maksimum sertlik değerine 72.246 BSD ile % 15 takviye oranı ve 2 saat sinterleme süresine sahip numunede ulaşılmıştır. Takviye oranı ve sinterleme süresindeki artışın mekanik özellikler üzerinde olumlu bir etkiye neden olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Aguilar C, Guzmán D, Castro F, Martínez V, de Las Cuevas F, Lascano S, Muthiah T, 2014. Fabrication of nanocrystalline alloys Cu–Cr–Mo super saturated solid solution by mechanical alloying. *Materials Chemistry Physics*, 146(3): 493-502.
- Aguilar C, Ordonez S, Marín J, Castro F, Martínez V. 2007, Study and methods of analysis of mechanically alloyed Cu–Mo powders. *Materials Science Engineering: A*, 464(1-2): 288-294.
- Dos Santos D T, Salemi A, Cristofolini I, Molinari A, 2019. The tensile properties of a powder Metallurgy Cu–Mo–Ni diffusion bonded steel sintered at different temperatures. *Materials Science Engineering: A*, 759: 715-724.
- Gür AK, Yıldız T, Bozkurt N, 2019. 85/15 Bronz Kompozitinde Ni İlavesinin Üretim Parametrelerinde Elektriksel İletkenliğe Etkisi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 10(3): 981-988.
- Islak S, Çalgılı U, Hraam HR, Özorak C, Koç V, 2019. Electrical conductivity, microstructure and wear properties of Cu-Mo coatings. *Research on Engineering Structures Materials*, 5(2).
- Karakulak E, 2017. Toz Metalurjik Cu-Ti Malzemelerin Sinterlenmesi ve Karakterizasyonu/Sintering and Characterization of Powder Metallurgic Cu-Ti Alloys. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(1): 245-250.

- Kırık I, Özdemir N, Çalığülü U, 2013. Effect of particle size and volume fraction of the reinforcement on the microstructure and mechanical properties of friction welded MMC to AA 6061 aluminum alloy. *Kovove Materialy-Metallic Materials*, 51(4): 221-227.
- Martínez Vd P, Aguilar C, Marín J, Ordoñez S, Castro F, 2007. Mechanical alloying of Cu–Mo powder mixtures and thermodynamic study of solubility. *Materials Letters*, 61(4-5): 929-933.
- Özgün Ö, Bulut C, 2020. A novel mixing method for powder metallurgy copper-carbon nanotube composites. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 51(7): 982-991.
- Özyürek D, Şimşek İ, Dincel Ö, Şimşek D, 2019. Toz Metalürjisi Yöntemiyle Üretilen 17-4 PH Paslanmaz Çeliklerde Mo Miktarının Korozyon Davranışlarına Etkisi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8: 98-104.
- Urtekin L, Rahmi Ü, Aydın Ö, 2020. Toz Üretim Süreçlerinin Yağlamalı Yataklar Üzerine Etkisi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 11(2): 647-652.
- Uzun M, Munis MM, Usca ÜA, 2018. Different ratios CrC particle-reinforced Cu matrix composite materials and investigation of wear performance. *Journal of Engineering Research Application*, 8(7): 1-7.
- Uzun M, Münis MM, Usca ÜA, 2018. Farklı oranlarda CrC partikül takviyesi kullanılarak toz metalürjisi yöntemiyle üretilmiş Cu matrisli kompozit malzemelerin mikroyapı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2): 495-501.
- Uzun M, Usca UA, 2018. Effect of Cr particulate reinforcements in different ratios on wear performance and mechanical properties of Cu matrix composites. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences Engineering*, 40(4): 197.
- Yönetken A, 2019. Investigation of the production and mechanical properties of silicon carbide-reinforced composites. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9(3): 1551-1558.
- Zhou X, Dong Y, Hua X, Ye Z, 2010. Effect of Fe on the sintering and thermal properties of Mo–Cu composites. *Materials Design*, 31(3): 1603-1606.

The Double $(G'/G, 1/G)$ -Expansion Method and Its Applications for Some Nonlinear Partial Differential Equations

Metin ÜNAL¹, Mustafa EKİCİ^{1*}

ABSTRACT: The double $(G'/G, 1/G)$ -expansion method is used to find exact travelling wave solutions to the fractional differential equations in the sense of Jumarie's modified Riemann- Liouville derivative. We exploit this method for the combined KdV- negative-order KdV equation (KdV-nKdV) and the Calogero-Bogoyavlinskii-Schiff equation (CBS) of fractional order. We see that these solutions are concise and easy to understand the physical phenomena of the nonlinear partial differential equations. These solutions can be shown in terms of trigonometric, hyperbolic and rational functions.

Keywords: The double expansion method, the Calogero–Bogoyavlinskii–Schiff equation, the combined KdV- negative-order KdV equation.

¹Metin ÜNAL(Orcid ID: 0000-0002-4462-0872), Mustafa EKİCİ(Orcid ID: 0000-0003-2494-8229) Uşak University, Faculty of Education, Department of Mathematics and Science, Uşak, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mustafa EKİCİ, e-mail: mustafa.ekici@usak.edu.tr

INTRODUCTION

In the past decade, partial differential equations (PDEs) and fractional differential equations (FDEs) have been intensively studied popular subjects among the scientists. FDEs are a generalization of classical differential equations of integer order. The traveling wave solutions of nonlinear partial differential equations (NLPDEs) hold an important place in applied mathematics, physics and engineering. These equations are mathematical models of a physical phenomenon. Therefore, it is very important to obtain the traveling wave solutions of NLPDEs (İnan et al., 2017). These solutions give information about the behaviour of the physical event. The FDEs have interesting structures that deals with many phenomena in physics, chemistry and engineering, for example; in fluid flow, plasma waves, mechanics, solid state physics, oceanic phenomena, atmospheric and so on. Many researchers have been proposed various different methods to find solutions for nonlinear fractional differential equations, and they discovered many useful methods in order to find exact solutions of FDEs. Namely, the sine-cosine method (Taşcan and Bekir, 2009), the homogeneous balance method (En-Gui and Hong-Qing, 1998; Wang et al., 1996), the hyperbolic tangent expansion method (Yang et al., 2001), the tanh-function expansion method (Fan, 2000), the exponential function method (He and Wu, 2006), fractional sub-equation method (Guo et al., 2012; Lu, 2012), the double ($G'/G, 1/G$)-expansion method (Li et al., 2010), the sub-ODE method (Zhang et al., 2006; Wang et al., 2007), the theta function method (Fan, 2002), the differential transformation method (Odibat and Momani, 2008; Ekici and Ayaz, 2017), F-expansion method (Wang and Zhou, 2003; Wang and Li, 2005), the homotopy analysis method (Arafa et al., 2011), and so on.

In this paper, we use the double ($G'/G, 1/G$)-expansion method to obtain solutions to the fractional partial differential equations in the sense of modified Riemann-Liouville derivative by Jumarie (Jumarie, 2006). The importance of this double ($G'/G, 1/G$)-expansion method is that the exact travelling wave solutions of nonlinear PDEs can be expressed by a polynomial in two variables, (G'/G) and ($1/G$), in which $G = G(\xi)$ satisfies a second order linear ordinary differential equation (LODE), namely $G''(\xi) + \lambda G(\xi) = \mu$, where λ and μ are constants. Hence the double ($G'/G, 1/G$)-expansion method can be considered as a generalisation of the (G'/G) –expansion method. The α order of modified Riemann-Liouville derivative is defined as ($n \geq 1$)

$$D_t^\alpha f(t) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(-\alpha)} \int_0^t (t-\xi)^{-\alpha-1} [f(t) - f(0)] d\xi & , \quad \alpha < 0 \\ \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t (t-\xi)^{-\alpha} [f(\xi) - f(0)] d\xi & , \quad 0 < \alpha < 1 \\ (f^{(n)}(t))^{(\alpha-n)} & , \quad n \leq \alpha < n+1 \end{cases} ,$$

where $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, $t \rightarrow f(t)$ is a continuous function and $\Gamma(\alpha)$ is the gamma function defined as:

$$\Gamma(\alpha) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n^\alpha n!}{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2) \dots (\alpha+n)}.$$

Many interesting properties are known to the Jumarie's modified Riemann-Liouville derivative such as;

- $D_t^\alpha t^r = \frac{\Gamma(1+r)}{\Gamma(1+r-\alpha)} t^{r-\alpha}$,
- $D_t^\alpha (f(t)g(t)) = g(t)D_t^\alpha f(t) + f(t)D_t^\alpha g(t)$,

$$\bullet D_t^\alpha f(g(t)) = f_g' [g(t)] D_t^\alpha g(t) = D_g^\alpha f[g(t)] (g'(t))^\alpha.$$

The derivative of α constant is zero, in the sense of modified Riemann-Liouville derivative of order α . This derivative can be applied to the other functions no matter it is differentiable or not.

We organize the rest of this paper as follows; in section 2, we describe the double (G'/G, 1/G)-expansion method and give some properties of the method. In section 3, we deduce exact travelling solutions for the combined KdV-negative-order KdV equation and the Calogero-Bogoyavlinskii-Schiff equation. Finally, a summary and further suggestion of this work is also given in the conclusion.

MATERIALS AND METHODS

In this section, we give a description for the double (G'/G, 1/G)-expansion method in order to find traveling wave solutions of nonlinear evolution equations (NLEEs). First of all, the second-order linear ordinary differential equation (LODE) is given as (Li et al., 2010)

$$G''(\xi) + \lambda G(\xi) = \mu \quad (1)$$

and we define the ϕ and ψ as in the following form

$$\phi = G'/G, \quad \psi = 1/G \quad (2)$$

and the derivatives can be written as

$$\phi' = -\phi^2 + \mu\psi - \lambda, \quad \psi' = -\phi\psi. \quad (3)$$

The solution of the equation 1 can be written in three different cases, depends on the parameter λ 's sign. These cases are derived as follows;

Case 1: For $\lambda < 0$, we have the general solution for the equation 1

$$G(\xi) = n_1 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}, \quad (4)$$

where n_1 and n_2 are the constants of the integration. Thus, substituting equation 4 into equation 2 and using equation 3, we get

$$\psi^2 = \frac{-\lambda(\phi^2 - 2\mu\psi + \lambda)}{\lambda^2\rho + \mu^2}, \quad (5)$$

where $\rho = n_1^2 - n_2^2$.

Case 2: For $\lambda > 0$, we have the general solution for the equation 1

$$G(\xi) = n_1 \sin(\sqrt{\lambda}\xi) + n_2 \cos(\sqrt{\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}, \quad (6)$$

where n_1 and n_2 are the constants of the integration. Thus, substituting equation 6 into equation 2 and using equation 3, we get

$$\psi^2 = \frac{\lambda(\phi^2 - 2\mu\psi + \lambda)}{\lambda^2\rho - \mu^2},$$

where $\rho = n_1^2 + n_2^2$.

Case 3: For $\lambda = 0$, we have the general solution for the equation 1

$$G(\xi) = \frac{\mu}{2}\xi^2 + n_1\xi + n_2, \quad (7)$$

where n_1 and n_2 are the constants of the integration. Again, substituting equation 7 into equation 2 and using equation 3, we get

$$\psi^2 = \frac{(\phi^2 - 2\mu\psi)}{n_1^2 - 2\mu n_2}.$$

Next, our main interest is to apply the double $(\frac{G'}{G}, \frac{1}{G})$ -expansion method to the general nonlinear evolution equation. Suppose that $u = u(x, y, t)$ is an unknown function depends on the x, y and t variables, and we define the polynomial P in $u(x, y, t)$ and its various order partial derivatives with nonlinear terms as

$$P(u, u_t, u_x, u_y, u_{tt}, u_{xx}, u_{yy}, u_{xt}, u_{xy}, \dots) = 0. \quad (8)$$

In order to solve equation 8, we use the following steps :

Step 1: We assign a new transformation such that

$$u(x, y, t) = U(\xi), \quad \xi = x + y - st + \xi_0, \quad (9)$$

where ξ_0 is a constant and s is the velocity of traveling wave. The transformation in equation 9 transforms equation 8 into an ordinary differential equation (ODE) for $u = U(\xi)$, in the following form

$$Q(U, -sU', U', s^2U'', U'', \dots) = 0, \quad (10)$$

where $U(\xi)$ and its derivatives with respect to ξ are the elements of the Q polynomial.

Step 2: Next we assume that the solution of equation 10 can be expressed in terms of polynomials $\phi(\xi)$ and $\psi(\xi)$ as:

$$U(\xi) = \sum_{i=0}^N a_i \phi^i + \sum_{i=1}^N b_i \phi^{i-1} \psi, \quad (11)$$

where $G = G(\xi)$ satisfies equation 1, and a_i ($i = 0, 1, \dots, N$), b_i ($i = 1, 2, \dots, N$), s, λ and μ are constants to be determined later. To find the value of N , we use the homogeneous balance method.

Step 3: Having find the value of N , we substitute equation 11 into equation 10 and using equation 3 with equation 5 (as in the case 1), the equation 10 will be changed into a polynomial of ψ^j and ϕ^k , where the degree is $j \leq 1$ and $0 \leq k \leq n$, n is any integer. Hence by equating the same powers of the polynomials in the resulting equation to zero, gives a system of algebraic equations in a_i ($i = 0, 1, \dots, N$), b_i ($i = 1, 2, \dots, N$), s, λ ($\lambda < 0$), μ, n_1 and n_2 .

Step 4: In order to solve the algebraic equations that we deduced in Step 3, we make use the computer software programme to get easily access to the solution. If there is a possible solution, we obtain values for a_i, b_i, s, λ ($\lambda < 0$), μ, n_1 and n_2 . Having substitute these values into the equation 11, hence we obtain

the traveling wave solution for the equation 10 in terms of hyperbolic functions for the case 1. Next, we transform the variables back which we used in equation 9 and we obtain the solution for the nonlinear partial differential equation in equation 8. In order to get solutions for the cases 2 and 3, similarly step 3 and step 4 can be applied to obtain the traveling wave solutions of equation 10 (i.e. equation 8), in terms of trigonometric functions and rational functions respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

In this section we apply the double (G'/G, 1/G)-expansion method that we mentioned in the previous section for the combined KdV- negative order KdV equation (KdV-nKdV) and the Calogero-Bogoyavlinskii-Schiff equation (CBS) of fractional order.

The combined KdV- negative-order KdV equation

The combined KdV-nKdV equation is (Wazwaz, 2018)

$$u_t + 6uu_x + u_{xxx} + u_{xxt} + 4uu_t + 2u_x \partial_x^{-1}(u_t) = 0. \quad (12)$$

We make the following transformation to the equation 12

$$u(x, t) = v_x(x, t),$$

hence we get the following equation

$$v_{xt} + 6v_x v_{xx} + v_{xxx} + v_{xxt} + 4v_x v_{xt} + 2v_{xx} v_t = 0. \quad (13)$$

Now we apply the double (G'/G, 1/G)-expansion method to the equation 13. Suppose that

$$v(x, t) = V(\xi), \quad \xi = x - st + \xi_0, \quad (14)$$

where s and ξ_0 are constants with $s \neq 0$. Substituting equation 14 into equation 13, reduces to the nonlinear ordinary differential equation

$$-sV'' + 6V'V'' + V^{(4)} - sV^{(4)} - 4sV'V'' - 2sV''V' = 0, \quad (15)$$

where $V' = \frac{dV}{d\xi}$. Integrating equation 15 once and substituting $V' = U$ back, gives the following ODE equation

$$c + sU + (s - 1)(U'' + 3U^2) = 0. \quad (16)$$

In order to find N , we use homogeneous balance method, such as balancing the terms U'' and U^2 in equation 16, gives $N = 2$, hence, from equation 11 we get

$$U(\xi) = a_0 + a_1\phi(x) + b_1\psi(x) + a_2\phi^2(x) + b_2\phi(x)\psi(x). \quad (17)$$

Next we substitute the equation 17 into equation 16 and equating the same powers of the polynomials $\phi(x)$ and $\psi(x)$ in the resulting equation to zero, gives a system of algebraic equations. Solving these equations with the help of the mathematical programme Maple, we find the following solutions for $c, b_j (j = 1, 2), a_i (i = 0, 1, 2)$:

Case 1: For $\lambda < 0$, we get

$$a_0 = \frac{5\lambda(s-1)+s}{6(1-s)}, a_1 = 0, a_2 = -1, b_1 = \mu, b_2 = \sqrt{\frac{\lambda^2\rho - \mu^2}{\lambda}}, c = \frac{\lambda^2(s-1)^2 - s^2}{12(1-s)}.$$

Substituting these results into equation 17, we obtain the following solutions of equation 16

$$U(\xi) = \frac{5\lambda(s-1)+s}{6(1-s)} - \left(\frac{n_1 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi)}{n_1 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}} \right)^2 + \frac{\mu}{n_1 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}} + \sqrt{\mu^2 - \lambda^2\rho} \frac{n_1 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi)}{(n_1 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda})^2}, \quad (18)$$

where $\xi = x - st + \xi_0$ and $\rho = n_1^2 - n_2^2$.

If we take $s = 2$, $\mu = 0$, $n_1 = \cosh(\xi_0)$, $n_2 = \sinh(\xi_0)$ in equation 18 we get the hyperbolic solution for the equation 12

$$U(\xi) = -\frac{5}{6}\lambda - \frac{1}{3} + \lambda \coth^2(\sqrt{\lambda}\xi + \xi_0) + i\sqrt{5}\lambda \coth(\sqrt{\lambda}\xi + \xi_0) \operatorname{csch}(\sqrt{\lambda}\xi + \xi_0).$$

Case 2: For $\lambda > 0$, we get

$$a_0 = \frac{5\lambda(s-1)+s}{6(1-s)}, a_1 = 0, a_2 = -1, b_1 = \mu, b_2 = \sqrt{\frac{\lambda^2\rho - \mu^2}{\lambda}}, c = \frac{\lambda^2(s-1)^2 - s^2}{12(1-s)}$$

substituting these results into equation 17, we obtain the following solutions for the equation 16

$$U(\xi) = \frac{5\lambda(s-1)+s}{6(1-s)} - \lambda \left(\frac{n_2 \sin(\sqrt{\lambda}\xi) + n_1 \cos(\sqrt{\lambda}\xi)}{n_1 \sin(\sqrt{\lambda}\xi) + n_2 \cos(\sqrt{\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}} \right)^2 + \frac{\mu}{n_2 \cos(\sqrt{\lambda}\xi) + n_1 \sin(\sqrt{\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}} + \sqrt{\lambda^2\rho - \mu^2} \frac{n_1 \cos(\sqrt{\lambda}\xi) + n_2 \sin(\sqrt{\lambda}\xi)}{(n_1 \sin(\sqrt{\lambda}\xi) + n_2 \cos(\sqrt{\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda})^2}, \quad (19)$$

where $\xi = x - st + \xi_0$ and $\rho = n_1^2 + n_2^2$. If we take $s = 2$, $\mu = 0$, $n_1 = \cos(\xi_0)$, $n_2 = \sin(\xi_0)$ in equation 19, we get the trigonometric solution for the equation 12

$$U(\xi) = -\frac{5}{6}\lambda - \frac{1}{3} - \lambda \cot^2(\sqrt{\lambda}\xi + \xi_0) + \sqrt{5}\lambda \cot(\sqrt{\lambda}\xi + \xi_0) \operatorname{csc}(\sqrt{\lambda}\xi + \xi_0),$$

where $\xi = x - st + \xi_0$.

Case 3: For $\lambda = 0$, we get

$$a_0 = \frac{-s + \sqrt{s^2 + 12c - 12cs}}{6(s-1)}, a_1 = 0, b_1 = 0, a_2 = 0, b_2 = 0,$$

substituting these results into equation 17, we obtain the following solutions for the equation 16

$$U(\xi) = \frac{-s + \sqrt{s^2 + 12c - 12cs}}{6(s-1)}.$$

The Calogero–Bogoyavlinskii–Schiff equation

In this section, the double (G'/G, 1/G)-expansion method is used to find new traveling wave solutions to the nonlinear Calogero–Bogoyavlinskii–Schiff equation of fractional order (Mohyud-Din and Saba, 2017). The CBS equation with the Jumarie's modified Riemann-Liouville fractional derivative (Jumarie, 2006) can be written in the following form

$$D_t^{2\alpha} u_x + u_{xxxxy} + 4u_x u_{xy} + 2u_{xx} u_y = 0, \quad 0 < \alpha \leq 1, \quad (20)$$

where α is defined in Section 1. Next we transform the equation 20 into an ordinary differential equation by using the following transformation

$$u(x, y, t) = U(\xi), \quad \xi = x + y + s \frac{t^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1)} + \xi_0,$$

where s and ξ_0 are constants with $s \neq 0$. These transformations reduce the equation 20 to the following nonlinear ODE

$$sU'' + U^{(4)} + 6U'U'' = 0,$$

integrating this equation gives

$$c + sU' + U''' + 3(U')^2 = 0, \quad (21)$$

where $U' = \frac{dU}{d\xi}$. Balancing the terms U''' and $(U')^2$, gives $N = 1$, hence from equation 11 we write the following solution

$$U(\xi) = a_0 + a_1\phi(x) + b_1\psi(x). \quad (22)$$

Next we substitute the equation 22 into the equation 21 and equating the same powers of the polynomials $\phi(x)$ and $\psi(x)$ in the resulting equation to zero, gives a system of algebraic equations. Solving these equations with the help of the mathematical software Maple, we find the following solutions for s, a_1, b_1 :

Case 1: For $\lambda < 0$, we get

$$a_1 = 1, \quad b_1 = \sqrt{-\frac{\lambda^2 \rho + \mu^2}{\lambda}}, \quad s = \lambda,$$

substituting these results into the equation 22, we obtain the following solution for the equation 20

$$U(\xi) = a_0 + (\sqrt{-\lambda}) \frac{n_1 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi)}{n_1 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}} + \frac{\sqrt{-\frac{\lambda^2 \rho + \mu^2}{\lambda}}}{n_1 \sinh(\sqrt{-\lambda}\xi) + n_2 \cosh(\sqrt{-\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}}, \quad (23)$$

where $\xi = x + y + \lambda \frac{t^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} + \xi_0$ and $\rho = n_1^2 - n_2^2$.

If we take $s = \lambda = -2$, $\mu = 0$, $a_0 = 1$, $n_1 = \cosh(\xi_0)$ and $n_2 = \sinh(\xi_0)$ in equation 23, we get the hyperbolic solution for the equation 20

$$U(\xi) = 1 + \sqrt{2}\coth(\sqrt{2}\xi + \xi_0) + \sqrt{2}\operatorname{csch}(\sqrt{2}\xi + \xi_0) ,$$

where $\xi = x + y - 2t + \xi_0$.

Case 2: For $\lambda > 0$, we get

$$a_1 = 1, \quad b_1 = \sqrt{\frac{\lambda^2 \rho - \mu^2}{\lambda}}, \quad s = \lambda$$

substituting these results into the equation 22, we obtain the following solution of the equation 20

$$U(\xi) = a_0 + (\sqrt{\lambda}) \frac{n_1 \cos(\sqrt{\lambda}\xi) - n_2 \sin(\sqrt{\lambda}\xi)}{n_1 \sin(\sqrt{\lambda}\xi) + n_2 \cos(\sqrt{\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}} + \frac{\sqrt{\frac{\lambda^2 \rho - \mu^2}{\lambda}}}{n_1 \sin(\sqrt{\lambda}\xi) + n_2 \cos(\sqrt{\lambda}\xi) + \frac{\mu}{\lambda}}, \quad (24)$$

where $\xi = x + y + \lambda \frac{t^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} + \xi_0$ and $\rho = n_1^2 + n_2^2$.

If we take $s = \lambda = 2$, $\mu = 0$, $a_0 = 1$, and $n_1 = \cos(\xi_0)$, $n_2 = \sin(\xi_0)$ in equation 24 we get the trigonometric solution for the equation 20

$$U(\xi) = 1 + \sqrt{2}\cot(\sqrt{2}\xi + \xi_0) + \sqrt{2}\operatorname{csc}(\sqrt{2}\xi + \xi_0) ,$$

where $\xi = x + y + 2t + \xi_0$.

Case 3: For $\lambda = 0$, we get

$$a_1 = 2, \quad b_1 = 0, \quad c = 0,$$

substituting these results into the equation 22, we obtain the following solution for the equation 20

$$U(\xi) = a_0 + 2 \frac{\mu\xi + n_1}{\frac{\mu}{2}\xi^2 + n_1\xi + n_2} .$$

CONCLUSION

In this paper, we proposed various types of travelling wave solutions for the KdV-nKdV equation and for the Calogero–Bogoyavlinskii–Schiff equation that are successfully found by using the double $(G'/G, 1/G)$ -expansion method. These solutions are rational, hyperbolic and trigonometric solutions.

The main idea of this method is to reduce the partial differential equation to an ODE by using the travelling wave transformation (equation 9), after integrating the ODE in equation 10, once or more, then express the ODE in a compact form. This ODE can be written by a m -th degree polynomial in terms of (G'/G) and $(1/G)$, where $G = G(\xi)$ is the general solution of the second order LODE in equation 1. In order to find the positive integer m , we use the homogeneous balance method, that is balancing between the highest order derivative term and nonlinear term. The coefficients of the polynomials can be obtained by solving a set of algebraic equations. Because of the tedious calculation, these equations can be solved easily by using computer software programs such as Maple and Mathematica. Generally, it is possible to find a solution of the algebraic equations.

The difference between the (G'/G) -expansion method and the double $(G'/G, 1/G)$ -expansion method is; if we take $\mu = 0$ in equation 1 and $b_i = 0$ in equation 11, the double $(G'/G, 1/G)$ -expansion method reduces to the (G'/G) -expansion method. So the double $(G'/G, 1/G)$ -expansion method is an

extension of the (G'/G) expansion method. The proposed method in this paper is more effective and general than the (G'/G) -expansion method, since it gives exact solutions in general form. In summary, the advantage of the double $(G'/G, 1/G)$ -expansion method over the (G'/G) -expansion method is that the solutions from the first method recover the solutions from the second method.

Finally, the double $(G'/G, 1/G)$ -expansion method is useful, practical, and concise method to find travelling wave solutions to the nonlinear partial differential equations, hence this method can be applied for many other nonlinear partial differential equations.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express their sincere thanks for the reviewer's suggestions and comments.

REFERENCES

- Arafa AAM, Rida SZ, Mohamed H, 2011. Homotopy analysis method for solving biological population model. *Communications in Theoretical Physics*, 56(5), 797.
- Ekici M, Ayaz F, 2017. Solution of model equation of completely passive natural convection by improved differential transform method. *Research on Engineering Structures and Materials*, 3(1), 1-10.
- En-Gui F, Hong-Qing Z, 1998. The homogeneous balance method for solving nonlinear soliton equations. *Acta Phys Sinica*, 47(3), 363.
- Fan E, 2000. Extended tanh-function method and its applications to nonlinear equations. *Physics Letters A*, 277(4), 212-218.
- Fan E, 2002. Multiple travelling wave solutions of nonlinear evolution equations using a unified algebraic method. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 35(32), 6853.
- Guo S, Mei L, Li Y, Sun Y, 2012. The improved fractional sub-equation method and its applications to the space-time fractional differential equations in fluid mechanics. *Physics Letters A*, 376(4), 407-411.
- He JH, Wu XH, 2006. Exp-function method for nonlinear wave equations. *Chaos, Solitons & Fractals*, 30(3), 700-708.
- Inan IE, Duran S, Uğurlu Y, 2017. TAN $(F(\xi^2))$ -expansion method for traveling wave solutions of AKNS and Burgers-like equations. *Optik*, 138, 15-20.
- Jumarie G, 2006. Modified Riemann-Liouville derivative and fractional Taylor series of nondifferentiable functions further results. *Computers & Mathematics with Applications*, 51(9-10), 1367-1376.
- Li LX, Li EQ, Wang ML, 2010. The $(G'/G, 1/G)$ -expansion method and its application to travelling wave solutions of the Zakharov equations. *Applied Mathematics-A Journal of Chinese Universities*, 25(4), 454-462.
- Lu B. 2012. Bäcklund transformation of fractional Riccati equation and its applications to nonlinear fractional partial differential equations. *Physics Letters A*, 376(28-29), 2045-2048.
- Mohyud-Din ST, Saba F, 2017. Extended (G'/G) -expansion method for Calogero-Bogoyavlinskii-Schiff equation of fractional order. *Journal of Taibah University for Science*, 11(6), 1099-1109.
- Odibat Z, Momani S. 2008. A generalized differential transform method for linear partial differential equations of fractional order. *Applied Mathematics Letters*, 21(2), 194-199.
- Taşcan F, Bekir A, 2009. Analytic solutions of the $(2+1)$ -dimensional nonlinear evolution equations using the sine-cosine method. *Applied Mathematics and Computation*, 215(8), 3134-3139.
- Wang M, Zhou Y, Li Z, 1996. Application of a homogeneous balance method to exact solutions of nonlinear equations in mathematical physics. *Physics Letters A*, 216(1-5), 67-75.

- Wang, M, Zhou Y, 2003. The periodic wave solutions for the Klein–Gordon–Schrödinger equations. *Physics Letters A*, 318(1-2), 84-92.
- Wang M, Li X, 2005. Extended F-expansion method and periodic wave solutions for the generalized Zakharov equations. *Physics Letters A*, 343(1-3), 48-54.
- Wang M, Li X, Zhang J, 2007. Various exact solutions of nonlinear Schrödinger equation with two nonlinear terms. *Chaos, Solitons & Fractals*, 31(3), 594-601.
- Wazwaz AM, 2018. A new integrable equation that combines the KdV equation with the negative-order KdV equation. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 41(1), 80-87.
- Yang L, Liu J, Yang K, 2001. Exact solutions of nonlinear PDE, nonlinear transformations and reduction of nonlinear PDE to a quadrature. *Physics Letters A*, 278(5), 267-270.
- Zhang JL, Wang ML, Li XZ, 2006. The subsidiary ordinary differential equations and the exact solutions of the higher order dispersive nonlinear Schrödinger equation. *Physics Letters A*, 357(3), 188-195.

Examining the Function of Meromorphic with Using the Linear Convolution Operator

Hasan ŞAHİN^{1*}, İsmet YILDIZ²

ABSTRACT: In this study, it is mentioned that meromorphic functions are univalent functions that are analytical everywhere. Complex analytical transformations were investigated by mentioning the necessary form for $f(z)$ to have meromorphic function. It is a function that satisfies the condition $h(z) \neq 0$. For analytic functions of f and g in the D unit disk, $f(z)$ shows the meromorphic function class with P and subclasses of the P meromorphic analytical function class using the subordination principle between functions with the help of Hadamard product and linear operators. In this way proves is provided.

Keywords: Meromorphic function, Univalent function, Hadamard product.

¹Hasan ŞAHİN (Orcid ID: 0000-0002-5227-5300), Düzce University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Düzce, Turkey

²İsmet YILDIZ (Orcid ID: 0000-0001-7544-4835), Düzce University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Düzce, Turkey

* Corresponding Author: Hasan ŞAHİN e-mail: hasansahin13@gmail.com

INTRODUCTION

The univalent function was first introduced by Alexander (1915). Nevanlinna (1921) also made detailed research on this subject. Later, univalent functions were investigated by Marx (1932), Strohacker (1933), McGregor (1975), and many more researchers. About meromorphic functions in unit circle; Pommerenke (1963), Miller (1970), Nunokawa and Ahuja (2001) and many other researchers. Linear transformations of meromorphic functions in the unit circle were first given by Royster (1963). Later, Liu and Owa (1998) and many researchers worked on this issue.

In the middle of the 19th century studies conducted by Weierstrass, Mittag-Leffler and Picard were the beginning of systematic studies of the theory of meromorphic functions. Weierstrass, Mittag-Leffler theorems provide a general description of the structures of complete and meromorphic functions. The representation of the complete functions created by Weierstrass with an infinite product is the basis for the studies on the properties of these functions (Gonchar et al., 2001).

A meromorphic function is a univalent and analytical function, but it should probably go to infinity like a polynomial in a discrete subset of this function definition set and in these singularities (that is, these exceptional points should be polar, not necessary singularity). If we define a simple finding for which a meromorphic function $f(z)$ is

$$f(z) = \frac{g(z)}{h(z)}$$

Here, the functions $g(z)$ and $h(z)$ are named entire function that satisfy the condition $h(z) \neq 0$ (Krantz, 1999). A meromorphic function is only finite order, isolated poles and zeros, and it does not have the necessary singularities in its definition domain. A meromorphic function where the number of poles is infinite is expressed on the drilled disk $D^* = \{z: 0 < |z| < 1\}$. For example, a Gamma function in the entire complex plane is meromorphic. It is defined as the equivalent of meromorphic function as a complex analytical transformation in the Riemann sphere. In the whole complex planet he Gamma function is meromorphic (Pandey, 2008).

Let the $h(z)$ analytic functions with $h(0)=1$ be class A . $D = D^* \cup \{0\}$ open unit disk is analytical. Hence;

$$\operatorname{Re} h(z) > 0 \quad (z \in D).$$

We can say that $f(z)$ and $g(z)$ analytically in the unit disk D , f is subordinated to g and written as $f \prec g$;

$$f(z) \prec g(z) \quad (z \in D).$$

If D has an analytical function of $v(z)$, it is $v(z) \leq |z|$ and $f(z) = g(v(z))$. Also, if the g function is univalent in unit disk D then

$$f(z) \prec g(z) \Leftrightarrow f(0) = g(0) \text{ and } f(D) \subseteq g(D) \quad (z \in D).$$

Let the $h(z)$ analytic functions with $h(0)=1$ be class A . $D = D^* \cup \{0\}$ analytic on the open unit disk and where

$$\operatorname{Re} h(z) > 0 \quad (z \in D^*).$$

If D has an analytical function, then we can write $v(z) \leq |z|$ and $f(z) = g(v(z)) \quad (z \in D^*)$. Also, if function $g(z)$ is univalent in D then

$$f(z) \prec g(z) \Leftrightarrow f(0) = g(0) \text{ and } f(D) \subseteq g(D) \quad (z \in D^*).$$

MATERIALS AND METHODS

Let show normalized meromorphic function $f(z)$ with class P (Cho and Owa , 2004).

$$f(z) = \frac{1}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n z^n$$

This function $f(z)$ is univalent and analytical on the drilled unit disc D^* . For function $f_i(z)$, ($i=1;2$) defined by

$$f_i(z) = \frac{1}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} a_{n,i} z^n$$

functions $f_1(z)$ and $f_2(z)$ for the Hadamard product

$$(f_1 * f_2)(z) = \frac{1}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} a_{n,1} a_{n,2} z^n \quad (\text{Mogra, 1991}).$$

Let's define the function $\partial(\alpha, \beta; z)$ by

$$\partial(\alpha, \beta; z) = \frac{1}{z} + \sum_{n=0}^{\infty} \left| \frac{(\alpha)_{n+1}}{(\beta)_{n+1}} \right| z^n$$

for $\beta \neq 0, -1, -2, \dots$ and $\alpha \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ we use that Pochhammer symbol $(\lambda)_n = \lambda(\lambda+1)_{n-1}$. From here $(\alpha)_{n+1} = \alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\dots(\alpha+n)$ and $(\beta)_{n+1} = \beta(\beta+1)\dots(\beta+n)$ if we put $(\alpha)_{n+1}$ and $(\beta)_{n+1}$ in place for

$$\partial(\alpha, \beta; z) = \frac{1}{z} + \sum_{n=0}^{\infty} \left| \frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\dots(\alpha+n)}{\beta(\beta+1)\dots(\beta+n)} \right| z^n$$

If we multiply the equation by $(1)_n$ and divide it by $n!$, We find it as

$$\partial(\alpha, \beta; z) = \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1)_n (\alpha)_n}{(\beta)_n} \frac{z^n}{n!}$$

where

$${}_2F_1(b, \alpha, \beta; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(b)_n (\alpha)_n}{(\beta)_n} \frac{z^n}{n!}$$

is a known gauss hypergeometric function. If we use a familiar gauss hypergeometric function, we get

$$\partial(\alpha, \beta; z) = \frac{1}{z} {}_2F_1(1, \alpha, \beta; z).$$

Let define $K^*(\alpha, \beta)$, a new linear operator on P using the Hadamard product for the function $f(z) \in P$ corresponding to $\partial(\alpha, \beta; z)$.

$$\begin{aligned} K^*(\alpha, \beta)f(z) &= \partial(\alpha, \beta; z) * f(z) \\ &= \frac{1}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} \left| \frac{(\alpha)_{n+1}}{(\beta)_{n+1}} \right| a_n z^n \quad (1) \end{aligned}$$

Meromorphic functions with generalized hypergeometric functions have been discussed recently(Cho and Kim , 2007), (Dziok and Srivastava, 2003).

For the function $f \in K^*(\alpha, \beta)f(z)$ we describe

$I^0(K(\alpha, \beta)f(z)) = K(\alpha, \beta)f(z)$ and for $b=1,2,3,\dots$

$$I^b (K(\alpha, \beta) f(z)) = z(I^{b-1} K(\alpha, \beta) f(z))' + \frac{2}{z}$$

$$= \frac{1}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} n^k \left| \frac{(\alpha)_{n+1}}{(\beta)_{n+1}} \right| a_n z^n$$

It follows from the equation in (1) and (Srivasta and Owa, 1986) that

$$z(K(\alpha, \beta) f(z))' = \alpha K(\alpha + 1, \beta) f(z) - (\alpha + 1) K(\alpha, \beta) f(z). \quad (2)$$

In addition, (2) above;

$$z(I^b K(\alpha, \beta) f(z))' = \alpha I^b K(\alpha + 1, \beta) f(z) - (\alpha + 1) I^b K(\alpha, \beta) f(z) \quad (3)$$

is arranged in the form. During this study, we assume

$$a \in \mathbb{C}, \quad \beta \notin \mathbb{C}_0^-, \quad \delta_a^i = \exp\left(\frac{2\pi i}{a}\right)$$

and

$$f_a(\alpha, \beta; z) = \frac{1}{a} \sum_{i=0}^{a-1} \delta_a^i (K(\alpha, \beta) f)(\delta_a^i z) \quad f \in P.$$

Also we find

$$f_{a,b}(\alpha, \beta; z) = I^b f_a(\alpha, \beta; z)$$

$$= \frac{1}{a} \sum_{i=0}^{a-1} \delta_a^{i(b+1)} (I^b K(\alpha, \beta) f)(\delta_a^i z), \quad b=1,2,3,\dots \quad (4)$$

Obviously we can write $f_1(\alpha, \beta; z) = K(\alpha, \beta) f(z)$ for $b=0$ and $a=1$. Using the principle of subordination between the $K(\alpha, \beta)$ linear operator and analytical functions, we will create and investigate the following subclasses of the meromorphic analytical function class P :

$$P_{a,b}(\alpha, \beta; h), \quad N_{a,b}(\alpha, \beta; h) \quad \text{with } h \in A.$$

Definition 1: The determination that $f \in P$ is a function from the class $P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ is available when it satisfies the following subordination condition:

$$\frac{-z(I^b K(\alpha, \beta) f)'(z)}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \prec h(z), \quad z \in D, \quad h \in A \text{ ve } f_{a,b}(\alpha, \beta; z) \neq 0. \quad (z \in D^*)$$

Definition 2: The determination that a function $f \in P$ is from the class $N_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ is available when it satisfies the following subordination condition:

$$\frac{-z(I^b K(\alpha, \beta) f)'(z)}{g_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \prec h(z), \quad (z \in D)$$

$g \in P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$, $h \in A$ and $g_{a,b}(\alpha, \beta; z) \neq 0$ is defined as in (4).

Definition 3: The determination that a function $f \in P$ is from the class $N_{a,b}(\nu, \alpha, \beta; h)$ is available when it satisfies the following subordination condition:

$$-\nu \frac{z(I^b K(\alpha + 1, \beta) f)'(z)}{g_{a,b}(\alpha + 1, \beta; z)} - (1 - \nu) \frac{z(I^b K(\alpha, \beta) f)'(z)}{g_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \prec h(z), \quad z \in D$$

for some $\nu (\nu \geq 0)$ and $g \in P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$, where $h \in A$ and $g_{a,b}(\alpha + 1, \beta; z) \neq 0$. To prove the main results are following our need for some trades.

Lemma 1: Let $a(a \geq 0)$ and γ be complex numbers. Let $h(z)$ be analytical and convex univalent in unit disk D

$$\operatorname{Re}\{ah(z) + \gamma\} > 0.$$

If $s(z)$ is analytical within D with $s(0) = h(0)$ then subordination

$$s(z) + \frac{zs'(z)}{as(z) + \gamma} \prec h(z), \quad (z \in D)$$

implies that $s(z) \prec h(z)$ ($z \in D$) (Miller and Mocanu, 1985).

Lemma 2: Let the function $h(z)$ in the unit disk D be convex univalent and analytical. Also $v(z)$ get analytically in unit disk D

$$\operatorname{Re} v(z) \geq 0 \quad (z \in D).$$

If $s(z)$ is analytical and $s(0) = h(0)$ at D , then subordination $s(z) + v(z)zs'(z) \prec h(z)$, implies ($z \in U$) that $s(z) \prec h(z)$.

Lemma 3: Let $f \in P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$. In that case

$$-\frac{z(f'_{a,b}(\alpha, \beta; z))}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \prec h(z) \quad (z \in D). \quad (5)$$

Proof: Using the equation in (4),

$$\begin{aligned} f_{a,b}(\alpha, \beta; \delta_a^i z) &= \frac{1}{a} \sum_{c=0}^{a-1} \delta_a^{c(b+1)} (I^b K(\alpha, \beta) f)(\delta_a^{c+i} z) \\ &= \frac{\delta_a^{-i}}{a} \sum_{c=0}^{a-1} \delta_a^{c(b+1)+i} (I^b K(\alpha, \beta) f)(\delta_a^{c+i} z) = \delta_a^{-i} f_{a,b}(\alpha, \beta; z), \end{aligned}$$

($i \in \{0, 1, \dots, m-1\}$) and

$$f'_{a,b}(\alpha, \beta; z) = \frac{1}{a} \sum_{c=0}^{a-1} \delta_a^{i(b+2)} (I^b K(\alpha, \beta) f)'(\delta_a^i z).$$

Therefore

$$\begin{aligned} -\frac{z(f'_{a,b}(\alpha, \beta; z))}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)} &= -\frac{1}{a} \sum_{i=0}^{a-1} \frac{\delta_a^{i(b+2)} z (I^b K(\alpha, \beta) f)'(\delta_a^i z)}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \\ &= -\frac{1}{a} \sum_{i=0}^{a-1} \frac{\delta_a^{ib} z (I^b K(\alpha, \beta) f)'(\delta_a^i z)}{f_{a,b}(\alpha, \beta; \delta_a^i z)} \quad (z \in D) \end{aligned} \quad (6)$$

Since $f \in P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ following that

$$-\frac{\delta_a^i z (I^b K(\alpha, \beta) f)'(\delta_a^i z)}{f_{a,b}(\alpha, \beta; \delta_a^i z)} \prec h(z) \quad (7)$$

($z \in D$, $i \in \{0, 1, \dots, b-1\}$) is obtained. Since $h(z)$ is convex univalent in D , we conclude that the result of the equation from (6) and (7), as a result, (5) is correct.

RESULTS AND DISCUSSION

Theorem 1 : Let $h \in A$ and

$$\operatorname{Re} h(z) < 1 + a \quad (z \in D, a > 0). \quad (8)$$

If $f \in P_{a,b}(\alpha+1, \beta; h)$ then $f \in P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ and $f_{a,b}(\alpha, \beta; z) \neq 0$ with the condition $(z \in D^*)$.

Proof: From (3) and (4),

$$\begin{aligned} (\alpha+1)f_{a,b}(\alpha, \beta; z) + zf'_{a,b}(\alpha, \beta; z) &= \frac{\alpha}{a} \sum_{i=0}^{a-1} \delta_a^{i(b+1)} \left(I^b K(\alpha+1, \beta) f \right)' (\delta_a^i z) \\ &= \alpha f_{a,b}(\alpha+1, \beta; z), \quad (f \in P). \end{aligned} \quad (9)$$

$f \in P_{a,b}(\alpha+1, \beta; h)$ and let's suppose that

$$v(z) = -\frac{z(f'_{a,b}(\alpha, \beta; z))}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)}. \quad (10)$$

Then $v(z)$ is analytical within unit disk D , $v(0) = 1$, from (9) and (10)

$$\alpha + 1 - v(z) = \alpha \frac{f_{a,b}(\alpha+1, \beta; z)}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)}. \quad (11)$$

Here if we take the logarithmic derivative of both sides of (11) with respect to z and use (10), we obtain

$$v(z) + \frac{zv'(z)}{\alpha + 1 - v(z)} = \frac{z(f'_{a,b}(\alpha+1, \beta; z))}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \quad (12)$$

(12) and from Lemma 3 (if replaced $\alpha+1$)

$$v(z) + \frac{zv'(z)}{\alpha + 1 - v(z)} < h \quad (z \in D) \quad (13)$$

From (8) and (13) with the application of lemma 4 now we get

$$v(z) < h(z) \quad (z \in D).$$

$$s(z) = \frac{-z \left(I^b K(\alpha, \beta) f \right)' (z)}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \quad (14)$$

If we create it as (14), $s(z)$ provides the analytical $s(0) = 1$ condition in D .

From (3) and (14)

$$f_{a,b}(\alpha, \beta; z) s(z) = -\alpha I^b K(\alpha+1, \beta) f(z) + (1+\alpha) I^b K(\alpha, \beta) f(z).$$

By differentiating both sides, according to z and using (14),

$$zs'(z) + \left(\alpha + 1 + \frac{z(f'_{a,b}(\alpha, \beta; z))}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \right) s(z) = -\frac{\alpha z \left(I^b K(\alpha+1, \beta) f \right)' (z)}{f_{a,b}(\alpha, \beta; z)}. \quad (15)$$

Because of this (9), (10) and (15) equations we obtain the equation

$$s(z) + \frac{zs'(z)}{\alpha + 1 - v(z)} = \frac{z \left(I^b K(\alpha+1, \beta) f \right)' (z)}{f_{a,b}(\alpha+1, \beta; z)} < h(z) \quad (z \in D), \quad (16)$$

and $f \in P_{a,b}(\alpha+1, \beta; h)$. $\operatorname{Re}\{\alpha + 1 - v(z)\} > 0$ is obtained. Thus (16) and Lemma 2 we get the results from

$$s(z) \prec h(z) \quad (z \in D) ,$$

This equation implies that it is $f \in P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ and thus the proof of Teorem 1 is completed.

Teorem 2: Let $h \in A$ and

$$\operatorname{Re} h(z) < 1 + \alpha \quad (z \in D, \alpha > 0) .$$

If $g \in P_{a,b}(\alpha + 1, \beta; h) < 1 + \alpha$ according to $f \in N_{a,b}(\alpha + 1, \beta; h)$,

then $f \in N_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ on condition that $g_{a,b}(\alpha, \beta; z) \neq 0 \quad (z \in D^*)$.

Proof: According to conjecture of Theorem 2, $g \in P_{a,b}(\alpha + 1, \beta; h)$ and we obtained

$$\frac{-z(I^b K(\alpha + 1, \beta) f)'(z)}{g_{a,b}(\alpha + 1, \beta; z)} \prec h(z) \quad (z \in D) \quad (17)$$

In addition, from Theorem 1 $g \in P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ and Lemma 3

$$\theta(z) = -\frac{zg'_{a,b}(\alpha, \beta; z)}{g_{a,b}(\alpha, \beta; z)} \prec h(z) \quad (z \in D) . \quad (18)$$

Let's assume that

$$s(z) = -\frac{z(I^b K(\alpha, \beta) f)'(z)}{g_{a,b}(\alpha, \beta; z)} .$$

Using (3), $g_{a,b}(\alpha, \beta; z)$ can be written as follows.

$$g_{a,b}(\alpha, \beta; z) s(z) = -\alpha I^b K(\alpha + 1, \beta) f(z) + (1 + \alpha) I^b K(\alpha, \beta) f(z) . \quad (19)$$

Let's take the derivative of both sides of the equation (19) according to z , and using (9) (replaced by f , g) we find the equation

$$s(z) + \frac{zs'(z)}{\alpha + 1 - \theta(z)} = -\frac{z(I^b K(\alpha + 1, \beta) f)'(z)}{g_{a,b}(\alpha + 1, \beta; z)} \quad (z \in D) \quad (20)$$

Using (17) and (20) together, we get the equation

$$s(z) + \frac{zs'(z)}{\alpha + 1 - \theta(z)} \prec h(z) \quad (z \in D) \quad (21)$$

As a result, considering (17), (18) and (21) from Lemma 2

$$s(z) \prec h(z) \quad (z \in D)$$

is written. This shows that $g \in P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ according to $f \in N_{a,b}(\alpha, \beta; h)$. In this way, our proof is completed.

CONCLUSION

In this article, $P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ and $N_{a,b}(\alpha, \beta; h)$, a new subclass formed by a P class, are presented. It is given how $P_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ and $N_{a,b}(\alpha, \beta; h)$ subclasses are created. At the same time, the subordination method and the Hadamard product were used. It was investigated by mentioning the necessary form of complex analytic transformations to have meromorphic function.

REFERENCES

- Alexander JW, 1915. Functions which map the interior of the unit circle upon simple regions, *Annals of Math.* 17, 15-22.
- Cho NE, Owa S, 2004. Partial Sums of certain meromorphic functions, *J. Inequal. Pure and Appl. Math.*, 5(2) Art. 30.
- Cho NE, Kim IH, 2007. Inclusion properties of certain classes of meromorphic functions associated with the generalized hypergeometric function, *Appl. Math. Compu.*, 187 (1), 115-121.
- Dziok J, Srivastava HM, 2003. Certain subclasses of analytic functions associated with the generalized hypergeometric function, *Integral Transforms Spec. Funct.*, 14 (1), 7-18.
- Gonchar AA, Havin VP, Nikolski NK, 2001. *Complex Analysis I*. Springer-Verlag, pp 4, New York.
- Goodman A W, 1983. *Univalent functions, Vol. I*, Mariner Publ. Co., Tampa, FL.
- Krantz SG, 1999. *Handbook of Complex Variables*, Birkhuser, Boston, MA.
- Liu J, Owa S, 1998. On certain meromorphic p-valent functions, *Taiwanese J. Math.* 2(1), pp. 107-110.
- MacGregor TH, Thomas HA, 1974/75. Subordination for convex functions of order α . *J. London Math. Soc.* (2) 9, 530-536.
- Marx A, 1936. Untersuchungen über schlichte Funktionen, *Math. Ann.* 107, 40-67.
- Miller SS, Mocanu PT, 1985. On some classes of first order differential subordinations, *Michigan Math. J.*, 32, 185-195.
- Miller J, 1970. Convex meromorphic mappings and related functions, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 25, 220-228.
- Mogra L, 1991. Hadamard product of certain meromorphic univalent functions, *J. Math. Anal. Appl.*, 157, 10-16.
- Nevanlinna R, 1921. über die konforme Abbildung von Sterngebieten, *Ofvers. Finska Vet. Soc. Förh.*, 53 (A), Nr. 6.
- Nunokawa M, Ahuja OP, 2001. On meromorphic starlike and convex functions, *Indian Pure Appl. Math.*, 32(7), 1027-1032.
- Pommerenke Ch, 1963. On meromorphic starlike functions. *Pacific J. Math.* 13 221-235.
- Royster WC, 1963. Meromorphic Starlike, *Trans. Amer. Math. Soc.* Vol. 107, No. 2, pp. 300-308.
- Srivastava HM, Owa S, 1986. A certain one parameter additive family of operators defined on analytic functions, *Journal of mathematical analysis and applications* 118, 80-87.
- Strohhacker E, 1933. Beiträge zur Theorie der schlichten Funktionen, *Math. Z.* 37, 356-380.

Exact Solutions of the Two Dimensional KdV-Burger Equation by Generalized Kudryashov Method

Yusuf PANDIR^{1*}, Sahragul EREN²

ABSTRACT: In this article, the generalized Kudryashov method which provides the exact solutions is examined. It is possible to obtain new exact solutions of the nonlinear differential equations with this method. By implementing this developed method to the two-dimensional KdV-Burger equation, new exact solutions of this equation are found. This new exact solutions are the solutions that are not in the literature. In addition, two and three-dimensional graphics of these new exact solutions have been drawn and their physical behavior has been demonstrated.

Keywords: Generalized Kudryashov method, nonlinear partial differential equations, two dimensional KdV-Burger equation, exact solution

¹Yusuf Pandir (**Orcid ID:** 0000-0003-0274-7901), Department of Mathematics, Faculty of Arts & Sciences, Yozgat Bozok University, Yozgat, Turkey

²Sahragül EREN (**Orcid ID:** 0000-0001-9414-7561), The Graduate School of Natural and Applied Sciences Yozgat Bozok University, Yozgat, Turkey

*Corresponding Author: Yusuf PANDIR, e-mail: yusuf.pandir@bozok.edu.tr

This work was produced from Sahragul Eren's master thesis.

INTRODUCTION

Problems arising in many areas are modeled and solved with mathematical arguments. With this modeling, solutions of many problems are tried to be understood by using differential equations. Therefore, obtaining the solutions of differential equations is very important. More importantly, since the nonlinear differential equations will set light to the solution of the different problems, the studies on these equations have become more intense. As a result of these intensive studies, many methods have been improved to analyze the partial differential equations. The obtained solutions by these methods have contributed to the understanding and interpretation of many physical events. Wave concept is used in order to make these kinds of equations understandable without a specific solution. These nonlinear natural phenomena are seen in the fields of biology, plasma physics, chemical kinematics, solid state physics, geochemistry, chemical physics, optical fiber and engineering. Since the application of the waves is quite large, a lots of active and vigorous methods have been introduced by different scientists to enable them to get exact solutions of the partial differential equations. Therefore, different approximation methods have been proposed and developed. Examples of these exact solution methods are exp function method (He and Wu, 2006; Ravi et al., 2017), tanh function method (Malfliet and Hereman, 1996; Malfliet, 2004), (G'/G) -expansion method (Akbar et al., 2013; Shakeel and Mohyud-Din, 2015), trial equation method (Liu, 2006; Liu, 2010; Gurefe et al., 2011; Gurefe, 2012), improved (G'/G) -expansion method (Zhang et al., 2010; Guo and Zhou, 2010), extended trial equation method (Pandir et al., 2012; Pandir et al., 2013; Gurefe et al., 2013), multiple extended trial equation method (Pandir et al., 2013), Jakobi elliptical function method (Fu, 2001; Shen and Pan, 2003), Kudryashov method (Kudryashov, 2012; Ryabov et al., 2011; Lee and Sakthivel, 2013), modified Kudryashov method (Pandir, 2014; Tandogan et al., 2013), a new version of the generalized F-expansion method (Pandir and Turhan, 2014), a new type of the generalized F-expansion method (Pandir, 2017).

Nikolay A. Kudryashov (Kudryashov, 2012) proposed an effective method to obtain the exact solutions of the nonlinear differential equations. Later, with the development of this proposed method, different versions were brought into the literature by many researchers. Recently, the proposed method was further developed and introduced into the literature as the generalized Kudryashov method by Pandir et al. (Pandir et al., 2016; Demiray et al., 2015; Demiray et al., 2015; Pandir et al., 2015).

In this study the generalized Kudryashov method is implemented to the two dimensional KdV-Burger equation. By improving the algorithms required for the generalized Kudryashov equation method and writing the codes according to the improved algorithm, different exact solutions which is not found in the literature was obtained. In the next section, the generalized Kudryashov method is explained in detail.

MATERIALS AND METHODS

In this section, it is purposed to get new exact solutions of the partial differential equations with the generalized Kudryashov method developed based on the Kudryashov method. The outlines of the generalized Kudryashov method are explicated in detail. Let's consider the general form of the partial differential equation with detached variables x, y, z, \dots, t as

$$\Lambda(u, u_x, u_y, u_z, \dots, u_t, \dots, u_{xx}, u_{xy}, u_{xz}, \dots, u_{xt}, \dots) = 0 \quad (1)$$

The travelling wave transformation is used for the Eq.(1) as follows

$$u(x, y, z, \dots, t) = u(\eta), \quad \eta = h_1x + h_2y + h_3z + \dots + h_mt \tag{2}$$

where $h_j \neq 0 (j = 1, 2, 3, \dots, m)$. Replacing Eq. (2) into Eq. (1) abates a ordinary differential equation

$$\Upsilon(u, u', u'', u''', \dots) = 0 \tag{3}$$

Let's consider the exact solutions of Eq. (3) as follows

$$u(\eta) = \frac{\sum_{i=0}^N a_i Q^i(\eta)}{\sum_{j=0}^M b_j Q^j(\eta)} = \frac{A[Q(\eta)]}{B[Q(\eta)]} \tag{4}$$

where $Q(\eta) = \frac{1}{1 \pm e^\eta}$, $a_N \neq 0$, $b_M \neq 0$. We ensure that the function Q is solution of equation

$$Q'_\eta = Q^2 - Q. \tag{5}$$

Handling the solution function (4), the corresponding derivatives in the differential equation (3) is calculated as

$$u'(\eta) = \frac{A'Q'B - AB'Q'}{B^2} = (Q^2 - Q) \frac{A'B - AB'}{B^2} \tag{6}$$

$$u''(\eta) = \frac{Q^2 - Q}{B^2} \left[(2Q - 1)(A'B - AB') + \frac{Q^2 - Q}{B} (B(A''B - AB'') - 2B'A'B + 2AB'^2) \right] \tag{7}$$

$$u'''(\eta) = (Q^2 - Q)^3 \left[\frac{(A'''B - AB''' - 3A''B' - 3B''A')B + 6B(AB'' + B'A')}{B^3} \right] + 3(Q^2 - Q)^2 (2Q - 1) \left[\frac{B(A''B - AB'') - 2B'A'B + 2AB'^2}{B^3} \right] \tag{8}$$

$$+ (Q^2 - Q)(6Q^2 - 6Q + 1) \left[\frac{A'B - AB'}{B^2} \right]$$

⋮

When the obtained derivatives in (6-8) expressions are examined, a polynomial expression of a rational Q function is obtained

$$u(\eta) = \frac{a_0 + a_1Q + a_2Q^2 + \dots + a_NQ^N}{b_0 + b_1Q + b_2Q^2 + \dots + b_MQ^M} \tag{9}$$

as stated in the solution function (4). In order to determine the numbers N and M in Eq. (4), balancing is applied between the non-linear high order term and the term with the highest order derivative in Eq. (3). Thus, the N and M numbers necessary for the solution function are determined depending on each other. If the solution function is rewritten according to the determined numbers and derivatives are calculated accordingly, a zero polynomial is obtained related to Q function. An algebraic equation system is obtained by equating the coefficients to zero in the zero polynomial.

When this obtained algebraic equation system is solved with the help of Mathematica 10 package program, the $a_i (i = 0, \dots, N)$, $b_j (j = 0, \dots, M)$ ve $h_j (j = 1, 2, 3, \dots, m)$ coefficients are obtained. These obtained coefficients are replaced in the solution function (4). Thus, when inverse transformation is applied to the obtained $u(\eta)$ solution functions new exact wave solutions of Eq. (1) are attained.

RESULTS AND DISCUSSION

In this chapter, we search the exact solutions of the two dimensional KdV-Burger equation by use of the generalized Kudryashov method. The nonlinear two dimensional KdV-Burger equation is described as follows

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + p \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} - q \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_x + r \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad (10)$$

where p, q and r are high-handed constants (Seadawy, 2013). The Korteweg-de Vries-Burgers (KdVB) equation is one of the most proverbial partial differential equations. It is a general equation that indicative especially propagation of waves on a viscous fluid, fluids containing gas bubbles and an elastic tube filled with turbulence. In the literature, various studies have been carried out using a kind of methods to attain the exact solutions for the KdV-Burgers equation. Also, a exhaustive description of the travelling wave solutions to the KdV-Burgers equation can be existed in the review article by Jeffrey and Kakutani (Jeffrey and Kakutani, 1972).

First let's assume travelling wave transformation to implement the generalized Kudryashov method to Eq. (10)

$$u(x, y, t) = u(\tau), \quad \tau = \alpha x + \beta y + ct \quad (11)$$

where α, β and c are high-handed constants. When travelling wave transformation is applied to Eq. (10) and the integral is taken twice according to τ (integration constant taken as zero), then Eq.(10) is degraded to a nonlinear second order differential equation

$$(\alpha c + r\beta^2)u(\tau) + \frac{\alpha^2}{2}u^2(\tau) - q\alpha^3u'(\tau) + \alpha^4pu''(\tau) = 0. \quad (12)$$

Before determining the proposed solution function for the obtained Eq. (12), it is necessary to apply the balancing procedure to determine the N and M numbers included in the solution function. Let's apply the balancing procedure among the highest order derivative u'' term and the highest order nonlinear u^2 terms in Eq. (12). The terms required for the balancing procedure are briefly determined from the necessary correlations as follows

$$u^2 = Q(\tau)^{2N-2M} + \dots \quad u''(\tau) \cong Q(\tau)^{N-M+2} + \dots \quad (13)$$

Accordingly, the balance term is obtained as $N = M + 2$ from the equivalence of the $u'' \approx u^2$ terms. If we prefer $M = 1$ and $N = 3$, then the general form of the new solution function of the Eq. (10) is determined as

$$u(\tau) = \frac{a_0 + a_1Q + a_2Q^2 + a_3Q^3}{b_0 + b_1Q}. \quad (14)$$

The related derivatives in Eq. (12) is calculated as

$$u'(\tau) = (Q^2 - Q) \frac{(a_1 + 2a_2Q + 3a_3Q^2)(b_0 + b_1Q) - (a_0 + a_1Q + a_2Q^2 + a_3Q^3)b_1}{(b_0 + b_1Q)^2}$$

$$u''(\tau) = \frac{Q^2 - Q}{(b_0 + b_1Q)^2} \left[\frac{(2Q - 1)(a_1 + 2a_2Q + 3a_3Q^2)(b_0 + b_1Q) - (a_0 + a_1Q + a_2Q^2 + a_3Q^3)b_1}{(b_0 + b_1Q)^2} + \frac{Q^2 - Q}{b_0 + b_1Q} \begin{pmatrix} (b_0 + b_1Q)^2 (2a_2 + 6a_3Q) \\ -2b_1(a_1 + 2a_2Q + 3a_3Q^2)(b_0 + b_1Q) \\ +2b_1^2(a_0 + a_1Q + a_2Q^2 + a_3Q^3) \end{pmatrix} \right]. \tag{15}$$

When the correlations is substituted in Eq. (12), there is a polynomial equation linked to the $Q(\tau)$ function. If this polynomial is considered a zero polynomial, a system of algebraic equation is obtained. When this system is solved with the help of Mathematica 10 package program according to the related algorithms, $a_0, a_1, a_2, a_3, b_0, b_1$ and α, β, c coefficients are obtained. By replacing these coefficients in the solution function (14), exact solutions of the Eq. (10) are attained as follows.

Case 1:

$$a_0 = -\frac{12q^2b_0}{25p}, a_1 = a_3 + \frac{24q^2b_0}{25p}, a_2 = -2a_3 - \frac{12q^2b_0}{25p}, a_3 = a_3, b_0 = b_0,$$

$$b_1 = -\frac{25pa_3}{12q^2}, \alpha = \frac{q}{5p}, c = \frac{6q^3}{125p^2} - \frac{5pr\beta^2}{q}. \tag{16}$$

When we subrogate Eq. (16) into Eq. (14), we find respectively dark soliton solutions of the Eq. (10) as follows

$$u_{1,1}(x, y, t) = D_1 \left[\tanh^2(\tau_1) + 2 \tanh(\tau_1) + 1 \right] \tag{17}$$

$$u_{1,2}(x, y, t) = D_1 \left[\coth^2(\tau_1) + 2 \coth(\tau_1) + 1 \right] \tag{18}$$

where $D_1 = \frac{-3q^2}{25p}$, $\tau_1 = \frac{q}{10p}x + \frac{\beta}{2}y + \left(\frac{3q^3}{125p^2} - \frac{5pr\beta^2}{2q} \right)t$. Here, an equation relation is used for the

$Q(\tau) = \frac{1}{1 + e^\tau} = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{\tau}{2}\right) \right]$. Thus, we show that the exact solution for the nonlinear differential equation can be presented in the terms of hyperbolic functions.

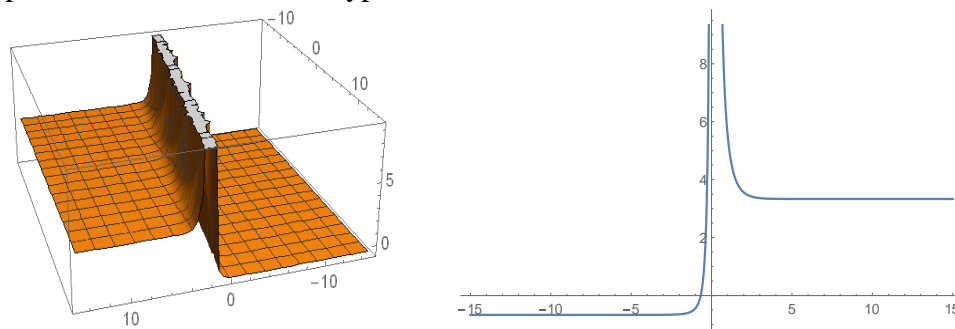


Figure 1. Three and two dimensional graphical for $\beta = 1, r = 2, q = 5, p = i$ of the solution (17).

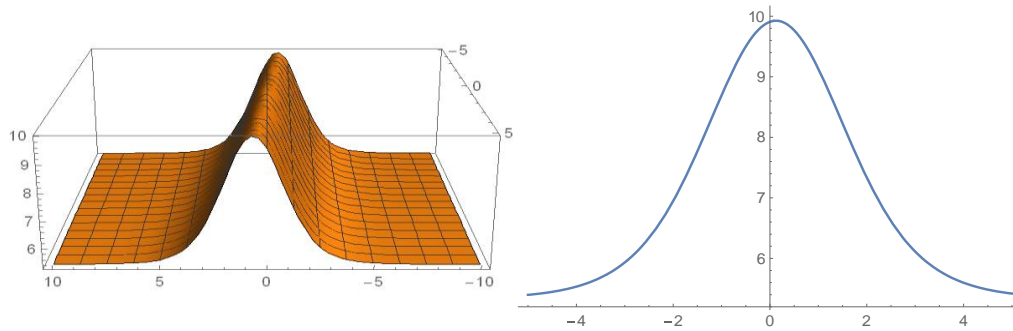


Figure 2. Three and two dimensional graphical for $\beta = 1, r = 2, q = 5, p = i$ of the solution (18).

Case 2:

$$a_0 = 0, a_1 = \frac{24q^2b_0}{25p}, a_2 = -2a_3 - \frac{12q^2b_0}{25p}, a_3 = a_3, b_0 = b_0,$$

$$b_1 = -\frac{25pa_3}{12q^2}, \alpha = \frac{q}{5p}, c = -\frac{6q^3}{125p^2} - \frac{5pr\beta^2}{q} \tag{19}$$

When we replace Eq. (19) into Eq. (14), we attain respectively dark soliton solutions of the Eq. (10) as follows

$$u_{2,1}(x, y, t) = D_1 [\tanh^2(\tau_2) + 2 \tanh(\tau_2) - 3] \tag{20}$$

$$u_{2,2}(x, y, t) = D_1 [\coth^2(\tau_2) + 2 \coth(\tau_2) - 3] \tag{21}$$

where $\tau_2 = \frac{q}{10p}x + \frac{\beta}{2}y - \left(\frac{3q^3}{125p^2} + \frac{5pr\beta^2}{2q}\right)t$.

Case 3:

$$a_0 = \frac{12q^2b_0}{25p}, a_1 = -a_3, a_2 = -\frac{12q^2b_0}{25p}, a_3 = a_3, b_0 = b_0,$$

$$b_1 = -\frac{25pa_3}{12q^2}, \alpha = -\frac{q}{5p}, c = \frac{6q^3}{125p^2} + \frac{5pr\beta^2}{q} \tag{22}$$

When we put Eq. (22) into Eq. (14), we gain respectively exact soliton solutions of the Eq. (10) as follows

$$u_{3,1}(x, y, t) = D_1 [\operatorname{sech}^2(\tau_3)] \tag{23}$$

$$u_{3,2}(x, y, t) = D_1 [\operatorname{csch}^2(\tau_3)] \tag{24}$$

where $\tau_3 = -\frac{q}{10p}x + \frac{\beta}{2}y + \left(\frac{3q^3}{125p^2} + \frac{5pr\beta^2}{2q}\right)t$.

Case 4:

$$a_0 = a_1 = 0, a_2 = -\frac{12q^2b_0}{25p}, a_3 = a_3, b_0 = b_0, b_1 = -\frac{25pa_3}{12q^2}, \alpha = -\frac{q}{5p}, c = -\frac{6q^3}{125p^2} + \frac{5pr\beta^2}{q} \tag{25}$$

When we replace Eq. (25) into Eq. (14), we find respectively exact soliton solutions of the Eq. (10) as follows

$$u_{4,1}(x, y, t) = D_1 \left[\tanh^2(\tau_4) - 2 \tanh(\tau_4) + 1 \right] \quad (26)$$

$$u_{4,2}(x, y, t) = D_1 \left[\coth^2(\tau_4) - 2 \coth(\tau_4) + 1 \right] \quad (27)$$

where $\tau_4 = -\frac{q}{10p}x + \frac{\beta}{2}y + \left(-\frac{3q^3}{125p^2} + \frac{5pr\beta^2}{2q} \right)t$.

When all obtained solutions from two dimensional KdV-Burger equation are examined, the obtained exact solutions of Eq. (20) and Eq. (21) are similar to the exact solutions of Seadawy (Seadawy, 2013) (12) and (10), respectively. Other exact solutions are solutions that are not found in the literature. It has been checked that the new exact solutions obtained here provide the two-dimensional KdV-Burger equation. In addition, two and three dimensional graphics of the obtained solution functions are shown in Figure 1-2.

CONCLUSION

In this paper, the generalized Kudryashov method has been utilized to find a new exact solutions of the two dimensional KdV-Burger equation. This method makes it possible to obtain the dark soliton solutions, travelling wave solution, soliton solution. We consider that generalized Kudryashov method can be implement to other partial differential equations.

REFERENCES

- Akbar MA, Ali NHM, Mohyud-Din ST, 2013. The modified alternative (G'/G) -expansion method to nonlinear evolution equation: application to the (1+1)-dimensional Drinfel'd-Sokolov-Wilson equation. SpringerPlus 327:2-16.
- Demiray ST, Pandir Y, Bulut H, 2015. New solitary wave solutions of Maccari system. Ocean Engineering 103:153-159.
- Demiray ST, Pandir Y, Bulut H, 2015. New soliton solutions for Sasa-Satsuma equation. Waves in Random Complex Media 25(3): 417-418.
- Fu Z, Liu S, Liu S, Zhao Q, 2001. New Jacobi elliptic function expansion and new periodic solutions of nonlinear wave equations. Physics Letters A 290: 72-76.
- Guo S, Zhou Y, 2010. The extended (G'/G) -expansion method and its applications to the Whitham-Broer-Kaup-Like equations and coupled Hirota-Satsuma KdV equations. Applied Mathematics and Computation 215: 3214-3221.
- Gurefe Y, Sonmezoglu A, Misirli E, 2011. Application of trial equation method to the nonlinear partial differential equations arising in mathematical physics. Pramana Journal of Physics 77(6): 1023-1029.
- Gurefe Y, Sonmezoglu A, Misirli E, 2012. Application of an irrational trial equation method to high dimensional nonlinear evolution equations. Journal of Advanced Mathematical Studies 5(1): 41-47.
- Gurefe, Y, Misirli E, Sonmezoglu A, Ekici M, 2013. Extended trial equation method to generalized nonlinear partial differential equations. Applied Mathematics Computation 219(10): 5253-5260.
- He JH, Wu X H, 2006. Exp-function method for nonlinear wave equations. Chaos, Soliton & Fractals 30: 700-708.
- Jeffrey A, Kakutani T, 1972. Weak nonlinear dispersive waves: a discussion centered around the Korteweg-de Vries equation. Society for Industrial Applied Mathematics 14: 582-643.
- Kudryashov NA, 2012. One method for finding exact solutions of nonlinear differential equations. Communication of Nonlinear Science and Numerical Simulation 17: 2248-2253.

- Lee J, Sakthivel R, 2013. Exact travelling wave solutions for some important nonlinear physical models. *Pramana Journal of Physics* 80: 757-769.
- Liu CS, 2006. Trial equation method for nonlinear evolution equations with rank inhomogeneous: mathematical discussions and applications. *Communication in Theoretical Physics* 45(2): 219-223.
- Liu CS, 2010. Applications of complete discrimination system for polynomial for classifications of traveling wave solutions to nonlinear differential equations. *Computer Physics Communications* 181(2): 317-324.
- Malfliet W, Hereman W, 1996. The Tanh method: I exact solutions of nonlinear evolution and wave equations. *Physica Scripta* 54: 563-568.
- Malfliet W, 2004. The tanh method: a tool for solving certain classes of nonlinear evolution and wave equations. *Journal of Computational and Applied Mathematic* 164-165: 529-541.
- Pandir Y, Gurefe Y, Kadak U, Misirli E, 2012. Classifications of exact solutions for some nonlinear partial differential equations with generalized evolution. *Abstract and Applied Analysis* 2012: 1-16.
- Pandir Y, Gurefe Y, Misirli E, 2013. Classification of exact solutions to the generalized Kadomtsev-Petviashvili equation. *Physica Scripta* 87(2): 1-12.
- Pandir Y, Gurefe Y, Misirli E, 2013. A multiple extended trial equation method for the fractional Sharma-Tasso-Olver equation. *AIP Conference Proceedings* 1558: 1927.
- Pandir Y, 2014. Symmetric Fibonacci function solutions of some nonlinear partial differential equations. *Applied Mathematics and Information Sciences* 8: 2237-2241.
- Pandir Y, Sonmezoglu A, Duzgun HH, Turhan N, 2015. Exact solutions of nonlinear Schrödinger's equation by using generalized Kudryashov method. *AIP Conference Proceedings* 1648: 370004.
- Pandir Y, Demiray ST, Bulut H, 2016. A new approach for some NLDEs with variable coefficients. *Optik* 127: 11183-11190.
- Pandir Y, Turhan N, 2017. A new version of the generalized F-expansion method and its applications. *AIP Conference Proceedings* 1798: 020122.
- Pandir Y, 2017. A new type of the generalized F-expansion method and its application to Sine-Gordon equation. *Celal Bayar University Journal of Science* 13(3): 647-650.
- Ravi LK, Ray SS, Sahoo S, 2017. New exact solutions of coupled Boussinesq-Burgers equations by exp-function method. *Journal of Ocean Engineering and Science* 2: 34-46.
- Ryabov PN, Sinelshchikov DI, Kochanov, MB, Application of the Kudryashov method for finding exact solutions of the high order nonlinear evolution equations. *Applied Mathematics and Computation* 218: 3965-3972.
- Seadawy AR, 2013. Travelling wave solution of two dimensional nonlinear KdV-Burgers equation. *Applied Mathematical Sciences* 7(68): 3367-3377.
- Shakeel M, Mohyud-Din ST, 2015. New (G'/G) -expansion method and its application to the Zakharov-Kuznetsov–Benjamin-Bona-Mahony (ZK–BBM) equation. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic & Applied Science* 18(1): 66-81.
- Shen S, Pan Z, 2003. A note on the Jacobi elliptic function expansion method. *Physics Letters A* 308: 143-148.
- Tandogan YA, Pandir Y, Gurefe Y, 2013. Solutions of the nonlinear differential equations by use of modified Kudryashov method. *Turkish Journal of Mathematics Computer Science* 1: 54-60.
- Zhang J, Jiang F, Zhao X, 2010. An improved (G'/G) -expansion method for solving nonlinear evolution equations. *International Journal of Computational Mathematics* 87(8): 1716-1725.

Traveling Wave Solutions For Two Physical Models via Extended Modified Kudryashov Method

Şerife Müge EGE^{1*}

ABSTRACT: In this paper, we propose the extended modified Kudryashov method (EMKM) for solving the Biswas-Milovic equation and Gerdjikov-Ivanov equation which are commonly special cases of Schrödinger equation in mathematical physics. We received many new extended traveling wave solutions when the special values of the parameters are taken for these equations which are pointed out by rational function, exponential function and hyperbolic function forms. The results show that EMKM is advantageous mathematical technique for solving nonlinear partial differential equations.

Keywords: Biswas-Milovic equation, Gerdjikov-Ivanov equation, extended modified Kudryashov method.

Genişletilerek Düzenlenmiş Kudryashov Yöntemi ile İki Fiziksel Modelinin Hareketli Dalga Çözümleri

ÖZET: Bu makalede, matematiksel fizikte yer alan Schrödinger denkleminin özel durumları olan Biswas-Milovic denklemi ve Gerdjikov-Ivanov denklemini çözmek için genişletilerek düzenlenmiş Kudryashov yöntemini (EMKM) öneriyoruz. Bu denklemler için parametrelerin özel değerleri alındığında rasyonel fonksiyon, üstel fonksiyon ve hiperbolik fonksiyon formları ile gösterilen birçok yeni genişletilmiş dalga çözümü elde edildi. Sonuçlar, EMKM'nin doğrusal olmayan kısmi diferansiyel denklemleri çözmek için etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Biswas-Milovic denklemi, Gerdjikov-Ivanov denklemi, genişletilerek düzenlenmiş Kudryashov yöntemi.

¹Şerife Müge EGE (Orcid ID: 0000-0001-7734-669X), Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, İzmir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Şerife Müge EGE, e-mail: mugeege@gmail.com

INTRODUCTION

It is well known that many natural phenomena in science and engineering such as physics, chemistry, biology, image processing, signal propagation, fluid dynamics, quantum theory etc. are related to nonlinear partial differential equations (NPDEs). Different analytical and numerical approaches are used in literature for exploring the precise solutions of NPDEs. Some of the commonly used techniques are $\exp(-\phi(\xi))$ function method (Mirzazadeh et al., 2017; Arshed., 2018; Raza et al., 2018), exp-function method (Kadkhda and Jafari, 2017; Hosseini et al., 2018), first integral method (Taghizadeh et al., 2011), trial equation method (Biswas et al., 2018, Biswas et al., 2018), hyperbolic function method (Hosseini and Zabihi et al. 2018), G'/G - expansion method (Mirzazadeh et al., 2015; Mirzazadeh et al., 2017) and so on (Ege and Misirli, 2012; Hosseini and Samadani et al., 2018).

Nonlinear Schrödinger equation (NLSE) with any angular momentum provides significant applications in many areas of physics that work up models enhanced to labor quantum mechanical systems (Taghizadeh et al., 2011; Triki et al., 2011; Eslami and Neirameh, 2018; Hosseini et al., 2018; Hosseini et. al. 2018). Recently, Biswas and Milovic have proposed to NLSE a general model that explains some of the defects in fiber during long distance transmission of these pulses. These involve superficial changes in the temporal development of the pulse or fiber diameter errors. This model is usually discoursed as the Biswas-Milovic equation (BME). More recently, Biswas and Milovic (Mirzazadeh et al., 2015; Najafi and Arabi, 2016; Sayed et al., 2016; Zhou et al., 2016; Zayed and Al-Nowehy, 2017; Raza et al., 2018) discussed special cases of the Kerr law with constant coefficients and the law of nonlinear power in generalized NLSE.

Many natural phenomena such as weak nonlinear distribution wave fields, quantum field theory and nonlinear optics in science can be modeled and defined by the Gerdjikov-Ivanov equation (GIE), which is called derivative of Schrödinger's equation. Due to the various applications in science, more and more studies are emerging in literature (Triki et al., 2017; Arshed, 2018; Biswas et al., 2018).

In this work, in special, we will find the traveling wave solutions of the Biswas-Milovic and the Gerdjikov-Ivanov equations by extended Kudryashov method. While wave parameters obtained by many existing methods have the same values, parameter values vary in this method. So, the aim of this study is to achieve larger and faster wave solutions by increasing the parameters.

MATERIALS AND METHODS

Extended Modified Kudryashov Method

A given nonlinear partial differential equation (NPDE) is written in several independent variables as:

$$P(\theta, \theta_t, \theta_x, \theta_y, \theta_z, \theta_{xy}, \theta_{yz}, \theta_{xz}, \dots) = 0 \quad (1)$$

where P is some function, $\theta = \theta(x, y, z, \dots, t)$ is a dependent variable or unknown function to be determined and the subscript indicates partial derivative.

First, we investigate the traveling wave solutions of Equation 1. of the form:

$$\theta(x, y, z, \dots, t) = \theta(\sigma), \quad \sigma = \kappa(x + \vartheta t) \text{ or } \sigma = x - \vartheta t \quad (2)$$

where κ and ϑ are arbitrary constants. Then Equation 1. degrades to a nonlinear ordinary differential equation in the form:

$$O(\theta, \theta_\sigma, \theta_{\sigma\sigma}, \theta_{\sigma\sigma\sigma}, \dots) = 0. \quad (3)$$

Then, we assume that the analytic solutions of Equation 3. can be formed as in the form:

$$\theta(\sigma) = \sum_{k=1}^M b_k \psi^k(\sigma) \quad (4)$$

where $\psi = \frac{1}{\sqrt{1+e^{2\sigma}}}$ and the function ψ is the solution of

$$\psi_\sigma = \psi^3 - \psi. \quad (5)$$

In compliance with the method, we suppose that the solution of Equation 3. can be stated as in the form:

$$\theta(\sigma) = b_M \psi^M + \dots \quad (6)$$

For the purpose of determining the value of the pole order for general solution of Equation 3., we balance the highest order nonlinear terms $\theta^m(\sigma)\theta^n(\sigma)$ and $(\theta^m(\sigma))^p$ in Equation 3. then we have

$$M = \frac{2(n-pm)}{p-m-1}. \quad (7)$$

Lastly, substituting Equation 4. into Equation 3. and equating the coefficients of ψ^k to zero, we obtain a system of algebraic equations. By solving this algebraic system, we obtain the analytic solutions of Equation 3.

RESULTS AND DISCUSSION

Biswas-Milovic Equation

We first apply the method to Biswas Milovic equation in the form:

$$i(q^m)_t + \alpha(q^m)_{xx} + \beta F(|q|^2)q^m = 0, \quad (8)$$

where α and β are constants and q is the function of (x, t) . For the solutions, we can choose the wave transformation as follows:

$$q(x, t) = \theta(\sigma)e^{i(-\kappa x + \omega t + \varphi)}, \quad \sigma = x - \vartheta t \quad (9)$$

where $\kappa, \omega, \vartheta \neq 0$ are Equation 9. into Equation 8. and separating it into imaginary and real parts yields $\vartheta = -2m\alpha\kappa$ and

$$\alpha(\theta^m)'' - (m\vartheta + \alpha m^2 \kappa^2)\theta^m + \beta F(\theta^2)\theta^m = 0. \quad (10)$$

We will consider the following two forms of nonlinearity.

Kerr law nonlinearity

$$F(\theta) = \theta$$

so that the Equation 8. collapses to

$$i(q^m)_t + \alpha(q^m)_{xx} + \beta(|q|^2)q^m = 0. \quad (11)$$

In this case, Equation 10. simplifies to

$$\alpha m(m-1)(\theta')^2 + \alpha m\theta\theta'' - (m\omega + \alpha m^2 + \kappa^2)\theta^2 + \beta\theta^4 = 0. \quad (12)$$

We employ the balance principle by,

$$\theta(\sigma) = \sum_{k=1}^M b_k \psi^k(\sigma)$$

where $\psi = \frac{1}{\sqrt{1+e^{2\sigma}}}$ and the function ψ is the solution of

$$\psi_\sigma = \psi^3 - \psi. \text{ Then we find that } M = 2.$$

Thus we have

$$\theta(\sigma) = b_0 + b_1\psi(\sigma) + b_2\psi^2(\sigma) \tag{13}$$

and substituting derivatives of $\theta(\sigma)$ with respect to σ in Equation 13. we obtain

$$\theta'(\sigma) = 2b_2\theta^4(\sigma) + b_1\theta^3(\sigma) - 2b_2\theta^2(\sigma) + b_1\theta(\sigma), \tag{14}$$

$$\theta''(\sigma) = 8b_2\theta^6(\sigma) + 3b_1\theta^5(\sigma) - 12b_2\theta^4(\sigma) - 4b_1\theta^3(\sigma) + 4b_2\theta^2(\sigma) + b_1.$$

Substituting Equation 13. and Equations 14. into Equation 12. we have a system of algebraic equations. By solving this algebraic system, we find the following solutions of Equation 11. as follows:

Case 1: When $b_0 = 0, b_1 = 0, b_2 = -\frac{2\sqrt{m\omega}}{\sqrt{4\beta - \beta\kappa^2}}, \alpha = -\frac{4m\omega}{\kappa^2 - 4},$

then

$$q(x, t) = -\sqrt{\frac{\kappa^2 - 4\alpha}{4\beta - \beta\kappa^2}} \frac{e^{i(-\kappa x + \frac{(\kappa^2 - 4)\alpha}{4m}t + \varphi)}}{\sinh(2x - 2\vartheta t) + 2\cosh^2(x - \vartheta t)}.$$

Case 2: When $b_0 = 0, b_1 = 0, b_2 = \frac{2\sqrt{m\omega}}{\sqrt{4\beta - \beta\kappa^2}}, \alpha = -\frac{4m\omega}{\kappa^2 - 4},$

then

$$q(x, t) = \sqrt{\frac{\kappa^2 - 4\alpha}{4\beta - \beta\kappa^2}} \frac{e^{i(-\kappa x + \frac{(\kappa^2 - 4)\alpha}{4m}t + \varphi)}}{\sinh(2x - 2\vartheta t) + 2\cosh^2(x - \vartheta t)}.$$

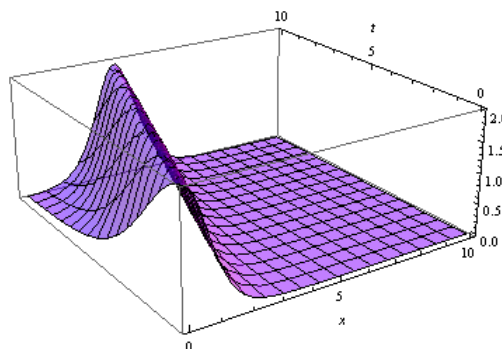


Figure 1. The solution $q(x, t)$ for $m = -\frac{1}{2}, \omega = 1, \beta = -\frac{1}{3}, \kappa = 1, \alpha = -\frac{2}{3}$

Case 3: When $b_0 = -\frac{2\sqrt{-(2+\kappa^2)m\omega}}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}$, $b_1 = 0$, $b_2 = 2\sqrt{\frac{-(2+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $\alpha = -\frac{4m\omega}{\kappa^2-4}$,

then

$$q(x, t) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}(\tanh(x - \vartheta t) + 1)e^{i(-\kappa x + \frac{(\kappa^2-4)\alpha}{4m}t + \varphi)}.$$

Case 4: When $b_0 = \sqrt{\frac{2(-4+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $b_1 = 0$, $b_2 = -\sqrt{\frac{-(2+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $\alpha = -\frac{4m\omega}{\kappa^2-4}$,

then

$$q(x, t) = \left(\frac{(\kappa-2)\sqrt{(\kappa+2)\alpha}}{\sqrt{2\beta(\kappa-4)}} - \frac{i\sqrt{\alpha}}{2\sqrt{\beta}(\sinh(2x-2\vartheta t)+2\cosh^2(x-\vartheta t))} \right) e^{i(-\kappa x + \frac{(\kappa^2-4)\alpha}{4m}t + \varphi)}.$$

Case 5: When $b_0 = -\sqrt{\frac{2(-4+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $b_1 = 0$, $b_2 = \sqrt{\frac{-(2+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $\alpha = -\frac{4m\omega}{\kappa^2-4}$,

then

$$q(x, t) = \left(-\frac{(\kappa-2)\sqrt{(\kappa+2)\alpha}}{\sqrt{2\beta(\kappa-4)}} + \frac{i\sqrt{\alpha}}{2\sqrt{\beta} \sinh(2x-2\vartheta t)+2\cosh^2(x-\vartheta t)} \right) e^{i(-\kappa x + \frac{(\kappa^2-4)\alpha}{4m}t + \varphi)}.$$

Case 6: When $b_0 = \sqrt{\frac{2(-4+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $b_1 = 0$, $b_2 = -\sqrt{\frac{8(-4+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $\alpha = -\frac{m\omega}{\kappa^2+2}$,

then

$$q(x, t) = i\sqrt{\frac{2\alpha}{\beta}}(\tanh(x - \vartheta t) + 1)e^{i(-\kappa x + \frac{(\kappa^2+2)\alpha}{4m}t + \varphi)}.$$

Case 7: When $b_0 = -\sqrt{\frac{2(-4+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $b_1 = 0$, $b_2 = \sqrt{\frac{8(-4+\kappa^2)m\omega}{\beta(\kappa^4-2\kappa^2-8)}}$, $\alpha = -\frac{m\omega}{\kappa^2+2}$,

then

$$q(x, t) = i\sqrt{\frac{2\alpha}{\beta}}(\tanh(x - \vartheta t) + 1)e^{i(-\kappa x + \frac{(\kappa^2+2)\alpha}{4m}t + \varphi)}.$$

Power law nonlinearity

For power law nonlinearity

$$F(\theta) = \theta^n$$

so that Equation 8. subsides to

$$i(q^m)_t + \alpha(q^m)_{xx} + \beta(|q|^{2n})q^m = 0. \tag{15}$$

The parameter n enunciates law nonlinearity of the power in Equation 15. In this case, Equation 11. reduces to

$$\alpha m(m - n)(\tau')^2 + \alpha mn\tau\tau'' - (m\omega + \alpha m^2\kappa^2)n^2\tau^2 + \beta n^2\tau^4 = 0 \tag{16}$$

where $\theta = \tau^{\frac{1}{n}}$. Then, we employ the balance principle and find that $M = 2$ then we can write the solution of Equation 16. in the form:

$$\tau(\sigma) = b_0 + b_1\psi(\sigma) + b_2\psi^2(\sigma) \tag{17}$$

By differentiating $\tau(\sigma)$ in Equation 17. two times with respect to σ , we obtain $\tau'(\sigma)$ and $\tau''(\sigma)$. Then putting the terms τ, τ' and τ'' into Equation 16. we have an algebraic equation system and solving this system, we find the following results:

Case1: When

$$b_0 = \sqrt{\frac{2(8+\kappa^2m(3+2m)^2)m\omega}{\beta(2+\kappa^2m^3)(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}}, b_1 = 0, b_2 = -\sqrt{\frac{8(8+\kappa^2m(3+2m)^2)m\omega}{\beta(2+\kappa^2m^3)(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}}, \alpha = -\frac{m^2\omega}{\kappa^2m^3+2}, n = m,$$

then

$$q(x, t) = e^{i\left(-\kappa x - \frac{(2+\kappa^2m^3)\alpha}{m^2}t + \varphi\right)} \left(\sqrt{\frac{2(8+\kappa^2m(3+2m)^2)m\omega}{\beta(2+\kappa^2m^3)(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}} \tanh(x - \vartheta t) \right)^n.$$

Case2: When

$$b_0 = -\sqrt{\frac{2(8+\kappa^2m(3+2m)^2)m\omega}{\beta(2+\kappa^2m^3)(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}}, b_1 = 0, b_2 = \sqrt{\frac{8(8+\kappa^2m(3+2m)^2)m\omega}{\beta(2+\kappa^2m^3)(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}}, \alpha = -\frac{m^2\omega}{\kappa^2m^3+2}, n = m,$$

then

$$q(x, t) = e^{i\left(-\kappa x - \frac{(2+\kappa^2m^3)\alpha}{m^2}t + \varphi\right)} \left(-\sqrt{\frac{2(8+\kappa^2m(3+2m)^2)m\omega}{\beta(2+\kappa^2m^3)(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}} \tanh(x - \vartheta t) \right)^n.$$

Case 3: When

$$b_0 = 0, b_1 = 0, b_2 = -\sqrt{\frac{8m\omega}{\beta(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}}, \alpha = -\frac{(3+2m)^2m\omega}{m(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}, n = \frac{1}{2}(3 + 2m),$$

then

$$q(x, t) = -e^{i\left(-\kappa x - \left(\frac{8\alpha}{(3+2m)^2} + \kappa^2m\alpha\right)t + \varphi\right)} \sqrt{\frac{8m\omega}{\beta(8+\kappa^2m(3+2m)^2) \sinh(2x-2\vartheta) + \cosh(2x-2\vartheta) + 1}}.$$

Case 4: When

$$b_0 = 0, \quad b_1 = 0, \quad b_2 = \sqrt{\frac{8m\omega}{\beta(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}}, \quad \alpha = -\frac{(3+2m)^2m\omega}{m(8+\kappa^2m(3+2m)^2)}, \quad n = \frac{1}{2}(3+2m),$$

then

$$q(x, t) = -e^{i\left(-\kappa x - \left(\frac{8\alpha}{(3+2m)^2} + \kappa^2 m \alpha\right)t + \varphi\right)} \sqrt{\frac{8m\omega}{\beta(8+\kappa^2m(3+2m)^2) \sinh(2x-2\vartheta) + \cosh(2x-2\vartheta) + 1}}.$$

Case 5: When

$$b_0 = \frac{2\sqrt{m\omega(4+2\kappa^2m^3)}}{16\beta+\kappa^2\beta m(18+m(3+2m)(8+\kappa^2m^2(3+2m)))}, \quad b_1 = 0, \quad b_2 = \frac{2\sqrt{m\omega(4+2\kappa^2m^3)}}{16\beta+\kappa^2\beta m(18+m(3+2m)(8+\kappa^2m^2(3+2m)))},$$

$$\alpha = -\frac{m^2\omega}{\kappa^2m^3+2}, \quad n = \frac{1}{2}(3+2m),$$

then

$$q(x, t) = e^{i\left(-\kappa x - \left(\frac{8\alpha}{(3+2m)^2} + \kappa^2 m \alpha\right)t + \varphi\right)} \frac{2\sqrt{m\omega(4+2\kappa^2m^3)}}{\left(16\beta+\kappa^2\beta m(18+m(3+2m)(8+\kappa^2m^2(3+2m)))\right) \cosh(x-\vartheta t)}.$$

Case 6: When

$$b_0 = -\frac{2\sqrt{m\omega(4+2\kappa^2m^3)}}{16\beta+\kappa^2\beta m(18+m(3+2m)(8+\kappa^2m^2(3+2m)))}, \quad b_1 = 0, \quad b_2 = \frac{2\sqrt{m\omega(4+2\kappa^2m^3)}}{16\beta+\kappa^2\beta m(18+m(3+2m)(8+\kappa^2m^2(3+2m)))},$$

$$\alpha = -\frac{m^2\omega}{\kappa^2m^3+2}, \quad n = \frac{1}{2}(3+2m),$$

then

$$q(x, t) = -\frac{2\sqrt{m\omega(4+2\kappa^2m^3)} e^{i\left(-\kappa x - \left(\frac{8\alpha}{(3+2m)^2} + \kappa^2 m \alpha\right)t + \varphi\right)}}{\left(16\beta+\kappa^2\beta m(18+m(3+2m)(8+\kappa^2m^2(3+2m)))\right) \cosh(x-\vartheta t)}.$$

Gerdjikov-Ivanov Equation

$$iq_t + \alpha q_{xx} + \gamma q_{xt} + \beta |q|^4 = i(\zeta q^2 q_x + \alpha q_x + \lambda(|q|^2 q)_x) + \Theta(|q|^2)_x q. \quad (18)$$

The dependent variable $q(x, t)$ which is a complex function, indicates wave profile. Indicates the distance along the fiber x , which is the independent variable and the independent variable t indicates the time dimensionlessly. In Equation 18. the first term indicates linear temporal evolution and the second term refers the scattering of velocity group, on the left hand side of the equation the third term exemplifies spatio-temporal scattering and and finally the fourth term is accountable for qunitic-nonlinearity. On the right side, α is the scattering between the modal, the coefficient λ is the self-correcting term and Θ indicates nonlinear scattering. The equilibrium between nonlinearity and speed distribution causes a soliton.

By considering the traveling wave transformation:

$$q(x, t) = \theta(\sigma)e^{i(-\kappa x + \omega t + \varphi)}, \quad \sigma = x - \vartheta t$$

where ϑ is the solution velocity, κ is the solution frequency, ω is the soliton wave number and φ is the phase constant.

Applying traveling wave transformation in Equation 16. and seperating it into real and imaginary parts, we obtain

$$\vartheta(1 - \gamma\kappa) + \alpha + 2\alpha\kappa - \gamma\omega + 2\Theta\theta^3 + (\zeta + 3\lambda)\theta^2 = 0. \quad (19)$$

Equating the coefficients of the linearly independent functions to zero gives

$$\vartheta = -\frac{\alpha + 2\alpha\kappa - \gamma\omega}{(1 - \gamma\kappa)}$$

wherever $\gamma\kappa \neq 1$ along with the constraits conditions $\Theta = 0$ and $\zeta + 3\lambda = 0$.

The real part gives

$$(\alpha - \gamma\vartheta)\theta'' - (\omega + (\alpha + \gamma)\kappa^2 + \alpha\kappa)\theta + (\zeta - \gamma)\kappa\theta^3 + \beta\theta^5 = 0. \quad (20)$$

Balancing the highest order derivative and the nonlinear term in Equation 20. gives $M = 1$. So,

$$\theta(\sigma) = b_0 + b_1\psi(\sigma) \quad (21)$$

Substituting the derivatives into Equation 20. and accumulating the coefficient of each power of ψ^k and setting each of coefficient to zero, then solving the resulting algebraic equation system we obtain the following solutions:

$$\text{Case 1: } b_0 = 0, \quad b_1 = -\left(\frac{3\gamma\vartheta - \alpha}{\beta}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad \omega = \alpha - \gamma\vartheta - \alpha\kappa - \alpha\kappa^2 - \gamma\kappa^2, \quad \zeta = \frac{3\kappa - 4\sqrt{3\beta(\gamma\vartheta - \alpha)}\lambda}{3\kappa}.$$

Inserting the above coefficients into Equation 21., we obtain the following solution of Equation 18.:

$$q(x, t) = -\left(\frac{3\gamma\vartheta - \alpha}{\beta}\right)^{1/4} \frac{e^{i(\kappa x + (\alpha - \gamma\vartheta - \alpha\kappa - \alpha\kappa^2 - \gamma\kappa^2)t + \varphi)}}{\sinh(2x - 2\vartheta) + \cosh(2x - 2\vartheta)}.$$

$$\text{Case 2: } b_0 = 0, \quad b_1 = -\left(\frac{3\gamma\vartheta - \alpha}{\beta}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad \omega = \alpha - \gamma\vartheta - \alpha\kappa - \alpha\kappa^2 - \gamma\kappa^2, \quad \zeta = \frac{3\kappa - 4\sqrt{3\beta(\gamma\vartheta - \alpha)}\lambda}{3\kappa}.$$

Inserting the above coefficients into Equation 21., we obtain the following solution of Equation 18.:

$$q(x, t) = \left(\frac{3\gamma\vartheta - \alpha}{\beta}\right)^{1/4} \frac{e^{i(\kappa x + (\alpha - \gamma\vartheta - \alpha\kappa - \alpha\kappa^2 - \gamma\kappa^2)t + \varphi)}}{\sinh(2x - 2\vartheta) + \cosh(2x - 2\vartheta)}.$$

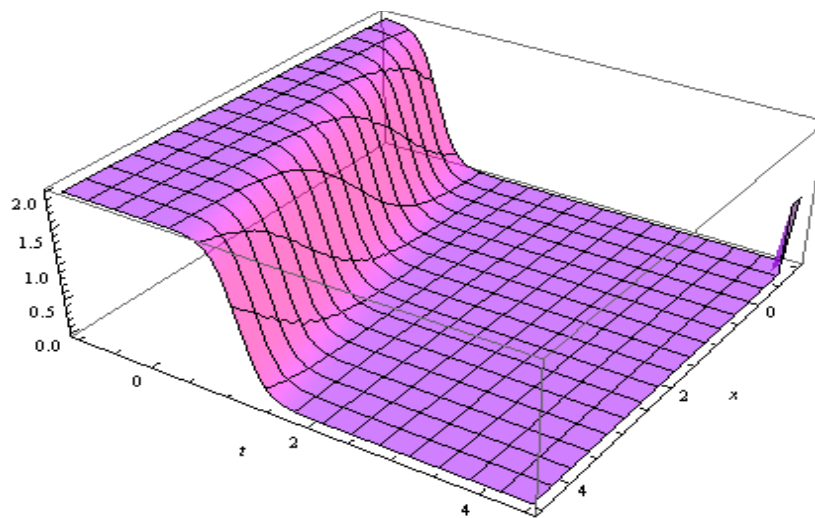


Figure 2. The solution $q(x, t)$ for $\alpha = 1$

Remark

Although the solitary wave solutions obtained by extended modified Kudryashov method, the increase values of the parameters may affect the wavelength and velocity of the wave. Increasing values of parameters may affect wave length and wave velocity.

CONCLUSION

In this study, the extended modified Kudryashov method has been proposed to construct analytic solutions of evolutionary equations with constant coefficients. Using the proposed method, we have achieved our goal that obtaining the analytical solutions of the Biswas-Milovic equation and Gerdjikov-Ivanov equation. The Kudryashov method yielded more cases of traveling wave solutions. Moreover, changes in parameters affect both the wavelength and the velocity of the wave. The resulting solutions may be important for certain specific physical events. It can be concluded that this method is standard and effective, allows us to solve complex algebraic calculations.

REFERENCES

- Arshed S, 2018. Two reliable techniques for the soliton solutions of perturbed Gerdjikov-Ivanov equation. *Optik*, 164: 93-99.
- Biswas A, Ekici M, Sonmezoglu A, Triki H, Alshomrani AS, Zhou Q, Moshokoa SP, Belic M, 2018. Optical solutions for Gerdjikov-Ivanov model by extended trial equation scheme. *Optik*, 134: 1241-1248.
- Biswas A, Ekici M, Sonmezoglu A, Triki H, Zhou Q, Moshokoa SP, Belic M, 2018. Dispersive optical solitons with differential group delay by extended trial equation method, *Optik*, 158: 790-798.
- Ege SM, Misirli E, 2012. The modified Kudryashov method for solving some evolution equations. *AIP Conference. Proceedings*, 1470: 244-246.
- Eslami M, Neirameh A, 2018. New analytic solutions for higher order nonlinear Schrödinger equation in optical fibers. *Optical and Quantum Electronics*, 50 (47): 1-8.
- Hosseini K, Samadi F, Kumar D, Faridi M, 2018. New optical solitons of cubic-quartic nonlinear Schrödinger equation. *Optik*, 157: 1101-1105.
- Hosseini K, Zabihi A, Samadani F, Ansari R, 2018. New explicit analytic solutions of the unstable nonlinear Schrödinger's equation using the exp and hyperbolic function methods. *Optical and Quantum Electronics*, 50 (19): 1-8.

- Kadkhda N, Jafari H, 2017. Analytical solutions of the Gerdjikov–Ivanov equation by using $\exp(\varphi(\xi))$ -expansion method. *Optik*, 139: 72-76.
- Mirzazadeh M, Eslami M, Arnous AH, 2015. Dark optical solitons of Biswas-Milovic equation with dual-power law nonlinearity. *The European Physical Journal Plus*, 130 (4): 1-7.
- Mirzazadeh M, Ekici M, Zhou Q, Sonmezoglu A, 2017. Analytical study of solitons in the fiber wave guide with power law nonlinearity, 101: 493-506.
- Najafi M, Arbabi S, 2016. Dark soliton and periodic wave solutions of the Biswas-Milovic equation. *Optik*, 127: 2679-2619.
- Raza N, Abdullah M, Butt AR, 2018. Analytical soliton solutions of Biswas–Milovic equation in Kerr and non-Kerr law media. *Optik*, 157: 993-1002.
- Sayed EL, Zayed ME, Al-Nowehy AG, 2016. Analytic solutions of the Biswas-Milovic equation the ZK(m,n,k) equation and the K(m,n) equation using the generalized Kudryashov method. *Open Physics*, 14: 129-139.
- Taghizadeh N, Mirzazadeh M, Farahrooz F, 2011. Analytic solutions of the nonlinear Schrödinger equation by the first integral method. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 374: 549-553.
- Triki H, Biswas A, 2011. Dark solitons for a generalized nonlinear Schrödinger equation with parabolic law and dual-power law nonlinearities, *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 34: 958-962.
- Triki H, Alqahtani RT, Zhou Q, Biswas A, 2017. New envelope solutions for Gerdjikov-Ivanov model in nonlinear fiber optics. *Superlattices and Microstructures*, 111: 326-334.
- Zayed EME, Al-Nowehy AG, 2017. Analytic solutions and optical soliton solutions of the nonlinear Biswas–Milovic equation with dual-power law nonlinearity. *Acta Physica Polonica A*, 131(2): 240-251.
- Zhou Z, Ekici M, Sonmezoglu A, Mirzazadeh M, Eslami M, 2016. Analytical study of solitons to Biswas–Milovic model in nonlinear optics. *Journal of Modern Optics*, 63(21): 2131-2137.

An Isolate of *Bacillus clausii* Appears to Possess Four Distinct Pectinolytic Activities

Sevinç BERBER¹, Serap ÇETİNKAYA^{1*}

ABSTRACT: For the bacterial source, Koyulhisar (Sivas, Turkey) apple orchard soil samples were used. Obtained isolates were identified at the species level by partial protein- and 16S rRNA gene sequence homology. All of them were determined to be *Bacillus clausii*. Cultures were prepared with these isolates and after removing the cells, the proteins in the upper fluid were precipitated with the help of an organic solvent. While performing pectinase screening, it was noticed that an existing protease digested other proteins. This proteolytic activity was eliminated by increasing the incubation temperature to 55°C. Four different pectinase activities, polygalacturonase, pectin lyase, pectate lyase, and pectin methylesterase, were then demonstrated. Four protein bands corresponding to these activities visualised by SDS-PAGE were 80 kDa, 58 kDa, 46 kDa and ~ 28 kDa, respectively. Spectroscopic methods were employed for the identification of the enzymes. The smallest protein band (28 kDa) was found to be pectin methylesterase. K_m and V_{max} values of this enzyme were 0.4 and 217U, respectively.

Keywords: *Bacillus clausii*, pectate lyase, pectin lyase, pectin methylesterase, polygalacturonase.

Bir *Bacillus clausii* İzolatı Dört Farklı Pektinolitik Aktiviteye Sahip Görünmektedir

ÖZET: Bakteri kaynağı olarak Koyulhisar (Sivas, Türkiye) elma bahçesi toprak örnekleri kullanıldı. Elde edilen izolatlar tür düzeyinde kısmi protein- ve 16S rRNA gen dizisi homolojisi ile belirlendi. Hepsinin *Bacillus clausii* olduğu belirlendi. Bu izolatlar ile kültürler hazırlandı ve hücreler uzaklaştırıldıktan sonra üst sıvıdaki proteinler organik bir çözücü yardımı ile çöktürüldü. Pektinaz taraması yapılırken, mevcut bir proteazın diğer proteinleri sindirdiği fark edildi. Bu proteolitik aktivite, inkübasyon sıcaklığının 55°C'ye çıkarılmasıyla engellendi. Dört farklı pektinaz aktivitesi, poligalakturonaz, pektin liyaz, pektat liyaz ve pektin metilesteraz bundan sonra saptanabildi. SDS-PAGE'de görüntülenen ve bu aktivitelere karşılık gelen dört protein bandı, sırasıyla 80 kDa, 58 kDa, 46 kDa ve ~ 28 kDa idi. Enzimlerin tanımlanması için spektroskopik yöntemler kullanıldı. En küçük protein bandının (28 kDa) pektin metilesteraz olduğu bulundu. Bu enzimin K_m ve V_{max} değerleri sırasıyla 0.4 ve 217U idi.

Anahtar Kelimeler: *Bacillus clausii*, pektat liyaz, pektin liyaz, pektin metilesteraz, poligalakturonaz.

¹Sevinç BERBER (Orcid ID: 0000-0002-2514-2190), Serap ÇETİNKAYA (Orcid ID: 0000-0001-7372-1704)
Department of Molecular Biology and Genetics, Science Faculty, Sivas Cumhuriyet University, Sivas, Turkey

*Corresponding Author: Serap ÇETİNKAYA, e-mail: serapcetinkaya2012@gmail.com

INTRODUCTION

Pectinases consist of a unique group of enzymes that catalyze the degradation of pectic polymers found in the plant cell wall. They belong to the polysaccharidase family, also known as pectolitic or pectic enzymes, which contribute to the breakdown of pectins from various plants. In the current biotechnological period, pectinase is one of the increasingly used enzymes (Kavuthodi and Denoj Sebastian, 2018). Pectinases, used since 1930, make up a significant part of industrial enzymes (Rebello et al., 2017). They are applicable in the production of functional foods (Khan et al. 2013; Prathyusha and Suneetha 2011), stacking and degumming of fibers in the textile industry (Cao et al., 1992), quality paper production (Ahlawat et al., 2008), fermentation of coffee and tea, oil extraction and pectic wastewater treatment, and in bioethanol production (Kashyap et al., 2001; Rebello et al., 2017). Microbial pectinases are estimated to have a 25% share in the world food enzymes market (Sharma et al., 2012).

The term pectinase signifies a heterogeneous group of hydrolyses, including homogalacturonane-degrading polygalacturonases (PG) or pectin depolymerase; polymethylgalacturonases (PMG); it is also used for lyases or heterogeneous enzymes containing transeliminases and pectin esterases (PE), also known as pectin methyl esterases (PME). These enzymes can break down glycosidic bonds, which are abundant in fruit, or modify pectin (Urena, 2016; Rebello et al., 2017).

Pectin acts as a cross-linker polysaccharide in the primary cell wall and middle layer of fruits and vegetables and cross-links hemicellulose fibers. The use of pectinases therefore facilitates the access of cellulases to their substrates (Giacobbe et al., 2014).

Pectinases can be broadly classified into acidic and alkaline groups based on pH requirements for optimum enzymatic activity (Li et al., 2012). Pectin hydrolases are mainly produced by fungi and are more active at temperatures between 40 and 60°C in an acid or neutral environment, while bacterial pectinases are more active in acidic conditions (Pedrolli et al. 2009). Carbohydrolases constitute the second largest group of the industrial enzymes (Priya and Sashi 2014; Rebello et al., 2017).

Members of *Erwinia*, *Bacillus*, *Saccharomyces*, *Kluyveromyces*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* and *Rhizopus* have been the good sources of pectinolytic enzymes. The choice of microbial sources in pectinase production is usually made on the basis of culture conditions, the number and type of pectinase produced, pH and thermal stability of the enzymes, and on the genotypic features of the organism (Khairnar et al., 2009).

This study includes the identification of relatively infrequent alkaline pectinases in bacteria compared to acidic pectinases. In the literature, research on this type of pectinases is quite inadequate. Therefore, the main original message of this study is the detection of four different pectinase activities in one bacterium.

MATERIALS AND METHODS

Collection of Soil Samples

Samples were collected from apple orchards in Koyulhisar district of Sivas province. The upper layer was removed and underneath soil was then collected in sterile glass jars.

Identification of bacteria by mass spectrometry

Colonies grown in Horikoshi-I agar at 37°C by 24 h incubation were used in the analysis. The colonies grown in the plate were treated with the solution used in the MALDI-TOF device and compared with the partial protein profiles in the library of the device and the original spectrum results were recorded.

Genomic DNA preparation

Bacterial colonies were inoculated in liquid Horikoshi I medium and grown overnight at 37°C. Cells were collected by centrifuging for 5 min at 5,000 rpm at +4°C. Sucrose solution, 200µl, (25% sucrose, 30 mg/ml lysozyme in 1xTE, pH 8.0) was added onto the pellet and cells were suspended. Cell lysis was achieved by one-hour incubation at 37°. Samples were deproteinized by adding a proteinase K solution (1mg/ml in 370µl 1xTE) and 30 µl 10% SDS, and by incubation at 37 °C. Afterwards, 100µl 5M NaCl and 80µl CTAB/NaCl solution were added samples were incubated for 10 min at 65°C. Phenol/chloroform extraction was performed for 3 min at 10,000 rpm. The aqueous phase was taken into new Eppendorf tubes and DNA was precipitated by adding 1 volume of 99% isopropanol. DNA wools were taken and washed with 70% ethanol. The liquid was discarded and DNA wool was dried at 37°C for 10 min and stored at -20 °C (Akbalik, 2003).

Isolates were identified to be *Bacillus clausii* by sequence homology of 16S rRNA gene. The nucleotide sequence was submitted to GenBank (Accession Number: MT524963).

Enzyme Production and Identification

Horikoshi-I sıvı besiyerine ekim yapılarak 37°C’de bir gece inkübe edildi. Supernatant was used for the extracellular enzyme production (Table 1). Protein content was precipitated by using one equal volume of ethanol.

Table 1. Pectinolytic enzymes and their substrates

Enzyme	Substrate
Polygalacturonase	Polygalacturonic acid
Pectin lyase	Pectin
Pectate lyase	Polygalacturonic acid
Pectin methylesterase	Pectin

Analysis of the protein precipitate by SDS-polyacrylamide gel electrophoresis

For 8% SDS-PAGE, 30% acrylamide-bisacrylamide, 1.5M Tris (pH 8.8), 10% SDS were taken into a beaker in the desired volume. TEMED and APS were then added at the same time and mixed gently without causing foaming. With the help of a Pasteur pipette, the separating gel was poured between the glass plates. N-butanol was added on the gel to obtain a flat line. The gel was allowed to solidify for 10 minutes. Then, alcohol was removed, washed with distilled water and the remaining water was removed with the help of blotting paper. The loading gel was prepared in the same way. Combs were placed after pouring the stacking gel with a Pasteur pipette. After waiting 10 min for the gel to solidify, the combs were removed and samples were loaded. Samples were run for one and a half hours at 80V. Protein bands were visualized by staining with Coomassie brilliant blue R-250 overnight.

Polygalacturonase (PG) activity

DNS method was used for PG activity measurement (Berber, 2018). Enzyme activity was calculated as µmol galacturonic acid released per minute. Preparing polygalacturonic acid (1% 200µl) and enzyme solution (200µl) at different pH (pH 3.6-5.6 acetate buffer, pH 6.0-7.6 phosphate buffer, pH 8.0-9.0 Tris-HCl buffer, pH 10.0-11.0 carbonate buffer, and pH 12.0-13.0 KCl-NaOH buffer) at 50°C and at different temperatures (4°C, 20°C, 37°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 70°C) were incubated for 10 minutes. The values read at 540 nm against blanc were recorded.

Pectin lyase (PL)

Pectin lyase (PL) activity was determined on the basis of the absorbance at 235 nm of the double bonds formed in the substrate pectin. The activity was calculated as the change of absorbance measured at 235 nm per minute. For pectin lyase activity, 200µl 1% pectin solution and 200µl enzyme were incubated at different temperatures at 37°C and at different temperatures (4°C, 20°C, 37°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, and 70°C) for 10 min. After incubation, 400µl of 0.01M HCl was added to them and the activity was stopped by incubation for 5 min in boiling water and the samples were cooled on ice for 5 min. Sample absorbance values were recorded by reading against the corner at 235 nm.

Pectate lyase (PGL)

The pectate lyase (PGL) activity was assessed at 235 nm and on the basis of the double bonds formed in polygalacturonic acid. 200µl 1% polygalacturonic acid solution and 200µl enzyme for pectate lyase activity at different pH (pH 3.6-5.6 acetate buffer, pH 6.0-7.6 phosphate buffer, pH 8.0-9.0 Tris-HCl buffer, pH 10.0-11.0 carbonate buffer, pH 12.0-13.0 KCl-NaOH buffer) were incubated at 50°C and at different temperatures (4°C, 20°C, 37°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, and 70°C) for 10 minutes. After incubation, 400µl of 0.01M HCl was added to them and the activity was stopped by incubation for 5 min in boiling water and the samples were cooled on ice for 5 min. Sample absorbance values were recorded by reading against the corner at 540 nm.

Pectin methylesterase (PME)

Determination of pectin methylesterase (PME) activity was based on the pH change. The activity was calculated by measuring the amount of NaOH required to keep the reaction pH constant. Pectin solution (5 ml 1%) and 100µl enzyme solution were prepared at different pH (pH 3-13 range) and incubated at 50°C and different temperatures (20°C, 37°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C) for 10 min. The amount of 0.1N NaOH required for the pH to remain constant in ten minutes was determined. Activity was calculated according to the amount of NaOH used.

Zymography

Chemicals, except TEMED and APS, were mixed in a beaker. Glass plates were prepared for electrophoresis. TEMED and APS were then added simultaneously and mixed gently. The gel was poured between the plates with a pipette tip and a comb was inserted. The gel was left on the bench for 10 min for the gel to solidify. The combs were then removed and the samples loaded into the wells. Electrophoresis was carried out at 80V for 90 min.

After electrophoresis, for zymogram, 0.1% pectin and polygalacturonic acid were added to the gels and the gels were incubated in optimum pH buffer for one hour at optimum temperature. Staining was performed overnight at +4°C in ruthenium red (0.05%). With the help of distilled water, excess paint was removed and the zones were examined.

RESULTS AND DISCUSSION

Isolate Identification

Morphological and partial biochemical characterization showed that the isolates were Gram-positive, catalase-negative, and rod-shaped bacteria (results not shown). One of the strains was selected for further studies.

Partial protein analysis was performed by MALDI-TOF mass spectrometry in the Department of Microbiology, Faculty of Medicine, Sivas Cumhuriyet University, and it was determined that all the isolates were *Bacillus clausii*.

A phylogenetic analysis based on 16S ribosomal RNA (rRNA) gene sequence comparison also showed that this strain belonged to *B. clausii*. The rRNA gene sequence was submitted to GenBank (Accession number: MT524963, GenBank).

Studies on Enzyme Activity

Polygalacturonase (PG)

The optimum temperature was determined according to the activities obtained at different reaction temperatures (Figure 1A). The enzyme was found to be more active at 20°C, 50°C and 60°C. Optimum pH scanning was then performed at these three temperatures. The highest enzyme activities were taken at 20°C, pH 11.5, pH 5, and pH 7, respectively (Figure 1B). Similar activity profiles were obtained at pH9 and pH12 at 50°C, and a relatively higher activity was observed at pH5 (Figure 1C). The highest enzyme activities were recorded at pH 12, pH 5, and pH 9 at 60°C, respectively (Figure 1D).

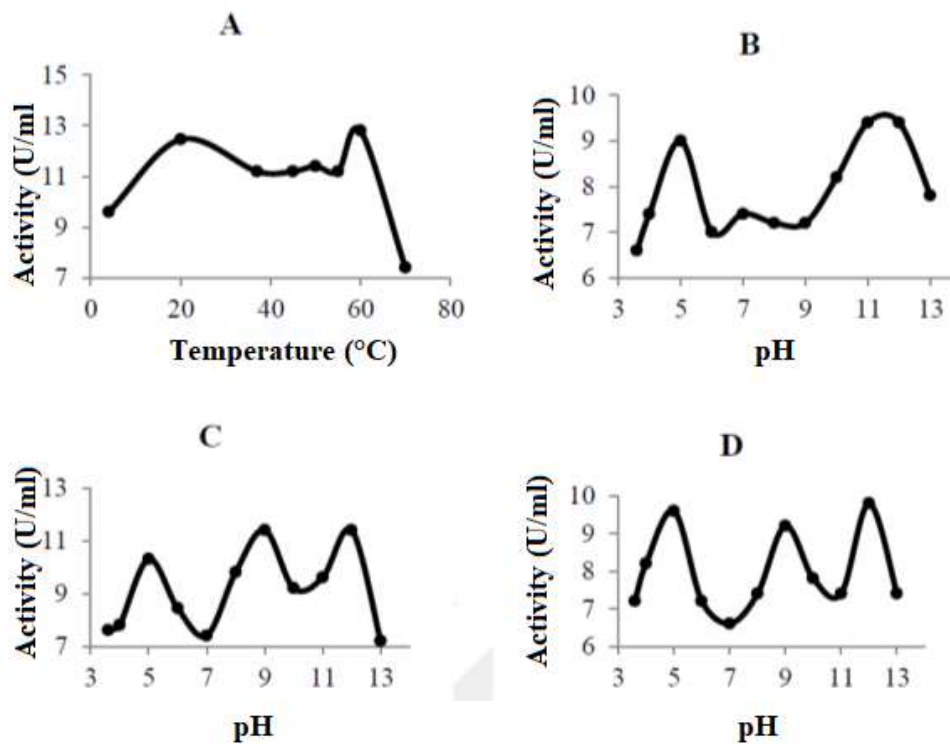


Figure 1. Polygalacturonase (PG) activity at different pH and temperature points

Pectin lyase (PL)

Pectin lyase activity was calculated by periodical readings of the absorbance at 235 nm. The reaction mixture was incubated at different temperatures and the activities were measured, and 37°C was determined as the optimum temperature. Two pH optimums, 7 and 10, were obtained (Figure 2).

Pectate lyase (PGL)

Pektate lyase activity was based on absorbance readings at 235nm. Activities at different pH and temperatures were measured and recorded. Activity peaks at three different pH points (5, 9 and 11) were detected. For these three pH points, optimum temperature points were determined: 37°C and 50°C for pH 5; 60°C for pH 9; and 20°C, 45°C, and 55°C for pH 11 (Figure 3).

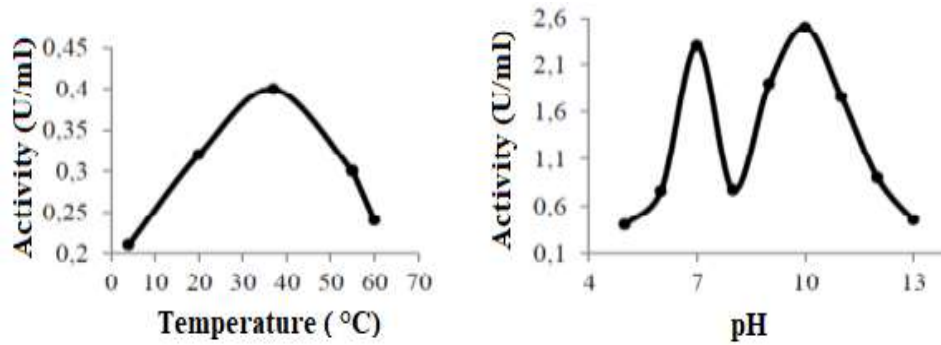


Figure 2. Pectin lyase activity at different pH and temperature points

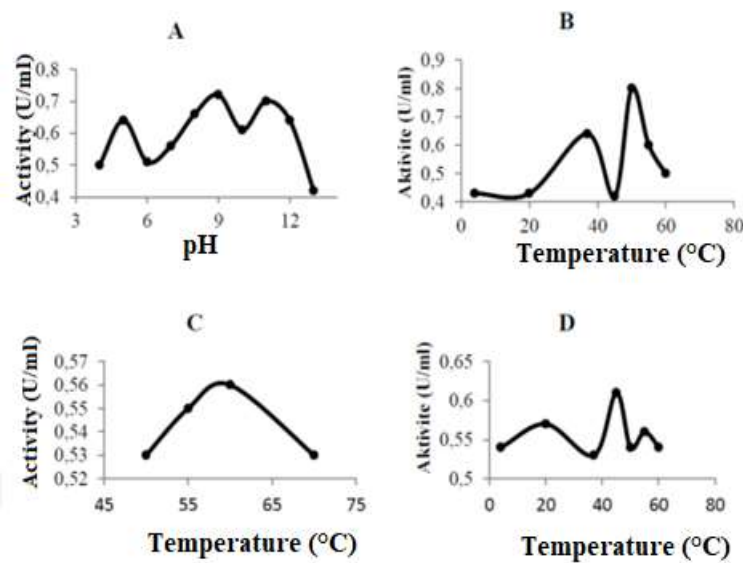


Figure 3. Pectate lyase (PGL) activity at different pH and temperature points

Pectin methylesterase (PME)

Pectin methylesterase activity was measured by the titration method, for which 0.01M NaOH was used. The total amount of NaOH used to keep the pH constant during the course of the reaction were taken as the measure of the methylesterase activity. Optimum reaction temperature was 55°C at pH 8 (Figure 4).

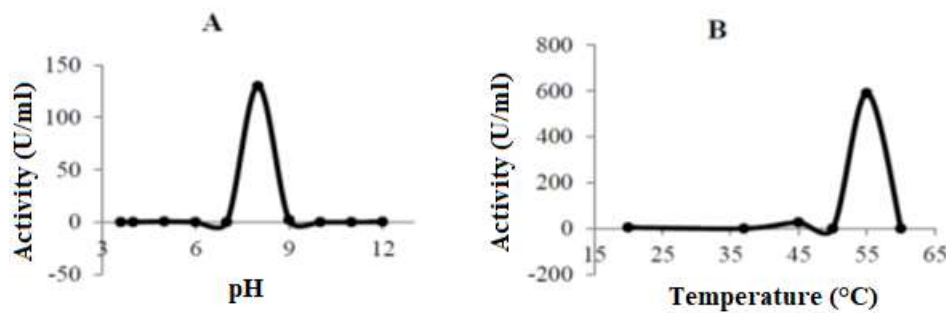


Figure 4. Pectin methylesterase (PME) activity at different pH and temperature points

Enzyme Identification by SDS PAGE

Proteins precipitated by adding two volumes of ethanol to the culture supernatant, were loaded onto the sodium dodecylsulfate polyacrylamide gel. Four distinct protein bands, 80 kDa, 58 kDa, 46 kDa, and about 28 kDa were obtained (Fig. 5). Each of the protein band was assigned to be one of the four pectinolytic enzymes in the light of zymogram results (Figure 6).

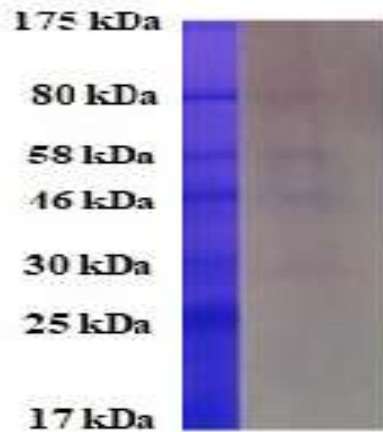


Figure 5. Four extracellular pectinolytic enzymes (SDS-PAGE gel image) First line on the left, protein marker; second line, extracellular proteins, precipitated in two sample volume of 95.5% ethanol

Identification criteria of the four distinct pectinolytic activities based on the zymogram results: (1) at 50°C and at pH8, PGA yielded pectinolytic activity while pectin did not; (2) at 37°C, pectin and PGA formed zones in different places; (3) and observation of a more distinct zone in pectin containing gel at 55°C, compared to PGA, is parallel with the activity results obtained s at different temperatures; (4) after these results were evaluated together, it was thought that polygalacturonase, pectate- and pectin lyases, and pectin methylesterase (Figure 6) were responsible for the creation of four distinct activity zones. On the basis of the these zymogram results, the four protein bands were assigned to each of the pectinolytic activities: the lowest band, pectin methylesterase, approximately 28 kDa; the topmost band pectin lyase, 80 kDa; the second band from the top, pectate lyase, 58 kDa; and the third band, polygalacturonase, approximately 46 kDa (Table 2). Thus, it was shown that enzyme activities could be purified with the help of precipitation using different organic solvents, and zimograms performed at different temperatures.

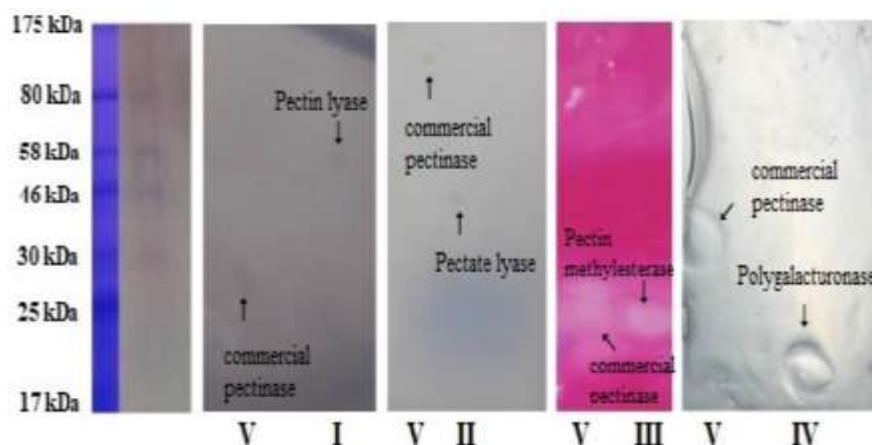


Figure 6. Zymogram results

Table 2. The isolated four pectinases, their molecular weights and substrate specificities

Symbol	Enzyme	Molecular weight (kDa)	Substrate	
			Pectin	Polygalacturonic acid
I	Pectin lyase	58	+	-
II	Pectate lyase	35	-	+
III	Pectin methylesterase	25	+	-
IV	Polygalacturonase	20	-	+

Support for these findings found in the literature could be summarised as follows: A pectin lyase purified from *Bacillus subtilis* has produced a zymogram zone at 38 kDa (Saharan and Sharma, 2019). An approximately 35-kDa protein band exhibiting pectinolytic activity has been detected using PGA. The enzyme has been purified from *Aspergillus luchuensis* mut (Kamijo et al., 2019). A 53 kDa endopolygalacturonase of *Bacillus paralicheniformis* has been identified by SDS-PAGE and pectic zimography (Khan et. al., 2018) (Table 3).

Table 3. Pectinolytic enzymes found in Literature

Symbol	Enzyme	Molecular weight (kDa)	Substrate	References
I	Pectin lyase	38	pectin	Saharan and Sharma, 2019
II	Pectate lyase	35	Polygalacturonic acid	Kamijo et al., 2019
III	Pectin methylesterase	--	--	--
IV	Polygalacturonase	53	pectin	Khan et. al., 2018

Bacillus clausii is a probiotic organism (Urdaci et al., 2004). This makes it more interesting to understand the extracellular enzyme content. Although studies with other species of *Bacillus* have frequently been encountered in the literature, there has been very limited information on *Bacillus clausii*, involving mostly pectin-and pectate lyases.

Commercial pectinases usually consist of pectinase mixtures. For example, Gonzalez and Rosso (2011) have studied pectin methylesterase activity in commercial pectinase (Pectinex 100L Plus) containing mixed pectinolytic enzymes. As a result of the study, the optimum pH and temperature of the enzyme were found to be 4 and 45°C, respectively.

Raju and Divakar (2013) have purified pectinase from an isolate of *Bacillus circulans*. They have reported that the enzyme had optimum activity at pH 7 and 40°C. Similar results have been shown for a pectinase of *Bacillus pumilus* (Rukmini et al., 2016).

A pectate lyase gene from *Bacillus clausii* S10 has been introduced into *E. coli* BL21 (Zhou et al., 2017). The optimum pH- and temperature points of the cloned enzyme activity have been shown to be 10.5 and 70°C, respectively.

CONCLUSION

Commercial preparations often contain a mixture of related enzyme activities. During the study for comparative reasons, a commercial pectinase was used. Its SDS-PAGE image indicated the presence of more than one protein bands (data not shown). A similar observation was also made with a commercial

tRNA preparation which contained significant amounts of genomic DNA and high molecular weight RNA species (16S and 23S). In the light of the experiences with the commercial enzyme preparations, it could justly be argued that our pectinase preparation can be used as it is as a commercial enzyme preparation. For further investigations, however, each of the enzymes should be studied in pure form. These four enzymes will be purified and their primary structure will be determined in the near future.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work (F-558) and (F-597) were supported by CUBAP, Sivas Cumhuriyet University.

REFERENCES

- Ahlawat S, Mandhan RP, Dhiman SS, Kumar R, Sharma J, 2008. Potential application of alkaline pectinase from *Bacillus subtilis* SS in pulp and paper industry. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 149:287–293.
- Akbalık G, 2003. Screening for Industrially Important Extracellular Enzymes from Alkalophilic *Bacillus* Genus. *İzmir Institute of Technology* (Master of Science Thesis), 99p, İzmir.
- Berber S, 2018. Production, Isolation and Characterization of Extracellular Pectinase from Soil Bacteria. *Cumhuriyet University Institute of Science (Master's Thesis)*, 21s.
- Cao J, Zheng L, Chen S, 1992. Screening of pectinase producer from alkalophilic bacteria and study on its potential application in degumming of ramie. *Enzyme and Microbial Technology*, 14:1013–1016.
- Giacobbe S, Pepe O, Ventrino V, Birolo L, Vinciguerra R, Faraco V, 2014. Identification and characterisation of a pectinolytic enzyme from *Paenibacillus xylanolyticus*. *BioResources*, 9: 4873–4887.
- Gonzalez SL, Rosso ND, 2011. Determination of Pectin Methylsterase Activity in Commercial Pectinases and Study of the Inactivation Kinetics Through Two Potentiometric Procedures. *Food Science and Technology*, 31(2): 412-417.
- Khairnar Y, Krishna VK, Borast A., Gupta , Trivedi S, Patli P, Gupta G, Gupta M, Jhadav A, Mujapara A, Joshi B, Mishra D, 2009. Study of Pectinase Production in Submerged Fermentation Using Different Strains of *Aspergillus niger*. *International Journal of Microbiology Research*, 1: 13-17.
- Khan MM, Choi, YS, Kim, YK, Yoo, JC, 2018. Immobilization of an alkaline endo polygalacturonase purified from *Bacillus paralicheniformis* exhibits bioscouring of cotton fabrics, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41: 1425–1436.
- Khan M, Nakkeeran E, Umesh-Kumar S, 2013. Potential application of pectinase in developing functional foods. *Annual Review of Food Science and Technology*, 4:21–34.
- Kamijo J, Sakai K, Suzuki H, Suzuki K, Kunitake E, Shimizu M, Kato M, 2019. Identification and characterization of a thermostable pectate lyase from *Aspergillus luchuensis* var. *saitoi*, *Food Chemistry*, 276: 503-510.
- Kashyap DR, Vohra PK., Chopra S, Tewari R, 2001. Applications of Pectinases in the Commercial Sector: A Review. *Bioresource Technology*, 77: 215-227.
- Kavuthodi B, Sebastian D, 2018. Review on Bacterial Production of Alkaline Pectinase with Special Emphasis on *Bacillus* Species. *Bioscience Biotechnology Research Communications*, 11: 18-30.
- Li Z, Bai Z, Zhang B, Li B, Jin B, Zhang , Lin F, Zhang H, 2012. Purification and Characterization of Alkaline Pectin Lyase from a Newly Isolated *Bacillus clausii* and Its Application in Elicitation of Plant Disease Resistance. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 167: 2241-2256.

- Pedrolli DB, Monteiro AC, Gomes E, Carmona EC, 2009. Pectin and Pectinases: Production, Characterization and Industrial Application of Microbial Pectinolytic Enzymes. *The Open Biotechnology Journal*, 3: 9-18.
- Prathyusha K, Suneetha V, 2011. Bacterial pectinases and their potent biotechnological application in fruit processing/ juice production industry: a review. *Journal of Phytological Research*, 3:16–19
- Priya V, Sashi V, 2014. Pectinase producing microorganisms. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4: 1–4.
- Raju EVN, Divakar G, 2013. Production of Pectinase by Using *Bacillus circulans* Isolated From Dump Yards of Vegetable Wastes. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 4: 2615-2622.
- Rebello S, Mohandas A, Mathachan Aneesh E, Sindhu R, Binod P, Pandey A, 2017. Recent advancements in the production and application of microbial pectinases: an overview. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 16: 381-394.
- Rukmini K, Korivi M, Devi PS, 2016. Biochemical Characterization of Pectinase in *Bacillus pumilus* Isolated From Fruit Waste. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutica*,. 3: 25-29.
- Saharan R, Sharma KP, 2019. Production, purification and characterization of pectin lyase from *Bacillus subtilis* isolated from moong beans leaves (*Vigna radiata*). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 21: 101306.
- Sharma N, Rathore M, Sharma M, 2012. Microbial Pectinase: Sources, Characterization and Applications. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12: 45-60.
- Urdaci M, Bressollier P, Pinchuk I, 2004. *Bacillus clausii* Probiotic Strains Antimicrobial and Immunodulatory Activities. *Journal of Clinical Gastroenterology*, 38: 86-90.
- Urena IC, 2016. A Review of natural and engineered enzymes involved in bioethanol production. Graduate Student Theses, Dissertations, & Professional Papers.
- Zhou C, Xue Y, Ma Y, 2017. Cloning, Evaluation, and High-Level Expression of a Thermo-Alkaline Pectate Lyase from Alkaliphilic *Bacillus clausii* with Potential in Ramie Degumming. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 101: 3663-3676.

Ecballium elaterium'un Farklı Kanser Hücre Hatlarına Karşı Sitotoksik Aktivitesi

Fatma AYDOĞMUŞ ÖZTÜRK^{1*}

ÖZET: Bu çalışma kapsamında, halk arasında acı kavun olarak bilinen *Ecballium elaterium*'un, bazı kanser hücre hatlarına karşı sitotoksik etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir. Eski Mısırlılar döneminden beri tanınan bir drog olan *E. elaterium* birçok hastalığa karşı kullanılmıştır. Bu çalışmada ise son derece saldırgan ve tedavisi bulunmayan malign melanoma (SK-MEL-30), kolon kanseri (CACO-2), meme kanseri (MCF-7) ve küçük hücreli olmayan akciğer kanseri (H1299) hücre hatlarına karşı *E. elaterium*'un meyve ve yaprak ekstrelerinin sitotoksik etkileri MTT testi ile değerlendirilmiştir. *E. elaterium*'un meyve ve yaprak ekstreleri aynı zamanda sağlıklı fare fibroblast hücre hattı (L929) üzerinde denenmiştir. Sonuç olarak; *E. elaterium*'un meyve ve yaprak ekstreleri; SK-MEL-30 hücre hattına karşı zayıf, H1299 hücre hattına karşı orta, MCF-7 hücre hattına karşı yüksek sitotoksik aktivite sergilemiştir. CACO-2 hücre hattına karşı ise her iki ekstreinin de toksik bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, meyve ekstrelerinin yaprak ekstrelerinden daha yüksek sitotoksik aktivite sergilediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Ecballium elaterium*, meme kanseri, akciğer kanseri, sitotoksik aktivite

Cytotoxic Activity of *Ecballium elaterium* Against Various Cancer Cell Lines

ABSTRACT: This study aims to investigate the cytotoxic effects of *Ecballium elaterium*, known as squirting cucumber or exploding cucumber among the people, against some cancer cell lines. *E. elaterium* has been used as a drug against many diseases since the ancient Egyptians. The cytotoxic effects of fruits and leaves extracts of *E. elaterium* against malignant melanoma (SK-MEL-30), colon (CACO-2), breast (MCF-7), and non-small cell lung (H1299) cancerous cell lines were evaluated by the MTT test. Toxicity of the fruits and leaves extracts of *E. elaterium* were also tested on the mouse fibroblast cell line (L929). As a result, fruits and leaves extracts of *E. elaterium* showed weak cytotoxic activity against the SK-MEL-30 cell lines, while moderate cytotoxic activity against H1299 cell lines, and high cytotoxic activity against the MCF-7 cell lines. Against the CACO-2 cell line, however, it was observed that both extracts had no cytotoxic effects. Also, fruit extracts exhibited higher cytotoxic activity than leaf extracts.

Keywords: *Ecballium elaterium*, breast cancer, lung cancer, cytotoxic activity

¹Fatma AYDOĞMUŞ-ÖZTÜRK (Orcid ID: 0000-0001-6070-7453), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Köyceğiz Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Muğla, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fatma AYDOĞMUŞ-ÖZTÜRK, e-mail: aydogmus@mu.edu.tr

GİRİŞ

Ecballium elaterium (L.) A. Rich., Cucurbitaceae familyasının bir üyesi olup, halk arasında “acı kavun, acıdülek, eşek hıyarı” olarak bilinen yabani bir bitki türüdür (Baytop,1999). *E. elaterium*, Akdeniz Bölgesi'nde bol miktarda bulunan çok yıllık bir bitkidir. Topikal antiinflamatuvar özellikleri nedeniyle geleneksel Anadolu tıbbında rinosinüzit tedavisi için (Baytop, 1999); ayrıca geleneksel olarak, ateş, kanser, sinüzit, sarılık, kabızlık ve hipertansiyon için kullanılmıştır (Mazokopakis ve ark., 2009; Bizid ve ark., 2014). Meyve suyunun antipiretik ve analjezik potansiyeli olduğu bilinmektedir. Bu bitkinin kökleri ve meyve özleri iyileştirici olarak kullanılmıştır.

E. elaterium daha çok terapötik ajanlar ve gıda bileşenleri olarak kullanılır. *E. elaterium*'un meyvelerinin metanol ekstresinin fitokimyasal içerikleri, antioksidan, antibakteriyel ve antiinflamatuvar özellikleri araştırılmıştır. *E. elaterium* meyvelerinin doğal antimikrobiyal, antioksidan ve antiinflamatuvar ajanlar olarak gıda uygulamaları ve ilaç endüstrisi için kullanılma potansiyeli olduğu bildirilmiştir (Khalil ve Qaoud, 1993; Raikhlin-Eisenkraft ve Bentur, 2000; Bohlooli ve ark., 2012; Felhi ve ark., 2017). *E. elaterium*'un, sepsis sırasında antiinflamatuvar etkilerine önemli katkı sağlayabilecek proinflamatuvar sitokinlerin birikimini hafifleterek, kısmen sepsis ile ilişkili ensefalopatiye karşı koruyucu etki gösteren bazı bileşenler içerdiği gösterilmiştir (Arslan ve ark., 2017). *E. elaterium* yapraklarından saflaştırılan kukurbitasin B'nin inhibitör aktiviteleri, kanser gelişiminin farklı aşamaları üzerinde araştırmış, bu bileşiğin $\alpha 5\beta 1$ integrinleri ile etkileşerek yapışma, proliferasyon, insan glioma kanseri hücre çizgileri göçünü ve anjiyogenezi belirgin şekilde engellediği gözlenmiştir (Touihri-Barakati ve ark., 2017).

Antimikrobiyal özellikler de dahil olmak üzere biyolojik aktivitelerden sorumlu meyvelerden elde edilen ana aktif bileşiklerin, yağ asitleri, proteinler, kukurbitasinler (B, D, E, I ve L) ve glikosil kukurbitasinler ve triterpenoidler, glikozitler gibi kukurbitasin türevleri olduğu bildirilmiştir (Rao ve ark., 1974; Attard ve ark., 2005; Chen ve ark., 2005). Bourebaa ve ark. (2020), *E. elaterium* yaprak, çiçek ve meyve ekstratlarında kukurbitacin D ve ilk kez meyve ekstratında kukurbitasin P tespit etmişlerdir. Ayrıca bitkide rutin, narsisin ve kaempferol gibi birkaç flavonoid tanımlanmıştır. *E. elaterium*'un toprak üstü kısımlarının *n*-heksan ekstraktının ve %100 VLC (vacuum liquid chromatography) fraksiyonunun ön fitokimyasal analizinde, steroidler açısından zengin olduğunu gözlenmiştir. Ayrıca, *n*-heksan ekstresinin GC-MS incelemesinde *n*-hentriakontan, neofitadien, pitol ve alfa-tokoferol gibi bileşik açığa çıkarılmıştır. Ayrıca% 100 VLC fraksiyonunun, loliolid, timol, karvakrol, neofitadin, limonen dioksit gibi sekonder organik metabolitler içerdiği tespit edilmiştir (Molavi ve ark., 2020).

Kanser henüz tedavisi olmayan bir hastalık olması sebebiyle tedaviye yönelik ilaçların geliştirilmesi uluslararası sağlık örgütleri FDA (Food and Drug Administration) ve EMA (European Medicines Agency) tarafından özel statüde değerlendirilmektedir. Doğal ürünler, bu yüzyıldaki ölümün ana nedenleri olacağı öngörülen kanser tedavisi için uzun zamandır verimli bir kaynak olmuştur. Bununla birlikte sentetik, biyolojik ve doğal ürünler havuzunun yöntemsel ve bilimsel olarak araştırılmasıyla yeni antikanser ilaçları, ilaç kombinasyonları ve kemoterapi stratejilerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Birçok bitkinin önemli antikanser özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur (Mukherjee ve ark., 2001). Kemoterapi sırasında bazen istenmeyen yan etkiler görülür. Kanser tedavisinde bitki türevi ürünlerin kullanımı gibi doğal terapiler, olumsuz yan etkileri azaltabilir. Şu anda, kanser tedavisinde birkaç bitki ürünü kullanılmaktadır. Bununla birlikte, *in vitro* olarak umut verici antikanser özellik gösteren birçok bitki ürünü vardır, ancak insanlarda henüz değerlendirilmemiştir (Desai ve ark.,

2008). İnsanlarda kanser tedavisinde bu bitki ürünlerinin etkinliğini belirlemek için daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

Yapılan bu çalışmada melanoma (SK-MEL-30), kolon kanseri (CACO-2), meme kanseri (MCF-7) ve küçük hücreli olmayan akciğer kanseri (H1299) hücre hatlarına karşı *E. elaterium*'un meyve ve yaprak ekstralarının sitotoksik aktivitesi araştırılmıştır. Çalışmamız bitkisel kaynakların kullanımının kanserden korunma, önleme, geciktirme veya iyileştirme için yeni stratejilerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

MATERYAL VE METOT

E. elaterium meyve ve yaprak ekstraları ve dilüsyonların hazırlanması

Eylül ayında meyvelerin olgunlaşması ile birlikte İstanbul Büyükçekmece'den toplanan *E. elaterium* (Acı Kavun) meyve ve yaprak örnekleri gölgede kurutulduktan sonra toz haline getirilmiştir. 10 gr örnek için 200 mL metanol kullanılmış ve ekstraksiyon soxhlet aparatı ile yapılmıştır. Elde edilen ekstraların çözücüleri döner buharlaştırıcı kullanılarak 40°C'de vakum altında uçurulmuştur.

Hücre kültürü çalışmalarında kullanılmak üzere hazırlanan ekstralar 10 mg mL⁻¹ olacak şekilde DMSO (Dimetil Sülfoksit)'da çözülmüştür. 6.25, 12.5, 25, 50, 100 µg mL⁻¹'lik dilüsyonlar hazırlanmıştır.

Besiyerlerinin hazırlanması

SK-MEL-30 maling melanoma hücre hattı (HÜKÜK, Şap Enstitüsü Hücre Kültür Koleksiyonu, Ankara, Türkiye) ve H1299 (ATCC, Manassas, VA, USA) küçük hücreli olmayan akciğer kanseri hücre hatları için; %89 RPMI 1640 (Roswell Park Memorial Institute 1640) (Biological Industries, USA), %10 FBS (Fetal Bovine Serum) (Biological Industries, USA) ve %1 Penisilin/Streptomisin (Biological Industries, USA) olacak şekilde RPMI 1640 besiyeri, CACO-2 kolon kanseri hücre hattı (ATCC, Manassas, VA, USA) için; %89 EMEM (Eagle's Minimum Essential Medium) (Biological Industries, USA), %10 FBS ve %1 Penisilin/Streptomisin olacak şekilde EMEM besiyeri, MCF-7 meme kanseri hücre hattı (ATCC, Manassas, VA, USA) ve L929 fare fibroblast hücre hattı (ATCC, Manassas, VA, USA) için; %89 DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) (Biological Industries, USA), %10 FBS ve %1 Penisilin/Streptomisin olacak şekilde DMEM besiyeri hazırlanmıştır.

Hücre kültür protokolü ve trifan mavisi ile yaşama yeteneğinin belirlenmesi

Kriyotüplerde -80°C'de dondurularak saklanan SK-MEL-30, CACO-2, MCF-7, H1299 ve L929 hücreleri, çözüldükten sonra üzerine 4 mL hazırlanmış olan besiyerleri eklenmiş ve 2000 rpm'de 2 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminin ardından süpernatant atılmış, pelletler besiyeri ile süspansiyon edilerek hücre kültür kaplarına aktarılmış ve 37°C'de %5 CO₂ içeren inkübatörde hücrelerin flask yüzeyi kaplamaları için inkübe edilmiştir.

Flask yüzeyini tamamen kaplayan kültürler tripsin ile kaldırılmış ve pasajlanarak yeni hücre kültür kaplarına aktarılmıştır. Çoğalan SK-MEL-30, CACO-2, MCF-7 H1299 ve L929 hücrelerinin hücre kültür kaplarının yüzeylerini kaplama oranlarına bakılarak hücrelerin yüzeyden ayrılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Hücreleri hücre kültür kaplarından kaldırmak için besiyeri uzaklaştırılmış ve 2 mL PBS (Phosphate Buffered Saline, 1X) ile yıkanmıştır. Ardından 2 mL Tripsin-EDTA (Biological Industries, USA) eklenmiş ve 4 dakika boyunca etüvde bekletilmiştir.

İnkübasyon işleminden sonra hücrelerin yüzeyden ayrılmaları mikroskop yardımı ile kontrol edildikten sonra taze besiyeri eklenerek hücreler falkon tüpe aktararak 2000 rpm ve 2 dakika santrifüj edilmiştir. Yapılan santrifüj işleminin ardından süpernatant kısmı atılmış ve pellet üzerine 1 mL taze besiyeri eklenerek süspansiyon edilmiştir. Bu işlemin ardından trifan mavisi ile boyanan hücreler sayılmış, hücreler her biri kuyucuk başına 10x10³ hücre düşecek şekilde 96 kuyucuklu petrilere (Corning, USA) ekilerek üzerlerine besiyeri eklenmiştir. Hücreler 37°C'de %5 CO₂ inkübatöründe 24 saat inkübe

edilmiştir. 24 saatlik inkübasyonun ardından *E. elaterium* meyve ve yaprak ekstraları 5 farklı konsantrasyonda (6.25, 12.5, 25, 50 ve 100 µg mL⁻¹) ve 3 tekerrürlü olarak hücre kültür kaplarına eklenmiştir.

MTT analizi ile sitotoksitenin belirlenmesi

Farklı konsantrasyonlarda (6.25, 12.5, 25, 50 ve 100 µg mL⁻¹) *E. elaterium* meyve ve yaprak ekstraları ile muamele edilen SK-MEL-30, CACO-2, MCF-7, H1299 ve L929 hücre hatlarında sitotoksik aktivite MTT (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide) analizi ile tespit edilmiştir. Ekstrelerle 24 saat inkübe edilen hücre hatlarında 96 kuyulu petri kaplarındaki besiyeri uzaklaştırılarak, her bir kuyucuk başına 100 µL fenol red içermeyen besiyeri ve 50 µL MTT solüsyonundan eklenmiş ve 96 kuyucuklu petri kapları 2 saat boyunca inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonunda MTT solüsyonu çekilip üzerine 100 µL izopropanol eklenmiş ve ELISA okuyucuda (Biotek, PowerWave XS2, Bad Friedrichshall, Germany) SK-MEL-30, CACO-2, MCF-7 ve H1299 hücre hatlarının 570 nm'de; L929 hücre hattı 540 nm'de absorpsanları ölçülmüştür.

Yüzde Canlılık, Eşitlik 1. ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{Canlılık} = (\text{Ekstre}_{\text{Abs.}} - \text{Blank}_{\text{Abs.}}) * 100 / \text{Kontrol}_{\text{Abs.}} \quad (1)$$

İstatistiksel analiz

Tüm veriler üç tekrarlı yapılan deneyin ortalaması ± standart sapması olarak ifade edilmiştir. Kimyasal bileşiklerin miktarları arasındaki gözlemlenen farklılıklar için istatistiksel önemin değerlendirilmesi, tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ve ardından çoklu karşılaştırmalar Tukey Alpha post hoc testi ile gerçekleştirilmiştir. Ortalamalar arasındaki farklılıklar $p < 0.05$ 'te istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ülkemizde sebebi bilinen ölümler sıralamasında 2018 verilerine göre kardiyovasküler hastalıklardan sonra en sık görülen ikinci ölüm sebebi olması açısından kanser önemli bir problemdir (TİK, 2020). Dünyada Global Cancer Observatory 2018 istatistiklerine göre kanserden dolayı ölümlerde erkeklerde ilk sırada akciğer daha sonra karaciğer, mide ve kolon kanseri gelirken; kadınlarda ise ilk sırada meme kanseri, ikinci sırada akciğer kanseri, üçüncü sırada kolon kanseri nedeniyle ölümlerin gerçekleştiği bildirilmektedir (GCO, 2020). Malign melanoma, yüksek metastatik özelliği, insidansı ve ilaç direnci nedeniyle ciltle ilişkili kanser arasında en agresif kanserdir. Klasik kemoterapötik ajanlar, moleküler hedefli ajanlar ve immün kontrol noktası inhibitörleri melanoma tedavisinde tek veya kombinasyon halinde kullanılmasına rağmen, hastalarda bu tedavilerin klinik faydası sitotoksikite, ilaç direnci ile engellenmektedir. Melanoma, cilt kanserlerinin yaklaşık %4-5'ini oluşturmasına rağmen, cilt kanseri ölümlerinin %75'i melanomadan kaynaklanır (Disse ve ark., 2016). Maalesef, her geçen gün malign melanomanın mortalitesi ve insidansı dünya çapında artmaktadır (Batistatou ve ark., 2009).

Kanserin tedavisi için, yeni ajanların geliştirilmesine acil ihtiyaç duyulurken, geleneksel ilaçların yeni uygulamaları, klinik tedavi için yeni bir strateji sağlayabilir. Bu amaç doğrultusunda geleneksel tıpta kullanılan *E. elaterium*'un melanoma, meme kanseri, kolon kanseri ve küçük hücreli akciğer kanseri üzerindeki *in vitro* antikanser aktivitesi araştırılmıştır.

E. elaterium'un meyve ve yaprak ekstralarının SK-MEL-30, CACO-2, MCF-7 ve H1299 hücre hatlarına karşı sitotoksik aktiviteleri değerlendirmiş ve sitotoksik aktivite sonuçları Çizelge 1 ve Şekil 1'de verilmiştir. *E. elaterium* meyve ve yaprak ekstralarının SK-MEL-30, MCF-7 ve H1299 hücre hatlarının canlılıklarına karşı sitotoksik etkisi gözlenirken, CACO-2 hücre hattına karşı sitotoksik etki sergilemediği tespit edilmiştir. Ekstreler sağlıklı hücre hattına karşı minimum toksisite göstermiştir.

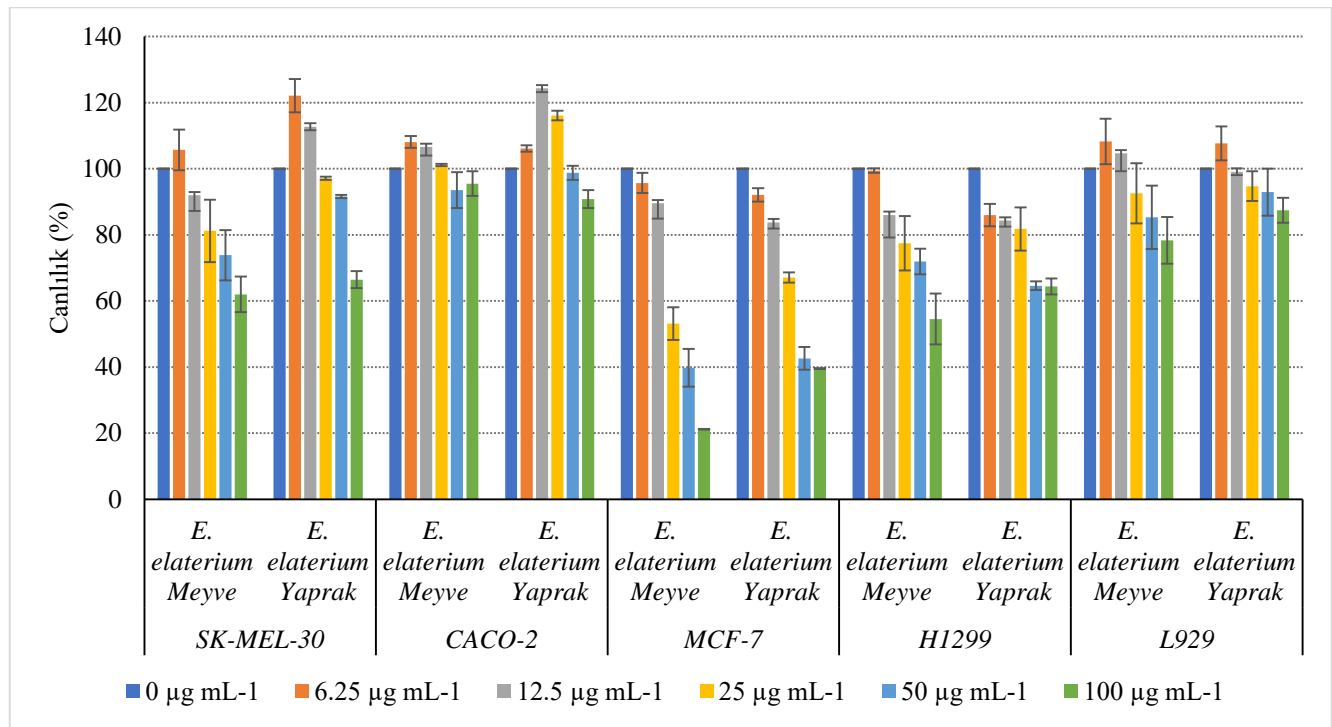
Çizelge 1. *E. elaterium* meyve ve yaprak ekstralarının SK-MEL-30, CACO-2, MCF-7, H1299 ve L929 hücre hatlarına karşı sitotoksik aktiviteleri

		Sitotoksosite					
		Canlılık (%)					
		0 µg mL ⁻¹	6.25 µg mL ⁻¹	12.5 µg mL ⁻¹	25 µg mL ⁻¹	50 µg mL ⁻¹	100 µg mL ⁻¹
SK-MEL-30	<i>E. elaterium</i> Meyve	100	105.7±6.17	91.94±4.69	81.21±9.45	73.82±7.57	61.96±5.38
	<i>E. elaterium</i> Yaprak	100	122.14±5.03	112.75±1.14	97.09±0.50	91.61±0.51	66.44±2.56
CACO-2	<i>E. elaterium</i> Meyve	100	108.1±1.78	106.6±2.60	101.1±0.34	93.50±5.43	95.55±3.70
	<i>E. elaterium</i> Yaprak	100	106.10±0.97	124.3±1.17	116.09±1.47	98.80±2.13	90.81±2.71
MCF-7	<i>E. elaterium</i> Meyve	100	95.7±3.073	89.52±4.59	53.11±4.95	39.81±5.72	21.19±0.07
	<i>E. elaterium</i> Yaprak	100	92.10±2.05	83.75±1.89	67.09±1.52	42.61±3.43	39.51±0.13
H1299	<i>E. elaterium</i> Meyve	100	99.42±0.65	85.98±6.75	77.43±8.25	71.93±3.88	54.52±7.71
	<i>E. elaterium</i> Yaprak	100	85.98±3.37	84.30±1.83	81.78±6.52	64.60±1.29	64.37±2.45
L929	<i>E. elaterium</i> Meyve	100	108.28±6.87	104.65±5.38	92.55±9.11	85.29±9.63	78.31±7.05
	<i>E. elaterium</i> Yaprak	100	107.68±5.12	99.09±1.02	94.73±4.50	92.92±7.10	87.43±3.74

Meyve ekstresinin 100 µg mL⁻¹ konsantrasyonda hücre canlılığına etkisi (sitotoksosite) SK-MEL-30 için %61.96, CACO-2 için %95.55, MCF-7 için %21.19 ve H1299 için %54.52; yaprak ekstresinin 100 µg mL⁻¹ konsantrasyonda hücre canlılığına etkisi (sitotoksosite) ise sırayla %66.44, %90.81, %39.51 ve %64.37 olarak belirlenmiştir (Çizelge 1, Şekil 1). Meyve ve yaprak ekstralarının *E. elaterium* ile yapılan diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlara benzer şekilde melanoma hücrelerine karşı hafif bir etki sergilediği; meme kanserine karşı ise yüksek bir antikanser aktivite sergilediği tespit edilmiştir. Küçük hücreli olmayan akciğer kanseri hücre hattına karşı orta seviyede bir etki gözlenmiştir. Genel olarak meyve ekstraları yaprak ekstralarına göre kanser hücre hatlarına karşı daha yüksek sitotoksosite sergilemiştir.

E. elaterium'un diğer kanser hücrelerine karşı antikanser aktivitesi araştırılmıştır. *E. elaterium*'un etil asetat ekstresinin, Hep-G2 insan karaciğer kanser hücrelerine karşı yüksek bir antitümör etki gösterdiği, IC₅₀ değerinin 19.12 µg mL⁻¹ olduğu bildirilmiştir (El Sayed ve Badr, 2012). *E. elaterium* meyve ekstralarının AGS mide kanseri ve KYSE30 özofagus skuamöz kanser hücrelerinde sitotoksik etkileri değerlendirilmiş ve AGS hücrelerinde en yüksek etki gözlenmiştir. 24, 48 ve 72 saat sonunda AGS hücreleri için IC₅₀ değerleri sırasıyla 2.5, 0.7 ve 0.7 µg mL⁻¹ bulunurken; KYSE30 hücrelerinde ise IC₅₀ değerleri 500, 150 ve 125 µg mL⁻¹ olduğu bildirilmiştir. Apoptotik hücreler, etidyum bromid/akridin turuncu boya kullanılarak floresan mikroskopta analiz edilmiş ve ekstrakt ile muamele edilen hücrelerde apoptotik hücrelerde artış olduğu tespit edilmiştir (Bohlooli ve ark., 2012). Yapılan bir çalışmada, esas olarak serbest yağ asitleri, linoleik, punik ve oleik içeren *E. elaterium* tohum yağının, sterollerin yanı sıra tokoferollerin, insan kolon adenokarsinoması (HT29) ve fibrosarkom (HT1080) hücre hatlarına karşı etkili antiproliferatif etkilere sahip oldukları tespit edilmiştir (Touihri-

Barakati ve ark., 2016). *E. elaterium* meyve ve yaprak metanol ekstrelerinin meme kanseri (MCF-7, MDA-MB-468) ve mide kanseri (MKN-45) hücre hatlarına karşı sitotoksik etkisi incelenmiş ve MDA-MB-468 hücre hattına karşı IC₅₀ değerlerinin sırasıyla 50 ve 264 µg mL⁻¹ olduğu tespit edilirken, diğer hücre hatlarına karşı kullanılan doz aralığında önemli bir sitotoksik etki gözlenmemiştir (Hamidi ve ark., 2019). *E. elaterium* tohumu yağının, insan kolon adenokarsinomu (HT29) ve fibrosarkom (HT1080) hücre hatları üzerinde güçlü antiproliferatif etkisi olduğu, sırasıyla IC₅₀ değerlerinin 4.86 µg mL⁻¹ ve 4.16 µg mL⁻¹ olduğu bildirilmiştir (Touihri ve ark., 2019). Molavi ve ark. (2020), *E. elaterium*'un toprak üstü *n*-hegzan ekstresinin, MCF-7 hücre hattına karşı IC₅₀ değerinin 264.3 µg mL⁻¹ olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 1. *E. elaterium* meyve ve yaprak ekstrelerinin SK-MEL-30, CACO-2, MCF-7, H1299 ve L929 hücre hatlarına karşı sitotoksik aktiviteleri

E. elaterium'dan elde edilen kukurbitasin E'nin, ZR-75-1 meme kanseri, COLO 679 melanoma, PC-3 ve L929 fare konnektif dokusunda sitotoksik etki değerlendirilmiştir. Kukurbitasin E, PC-3 hücrelerinde 9.35 nM ve COLO 679 (IC₅₀ değerleri 0.87 ve 1.95 µM) hücrelerinde hafif bir etki sergilemiştir. Morfolojik olarak tüm kanser hücre tiplerinde apoptoz morfolojisi belirlenmiştir (Attard ve Cuschieri, 2004). Kukurbitasin D'nin, G1 fazında hücre döngüsünü durdurduğu ve daha sonra apoptozun indüklenmesini destekleyen CDK1 (siklin-bağımlı kinaz 1) geninin aşırı anlatımı ile *in vitro* olarak NSCLC-N6 akciğer kanseri hücrelerine karşı bir büyüme inhibitörü olduğu gösterilmiştir (Jacquot ve ark., 2014). Kukurbitasin E'nin 95D akciğer kanseri hücrelerinde ROT (Reaktif Oksijen Türleri)'un aracılık ettiği kaspaza bağımlı apoptoz ve koruyucu otofajiyi indüklediğini gösterilmiştir (Ma ve ark., 2016). *E. elaterium*'un meyvelerinden elde edilen kukurbitasin D, E ve I'nın, LC3 genini yukarı regüle ettiği, AGS hücre hattında, G1 hücre döngüsü durdurduğu ve hücre ölümünü indüklediği bildirilmiştir (Jafargholizadeh ve ark., 2018). Kukurbitasin B'nin, U87 glioma kanser hücre hattında proliferasyonu engellediği tespit edilmiştir. Doza bağlı olarak IC₅₀ değeri 70.14 nM olarak tespit edilmiştir (Touihri-Barakati ve ark., 2017). Yılmaz ve ark. (2018), kukurbitasin I ve *E. elaterium* L.'un (meyve suyu ve kloroform ekstraktı) meme kanseri hücreleri (MCF-7 ve MDA-MB-231) üzerindeki

inhibe edici etkilerini araştırmışlar ve bu çalışma sonucunda elde edilen verilerle benzer şekilde meme kanseri hücreleri üzerinde antiproliferatif aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir.

Dünyada her yıl milyonlarca kişinin yakalandığı ve milyonlarca kişinin ölümüne sebep olan kanser yaş, cinsiyet, dil, din, ırk ayrımı yapmaksızın tüm insanları etkilemektedir. Geleneksel olarak halk arasında tedavi amaçlı kullanılan *E. elaterium*, kanser tedavisinde potansiyel yeni ilaçların geliştirilmesinde umut vadetmektedir.

SONUÇ

Özet olarak bu çalışma, *E. elaterium*'un meyve ve yaprak ekstraktlarının, melanoma, meme kanseri ve küçük hücreli olmayan akciğer kanseri hücrelerinin proliferasyonlarını inhibe edici etkiler sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, toksik olduğu bilinen *E. elaterium* meyvesi ile yaprak ekstraktlarının farklı hücre hatlarına karşı sitotoksik etkilerinin karşılaştırılması yapılmış, *E. elaterium*'un, kanserin klinik tedavisi için aday bir ajan olabilirliği ile ilgili bir ön çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma ile ortaya konan veriler ışığında kansere karşı *E. elaterium*'un kullanılabilmesi için etken maddelerinin izolasyonlarının ve optimizasyonlarının yapılması, özellikle *in vivo* deneylerinin sonuçlarının gözlenmesi gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 17/241 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Arslan D, Ekinci A, Arıcı A, Bozdemir E, Akil E, Özdemir HH, 2017. Effects of *Ecballium elaterium* on Brain in a Rat Model of Sepsis-Associated Encephalopathy. *Libyan Journal of Medicine*, 12 (1): 1-6.
- Attard E, Cuschieri A, 2004. Cytotoxicity of Cucurbitacin E Extracted from *Ecballium elaterium* in vitro. *Journal of Natural Remedies*, 4: 137-144.
- Attard E, Brincat MP, Cuschieri A, 2005. Immunomodulatory Activity of Cucurbitacin E Isolated from *Ecballium elaterium*. *Fitoterapia*, 76: 439-441.
- Baytop T, 1999. Türkiye'de Bitkilerle Tedavi Geçmişte ve Bugün. Nobel Tıp Kitabevleri s. 206-207, İstanbul-Türkiye.
- Batistatou A, Cook MG, Massi D, 2009. Histopathology report of cutaneous melanoma and sentinel lymph node in Europe: a web-based survey by the Dermatopathology Working Group of the European Society of Pathology. *Virchows Archiv*, 454: 505-511.
- Baurebaba L, Gilbert-Lopez B, Oukil N, Bedjou F, 2020. Phytochemical composition of *Ecballium elaterium* extracts with antioxidant and anti-inflammatory activities: Comparison among leaves, flowers and fruits extracts. *Arabian Journal of Chemistry*, 13: 3286-3300.
- Bizid S, Sabbah M, Msakni I, Slimene B, Mohamed G, Bouali R, Abdallah H, Abdelli N, 2014. Cholestatic Hepatitis due to *Ecballium elaterium* Ingestion. *Clinics and Research in Hepatology and Gastroenterology*, 39 (5): e61-e63.
- Bohlooli S, Jafari N, Jahed S, 2012. Cytotoxic Effect of Freeze-Dried Extract of *Ecballium elaterium* Fruit on Gastric Adenocarcinoma (AGS) and Esophageal Squamous Cell Carcinoma (KYSE30) Cell Lines. *Journal of Gastrointestinal Cancer*, 43: 579-583.
- Chen X, Bao J, Guo J, Ding Q, Lu J, Huang M, Wang Y, 2012. Biological Activities and Potential Molecular Targets of Cucurbitacins: A Focus on Cancer. *Anti-Cancer Drugs*, 23: 777-787.

- Disse M, Reich H, Lee PK, Schram SS, 2016. A review of the association between parkinson disease and malignant melanoma. *Dermatologic Surgery* 42: 141-146.
- Desai AG, Qazi GN, Ganju RK, El-Tamer M, Singh J, Saxena AK, Bedi YS, Taneja SC, Bhat HK, 2008. Medicinal Plants and Cancer Chemoprevention, *Current Drug Metabolism*, 9 (7): 581-591.
- El Sayed ZI, Badr WH, 2012. Cucurbitacin Glucosides and Biological Activities of the Ethyl Acetate Fraction from Ethanolic Extract of Egyptian *Ecballium elaterium*. *Journal of Applied Sciences Research*, 8 (2): 1252-1258.
- Felhi S, Saoudi M, Daoud A, Hajlaoui H, Ncir M, Chaabane R, El Feki A, Gharallah N, Kadri A, 2017. Investigation of Phytochemical Contents, in vitro Antioxidant and Antibacterial Behavior and in vivo Anti-inflammatory Potential of *Ecballium elaterium* Ethanol Fruits Extract. *Food Science and Technology*, 37 (4): 558-563.
- Global Cancer Observatory (GCO), 2020. Estimated Number of Deaths in 2018, https://gco.iarc.fr/today/online-analysis-table?v=2018&mode=cancer&mode_population=continents&population=900&populations=900&key=asr&sex=0&cancer=39&type=0&statistic=5&prevalence=0&population_group=0&ages_group%5B%5D=0&ages_group%5B%5D=17&group_cancer=1&include_nmsc=1&include_nmsc_other=1 (Erişim Tarihi: 07.07.2020).
- Hamidi M, Ghasemi S, Bighdilou BB, Koochi DE, Yousefbeyk F, 2019. Evaluation of Antioxidant, Antibacterial and Cytotoxic Activity of Methanol Extract from Leaves and Fruits of Iranian Squirting Cucumber (*Ecballium elaterium* (L.) A. Rich). *Research Journal of Pharmacognosy* 7 (1): 23-29.
- Jacquot C, Rousseau B, Carbonnelle D, Chinou I, Malleter M, Tomasoni C, Roussakis C, 2014. Cucurbitacin-D-Induced CDK1 mRNA Up-Regulation Causes Proliferation Arrest of a Non-small Cell Lung Carcinoma Cell Line (NSCLC-N6). *Anticancer Research*, 34: 4797-4806.
- Jafargholizadeh N, Zargar SJ, Aftabi Y, 2018. The Cucurbitacins D, E, and I from *Ecballium elaterium* (L.) Upregulate the LC3 Gene and Induce Cell-Cycle Arrest in Human Gastric Cancer Cell Line AGS. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, 21 (3): 253-259.
- Khalil AM, Qaoud KM, 1993. Toxicity and Partial Characterization of *Ecballium elaterium* Fruit Juice. *International Journal of Pharmaceutics*, 3: 135-141.
- Ma G, Luo W, 1, Lu J, Ma DL, Leung CH, Wang Y, Chen X, 2016. Cucurbitacin E Induces Caspase-Dependent Apoptosis and Protective Autophagy Mediated by ROS in Lung Cancer Cells. *Chemico-Biological Interactions*, 253: 1-9.
- Mazokopakis EE, Karefilakis CM, Starakis IK, 2009. The Safety and Efficacy of the Fruit Juice of *Ecballium elaterium* in the Treatment of Acute Rhinosinusitis. *Journal of Alternative and Complementary Medicine*, 15 (12): 1273-1274.
- Molavi O, Torkzaban F, Jafari S, Asnnashari S, Asgharian P, 2020. Chemical Compositions and Anti-Proliferative Activity of the Aerial Parts and Rhizomes of Squirting Cucumber, Cucurbitaceae. *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products*, 15 (1): e82990.
- Mukherjee AK, Basu S, Sarkar N, Ghosh AC, 2001. Advances in Cancer Therapy with Plant Based Natural Products. *Current Medicinal Chemistry*, 8 (12): 1467-1486.
- Raikhlin-Eisenkraft B, Bentur Y, 2000. *Ecballium elaterium* (Squirting Cucumber) — Remedy or Poison? *Journal of Toxicology. Clinical Toxicology*, 38: 305-308.
- Rao MM, Meshulam H, Lavie D, 1974. The Constituents of *Ecballium elaterium* L. Part XXIII Cucurbitacins and Hexanorcucurbitacins. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1: 2552-2556.

- Touihri-Barakati I, Kallech-Ziri O, Boulila A, Khwaldia K, Marrakchi N, Hanchi B, Hosni K, Luis J, 2016. Targetting $\alpha\beta3$ and $\alpha5\beta1$ Integrins with *Ecballium elaterium* (L.) A. Rich. Seed Oil. Biomedicine and Pharmacotherapy, 84: 1223-1232.
- Touihri-Barakati I, Kallech-Ziri O, Ayadi W, Kovacıç H, Hanchi B, Hüsnü K, Luis J, 2017. Cucurbitacin B Purified from *Ecballium elaterium* (L.) A. Rich from Tunisia Inhibits $\alpha5\beta1$ Integrin-Mediated Adhesion, Migration, Proliferation of Human Glioblastoma Cell Line and Angiogenesis. European Journal of Pharmacology, 797: 53-161.
- Touihri I, Kallech-Ziri O, Boulila A, Fatnassi S, Marrakchi N, Luis J, Hanchi B, 2019. *Ecballium elaterium* (L.) A. Rich. Seed Oil: Chemical Composition and Antiproliferative Effect on Human Colonic Adenocarcinoma and Fibrosarcoma Cancer Cell Lines. Arabian Journal of Chemistry, 12: 2347-2355.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TİK), 2020. Ölüm Nedeni İstatistikleri 2018. http://www.tuik.gov.tr/PreTabloArama.do?metod=search&araType=hb_x (Erişim tarihi: 07.07.2020).
- Yılmaz K, Karakuş F, Eyol E, Tosun E, Yılmaz İ, Ünüvar S, 2018. Cytotoxic Effects of Cucurbitacin I and *Ecballium elaterium* on Breast Cancer Cells. Natural Product Communications, 13: 1445-1448.

Akseki (Antalya) Bölgesinde Doğal Olarak Yayılış Gösteren *Satureja cuneifolia* Ten.'nın Farklı Toplama Zamanlarına Ait Uçucu Bileşenlerinin Belirlenmesi

Güliz TÜRK MENOĞLU¹, Ayşe Gül SARIKAYA^{2*}, Hüseyin FAKİR³

ÖZET: *Satureja* L. Lamiaceae familyasının önemli bir cinsi olup, Türkiye’de 5’i endemik olmak üzere toplam 15 tür (16 takson) ile temsil edilmektedir. Çalışmanın materyali olan *Satureja cuneifolia* Ten. bitkisi 2019-2020 yılları vejetasyon dönemlerinde, Antalya ilinden (Akseki ilçesi Sarıhacılar Yamaç mevkiinden) iki farklı vejetasyon periyodunda (çiçeklenme öncesi ve çiçeklenme dönemi) toplanmıştır. Katı faz mikro ekstraksiyon tekniği (SPME) kullanılarak, gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) ile *Satureja cuneifolia*'da 53 farklı uçucu bileşen belirlenmiştir. P-Simen (%8.93-%14.07), γ - Terpinene (%23.37-%15.96), Timol (%10.22-%15.92) ve Karvakrol (%10.98-%14.45) *Satureja cuneifolia*'nın ana bileşenleri olarak tespit edilmiştir. Uçucu bileşen sınıflarına bakıldığında monoterpen hidrokarbonların yüksek oranda olduğu bulunduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: *Satureja cuneifolia*, Katı faz mikro ekstraksiyon tekniği (SPME), Timol, Karvakrol.

Determination to Volatile Components in Different Collection Times of *Satureja cuneifolia* Ten. Naturally Distributed in Akseki (Antalya)

ABSTRACT: *Satureja* L. is an important genus of the Lamiaceae family, a total of 15 species, including 5 endemic in Turkey (16 taxa) are represented. The material of the study, *Satureja cuneifolia* Ten. In the vegetation periods of 2019-2020, they were collected from Antalya province (Akseki district Sarıhacılar Yamaç location) in two different vegetation periods (pre-flowering and flowering period). By using solid phase micro extraction technique (SPME), 53 different volatile components were determined in *Satureja cuneifolia*. P-Cymene (8.93% -14.07%), γ -Terpinene (23.37% -15.96%), Thymol (10.22% -15.92%) and Carvacrol (10.98% -14.45%) were identified as the main components by gas chromatography mass spectroscopy (GC-MS). The results showed that volatile compounds mostly consist of monoterpen hydrocarbons classes.

Keywords: *Satureja cuneifolia*, Solid Phase Microextraction (SPME), Thymol, Carvacrol

¹Güliz TÜRK MENOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-3049-3216), Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Akseki MYO, Ormancılık Bölümü, Antalya, Türkiye

²Ayşe Gül SARIKAYA (Orcid ID: 0000-0002-0641-4445), Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

³Hüseyin FAKİR (Orcid ID: 0000-0003-3159-4828), Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ayşe Gül SARIKAYA, e-mail: aysegul.sarikaya@btu.edu.tr

GİRİŞ

Ülkemiz farklı iklim kuşaklarının kesişme noktasında yer alması nedeniyle, bitki tür ve çeşitliliği açısından dünyanın zengin ülkelerinden birisidir. Lamiaceae familyası çok eski dönemlerden günümüze tıbbi bitki olarak bilinen ve çoğunluğu Akdeniz havzasında yayılış gösteren çok sayıda türe sahiptir (Yaniv ve ark.,1982). Familyaya ait türlerin çoğunluğu, uçucu yağlar, aromatik ve fenolojik bileşikler ile sekonder metabolitler bakımından zengin olması nedeniyle; tıp, eczacılık, gıda, kozmetik ve parfümeri gibi alanlarda yararlanılmaktadır (Baytop, 1991).

Lamiaceae familyası genellikle hoş kokulu tek veya çok yıllık otsular, nadiren çalılar veya ağaçların bulunduğu 546 tür, 45 cins ve toplamda 731 takson içermektedir (Davis, 1982). Lamiaceae familyasının önemli bir cinsi olan *Satureja* L., Türkiye'de 5'i endemik olmak üzere toplam 15 tür (16 takson) ile temsil edilmektedir. *Satureja cuneifolia*, Türkiye'de "Kaya kekiği, Dağ kekiği" olarak adlandırılmaktadır (Paşa ve ark., 2019). Çay, baharat, çeşni, şifalı bitki ve uçucu yağ olarak mutfaklarda, gıda endüstrisinde ve tıpta kullanılmakla birlikte antibakteriyal, antifungal, insektisit, analjezik ve antioksidan etkilere sahip oldukları da bilinmektedir. *Satureja* türlerinin ortak özelliği yüksek oranda uçucu yağ içermeleri ve uçucu yağ bileşenlerinin ana maddelerinin Karvakrol ve Timol'dan oluşmasıdır (Usanmaz-Bozhüyük ve Kordali, 2018). Antimikrobiyal, antifungal, antienflamatuar, uyarıcı, idrar söktürücü etkileri ve diğer biyolojik aktivitelerinin olduğu bilinmesinin yanında *Satureja cuneifolia*, Türkiye'den ihraç edilen en büyük ticari *Satureja* türüdür (Abdu Saleh Al-Rabeei, 2019).

SPME (katı tabanlı mikroekstraksiyon yöntemi), örnek hazırlama, ekstraksiyon ve yoğunlaştırma aşamalarını çözücü içermeyen tek bir aşamada birleştiren bir yöntem olmasından dolayı işlem süresi ve maliyetlerde önemli kazanç sağlamaktadır. Bununla birlikte örnek hazırlama evresinde ve sonuçlarda olumlu gelişmeler olduğu gözlenmiştir. Şıngadaki fiber kısmı kaplayan materyalin tipi ve kalınlığı SPME yönteminin etkinliğini etkilemektedir. SPME yönteminin 1-30 dakika gibi kısa sürede yapılabilmesi de diğer yöntemlere göre avantajını ortaya koymaktadır (Vas ve Vekey, 2004; Araujo ve ark., 2007; Dönmez ve Salman, 2017).

Yapılan literatür taramalarında elde edilen uçucu bileşenlerin farklı yöntemler kullanılarak belirlendiği görülmektedir. Çalışmada *Satureja cuneifolia* Ten.'nin çiçeklenme öncesi ve çiçeklenme dönemi olmak üzere iki farklı vejetasyon periyoduna ait yaprak ve çiçek uçucu bileşenleri SPME analizi ile belirlenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

2019-2020 yıllarında çiçeklenme öncesi ve çiçeklenme dönemi olmak üzere iki farklı vejetasyon periyodunda gerçekleştirilen çalışmanın materyalini, 1070 m yükseltiden, K 37238076; D 31465616 ve K 37238092; D 31465617 koordinatlarından, Antalya ili, Akseki ilçesi Sarıhacılar Yamaç mevkiinden toplanmış *Satureja cuneifolia* Ten. türü yaprak ve çiçek örnekleri oluşturmaktadır. Bitki, "Flora of Turkey" (Davis, 1982)'deki ayırım anahtarından yararlanılarak teşhisi tarafımızdan gerçekleştirilmiştir.

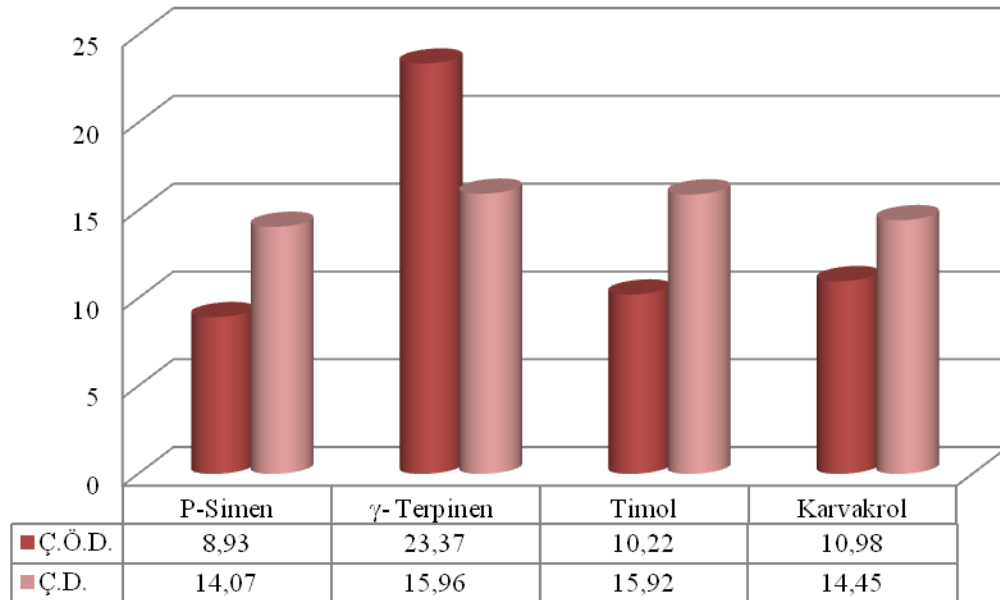
Yöntem

Satureja cuneifolia'nın yaprak ve çiçek örnekleri hasat edildikten sonra kâğıt keselere konularak hiç bekletilmeden ve güneş ışığından korunarak aynı gün içerisinde laboratuvara nakledilmiştir. Toplanan kekik örnekleri oda sıcaklığında (25 °C) kurutulmuştur. Yaprakların uçucu bileşenleri gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile kombine edilmiş Tepe Boşluğu-Katı Faz Mikro

Ekstraksiyon (HS-SPME) tekniği ile belirlenmiştir. Katı faz mikro ekstraksiyon tekniği esas alınarak, her bir bitkiden 2 gr alınan yaprak çiçek örnekleri 10 mL'lik bir vial içine konulmuş ve ağzı silikon bir kapakla kapatıldıktan 30 dakika boyunca 60 °C'de bekletilmiştir. Uçucu maddeleri adsorbe etmek için 75 µm inceliğinde Carbokzen/Polidimetilsiloksan (CAR/PDMS) kaplı fused silica fiber ile tepe boşluğundan geçirilmiş SPME aparatı, daha sonra Shimadzu 2010 Plus GC-MS cihazının kapiler kolonuna (Restek Rx-5 Sil MS 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm) doğrudan enjekte edilmiştir. Bu işlem üç kez tekrür edilerek sonuçların doğruluğu kıyaslanmış ve ortalamaları alınarak sonuçlar verilmiştir. EI modunda (70 eV) çalıştırılan cihaz, aynı marka kütle seçici dedektöre bağlanmıştır. Dakikada 1.61 mL akış hızına sahip helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Enjeksiyon bloğu ve dedektör sıcaklıkları 250 °C olarak ayarlanmış ve uçucu bileşenlerin Alıkonma İndisleri (RI), yukarıda belirtilen kromatografik koşullar altında C7-C30 alkan karışımları standardına göre hesaplanmıştır. Wiley, NIST Tutor ve FFNSC kütüphaneleri uçucu bileşenlerin tanımlanmasında kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

SPME analizi ile *Satureja cuneifolia* 'da çiçeklenme öncesi ve çiçeklenme sonrası dönem olmak üzere toplam 53 farklı uçucu bileşen belirlenmiş olup, P-Simen, γ- Terpinen, Timol ve Karvakrol ana bileşenleri olarak belirlenmiştir. Çiçeklenme öncesi dönemde 42 farklı bileşen belirlenmiş olup P-Simen (%8.93), γ- Terpinen (%23.37), Timol (%10.22) ve Karvakrol (%10.98); çiçeklenme döneminde 43 farklı bileşen belirlenmiş olup P-Simen (%14.07), γ- Terpinen (%15.96), Timol (%15.92) ve Karvakrol (%14.45); oranlarıyla tespit edilmiştir (Şekil 1). γ- Terpinen bileşeni hariç diğer ana bileşenlerin oranında çiçeklenme döneminde artış olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2). Uçucu bileşen sınıflarına bakıldığında monoterpen hidrokarbonların yüksek oranda olduğu bulunmuştur (Çizelge 1).

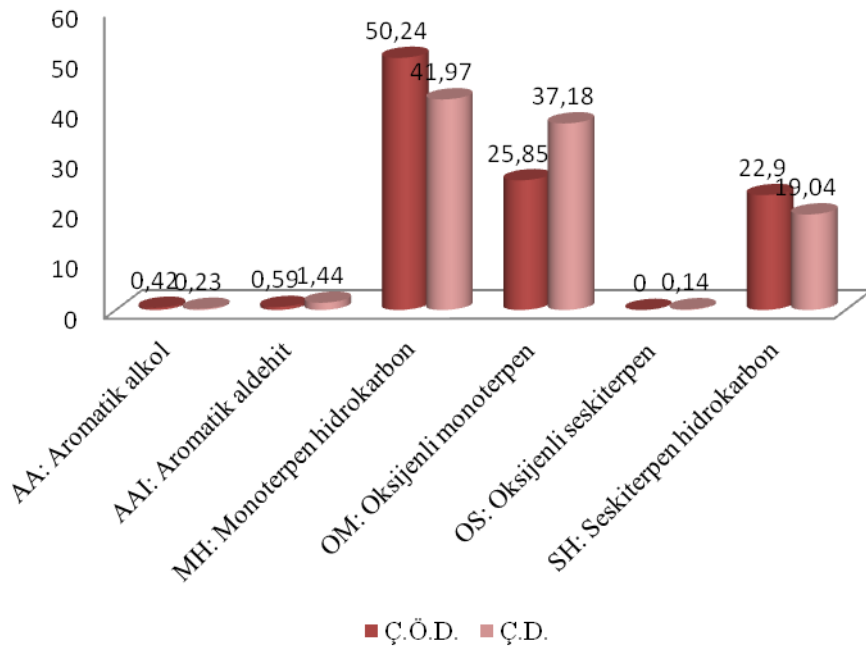


Şekil 1. *Satureja cuneifolia* Ten.'nin çiçeklenme öncesi ve çiçeklenme dönemlerine ait yaprak ve çiçek uçucu ana bileşenleri

Akseki (Antalya) Bölgesinde Doğal Olarak Yayılış Gösteren *Satureja cuneifolia* Ten.'nın Farklı Toplama Zamanlarına Ait Uçucu Bileşenlerinin BelirlenmesiÇizelge 1. *Satureja cuneifolia* Ten.'nin çiçeklenme öncesi ve çiçeklenme dönemlerine ait yaprak ve çiçek uçucu bileşenleri

	R.Time	Bileşen	<i>Satureja cuneifolia</i> (%)		Sınıf
			Ç.Ö	Ç.D	
1.	6.045	(E)-2-Hexenal	0.42	0.23	AA
2.	8.460	α -Tujen	0.70	0.49	MH
3.	8.696	α -Pinen	0.42	0.43	MH
4.	9.275	Kampen	0.31	0.26	MH
5.	10.172	β -Felandren	0.08	-	MH
6.	10.556	3-Octanol	0.59	1.44	AAI
7.	10.883	β -Mirsen	2.67	1.75	MH
8.	11.448	l- Felandren	0.28	0.18	MH
9.	11.896	α -Terpinen	3.30	1.66	MH
10.	12.241	P-Simen	8.93	14.07	MH
11.	12.372	Limonen	0.94	1.22	MH
12.	12.474	1,8-Sineol	1.49	1.35	OM
13.	12.721	cis-Osimen	4.24	2.84	MH
14.	13.135	β -Osimen	4.65	2.94	MH
15.	13.680	γ- Terpinen	23.37	15.96	MH
16.	14.020	trans-Sabinen hidrat	1.58	1.30	OM
17.	14.558	α -Terpinolen	0.14	-	OM
18.	15.156	Linalol	-	1.16	OM
19.	15.169	Decanal	0.24	-	OM
20.	16.242	3,4-Dimethyl-2,4,6-octatriene	0.26	-	MH
21.	16.295	p-Mentha-1,5,8-triene	0.09	0.17	MH
22.	17.906	endo-Borneol	0.96	1.68	OM
23.	18.223	4-Terpinol	0.24	0.37	OM
24.	18.778	α -Terpinol	-	0.43	OM
25.	19.100	Dihidrokarvon	-	0.34	OM
26.	20.062	Methyl Thymylether	-	0.18	OM
27.	22.495	Timol	10.22	15.92	OM
28.	22.852	Karvakrol	10.98	14.45	OM
29.	23.784	Bicycloelemene	0.15	-	SH
30.	24.297	α -Cubebene	-	0.15	SH
31.	25.068	α -Ylangene	-	0.16	SH
32.	25.289	Copaene	0.32	0.35	SH
33.	25.561	. β . Bourbonene	0.27	0.31	SH
34.	25.760	β -Elemene	-	0.26	SH
35.	26.355	α -Gurjunene	-	0.16	SH
36.	26.852	Karyofillen	7.60	4.80	SH
37.	27.243	α .-Cedrene	0.16	-	SH
38.	27.103	Benzene, octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)	-	0.22	SH
39.	27.406	Aromadendrene	0.70	1.15	SH
40.	27.880	(E)- β -Farnesene	0.24	-	SH
41.	27.952	. α .-Humulene	0.29	-	SH
42.	28.091	Alloaromadendrene	-	0.18	SH
43.	28.609	γ -Cadinene	0.31	0.62	SH
44.	28.810	Germakren-D	1.37	3.57	SH
45.	29.040	. α .-Guaiene	0.18	0.33	SH
46.	29.147	Viridiflorene	0.61	0.99	SH
47.	29.296	Bicyclogermakren	1.89	2.17	SH
48.	29.756	β -Bisabolene	7.59	2.47	SH
49.	29.847	γ -Cadinene	0.36	0.42	SH
50.	30.030	δ -Cadinene	0.53	0.73	SH
51.	30.180	β -Sesquiphellandrene	0.11	-	SH
52.	30.689	. α .-Humulene	0.22	-	SH
53.	31.810	Spathulenol	-	0.14	OS
TOPLAM:			100	100	
Bileşen Sayısı:			42	43	
AA: Aromatik alkol			0.42	0.23	
AAI: Aromatik aldehit			0.59	1.44	
MH: Monoterpen hidrokarbon			50.24	41.97	
OM: Oksijenli monoterpen			25.85	37.18	
OS: Oksijenli seskiterpen			-	0.14	
SH: Seskiterpen hidrokarbon			22.90	19.04	

*"- sembolü 0.01'den az olan bileşenler için kullanılmıştır.



Şekil 2. *Satureja cuneifolia* Ten.'nin uçucu bileşen sınıfları ait oranlar

Satureja cuneifolia'da P-Simen, γ - Terpinen, Timol ve Karvakrol uçucu bileşenleri çiçeklenme öncesi dönem ve çiçeklenme döneminde de ana bileşenler olarak tespit edilmiştir. Çiçeklenme döneminde P-Simen, Timol ve Karvakrol bu üç bileşenin oranlarında artış olduğu gözlenmektedir. Bitkinin çiçeklenme döneminde tozlaşma için arıları çekmek amacıyla uçucu bileşen oranlarını arttırdığı düşünülmektedir.

Satureja cuneifolia uçucu yağ bileşenlerin tespiti ile ilgili yapılan çalışmalar incelenmiş ve çalışmamız ile karşılaştırılmıştır. Aydın ve Öztürk (1996) Karvakrolu; Tümen ve ark. (1998) ise Karvakrol (%26-72%) ve Timol (%22-58)'u ana bileşenler olarak tespit etmişlerdir. Timol ve Karvakrol uçucu bileşenleri çalışmamızda da ana bileşenler olarak bulunmuş ve farklı olarak çalışmamızda P-Simen bileşeni de tespit edilmiştir. Mirjana ve ark. (2004) linalol (%18,2–17,2), Karvakrol (%16,0–5,0), P-Simen (%14,8–4,0), α -pinen (%12,0–5,8) ve limonen (%11,0–1,8) bileşenlerini ana bileşenler olarak belirlemişlerdir. Çalışmamızda ana bileşenler arasında linalol, α -pinen ve limonen bulunmamıştır, P-Simen ve Karvakrol uçucu bileşenleri çalışmamızda da ana bileşenler olarak belirlenmiş ve Mirjana ve ark. (2004)'nin yapmış oldukları çalışmadan farklı olarak çalışmamızda Timol bileşeni de tespit edilmiştir. Kan ve ark. (2006) Karvakrol (%59,28), Timol (%15,72), P-Simen (%9,69), γ -terpinen (%4,16), linalol (%1,70) ve borneol (%1,25)'u ana bileşenler olarak bulmuşlardır. Çalışmamızda ana bileşenler arasında linalol ve borneol ana bileşenleri tespit edilmemiş olup; P-Simen, γ -terpinen, Timol ve Karvakrol uçucu bileşenleri ana bileşenler arasında belirlenmiştir. Eminağaoğlu ve ark. (2007) Karvakrol (%67,1), γ - terpinen (%15,2) ve P-Simen (%6,7)'i ana bileşenler olarak bulmuşlardır. Bu üç bileşen çalışmamızda da ana bileşenler arasında tespit edilmiş olup; farklı olarak Timol bileşeni ana bileşenler arasında yer almaktadır. Koşar ve ark. (2008) Timol (%42,5–%45,2), P-Simen (%19,4–%24,3), ve Karvakrol (%8,5–%13,2)'u uçucu ana bileşenler olarak belirlemişlerdir. Çalışmamızda da bu üç ana bileşen belirlenmiş olup; Koşar ve ark. (2008)'nin çalışmasından farklı olarak γ - terpinen bileşeni ana bileşenler arasında tespit edilmiştir. Oke

ve ark. (2009) Karvakrol (%44,99) ve P-Simen (%21,61)'ni ana bileşenler olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda farklı olarak γ -terpinen ve Timol bileşenleri ana bileşenler arasında bulunmuştur. Yaylı ve ark. (2014), Karvakrol (% 32,6), P-Simen (% 22,2), γ -terpinen (%15,1), mirsen (%5,5) ve karyofillen (%3,3) bileşenlerini ana bileşenler olarak bulmuşlardır. Çalışmamızda ana bileşenler arasında mirsen ve karyofillen bulunmamıştır, Yaylı ve ark. (2014)'nin çalışmasından farklı olarak Timol bileşeni çalışmamızda ana bileşenler arasında tespit edilmiştir. Hafi ve ark. (2017) Karvakrol (%38,8), Timol (%23,6), P-Simen (%16,9), γ -terpinen (%3,0) bileşenlerini ana bileşenler olarak belirlemişlerdir ve belirlenen bileşenler çalışmamızda da ana bileşenler olarak bulunmuştur. Paşa ve ark. (2019) Karvakrol ve P-Simen'i ana bileşenler olarak tespit etmişlerdir. Çalışmamızda farklı olarak Timol ve γ -terpinen bileşenleri de ana bileşenler arasında bulunmuştur. Literatürdeki *Satureja cuneifolia*'nın uçucu yağ bileşenlerin tespiti ile ilgili yapılan çalışmalarda belirlenen ana bileşenler genel olarak çalışmamızın sonucunu desteklemektedir. Birkaç farklı bileşenin tespit edilmiş olmasının sebebi olarak; bitkilerin toplandığı yöre, rakım, iklim ve ekolojik şartların farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

SONUÇ

Antalya ilinden (Akseki ilçesi Sarıhacılar Yamaç mevkiinden) toplanan *Satureja cuneifolia* 'da çiçeklenme öncesi dönemde 42 ve çiçeklenme döneminde 43 farklı bileşen olmak üzere 53 farklı bileşen belirlenmiştir. P-Simen, γ -Terpinen, Timol ve Karvakrol ana bileşenler olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen bileşenler koku ve tat vermek amacıyla gıda endüstrisinde, parfümeri endüstrisinde, masaj yağlarında ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Örnek hazırlama, ekstraksiyon ve yoğunlaştırma aşamalarını çözücü içermeyen tek bir aşamada birleştiren kısa sürede gerçekleştirilen bir yöntem olmasından dolayı SPME (katı tabanlı mikroekstraksiyon yöntemi) avantaj sağlamaktadır. *Satureja cuneifolia* şifalı bitki olmasının yanı sıra, çay, baharat, çeşni olarak mutfaklarda, gıda endüstrisinde ve tıpta kullanılmasının yanı sıra önemli bir uçucu yağ bitkisi olması ve ekonomimiz için önemli bir bitkidir. Çiçeklenme döneminde yoğun ve düzensiz bir şekilde toplanması ve ticaretinin yapılması, bitkinin neslini etkilemiyor gibi görünse de tohumların tahribata uğraması sonucu çimlenip yeni fertler vermesini olumsuz etkilemektedir. Bu durumu engellemek amacıyla toplama sahalarında yer yer ocaklar halinde kekik alanları bırakılmalıdır. Bu da tohumların Ayrıca toplayıcıların bilinçlenmesi için gerekli önlemler ve eğitimler yapılması önerilmektedir. Bitkinin kültüre alınması için de çalışmalar arttırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Abdu Saleh Al-Rabeei M, 2019. Geleneksel bazı tıbbi bitkilerin alzheimer hastalığındaki etkinliğinin in-vitro olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Araujo, H.C., Lacerda, M.E.G., Lopes, D., Bizzo, H.R., Kaplan, M.A.C., 2007. Studies On The Aroma Of Mate (*Ilex paraquariensis* St.Hil.) Using Headspace SolidPhase Microextraction. Phtochemical Analysis, 18: 469- 474.
- Aydın S, Öztürk Y, 1996. Investigation of *Origanum onites*, *Sideritis congesta* and *Satureja cuneifolia* Essential Oils for Analgesic Activity. Phytotherapy Research, 10: 342-344.
- Baytop A, 1991. Farmasotik Botanik. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No 7 S. 380, Ankara.
- Davis PH, 1982. Flora of Turkey and East Aegean Islands 7, Edinburg University Press., 948 p, Edinburg.

- Dönmez, İ.E., Salman, H., 2017. Yaban mersini (*Myrtus communis* L.) yaprak ve meyvelerinin uçucu bileşenleri. *Turkish Journal of Forestry*, 18(4): 328-332.
- Eminağaoglu O, Tepe B, Yumrutas O, Akpulat HA, Daferera D, Polissiou M, 2007. The in vitro antioxidative properties of the essential oils and methanol extracts of *Satureja spicigera* (K. Koch.) Boiss. and *Satureja cuneifolia* Ten. *Food Chemistry*, 100: 339-343.
- Hafi MA, Beyrouthy ME, Ouaini N, Stien D, Rutledge D, Chaillou S, 2017. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of *Satureja*, *Thymus* and *Thymbra* Species Grown in Lebanon. *Chem. Biodiversity* 2017,14, e1600236.
- Kan Y., Uçan U S, Kartal M, Altun ML, Aslan S, Sayar E, Ceyhan T, 2006. GC-MS Analysis and Antibacterial Activity of Cultivated *Satureja cuneifolia* Ten. *Essential Oil*. *Turk J Chem*, 30: 253-259.
- Koşar M., Demirci B., Demirci F., Başer KHC, 2008. Effect of Maturation on the Composition and Biological Activity of the Essential Oil of a Commercially Important *Satureja* Species from Turkey: *Satureja cuneifolia* Ten. (Lamiaceae). *J. Agric. Food Chem.*, 56, 2260-2265.
- Mirjana S., Nada B., Valerija D, 2004. Variability of *Satureja cuneifolia* Ten. essential oils and their antimicrobial activity depending on the stage of development. *Eur. Food Res. Technol.* 218: 367-371.
- Oke F, Aslim B, Ozturk S, Altundag S, 2009. Essential oil composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Satureja cuneifolia* Ten. *Food Chemistry*. 112: 874-879.
- Paşa C, Kılıç T, Selvi S, Sağır Z, 2019. *Satureja cuneifolia* Ten. (Lamiaceae) Türünün Farklı Kurutma Yöntemleri Uygulanarak Uçucu Yağ Oranlarının ve Uçucu Yağ Bileşenlerinin Tespit Edilmesi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Iğdır.
- Tümen G, Kirimer N, Ermin N, Baser, KHC, 1998. The essential oil of *Satureja cuneifolia*. *Planta Medica*, 64: 81-83.
- Tümen G, Satıl F, Dirmenci F, Öztekin F, 2003. Ticareti yapılan *Satureja* L. türlerinin doğadaki durumu, Balıkesir.
- Usanmaz Bozhüyük A, and Kordali S, 2018. Investigation of the toxicity of essential oils obtained from six *Satureja* species on Colorado Potato Beetle, *Leptinotarsa decemlineata* (Say, 1824), (Coleoptera: Chrysomelidae). *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(6), 4389-4401.
- Vas, G., Vekey, K., 2004. Solid-Phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *J. of Mass Spectrometry*, 39:233- 254.
- Yaniv Z, Dafni A, Palcvitch D, 1982. Labiateae as medicinal plants in Israel. In: Maorgaris, N., Koedam, A., Vokou, D., *Aromatic Plants: basic and applied aspects*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, p. 265-269.
- Yaylı, B, Tosun, G, Karakşe M, Renda G, Yaylı N, 2014. SPME/GC-MS Analysis of Volatile Organic Compounds from three Lamiaceae Species (*Nepeta conferta* Hedge & Lamond, *Origanum onites* L. and *Satureja cuneifolia* Ten.) Growing in Turkey. *Asian Journal of Chemistry* Vol. 26, (9): 2541-2544.

Determination of Field Use Changes by Using Landscape Metrics: “Erzurum City Example”

Nalan DEMİRCİOĞLU YILDIZ¹ Uğur AVDAN² Başak AYTATLI¹ Ali Can KUZULUGİL^{1*} Enes AVCI¹

ABSTRACT: The human increases environmental pressures and consumes resources. Therefore; Landscapes are also changed by natural events or human beings over time. Landscape ecology examines these changing relationships and takes landscape as a level and system within the concept of hierarchical order. Landscape structure analysis is an important method used in ecological planning studies, which analyzes the landscapes in the matrix-patch-corridor model by dividing them into units and provides analytical data with the help of landscape metrics and interprets the landscape structure. In this context, ecological-based planning should be made in cities, corridors are created. Aquatic and Terrestrial ecological corridors are ecosystems that connect two different landscape matrices. They combine with different landscape matrices and patches to form an integrated landscape mosaic. This approach, which also forms the basis of green infrastructure systems, emphasizes centers, connections. The green infrastructure is designed with a systematic approach that ensures the sustainability of ecological networks, protects and improves natural and cultural living environments, within the scope of the landscape system integrity, on a city scale. In this context, Erzurum city green areas, centers and their connections are handled ecologically. In order to protect the existence of urban flora and fauna, to ensure the integrity and to maintain continuity, it is desired to fulfill green infrastructure requirements. Using the Patch Analyst 4.2 software, the interactions, fragmentation states, habitat qualities, sizes, differences of the patches that make up the matrix of the research area were evaluated on the basis of landscape ecology.

Keywords: Landscape metrics, Urban open-green area, Erzurum, Landscape structure, Landscape planning, Landscape measurements

¹ Nalan DEMİRCİOĞLU YILDIZ (Orcid ID: 0000-0002-4871-1579), Başak AYTATLI (Orcid ID:0000-0002-4039-293X), Ali Can KUZULUGİL (Orcid ID:0000-0003-2288-6749), Enes AVCI (Orcid ID: 0000-0002-2614-1210), Atatürk Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Erzurum, Türkiye
² Uğur AVDAN (Orcid ID: 0000-0001-7873-9874), Eskişehir Teknik Üniversitesi, Yer ve Uzay Bilimleri Enstitüsü, , Eskişehir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ali Can KUZULUGİL, e-mail: ali.kuzulugil@atauni.edu.tr

Makale 30 Haziran – 7 Temmuz 2019 tarihlerinde Budapeşte / MACARİSTAN’ da düzenlenen “1st WORLD CONFERENCE ON SUSTAINABLE LIFE SCIENCES WOCOLS 2019 Sempozyumu’nda ” sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Sempozyum kitapçığı genişletilmiş özet olarak yayımlanmıştır.

INTRODUCTION

Depending on the increase in population, the growth of cities, increasing human needs create different land use functions in cities such as settlements, industry, agriculture, and destroy natural areas in this formation. Preventing habitat disintegration and ensuring ecosystem integrity is important in ensuring human quality of life in and around cities (Gordon et al., 2009; Balaban and Tamer 2016; Eroğlu 2018).

In 1938, Carl Troll stated that the natural sciences included landscape sciences and the concept of landscape ecology emerged. According to Troll, landscape ecology is the science that examines the relationship between environmental conditions and living things in the landscape (Odum and Berrett, 2008). The formation of landscape mosaic with this branch of science, its function, development, how it can be understood (Bastian, 2001).

Natural events, social, economic, political events can cause changes in the landscape. When landscape ecology examines this change, it also identifies events among the components of the ecosystem. These data contribute to the fields of landscape architecture, regional planning and landscape planning (Odum and Berrett, 2008; Demir and Demirel, 2018).

Urban landscapes such as river landscapes, forest landscapes, lake landscapes differ in terms of spatial relationships. According to McGarigal, (2006), landscape structure explains the connections and differences between these ecosystems. These areas, which differ from each other, constitute the spatial structure. Size, shape and number of ecosystems are important in understanding spatial relationships (Forman, 1995). These concepts are the use of land use forms created by people and landscape design of natural areas and this pattern changes over time (Forman, 2000; Kor, 2011).

In landscape ecology studies, the function, structure and change characteristics of landscape areas are considered as superior to the ecology (McGarigal and Marks, 1995). In the same study, the relationship between spatial elements is defined as function and the relationship between different ecosystems is structure. The temporal difference in landscape mosaics is change.

Şahin et al. (2011) stated that the number of stains, the shape of the composition and the landscape pattern formed by the size are important in understanding the structure of the landscape. Dramstad et al. (1996), in order to understand and interpret the landscape structure, it is necessary to divide the spatial pattern of the landscape into sections such as patch, corridor, matrix. These sections come together heterogeneously to form the landscape mosaic. The landscape matrix which forms the basis of the landscape mosaic is the whole of ecosystems that are close to each other in terms of function and origin. The healthy functioning of the ecosystem is provided by the balance of the patch-corridor-matrix system (Odum and Berrett, 2008).

In urban areas, stain- corridor-matrix model land-use planning is important in making ecological planning decisions. The numerical expression of how urban patterns change over time is used to understand the relationship between ecological and environmental processes (O'neil et. al., 1988; Lin et. al., 2020).

The use of landscape metrics in the analysis of landscape structure is important in understanding the ecological process of landscape. Landscape structure analysis and matrix-patch-corridor units that make up the landscape are the methods that help to understand the landscape structure through landscape metrics. Matrix-corridor and patch metrics in urban areas can be classified according to Table 1 (Ahern, 2007).

Table 1. Patch-corridor and matrix types in urban areas

Urban patches	Urban corridors	Urban matrix
Parks	Streams	Urban settlement
Sports fields	Canals	Industrial areas
Wetlands	Drainage paths	Garbage storage area
Urban agricultural fields	Waterways	Commercial areas
Cemeteries	Roads	Mixed areas of use
Campuses	Power transmission lines	
Open and green spaces		

Different metrics are used to interpret and understand the units that make up the landscape and to express them numerically (Turner et al., 2001). These metrics are the numerical expression of land-use types or landscape patterns (Hepcan, 2013). At the same time, landscape structure metrics understand the structure, functioning and change of the ecosystem that makes up the landscape and play an important role in the decision-making process of the planning stage for the future (Tağıl, 2006; Benliay, 2009). Also, metrics give the components, distribution and proportions of the pattern that make up the landscape (Leitao and Ahern, 2002). The results are important in the expression of landscape ecology mathematically (Forman, 2008) or quantitative landscape (Turner et al., 2001). In order to understand the relationship between the ecosystem components that make up the landscape structure, the landscape metrics mentioned in Table 2 are generally used (Tagil 2016; McGarigal and Marks, 1995; Leitao and Ahern, 2002).

Table 2. Landscape metrics used in landscape structure analysis

Symbol	Name	Description
CA	Blot size	It refers to the total area (hectare) of the stain class in the landscape.
NUMP	Number of stains	The refers to the total number of stains in a landscape or all stains contained in the landscape.
MPS	Mean stain size	Refers to the average size (hectares) of a stain class or all stains contained in a landscape.
ED	Edge density	It refers to the ratio of the total edge length of the spots of a class to the total area in the landscape.
MPE	Mean stain edge	It refers to the average edge length (m) of the class of stains in the landscape or of all stains.
MSI	Mean shape index	Expresses the complexity of stains in landscaping.
TLA	Total landscape area	Expresses the total landscape area subjected to landscape structure analysis.

At this stage of the study, landscape structure was analyzed by using landscape metrics in order to improve the ecological, socio-economic and socio-cultural values of Erzurum city center. As a result of the analysis, the relationships, size and differences of the patches forming the study area were evaluated.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Erzurum is located between 39 ° 57 ' 23 " North 41 ° 10 ' 12 " East longitudes. Erzurum has an area of 25.000 km² in the Eastern Anatolia Region (Figure 1). The average temperature of the province

with a continental climate is 19.6 °C, the cold average is -8.6 °C, the lowest temperature is -35 °C, the highest temperature is 35 °C (Anonim, 2019).

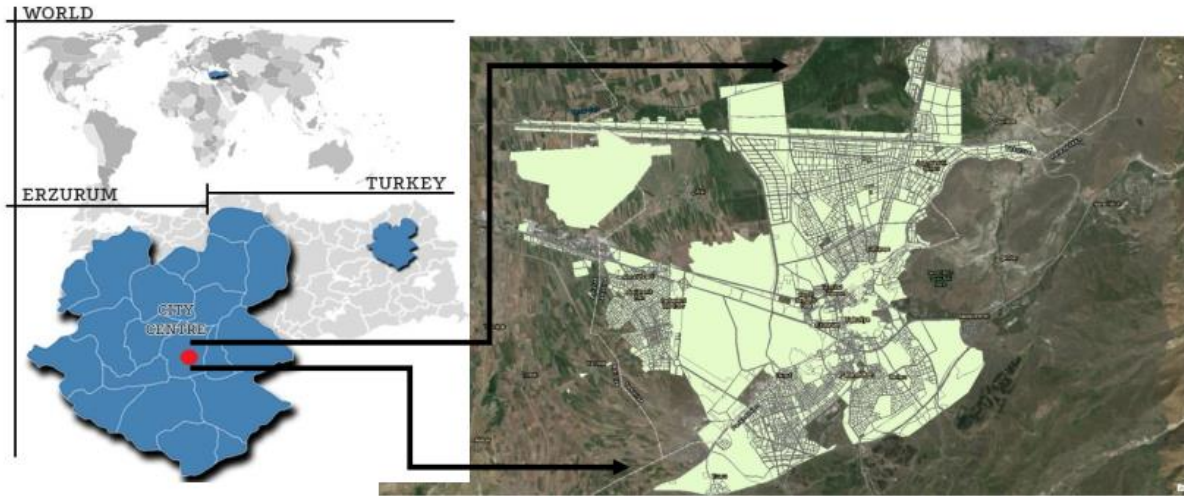


Figure 1. Working area (Erzurum)

Method

Land use status of the study area was obtained from LANDSAT 8 OLI (2017) satellite images and zoning plans obtained from Erzurum Municipality. Satellite images dated 13/02/2019, where the cloudiness rate is less than 15%, are used to obtain clearer satellite images and more accurate analysis results. The landscape structure was analyzed with the help of the landscape metrics indicated in Table 2 in order to understand the relations of the ecosystem functions in the research area with each other and their relations with their environment, and to interpret the existing and possible pressures on the areas of natural importance. Numerical data obtained using Patch Analyst 4.2 software (Figure 2) were interpreted by performing class level analyzes. This software has been used because it gives fast and accurate results in the analysis of landscape structure. The interactions of patches that constitute the matrix covering the research area with each other and their environment, fragmentation status, habitat quality, shape size and differences were evaluated on the basis of landscape ecology.

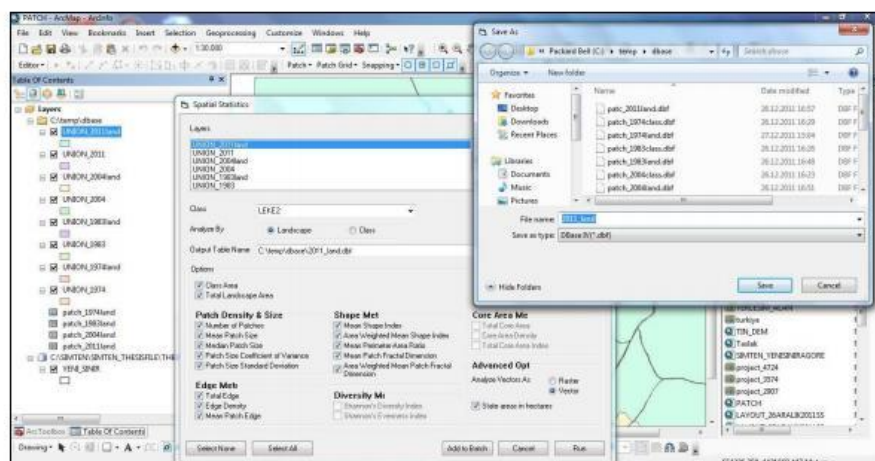


Figure 2. Data set and calculated metrics prepared by Patch Analyst program CA (stain size)

CA (stain size), NUMP (Stain number), MPS (Average Stain size), ED (Edge density), MPE (Average stain edge), MSI (Average Shape index), MPAR (Average Shape) for landscape structure analysis of the study area landscape metrics such as MPFD (Average Environmental Area Ratio) TLA (Total landscape area) were used.

RESULTS AND DISCUSSION

Land use in the city center according to the zoning plan has an area of 95.9 km² (Figure 3). The data obtained from the zoning plan were regrouped and formed at the upper scale. Table 3 shows the distribution of land uses in percent. In terms of usage of land use functions, the biggest usage form is Urban Social Infrastructure Areas (24.2%) which includes health, education, public institutions and mosque areas. Landscape pattern blot analysis results according to zoning plan are given in Table 4.

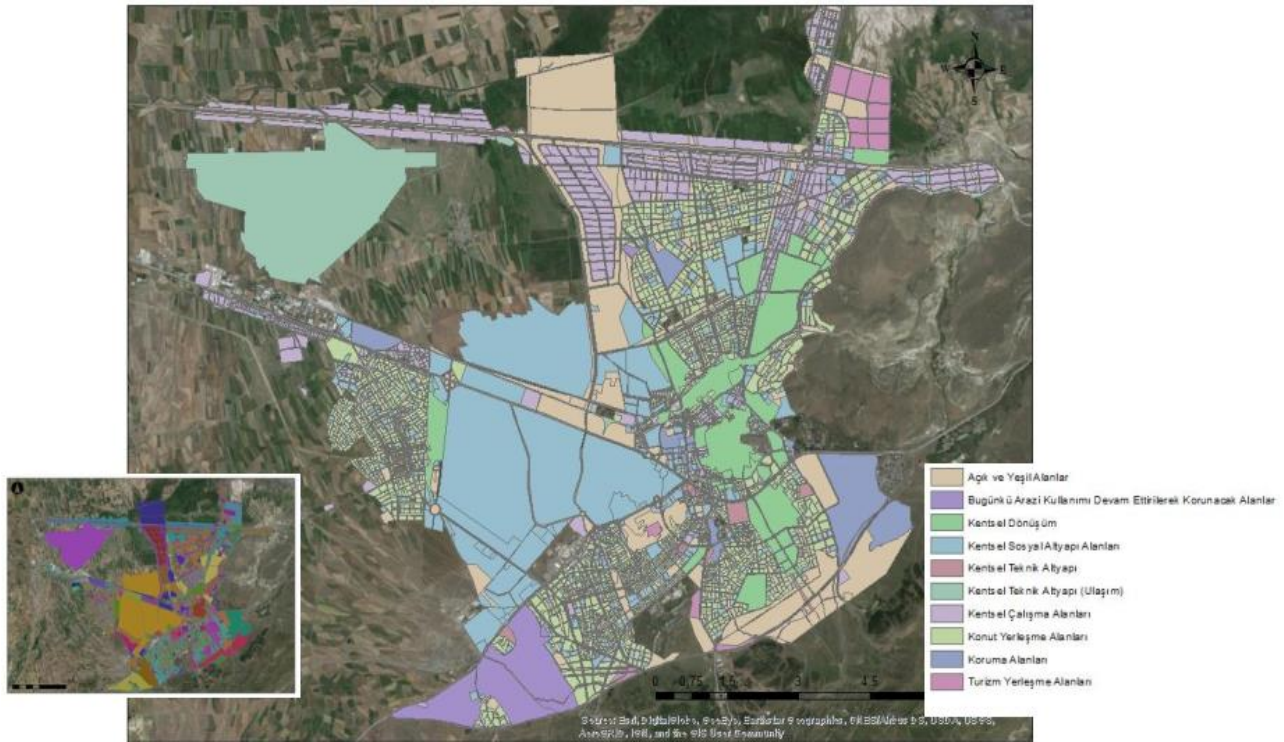


Figure.3. Workspace area usage functions

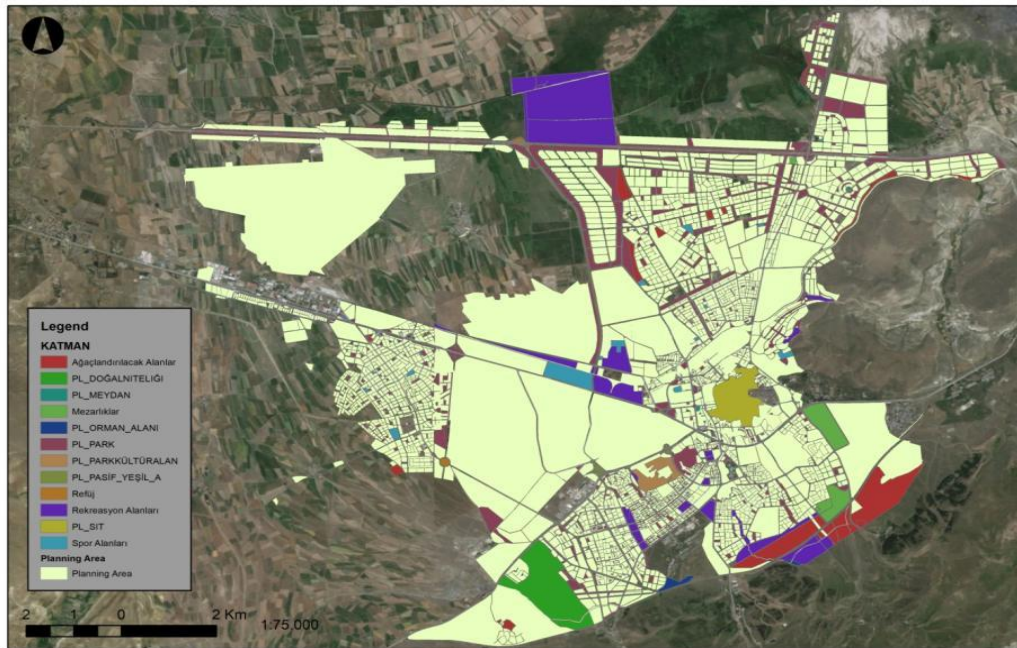
Table 3. Area usage function sizes of the work area

Area Usage Functions	Area (ha)	Percent (%)
Residential Settlement Areas	1544.79	16.1
Open - Green Areas	1937.96	20.2
Urban Technical Infrastructure	66.4529	0.7
Urban Social Infrastructure Areas	2323.2	24.2
Urban Work Areas	1080.04	11.3
Protected Areas	336.89	3.5
Urban Technical Infrastructure (Transportation)	899.655	9.4
Tourism Settlement Areas	157.059	1.6
Today's Land Use Areas	377.174	3.9
Urban transformation	869.469	9.1

Table 4. Landscape pattern stain analysis results for area usage functions according to zoning plan

Class	MSI	MPAR	MPFD	ED	MPE	MPS	NumP	TLA	CA
Residential Settlement Areas	1.28058	986,044	1,36138	80,3788	328,946	0,659041	2344	9592,69	1544,79
Open and Green Areas	2.52066	3495,29	1,57944	120,531	475,612	0,797187	2431	9592,69	1937,96
Urban Technical Infrastructure	1.43351	2508,96	1,50618	3,76678	314,205	0,577852	115	9592,69	66,4529
Urban Social Infrastructure Areas	1.18788	770,363	1,33752	30,4433	459,895	3,65858	635	9592,69	2323,2
Urban Work Areas	1.45295	1046,07	1,39709	40,1318	434,997	1,22038	885	9592,69	1080,04
Protected Areas	1.37339	2013,66	1,40115	2,91633	1075,98	12,9573	26	9592,69	336,89
Urban Technical Infrastructure (Transportation)	3.31213	1009,27	1,48262	4,53608	2900,88	59,977	15	9592,69	899,655
Tourism Settlement Areas	1.37637	301,576	1,29727	2,25548	1202,01	8,72551	18	9592,69	157,059
Today's Land Use Continuation	1.66753	193,534	1,29222	2,43333	3334,59	53,8819	7	9592,69	377,174
Urban transformation	1.41052	1983,32	1,3252	10,3715	1130,57	9,88033	88	9592,69	869,469

The areas to be forested, which are expressed as light green areas, are regrouped within themselves, such as parks, squares, refuges, protected areas, forest areas, cemeteries evaluated (Figure 4), the largest area was identified as parking areas with 33% (Table 5). Also, the landscape pattern stain analysis for Erzurum city is for the light-green area includes in Table 6.

**Figure 4.** According to the zoning plan, open green areas of Erzurum city center**Table 5.** Open-green area sizes of Erzurum city center

Area Usage Functions	Area (ha)	Percent (%)
Park	672.906	32.8
Sports Area	61.549	3
Areas to be afforested	250.581	12.2
Child Garden	172.958	8.43
Areas to Preserve Natural Quality	499.974	24.3
Recreation Areas	12.0341	0.58
Forest Area	81.1491	3.95
Cemetery	36.4782	1.77
Park Cultural Area	61.3944	2.99
Passive Green Areas	2.01948	0.09
Square	101.017	4.92
Refuge	98.0816	4.78

Table 6. Landscape pattern stain analysis results for open-green area functions according to zoning plan

Class	MSI	MPAR	MPFD	ED	MPE	MPS	NumP	TLA	CA
Park	1.76271	6275.46	1.50761	214.505	331.075	0.49993	1346	2077.46	672.906
Sports Area	3.63457	110112	1.34937	5.10509	530.281	3.07745	20	2077.46	61.549
Areas to be afforested	1.81567	226749	1.29788	19.774	1521.47	9.28078	27	2077.46	250.581
Child Garden	1.25203	1399.6	1.38859	10.4529	221.586	0.27878	98	2077.46	27.3205
Areas to Preserve Natural Quality	1.47227	151.785	1.27425	4.65994	3226.95	57.6527	3	2077.46	172.958
Recreation Areas	2.32734	149608	1.31832	27.3769	1354.16	11.9041	42	2077.46	499.974
Forest Area	1.78117	1576.37	1.47038	1.79062	619.99	2.00569	6	2077.46	12.0341
Cemetery	1.2532	220.562	1.2722	3.71354	1542.95	16.2298	5	2077.46	81.1491
Park Cultural Area	2.66262	156.278	1.35056	2.74408	5700.73	36.4782	1	2077.46	36.4782
Passive Green Areas	3.55126	4746.68	1.72799	86.202	572.145	0.196148	313	2077.46	61.3944
Square	1.28486	1144.54	1.39931	0.673906	233.336	0.33658	6	2077.46	2.01948
Refuge	4.15056	36989.2	1.74053	176.965	649.539	0.178475	566	2077.46	101.017
Protected area	1.76225	63.0783	1.2656	2.97807	6186.82	98.0816	1	2077.46	98.0816

As a result of the evaluation of the existing parking spaces received from the municipality and updated via satellite imagery (Figure 5), 119 existing parking spaces in total 120 ha was determined. Landscape blot analysis was performed on the park areas (Table 7).

**Figure 5.** Available parking spaces in Erzurum city center**Table 7.** Landscape pattern stain analysis results for the existing parking areas in the city center

Class	CA	NumP	MPS	ED	MPE	MSI	TLA	MPAR	MPFD
Park Areas	120.243	119	1.01045	368.824	372.678	1.33263	120.243	954.114	1.38491

CONCLUSION

Nowadays, changes in land use due to urban sprawl reduce the quality of human life. Understanding the temporal change of field use changes The interpretation and evaluation of ecological impacts is important in establishing field use policies.

In order to understand the relations between the parts of the ecosystem that make up the structure of the landscape and to interpret the pressures that may occur, the landscape of Erzurum city center study area was analyzed with landscape metrics. Numerical data obtained with Patch Analyst 4.2 software were interpreted in the analysis of landscape structure. The shape size and differences of the patches constituting the matrix of the study area were evaluated within the scope of landscape ecology.

Increasing stain size and stain number in the landscape structure is important in terms of decreasing the fragility of habitats (Uzun, 2003; Boongaling, C.G.K. et al., 2018; Lin et al., 2020; Liu et. al., 2020). But small scale stain The increase in the number is undesirable. Because the increase in the number of stains means more fragmentation of natural areas. Evaluating the stain number and stain size together would be a more accurate approach.

When the number of stains (NumP) produced by the landscape analysis of the land use functions according to the zoning plan is evaluated, we see 2431, 2344 and 885 stains in light green, residential and urban working areas. Areas of these classes (CA) are seen as 1937.9 ha, 1544.79 ha and 1080 ha, respectively. This is difficult to say with this information which stain class is more fragmented by looking at the stain numbers (NumP). Therefore, when the average stain size (MPS) is examined, urban study, 1.22, 0.79 and 0.65 hectares are found for the light-green and residential area groups, respectively. In this case, when urban development plan is evaluated, urban work areas of the stain size was found to be more. When the fragility of the land use functions evaluated in the development plan is evaluated, it is found that the high value fragility is in the residential settlement areas.

According to Forman (1995), not only stain numbers but also stain shapes are important. As Uzun (2003) states, the stain with a long form is less effective than the round-form stain. Long and curved stains contain less habitat than round shaped stains.

When the Table 4 of the area usage functions of the study area is evaluated, the stain shape According to the MSI (Average Figure Index) calculated for urban areas, urban technical infrastructure (transportation) is 3.31, open and green areas are 2.52 and urban working areas are 1.45. values. When MPAR (Average Peripheral Area Ratio) and MPFD (Average Stain Fractal Size) are examined, the general rule is that MPAR is small and MPFD is close to 1 The fact that the stains in that class have a more compact structure. In the area, MPAR values of today's land form areas to be protected, tourism areas and urban social infrastructure areas are 193.534, 301.576, 770.363, respectively. MPFD values are again respectively 1.29222, 1.29727, 1.33752. Circle shape is preferred for analysis with vector data, as stated in theoretical foundations. In this case, stains with more compact and circular shapes, as shown by the researches, more than the internal species more conformity. In this case, the form of land in the area will be protected areas and tourism areas and urban social infrastructure areas can be said that the stain shapes show deviations from the circle and the spots are in the form of more complex or long blots. In interpreting this information in terms of landscape fragility, it can be interpreted as follows, since habitat diversity may take place in more compact and circular spots. in the field While the urban social infrastructure areas exhibit high fragility, tourism areas are of medium value and the areas whose land shape is to be preserved show low fragility.

As Uzun (2003) states in his study, the edge of the stain that forms the landscape pattern differs from the stain. The edge structure of the stain affects food, energy and water flow. Ecological zones between the edges are important for planning. Stain edges TE, ED, MPE values are used in the evaluation of landscape metrics. But evaluation of ED from these indices is important.

Wei et al. (2020) determined basic metrics using a series of horizontal metrics to define agricultural fragmentation in the study of associating the landscape model, ecosystem service and land use management in urbanization of China, and also developed an integrated fragmentation index. Using this model, the spatial dynamics of agricultural fragmentation between Chinese cities between 2010 and 2017 were addressed.

When the matrix in the study area is examined, the ED values of Open and Green Areas, Residential Settlement Areas and Urban Study Areas are found as 120.531, 80.3788, 40.1318, respectively. When the results of these measurements are examined, high value fragility is observed in

the Open and Green Areas group, while medium value fragility is observed in the Residential Settlement Areas and low value fragility is observed in the Urban Working Areas group.

According to the zoning plan the light-green area functions is obtained as a result of landscape analysis the number of stains (NumP) when evaluated, we look at the number of park, refuge and passive green area blot classes, we see 1346, 566 and 313 blots respectively. The areas (CA) of these classes are 672.9 ha, 101 ha and 61.3 ha, respectively. Stain sizes (MPS), for the median and passive green area parking area group respectively. Areas of 0.17, 0.19 and 0.49 ha are encountered. When the fragility of the land use functions evaluated in the zoning plan was evaluated, it was found that the high value fragility was in the parking areas.

When Table 6 evaluating the light-green area functions of the study area, the MSI (Mean Figure Index) calculated for the stain shape is evaluated, Refuge, Sport Areas Passive Green Areas have values of 4.15056, 3.63457 and 3.55126, respectively. When MPAR (Average Peripheral Area Ratio) and MPFD (Mean Stain Fractal Size) are examined, the general rule of thumb is that MPAR is small and MPFD is close to 1, indicating that the stains in that class have a more compact structure. In the area, Protected Areas, Areas to Preserve Natural Nature, Cemetery MPAR values are 63.0783, 151.785, 220.562 respectively. MPFD values are again 1.2656, 1.27425, 1.2722 respectively. In this case, the Protected Area, Naturally Protected Areas and Cemetery blot patterns show deviations from the circle and the blots are more complex or long blots. While the areas whose urban natural characteristics will be preserved in the area show high value fragility, the cemetery areas show moderate value and the protected areas show low value fragility.

When the light-green area blot edges matrix in the study area was examined, ED values of Refuge, Park and Recreation Areas were found to be 176.965, 214.505, 27.3769, respectively. When the results of these measurements are examined, Refuge group shows high value fragility, Park Areas medium value fragility and Recreation Areas group low value fragility.

REFERENCES

- Ahern J, 2007. Green infrastructure for cities: the spatial dimension, University of Massachusetts, Amherst MA 01003, USA, 267-283 pp.
- Anonim 2019. Erzurum İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü, <https://erzurum.ktb.gov.tr/TR-56063/cografya.html> (Erişim tarihi: 20.02.2019)
- Balaban O, Tamer N. G, 2016. Kentsel Planlama Ansiklopedik Sözlük. Ersoy, M. (Der.). İklim Değişikliği, Küresel Isınma ve Kentler içinde (ss.152-155). Ninova
- Bastian O, 2001. Landscape ecology-towards a unified discipline, Landscape Ecology, 16: 757-766 pp.
- Benliay A, 2009. Peyzaj Planı Oluşturulması Bağlamında Finike-Kumluca Kıyı Bölgesinin Değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi,249s (Basılmış)
- Boongaling C.G.K, Faustino-Eslava D.V, Lansigan P.F, 2018. Modeling land use change impacts on hydrology and the use of landscape metrics as tools for watershed management: The case of an ungauged catchment in the Philippines, Land Use Policy Volume 72, March 2018, Pages 116-128
- Cushman S. A, McGarigal K, Neel M. C, 2008. Parsimony in landscape metrics: strength, universality, and consistency, Ecological indicators, 8(5): 691-703 pp.
- Demir S, Demirel Ö, 2018. Peyzaj planlamada peyzaj ekolojisi yaklaşımı. Türkiye Peyzaj Araştırmaları Dergisi, 1(1), 1-8.
- Deniz B, Küçükerbaş E.V, Eşbah Tuncay H, 2006. Peyzaj ekolojisine genel bakış, Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, Aydın, 3(20): 5-18

- Dramstad W.E, Olston J.D, Forman R.T.T, 1996. Landscape Ecology Principles in Landscape Architecture and Land-Use Planning, Inland Press, Washington DC, USA, 71p.
- Eroğlu D, 2018. Sürdürülebilir Yaşam Penceresinden Yerel ve Kırsal Kalkınma. Bayramoğlu, M ve Gür, F. (Ed.). Kırsal Yayım ve İletişim: Teoriden Pratiğe içinde (ss. 301-328). İstanbul: Özyeğin Üniversitesi
- Farina A, 2000. Landscape Ecology in Action. Lunigiana Museum of Natural History, Aulla Italy, Venice University, Venice, Italy, Urbino University, Urbino, Italy Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 324p.
- Forman R.T.T, 1995. Land Mosaics, The Ecology of Landscape and Regions, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 656p.
- Forman R.T.T, 2008. Urban Regions; Ecology and Planning Beyond the City. Cambridge University Press
- Gordon A, Simondson D, White M, Moilanen A, Bekessya S.A, 2009. Integrating conservation planning and landuse planning in urban landscapes, Landscape and Urban Planning, 91: 183–194 pp.
- Gökçer E, 2009. Bartın Kenti ve Arıt Havzasında Peyzaj Değerlendirme, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, 152s (Basılmış)
- Hepcan Ş, 2013. Analyzing the pattern and connectivity of urban green spaces: a case study of İzmir, Turkey, Urban Ecosystems, 16: 279–293 pp.
- Kor A, 2011. Koruma Alanı Yakınındaki Hızlı Kentleşmenin Peyzaj Ekolojisi Yaklaşımı İle İrdelenmesi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Leitao A.B, Ahern J, 2002. Applying landscape ecological concept and metrics in sustainable landscape planning, Landscape and Urban Planning, 59(2):65-93
- Lin J, Shaoying X, Youyue Wen L, 2020. What is the influence of landscape metric selection on the calibration of land-use/cover simulation models? Environmental Modelling & Software Volume 129, July 2020, 104719.
- Liu Y, Peng J, Wang Y, 2020. Efficiency of landscape metrics characterizing urban land surface temperature, Landscape and Urban Planning Volume 180, 2018, Pages 36-53
- McGarigal K, 2006. Landscape Pattern Metrics, Encyclopedia of environmetrics, Chichester, UK, 6: 2, 7p.
- McGarigal K, Marks B.J, 1995. FRAGSTATS: spatial pattern analysis program for quantifying landscape structure, USDA Forest Service General Technical Report, PNW, 351p.
- O'Neill R. V, Krummel J. R, Gardner R. H, Sugihara G, Jackson B, DeAngelis D. L, Milne B. T, Turner M. G, Zygmunt B, Christensen S. W, Dale V. H, Graham R. L, 1988. Indices of landscape pattern. Landscape Ecology (1):153-162.
- Odum E.P, Barrett G.W, 2008. Ekolojinin Temel İlkeleri, (Çev. E. Kani Işık, Palme Yayıncılık, Ankara, 534s.
- Şahin Ş, Pervin H, Kurum E, Uzun O, Bilgili E, Tezcan L, Müftüoğlu V, .Çorbacı L, Sütün, S, Doğan D, Ateş E, Tarım B, Kurdoğlu G, Kasko Y, 2011. PEYZAJ-44: 1 Ölçeğinde Peyzaj Karakter Analizi ve Turizm/Rekreasyon Açısından Değerlendirilmesi. 109G074 Nolu TUBİTAK-KAMAG Projesi 2. Ara Raporu.
- Tağıl Ş, 2006. Peyzaj patern metrikleriyle Balıkesir Ovası ve yakınında habitat parçalılığında ve kalitesinde meydana gelen değişim (1975-2000), Ekoloji Dergisi, 60: 24-36 ss.
- Turner M.G, Gardner R.H, O'Neill R.V, 2001. Landscape Ecology in Theory and Practice Pattern and Process, Springer, New York, USA, 389p.

- Uzun O, 2003. Düzce Asarsuyu havzası peyzaj değerlendirmesi ve yönetim modelinin geliştirilmesi. Ankara üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Peyzaj Mimarlığı Anabilim Dalı Doktora Tezi, 485s (Basılmış).
- Wei L, Luo Y, Wang M, Su S, Pi J, Li G, 2020. Essential fragmentation metrics for agricultural policies: Linking landscape pattern, ecosystem service and land use management in urbanizing China, *Agricultural Systems* Volume 182, June 2020, 102833
- Wu J. J, 2013 *Landscape ecology*, in *Ecological Systems*, Springer, New York, 179-200 pp.

Smartphone Application in Turkish Agriculture Sector

Ebru IRMAK^{1*}, Aydın GÜREL², Muaffak SARIOĞLU³

ABSTRACT: In parallel with the development of technology, there have been changes in information acquisition, communication, agricultural production and agricultural extension activities. In this context, it is important for producers to be able to carry out their plant production and animal production activities more consciously, easily or quickly. The rapid spread of smartphones and the smartphone applications developed accordingly, different applications developed by various institutions (such as public and private sector, unions and cooperatives) are a fairly new issue in terms of agricultural extension, agricultural production and digitalization in agriculture. Defining an innovation as an innovation and accepting it as the final result undoubtedly pass through some processes. In this study, the recognition of innovation is discussed. The aim of the study is examined in two ways. First, the current situation of smartphone applications in Turkey were analyzed. Which of these applications are used and which organizations serve the producers were obtained by conducting research on the internet and examining the secondary data. In the second part, which of these applications are known or used by the producers in Edirne Province Lalapaşa District were questioned on the basis of the producers. Online network was used as a method in the research. The presence of a group established by Lalapaşa producers, which is organized through Facebook, which is one of the social media channels, has made it easier to find out which smartphone applications are used. In order to determine which applications Lalapaşa producers use; 265 producers responded to the survey conducted over the group established on Facebook between January 23, 2020 and January 30, 2020. 428 people, including 392 men and 36 women, were producers in the group, and 61.92% of the producers participated in the survey. The research showed us the applications created by the public sector is more when it is compared the cooperative and private sector in Turkey. Among the applications of the public sector; it has been determined that Meteorological Condition Application, Land Registry Cadastre Parcel Query Application, and e-Government Application are used more than other applications.

Keywords: Smartphone, Mobile Phone, Application, Agriculture, Mobile Application, Agricultural Extension

¹Ebru IRMAK¹ (Orcid ID: 0000-0002-3378-0723), Lalapaşa Tarım ve Orman İlçe Müdürlüğü Lalapaşa/Edirne, Türkiye

²Aydın GÜREL (Orcid ID: 0000-0002-8997-026X), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, Türkiye

³Muaffak SARIOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-8803-7139), Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ebru IRMAK¹, e-mail: ebruirmak22@hotmail.com

INTRODUCTION

In recent years, the production and use of smart devices has been developing rapidly. Data are collected with the help of mobile phones we use, smart watches and wristbands on our wrists, electronic circuits and sensors, and these data are evaluated to improve our quality of life in different areas.

Today, software that is coded and specially designed for smart devices (smartphones and tablets) that almost everyone does not separate from their side is called "mobile application or application" (Anonymous 2020a).

These developments in smart devices have also started to be used in the agricultural sector, allowing farmers to access smart agricultural technologies. Intelligent agriculture technologies cover different areas such as remote sensing systems, autonomous agricultural vehicles, farm management systems, IOT sensors, and autonomous tractors. The purpose of smart agriculture is to make the most accurate decision about production with the data collected from the place where agricultural production is made. The right decision to be made will also mean more efficient use of agricultural inputs.

Thanks to smart farming applications, farmers can remotely control their fields via tablet or phone and can follow many processes such as irrigation, humidity and temperature with mobile applications. Efficiency and quality with internet of things; temperature and humidity values with satellite and air vehicles; autonomous vehicles and robotic systems, autonomous combine harvesters that distinguish products and stalks in the field, autonomous tractors that plow and seed the fields precisely, and agricultural machinery can be given as examples.

In addition, producers are capable of obtaining and processing large amounts of data very quickly with machine vision systems. Intelligent agricultural practices are used in the classification of products according to their size, color, strength and many other categories in the agricultural field (Uzun et al 2018).

Lanshmisudha K et al. (2016) call it a new revolution in agriculture to calculate soil moisture by using sensors in agriculture, to keep moisture records and to give the necessary command to open irrigation water via remote management and notifications from mobile phones.

In a study by Işık et al. (2017) on the apple plant; drip irrigation can be processed with mobile devices. Humidity sensors are placed near the root parts of apple trees in the agricultural land. According to the information received from these sensors, the irrigation status chart was created. At the end of the project, a significant advantage was achieved in the amount of water used.

There is an increasing demand for agricultural products to feed the rapidly growing world population. In order to increase productivity in the agricultural production process, it is necessary to use agricultural lands correctly, to apply smart agricultural technologies, and to reduce product losses by making data-based decisions in the logistics chain from agricultural production to consumption (Anonymous 2020b).

European Union countries prioritize digitalization as the main driver of competitiveness, economic development and employment growth (Tosheva E 2020).

The aim of this study is to determine the mobile phone applications developed for use in agriculture, to introduce these applications and to determine by which institutions they were developed. The second purpose is to determine which applications are used by the farmers of Lalapaşa district, where the rate of mobile phone usage is quite high. It is believed that this study, which is

unique in its field, will play an enlightening role for future studies in order to develop agricultural extension in the digital environment and to move agricultural extension to the digital environment.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The group named “Lalapaşa Agricultural Production Activities and Information” was established on Facebook by the employees of the Agriculture and Forestry District Directorate in Lalapaşa district of Edirne Province. In this group, which was established on January 31, 2017, the district governor, Lalapaşa District Directorate of Agriculture and Forestry staff, tradesmen working in the district, drug dealer owner (agricultural engineer), some lecturers from Tekirdağ Namık Kemal University Faculty of Agriculture, research institutes and active in Lalapaşa there are producers engaged in farming activities.

The total number of members is 459 as of 20 January 2020. In 2019, the number of farmers registered to the District Directorate of Agriculture and Forestry was 1551, and there are 428 producers in this group created on Facebook. In Lalapaşa, which consists of 28 villages and 1 central district, the fact that these 428 people are distributed to 29 settlements in total is especially important in terms of rapid access to information.

According to the purpose of using statistical techniques and methods, they are divided into two groups as descriptive statistics and predictive statistics. Descriptive statistics are procedures used to classify and summarize numerical data. It summarizes the data in a meaningful way, in a table, graph or numerical form. In the Turkish agricultural sector, data were prepared using the descriptive statistical method for smartphone applications. (Anonymous 2009).

The rapid spread of smartphones has improved the usability of some applications in agriculture. Approximately 30 applications have been created for use by Turkish producers today, from weather conditions, product trading, animal number inquiry to land query. Online network was used in the research. Online network; online communication; Communication via computer is expressed under various names as virtual communication or cyber communication. Using various inter-computer networks allows people to interact with each other without space and time limits. Online communication; It is also defined as the communication between two or more people through different computer applications or computers (Anonymous, 2020.c). Applications used with the help of the online network were subjected to a survey question in the Facebook group of "Lalapaşa Agricultural Production Activities and Information" from 27 January 2020 to 30 January 2020. In this way, the applications used by the Lalapaşalı producers and the application usage rates were determined.

RESULTS AND DISCUSSION

As reported by Ünal and Topakcı (2013); the use of mobile technology in Turkey has become widespread. Especially the use of smartphones is used more actively by the young population. However, it is a well-known fact that the use of smartphones is widespread but the use of smartphone applications is not common enough.

As seen in Figure 1, the age group that uses Lalapaşa Facebook user group the most is 35-44 age group (31.77%). This group is followed by the age range of 45-54 (22.98%) and the age range of 25-34 (17.99%), respectively.

In a study by Şener (2009) on the use of Facebook; It was determined that the age range of 18-24 and 25-30 (31.60% and 30.40%) used Facebook the most. It can be said that the study is compatible with the current age range of Lalapaşa Facebook users.

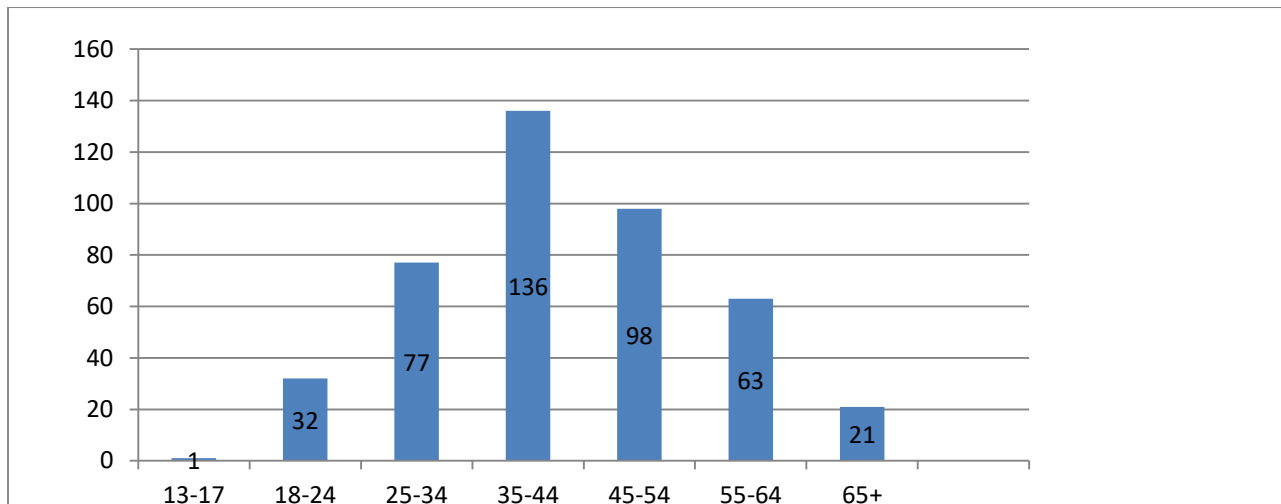


Figure 1. Lalapaşa Facebook group age diagram

In a study conducted by Yıldız et al. (2018) in İzmir Province Menderes District; 99.10% of the farmers own mobile phones, 72.20% smartphones and 66.90% computers. The rate of those with internet connection is 87.70%. As the education level increases, the rate of internet usage increases. In addition, 85.10% of the producers included in the research have a Facebook account.

The Lalapaşa Facebook group members consist of 8.41% (36 people) female and 91.59% (392 people) male members.

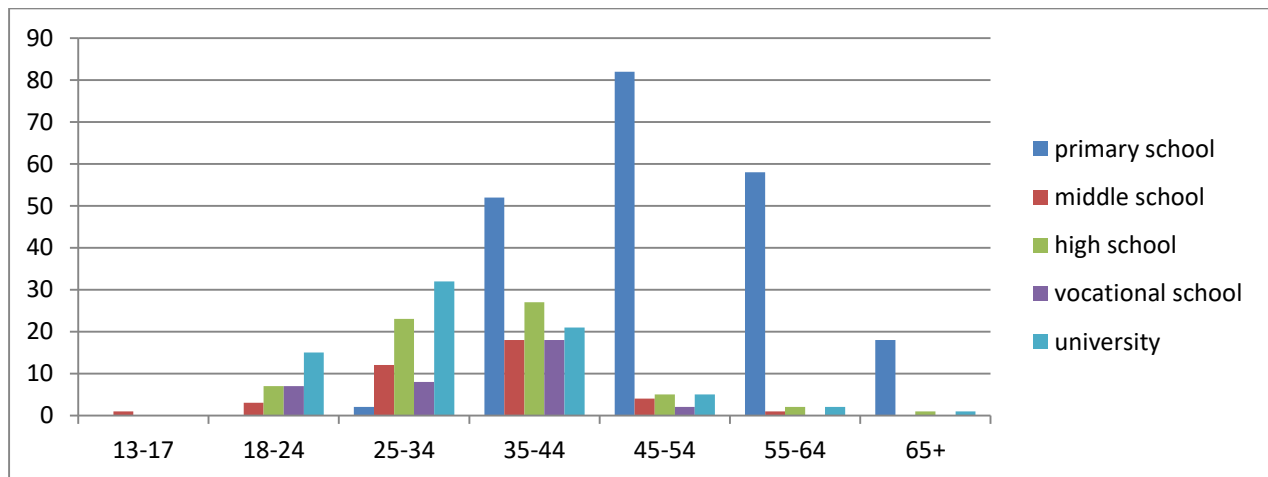


Figure 2. Lalapaşa Facebook group educational status diagram

The educational status of the Lalapaşa Facebook group is shown in Figure 2. Among the 428 people in the Facebook group, 212 people (49.53%) attracts attention with the excess of primary school graduates. Primary school graduates are followed by undergraduates (17.89%) with 76 people, and high school graduates (15.18%) with 65 people. The percentage of secondary school (9.22%) and vocational school (8.18%) graduates are close to each other. The excess of primary school graduates will require more attention to this group in the publication studies to be carried out for the introduction and application of new technologies in agriculture.

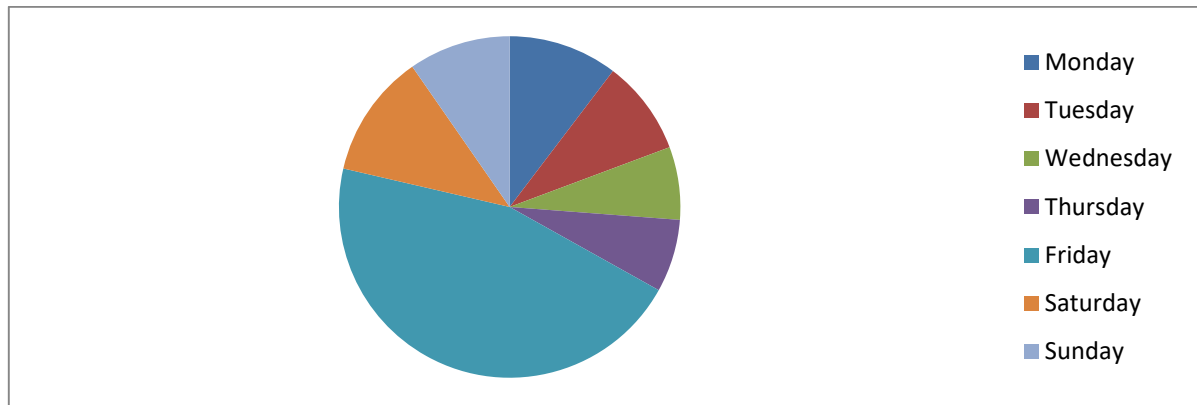


Figure 3. Days and rates used by Lalapaşa Facebook group members

The days Lalapaşa Facebook group members prefer to use Facebook can be seen in Figure 3. Common days of use; It refers to the average time that members posted, commented or left a statement. The data obtained was created as a result of the compilation of the statistical data of the last 60 days Facebook group, when more than 300 active members viewed the group content, made comments or left a statement. Friday is seen as the day that group members used the group the most (46,00%).

Friday is one of the times considered sacred by religion (Karaman 1993). The fact that the members of the Lalapaşa group are also Muslim and that Friday is considered a blessed day by Muslims can be explained by the fact that the Facebook group is the most intense day of use.

In a study conducted by Algül (2019) on Bulgarian immigrants in Hatay's Erzin District, it was determined that the number of people coming to both mosques in the district was 44 for time prayers and 360 people for Friday prayers. Both findings are proof that the producers are devoted to the traditional structure and give a religious meaning to Fridays.

Sener (2009) as a result of his research on the use of Facebook in Turkey reveals important findings. Although Facebook usage varies according to age, gender and socioeconomic status, it has been determined that Facebook has become a part of the daily practices of users, connect to Facebook whenever users need it, and spend their free time. In addition, it has been determined that the use of Facebook is seen as a tool to maintain existing friendships rather than expanding the circle of friends.

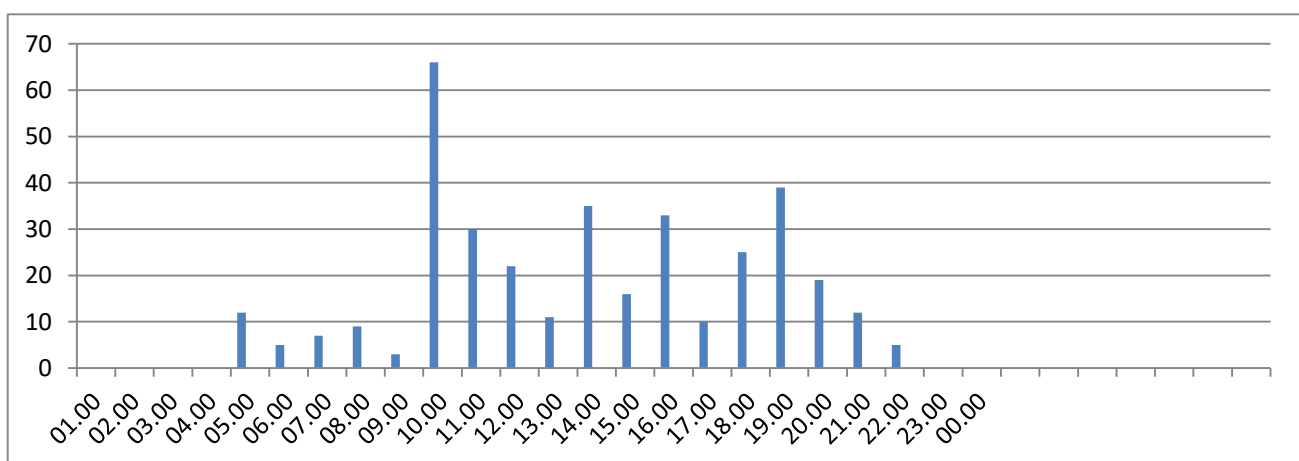


Figure 4. The hours and rates used by the Lalapaşa Facebook group members

The hours that Facebook group members used the group frequently It refers to the average time that members posted, commented or left a statement. The data obtained were formed as a result of compiling the statistical data of the last 60 days Facebook group.

The time zones in which group members spend the most time in the digital environment are between 10.00 in the morning and 19.00 in the evening. These hours correspond to the morning and evening hours of the group members after animal care. We can say that these hours are the hours when the members of the animal care group share information about their animals with the other members of the group. Producers who wake up early in the morning are taking care of their animals after the morning prayer.

The habit of sleeping at noon is common among those engaged in agricultural activities in the district of Lalapaşa. The sleeping habit of manufacturers can be explained by the fact that they do not use the phone much between 12.00-13.00 hours.

A positive relationship was found between the level of informatics in agriculture and the factors of belonging, trust, tolerance, sharing and entrepreneurship (Karabaş and Erenler Tekmen 2019).

According to a study conducted by Google, it is stated that with "cloud computing", operating expenses will decrease by 10,00%, information technology expenditures within the enterprise will decrease by 35,00%, while an income of 10,00% and a productivity increase of 50,00% will be achieved (Yüksel 2012).

Table 1. Agricultural applications used in Turkey

Implementing Agency	Application Topic	Application Name
Ministry	Crop production	Ministry of Agriculture plant protection application
	Crop and animal production	Tarsim mobile application
	Animal production	Earring inquiry application
		Haysag-animal health and welfare application
	Announcement/service	Hunter to hunt application
		Ministry of Agriculture mobile application
		Tarbil-e farmer application
		TGNA Agriculture and Forestry Commission application
	Agricultural video	e- Government application
	Geographic information system	Farmer tv application
Agriculture tv application		
Meteorology	Land mobile application	
	Land registry cadastre parcel query application	
Cooperative/ union	Meteorology application	
	Agricultural credit cooperatives common information system application	
Private sector	Crop production	TDSYMB mobile insemination application
		Hektaş mobile application
		BAYER agriculture application
		Denizbank's mobile application to soil
		Toros farmer application
		Gübretaş application
		DOKTAR soil analysis application
		My Land 365 application
		Yield 365 application
		Tarbit smart farmer application
Andro-Farming application		
Agricultural video	Agriculture Turkish tv	
Tool-equipment marketing	Agricultural market application	

Cloud computing technology, on which the information sector has been working extensively recently, may be a solution to the needs of the agricultural sector (Ünal and Topakcı 2013)

The use of mobile technology in Turkey in recent days has become widespread. It is observed that the use of smartphones has increased, especially among young people. Despite the widespread use of smartphones, we cannot say that the use of smartphone applications is common enough.

In a study conducted by Güler and his friends in İzmir Province Menderes District (2018); farmers' cell phone usage levels were found satisfactory. It has been determined that the farmers' ability to send messages on their mobile phones, take photos, use WhatsApp, share photos from their mobile phones, and become members of WhatsApp groups and establish groups are at a good level.

Among the reasons why producers cannot use applications related to agriculture; The fact that smartphone applications do not have sufficient Turkish usage features and that these applications are not promoted sufficiently to farmers can be counted. It can be said that social and economic welfare in the agricultural sector will improve with the preparation of Turkish-based smartphone applications used in agriculture and the widespread use of these applications by farmers (Hacıyusufoğlu & Güler, 2016).

As reported by Tekin (2018), smart agriculture is not a choice but a necessity in agricultural production.

According to the data obtained as a result of the internet research, organizations that develop and implement smartphone applications in agriculture generally; It is possible to examine them in 3 groups as ministries (Ministry of Agriculture and Forestry, Ministry of Interior, Ministry of Environment and Urbanization), cooperatives / unions and private sector. These applications and their contents are listed below (Table 1).

Ministry of Agriculture, Plant Protection Application: The plant Protection products tracking system contains to computers, databases, computer software and communication infrastructures that use this database to enable the tracking of plant protection products, which have been traceable with square codes, from every point starting from production or import is a system (Anonymus 2020c).

Mobile Application of the Ministry of Agriculture: Announcements, working subjects, activities, contact information etc. of all units affiliated to the Ministry. All contents can be accessed quickly and the agenda of the agriculture can be followed instantly with notifications (Anonymous, 2020ç).

Earring Inquiry Application: Our country cattle, sheep and goats are recorded in the national database. Animal movements and diseases can be monitored through the registration system. It is an application used to inquire the species, race, gender and date of birth of the animals registered in the registration system (Anonymous, 2020d).

Haysag- Animal Health and Welfare Application: It is an application developed for smart devices in order to facilitate citizens' access to healthy animals. Information about the animal can be displayed by entering the earring number of the animal purchased or desired (Anonymous, 2020e).

Hunter to Hunt Application: It is an application for hunters who have received a hunting certificate according to the land hunting law (Anonymous, 2020f).

Tarbil-e Farmer Application: It is the area where all kinds of activities and applications can be made on crop production, animal production and geographical information system (Anonymous, 2020g).

Turkish Grand National Assembly (TGNA), Agriculture and Forestry Commission Application: It is a specialized commission that operates in accordance with the TGNA Rules of Procedure. It discusses the law proposals on agriculture, forestry, animal husbandry, land use, land protection and regulation of village life and similar issues referred to it by the Presidency of the TGNA. (https://komisyon.tbmm.gov.tr/komisyon_index.php?pKomKod=33)

Tarsim Mobile Application: It is the application used to reach agricultural insurance applications via smartphones and tablets, independent of location and time, and to ensure sustainability in communication with stakeholders (Anonymous, 2020ğ).

Land Mobile Application: A mobile application developed for the Project contractors and ministry personnel to collect data from the field based on form (Anonymous, 2020h).

Land Registry Cadastre Parcel Query Application (TAKBİS): All 957 land registry offices operating throughout the country were put into operation as of May 1, 2012 and all deed transactions were made to citizens through this system (Anonymous, 2020ı).

Meteorology Application: This application is developed that can be achieved instant climate data for all provinces and certain district in Turkey (Anonymous, 2020i).

e- Government Application: It means that the services provided by the state to citizens are electronically. In this way, it is aimed to provide public services to citizens in the easiest and most effective way, in a quality, fast, uninterrupted and secure way (Anonymous, 2015).

Farmer TV Application: It is an application developed to be aware of all kinds of news about agriculture and animal husbandry (Anonymous, 2020j).

Agriculture TV Application: It is an application that the Ministry provides services on weather and agriculture calendar (Anonymous, 2020k).

Tarbit Smart Farmer Application: It is an application that server 1 million 600 thousand farmers. An application that provides services for every part of the sector (farmers, cooperatives and associations, companies, public, academics, students, municipalities) (Anonymous, 2020l).

Agricultural Credit Cooperatives Common Information System Application: It has objectives such as conducting various works related to the cooperative in mobile environment, strengthening the communication by giving interactive sharing, announcing the organizational activities by displaying many information in the cooperative (Anonymous, 2020m).

TDSYMB (Cattle Breeders' Association of Turkey) Mobile Insemination Application: Cattle Breeders' Association of Turkey is the mobile seeding program that allows the artificial insemination of that veterinarians do and automatic recording of seeding practitioners (Anonymous, 2020n).

HEKTAS Mobile Application: Application of plant protection drugs for sale from a mobile application. Agricultural producers; by sharing personal information from Hektaş Mobile, can send photos of pests and diseases encountered in the field or garden directly from their mobile device and get expert opinion (Anonymous, 2020o).

BAYER Agriculture Application: Specially developed for producers and agricultural professionals, Bayer agriculture application is an application where they can learn the most accurate BAYER products against disease, pests and weeds. In addition, Bayer Crop Science provides access to all plant protection medicines, product labels, brochures and safety data sheets as soon as possible (Anonymous, 2020ö).

Denizbank's Mobile Application to Soil: In Turkey with special programs prepared by the expert team of more than 100 cultivated area suitable for agricultural products fumigation, fertilization, irrigation, planting and harvesting advice comes to your mobile device. These notifications aim to achieve more efficiency by spending less (Anonymous, 2020p).

Toros Farmer Application: Toros farmer intelligent agriculture and fertilization application which was developed by Toros agriculture specifically for smartphones and tablets and offered to farmers free of charge, combines weather forecast soil and plant data and develops suggestions for farmers' activities support application (Anonymous, 2020r).

Agricultural Market Application: It is the application that enables online sales of all kinds of agricultural tools and machinery (Anonymous, 2020s).

Turkish Agricultural tv: It has started broadcasting on 12.10.2011, it is an application that contains various videos for the producer (Anonymous, 2020ş).

Gübretaş Fertilizer Application: It is an application that provides plant nutrition and consultancy services for farmers. It also responds to farmers' problems instantly (Anonymous, 2020u).

DOKTAR Soil Analysis Application: DOKTAR is an institution that provides agricultural extension and consultancy services to producers. This practice is based on the logic of scanning the soil 5 times with infrared rays and loading the results into this application (Anonymous, 2020ü).

My Land 365 Application: It can benefit from information services such as fertilizer, diesel oil, medicine, market/ stock exchange prices, and the producers' plans can be made accordingly, instantly informed of the grant/ support announcements. Annual drought and risk (hail, lightning) reports can be accessed, product based breeding suggestions can be browsed, use time more effectively by using spraying time warning, and the status of crops can be monitored instantly with satellite-supported product tracking (Anonymous, 2020v).

Yield 365 Application: It provides irrigation and fungal disease management through collected soil (heat and humidity) and air (soil temperature and humidity) data (Anonymous, 2020y).

Andro- Farming application: this application has been developed in a way to provide the service of learning the precipitation, moisture and temperature information of the farmers, where the planting and harvesting efficiency of the farmers are recorded, and the yields are displayed by years (Hacıyusufoğlu and Güler 2015).

Agricultural producers in the Lalapaşa Facebook group were asked which of the above mentioned applications they use. It was observed that a total of 265 manufacturers answered the questionnaire. This number shows that 61.90% of the group members participated in the survey. In the survey study conducted over a single question, among the 30 applications used today, which of the Lalapaşa producers use, the following findings were obtained (Table 2).

Table 2. Applications used by Lalapaşa producers of Edirne province

Name of Application	Number of Producers	Percentage (%)
Meteorology Application	63	23,7
Land Registry Cadastre Parcel Query Application	59	22,3
e- Government Application	57	21,5
Earning Inquiry Application	37	14,0
Farmer TV Application	21	7,9
Agriculture TV Application	21	7,9
Hunter to Hunt Application	7	2,7
TOTAL	265	100,0

According to Table 2, it has been determined that all of the producers use only applications developed by the public sector (Ministry of Agriculture and Forestry, Ministry of Interior, Ministry of Environment and Urbanization). It is determined that the smartphone application used by the producers mostly in agricultural production is the meteorology application (23.70%). The fact that dry farming practices are dominant in Lalapaşa and that the producers are highly dependent on climatic conditions in their agricultural activities are the indications that this application is the most preferred application.

In a study conducted by Yıldız et al. in İzmir Province Menderes District (2018); The purposes of farmers to use the internet are determined as weather conditions, technical information for

agricultural purposes, agricultural struggle, information about supports and others. The information most needed by the producer was found as meteorology data in both studies.

Land registry cadastral parcel query application is used at the rate of 22,30%. It is an application that is frequently used by the producer in works and processes such as continuing land consolidation operations in Lalapaşa, land purchase-sale works, correction of cadastral errors.

The usage rate of the e-government application by the producers is 21.50%. e-government application is a frequently used application by Lalapaşa producers especially in the young group (18-45) age range.

It has been determined that producers use earring inquiry application (14.00%) in animal production activities. The fact that bilateral dialogists of agricultural district veterinarians and producers are high and the habit of the producer coming to the district directorate of agriculture and carrying out his work and transactions may be effective on this rate.

The number of producers using farmer tv and agriculture tv applications is the same and this number corresponds to 7,90% proportionally. These applications are mostly applications that contain videos on agricultural issues.

The application percentage of Lalapaşa producer for hunter to hunt application, which is used as a legal requirement for hunting sports, has been found as 2.70. This result can be considered as an indication that the respondents are not very interested in hunting activities.

According to a research conducted by Akin et al in 2014; while the rate of farmers who had smartphones was 0.01% in 2010, this rate increased over the years and increased to 38.00% in 2014, which shows that the use of smartphones in the agricultural sector is open to development. The scarcity of agricultural practices in the use of smartphones at the time of the research and the tendency of the farmers not to need such practices caused the positive developments in technology to not turn into productivity.

According to a research conducted in Lalapaşa district (Irmak 2019); the average age of the producers was found to be 53.40. In the field of research, 0.90% of the producers are literate, 61.30% are primary school graduates, 19.50% secondary school graduates, 11.30% high school graduates, 3.20% has associate degree, 3.30% has graduate degree, and 0.50% has post graduate degree.

96.80% of the producers in Lalapaşa use mobile phones and 51.30% can use the internet (Irmak E. 2019). When the results obtained in 2019 are compared with the study conducted in 2010, it proves that there is an improvement in the application rate of producers.

CONCLUSION

In Turkey; there are applications for agricultural activities developed by the private sector, cooperatives and the public. Proportionally, the majority of these developed applications belong to the public sector. Application services provided by the public sector; has focused on subjects such as plant and animal data statistics, announcement / announcement, e-education, geographical information system, daily climate data. These applied data are very important for the producers. However, these applications, which are mainly given by the public sector, cannot meet the technical dimension of the work in agricultural production. The private sector is in a position to play a key role in providing technical services by mobile phone applications. It is seen that agricultural applications developed abroad are mostly developed by the private sector and include the technical dimension of agriculture. This is because it can be said that agricultural extension activities around the world are on the way to privatization.

It was found that Lalapaşa producers were not aware of practices other than those developed by the public sector. In this context, especially the private sector and cooperatives in Turkey are required to make a variety of extension work for the introduction and acceptance of agricultural innovation.

Information, independent of working hours or biological hours, is shared via smartphones. It has been revealed by the research that it may be appropriate to make these shares on Fridays in order to be effective on the target audience. In addition, it was determined by the research that the posts to be made after 09.00 in the morning and after 19.00 in the evening would be perceived better by the producers, attracted attention or could be read by allocating time.

The use of technology in agricultural production is spreading rapidly in developed countries. In this way, water and fertilizers can be used as much as the plant needs and the inputs are used to provide maximum benefit. Such practices increase the profit margin in crop production, prevent excessive use of inputs, and enable more environmentally sensitive agriculture. In this context, it is beneficial for the private sector to quickly adopt these technologies to producers. In addition, the Lalapaşa producer's use of the internet and smartphones, its need for information and its readiness to use technology positively affect private companies' involvement in this issue.

When we look at the use of smartphone applications in agriculture, considering that the average age of Turkish farmers is high and the education level is partially low, some regulations need to be made in the programs used in these phones in order to popularize smartphone applications in the agricultural sector. In the arrangements to be made; there should be applications such as visuality (such as video, photo) being at the forefront, easy usage language, if possible not asking for a password for security reasons or a very simple password, and the program language being Turkish.

REFERENCES

- Anonim, 2009. İstatistik Ders Notu. https://personel.omu.edu.tr/docs/ders_dokumanlari/9330_54507_1642.pdf (Erişim tarihi: 01 Ekim 2020).
- Anonim, 2020a. Mobil Uygulama Nedir? <https://egegen.com/blog/mobil-uygulama-nedir/> (Erişim tarihi: 29 Ocak 2020).
- Anonim, 2020c. <https://cevrimiciiletisim.wordpress.com/2017/12/20/cevrimici-iletisim-nedir/> Erişim Tarihi: 03 Eylül 2020).
- Akın T, Yıldırım C, Çakan H, 2014. Tarımsal Pazaryeri. Tabit.com.tr (Erişim Tarihi: 27 Ocak 2020).
- Algül İ, 2019. Bulgaristan Göçmenlerinin Dini İnanç ve Uygulamaları Üzerine Sosyolojik bir Araştırma: Hatay-Erzin'de yaşayan göçmenler Örneği. T.C. Bursa Uludağ Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Felsefe ve Din Bilimleri Anabilim Dalı, Din Sosyolojisi Bilim Dalı, Bursa, Yüksek Lisans Tezi.
- Anonim, 2015. E-Devlet nedir? E-Devlet ile Hangi Hizmetlerden Yararlanılır? <http://www.hurriyet.com.tr/gundem/e-devlet-nedir-e-devlet-ile-hangi-hizmetlerden-yararlanilir-30264995> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020a. Verim 365 uygulaması. <https://www.doktar.com/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020b. Tarım Teknolojileri ile Tarımda Fark Oluşturmak <https://www.tarnet.com.tr/blog/makale/tarim-teknolojileri-ile-tarimda-fark-olusturmak/> (Erişim tarihi: 03 Eylül 2020.)
- Anonim, 2020e. Kurbanlık Sorgulama HaySag nedir? Nasıl İndirilir? Küpe sorgulama HaySag Uygulaması. <https://www.sonhaberler.com/kurbanlik-sorgulama-haysag-nedir-nasil-indirilir-kupe-sorgulama-haysag-uygulamasi-haber-650779> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).

- Anonim, 2020f. Ava Avcı Uygulaması.
https://www.google.com.tr/search?source=hp&ei=dswuXtTPMsGVkwXq1arICQ&q=Ava+avc% C4% B1+uygulamas% C4% B1+nedir&oq=Ava+avc% C4% B1+uygulamas% C4% B1+nedir&gs_l=psy-ab.3...2403.7536..7982...0.0..0.291.1263.0j7j1.....0....2j1..gws-wiz.....8..0i362i308i154i357j0j0i22i30j33i22i29i30j33i160.sDgCk7d61QQ&ved=0ahUKEWjU4oC72aPnAhXBYqQKHeqqCpkQ4dUDCAY&uact=5 (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020g. E-Çiftçi Portalına Hoşgeldiniz. <https://eciftci.tarbil.gov.tr/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020ğ. Tarsim Mobil Uygulaması.
https://www.google.com.tr/search?ei=88wuXtOHDOTagwfrgYTYDA&q=Tarsim+mobil+uygulamas% C4% B1+nedir&oq=Tarsim+mobil+uygulamas% C4% B1+nedir&gs_l=psy-ab.3...2985.2985..4119...0.1..0.419.419.4-1.....0....2j1..gws-wiz.....0i71.5xQOWvy-g9g&ved=0ahUKEwiTzaf22aPnAhVk7eAKHesAAcsQ4dUDCAs&uact=5 (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020h. Arazi mobil uygulaması.
https://www.google.com.tr/search?ei=Mc0uXpjeM5CtUvrppqgN&q=Arazi+mobil+uygulamas% C4% B1+nedir&oq=Arazi+mobil+uygulamas% C4% B1+nedir&gs_l=psy-ab.12...86444.86444..87990...0.1..0.109.109.0j1.....0....2j1..gws-wiz.....0i71.1OufpayyUyo&ved=0ahUKEWjYupeU2qPnAhWQlhQKHfq0CdUQ4dUDCAs (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020ı. Tapu ve Kadastro Genel Müdürlüğü. <https://www.tkgm.gov.tr/tr/icerik/parsel-sorgulama-3> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020i. Meteoroloji durumu uygulaması.
https://www.google.com.tr/search?ei=zM0uXoGyNavMgwe6p7fwBA&q=Meteoroloji+durumu+uygulamas% C4% B1+nedir&oq=Meteoroloji+durumu+uygulamas% C4% B1+nedir&gs_l=psy-ab.12...4234.4234..6384...0.1..0.105.105.0j1.....0....2j1..gws-wiz.....0i71.f1TihgNzdO8&ved=0ahUKEwiByI3e2qPnAhUr5uAKHbrTDU4Q4dUDCAs (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020j. Çiftçi tv uygulaması.
https://www.google.com.tr/search?source=hp&ei=sNMuXoHXG82MrwSF35CADg&q=% C3% 87ift% C3% A7i+tv+uygulamas% C4% B1+nedir&oq=% C3% 87ift% C3% A7i+tv+uygulamas% C4% B1+nedir&gs_l=psy-ab.3...2257.6286..6839...0.0..0.225.1302.0j6j2.....0....2j1..gws-wiz.....8..0i362i308i154i357j33i160j0i22i30j33i22i29i30.A55ngvr8_wE&ved=0ahUKEwiB7_ys4KPnAhVNxosKHYUvBOAQ4dUDCAY&uact=5 (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020k. Tarım tv. <https://www.tarimtv.gov.tr/> (Erişim tarihi: 28 Ocak 2020).
- Anonim, 2020l. Tabit. <http://www.tabit.com.tr/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020m. E-Koop. <https://www.tarnet.com.tr/cozumlerimiz/sektorel-cozumler/e-koop/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020n. TDYSMB mobil tohumlama uygulaması.
https://www.google.com.tr/search?ei=udQuXqmgD6XVgwfezongAw&q=TDYSMB+mobil+tohumlama+uygulamas% C4% B1+nedir&oq=TDYSMB+mobil+tohumlama+uygulamas% C4% B1+nedir&gs_l=psy-ab.3...18043.19677..20171...0.2..0.166.883.0j6.....0....1..gws-wiz.....0i71j33i160.qW-VtR6azP4&ved=0ahUKEwjp4J6r4aPnAhWl6uAKHV5nAjwQ4dUDCAs&uact=5 (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).

- Anonim, 2020o. HEKTAŞ mobil uygulaması. <https://www.hektas.com.tr/hektas-akilli-asistan/314> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020ö. BAYER Çözümleri Cebinizde. <https://www.tarim.bayer.com.tr/tr/bayer-cozumleri-cebinizde.php> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020p. Deniz'den Toprağa Platformu. <https://www.denizbank.com/denizden-topraga-uygulamasi/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020r. Toros çiftçi uygulaması. https://www.google.com.tr/search?ei=rNUuXraoKr-GjLsPnPyesAk&q=Toros+%C3%A7ift%C3%A7i+uygulamas%C4%B1+nedir&oq=Toros+%C3%A7ift%C3%A7i+uygulamas%C4%B1+nedir&gs_l=psyab.12...3261.3261..4018...0.1..0.108.108.0j1.....0....2j1..gws-wiz.....0i71.fsk6iQMBvCY&ved=0ahUKEwi2rqmf4qPnAhU_A2MBHRy-B5YQ4dUDCA (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020s. Zirai Pazar. <https://www.ziraipazar.com.tr/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020ş. Tarım Türk. <http://tarimturktv.com/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020t. Tüccarım- Hayvancılıkta Alım Satım Uygulaması. <https://play.google.com/store/apps/details?id=com.ecloud.tuccarim&hl=tr> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020u. Gübretaş, Çiftçiyi Cepten Bilgilendirme. <https://www.gubretas.com.tr/gubretas-ciftciyi-cepten-bilgilendirecek/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020ü. Digital Toprak Analizi. <https://doktar.com/tr/dijital-toprak-analizi> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Anonim, 2020v. Tarlam 365 uygulaması. <https://www.doktar.com/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Gülter S, Yıldız Ö, Boyacı M, 2018. Çiftçilerin Bilgi ve İletişim Teknolojilerini Kullanma Eğilimleri: İzmir İli Menderes İlçesi Örneği. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, cilt 24, sayı:2 syf:131-143.
- Hacıyusufoğlu, A. F, Güler E, 2016. *Tarımda Mobil Uygulamalar*, 18.Akademik Bilişim Kongresi, Aydın.
- Hacıyusufoğlu, A. F, Güler, E, 2016. *Tarımda Mobil Uygulamalar*, 18.Akademik Bilişim Kongresi, Aydın.
- Irmak E, 2019. *Tarım Kooperatiflerinde Yayım Yaklaşımları: Edirne İli Lalapaşa İlçesi Örneği*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi.
- Işık M, Yılmaz C ve Işık E, 2017. *Tarımsal Arazi Sulama Sistemlerinde Mobil Uygulamalar Örnek bir Çalışma*. *Politeknik Dergisi* 20 (3), 725-731.
- Karabaş, S, Erenler Tekmen E, 2019. *Tarım Sektöründe Sosyal Sermaye ve Bilişim Teknolojileri Kullanım Düzeyi*. *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*. Cilt 12, Sayı 62
- Karaman H, 1993. Cuma. *Türkiye Diyanet Vakfı İslam Ansiklopedisi İstanbul Türkiye Diyanet Vakfı İslam Araştırmaları Merkezi c:8 s: 85:89*.
- Lanshmisudha K, Hegde S, Kale N, Iyer S, 2016. *Smart Precision Based Agriculture Using Sensors*. *International Journal of Computer Applications (0975-8887) Volume 146- no:11, July 2016*.
- Şener G, 2009. *Türkiye'de Facebook Kullanımı Araştırması*. XIV.Türkiye'de İnternet Konferansı Bildirimleri. 12-13 Aralık 2009, Bilgi Üniversitesi, İstanbul.
- Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020c. *Bitkisel üretim bitki sağlığı- bitki koruma ürünleri uygulama belgesi*. <https://istanbul.tarimorman.gov.tr/Sayfalar/Detay.aspx?SayfaId=155> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).

- Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020ç. Tarım Bakanlığı Mobil uygulamaları yayınlanmıştır. <https://vskn.tarimorman.gov.tr/antalya/Haber/6/T-C-Gida-Tarim-Ve-Hayvancilik-Bakanligi-Mobil-Uygulamalari-Yayimlanmistir> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020d. Küpe sorgulama. <https://hayvanbilgi.tarim.gov.tr/> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).
- Tekin A.B, 2018. Tarımsal Üretimin Geleceği: Akıllı Tarım. Türktob dergisi sayı:26, syf 26-27.
- Tosheva E, 2020. Economic and Social Benefits of Digital Economy and Digital Transformation in the Republic of North Macedonia. İzmir Sosyal Bilimler Araştırma Dergisi, Aralık 2020, cilt 2, sayı2, syf 42-51.
- Uzun Y, Bilban M. ve Arıkan H, 2018. Tarım ve Kırsal Kalkınmada Yapay Zeka Kullanımı. VI. Kop Bölgesel Kalkınma Sempozyumu- KOPBKS 26-28 Ekim 2018, Konya.
- Ünal İ, Topakcı M, 2013. Tarımsal Üretim Uygulamalarında Bulut Hesaplama (Cloud Computing) Teknolojisi. Akademik Bilişim 2013- Xv. Akademik Bilişim Konferansı Bildirileri 23-25 Ocak 2013- Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- YÜKSEL H, 2012. Bulut Bilişim El Kitabı. <https://yukselel.files.wordpress.com/2012/01/bulutbilic59fimekitabc4b1.pdf> (Erişim tarihi: 27 Ocak 2020).

An Analysis on the Perception of Small Ruminant Breeders to Climate Change and The Factors Affecting Adaptation: A Case Study of Karaman Province

Murat DEMİR BÜK^{1*}

ABSTRACT: Agricultural production relies heavily on the climate, which has been changing constantly in recent years. This study conducted in order to determine small ruminant breeders' perception of climate change, their adaptation strategies and barriers to adaptation. The meteorological data obtained from Karaman Provincial Directorate of Meteorology between 1970-2019 were used to notice the changes in climate. Primary data was obtained through a survey with the members of Sheep and Goat Breeders Union. The sample size, according to the random sampling method, composed 118 breeders the data was analyzed by binary logistic regression method. The dependent variable in the model is adaptation status and 12 independent variables were determined. According to the results of logistic regression analysis, age, experience, attitude towards innovations, believing or not believing in climate change and witnessing extreme weather events in the region were found statistically significant. While the others, gender, educational background, number of animals, farm size, other income, agricultural income and total income, were found statistically insignificant ($P < 0.05$). The usage of concentrate feed, forage crop production, diversity in agricultural production and breeding more resistant species against diseases and droughts were identified as major adaptation practices. Lack of information was found the most important barrier to adapt to climate change. The training activities should be organized for regular notifications concerning the impacts of climate change on agricultural production and future projection. Restructuring government aids in consideration of regional climate conditions shall facilitate the adaptation of breeders. The detailed studies are needed in Turkey. All sub-components of agricultural production should be discussed separately.

Keywords: climate change, extreme weather events, food security, small ruminant

Küçükbaş Hayvan Yetiştiricilerinin İklim Değişikliği Algısı ve Adaptasyonu Etkileyen Faktörler Üzerine Bir Analiz: Karaman İli Örneği

ÖZET: Tarımsal üretim büyük oranda iklime dayanmaktadır ve iklim son zamanlarda sürekli değişmektedir. Bu çalışma, küçükbaş hayvan yetiştiricilerinin iklim değişikliği algılarını, adaptasyon stratejilerini ve adaptasyonun önündeki engelleri belirlemek için yapılmıştır. İklim değişikliğini görebilmek için Karaman Meteoroloji Müdürlüğünden alınan 1970'den 2020 yılına kadar olan meteorolojik veriler kullanılmıştır. Birincil veriler Damızlık Koyun ve Keçi Yetiştiricileri Birliği üyelerinden anket yoluyla elde edilmiştir. Örneklem büyüklüğü 118'dir. Verilerin analizinde ikili lojistik regresyon methodu kullanılmıştır. Modelde bağımlı değişken adaptasyon durumu olup, 12 bağımsız değişken belirlenmiştir. Regresyon analizi sonuçlarına göre, yaş, deneyim, yeniliklere karşı tutum, iklim değişikliğine inanıp inanmama durumu ve ekstrem hava olaylarına tanık olma istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($P < 0.05$). Cinsiyet, eğitim durumu, hayvan sayısı, çiftlik büyüklüğü, diğer gelir, tarımsal gelir ve toplam gelir ise istatistiksel olarak anlamsız bulunmuştur. Kesif yem kullanımı, yem bitkileri üretimi, tarımsal üretimde çeşitlilik ile hastalık ve kuraklığa dayanıklı ırkların tercih edilmesi başlıca adaptasyon seçenekleri olarak tespit edilmiştir. Bilgi yetersizliği, iklim değişikliğine adaptasyonun önündeki en önemli bariyer olarak görülmüştür. İklim değişikliğinin etkilerini anlatacak ve gelecek projeksiyonları içeren eğitim programları organize edilmelidir. Devlet desteklerinin bölgesel iklim koşullarına göre yeniden organizasyonu adaptasyonu kolaylaştıracaktır. Türkiye'de konu ile ilgili detaylı araştırmalara gereksinim vardır. Tarımsal üretimin tüm alt kategorileri ayrı ayrı ele alınmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Aşırı hava olayları, gıda güvenliği, iklim değişikliği, küçükbaş hayvan, uyum

¹Murat DEMİR BÜK (Orcid ID: 0000-0001-5535-1949), İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Kırsal Kalkınma ve Örgütlenme Şubesi, Sivas, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Murat DEMİR BÜK, e-mail: mdemirbuk@hotmail.com

INTRODUCTION

Agricultural production relies heavily on the climate, which has been changing constantly in recent years. The information about the impacts of climate change on agricultural production have been developed considerably in last 20 years (FAO, 2015).

The severe rainfalls and floods, forest fires, climate events, new pandemics, new strains in different pathogens and viruses, irregular bacterial growth, high incidence rate of pests in recent years refer to the global indicators of direct and severe environmental changes (Yadav et. al., 2019). When only climate-related disasters (floods, drought, tropical storms) are considered, the share of damage and loss absorbed by agriculture increases to 26 percent (FAO, 2018).

Such changes threaten the sources of income for the millions of people residing especially in rural areas. The underdeveloped and vulnerable local communities, farmers and women are under the mostly affected groups (MEU, 2012). Rural migration, as a result of climate change, also must be considered seriously. Not only its economic effect but also its social effect in urban area. Of all natural hazards, floods and storms have contributed the most to displacement recorded in 2019, followed by droughts (WMO, 2020).

In order to produce sustainable foods and to support the increasing world population, it is highly important to reduce the impacts of climate change and to ensure farmers to adopt the changing environment.

In this day, the agriculture industry is considered as the victim of climate change, but also as one of the reasons for this phenomenon. The destructive impacts of climate change on agriculture should be addressed with the development of ecosystem services, food security, biological diversity and sustainability (MEU, 2012). Increasing the resource productivity in agriculture and the resistance to climate risks are key actions to overcome such challenges (FAO, 2019).

Researchers have been conducting several studies to determine farmers' perception to climate change and to analyze how they adapt the global climate change. Such studies have been conducted for Africa (Derassa et. al., 2011, Mbakwe et. al., 2016, Zizinga et. al., 2017, Fadina and Barjolle, 2018, Atsiaya et. al., 2019, Kinuthia et. al., 2018), Asia (Kim et. Al.,2012), Europe (Woods et. al., 2017; Mitter et. al., 2019) and USA (Mase et. al., 2016).

The studies concerning climate change and agriculture in Turkey were given in chronological order. A research project was conducted in Karapınar District of Konya Province in order to give certain recommendations for the farmers about the adaptation to climate change. Karapınar District shares the border with Merkez District of Karaman Province subjected to this study (Soylu and Sade, 2012). Akalın (2014) analyzed the general situation of climate change together with its impacts on agriculture. Further studies concerning the perception of farmers to climate change were conducted by Polat and Dellal (2016), and Çaltı and Somuncu (2018).

Historically, the studies analyzing the impacts of climate change on livestock production are fewer than crop production (FAO, 2015). One of these studies were performed in Nigeria (Esiobu and Onubuogu, 2014) in order to determine tendency, perception and adaptation options of livestock producers towards climate change.

According to FAO (2017), small ruminants have further advantage in terms of fertility. Therefore, it is possible for the small ruminants to breed more comparing to cattle following a drought season. Livestock makes major contributions to certain micro-nutrients such as calorie, protein, B12, iron and calcium. Livestock generates 17% of calories and 33% of proteins consumed globally (FAO, 2017).

The breeders of small ruminants were preferred for this study due to less researches about these professionals. The relevant responses were searched for the following questions: What is the perception of breeders to climate change? Which adaptation strategies have been preferred by the breeders? What are the obstacles encountered by the breeders during the adaptation phase to climate change? A similar study fails to be found in Turkey.

The climate data for last 50 years were analyzed in the research area. The data concerning the perception of breeders to climate change and the adaptation strategies were collected by surveys. The stated data was then analyzed by the logistic regression method.

The responses to the research questions (socio-economic characteristics of the breeders, the level of perception to climate change, relevant needs and adaptation strategies) shall assist in improving or changing the current approach to a sustainable livestock production.

MATERIALS AND METHODS

The research area was preferred consciously since a local sheep species exists in this region and small ruminant breeding is the key source of income. White Karaman is an indigenous breed of this region. The study was performed in Central District of Karaman Province. The district is located in the southern part of Central Anatolia Region between the northern latitude of 37.11 and the southern latitude of 33.15. The altitude is 1033 meters.

The primary data used in this study were obtained by the one-to-one surveys conducted with the members of Sheep and Goat Breeders Union in Central District of Karaman Province. The Union has 1356 members and the members have 161.000 small ruminants in total. Since the population variance was known, the following formula was used to determine the sample size (Yamane, 2006):

$$n = \frac{N * (Z\alpha/2)^2 * \sigma^2}{(N - 1)d^2 + \left(\frac{Z\alpha}{2}\right)^2 * \sigma^2} \quad (1)$$

The sample size was calculated as 118. In this equation, “n” refers to the sample size (118), “N” refers to population (1356), “Z α / 2” refers to standard normal distribution value (1.96), “ σ^2 ” refers to variance (9688.67) and “d” refers to the difference between sample average and population (17).

The incidence of adaptation to climate change was analyzed for the breeders by the binary logistic regression method. The reduced binary logit model is described as $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_{12})$.

The incidence of adaptation strategies between the breeders were considered as dependent variables. In this respect, “Y” refers to dependent variable whereas adaptation status is indicated with “0-yes” and “1-no”. Independent variables are described as follows: X1 = Age, X2 = Gender (1 Men, 2 Women), X3 = Education (1 Literate, 2 Primary education, 3 Secondary, 4 High school, 5 University), X4 = Experience, X5 = Number of animals, X6 = Farm size, X7 = Believing or not believing in climate change (1 Yes, 2 No), X8 = Attitude towards innovations (1 Accept immediatly, 2 After others, 3 No), X9 = Occurrence of extreme climate events (1 Yes, 2 No), X10 = Other income (1 Yes, 2 No), X11 = Agricultural income and X12 = Total income.

During the analysis phase, gender, other income, attitudes towards innovations, occurrence of extreme climate events and believing or not believing in climate change were specified as categorical variables and first group was taken as the reference group for all categorical variables.

The meteorological data used in this study (1970-2020) were obtained from Provincial Meteorological Directorate of Karaman Province. The climate data was then summarized through the graphics developed with Excel software and correlation analysis was duly performed.



Figure 1. Karaman Province

RESULTS AND DISCUSSION

Socio-Economic Characteristics of Breeders

As indicated on Table 1, women constitute the minor part of breeders. More than half of the breeders aged 40 and older. The vast majority (63.5%) was graduated from primary school. In the study conducted by Demirbük and Kızılaslan (2020) in Sivas Province, 72.62% of small ruminant breeders had only primary education.

Table 1. Socio-economic characteristics of breeders.

Gender	Frequency	(%)
Women	8	6.8
Men	110	93.2
Age (years)		
0-26	3	2.5
26-40	41	34.8
41-55	73	61.9
56-65	1	0.8
Total	118	100.0
Educational level		
Literate	2	1.7
Primary education	75	63.5
Secondary	14	11.9
High school	19	16.1
University	8	6.8
Total	118	100.0

The average age of breeders was found as 43.9 and the year of experience was found as 21.3. Considering the age and experience, it would be stated that the breeders are in an efficient period in

terms of production. The average number of small ruminants is 252.4 and the average land size is 15.4 hectares. The average age of breeders was found as 43.01 in a study conducted in Nigeria (Esiobu and Onubuogu, 2014). In a study conducted in Korea, the average experience of breeders was found as 21.4 years (Kim et. al., 2012). Asare-Nuamah and Botchway (2019) found that in their study in Ghana there is no significant relationship between demographic characteristics of smallholder farmers and their climate change perception.

Table 2. Average values of breeders

	Age	Experience (years)	N of Animals (Head)	Farm size (ha)
Mean	43.9	21.3	252.4	15.4
N	118	118	118	118
Std. Deviation	9.99	11.49	147.11	174.35
Minimum	21.0	1.0	20	0.0
Maximum	67.0	45.0	870	1000.0

The Perception of Breeders to Climate Change

More than 90% of the breeders heard the concept of climate change whereas 85.6% believe in the climate change. However, almost all of the breeders (94.5%) stated that they were not informed or trained on climate change. 63.6% of the breeders witnessed extreme weather conditions.

In the trend analysis given in Figure 2, it is seen that time and temperature are in the same direction with direct proportion. The average temperature was realized at 12.4 with the maximum temperature of 14.8 and the minimum temperature 9.4 °C degrees. The standard deviation of stated data is 0.99. The increase in temperature rates throughout the years are found statistically significant at the significance level of 1% in Table 3. As it is seen in Table 7, 77.1% of breeders believe that the temperature has raised in recent years. 2010–2019, is the warmest on record globally. Since the 1980s, each successive decade has been warmer than any preceding one since 1850 (WMO, 2020). This information is in line with farmers' perceptions.

In the study conducted in Polatlı District (Ankara / Turkey), an increase was found in the average annual temperature rates (Çaltı and Somuncu, 2018). In the study conducted in Nigeria, a considerable relationship was found between time and temperature with the same direction. The temperature increases in line with time and there is a significant correlation between such variables (Mbakwe et. al., 2016). According to high emission scenario (A2) model simulations, which is basis of IPCC 4. Assessment report (AR4), compared to today, it was estimated that the annual temperature will be risen by around 3.1-5.2 °C in Turkey through the end of the century (Turan, 2018). While global trend seems to begin since 1980s, there had been an increasing trend in the temperature anomaly of Turkey since 1990s. Despite this delay, the temperature increase in Turkey was higher than the global temperature increase for the same period (Bozoğlu et. al., 2019). Both findings are consistent with the research results related to temperature.

Table 3. Annual temperature

Value	°C
Min	9.4
Mak.	14.8
Average	12.4
Std. Deviation	0.99
Pearson Correlation	0.57

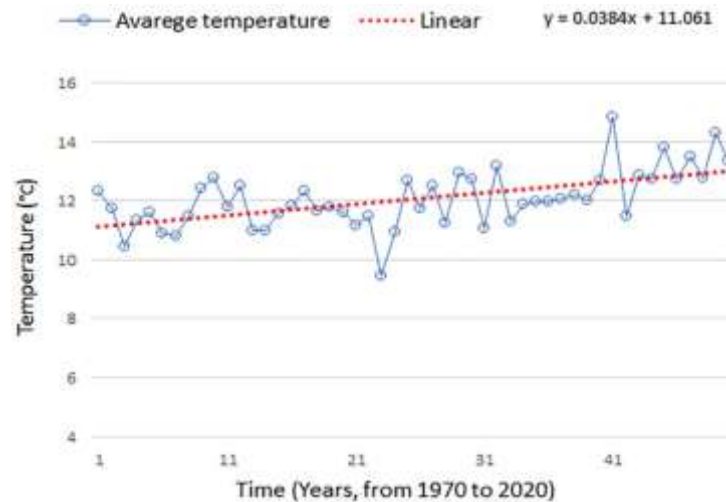


Figure 2. Temperature

As it is seen in Figure 3 and Table 4, a decrease fails to be found in the average annual rainfall. The average annual rainfall is 330 mm with the maximum rate of 532 mm and the minimum rate of 212 mm whereas standard deviation is 73.3. The increase in rainfall is found statistically insignificant at the significance level of 1%. In the study performed by Çaltı and Somuncu (2018) in Polatlı District of Ankara Province, a downward tendency was observed in the amount of rainfall. In the study conducted by Mbakwe et. al. (2016), the correlation between rainfall and time was found statistically significant at the significance level of 1%.

In Ghana Asare-Nuamah and Botchway (2019) found that there was an increase in annual rainfall. Researchers reported that it was specified by the IPCC a unit increase in temperature may account for 1–3% increase in precipitation. Rising temperature in Ghana may therefore be responsible for the increasing rainfall trends observed in this study and it may be the same in Turkey.

Table 4. Annual precipitation

Value	mm
Min	212
Mak.	532
Average	330
Std. Deviation	73.3
Pearson Correlation	0.017

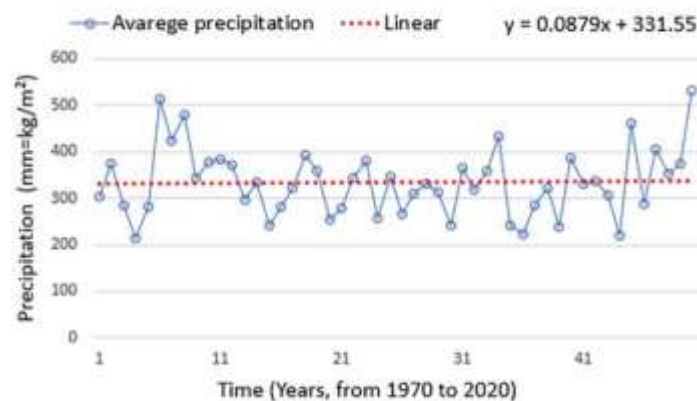


Figure 2. Precipitation The data concerning the number of rainy days is indicated on Figure 4 and

Table 5. A decrease is observed in the number of rainy days. The term “-“ in this formula indicates the decrease. The decrease in the number of rainy days complies with the negative correlation coefficient. However, this decrease was found statistically insignificant at the significance level of 1%.

Table 5. Annual rainy days

Value	Days
Min	55.00
Max.	98.00
Average.	77.50
Std. Deviation	11.09
Pearson Correlation	- 0.254

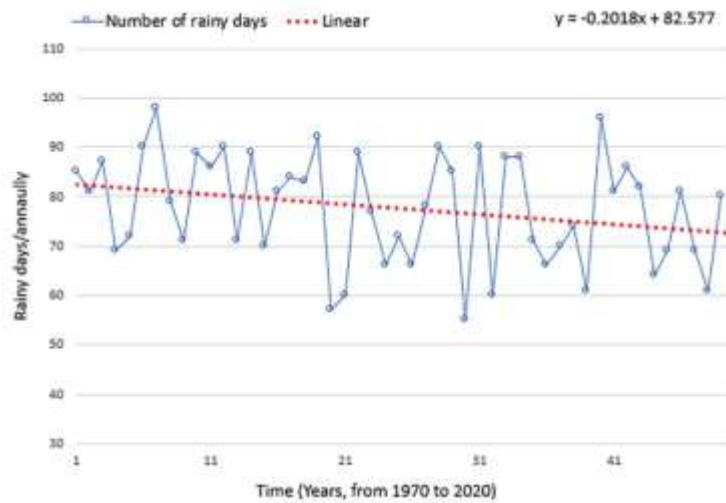


Figure 4. Number of rainy days/years

Considering the data on relative humidity indicated in Figure 5 and Table 6, the rates are marked as negative with a downward trend. The rate of decrease is statistically significant at the significance level of 1%. The average relative humidity is found as 59.34% with the maximum rate of 67 and the minimum rate of 50.56 whereas standard deviation is calculated as 3.68. In the study conducted by Mbakwe et. al. (2016), a decrease in relative humidity was observed although this rate was found statistically insignificant.

Table 6. Relative humidity, %

Value	%
Min	50.56
Mak.	67.00
Average.	59.34
Std. Deviation	3.68
Pearson Correlation	- 0.710

The perception of breeders about the climate elements is given in Table 7. The perception of breeders about temperature complies with the graphic given in Figure 2 and the data of correlation analysis given in Table 3. 60% of breeders believe that a decrease has been experienced in the amount of rainfall. In contrary to this perception, an increase was observed in the amount of rainfall. However, it was found statistically insignificant as indicated in Table 4. This would be the reason for the false

perception among the breeders. The perception of breeders about the number of rainy days complies with the data indicated in Table 5. 57.6% of the breeders ticked the option “the number of rainy days has decreased”. It is considered that the decrease in the number of rainy days had an impact on the perception of breeders about the above-mentioned average rainfall. As summarized in Table 6, a statistically significant decrease was found in relative humidity. Regardless of such data, more than half of the breeders believe that there is an increase in relative humidity.

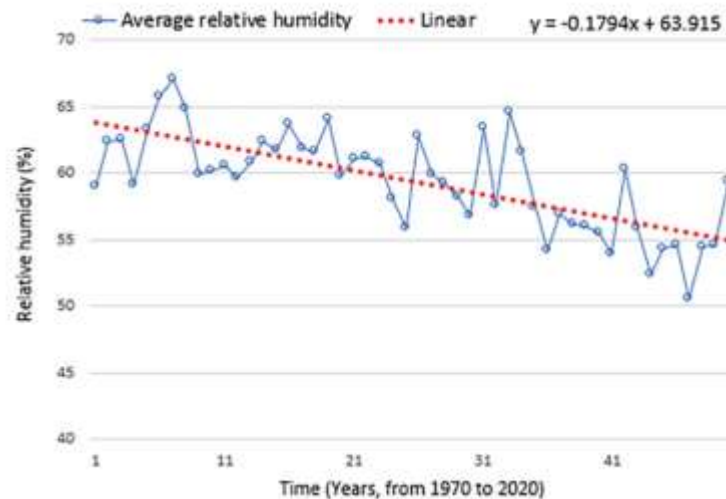


Figure 3. Relative humidity

Table 7. Perceptions of breeders about climate elements

Perceptions	Temperature		Precipitation		Number of Rainy days		Relative Humidity	
	Count	%	Count	%	Count	%	Count	%
Increased	91	77.1	11	9.3	9	7.6	30	25.4
Same	23	19.5	36	30.5	41	34.7	61	51.7
Decreased	4	3.4	71	60.2	68	57.6	27	22.9
Total	118	100.0	118	100.0	118	100.0	118	100.0

The Factors Affecting Adaptation to Climate Change

Following the literature review, a model was developed for the adaptation of breeders to climate change. The findings obtained from the analyzed model are indicated in Table 8. The significance level of the goodness of fit index (Omnibus Test of Model Coefficients) were found as 0.000 in this model. The chi-square rate was found statistically significant, which indicates a relationship between dependent and independent variables. The Hosmer and Lemeshow test analyzing compliance of logistic regression model as a whole was found statistically insignificant (0.715). The compliance of model-data is at a sufficient level.

According to the results of logistic regression analysis, gender, educational background, number of animals, farm size, other income, agricultural income and total income are found statistically insignificant. In two studies conducted separately in Kenya, most of the measures applied an adaptation strategy for climate change are found statistically significant (Kinuthia et. al., 2018; Atsiaya et. al., 2019). In the study conducted in Benin, the level of education was found statistically significant in terms of adaptation to climate change although it should be considered that 55.8% of farmers were illiterate

(Fadina and Barjolle, 2018). A study conducted in Ethiopia revealed that education level, gender of farmer, experience and age were positively and significantly related to farmers' adaptation decision (Astrat and Simane, 2018).

A negative relationship is found between the age of breeders and the adaptation to climate change. As the age decreases by one unit, the possibility of adaptation to climate change increases by 1.14 times. In other words, the young breeders adapt more to climate change. In the studies conducted in Nigeria, a positive relationship was found between age and adaptation (Mbakwe et. al., 2016, Esiobu and Onubuogu, 2014). In a study conducted in USA, a decrease was found in the implementation rate of adaptation options in line with the advancing age (Mase et. al., 2016). In the study conducted by Kinuthia et. al. (2018) in Nigeria, it was found that age was an effective factor as an adaptation strategy in terms of product diversification. In line with the age, the water harvesting and forest tree planting rates were found statistically significant in product range at the significance level of 1

The increase of 1 unit in experience level also raise the adaptation possibility by 1.10 times. The experience level has a positive impact in terms of adaptation, which also complies with the findings obtained for the plant cultivators in Nigeria (Mbakwe et. al., 2016) Esiobu and Onubuogu (2014) found a positive relation between the experience level and all adaptation options in their study. In the studies conducted in Korea (Kim et. al., 2012) and Benin (Fadina ve Barjolle, 2018), a statistically significant relationship was found between the experience level and the adaptation to climate change.

The case of believing or not believing in climate change was found statistically significant. Since the first group was taken as the reference category (1-yes and 2-no), a negative relationship is observed. The breeders believing in climate change has 3.7 times more adaptation possibility comparing to the contrary opinions. Astrat and Simane (2017) indicated that adaptation to climate change is a two-step process that involves perceiving that climate is changing and then responding to the change through adaptation measures.

The difference between the approaches of breeders towards innovation are found statistically significant. The approaches to innovation are classified under 3 categories (1- accepted immediately, 2- accepted following observation, 3- not accepted). The first group is selected as the reference category. The individuals accepting innovation immediately has 6.66 times more adaptation possibility comparing to the individuals failing to accept innovation.

Witnessing extreme weather event is found statistically significant. Breeders, who witnessed extreme weather events, 5.38 times likely to adapt to climate change compared to others who were not witnessed. 61,9 % of respondents stated that they have witnessed extreme weather events in the study area. In a study conducted in Çanakkale province of Turkey, 43.6% of the villages experienced a natural disaster due to climate change in the last 3 years (Yıldırım and Everest, 2020). The difference of two studies may be due to the fact that the answers in the last study were taken on a village basis.

The responses given by the breeders to the questions concerning adaptation strategies are given in Table 9. In order to reduce the negative impacts of climate change, the breeders implement various strategies. The usage of concentrate feed, forage crop production, diversity in agricultural production and breeding more resistant species against diseases and droughts take one step forward among those strategies. % 15.5 of breeders declared that they do not implement a specific strategy, nor they change the breeding techniques.

Table 8. Variables in the equation

Variables	B	S.E.	Wald	Sig.	Exp(B)	95% C.I.for EXP(B)	
						Lower	Upper
Age	-0.136	0.052	6.934	0.008	0.873	0.789	0.966
Gender (1)	0.082	1.156	0.005	0.944	1.085	0.112	10.469
Education	0.226	0.360	0.395	0.530	1.254	0.619	2.539
Experience	0.101	0.038	7.018	0.008*	1.106	1.027	1.192
Number of Animals	-0.005	0.009	0.315	0.575	0.995	0.978	1.013
Farm size	-0.002	0.011	0.040	0.841	0.998	0.977	1.019
Other income (1)	-2.031	2.208	0.846	0.358	0.131	0.002	9.937
Believe in CC (1)	-3.606	1.222	8.713	0.003*	0.027	0.002	0.298
Innovation			10.969	0.004*			
Innovation (1)	-0.900	0.654	1.892	0.169	0.407	0.113	1.466
Innovation (2)	-4.199	1.276	10.835	0.001*	0.015	0.001	0.183
Extreme weather events (1)	1.684	0.679	6.152	0.013*	5.385	1.424	20.370
Total income	-0.034	0.065	0.276	0.600	0.967	0.851	1.097
Agricultural income	0.069	0.088	0.626	0.429	1.072	0.903	1.273
Constant	4.490	3.397	1.747	0.186	89.112		

a. Variable(s) entered on step 1: Age, Gender, Education, Experience, Number of Animals, Farm size, Other income, Believe in CC, Innovation, Extreme weather events, Total income, Agricultural income

Initial -2 Log Likelihood: 158.667, goodness of fit; 63.417, sig; 0.000, P <0.05

Hosmer and Lemeshow Test; Chi-square; 5.394, Sig; 0.715, P>0.05

Cox & Snell R Square; 0.416, Nagelkerke R Square; 0.562

In this analysis, the first group of categorical independent variables was selected as the reference group and comments were made accordingly. Those whose probability ratio is less than 1 are explained by the inverse value of this value (1 / Exp (B)).

Table 9. Adaptation strategies of breeders

Adaptation Strategies	Responses		%
	N	%	
No action	46	15.5	39.0
Diversity in agricultural production	37	12.5	31.4
Transfer from other income	4	1.3	3.4
Use water and other natural resources more effectively and efficiently	18	6.1	15.3
Planned grazing in the rangelands	5	1.7	4.2
use farm manure in the field	27	9.1	22.9
More forage crops	37	12.5	31.4
More concentrate feed	43	14.5	36.4
Resistant breeds against diseases, pests and droughts	35	11.8	29.7
Adjusting the times for insemination	18	6.1	15.3
Adjusting vaccination, spraying times	27	9.1	22.9
Total	297*	100.0	251.7

* Multiple Responses

Certain questions were asked to the breeders about the challenges encountered in preventing from the negative impacts of climate change and the responses were summarized in Table 10. The option “lack of information about climate change and its effects” takes one step forward among those responses. The other prominent options refer to the insufficient government aids and the lack of regular contact with authorities. The failure to obtain sufficient information was described as the major barrier encountered by the breeders in Nigeria (Esiobu and Onubuogu, 2014, Mbakwe et. al., 2016). In parallel to this finding, in the study conducted in Ethiopia (Deressa et. al., 2011), the breeders having difficulties in terms of adaptation to climate change have underlined the lack of knowledge as one of the main

reasons. Zizinga et. al. (2017) conducted a study in Uganda and specified the insufficiencies in know-how, financing, labor force and irrigation infrastructure as the major barriers against the adaptation phase. In Çanakkale province 74.5% of the members of cooperative management boards stated that they would like to receive training on combating climate change (Yıldırım and Everest, 2020).

Table 10. Barriers to climate change adaptation faced by breeders

Constrains	Responses		%
	N	%	
Lack of information about climate change and its effects	96	44.9	81.4
lack of regular contact with the Consultant/Agents	34	15.9	28.8
Lack of Capital / Credit	15	7.0	12.7
Expensive input	24	11.2	20.3
Insufficient government aid	44	20.6	37.3
Others	1	0.5	0.8
Total	214*	100.0	181.4

* Multiple Responses

CONCLUSION

In order to reduce the negative impacts of climate change and to maintain food security, the adaptation of breeders to climate change is very critical. Although the breeders believe in climate change, it should be considered in the scope of this study that the perception of breeders fails to be compatible with rainfall and relative humidity data. It is critical to eliminate this incompatibility. The consequences of climate change on regional basis shall be advised to the breeders together with the direction of expected change and its outcome.

Age, experience, approach to innovations and believing in climate change are found as the factors affecting the adaptation of breeders to climate change. New techniques, species and types should be introduced through young breeders. New techniques should include the adaptation of climate change as well as the measures reducing the negative impact of agricultural production on greenhouse gas emissions.

The lack of adequate and reliable information steps forward among the factors constraining adaptation to climate change. The training activities should be organized for regular notifications concerning the impacts of climate change on agricultural production and future projection. In this respect, it is important extension agents to become fully equipped. Restructuring government aids in consideration of regional climate conditions shall facilitate the adaptation of breeders.

The detailed studies concerning the impacts of climate change on agricultural production are needed in Turkey. All sub-components of agricultural production (field crop cultivation, fruit and vegetable production, small ruminant breeding, cattle breeding, poultry farming, etc.) should be discussed separately.

The relevant policies and intervention methods for this issue should be developed through the cooperation between all parties such as public institutions, research institutes and universities.

REFERENCES

- Akalın M. 2014. The climate change impacts on agriculture: adaptation and mitigation strategies for these impacts. *Hitit University Journal of Social Sciences Institute*, 7(2):351-377.
- Asare-Nuamah, P., & Botchway, E. (2019). Comparing smallholder farmers' climate change perception with climate data: the case of Adansi North District of Ghana. *Heliyon*, 5 (12):1-12.

- Asrat P, Simane S. 2017. Adaptation benefits of climate-smart agricultural practices in the Blue Nile Basin: empirical evidence from North-West Ethiopia. In: Filho WL, Belay S, Kalangu J, Menas W, Munishi P, Musiyiwa K (eds) Climate change adaptation in Africa: fostering African resilience and capacity to adapt. Vol. 1. Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland
- Asrat P, Simane B. 2018. Farmers' perception of climate change and adaptation strategies in the Dabus watershed, North-West Ethiopia. *Ecol Process* 7(7), 1-23.
- Atsiaya GO, Ayuya, OI, Nakhone LW, 2019. Drivers and responses to climate variability by agro-pastoralists in Kenya: the case of Laikipia County. *SN Applied Sciences*, 1(8):827.
- Bozoglu M, Başer U, Alhas Eroglu N, Kılıc Topuz B, 2019. Impacts of climate change on turkish agriculture . *Journal of International Environmental Application and Science* , 14 (3) , 97-103
- Çaltı N, Somuncu M, 2018. Perception and adaptation levels of farmers about the impact of climate change on agriculture in the Polatlı district of Ankara province. *International Geography Symposium on the 30th Anniversary of TUCAUM 3-6 October 2018, Ankara*
- Demirbük M, Kızılaslan N, 2020. Analysis of relationships between breeders' associations and their, A case study of Sivas. *KSU Journal Of Agriculture and Nature*. 23(1):194-211.
- Deressa T, Hassan R, Ringler C, 2011. Perception of and adaptation to climate change by farmers in the Nile basin of Ethiopia. *The Journal of Agricultural Science*, 149(1):23-31.
- Esiobu NS, Onubuogu GC, 2014. Trends, Perceptions and adaptation options of livestock farmers to climate change in Imo State, Nigeria: A Multinomial Logit Model Approach. *Journal of Economics and Sustainable Development*, 5(19):21-36.
- Fadina AMR, Barjolle D, 2018. Farmers' adaptation strategies to climate change and their implications in the Zou Department of South Benin. *Environments*, 5, 15.
- FAO 2015. Climate change and food systems: global assessments and implications for food security and trade. Food Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- FAO 2017. Climate-smart Livestock Production. Retrieved in April, 12, 2011 from <http://www.fao.org/climate-smart-agriculture-sourcebook/production-resources/module-b2-livestock/b2-overview/en/?type=111>
- FAO 2018. The impact of disasters and crises on agriculture and food security 2017, <http://www.fao.org/3/I8656EN/i8656en.pdf>. (Date of access: 8 September 2020).
- FAO 2019. Agriculture and climate change – Challenges and opportunities at the global and local Level – Collaboration on Climate-Smart Agriculture. Rome. 52 pp. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- Kim CS, & Jung, HK, Lee, SH, Park, SY, Takei A, 2012. "An analysis on determinants of farmers' adaptation to climate change in Korea," *Journal of Rural Development/Nongchon-Gyeongje*, Korea Rural Economic Institute, 35(2):1-20.
- Kinuthia KJ, Inoti SK, Nakhone L. 2018. Factors influencing farmer'sc of crop production response strategies to climate change and variability in Narok East Sub-county, Kenya. *Journal of Natural Resources and Development*, (8):69–77.
- Mase AS, Gramig BM, Prokopy LS, 2017. Climate change beliefs, risk perceptions, and adaptation behavior among Midwestern U.S. crop farmers. *Climate Risk Management*, (15):8-17
- Mbakwe I, Judith O, Obaji N, 2016. A study of socio-economic characteristics of farmers to determined their perceptions on climatic variables and adaptation options in Imo State, Nigeria. *African Journal of Agricultural Economics and Rural Development*, 4(2):287-300.
- MEU 2012. Turkey's National Climate Change Adaptation Strategy and Action Plan. Retrieved in April, 15, 2020 from <http://www.dsi.gov.tr/docs/iklim-degisikligi/turkeys-national-climate-change-adaptation-strategy-and-action-plan.pdf?sfvrsn=2>
- Mitter H, Larcher M, Schönhart M, Stöttinger M, Schmid E, 2019. Exploring farmers' climate change perceptions and adaptation intentions: empirical evidence from Austria. *Environmental Management*, (63):804–821.

- Polat K, Dellal İ, 2016. Climate change perception of rice producers and determination of effective factors in making good agricultural practices. *The Journal of Agricultural Economics Researches (JAER)*, 2(2):46-54.
- Soylu S, Sade B, 2012. A Research Project on the Effects of Climate Change on Agricultural Products. Retrieved in March, 3, 2020 from <http://www.konyadayatirim.gov.tr/images/dosya/%C4%B0klim%20De%C4%9Fi%C5%9Fikli%C4%9Finin%20Tar%C4%B1msal%20%C3%9Cr%C3%BCnlere%20Etkisi%20%C3%9Czerine%20Bir%20Ara%C5%9Ft%C4%B1rma.pdf>
- Turan E. 2018. Turkey's drought status associated with climate change. *Journal of Natural Hazards and Environment*, 4(1):63-69
- WMO 2020. WMO Statement on the state of the global climate in 2019. No:1248
- Woods B, Nielsen HØ, Pedersen AB, Kristofersson DM, 2017. Farmers' Perceptions of climate change and their likely responses in Danish Agriculture. *Land Use Policy*, 65:109-120.
- Yadav SS, Hegde VS, Habibi AB, Dia M, Verma S. 2019. Climate change, agriculture and food security. In *Food Security and Climate Change*; Yadav, S.S., Redden, R.J., Hatfield, J.L., Ebert, A.W., Hunter, D., Eds.; John Wiley & Sons Ltd: Hoboken, NJ, USA, (Book Chapter) pp 1-24
- Yamane, T., 2006. *Basic Sampling Methods*. Nobel Press, 509 p, Ankara.
- Yıldırım M, Everest B, 2020. Renewable energy awareness of agricultural cooperatives: the case of Çanakkale Province. *COMU J. Agric. Fac.* 8(1): 233-241
- Zizinga A, Kangalawe R, Ainslie A, Tenywa M, Majaliwa J, Saronga N, Amoako E, 2017. Analysis of farmer's choices for climate change adaptation practices in South-Western Uganda, 1980–2009. *Climate*, 5(4):89.

Tarım Sektörü Hisse Senetlerinden Oluşan Portföy Riskinin Monte Carlo Simülasyonu ile Hesaplanması

Duran GÜLER^{1*}

ÖZET: Sermaye piyasasında fiyat dalgalanmalarının neden olduğu belirsizlik yatırımcılar açısından risk oluşturmaktadır. Bu riski yönetebilecek çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu çalışmanın amacı riske maruz değer yöntemlerinden biri olan Monte Carlo simülasyonu ile tarım sektörü hisse senetlerinden oluşan bir portföyün risk düzeyinin ölçülmesidir. Çalışmada, BIST’te işlem gören IZTAR, TACTR ve YAPRK hisse senetlerine ait kapanış fiyatları kullanılmıştır. Eşit ağırlıklı olarak oluşturulmuş varsayımsal portföyün riske maruz değer oranları 10 günlük elde tutma süresinde % 95 ve % 99 güven aralıklarında sırasıyla % 24.36 ve % 34.61 olarak saptanmıştır. Literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında tarım sektörü hisse senetlerinden oluşan bir portföye ilişkin risk düzeyinin döviz, bankacılık hisse senetleri ve devlet iç borçlanma senetlerinden oluşan portföylerin risk düzeyinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu durumun nedenlerini yatırımcı kararları çerçevesinde inceleyen araştırmaların yapılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Finansal risk yönetimi, portföy riski, riske maruz değer, Monte Carlo simülasyonu

Calculation of Risk of Portfolio Consisting of Agricultural Sector Stock via Monte Carlo Simulation

ABSTRACT: The uncertainty caused by price volatility in the capital market poses risk for investors. There are several methods to manage this risk. The aim of this study is to measure the risk of a portfolio consisting of agricultural sector stock via Monte Carlo simulation, which is one of the value at risk methods. The daily closing stock prices of IZTAR, TACTR, and YAPRK that are traded in BIST were used in the study. The value at risk ratios of the equally weighted hypothetical portfolio were determined as 24.36% and 34.61% at 95% and 99% confidence levels on a ten-day holding period, respectively. Compared with previous studies, it has been determined that the risk of a portfolio consisting of agricultural sector stock is higher than the risk of portfolios consisting of foreign exchange, banking stock and government debt securities. It is recommended to conduct searches that examine the causes of this situation in the framework of investor decisions.

Keywords: Financial risk management, portfolio risk, value at risk, Monte Carlo simulation

¹Duran GÜLER (Orcid ID: 0000-0001-8555-0877), Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü, İzmir, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Duran GÜLER, e-mail: duran.guler@ege.edu.tr

GİRİŞ

Risk, en genel tanımıyla varlık, sermaye ya da kazanç değerinde olasılığa dayalı ölçülebilir beklenmeyen kayıplar olarak ifade edilebilir. İşletmeler çeşitli risklerle karşı karşıya olmakla birlikte bu riskler temelde işletme ve finansal risklerdir (Jorion, 2007). Bununla birlikte riskler finansal sistemin bütününe etkileyebilen sistematik riskler ve etkisi daha çok firmayı ve sektörü etkileyebilebilecek yapıya sahip sistematik olmayan riskler şeklinde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım ve Kantar, 2018). Gelecekte herhangi bir kayba ya da tehlikeye neden olabilecek durumların ortaya çıkması ya da finansal açıdan değerlendirildiğinde yatırımcının bir varlıktan beklediği getirinin gerçekleşen getirisinden sapma olasılığı olarak tanımlanan risk kavramı yatırımcılar için önemli bir unsurdur. Çünkü yatırımcıların yatırımlarından bekledikleri kazancın beklentilerinin altında kalması ya da üzerine çıkması durumu riski oluşturmaktadır ve bu risk finansal piyasalarda belirli zaman aralıklarında gerçekleşen fiyat dalgalanmalarından kaynaklanmaktadır (Korkmaz ve Pekkaya, 2012; Şener, 2018). Belirsizliğe neden olan bu dalgalanmaların olumsuz etkisinden korunmak isteyen yatırımcılar için belirsizliğin ölçülebilir kısmı olarak ifade edilen riskin yönetilmesi gerekmektedir (Usta, 2008; Usta ve Demireli, 2010).

Risk yönetimi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Genel olarak hisse senetleri veya diğer yatırım araçlarından oluşturulan portföylerde geleneksel yöntemlerle dağıtım yapılabilmektedir. Bunun yanı sıra riski azaltarak getiriye artırmayı amaçlayan ve bunu sağlayabilmek için portföyde yer alan yatırım araçları arasındaki ilişkiyi dikkate alan modern portföy yöntemleri de kullanılmaktadır. Yatırımcının portföy bileşimi kararında riske karşı duyduğu hassasiyet etkili olacaktır (Avşarlıgil, 2020). Risk yönetim yöntemlerinden olan riske maruz değer (RMD-VaR: Value at Risk) anlaşılabilirliği ve uygulama kolaylığının yanı sıra finansal risk yönetiminde kullanılan ilk yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir (Zhu ve ark., 2020). JP Morgan Grubu tarafından Risk Ölçütleri risk yönetim sisteminin genişletilmesiyle türetilmiş olan riske maruz değer, belirli bir güven aralığında ve belirli bir sürede elde tutulacak finansal varlıkların, belirli bir olasılıkla karşılaşabileceği maksimum değer kaybını ifade etmektedir (Akan ve ark., 2003; Avşarlıgil ve ark., 2015; Kavrar ve Yılmaz, 2019). Birçok uluslararası finansal kuruluş tarafından benimsenmiş olan riske maruz değer yöntemleri finans ve sigorta alanında en sık kullanılan risk ölçüm yöntemleridir (Taş ve İltüzer, 2008, Embrechts ve Puccetti, 2010).

Literatürde riske maruz değer yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalar mevcuttur ve bunların birçoğu BIST'te (Borsa İstanbul) işlem gören hisselerden oluşan portföy riskleriyle ilişkilidir. Avşarlıgil ve ark. (2015) spor kulübü hisse senetlerinden oluşan iki farklı sanal portföyü incelemişlerdir. Eser (2010) farklı sektörlerden beş hissenin oluşturduğu portföy riskini iki farklı RMD yöntemiyle incelemiş ve sonuçları karşılaştırmıştır. Koldere Akın ve Akdoğan (2012) çalışmalarında Türkiye'de faaliyet gösteren gelir amaçlı kamu borçlanma araçları emeklilik yatırım fonlarından oluşturulmuş portföylerin riskini ölçmüşler ve bu fonların düşük fonlar grubuna girdiğini saptamışlardır. Bayram ve Kısava (2019) BIST 30 endeksi içerisinde yer alan beş şirketin hisse senetlerinden oluşan bir portföyün risk düzeyini Varyans-Kovaryans, Tarihsel simülasyon ve Monte Carlo simülasyonu yöntemleri ile incelemişlerdir. Taş ve İltüzer (2008) İMKB30 endeksi ve Devlet İç Borçlanma Senetleri portföylerinin riske maruz değerlerini Monte Carlo simülasyon yöntemi ile hesaplamışlar ve İMKB30 endeksinin tahvil ve bonoya kıyasla daha riskli bir yatırım aracı olduğunu saptamışlardır. Uçkun ve Kandemir (2008) bilişim ve bankacılık alanında faaliyet gösteren şirketlere ait hisse senetlerinden oluşturulmuş iki portföyün riske maruz değer sonuçlarını Varyans-Kovaryans yöntemi ile belirlemişlerdir. Yıldırım ve Çolakyan (2014) Varyans-Kovaryans yöntemi, Tarihsel simülasyon yöntemi, Monte Carlo simülasyon yöntemi ve Üssel Ağırlıklandırılmış Hareketli Ortalama

(ÜAHO) yöntemini döviz, BIST 100 ve BIST 30 Endekslerine uygulayarak sonuçlarını karşılaştırmışlar ve yapılan hesaplamalar sonucunda en az zararın Monte Carlo simülasyon yöntemiyle elde edildiğini saptamışlardır. Kavrar ve Yılmaz (2019) Tarihsel simülasyon yöntemini kullanarak BIST 100 Endeksinde yer alan Türk Telekomünikasyon A.Ş. (TTKOM) ve Ford Otosan (FROTO) A.Ş.'ye ait hisse senetleri, euro ve altından oluşturulmuş varsayımsal bir portföy için RMD tutarlarını hesaplamışlardır. Ural (2009) ise İMKB100 (Türkiye), FTSE100 (İngiltere), NIKKEI225 (Japonya) ve CAC40 (Fransa) borsa endekslerine ilişkin riske maruz değer ve beklenen kayıp analizleri yapmıştır. Küçük (2010) kredi riski yönetiminde farklı sanal portföylerde, Demireli ve Taner (2009) ise Euro, Altın ve ABD Doları'ndan oluşan bir portföyde riske maruz değer ölçümü için Monte Carlo simülasyon yönteminden yararlanmışlardır.

Literatürde daha önce tarım sektörü hisse senetlerinden oluşan bir portföye ilişkin herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tarımın doğal koşullara bağıllığı, elde edilen ürünlerin depolanabilme süresinin sınırlılığı ve tarımsal ürünlerde arz esnekliğinin düşük olması gibi özellikler tarım sektörünü diğer sektörlerden ayırmaktadır. Bu durumun tarım sektöründe faaliyet gösteren halka açık şirketlere ait hisse senetlerinin risk düzeylerine de etki edebileceği göz önüne alındığında bu hisselerden oluşan portföy riskinin belirlenmesi yatırımcılar açısından önem arz etmektedir.

Bu çalışmada riske maruz değer yöntemlerinden biri olan Monte Carlo simülasyonu ile tarım sektöründe faaliyet gösteren halka açık şirketlerin hisse senetlerinden oluşan portföy riskinin ölçülmesi amaçlanmıştır. Tarım sektörü kategorisinde payları Borsa İstanbul Pay Piyasası'nda işlem gören sadece üç şirket bulunmaktadır. Bu nedenle incelenen portföy bu şirketlere ait IZTAR, TACTR ve YAPRK hisse senetlerinden oluşmaktadır (Anonim, 2020).

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada BIST'te işlem gören IZTAR, TACTR ve YAPRK hisse senetlerine ilişkin 02.01.2018 - 30.12.2019 tarihleri arasındaki 499 günlük kapanış fiyatları kullanılmıştır. Verilerin analizi sürecinde betimleyici istatistiklerin hesaplanmasında SPSS 20 paket programı, simülasyon sürecinde ise Microsoft Office Excel 2010 kullanılmıştır.

Riske maruz değer yöntemleri olarak benimsenen temel yaklaşımlar Varyans-Kovaryans yöntemi, Tarihsel simülasyon yöntemi ve Monte Carlo simülasyon yöntemidir (Taş ve İltüzer, 2008). Bu yöntemlerden Varyans-Kovaryans yöntemi parametrik iken; Tarihsel simülasyon ve Monte Carlo simülasyon yöntemleri parametrik olmayan yöntemlerdir (Bayram ve Kısava, 2019). Parametrik yöntemler varlık getirilerinin normal dağıldığı hipotezi altında tanımlanan bir güven düzeyine bağılıdır. Parametrik olmayan yöntemler ise varlık getirilerinin dağılımıyla ilgili olarak herhangi bir hipoteze dayanmamaktadırlar. Riske maruz değer yöntemleri arasında Monte Carlo simülasyon yönteminin Türkiye piyasalarında en geçerli yöntem olduğu belirlenmiştir (Demireli ve Taner, 2009). Ayrıca getiri serileri normal dağılıma sahip olan verilerin analizinde Varyans-Kovaryans yönteminin daha iyi sonuçlar verdiği ve normal dağılıma uymayan seriler için Monte Carlo simülasyon yöntemi kullanılmasının daha uygun olduğu belirtilmektedir (Koldere Akın ve Akdoğan, 2012). Simülasyon yönteminin bu esnekliği, riske maruz değer hesaplamasında en güçlü yaklaşım olmasını sağlamaktadır (Jorion, 2007).

Belirlenen portföyde meydana gelebilecek en yüksek zararı geleceğe yönelik ve parasal değer olarak ifade etmek amacıyla kullanılan RMD yöntemlerinde portföyü elde tutma süresi, örnekleme periyodu, güven aralığı ve risk faktörleri arasındaki korelasyon belirlenmelidir (Koldere Akın ve Akdoğan, 2012). Bu çalışmada portföy riskini belirlemek amacıyla Monte Carlo simülasyon yönteminden yararlanılmıştır. Monte Carlo simülasyon yönteminde fiyatlardaki olası değişimleri

yeterli düzeyde temsil edebileceği düşünülen bir istatistiki dağılım seçilerek gerçek olmayan fiyatlar üretilip rassal senaryolar meydana getirilmektedir. Maruz kalınan piyasa risklerinin doğru bir şekilde ölçülebilmesi için riske maruz değerin belirlenmesinde kullanılan geçmiş gözlem döneminin bir yıldan az (252 iş günü) olmaması gerekmektedir (Aktan, 2007).

Portföyde bir risk faktörünün bulunduğu durumlarda kullanılan stokastik model Geometrik Brownian Motion (GBM) modelidir (Jorion, 2007; Taş ve İltüzer, 2008). Standart normal dağılıma sahip ve birbirinden bağımsız değişimlerin olduğu varsayılan bu modelin (1) denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\Delta S_t = S_{t-1}(\mu\Delta t + \sigma\psi\sqrt{\Delta t}) \quad (1)$$

ΔS_t : Fiyattaki değişim

μ : Ortalama getiri

Δt : Zaman aralığı

σ : Standart sapma

ψ : Standart normal dağılımdan türetilmiş rassal sayı

Çoklu risk faktörlerinden oluşan portföyde GBM'nin kullanılabilmesi için faktörler arasındaki korelasyon sıfır olmalıdır. Uygulamada bu koşul sağlanamayacağı için faktörler arasındaki korelasyonu da dikkate alan model oluşturmak için ψ_i değişkenleri birbirinden bağımsız η_i değişkenleri ile tanımlanmaktadır. Buna göre iki risk faktörlü bir portföyde (2) denkleminde yararlanılmaktadır.

$$\psi_1 = \eta_1 \quad (2)$$

$$\psi_2 = a\eta_1 + b\eta_2$$

Denklemlerde yer alan ψ_i 'leri belirleyebilmek için a ve b parametrelerinin hesaplanmasında Cholesky faktörizasyonu kullanılmaktadır. Cholesky faktörizasyon pozitif definit bir matrisi (3) alt üçgensel matris ve bunun transpozununun çarpımı olarak ifade edilmesini sağlamaktadır.

$$R = TT' \quad (3)$$

R : Pozitif definit matris

T : Cholesky decompoze matris

T' : Cholesky matrisinin transpozese

T matrisi elde edildikten sonra ψ_i 'ler (4) numaralı denklemde gösterildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$\begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \\ \eta_n \end{bmatrix} \quad (4)$$

Ayrıca risk faktörlerinin getiri değişimleri, günlük kapanış fiyatları dikkate alınarak geometrik getiri oranı ile hesaplanmıştır. Geometrik getiri oranı (5) numaralı formülle hesaplanmaktadır (Özden, 2007).

$$R_{tg} = \ln\left(\frac{P_t}{P_{t-1}}\right) \quad (5)$$

R_{tg} : t zamanındaki geometrik getiri oranı

P_t : Risk faktörünün t zamanındaki değeri

P_{t-1} : Risk faktörünün t – 1 zamanındaki değeri

Riske maruz değeri belirlemek amacıyla kullanılan Monte Carlo simülasyon yönteminde aşağıdaki aşamalar uygulanmaktadır (Bolgün ve Akçay, 2005; Aktan, 2007; Koldere ve Akdoğan, 2012; Avşarlıgil ve ark., 2015):

- RMD'si hesaplanacak portföyün belirlenmesi,
- Risk faktörlerinin belirlenmesi ve bunlara ilişkin tarihsel verilerin elde edilmesi,
- Portföyün risk faktörlerinin getiri değişimlerinin hesaplanması,
- Getiri değişimlerinin dağılımının hangi istatistiksel dağılıma uyduğunun tespit edilmesi,
- Risk faktörlerinin korelasyon katsayıları ve varyans/kovaryans matrislerinin hesaplanması,
- Belirlenen dağılıma uygun rassal sayı üretilmesi,
- Kovaryans matrisinden Cholesky & Singular Value Decomposition matrisinin üretilmesi,
- Cholesky & Singular Value Decomposition matrisinin tranzpozisi ile belirlenen dağılıma uygun olarak rassal üretilmiş fiyat serileri matrisinin çarpılması ile geçmişteki risk faktörleri arasındaki ilişkinin yeni üretilen fiyat serilerine yansıtılması,
- Bu fiyat serilerinin portföye uygulanması,
- İlgili güven düzeyinde RMD rakamının hesaplanması.

Çalışmada riske maruz değerinin hesaplanmasında her hisse senedi için 10 000 sayı üretilmiş ve bu üretilen sayılar Cholesky ayrışım matrisi transpozunu ile çarpılarak Monte Carlo simülasyon değerleri elde edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hisse senetlerinin getirilerine ilişkin betimleyici istatistikler Çizelge 1'de sunulmuştur. Her biri 498 günlük kapanış fiyatlarından oluşan hisse senetleri arasında en düşük standart sapmaya sahip hisse senedi 0.03898875 ile YAPRK iken, en yüksek standart sapmaya sahip hisse senedi ise 0.05844668 ile IZTAR'dır. Bununla birlikte ortalama getirisi en düşük hisse senedi 0.00047292 ile TACTR'dir. Bu bulgular IZTAR'ın ilgili dönemde en riskli hisse senedi olduğunu göstermektedir.

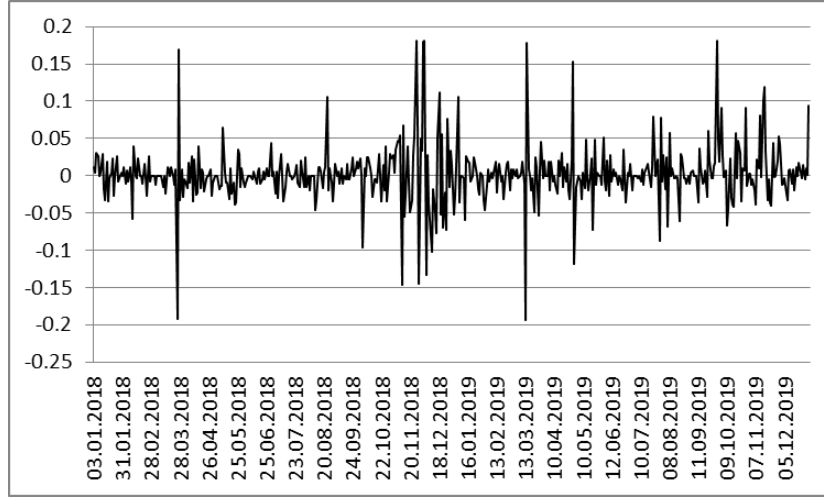
Çizelge 1. Hisse senetlerinin getirilerine ilişkin betimleyici istatistikler

Betimleyici İstatistikler	YAPRK	TACTR	IZTAR
Gözlem	498	498	498
Standart Sapma	0.03898875	0.04964913	0.05844668
Varyans	0.00152012	0.00246504	0.00341601
Basıklık	8.053	6.769	3.565
Çarpıklık	0.521	0.228	0.436
Ortalama	0.00187641	0.00047292	0.00168427
Minimum	-0.19306610	-0.22270582	-0.22314355
Maksimum	0.18121719	0.18232156	0.18232156

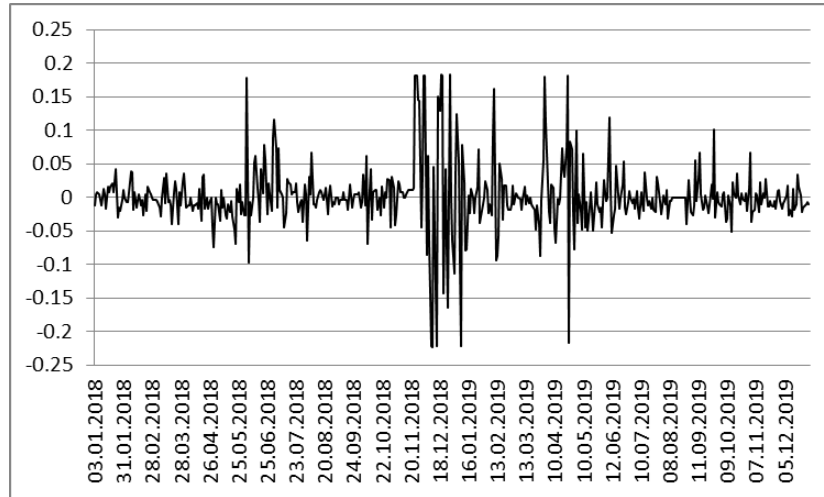
Şekil 1'de YAPRK hisse senedinin getirisinde özellikle Mart aylarında önemli değişimler olduğu ve oynaklığın arttığı görülmektedir.

Şekil 2 değerlendirildiğinde TACTR hisse senedi getirisinde özellikle Aralık 2018 - Ocak 2019 ve Nisan-Mayıs 2019 tarihlerinde oynaklığın arttığı görülmektedir.

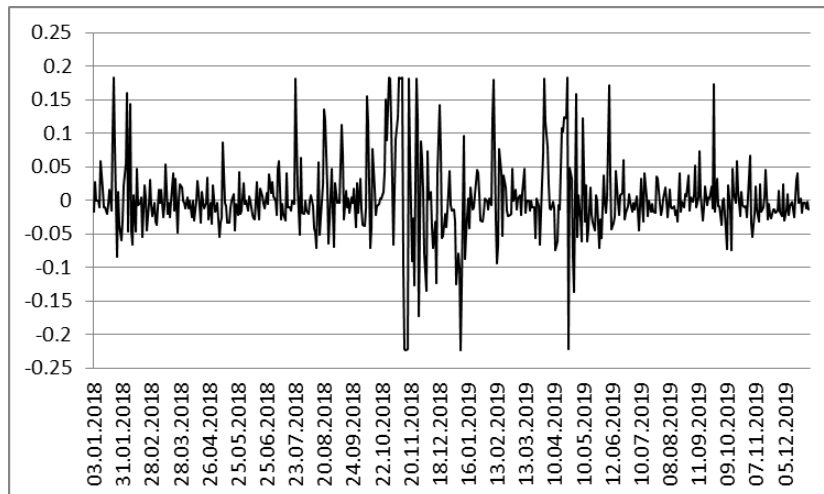
Şekil 3'de ise IZTAR hisse senedinin getirisinde özellikle 2018 yılı Kasım ayında oluşan yüksek oynaklık düzeyinin 2019 yılı Nisan ayında yeniden önemli bir artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 1. YAPRK hisse senedi getirisine ilişkin zaman serisi



Şekil 2. TACTR hisse senedi getirisine ilişkin zaman serisi



Şekil 3. IZTAR hisse senedi getirisine ilişkin zaman serisi

Hisse senetlerinin getirilerine ilişkin korelasyon matrisi incelendiğinde getirilerin korelasyon değerlerinin pozitif yönlü olduğu saptanmıştır. Buna göre IZTAR ve TACTR getirileri arasında pozitif yönlü zayıf ilişki (0.396098) mevcut iken, IZTAR ve YAPRK getirileri arasında pozitif yönlü çok zayıf ilişki (0.170198) bulunmaktadır (Çizelge 2).

Çizelge 2. Hisse senetlerinin getirilerine ilişkin korelasyon matrisi

	YAPRK	TACTR	IZTAR
YAPRK	1		
TACTR	0.262106	1	
IZTAR	0.170198	0.396098	1

Hisse senedi getirilerine ilişkin varyans kovaryans matrisi Çizelge 3’de verilmiştir. Buna göre matrisin köşegen (diyagon) değerleri IZTAR hissesine ait oynaklık düzeyinin TACTR ve YAPRK hisse senetlerinin oynaklık düzeyinden fazla olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu IZTAR ve TACTR hiss senetleri arasındaki birlikte hareket etme eğilimi (0.001147), IZTAR ve YAPRK arasındaki eğilimden (0.000387) daha yüksektir.

Çizelge 3. Hisse senedi getirilerine ilişkin varyans kovaryans matrisi

	YAPRK	TACTR	IZTAR
YAPRK	0.001517	0.000506	0.000387
TACTR	0.000506	0.002460	0.001147
IZTAR	0.000387	0.001147	0.003409

Çizelge 4’te Cholesky ayrışım matrisi ve Çizelge 5’te bu matrisin transpozu verilmiştir.

Çizelge 4. Cholesky ayrışım matrisi

	YAPRK	TACTR	IZTAR
YAPRK	0.00151700	0.00050600	0.00038700
TACTR	0.00050600	0.00246000	0.00114700
IZTAR	0.00038700	0.00114700	0.00340900

Çizelge 5. Cholesky ayrışım matrisi transpozu

	YAPRK	TACTR	IZTAR
YAPRK	0.00000271	0.00000246	0.00000249
TACTR	0.00000246	0.00000762	0.00000693
IZTAR	0.00000249	0.00000693	0.00001309

Bankacılık Düzenleme ve Denetleme Kurumu (BDDK) tarafından bankalara güven düzeyinin % 99 olarak kullanılma zorunluluğu getirilmiştir. Güven düzeyinin yükselmesi hesaplanan riske maruz değeri de artıracaktır. Ayrıca BDDK yönetmeliğine göre bankaların elde tutma süresini 10 gün olarak belirleme zorunluluğu bulunmaktadır (Demireli ve Taner, 2009).

Çalışmada % 95 ve % 99 güven aralıklarında IZTAR, TACTR ve YAPRK hisse senetlerinden eşit ağırlıklı olarak oluşturulmuş 30 000.00 TL değerindeki varsayımsal bir portföyün riske maruz değerleri hesaplanmıştır. Buna göre % 95 güven aralığında 1 günlük riske maruz değer portföy toplam değerinin % 7.70’i iken; bu oran portföyü 10 gün elde tutma sonucunda % 24.36’ya yükselmektedir.

Güven aralığının % 99 olarak belirlendiği durumda ise bu oranlar 1 günlük ve 10 günlük için sırasıyla % 10.94 ve % 34.61'dir (Çizelge 6). Aktan (2007) tarafından MB Döviz Alış kurlarından oluşan veri seti ile yapılan çalışmada 10 günlük elde tutma süresine göre riske maruz değer oranlarının % 95 ve % 99 güven düzeylerine göre sırasıyla % 13.66 ve % 19.33 olduğu tespit edilmiştir. İMKB30 endeksi ve devlet iç borçlanma senetleri portföylerine ilişkin riske maruz değerlerinin hesaplandığı başka bir çalışmada % 95 güven düzeyinde, 1 günlük ve 10 günlük elde tutma süresinde riske maruz değer oranı sırasıyla % 9.02 ve % 28.52 iken; bu oranların % 99 güven düzeyinde sırasıyla % 12.82 ve % 40.55 olduğu saptanmıştır (Taş ve İltüzer, 2008). Euro, Altın ve ABD Doları'na ait verilerle eşit ağırlıkta oluşturulan portföyün riske maruz değer oranı ise % 99 güven düzeyi ve 1 günlük elde tutma süresine göre % 1.68 olarak hesaplanmıştır (Demireli ve Taner, 2009). Yıldırım ve Çolakyan (2014) ise BİST100 endeksi, BİST30 endeksi, Dolar, Euro ve Pound verilerinden oluşturdukları bir portföy için % 99 güven düzeyinde 1 günlük riske maruz değer oranını % 1.90 olarak hesaplamışlardır. Banka endeksinde yer alan beş hisse senedinden eşit ağırlıkta oluşturulan bir portföyün riske maruz değerinin hesaplandığı başka bir çalışmada ise portföyün riske maruz değer oranı % 99 güven düzeyi ve 10 günlük elde tutma süresine göre 2015, 2016 ve 2017 yılları için sırasıyla % 18.80, % 16.37 ve % 11.99 olarak hesaplanmıştır (Bayram ve Kısava, 2019). Bu çalışmalar bütünsel olarak değerlendirildiğinde farklı dönemlerde yapılan çalışmalarda yatırım araçlarının riske maruz değerlerinin farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar önceki çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında tarım sektörü hisse senetlerinden oluşan bir portföyde riske maruz değer oranının genellikle daha fazla olduğu görülmektedir. Bu nedenle tarım sektörü hisse senetlerinden oluşan portföy riskinin daha yüksek olduğu söylenebilir.

Çizelge 6. Monte Carlo simülasyon yöntemine göre portföyün riske maruz değerleri

Portföy Toplam Değeri (TL)			
30 000.00			
Elde Tutma Süresi	Değişkenler	% 95 Güven Aralığı	% 99 Güven Aralığı
1 Gün	Riske Maruz Değer (TL)	2 311.02	3 283.33
	Riske Maruz Değer Oranı	% 7.70	% 10.94
10 Gün	Riske Maruz Değer (TL)	7 308.08	10 382.82
	Riske Maruz Değer Oranı	% 24.36	% 34.61

SONUÇ

Finansal varlıklarda görülen fiyat dalgalanmaları sermaye piyasasında belirsizliğe neden olmakta ve bu belirsizlik yatırımcılar açısından önemli bir risk oluşturmaktadır. Bu nedenle yatırımcılar açısından risk yönetimi ve buna ilişkin araçların kullanımı önem arz etmektedir. Bu araştırmada risk yönetiminde yararlanılan yöntemlerden biri olan Monte Carlo simülasyonu tarım sektörü hisse senetlerinden oluşan bir portföyün riske maruz değerini hesaplamak için kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlar tarım sektörü hisse senetlerinden (IZTAR, TACTR, YAPRK) oluşan bir portföyü 10 gün elde tutma süresinde % 95 ve % 99 güven düzeylerinde sırasıyla % 24.36 ve % 34.61 oranında risk bulunduğunu göstermektedir. Aynı yöntemle hesaplanmış diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında 10 gün elde tutma süresinde bu risk oranının döviz (% 95 ve % 99 güven düzeylerinde sırasıyla % 13.66 ve % 19.33), bankacılık hisse senetleri (% 99 güven düzeyinde % 18.80) ve devlet iç borçlanma senetlerinden (% 95 ve % 99 güven düzeylerinde sırasıyla % 6.35 ve %

9.11) oluşan portföylerin risk düzeyinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Finansal varlıkların yer aldığı sermaye piyasasında bu varlıkların fiyatı ulusal ve küresel ölçekte meydana gelen gelişmeler, şirket performansı, izlenen para politikaları ve doğal afetler gibi faktörlerden etkilenmektedir. Ancak fiyatı belirleyen temel unsurlar bu varlıklara ilişkin arz ve taleptir. Bu nedenle araştırma sonucunda elde edilen yüksek risk düzeyi, fiyatı belirleyen diğer faktörlerin yanı sıra talebi oluşturan yatırımcı kararlarıyla da ilişkilendirilmelidir. Dolayısıyla bundan sonraki çalışmalarda tarım sektörü hisse senetlerinden oluşan portföy riskinin diğer portföylere göre daha yüksek olmasının nedenlerini inceleyen ve yatırımcı kararlarını belirleyen faktörleri de dikkate alan araştırmaların yapılması önerilmektedir. Bununla birlikte tarım sektörü hisse senedi fiyatlarında gözlenen bu dalgalanmalar ilgili dönemlerde tarım sektörünü etkileyebilecek petrol fiyatları, tarım ürünü fiyatları veya döviz kurundaki değişimlerle ilişkili olabilir. Bu değişimlerin yatırımcı kararlarında etkili olabileceği düşünülmekle birlikte bunlarla ilgili sonuçlara ulaşabilmek için ilgili değişkenlerle hisse senedi fiyatlarının nedensellik ilişkisi incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- Akan B, Oktay A, Tüzün T, 2003. Parametrik Riske Maruz Değer Yöntemi ve Türkiye Uygulaması. Bankacılar Dergisi, 14(45): 29-39.
- Aktan B, 2007. Ticarî Bankalarda Risk Yönetimi ve Monte Carlo Var Simülasyon Yöntemiyle Portföy Riskinin Hesaplanması. Adnan Menderes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Anonim, 2020. Kamuyu Aydınlatma Platformu, Sektörler, <https://www.kap.org.tr/tr/Sektorler> (Erişim Tarihi: 07.04.2020).
- Avşarlıgil N, 2020. Bulanık Programlamayla Portföy Optimizasyonu Üzerine Bir Uygulama. Pamukkale Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, Sayı 38: 197-209.
- Avşarlıgil N, Demir Y, Doğru E, 2015. Riske Maruz Değer Ölçüm Yöntemleri Aracılığıyla BIST'te İşlem Gören Spor Kulüpleri Üzerine Bir Uygulama. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 16(1): 81-107.
- Bayram O, Kısava ZS, 2019. Riske Maruz Değer Analizi Üzerine Bir Uygulama: Türkiye'den Bulgular. Avrasya Sosyal ve Ekonomi Araştırmaları Dergisi, 6(1): 269-279.
- Bolgün E, Akçay B, 2005. Risk Yönetimi, 2. Basım, Scala Yayıncılık, İstanbul.
- Demireli E, Taner B, 2009. Risk Yönetiminde Riske Maruz Değer Yöntemleri ve Bir Uygulama. Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 14(3): 127-148.
- Embrechts P, Puccetti G, 2010. Risk Aggregation. In: Copula Theory and Its Applications. (Eds: P. Jaworski, F. Durante, W. Hardle, and T. Rychlik), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 111-126.
- Eser Ö, 2010. Piyasa Riski Ölçümü Olarak Riske Maruz Değer ve Hisse Senedi Portföyleri İçin Bir Uygulama, Kadir Has Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Jorion P, 2007. Value at Risk: The New Benchmark for Managing Financial Risk. (Third edition), McGraw-Hill, USA, 602 pp.
- Kavrar Ö, Yılmaz B, 2019. Riske Maruz Değer Yöntemiyle Portföy Riskinin Belirlenmesi. Marmara Üniversitesi Öneri Dergisi, 14(52): 486-508.
- Koldere Akın Y, Akdoğan U, 2012. Finansal Piyasalarda Risklerin Belirlenmesinde Riske Maruz Değer Yöntemine İlişkin Bir Uygulama. Trakya Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 14(1): 225-236.
- Korkmaz T, Pekkaya M, 2012. Excel Uygulamalı Finans Matematiği. 3. Baskı, Ekin Basım Yayın, Bursa.

- Küçük F, 2010. Kredi Riski Yönetiminde Monte Carlo Simülasyon Yöntemi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özden ÜH, 2007. Riske Maruz Değer (RMD) Hesaplama Yöntemleri: İMKB Üzerine Uygulama. Öneri, 7(28): 279-285.
- Şener C, 2018. Monte Carlo Simülasyonu ile Hisse Senedi Fiyat Tahminleri. İstanbul Aydın Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, İşletme Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, 159 sy.
- Taş O, İltüzer Z, 2008. Monte Carlo Simülasyon Yöntemi ile Riske Maruz Değerin İMKB 30 Endeksi ve DİBS Portföyü Üzerinde Bir Uygulaması. Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 23(1): 67-87.
- Uçkun N, Kandemir S, 2008. Risk Ölçümünde Riske Maruz Değer Metodolojisi ve İMKB’de Bir Uygulama. Muhasebe ve Finansman Dergisi, Sayı 38: 123-131.
- Ural M, 2009. Riske Maruz Değer Hesaplamasında Alternatif Yaklaşımlar. BDDK Bankacılık ve Finansal Piyasalar, 3(2): 63-86.
- Usta Ö, 2008. İşletme Finansı ve Finansal Yönetim. Detay Yayıncılık, Ankara.
- Usta Ö, Demireli, E., 2010. Risk Bileşenleri Analizi: İMKB’de Bir Uygulama. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 6(12): 25-36.
- Yıldırım H, Çolakyan A, 2014. Finansal Yatırım Araçlarında Riske Maruz Değer Uygulaması. Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 29(1): 1-24.
- Yıldırım H, Kantar, G, 2018. Sistemik ve Sistemik Olmayan Risk Politikası: BIST100’de İşlem Gören Seçilmiş Şirketlere Ait Hisse Senetlerinden Oluşturulan Portföy Üzerine Bir Uygulama. The Second International Conference on Current Trends in the Middle East 2018, 5-9 November, Tekirdağ/Turkey.
- Zhu H, Liu T, Zhou E, 2020. Risk Quantification in Stochastic Simulation under Input Uncertainty. ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation, 30(1): 1-24.

Şanlıurfa Bölgesinde Farklı Yıllarda Çırçırlanmış Pamuğun Lif Kalitesine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi

Ramazan SAĞLAM¹, Zehra UYGUNER¹, Ferhat KÜP^{1*}

ÖZET: Pamuğun kalite standartlarının yıllar itibari ile tespit edilmesi gereklidir. Çünkü pamuk endüstriyel bir üründür dolayısıyla verimin yüksek olması ve kalite özelliklerinin istenilen standartta olması çok önemlidir. Bu çalışma, 2013, 2014, 2015 yıllarında Şanlıurfa ilinde üretim yapan 21 adet çırçır fabrikasından alınan pamuk numunelerinin kalite standartlarını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Numunelerin analizi Şanlıurfa Ticaret Borsasında yapılmıştır. Özellikle LEN (uzunluk), STR (mukavemet), ELG (elastikiyet), +B (sarılık), TR-CNT (yabancı madde sayısı) ve TR-GRADE (yabancı madde derecesi) gibi kalite standartları incelenmiştir. İncelenen özellikler yüzdesel olarak standartların altında kalmıştır. Çırçırma sistemleri arasında sawgin makinelerinin pamuk kalite özelliklerine etkisinin daha iyi olduğu ve tercih edilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen bulgular, pamuk özelliklerinde görülen bazı olumsuzlukların giderilmesi için sonraki yıllarda yapılacak çalışmalara yol gösterici olabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Çırçırma, kalite, pamuk, standart, Şanlıurfa

Determination of Factors Affecting Fiber Quality of Cotton Ginned in Different Years in Şanlıurfa Region

ABSTRACT: The quality standards of cotton need to be determined over the years. Because cotton is an industrial product, so it is very important that the yield is high and the quality characteristics are at the desired standard. This study was carried out to determine the quality standards of cotton samples taken from 21 ginning factories producing in Şanlıurfa in 2013, 2014 and 2015. The analysis of the samples were made in Şanlıurfa Commodity Exchange. In particular, quality standards such as LEN (length), STR (strength), ELG (elongation), + B (yellowness), TR-CNT (trash count) and TR-GRADE (trash grade) have been analyzed. As a result, the investigated features remained below the standards in percentage. Among the ginning systems, it has been determined that the effect of sawgin machines on cotton quality properties is better and should be preferred. Findings obtained from this study may be a guide for future studies to eliminate some of the problems about cotton standards.

Keywords: Ginning outturn, quality, cotton, standard, Şanlıurfa

¹ Ramazan SAĞLAM (Orcid ID: 0000-0002-6740-8823), Zehra UYGUNER (Orcid ID: 0000-0002-0833-6284), Ferhat KÜP (Orcid ID: 0000-0001-9028-3224), Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ferhat KÜP, e-mail: ferkup63@harran.edu.tr

Bu çalışma Zehra UYGUNER'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Pamuk, lifi ile tekstil endüstrisinde, yağı ile yağ endüstrisinde ve aynı zamanda küspesi ile hayvan yemi olarak kullanılan önemli bir endüstri bitkisidir. Artan nüfus artışı ile pamuk ihtiyacını kantitatif ve kalitatif olarak karşılamak büyük bir öneme sahiptir. Uluslararası Pamuk İstişare Komitesi (ICAC) verilerine göre; 2019/2020 sezonunda Dünya’da pamuk üretim miktarında ilk 6 ülke; Çin, Hindistan, ABD, Brezilya, Pakistan ve Türkiye’dir (ICAC, 2020). Türkiye İstatistik Kurumu 2019 verilerine göre Türkiye’de lifli pamuk üretimi 814000 ton olarak gerçekleşmiştir. Şanlıurfa ise toplam lifli pamuk üretiminde 300906 ton ile toplam üretimin yaklaşık %37’sini gerçekleştirmiştir (TÜİK, 2020). Pamuk üretiminde üretilen miktarın yanında pamuk kalitesinin de büyük bir önemi vardır. Dünyada pamuğun sınıflandırılması ve standardizasyonunda ABD öncü ülkedir. Diğer ülkeler ABD’yi referans almakla birlikte ülkelerinin özelliklerini de ilave ederek pamuk standartlarını oluşturmuştur. Türkiye’de de benzer bir uygulama söz konusudur (Sabır ve Güzel, 2010). Türkiye’de “Preslenmiş Pamukların Standardizasyonuna İlişkin Tebliğ” 27.07.2001 tarihli ve 24475 sayılı Resmi Gazetede yayınlanmıştır. Bu Tebliğ ile kısa, orta ve uzun elyafli pamuk gruplarının sınıf ve tipleri belirlenmiştir. Yine aynı Tüzüğe dayanılarak çıkarılan “Preslenmiş Pamuk Balya Ambalajlarına İlişkin Tebliğ” ile balyalamaya ilişkin standartlar belirlenmiştir (Anonim, 2020a). Pamuk kalitesine erken veya geç hasat, pamuğun cinsi, elle veya makinalı toplama, meteorolojik şartlar vb. birçok kriter etki etmektedir. Terzi ve Kaynak (2019), makinalı hasadın elle hasattan daha geç yapılmasından dolayı pamuğun nem, çiğ, yağmur, güneş gibi doğa koşullarına daha fazla maruz kaldığını, bunun da lif renginin matlaşmasına ve çepel oranının fazla olmasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Lif kalitesi önemli bir olgudur. Lifin, rengi, inceliği, kalınlığı, mukavemeti, üniformitesi, elastikiyeti, olgunluk derecesi gibi çeşitli özellikler kalite üzerine etki eden önemli faktörlerdendir (Tümer, 2010). Karademir ve ark. (2005), makinalı hasatta çırcır randımanı ve lif parlaklık oranı değerinin azaldığını, buna karşılık çepel alanı ve çepel miktarı gibi yabancı madde miktarının ise arttığını bildirmişlerdir. Kütlü pamuğun çırcırılması ile tohum ve lif unsurları birbirinden ayrılmaktadır. Bu iki unsur; taraklanma, çiçeklenme dönemleri ile hasat depolama ve çırcırlama aşamalarında, kalite yönünden birbirlerine etkili olmaktadır. Özellikle, tohum kalitesi lif kalitesine olumlu ya da olumsuz yönde etkileyebilmektedir (Çopur ve Birgül, 2016). Pamuk bitkisinin büyüme ve gelişmesi hem düşük sıcaklıklardan hem de yüksek sıcaklıklardan olumsuz yönde etkilenmektedir. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen değişimler yüksek sıcaklıklarda meydana gelen değişimlerden daha etkili olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda kuru madde üretimi azalmakta, yüksek sıcaklıklarda ise aşırı solunum nedeniyle kuru madde birikimi az olmaktadır (Haliloğlu, 2015). Yaşar ve ark. (2017) pamukta farklı zamanlarda kesilerek uzaklaştırılan tepe sürgünün lif uzunluğu ve kaliteye olan etkisini incelemişlerdir. Sonuçta daha yüksek lif verimi elde edilmiş lif kalitesi yönünden lif uzunluğu dışında herhangi bir etki görülmediğini bildirmişlerdir. Arevalo ve ark. (2008) yüksek sıcaklıklarda pamuk lif veriminin azaldığını ve aynı zamanda bitkinin solunum ile karbon dengesine etkileri nedeniyle verim değişkenliğine neden olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışma, 2013, 2014, 2015 yıllarında, Şanlıurfa ili organize sanayi bölgesinde bulunan 21 adet çırcır ve prese fabrikasından alınan farklı tip pamuk örneklerinin Şanlıurfa Ticaret Borsasında analizlerinin yapılması ve sonuçların yıllara göre değişimini belirlemeye yönelik olarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçların ışığında kalite standardının altında kalan değerlerin neler olduğu ve çırcırlama sistemleri arasındaki fark ortaya çıkarılmıştır. Özellikle bu çalışmanın, kalite standartlarının altında kalan değerlerin nedenleri ve çözüm yolları ile ilgili yapılacak sonraki çalışmalara yön vermesi beklenmektedir.

MATERYAL VE METOT

Çırcır ve Prese Fabrikaları

Bu çalışmada ilk olarak Şanlıurfa ili organize sanayi bölgesindeki 21 adet çırcır ve prese fabrikası belirlenmiş ve 2013, 2014, 2015 yıllarında, depolanan pamuklardan örnek alınıp, ticaret borsasında analiz ve incelemesi yapılmıştır. Elde edilen analiz sonuçları ile pamuk liflerinde aranan standart özelliklerin karşılaştırmalı olarak işletmeler bazında incelenmesi yapılmıştır. 21 adet çırcır fabrikasından 18'inde rollergin, 2'sinde rotoibar ve 1'inde sawgin sistemi kullanılmaktadır.

Pamuk

Bölgede yaygın olarak yetiştirilen Stoneville (STV 453), Stoneville (STV 468), Beyaz Altın (BA119) ve Candia gibi pamuk çeşitlerinin standart özellikleri taşıyıp taşımadığı Şanlıurfa Ticaret Borsasında yapılan analizler sonucu ortaya çıkarılmıştır.

Laboratuvar Analizleri

İncelemeye alınan işletmelerdeki çırcırlanmış lifler rastgele seçilip alınarak Şanlıurfa Ticaret Borsasında analiz edilmiştir. Şanlıurfa Ticaret Borsasında; Pamuğun lif uzunluğu (Uhm-len), kirlilik (Trash), çepel yüzdesi (Area), yabancı madde oranı (Cnt), uzun elyaf yüzdesi, kısa elyaf yüzdesi (Unf), dayanıklılığı (Str), elastikiyet (Elg), inceliği (mic), iplik eğilebilirliği (Sci), iplik olabilirliği (Csp), renk sınıfı (C-g), parlaklığı (Rd) ve sarılığı (+b) gibi özellikler saptanmıştır. Araştırmada pamuk lif kalite özelliklerinin belirlenmesinde Çizelge 1'deki belirlenen kriterler dikkate alınmıştır.

Çizelge 1. Pamuk lifinin standartları (Anonim, 2020b; Anonim, 2020c)

	Çok Kötü, kötü		Vasat		İyi		Çok iyi	
Uzunluk	(-) - 25.3		25.4-28.5		28.6-34.8		34.9-(+)	
Elyaf düzgünlüğü	(-)-76, 77- 79		80-82		83-85		86-(+)	
Elastikiyet	(-)-4.9, 5.0-5.8		5.9-6.7		6.8-7.6		7.7-(+)	
Test edilen elyaf sayısı	300-(-), 300-399		400-499		500-599		600-(+)	
Parlaklık	40-(-), 40-59		60-69		70-79		80-85	
Sarılık	18-(+), 13-18		11-13		8-10.5		48	
Renk sınıfı	71-61		51		41-31		11-21	
	sawgin	rollergin	sawgin	rollergin	sawgin	rollergin	sawgin	rollergin
Yabancı madde alanı	7.0-(+), 4.0-7.0	10.6-(+), 7.8-10.5	2.0-4.0	6.7-7.7	1.2-2	5.3-6.6	1.2	5.2
Yabancı madde sayısı	110-(+), 109-81		80-70		69-51		50-40	
Yabancı madde değeri	7-6		5-4		3-2		1-(-)	
Kısa elyaf yüzdesi	17-(+), 14-17		10-13		6-9		(-)-5	
İplik olabilme gücü	(-)-109, 110-129		130-140		141-159		160-(+)	
Rutubet	(-)-6.9, 7.0-7.9		8.0-8.5		8.6-8.9		9.0-12.0 (+)	
Elyaf inceliği	6.0-(+), 1.8-2.9		5.0-5.9		4.0-4.9		3.0-3.9	
Mukavemet	(-)-23, 24-25		26-28		29-30		31-(+)	
Olgunluk	(-)-0.125		0.125-0.25		0.25-0.50		0.5-(+)	

Bu standart değerler aşağıdaki şekilde değerlendirmeye alınmıştır.

SCI değerinin $130 <$ olduğu durum da iplik eğrilebilirliğinin standart değerde olduğu kabul edilmiştir.

MIC değerinin 4.3-4.9 arasında olduğu durumlarda iplik inceliğinin standart değerde olduğu kabul edilmiştir.

MAT değerinin 0.125-0.5 (+) arasında olduğu durumlarda pamuk olgunluğunun standart değerde olduğu kabul edilmiştir.

LEN değerinin 29-32 arasında olduğu durumlarda pamuk uzunluğunun standart değerlerde olduğu kabul edilmiştir.

AMT değerinin ne kadar yüksek olursa o kadar iyi olduğu kabul edilmiş olup, yıllara göre alınan verilerde 400< standarda yakın olduğu kabul edilmiştir.

UNF değerinin 80-86 arasında olduğu durumlarda elyaf uzunluğunun standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

SFI değerinin 5-10 arasında olduğu durumlarda kısa elyaf yüzdesinin standart değere yakın olduğu ve değer düşük olmasının daha iyi olduğu kabul edilmiştir.

STR değerinin 21-31 arasında olduğu durumlarda elyaf dayanıklılığının standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

ELG değerinin 5.9 ile 7.7 arasında olduğu durumlarda elyaf esnekliğinin standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

MOIST değerinin 7-8.6 arasında olduğu durumlarda nem yüzdesinin standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

Rd değerinin 40-85 arasında olduğu durumlarda elyaf parlaklığının standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

+b değerinin 4-8 arasında olduğu durumlarda elyaf sarılık yüzdesinin standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

C-G değerinin 11-61 değerleri arası iyi 41 değerinin orta değer olduğu durumlarda renk sınıfının standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

Tr CNT değerinin 50-80 değerleri arasında olduğu durumlarda yabancı madde sayısı yüzdesinin standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

Tr AREA değerinin 1-2 arasında olduğu durumlarda çepel yüzdesinin standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

Tr GRADE değerinin 1-7 arasında olduğu durumlarda pamuktaki kirlilik yüzdesinin standart değere yakın olduğu kabul edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

2013 Yılı Verilerine Göre Lif Analiz Sonuçları

2013 yılı için 21 adet pamuk çırçır işletmelerinden alınan örnekler Şanlıurfa Ticaret Borsasında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. 2013 yılı pamuk lif özellikleri

İşletme sayısı	SCI	MIC	MAT	LEN	AMT	UNF	SFI	STR	Çırcırlama Sistemi
1	117	5.5	0.94	28.2	607	83.7	8.3	27.4	Rollerjin
2	160	4.29	0.93	29.3	558	86.5	7.2	32.3	Rollerjin
3	145	4.63	0.91	29.1	525	84.6	7.8	32.4	Rollerjin
4	157	4.67	0.92	29.7	561	85.5	8	33.2	Rollerjin
5	148	4.78	0.92	29	533	86	8.3	31.3	Rollerjin
6	145	4.48	0.92	27.2	424	84	9.1	29.5	Rollerjin
7	159	4.56	0.93	29.4	533	86.2	7.1	32.8	Rollerjin
8	159	4.23	0.91	27.8	456	85	8.4	31.3	Rollerjin
9	129	5.12	0.92	28.8	446	83.4	8.8	30.8	Rollerjin
10	154	4.42	0.93	28.6	487	85.9	7.2	32.2	Rollerjin
11	162	4.64	0.95	29	403	86.2	6.8	34.8	Rollerjin
12	155	4.71	0.93	26.9	509	86.1	7.9	32.7	Rollerjin
13	146	4.47	0.9	28.8	505	84.8	9	32.3	Rollerjin
14	131	4.58	0.9	27.8	506	83.1	9	30.2	Rollerjin
15	149	4.71	0.94	29.1	559	85.9	7.3	31.3	Rollerjin
16	160	4.75	0.95	28.6	544	86.5	7.8	34.4	Rollerjin
17	153	4.63	0.92	28.5	567	85.8	8.5	32.8	Rollerjin
18	141	4.54	0.92	28.2	588	84.5	8.6	31.5	Rollerjin
19	146	4.61	0.83	29.2	509	85.4	7.9	31.2	Rotobar
20	164	3.5	0.87	29.9	595	84.1	8.1	30.7	Rotobar
21	146	4.97	0.94	20.8	547	85.6	7.5	31.2	Sawgin

Çizelge 2'nin devamı

	ELG	MOIST	Rd	+B	C-G	Tr CNT	Tr AREA	Tr GRADE	Çırcırlama Sistemi
1	8.2	7.5	72.1	7.7	41-51	82	1.44	8	Rollerjin
2	8.4	8.7	73.2	8.4	41	83	1.9	8	Rollerjin
3	7.3	9.2	68.6	8.5	41-51-42	43	1.47	8	Rollerjin
4	7.9	8.8	75.7	8.2	31-41	45	0.52	4	Rollerjin
5	7.9	7.8	69.3	7.7	41-51	114	1.71	8	Rollerjin
6	8.1	8	69.6	8.2	51-41-52	101	1.84	8	Rollerjin
7	8.6	9.1	73.9	8.4	41	92	1.31	7	Rollerjin
8	8.4	7.9	76.5	8.4	31-41	48	0.82	5	Rollerjin
9	7	7.6	67.1	7.7	51	75	2.09	8	Rollerjin
10	8.8	8.2	71.5	8.3	41-51-31-42	76	2.34	8	Rollerjin
11	8.7	7.2	72.9	8.4	41	85	1.36	7	Rollerjin
12	8	7.9	73.3	7.9	41	77	1.39	7	Rollerjin
13	7.6	7.9	67.4	8.8	51-52	138	2.85	8	Rollerjin
14	7.6	7.6	71.1	9.1	41-42	75	1.92	8	Rollerjin
15	8.5	8	71.2	7.9	51-41	83	2.06	8	Rollerjin
16	8.9	8	71.8	8	41-51	84	1.49	7	Rollerjin
17	7.6	9.2	71.4	7.7	41-51	100	1.75	8	Rollerjin
18	8	9.4	68.5	8.3	51-41	103	2.11	8	Rollerjin
19	7.9	7.8	70.5	8.3	41	49	1.3	7	Rotobar
20	7.9	7.3	88.6	8.2	51-41	96	2.33	8	Rotobar
21	8	8.3	73.2	8.2	41	77	1.22	7	Sawgin

SCI (Eğrilebilirlik), MIC (incelik), MAT (Olgunluk) (%), LEN (Uzunluk) (mm), AMT (Test sayısı) (adet), UNF (düzgünlük), SFI (Kısalık) (%), STR (mukavemet), ELG (elastikiyet) (%), MOIST (Rutubet) (%), Rd (Parlaklık), +B (Sarılık) (%), C-G (Renk), Tr CNT (yabancı madde sayısı), Tr AREA (yabancı madde alanı), Tr GRADE (Yabancı madde değeri)

2013 yılında 21 çırçır fabrikasından elde edilen pamuk lif kalite değerlerinin gösterildiği Çizelge 2'ye göre her bir kriterin standartlarla karşılaştırması yapılmıştır. Bu değerlere göre;

SCI : %95.24'ünün iplik olabilme özelliği taşıdığı, %4.76'sının bu özelliği taşımadığı saptanmıştır.

MIC : %80.95'nin elyaf inceliğinin uygun olduğu, %19.04'nün uygun olmadığı yani çok ince yada kaba olduğu saptanmıştır.

MAT: % 100 oranında standart olduğu saptanmıştır.

LEN : % 42.85'inin lif uzunluğunun uygun olduğu, %57.14'ünün ideal uzunlukta olmadığı saptanmıştır.

AMT : %100 oranında standart olduğu saptanmıştır.

UNF : %76.19'unun elyaf düzgünlüğünün standart olduğu, %23.80'inin standart dışı olduğu saptanmıştır.

SFI : %100 oranında standart olduğu saptanmıştır.

STR : %23.82'sinin elyaf dayanıklılığının uygun olduğu, %76.17'sinin uygun olmadığı görülmüştür.

ELG : %23.81'inin elastikiyetinin uygun ölçülerde olduğu, %76.18'inin uygun ölçülerde olmadığı görülmüştür.

MOIST : %71.42'sinin nem miktarının standart değerinde olduğu, %28.57'sinin nem miktarının standart değerinde olmadığı görülmüştür.

Rd : %95.23'ünün parlaklığının uygun olduğu, %4.76'sının uygun değerlerde olmadığı saptanmıştır.

+B : %33.33'ünün sarılık oranının uygun değerinde olduğu, %66.66'sının uygun olmadığı görülmüştür.

C-G : %85.71'inin standart renk sınıfında olduğu, %14.28'inin standardın üstünde iyi olduğu görülmüştür.

Tr-CNT : %57.14'ünde yabancı madde oranının fazla olduğu, %23.80'inin ideal oranlarda olduğu, %19.05'inin standart üstü temiz olduğu görülmüştür.

Tr-AREA: %28.57'sinde çepel yüzdesinin çok fazla olduğu, %61.90'ının da normal oranda olduğu, %9.53'ünün standardın üstünde temiz olduğu görülmüştür.

Tr-GRADE: %38.09'unun standart ölçüde kirli olduğu, %61.90'ının çok kirli olduğu görülmüştür.

Özellikle standart değerlerin altında kalan özellikler LEN (uzunluk), STR (mukavemet), ELG (elastikiyet), +B (sarılık), TR-CNT (yabancı madde sayısı) ve TR-GRADE (yabancı madde değeri) olarak bulunmuştur.

2014 Yılı Verilerine Göre Lif Analiz Sonuçları

2014 yılı için 21 adet pamuk çırçır işletmelerinden alınan örnekler Şanlıurfa Ticaret Borsasında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. 2014 yılı pamuk lif özellikleri

İşletme sayısı	SCI	MIC	MAT	LEN	AMT	UNF	SFI	STR	Çırcırlama Sistemi
1	151	4.7	0.91	29.5	569	85.9	7.7	32.6	Rollergin
2	144	4.8	0.92	27.7	451	86.1	8.2	30.8	Rollergin
3	142	5.04	0.92	29.5	552	85.3	7.7	32.2	Rollergin
4	123	4.79	0.93	28	463	84	10.2	27.9	Rollergin
5	156	4.7	0.92	29.4	537	86.4	7.2	32.6	Rollergin
6	157	4.56	0.93	29.1	533	86.4	7.3	33	Rollergin
7	134	4.52	0.89	28.7	485	84.2	9.6	30.9	Rollergin
8	132	4.98	0.92	20.2	439	85	6	30	Rollergin
9	132	4.62	0.9	28.3	494	83.6	8.4	30.6	Rollergin
10	157	4.76	0.96	30.3	501	86.8	6.8	33	Rollergin
11	132	4.96	0.93	28.2	466	84.5	8.8	30.4	Rollergin
12	142	4.93	0.92	28.2	420	86.1	7.4	31.1	Rollergin
13	145	4.89	0.92	28.9	471	85.8	8	30.8	Rollergin
14	143	4.52	0.93	27.8	782	85	8.4	30.9	Rollergin
15	154	4.92	0.94	29.8	547	86.2	7.7	32.8	Rollergin
16	154	5.12	0.95	30.7	557	86.3	7	32.8	Rollergin
17	140	4.85	0.93	29.1	505	85	7.4	30.4	Rollergin
18	149	4.83	0.93	29.2	494	85.2	7.5	32.6	Rollergin
19	159	4.8	0.94	29.3	501	86.6	7	33	Rotobar
20	154	4.63	0.91	28.9	499	85.4	8.3	33.4	Rotobar
21	142	4.9	0.93	28.5	482	85.4	7.9	30.8	Sawgin

Çizelge 3'ün devamı

	ELG	MOIST	Rd	+B	C-G	Tr CNT	Tr AREA	Tr GRADE	Çırcırlama Sistemi
1	7.9	7.6	66.8	9.1	52-42-51	130	2.07	8	Rollergin
2	7.8	7.5	68.4	8.7	52-42-41	87	1.78	8	Rollergin
3	7.5	7.5	64.6	8.9	52	169	2.84	8	Rollergin
4	8.2	5.8	64.1	8.3	52-62-61-51	109	2.67	8	Rollergin
5	7.7	9	70.8	8.2	41-51	69	1.45	8	Rollergin
6	8	8.3	71.3	9.1	41-42-31	67	1.46	8	Rollergin
7	7.3	7.1	61	7.8	61-62	72	3.19	8	Rollergin
8	7.6	6.3	64	8.3	51-41-52	100	2.92	8	Rollergin
9	7.6	7	66.1	8.1	51	61	2.96	8	Rollergin
10	8.3	8.6	73	7.4	41-51	86	1.74	8	Rollergin
11	7.8	6.8	64.7	8.6	51-52-62	123	2.7	8	Rollergin
12	7.7	7	64.9	8.3	51-62	102	2.05	8	Rollergin
13	7.6	7.4	72.7	8.7	41-42	59	0.85	5	Rollergin
14	8.3	7.6	68.5	8.8	52-42-41-51	96	1.67	8	Rollergin
15	7.8	8.7	70.7	8.6	41-42-51	60	1.52	8	Rollergin
16	8.1	9.3	69.5	8.8	41-42-51	49	1.68	8	Rollergin
17	7.9	7.6	70.4	9.2	42-41	59	1.75	8	Rollergin
18	7.9	9	72.1	8.4	41-51	78	1.34	7	Rollergin
19	8.4	8.6	74.2	8.7	31-41	61	1.08	6	Rotobar
20	7.7	8.1	72.8	8.3	41-51	50	1.3	7	Rotobar
21	7.8	6.7	70.9	9.1	42-41-31	70	1.34	7	Sawgin

2014 yılında 21 çırçır fabrikasından elde edilen pamuk lif kalite değerlerinin gösterildiği Çizelge 3'e göre her bir kriterin standartlarla karşılaştırması yapılmıştır. Bu değerlere göre;

SCI : %95.20'sinin iplik olabilme özelliği taşıdığı, %4.80'inin bu özelliği taşımadığı saptanmıştır.

MIC : %85.71'inin elyaf inceliğinin uygun olduğu, %14.28'inin uygun olmadığı yani çok ince yada kaba olduğu saptanmıştır.

MAT: %100 oranında standart olduğu saptanmıştır.

LEN : %47.61'inin lif uzunluğunun uygun olduğu, %52.38'inin ideal uzunlukta olmadığı saptanmıştır.

AMT : %100 oranında standart olduğu saptanmıştır.

UNF : %100'ünün uygun olduğu saptanmıştır.

SFI : %95.24'ünün standart olduğu %4.76'sının standart dışı olduğu saptanmıştır.

STR : %47.61'inin elyaf dayanıklılığının uygun olduğu, %52.38'inin uygun olmadığı görülmüştür.

ELG : %38.09'unun elastikiyetinin uygun ölçülerde olduğu, %61.90'ının uygun ölçülerde olmadığı görülmüştür.

MOIST : %57.14'ünün nem miktarının standart değerinde olduğu, %42.85'inin nem miktarının standart değerinde olmadığı görülmüştür.

Rd : %100'ünün parlaklığının uygun olduğu saptanmıştır.

+B : %0.09'unun sarılık oranının uygun değerinde olduğu, %99'unun uygun olmadığı görülmüştür.

C-G : %95.23'ünün standart renk sınıfın da olduğu, %4.76'nın standardın üstünde iyi olduğu görülmüştür.

Tr-CNT : %33.33'ünde yabancı madde oranının fazla olduğu, %61.90'ının ideal oranlarda olduğu, %4.76'nın standart üstü temiz olduğu görülmüştür.

Tr-AREA: %42.85'inde çepel yüzdesinin çok fazla olduğu, %52.38'inin da normal oranda olduğu, %4.76'sının standardın üstünde temiz olduğu görülmüştür.

Tr-GRADE: %80.95'inin standart ölçüde kirli olduğu, %19.04'ünün çok kirli olduğu görülmüştür.

Özellikle standart değerlerin altında kalan özellikler LEN (uzunluk), STR (mukavemet), ELG (elastikiyet) ve +B (sarılık) olarak bulunmuştur.

2015 Yılı Verilerine Göre Lif Analiz Sonuçları

2015 yılı için 21 adet pamuk çırçır işletmelerinden alınan örnekler Şanlıurfa Ticaret Borsasında analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2015 yılı pamuk lif özellikleri

İşletme sayısı	SCI	MIC	MAT	LEN	AMT	UNF	SFI	STR	Çırcırlama Sistemi
1	145	4.53	0.93	28.6	456	85.6	7.3	31	Rollergin
2	144	4.86	0.92	27.2	406	86.2	7.5	31.5	Rollergin
3	113	4.58	0.91	27.7	442	82	11.1	28.4	Rollergin
4	139	4.84	0.95	28.8	404	84.8	7.9	31.4	Rollergin
5	129	4.76	0.94	26.6	406	85.4	8.1	29.4	Rollergin
6	129	4.35	0.9	27.4	450	83.8	8.8	30.4	Rollergin
7	140	4.73	0.92	27.9	441	84.5	8.4	32.7	Rollergin
8	151	4.64	0.94	29.2	411	85.7	6.8	33	Rollergin
9	147	4.45	0.91	28.5	458	85.5	7.5	31.6	Rollergin
10	132	4.98	0.91	28	441	85.2	8.2	29.4	Rollergin
11	137	4.56	0.94	28.2	392	83.9	7.4	32.2	Rollergin
12	145	4.63	0.94	28.8	432	84.7	7.5	32.5	Rollergin
13	136	4.7	0.91	28.9	441	83.3	7.3	32.2	Rollergin
14	144	4.51	0.94	28.4	448	84.8	7.7	32.3	Rollergin
15	145	4.69	0.91	29.3	446	84.6	7.2	32.3	Rollergin
16	139	4.87	0.94	28.3	471	85.2	7.6	31.4	Rollergin
17	147	4.7	0.96	28.1	480	84.7	7.1	34.1	Rollergin
18	154	4.72	0.94	29.2	434	86	6.5	33.3	Rollergin
19	147	4.87	0.92	28.6	472	85.3	7.1	32.4	Rotobar
20	143	4.52	0.94	28.2	406	85.1	7.6	31.9	Rotobar
21	150	5.08	0.97	28.1	420	85.3	6.9	33.9	Sawgin

Çizelge 4'ün devamı

	ELG	MOIST	Rd	+B	C-G	Tr CNT	Tr AREA	Tr GRADE	Çırcırlama Sistemi
1	8.1	6.8	67.5	9.1	52-51-42-43	113	1.94	8	Rollergin
2	7.9	7.8	66.7	8	51	132	2.54	8	Rollergin
3	7.8	7.5	60	8	61-62	172	3.79	8	Rollergin
4	8.4	7.6	66.2	9.1	52	131	1.87	8	Rollergin
5	8.5	7.7	60.2	8.1	62	145	3.59	8	Rollergin
6	7.7	7.7	60.3	7.9	61-62	247	3.3	8	Rollergin
7	7.7	8	65.1	8.1	51	103	2.85	8	Rollergin
8	8.3	7.5	66.3	8.9	52	195	3.17	8	Rollergin
9	8.4	7	67.1	8.5	51-52	74	2.25	8	Rollergin
10	7.1	6.3	65.2	8.7	51-52	153	3.27	8	Rollergin
11	8.5	7	64.4	8	51-61	194	2.59	8	Rollergin
12	8.5	7.4	66.7	8.8	51-52	158	2.24	8	Rollergin
13	7.1	7.1	66.6	9	52-42-51	49	1.41	8	Rollergin
14	8.5	7.6	65.4	10.1	52-53-43	189	1.77	8	Rollergin
15	7.3	7	69.5	8.9	41-42-51	94	1.53	8	Rollergin
16	8.1	7	65	8.3	51-52	136	2.63	8	Rollergin
17	8.6	7.3	67.7	9.7	42-52	124	1.93	8	Rollergin
18	8.1	7.1	69.3	8.2	41-51	63	1.56	8	Rollergin
19	7.5	7.6	71.5	8.6	41-51	78	1.2	6	Rotobar
20	8.2	7.7	68.6	8.3	41-51-52	36	1.3	7	Rotobar
21	8.1	7.5	72.7	9.5	32-42-41-31	59	1.36	6	Sawgin

2015 yılında 21 çırçır fabrikasından elde edilen pamuk lif kalite değerlerinin gösterildiği Çizelge 4'e göre her bir kriterin standartlarla karşılaştırması yapılmıştır. Bu değerlere göre;

SCI : %85.72'sinin iplik olabilme özelliği taşıdığı, %14.28'inin bu özelliği taşımadığı saptanmıştır.

MIC : %90.47'sinin elyaf inceliğinin uygun olduğu, %9.52'sinin uygun olmadığı yani çok ince yada kaba olduğu saptanmıştır.

MAT: %100 oranında standart olduğu saptanmıştır.

LEN : %14.28'inin lif uzunluğunun uygun olduğu, %85.71'inin ideal uzunlukta olmadığı saptanmıştır.

AMT : %100 oranında standart olduğu saptanmıştır.

UNF : %95.23'ünün uygun olduğu, %4.76'sinin elyaf düzgünlüğünün uygun olmadığı saptanmıştır.

SFI : %95.22'sinin standart olduğu %4.78'inin standart dışı olduğu saptanmıştır.

STR : %23.80'inin elyaf dayanıklılığının uygun olduğu, %76.19'unun uygun olmadığı görülmüştür.

ELG : %28.57'sinin elastikiyetinin uygun ölçülerde olduğu, %71.42'sinin uygun ölçülerde olmadığı görülmüştür.

MOIST : %90.74'ünün nem miktarının standart değerinde olduğu, %9.52'sinin nem miktarının standart değerinde olmadığı görülmüştür.

Rd : %100'ünün parlaklığının uygun olduğu saptanmıştır.

+B : %19.04'ünün sarılık oranının uygun değerinde olduğu, %80.95'inin uygun olmadığı görülmüştür.

C-G : %90.47'sinin standart renk sınıfında olduğu, %9.52'sinin tip dışı olduğu görülmüştür.

Tr-CNT : %71.42'sinde yabancı madde oranının fazla olduğu, %19.04'ünün ideal oranlarda olduğu, %9.52'sinin standart üstü temiz olduğu görülmüştür.

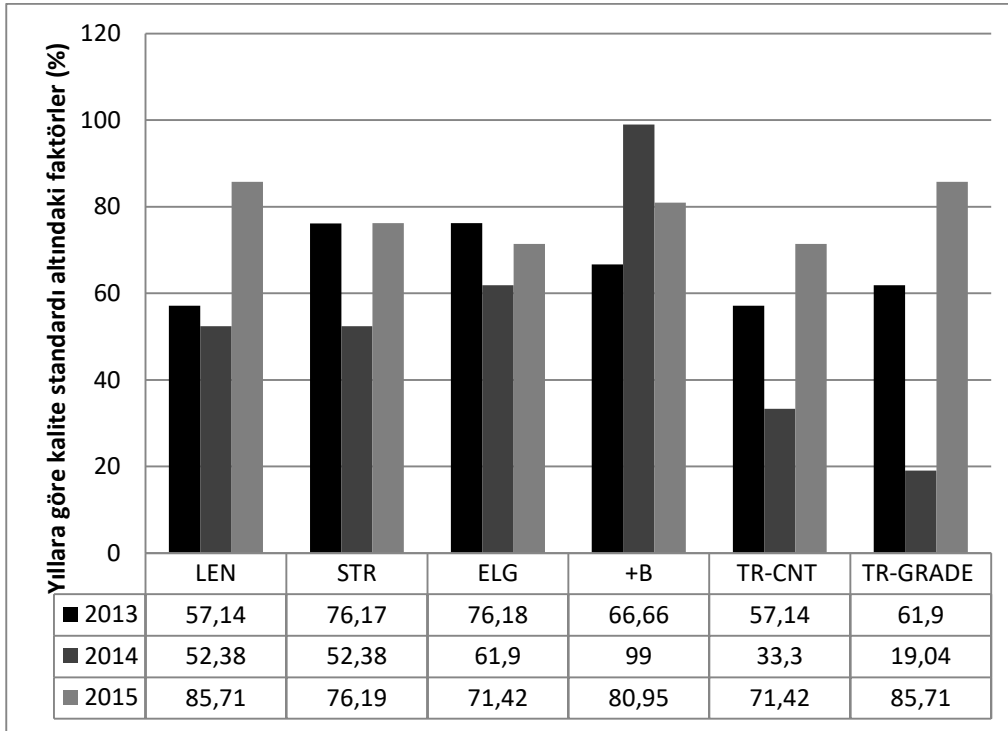
Tr-AREA: %47.6'sinin ideal oranlarda olduğu, %52.3'ünün çok kirli olduğu görülmüştür.

Tr-GRADE: %14.29'unun standart ölçüde kirli olduğu, %85.71'inin çok kirli olduğu görülmüştür.

Özellikle standart değerlerin altında kalan özellikler LEN (uzunluk), STR (mukavemet), ELG (elastikiyet), +B (sarılık), TR-CNT (yabancı madde sayısı) ve TR-GRADE (yabancı madde değeri) olarak bulunmuştur.

2013, 2014 ve 2015 Yıllarında Kalite Standardının Altında Kalan Kriterlerin Karşılaştırılması

2013, 2014 ve 2015 yıllarında pamuk standartlarının altında kalan faktörlerin yıllara göre değişimi Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. 2013, 2014 ve 2015 yıllarında kalite standardının altında kalan değerler

Şekil 1’e göre LEN (uzunluk) değerinde 2014 yılında biraz azalış olmakla birlikte genel olarak tüm yıllarda kalite standartlarının altında kalma yüzdesi fazla bulunmuştur. Lif uzunluğunun (mm) istenilen standartların altında kalmasının birçok faktörleri bulunmaktadır. Terzi ve Kaynak (2019) pamukta el ile yapılan hasatlardaki lif uzunluğunu makinalı hasat ile karşılaştırdıklarında aralarındaki farkın çok önemli olmamakla beraber makinalı hasatta bir miktar daha fazla lif uzunluğu olduğunu bildirmişlerdir. STR (mukavemet) değerinde 2014 yılında azalış olmakla birlikte genel olarak tüm yıllarda kalite standartlarının altında kalma yüzdesi fazla bulunmuştur. Pamukta potasyum noksanlığında lif uzunluğu kısa, lif mukavemeti düşük, lifler ise kalitesizdir. Koza oluşum aşamasında toprak neminde meydana gelecek azalma, mukavemeti düşük, uzun ve ince lif oluşumuna neden olmaktadır (Anonim, 2020d). ELG (elastikiyet) değerinde 2014 yılında bir miktar azalış olmakla birlikte tüm yıllar için yüzdesel olarak rakamlar standardın altında kalmıştır. Agüero ve ark. (2017) 5 farklı hasat sistemine sahip biçerdöverlerle yapılan pamuk hasadını çeşitli kriterler açısından karşılaştırmış ELG (%) değerlerinin en düşük 7,8, en yüksek ise 8,4 olarak bulmuştur. Mathangadeera ve ark. (2020) pamuk lif kalitesini belirlemek için iki ayrı aileye ait toplam 32 örnek üzerinde yaptıkları çalışmada lif uzaması dışındaki özelliklerin benzer olduğunu lif uzamasının ise en yüksek %9,9-%11, en düşük ise %7,7-%8,8 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Benzina ve ark. (2007) istenilen düzeyde uzama ve mukavemete sahip olmayan pamuk elyaflarının çirçirlama sırasında uygulanan gerilmelere ve mekaniksel işlemlere dayanamayacağını belirtmişlerdir. +B değerinde de yıllar itibari

ile genel olarak kalite standartlarının altında kalmıştır. Renk, pamuk hammaddesinin kalite sınıflandırmasında kullanılan en temel kriterlerden biridir (Xu ve ark.,2000). Terzi ve Kaynak (2019) pamukta makinalı hasadın el ile hasada oranla lif inceliği ve elyaf sarılık değerleri yönünden daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Duckett ve ark. (1999) pamukta renk değerine yetiştirme şartlarının (yağış, donmalar, böcekler, mantarlar, toprak, çim vb. İle temas yoluyla lekelenme vb.) ile depolama koşullarının (nem, sıcaklık vb.) etki ettiklerini belirtmişlerdir. Silvertooth (2001) açmış kozaların aşırı derecede yağmura maruz kalması halinde bunun pamuk elyafını beneklendireceğini, grilik ve sarılık değerini yükselteceğini belirtmiştir. TR-CNT değerinde 2014 yılında standardın altında kalma oranı %33 olmakla birlikte diğer yıllarda oran çok yüksek çıkmıştır. Terzi ve Kaynak (2019) yaptıkları çalışmada TR-CNT değerinde makinalı hasadın (58.08) elle hasada (10.87) göre daha fazla olduğunu vurgulamışlardır. Kütlünün makina ile hasat edilmesi; parlaklık (Rd) yabancı madde adedi (Tr Cnt), yabancı madde alanı (Tr Area), yabancı madde derecesi renk derecesi(Tr Grade) değerlerini olumsuz olarak etkilemektedir (Demirtaş, 2006). Karademir ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada elle hasatta çepel miktarını 41.33, makine ile hasatta ise 161.83 olarak bulmuşlardır. TR-GRADE değerinde 2014 yılında standardın altında kalma yüzdesi %19.04 olmakla birlikte diğer yıllarda yüksek çıkmıştır. Özkan ve ark. (2002) iki farklı tür pamukta farklı zamanlarda uygulanan defoliant uygulamasının yaprak döktürmeye olan etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak yaprak döktürücü uygulamaların yabancı madde derecesini etkilemediğini ve %60 veya daha fazla koza açımında yaprak döktürücü uygulamasının lif verimi ya da lif kalitesi üzerine herhangi bir olumsuz etkisi olmadığını bildirmişlerdir. Eder ve ark. (2017) yaprak döktürücü uygulamaların yaprak (yabancı madde) derecesine çok fazla etki etmediğini, buna karşılık yaprak derecesinin yüksek tüy yoğunluğuyla arttığını belirtmişlerdir.

Çırcırlama Yöntemlerinin Pamuk Kalite Özelliklerine Etkisinin İstatistiksel Olarak Karşılaştırılması

Belirlenen 21 adet işletmeden 18'inde rollergin, 2'sinde sawgin ve 1'inde rotoibar sistemi kullanılmaktadır. Çalışmada çırcırlama sistemlerinin LEN, STR, ELG, +B, Tr CNT, Tr GRADE ölçümleri bakımından farklı olup olmadığının incelenmesi için Kruskall Wallis testi uygulanmış, farklı olarak tespit edilen ölçümlerde farkın hangi sistemden kaynaklandığını incelenmesi için ikili kıyaslama testi olarak all-pairwise uygulanmıştır. İstatistiksel değerlendirme için SPSS (Statistical Package for Social Science) 25.0 Windows paket programı ile yapılmış, kritik karar verme değeri olarak $\alpha=0,05$ alınmıştır.

Çizelge 5. Çırcırlama sistemlerinin istatistiksel olarak karşılaştırılması

Ölçüm	Çırcırlama Sistemi (N=63)			p**	Fark (İkili Karşılaştırma)
	Rollergin (n=54) X±s.s.	Rotobar (n=6) X±s.s.	Sawgin (n=3) X±s.s.		
LEN	28,44±1,40	29,02±0,59	25,80±4,33	0,11	-
STR	31,62±1,51	32,10±1,04	31,97±1,69	0,77	-
ELG	7,98±0,45	7,93±0,33	7,97±0,15	0,94	-
+B	8,45±0,53	8,40±0,20	8,93±0,67	0,41	-
Tr CNT	102,81±43,99	61,67±21,91	68,67±9,07	0,02*	Rol>Rot,Saw
Tr GRADE	7,72±0,81	6,83±0,75	6,67±0,58	0,01*	Rol>Rot,Saw

** Kruskall Wallis Testi yapılmıştır. *0,05 düzeyinde anlamlı farklılık

Yapılan istatistik analizi sonucunda çırcırlama sistemlerinin belirlenen kalite özelliklerine etkisi karşılaştırılmıştır. Şekil 2'de yukarıda verilen tablodaki değerlere göre önem seviyeleri gösterilmiştir.



* Yüksek ve farklı olan grupları göstermektedir.

Şekil 2. Kruskal Wallis Testi sonucunda grupların önem seviyeleri

Çalışmada LEN ölçümünün çırcırlama sistemlerine göre farklılıklar göstermediği tespit edilmiştir. Rollergin, rotobar ve sawgin çırcırlama sistemleri ile işlenen ürünlerdeki LEN ölçümlerinin benzer seviyelerde olduğu görülmüştür ($p=0,11$).

Çalışmada STR ölçümünün çırcırlama sistemlerine göre farklılıklar göstermediği tespit edilmiştir. Rollergin, rotobar ve sawgin çırcırlama sistemleri ile işlenen ürünlerdeki STR ölçümlerinin benzer seviyelerde olduğu görülmüştür ($p=0,77$).

Çalışmada +B ölçümünün çırcırlama sistemlerine göre farklılıklar göstermediği tespit edilmiştir. Rollergin, rotobar ve sawgin çırcırlama sistemleri ile işlenen ürünlerdeki +B ölçümlerinin benzer seviyelerde olduğu görülmüştür ($p=0,41$).

Çalışmada Tr CNT ölçümünün çırcırlama sistemlerine göre farklı olduğu tespit edilmiştir. Farkın nedeninin rollergin sistemi ile işlenen ürünlerde Tr CNT düzeylerinin rotobar ve sawgin çırcırlama sistemlerine göre daha yüksek düzeyde olduğu görülmüştür ($p=0,02$).

Çalışmada Tr GRADE ölçümünün çırcırlama sistemlerine göre farklı olduğu tespit edilmiştir. Farkın nedeninin rollergin sistemi ile işlenen ürünlerde Tr GRADE düzeylerinin rotoibar ve sawgin çırcırlama sistemlerine göre daha yüksek düzeyde olduğu görülmüştür ($p=0,01$).

Yapılan istatistik analiz sonucunda LEN, STR ve +B değerlerinde çırcırlama sistemleri arasında bir farklılık bulunmamıştır. Buna karşılık TR CNT ve TR GRADE değerlerinde özellikle sawginle yapılan çırcırlamada daha düşük değerler elde edildiği tespit edilmiştir. Benzer çalışmalarda da aynı sonuçlar bulunmuştur. Özel (2015) yaptığı çalışmada rollergin makinelerinde yabancı madde oranının sawgin makinelerindekine göre daha fazla olduğunu belirtmiştir. Aydemir (1982) rollergin sistemi ile çırcırlanmış pamukta yabancı madde oranının makinalı hasatta %11.6-13.4 ve elle hasatta %5.3 olduğunu, sawgin'de ise makinalı hasatta %4.0-4.9 ve elle hasatta %3.3 olduğunu bildirmişlerdir. İşcan ve ark. (2002) makinalı hasat sonrası elde edilen kütlü pamuğun çepel miktarının rollergin ile tam temizlenemediğini fakat sawgin ile daha iyi temizlendiğini belirtmişlerdir. Sabır ve Güzel (2010) orta elyafli pamuklarda kirlilik oranı standartlarının üç sistemde farklı olduğunu rollergin-rotoibar çırcırda %2 oranı "En temiz sınıf" olurken sawgin'de bu değer "Orta" sınıf olarak belirlendiğini bildirmişlerdir. Makinalı hasatta yabancı madde adedi, kütlünün roller-ginde işlenmesi durumunda artmakta, kütlünün saw-ginde işlenmesi durumunda ise azalmakta ve elle hasada göre daha iyi sonuçlar vermektedir (Demirtaş, 2006).

SONUÇ

2013, 2014 ve 2015 yıllarında 21 adet çırcır işletmesinden alınan pamuk örneklerinde özellikle LEN, STR, ELG, +B, TR-CNT ve TR-GRADE kalite özelliklerinde yüzdesel olarak standardın altında kalma oranı yüksek bulunmuştur. Çırcırlama sistemleri arasında sawgin ile yapılan işlemlerde yabancı madde oranı daha düşük olarak bulunmuştur. Bundan dolayı çiftçilerin sawgin sistemini kullanması gerekmektedir. Pamuk Dünya'da ve Türkiye'de ticari olarak üretilen, birçok sektörde ham madde olarak kullanılan önemli bir üründür. Pamuğun miktar olarak üretilmesinin yanında kalite özelliklerinin de istenilen standartlarda olması önemlidir. Standartların altında kalan değerlerin neler olduğu bilinmesi ve buna uygun çırcırlama sisteminin kullanması önemlidir. Bu konularda yapılacak çalışmalar ile bu değerler istenilen seviyelere çıkartılabilir ve pamukta kalite standartları yükseltilebilir. Bu bağlamda yapılan çalışma hem pamuk üreticilerine hem de bu konularda yapılacak sonraki çalışmalara yön gösterecektir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2020a. T. C. Ticaret Bakanlığı, Esnaf, Sanatkârlar ve Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü, 2018 Yılı Pamuk Raporu, <https://esnafkoop.ticaret.gov.tr/yayinlar/raporlar/urun-raporlari> (Erişim Tarihi: 15.02.2020).
- Anonim, 2020b. <https://tekstilsayfasi.blogspot.com/2013/01/pamuk-lifinin-ozellikleri-elyaf-testi.html> (Erişim Tarihi: 03.03.2020).
- Anonim, 2020c. <https://kozapamuk.com/sektorel-terimler> (Erişim Tarihi: 03.03.2020).
- Anonim, 2020d. Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Raporu, Ege bölgesi pamukçuluğunun mevcut durumu, sorunları ve çözüm yolları, http://www.upk.org.tr/User_Files/pdf/ege-bolgesi-pamuk-cozum-yollari-2003.pdf (Erişim Tarihi: 04.06.2020).
- Aguero NY, Mion RL, Baraviera CM, Martins MT, Crisostomo WL, Viliotti CA, 2017. Mechanical Harvest Methods Efficiency and Its impacts on Quality of Narrow Row Cotton. *African Journal of Agricultural Research*, 13 (41): 2263-2268.
- Arevalo LM, Oosterhuis DM, Brown RS, 2008. Physiological Response of Cotton to High Night Temperature. *The Americas Journal of Plant Science and Biotechnology*, 2: 63-68.
- Aydemir M, 1982. Pamuk, Islahı, Yetiştirme Tekniği ve Lif Özellikleri, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Pamuk İşleri Genel Müdürlüğü, Nazilli Bölge Pamuk Araştırma Enstitüsü Yayın No:33, 344- 360, İzmir, 382 s.

- Benzina H, Hequet E, Abidi N, Gannaway J, Drean Y, Harzallah O, 2007. Using Fiber Elongation to Improve Genetic Screening in Cotton Breeding Programs. *Textile Research Journal*, 77(10):770-778.
- Çopur O, Birgül İH, 2016. Yarı Kurak İklim Koşullarında Bazı Pamuk Çeşitlerinde Verim ve Farklı Hasat Tarihlerine Göre Tohum ve Lif Özelliklerinin Belirlenmesi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 20(4): 276-289.
- Demirtaş M, 2006. Traktöre Monte Edilebilir Tip Pamuk Hasat Makinasının Bazı Pamuk Çeşitleri Üzerindeki Performansının Belirlenerek Ekonomik Analizinin Yapılması. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Duckett K, Zapletalova T, Cheng L, Ghorashi H, Watson M, 1999. Color Grading of Cotton. Part I: Spectral and Color Image Analysis. *Textile Research Journal*, 69(11): 878-886.
- Eder Z, Singh S, Fromme D, Mott D, Ibrahim A, Morgan G, 2017. Cotton Harvest Aid Regimes and Their Interaction with Cotton Cultivar Characteristics Impacting Leaf Grade. *Agronomy Journal*, 109(6): 2714-2722.
- Haliloğlu H, 2015. Pamuk Üzerine Sıcaklık Stresinin Etkisi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 19(4): 238-249.
- ICAC, 2020. International Cotton Advisory Committee. <https://www.icac.org/DataPortal/ProductionDetails?country=WLD>. (Erişim Tarihi: 06.07.2020).
- İşcan S, Gültekin E, Aklaş İ, Özbilgili A, Yaşar M, Tepeli E, Karşı Z, Karataş T, 2002. Pamuk Mekanizasyonu ve Çırcır Makineleri. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Adana Ziraî Üretim İşletmesi ve Personel Eğitim Merkezi Müdürlüğü, Adana.
- Karademir E, Karademir Ç, Başbağ S, 2005. Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Makinalı Hasadın Pamuğun Lif Teknolojik Özellikleri Üzerine Etkisi. Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi, 5-9 Eylül 2005, Antalya.
- Özel E, 2015. Türkiye'deki Çırcır-Linter-Prese İşletmelerinin Durumlarının İncelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Özkan N, Görmüş, Ö, 2002. Harran Ovası Şartlarında, Yaprak Döktürücü Uygulama Dönemlerinin Pamuğun (*Gossypium hirsutum L.*) Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Etkisi. Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 7(1-2): 27-38.
- Mathangadeera RW, Hequet EF, Kelly B, Dever JK, Kelly CM, 2020. Importance of Cotton Fiber Elongation in Fiber Processing. *Industrial Crops & Products*, 147: 1-7.
- Sabır EC, Güzel G, 2010. Türkiye'de Pamuğun Standardizasyonu: Genel Bakış ve Son Durum. Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 25(1): 1-16.
- Silvertooth JC, 2001. Crop Management for Optimum Fiber Quality and Yield. The University of Arizona. Cooperative Extension. <https://arizonaipm.files.wordpress.com/2013/06/crop-management-for-optimum-fiber-quality-and-yield.pdf>. (Erişim Tarihi: 29.06.2020).
- Terzi M, Kaynak MA, 2019. Pamukta (*Gossypium hirsutum L.*) Hasadın Kalite Üzerine Etkisi. Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 16(1): 27-33.
- Tümer HT, 2010. Çırcırlama Yöntemlerinin Pamuk Kalitesi Üzerine Etkileri, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- TÜİK, 2020. Türkiye İstatistik Kurumu. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>. (Erişim tarihi:06.07.2020).
- Xu B, Su J, Dale DS, Watson MD, 2000. Cotton Color Grading with Neural Network. *Textile Research Journal*, 70(5): 430-436.
- Yaşar M, Başbağ S, Ekinci R, 2017. Pamukta Farklı Zamanlarda Kesilerek Uzaklaştırılan Tepe Sürgünü Uygulamasının Lif Verimi ve Kalitesi Üzerine Etkisi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7(2): 327-333.

II. Ürün Mısır Yetiştiriciliğinde Farklı Gübre Kaynaklarının Verim ve Besin Elementleri İçeriğine Etkisi

Serap DOĞAN¹, Abdullah EREN¹, Yusuf DOĞAN^{1*}

ÖZET: Bu çalışma, Mardin ilinin Artuklu ilçesine bağlı Göllü köyünde iki yıl süreyle 2015 ve 2016 yıllarında 2. ürün olarak (Haziran-Kasım dönemi) yürütülmüştür. Tarla uygulamasında ticari hibrit mısır çeşidi Dekalp 5401 (Ç1) ve Limagrain Helen (Ç2) materyal olarak kullanılmıştır. Deneme “Tesadüf Bloklarında Bölünmüş Parseller” deneme planına göre üç tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. Çalışmada, gübresiz kontrol parseli, standart ticari gübre (8 kg da⁻¹ P₂O₅, 20 kg da⁻¹ N), tavuk gübresi (1000 kg da⁻¹), çiftlik gübresi (1500 kg da⁻¹) ve solucan gübresi (1200 kg da⁻¹) sırasıyla G1, G2, G3, G4 ve G5 olarak gruplandırılmıştır. Bu çalışmada tane veriminin yanında bazı makro (K, Na, Mg ve Ca) ve mikro (Fe, Cu, Zn ve Mn) elementlerin tanedeki içeriklerine bakılmıştır. Araştırmada elde edilen sonuçlara göre; tane verimi en yüksek 1223 kg da⁻¹ ile Ç1’in G2 (standart gübre) uygulamasında elde edilirken, K oranı Ç1’in G2 ve G5 uygulamalarında, Na oranı Ç1’de G2 ve Ç2’nin G4 uygulamalarında, Mg oranı ise her iki çeşidin G2 uygulamalarında, Ca oranı ise Ç2’nin G2 uygulamasında en yüksek oranlar elde edilmiştir. Demir (Fe) ve Zn oranı Ç1’in G3 uygulamasında, Cu oranı Ç2’in G2 ve G4 uygulamalarında, Mn oranı ise Ç1’in G2 uygulamasında elde edilmiştir. Tane verimi bakımından G2 uygulamasının başarılı olduğu, N, P, K, Ca ve Mg gibi makro elementler ile Fe, Cu, Zn ve Mn gibi mikro elementlerin içeriği bakımında G2 uygulamasının diğer organik gübre kaynaklarında önemli bir yere sahip olduğu kanaatine varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mısır (*Zea Mays*), Organik Gübreler, Bitki Besleme

The Effect of Different Fertilizer Sources on Yield and Nutrient Content in Corn Cultivation as the Second Crop

ABSTRACT: This study was carried out for two years in Göllü village in the Artuklu district of Mardin province in 2015 and 2016 as the second product (June-November period). Commercial hybrid maize variety Dekalp 5401 (Ç1) and Limagrain Helen (Ç2) were used as materials of the field application. The trial was conducted in three iterations according to "Split Plots in Coincidence Blocks" trial plan. In the study, fertilizer-free control parcel, standard commercial fertilizer (8 kg da⁻¹ P₂O₅, 20 kg da⁻¹ N), chicken manure (1000 kg da⁻¹), farm manure (1500 kg da⁻¹) and worm manure (1200 kg da⁻¹) are grouped as G1, G2, G3, G4 and G5 respectively. In this study, besides the grain yield, the content of some macro (K, Na, Mg and Ca) and micro (Fe, Cu, Zn and Mn) elements in the grain were examined. According to the results obtained in the research; while the highest grain yield is obtained in G2 (standard fertilizer) application of Ç1 with 1223 kg da⁻¹, K ratio in G2 and G5 applications of Ç1; Na ratio in G1 and G2 applications in G1 and G2; Mg ratio in G2 applications of both types; and Ca ratio in G2 application of Ç2 are the highest. While iron (Fe) and Zn ratio were obtained in G3 application of Ç1; Cu ratio was obtained in G2 and G4 applications of Ç2; and Mn ratio was obtained in G2 application of Ç1. It has been concluded that G2 application is successful in terms of grain yield and G2 application has an important place in other organic fertilizer sources in terms of macro elements such as N, P, K, Ca and Mg and the content of micro elements such as Fe, Cu, Zn and Mn.

Keywords: Corn (*Zea Mays*), Organic Fertilizers, Plant Nutrition

¹Serap DOĞAN (Orcid ID:0000-0002-1099-6919), Abdullah EREN (Orcid ID: 0000-0003-1187-7973), Yusuf DOĞAN (Orcid ID: 0000-0002-3557-3840) Mardin Artuklu Üniversitesi, Kızıltepe Meslek Yüksekokulu, Mardin, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yusuf DOĞAN, e-mail: yusufdogan@artuklu.edu.tr

GİRİŞ

Mısır bitkisi, çeşit zenginliği fazla olmasının yanında, adaptasyon kabiliyeti yüksek olması ile dünyanın her yerinde tarımı yapılan ekonomik değeri yüksek sıcak iklim bitkisidir (Sezer ve Yanbeyi 1997). Mısır bitkisi insan ve hayvan beslenmesinin yanında, endüstri hammaddesi olarak kullanılan oldukça geniş kapsamlı kullanım alanının yanında, biyoyakıt-biyoetanol üretiminde kullanımı da son yıllarda artmaktadır. 2019 yılı verilerine göre dünyada 1.109 milyon ton mısır üretimi yapılmış olup, ihracatçı ülke olarak birinci sırada ABD yer alırken, mısır tüketiminde % 27'lik bir paya sahiptir (FAO, 2020). Ülkemizde mısır ana ürün ve ikinci ürün olarak ekim alanı bakımında tahıllar içerisinde buğday ve arpadan sonra gelmektedir. Tane mısır, besin elementleri özelliği açısından oldukça önemli olduğu ve beslenmede yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.

Mısır yetiştiriciliği bakımında bölge bazında Ege, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yaygın olarak ana ürün ya da ikinci ürün olarak yetiştiricilik yapılmaktadır. Bölgelere uygun melez mısır çeşitlerinin yetiştirilmeye başlanmasıyla, son yıllarda mısır üretiminde önemli artışlar elde edilmiştir. Türkiye'de 639.000 ha ekim alanı, üretim 6.000.000 ton ve alınan verim ise 1062 kg/da olarak gerçekleşmiş olup dünya ortalamasının (580 kg da⁻¹) yaklaşık olarak 2 kadıdır (FAO, 2020). Ülkemizde mısır üretim alanı olarak 1.345.064 ton ile Konya, 717.802 ton Adana ve 421.130 ton ile Mardin ili gelmektedir (TUİK, 2020). Bitki yetiştiriciliğinde yüksek verim almak için özellikle mısır da yoğun miktarda gübreleme yapılması gerekmektedir. Yoğun olarak kullanılan ticari gübreler toprağa zarar vermesi yanında, gübre fiyatlarının yüksek oluşu çiftçimizi girdi masrafları olarak zorlamaktadır. Diğer taraftan aşırı ve bilinçsizce kullanılan ticari gübreler çevre sorunlarına yol açmakla beraber ekolojik dengeyi olumsuz etkilemekte ve ticari gübre fiyatlarındaki artışlar ile gübre kullanımını kısıtlamaktadır (Sözüdoğru ve ark., 1996). Bölgemizde mısır yetiştiriciliğinde (Güneydoğu Anadolu) aşırı kullanılan kimyasal gübre (800-900 kg ha⁻¹) miktarları toprağın yapısını bozmaktadır (Dogan ve ark., 2015).

Modern tarım tekniklerinde gübre kullanımı verim artışı sağlarken, ülkemizde ticari gübre kullanımı son 30 yılda kullanımı artış göstermiştir. Bu oran yaklaşık olarak % 60,6'sı azot (N) gübresi kullanılırken, en fazla tahıl tarımında % 56,6'sı olarak gerçekleşmiştir. Ülkemizde ticari gübre kullanımı tarımı gelişmiş ülkelere göre kıyaslandığında daha yüksek ve yanlış gübre kullanımı yapılmaktadır (Çığ 2010). Organik gübreler, ticari gübrelere göre bazı besin elementleri yönünde yüksek olması yanında, kullanılan topraklarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri bakımında toprağı iyileştirici ve koruyucu özellikler ile beraber, organik gübreler toprağın su tutma kapasitesi, toprağın agregat yapısına olumlu etki yaparken toprak erozyonuna karşı dirençli olmasını sağlar (Bryan 1968; Özdemir 1991; Sözüdoğru ve ark., 1996; Korkmaz ve ark., 1999). Çiftlik gübresi organik madde ve mikroorganizma kapsamı bakımında toprağı çok yönlü faydalar sağlayan bir gübre çeşididir. Toprağı bitki besin kaynakları bakımında zenginleştirilmesi ve çözünen besinlerin bitkiler tarafından alınmasını sağlar (Aydeniz ve Brohi 1991). Tavuk gübresinin bitki besin elementi olarak N, P, K ve diğer makro ve mikro içeriği yönünde oldukça zengin olup uygulanan alanlarda bitki gelişimi üzerinde olumlu etki yapmaktadır. Aşırı kullanılması durumunda toprak tuzluluğu ve bitkilerde toksik etki bırakabilir (Başar 2009). Bitkilerde solucan gübresi, besin elementi döngüsü ve transformasyonları üzerine olumlu etkisinin yanında toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısına katkı sunmaktadır (Shen ve Yang 2008).

Bu kapsamda, II. Ürün mısır bitkisi için uygun çeşit ve gübreleme şeklinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bölgemizde yoğun olarak kullanılan ticari gübrenin olumsuz etkisini azaltarak insan sağlığının korunması ve buna alternatif olabilecek organik gübre kaynaklarının bitkide verim ve besin

elementi üzerine etkisi araştırılarak toprağın korunmasının yanında ülke ve bölge ekonomisine katkı sunmak, sürdürülebilir tarım bilincinin uygulanması hedeflenmiştir. Ayrıca, uygulanacak gübrenin verim ve besin elementi analizi gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede hazırlanacak raporda ayrıca, gübrenin bilinçsizce kullanımının zararları, tabii kaynakların korunmasının önemi ve az girdiyle çok çıktılı elde edilmesi gibi konular irdelenecektir.

MATERYAL ve METOT

Saha çalışması, Mardin'in İstasyon mevkiindeki Meslek Yüksekokulu civarındaki Göllü köyünde iki yıl süreyle 2015 ve 2016 yıllarında (Haziran-Kasım dönemi) yürütülmüştür. Tarla uygulamasında ticari hibrit mısır çeşidi Dekalp 5401 (Ç1) ve Limagrain Helen (Ç2) materyal olarak kullanılmıştır. Deneme "Tesadüf Bloklarında Bölünmüş Parseller" planına göre üç tekrarlamalı olarak yürütülmüştür.

Çalışmanın yürütüldüğü dönemi kapsayan aylara ait iklim verileri ile uzun yıllar ortalaması Çizelge 1'de verilmiştir. Yıllara ait iklimsel veriler, Mardin Meteoroloji Müdürlüğü'nden temin edilmiş ve bu veriler Çizelge 1'de sunulmuştur (Anonim, 2020).

Çizelge 1. Mardin ilinde uzun yıllar ortalaması (1960-2016), çalışma yıllarına ait sıcaklık, yağış ve nem değerleri

Aylar	Sıcaklık (°C)			Yağış (mm)			Nispi Nem (%)		
	2015	2016	UYO	2015	2016	UYO	2015	2016	UYO
Haziran	25.9	26.2	25.6	2.9	1.0	4.7	29.0	28.2	32.3
Temmuz	31.8	30.6	29.9	0,2	0.1	1.3	19.6	22.4	27.7
Ağustos	30.5	32.2	29.5	0.4	1.4	0.2	25.8	21.7	28.4
Eylül	28.4	24.3	25.0	9.9	-	1.8	23.0	28.7	32.6
Ekim	19.5	20.5	18.4	58.2	16.5	32.9	49.6	33.3	45.1
Toplam				71.6	18.0	40.9			
Ortalama	27.2	26.8	25.7				29.4	26.9	32.4

UYO: Uzun yıllar ortalaması

Çizelge 1'de de görüldüğü gibi denemenin yapıldığı 2015 yılında toplam yağış uzun yıllar ortalamasından yüksek olurken, 2016 yılında ise 18.0 mm ile uzun yıllar ortalamasından düşük gerçekleşmiştir. Ortalama sıcaklıklar her iki yılda UYO'dan yüksek olmuştur. Nispi nem bakımından da denemenin yürütüldüğü yıllarda da ortalama değerler, uzun yıllar ortalamalarından daha düşük olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 2. Deneme alanı topraklarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Derinlik (cm)	Kum (%)	Silt (%)	Kil (%)	Tekstür	pH	Kireç (%)	Fosfor (kg P ₂ O ₅ da ⁻¹)	Potasyum (kg K ₂ O da ⁻¹)	Organik Madde (%)	Toplam Tuz (%)
0-30	38.00	27.95	34.05	Killi-Tınlı	7.95	14.46	2.81	64.20	1.42	0.042

Çalışmanın yapıldığı alana ait toprak özellikleri aliviyal ana materyalli, eğim düz ve düze (% 0.0-1.0) yakın, kırmızı renkli ve killi tekstür yapıya sahip olup toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Temin edilen gübreler ekim öncesi örnekleri alınarak Mardin Artuklu Üniversitesi Araştırma Merkezi laboratuvarında analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar; Çizelge 3'te verilmiştir.

Çalışmada ana parsellere çeşitler alt parsellere ise farklı gübre kaynakları gelecek şekilde uygulanmıştır. Parsel boyutları 6 x 3.5 m olacak şekilde 21 m²'lik her blok 10 parselden oluşmuş ve

deneme alanı toplamda 30 parsel olacak şekilde kurulmuştur. Parsel ve bloklar arası 2 m boşluk olacak şekilde bırakılmıştır.

Çizelge 3. Araştırmada kullanılan tavuk, çiftlik ve solucan gübrelerinin özellikleri

Özellikler	Tavuk gübresi	Çiftlik gübresi	Solucan gübresi
% Organik madde	54.3	45.2	48.3
% Azot (N)	3.64	2.85	2.23
% Fosfor (P ₂ O ₅)	1.63	1.65	1.18
% Potasyum (K ₂ O)	1.38	1.35	1.52
% Organik karbon	33.6	27.3	25.3
pH	6.72	7.23	6.25
% Nem	8.20	9.8	10.5
Demir (mg Fe/kg)	2138	-	0.52
Çinko (mg Zn/kg)	423	-	4.53
Bakır (mg Cu/kg)	33.6	-	0.54
Mangan (mg Mn/kg)	655	215	0.05

Buğday hasadından sonra, toprak ikinci sınıf toprak işleme aletleri ile sürülerek ekime hazırlanmış ve ekimden önce tarla sulanarak tavlı toprağa 70 x 20 cm olacak şekilde elle ekimi yapılmıştır. Çalışmada gübresiz kontrol parseli (G1), standart ticari gübre 8 kg da⁻¹ P₂O₅ ile 20 kg da⁻¹ N (G2), tavuk gübresi 1000 kg da⁻¹ (G3), çiftlik gübresi 1500 kg da⁻¹ (G4) ve solucan gübresi 1200 kg da⁻¹ (G5) olacak şekilde kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan organik gübreler organik tarımın esasları ve uygulamasına ilişkin yönetmeliğin 20. Maddesi göz önüne alınarak uygulanmıştır (Resmi gazete 2010). Ekim, toprak hazır hale getirildikten sonra tamamı ekimden önce 8 kg da⁻¹ P₂O₅ (% 42 TSP) toprağa karıştırılarak verildikten sonra elle yapılmıştır. Azotlu gübrenin (% 33 AN) yarısı ekimle birlikte kalan yarısı da ikinci çapa döneminde (40 cm) verilmiştir. Organik gübreler ekim öncesi parsellere eşit gelecek şekilde dağıtılarak tırmık ile toprağa karıştırılmıştır. Yetiştirme süresi boyunca bitkinin sulama, çapalama, boğaz doldurma, hastalık ve zararlılarla mücadele gibi bakım işlemleri düzenli olarak yapılmıştır. Hasat ve ölçümler parsel yanlarından birer sıra, başlardan ise 50 cm kenar tesiri olarak atıldıktan sonra kalan alan üzerinde (5 m x 2.1 m = 10.5 m²) yapılmıştır. Ekim işlemi her iki yılda da 28 Haziranda yapılmıştır. Denemenin hasadı ilk yıl da 28.10.2015 tarihinde, ikinci yıl ise 25.10.2016 tarihinde yapılmıştır.

Mısır tanesinde besin elementleri konsantrasyonları, nitrik asit (HNO₃) ile mikro dalga fırında (MarsXpress CEM) çözünürleştirilerek K, Na, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn ve Mn konsantrasyonları ICP-MS (Bruker aurora M90) cihazında ölçülmüştür (Hussaini ve ark., 2008). Deneme sonucunda elde edilen veriler SPSS 22.0 istatistiksel analiz programı kullanılarak Bek (1986)'e göre Duncan testi uygulanarak gruplandırılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Mısır çeşitlerinde farklı gübre kaynaklarının uygulandığı araştırmada 2015 ve 2016 yıllarında bitkide birim alan tane verimi ve tanede bazı besin elementleri içerikleri ile ilgili karakterler incelenmiştir. Deneme yıllarında elde edilen değerler istatistiksel olarak varyans analizine tabii tutularak ortalamalar arasındaki farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma yöntemine göre test edilmiştir. Denemenin yürütüldüğü 2015 ve 2016 yıllarında 2 farklı mısır çeşidine farklı gübre kaynakları uygulanarak elde edilen birim alan tane verimi, K, Na, Mg ve Ca istatistiksel olarak % 1 düzeyinde önemli çıkmıştır. Çeşitler açısından tane verimi önemsiz olurken K ve Ca % 1, Mg ise % 5 düzeyinde

önemli bulunmuştur. Çeşit x gübre interaksyonu K ve Z elementi için % 5 düzeyinde önemli olurken, incelenen diğer interaksyonlar önemsiz çıkmıştır (Çizelge 4 ve 7.).

Çizelge 4. Mısır çeşitlerinde farklı gübre kaynaklarının tane verimi, K, Na, Mg ve Ca etkisini gösteren varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Tane verimi	K Na Mg Ca			
		(mg kg ⁻¹)			
Çeşit		**		*	**
Gübre	**	**	**	**	**
Yıllar					
Çeşit x gübre		**			
Çeşit x yıllar					
Gübre x yıllar					
Çeşit x Gübre x yıllar					

(*) p≤0.05 hata sınırları içerisinde istatistiksel olarak önemli, (**) p≤0.01 hata sınırları içerisinde istatistiksel olarak önemli

Tane verimi bakımından çeşitler arasındaki farkın önemsiz, uygulamalar arasındaki fark ise önemli çıkmıştır. Her iki yılda da en düşük G1 (kontrol) parsellerinde elde edilmiş, en yüksek ortalama değerler ise G2 (standart gübre) uygulamasında 2015 yılında 1249 kg da⁻¹ tane verimi elde edilirken, 2016 yılında ise 1196 kg da⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Çizelge 5. Mısır çeşitlerinde farklı gübre kaynaklarının tane verimine etkisi

Çeşitler	Gübre	Tane Verimi		
		2015	2016	Ort.
Ç1	G1	602 f	634 f	618 e
	G2	1249 a	1196 ab	1223 a
	G3	1099 b-e	1064 b-s	1081 b-d
	G4	1036 c-e	1034 c-e	1035 cd
	G5	1000 e	1019 de	1009 d
Ç2	G1	638 f	686 f	662 e
	G2	1175 ab	1155 a-c	1165 ab
	G3	1100 b-e	1149 a-d	1124 bc
	G4	1081 b-e	1080 b-e	1080 bd
	G5	1074 b-e	1066 b-e	1070 cd

*: Aynı sütunda aynı harf ile gösterilen değerler arasında istatistiksel olarak fark yoktur.

En yüksek tane verimi 2015 ve 2016 yılında elde edilen ortalama değerler sırasıyla 1223 kg da⁻¹ ve 1165 kg da⁻¹ aynı gruba giren standart NPK (G2) gübre uygulamasında elde edilmiştir. En düşük değer 0 kg da⁻¹ (G1) kontrol parsellerinde bulunmuştur. Mısır çeşitlerinin tane verimlerine ilişkin bulgularımız Doğan ve ark., (2019) mısır bitkisinde farklı gübre kaynaklarının kullandıkları çalışmada en düşük tane verimini kontrol parsellerinde, en yüksek tane verimini ise NPK uygulanan parsellerden elde edilirken, bunu sırasıyla tavuk gübresi ve çiftlik gübresi takip ettiğini bildirmişlerdir. Buna benzer olarak Randhawa ve ark., (2012), organik ve inorganik gübre kaynaklarının kullanıldığı araştırmada en düşük tane verimi kontrol parsellerinde elde edilirken, en yüksek tane verimi ise ticari gübre ve çiftlik gübresi uygulanan parsellerde elde edildiğini bildirmiştir. Araştırmacıların elde ettikleri bulgularıyla benzer sonuçlar (Warman ve Havard 1998; Cihangir ve Ökten 2018) ortaya koymuştur. Diğer taraftan Khaliq ve ark., (2008) araştırmacılar çiftlik gübresi, tavuk gübresi ve beraberinde üre gübresini kullanmış tavuk gübresi ve üre karışımı uygulamasında, Bamire ve Amujoyegbe (2004) tavuk

gübresinde, Kan (2005) çiftlik gübresinde, Prasanna ve ark. (2007), solucan gübresinde elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Çizelge 6. Mısır çeşitlerinde farklı gübre kaynaklarının K, Na, Mg ve Ca üzerine etkisi

Makro Elementler		Ç1					Ç2				
		G1	G2	G3	G4	G5	G1	G2	G3	G4	G5
K (mg kg ⁻¹)	1.yıl	2332 d	3575 a	3082 bc	2998 bc	3573 a	2921 c	2933 c	3010 bc	3236 b	2868 c
	2.yıl	2408 d	3589 a	3094 bc	3029 bc	3573 a	2958 c	2917 c	3137 bc	3261 b	2996 bc
	Ort.	2370 d	3582 a	3088 bc	3014 c	3573 a	2940 c	2925 c	3074 bc	3249 b	2932 c
Na (mg kg ⁻¹)	1.yıl	17,2 f	20,5 c-g	24,3 a-c	22,8 a-e	23,1 a-e	19,1 e-g	20,7 b-g	23,2 a-e	25,0 a-c	23,4 a-e
	2.yıl	16,8 g	21,3 a-f	25,2 ab	23,7 a-e	24,0 a-d	19,6 d-g	21,8 a-f	24,2 a-d	25,9 a	23,3 a-e
	Ort.	17,0 d	20,9 bc	24,7 a	23,3 ab	23,5 ab	19,3 cd	21,3 bc	23,7 ab	25,5 a	23,4 ab
Mg (mg kg ⁻¹)	1.yıl	687 g	903 a	745 e-g	740 e-g	776 c-g	714 fg	887 ab	828 a-e	776 c-g	754 e-g
	2.yıl	688 g	904 a	757 d-g	749 e-g	782 c-g	724 fg	877 ab	856 a-d	783 c-g	795 b-f
	Ort.	688 d	904 a	751 cd	745 cd	779 bc	719 cd	882 a	842 ab	779 bc	775 be
Ca (mg kg ⁻¹)	1.yıl	50,4 f-h	72,6 a-d	62,1 c-f	60,0 d-h	46,6 h	60,1 d-h	85,3 a	70,6 b-d	64,9 b-d	61,7 c-f
	2.yıl	50,6 e-h	74,8 a-c	63,4 c-f	60,9 c-g	47,4 gh	64,7 b-e	78,6 ab	70,3 b-d	64,9 b-d	63,6 c-f
	Ort.	50,5 de	73,7 ab	62,7 c	60,5 cd	47,0 e	62,4 c	82,0 a	70,5 bc	64,9 bc	62,7 c

Tanedeki potasyum (K) içeriği bakımından çeşitler ve uygulamalar arasında farklılıklar önemli çıkmıştır. En yüksek K içeriği Ç1'nin G2 (standart gübre) ve G5 (solucan gübresesi) uygulamalarında elde edilmiş sırasıyla 3582 mg kg⁻¹ ve 3573 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. En düşük ise 2370 mg kg⁻¹ olarak Ç1'nin G1 (kontrol) parsellerinde elde edilmiştir. Kontrol parsellerinin dışında uygulanan farklı gübre kaynakları tanedeki K içeriği artırmıştır. Dogan ve ark., (2019), mısır da farklı gübre kaynaklarının denendiği araştırmada tanede en düşük Mg oranının gübre verilmeyen kontrol parsellerden elde edildiği en yüksek K oranını ise ticari gübresesi (18 kg da⁻¹ N, 8 kg da⁻¹ P₂O₅) verilen parseller ve çiftlik gübresinde elde edildiğini bildirmişlerdir. Gonzales ve ark., (2002) ve Margaretha ve ark., (2014) en düşük K ortalama değerini kontrol parsellerinden elde edildiğini, uygulanan ticari ve organik gübrenin tanedeki K oranını artırdığını bildirmişlerdir. Yağmur ve Okur (2018), en düşük ortalama N K içerikleri kontrol uygulamasında, en yüksek toplam N içerikleri ise ahır gübresesi uygulamasında olduğunu bildirmiş olup bulgularımızla paralellik göstermektedir.

Tanedeki sodyum (Na) içeriği bakımından çeşitler arasındaki farklılıklar önemsiz olup, uygulamalar arasındaki farklılıklar ise önemli çıkmıştır. En düşük değerler (G1) kontrol parsellerinde elde edilirken, en yüksek ortalama değerler ise G3 (tavuk gübresesi) uygulamasının Ç1'de (24.7 mg kg⁻¹) elde edilmiştir. Ç2 uygulanan parsellerde ortalama değerler ise en yüksek değer sırasıyla 25.5 mg kg⁻¹ G4 (Tavuk gübresesi), 23.7 mg kg⁻¹ G3 (çiftlik gübresesi) ve 23.4 mg kg⁻¹ G5 (solucan gübresesi), 21.8 mg kg⁻¹ G2 (ticari gübresesi) uygulamasında elde edilirken aralarındaki fark istatistiksel olarak önemsiz olmuştur. Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda (Gonzales ve ark., 2002; Margaretha ve ark., 2014; Dogan ve ark., 2019). En düşük ortalama Na değerinin kontrol parsellerinde elde edilirken, ticari gübre ve organik gübrelerin Na miktarı üzerinde olumlu etki yaptığını bildirmişlerdir. Araştırmacıların elde etmiş oldukları sonuçlar ile elde ettiğimiz bulgularımızı desteklemektedir.

Tanedeki magnezyum (Mg) içeriği bakımından çeşitler arasındaki farklılıklar önemsiz olup ve uygulamalar arasında farklılıklar önemli çıkmıştır. En yüksek ortalama değerler Ç1 parsellerinde elde edilirken, 2015 ve 2016 yıllarında G2 (standart gübre) uygulanan parsellerde sırasıyla 904 mg kg⁻¹ ve 882 mg kg⁻¹ olarak elde edilmiştir. En düşük ortalama değer ise Ç1 (688 mg kg⁻¹) ve Ç2 (719 mg kg⁻¹) kontrol parsellerinde (G1) elde edilmiştir. Dogan ve ark., (2019) mısır da farklı gübre kaynaklarının denendiği araştırmada tanede en düşük Mg oranının gübre verilmeyen parsellerden elde edildiği en yüksek Mg oranını ise tavuk gübresesi, çiftlik gübresesi ve ticari gübre verilen parsellerden elde edildiğini bildirmişlerdir. Diğer taraftan Yağmur ve Okur (2018), mısır bitkisinin sera şartlarında bitkinin yeşil

aksamında artan dozlarda kompost ve ahır gübresi uygulaması şeklinde yürütülen çalışmada; uygulama dozlarının artışına paralel olarak mısır bitkisi yapraklarının toplam Mg oranının arttığını bildirmişlerdir. Elde ettiğimiz bulgularımızla kısmen uyum göstermektedir.

Tanedeki kalsiyum (Ca) içeriği bakımından çeşitler ve uygulamalar arasındaki farklılıklar önemli çıkmıştır. En yüksek ortalama değerler Ç2'de 82.0 mg kg^{-1} ile G2 (standart gübre) uygulamalarında elde edilmiş, bunu Ç1'de 73.7 mg kg^{-1} ile G2 (standart gübre) uygulaması takip etmekle beraber en düşük ortalama değer ise G1 (kontrol) uygulanan parsellerde elde edilmiştir. Diğer kullanılan gübre kaynakları tanedeki Ca miktarı üzerinde olumlu etki yaptığı bulunmuştur. Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda standart gübre (G2) uygulaması elde edildiğini bildirmişlerdir (Gonzales ve ark., 2002; Margaretha ve ark., 2014; Dogan ve ark., 2019). Araştırmacıların elde etmiş oldukları sonuçlar ile elde ettiğimiz bulgularımızı desteklemektedir. Tavuk gübresi (G3), çiftlik gübresi (G4) ve solucan gübresi (G5) gibi organik gübrelerin uygulanması aynı zamanda toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin iyileştirilmesi açısından olumlu etkilere sahiptir. Toprağın fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi, organik maddenin (organik gübre) gevşek toprak parçacıklarının veya agregat dengeleyici bileşiğin yapıstırıcısı olarak işlev görmesi ile sağlanır (Shen ve Yang 2008).

Çizelge 7. Mısır çeşitlerinde farklı gübre kaynaklarının Fe, Cu, Zn ve Mn üzerine etkisini gösteren varyans analiz tablosu

Varyasyon Kaynağı	Fe	Cu	Zn	Mn
	(mg kg ⁻¹)			
Çeşit			*	**
Gübre	**	**	**	**
Yıllar				
Çeşit x gübre			**	
Çeşit x yıllar				
Gübre x yıllar				
Çeşit x Gübre x yıllar				

(*) $p \leq 0.05$ hata sınırları içerisinde istatistiksel olarak önemli, (**) $p \leq 0.01$ hata sınırları içerisinde istatistiksel olarak önemli

Tanedeki demir (Fe) içeriği bakımından çeşitler arasındaki farklılıklar önemsiz olup, uygulamalar arasında farklılıklar ise istatistiksel olarak % 1 düzeyinde önemli çıkmıştır. En düşük değerler (G1) kontrol parsellerinde elde edilirken, en yüksek ortalama değerler ise G3 (tavuk gübresi) uygulamasının Ç1'de (19.2 mg kg^{-1}) elde edilirken, Ç2 uygulanan parsellerde ortalama değerler içerisinde en yüksek değer 18.1 mg kg^{-1} ile G4 (Tavuk gübresi) uygulamasından elde edilirken, aralarındaki fark istatistiksel olarak önemsiz olmuştur. Dogan ve ark., (2019) tanede en düşük Fe oranının gübre verilmeyen parsellerden elde edildiği en yüksek Fe oranının ise ticari gübre verildiği parselde elde edildiğini bunu tavuk gübresi ve çiftlik gübresi verilen parsellerden elde edildiğini ve aralarındaki farkın önemsiz olduğunu belirtmiştir. Diğer taraftan, Yağmur ve Okur, (2018) mısır bitkisinin sera şartlarında bitkinin yeşil aksamında artan dozlarda kompost ve ahır gübresi uygulaması şeklinde yürütülen çalışmada; uygulama dozlarının artışına paralel olarak mısır bitkisi yapraklarının toplam Fe oranının arttığını bildirmişlerdir. Elde ettiğimiz bulgularımızla uyum göstermektedir.

Tanedeki bakır (Cu) içeriği bakımından çeşitler arasındaki farklılıklar önemsiz olup, uygulamalar arasında farklılıklar önemli çıkmıştır. Ç1'de ki uygulamalarda en düşük ortalama değerler (G1) kontrol parsellerinde elde edilmiştir. En yüksek ortalama değerler ise sırasıyla G3 (tavuk gübresi) 4.49 mg kg^{-1} , G2 4.11 mg kg^{-1} (standart gübre) ve G4 4.01 mg kg^{-1} (çiftlik gübresi) uygulamaların elde edilirken aynı grup da yer almıştır. Ç2'de ise tekrardan en düşük ortalama değerler G1 (kontrol parsellerinde) 3.76 mg kg^{-1} ve en yüksek ortalama değerler G4 4.73 mg kg^{-1} çiftlik gübresinden elde

II. Ürün Mısır Yetiştiriciliğinde Farklı Gübre Kaynaklarının Verim ve Besin Elementleri İçeriğine Etkisi

edilmiştir. Elde ettiğimiz bulgular Dogan ve ark. (2019)'nın yapmış oldukları araştırma ile uyum göstermektedir. Mısır bitkisinde farklı organik ve inorganik gübrelerin kullanıldığı araştırmada organik gübresi uygulanan parsellerden tane verimi ve kalite kriterleri yönünden daha iyi sonuç aldıklarını ifade etmişlerdir (Neil ve Robinson, 2001).

Çizelge 8. Mısır çeşitlerinde farklı gübre kaynaklarının Fe, Cu, Zn ve Mn üzerine etkisini gösteren ortalama değerler ve oluşan önemlilik grupları

Mikro Elementler	Ç1					Ç2					
	G1	G2	G3	G4	G5	G1	G2	G3	G4	G5	
Fe (mg kg ⁻¹)	1.yıl	12.9 ef	16.3a-f	18.8 ab	17.5 a-d	13.7 d-f	12.5 f	15.2 b-f	16.5 a-f	17.9 a-c	13.8 d-f
	2.yıl	13.9 d-f	16.9a-e	19.6 a	18.5 a-c	14.5 c-f	12.7 f	15.8 a-f	15.1 b-f	18.3 a-c	14.8 c-f
	Ort.	13.4 de	16.6 a-c	19.2 a	18.0 ab	14.1 c-e	12.6 e	15.5 b-d	15.8 b-d	18.1 ab	14.3 c-e
Cu (mg kg ⁻¹)	1.yıl	3.19 l	4.04 e-g	4.43 b-d	3.98 e-h	3.66 l	3.68 h1	4.62 ab	3.78 g1	4.64 ab	3.87 fi
	2.yıl	3.85 g1	4.18 d-f	4.54 a-c	4.04 e-g	3.73 g-1	3.84 g-1	4.81 a	4.23 c-e	4.82 a	3.84 g1
	Ort.	3.52 c	4.11 a-c	4.49 ab	4.01 a-c	3.69 bc	3.76 bc	4.72 a	4.00 a-c	4.73 a	3.86 a-c
Zn (mg kg ⁻¹)	1.yıl	14.4 d-f	16.0 b-e	18.3 ab	16.2 a-e	15.6 b-f	12.9 f	17.1 a-d	15.0 c-f	16.7 a-d	15.6 b-f
	2.yıl	14.9 c-f	16.0 b-e	18.9 a	17.6 a-c	16.3 a-e	13.7 ef	16.9 a-d	15.1 c-f	17.4 a-c	15.9 b-e
	Ort.	14.7 de	16.0 b-e	18.6 a	16.9 a-c	16.0 b-d	13.3 e	17.0 a-c	15.1 c-e	17.1 ab	15.8 b-d
Mn (mg kg ⁻¹)	1.yıl	5.27 a-c	6.30 a	5.96 a	6.07 a	5.40 ab	4.04 c	5.90 a	5.06 a-c	5.14 a-c	5.88 a
	2.yıl	5.46 ab	6.37 a	5.30 a-c	6.10 a	5.54 ab	4.21 bc	5.94 a	5.28 a-c	5.29 a-c	5.68 a
	Ort.	5.37 b	6.33 a	5.63 ab	6.08 ab	5.47 ab	4.12 c	5.92 ab	5.17 c	5.21 b	5.78 ab

(*) p≤0.05 hata sınırları içerisinde istatistiksel olarak önemli, (**) p≤0.01 hata sınırları içerisinde istatistiksel olarak önemli

Tanedeki çinko (Zn) içeriği bakımından çeşitler, uygulamalar ve çeşit x uygulama interaksiyonlarında kaynaklı meydana gelen farklılıklar önemli bulunmuştur. Çeşit 1'in kullanıldığı uygulamalarda G1 (kontrol) 14.7 mg kg⁻¹ parsellerinde en düşük ortalama değerler elde edilirken, en yüksek ortalama değer ise sırasıyla 18.6 mg kg⁻¹ ile G3 (tavuk gübresi) uygulamasında elde edilirken bunu G4 (çiftlik gübresi) 16.9 mg kg⁻¹ takip etmiştir. Çeşit 2'de ise tekrardan en düşük ortalama değerler G1 (kontrol) parsellerinde, 17.1 mg kg⁻¹ ile G4 (çiftlik gübresi) ve 17.0 mg kg⁻¹ ile G2 (standart gübre) uygulamalarında elde edilmiş aralarındaki fark önemsiz olmuştur. Dogan ve ark., (2019) elde ettiğimiz bulgularımızla uyum gösterirken diğer taraftan organik gübre olarak kullanılan tavuk gübresinin mısır tohumunda K, Ca, Cu, Fe, Mn, Zn, Ni ve Mg konsantrasyonlarını önemli ölçüde arttırdığını (Gonzales ve ark., 2002; Margaretha ve ark., 2014) bildirmişlerdir.

Tanedeki mangan (Mn) içeriği bakımından çeşitler ve uygulamalar arasında farklılıklar önemli çıkmıştır. Çeşit 1'de ki uygulamalarda en düşük ortalama değerler (G1) kontrol parsellerinde elde edilmiştir. En yüksek ortalama değerler ise sırasıyla G2 (standart gübre) 6.33 mg kg⁻¹, G4 6.08 mg kg⁻¹ (çiftlik gübresi), G3 5.63 mg kg⁻¹ (tavuk gübresi) ve G5 5.47 (solucan gübresi) uygulamalarından elde edilirken aynı grup da yer almıştır. Çeşit 2'de ise tekrardan en düşük ortalama değerler G1 (kontrol parsellerinde) 4.12 mg kg⁻¹ ölçülmüştür. En yüksek ortalama değerler sırasıyla G2 5.92 mg kg⁻¹ (standart gübre) ve G5 (solucan gübresinde) 5.78 mg kg⁻¹ uygulamaların elde edilirken aynı grup da yer almıştır. Dogan ve ark. (2019), tanede en düşük Mn oranının gübre verilmeyen parsellerden elde edildiği en yüksek Mn oranının ise ticari gübre uygulanan parselde elde edildiği, bunu tavuk gübresi ve çiftlik gübresi uygulanan parsellerden elde edildiği ve aralarındaki farkın önemsiz olduğunu belirtmiştir. Diğer taraftan, Yağmur ve Okur (2018), mısır bitkisinin sera şartlarında bitkinin yeşil aksamında artan dozlarda kompost ve ahır gübresi uygulaması şeklinde yürütülen çalışmada; uygulama dozlarının artışına paralel olarak mısır bitkisi yapraklarının toplam Fe oranının arttığını bildirmişlerdir. Elde ettiğimiz bulgularımızla uyum göstermektedir.

SONUÇ

Toprakta en fazla alınan besin maddesi azot (N), özellikle mısırın gelişme döneminde fazla miktarda topraktan bitki besin elementi almaktadır. Azot mısır bitkisinin verimini etkileyen bir faktör olup, mısır bitkisinin fazla miktarda N ihtiyacı vardır. Fazla kullanılan gübre toprağın yapısını bozmaktadır. Farklı gübre kaynaklarının kullanıldığı bu çalışmada ticari gübrelere alternatif olarak kullanılan organik gübrelerin verim ve tanedeki besin element içeriklerine olumlu etkisinin yanında, toprak yapısına korunması, çevre sorunlarının giderilmesi bölge ve ülke ekonomisine katkı sunması açısından öneme sahiptir. Hayvan gübresinin toprak yapısının iyileştirilmesi, toprak organik madde seviyesinin artırılması ve besin elementleri sağlaması yönünden mısır üretimine çok yönlü olarak katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Hayvansal gübre artıklarının gübre olarak değerlendirmesinin mısır bitkisinde verim ve tanedeki K, Na, Ca, Cu, Fe, Mn, Zn, ve Mg konsantrasyonlarını önemli ölçüde artırmıştır. Gübre kaynaklarının sınırlı olduğu ülkemizde mısır gibi yaygın yetiştiriciliği yapılan bitkilere organik uygulamaların yapılması toprak yapısının iyileştirilmesinin yanı sıra hem ekonomi hem de çevre açısından son derece faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Anonim 2020. Mardin 2020 Yılı Meteoroloji Bülteni. Mardin Meteoroloji Müdürlüğü.
- Aydeniz A, Brohi A, 1991. Kümes Artıkları ve Kuş Dışkısı. II. Ulusal Gübre Kongresi. 643-676, Ankara.
- AOAC 1980. Official Methods of Analysis. 13th Edition, Association Official Analytical Chemists, Washington DC.
- Bamire AS, Amujoyegbe B J, 2004. Economics of Poultry Manure Utilization in Land Quality Improvement Among Integrated Poultry-Maize Holder Farmers in Southwestern Nigeria. *Journal of Sustainable Agriculture* 23(3): 21-37.
- Başar H, 2009. Tavuk Gübresi Topraklarda Nasıl Uygulanmalıdır. Bursa'da Gıda ve Tarım, 11: 26-31.
- Bek Y, 1986. Araştırma ve Deneme Metotları. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Ders Notu, Yayın No: 92, Adana.
- Bryan RB, 1968. The Development, Use and Efficiency of Indices of Soil Erodibility, *Geoderma*, 2: 5-25.
- Cihangir H, Öktem A, 2018. Bazı Organik Besin Kaynaklarının Cin Mısırın (*Zea mays* L. everta) Tane Verimine Etkisi. *Tarım Bilimleri Dergisi*. 24(2018), 60-67.
- Çığ F, 2010. Mikrobiyolojik ve İnorganik Gübrelemenin Bazı Arpa (*Hordeum vulgare* L.) Çeşitlerinde Verim ve Verim İle İlgili Karakterlere Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Dogan Y, Togay N, Togay Y. 2019. Determining Irrigation Scheduling and Different Manure Sources of Yield And Nutrition Content on Maize (*Zea mays* L.) Cultivation. *Applied Ecology and Environmental Research* 17(2):1559-1570.
- Dogan Y, Ekinci MB, Togay N, Togay Y, 2015. Determination of Suitable Nitrogen Doses For Growing Second Product Maize (*Zea mays* L.) Varieties in Chickpea Planting Fields and Its Economic Analysis. *Indian J. Agric. Res.*, 49 (2) 2015: 125-133.
- FAO 2020. FAO Statistics Division (FAOSTAT). Food and Agriculture Organization of The United Nations. <http://faostat.fao.org/site/575/> (Erişim tarihi: 30 Haziran 2020)
- Gonzales R F, Cooperband LR, 2002. *Compost. Sci. Util.* 10: 226.
- Hallauer AB, Miranda JB, 1987. *Quantative Genetics in Maize Breeding*. Iowa State University Press Ames, 118- 119, Iowa-USA.

- Kan A, 2005. Sert Mısırdaki Organik ve İnorganik Gübre Dozlarının Koçan Püskülü Verimi ve Püsküldeki Bitki Besin Elementi İçerikleri Üzerine Etkileri. Türkiye VI. Tarla Bitkileri Kongresi, 5-9 Eylül 2005, Antalya (Araştırma Sunusu) Cilt I, s. 253-256.
- Khan HZ, Malik MA, Saleem MF, 2008. Effect of Rate and Source of Organic Material on The Production Potential of Spring Maize (*Zea mays* L.). Pakistan Journal of Agricultural Sciences 45(1): 40-43.
- Korkmaz A, Kızılkaya R, Horuz A, Sürücü A, 1999. Mısır Bitkisine Uygulanan Tavuk Gübresinin Amonyum Sülfat Gübresine Eşdeğer Miktarının Belirlenmesi, Karadeniz Bölgesi Tarım Sempozyumu, O.M.Ü. Ziraat Fakültesi, Samsun, 4-5 Ocak.
- Özdemir N, 1991. Toprağa Karıştırılan Organik Artıkların Toprağın Bazı Özellikleri İle Strüktürel Dayanıklılığı ve Erozyona Duyarlılığı Üzerine Etkileri, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 24 (1).
- Margaretha S L, Ningsih S, Zubachtiroddin W, 2014. Corn Response To N, P And K Fertilizers at Dry Land and Dry Climate. – Cereal Crop Research, East Lombok.
- Neill M, Robinson K, 2001. NMSU Testing Organic Alternative to Chemical Fertilizers. New Mexico State University Research Bulletins 6: 2194-2195.
- Prasanna K, Halepyati AS, Desai BK, Pujari BT, 2007. Effect of İntegrated Nutrient Management on the productivity and nutrient uptake by maize (*Zea mays* L.). Karnataka Journal of Agricultural Sciences 20(4): 833-834.
- Randhawa MS, Maqsood M, Wajid SA, Haq M A, 2012. Effect of Integrated Plant Nutrition and İrrigation Scheduling on Yield And Yield Components Of Maize (*Zea mays* L.). – Pak. J. Agri. Sci. 49(3): 267-273.
- Resmi Gazete 2010. Organik Tarımın Esasları ve Uygulanmasına İlişkin Yönetmelik. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2010/08/20100818-4.htm/> (Erişim tarihi: 29.09.2020).
- Sezer İ. Yanbeyi S, 1997. Çarşamba Ovasında Yetiştirilen Cin Mısırdaki (*Zea Mays* L.) Bitki Sıklığı ve Azotlu Gübrenin Tane Verimi, Verim Komponentleri ve Bazı Bitkisel Karakterler Üzerine Etkisi. O.M.Ü., Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü. Türkiye II. Tarla Bitkileri Kongresi. 22-25 Eylül, Samsun, s.128-133.
- Shen W, Yang H, 2008. Effects of Earthworm and Microbe on Soil Nutrients and Heavy Metals. Agricultural Sciences in China Volume 7, Issue 5, Pages 599–605.
- Sözüdoğru S, Karaca A, Haktanır K, 1996. Tavuk Gübresinin Azot Mineralizasyonu ve Üreaz Aktivitesi Üzerine Etkisi. Ankara Ün. Ziraat Fak. Yayın No: 1445, Bilimsel Araştırma ve İncelemeler, Ankara: 798.
- Warman PR, Havard KA, 1998. Yield Vitamin and Mineral Contents of Organically and Conventionally Grown Potatoes and Sweet Corn. Agriculture, Ecosystem&Environment Volume:68. 207-216.
- Yağmur B, Okur B, 2018. Bazı Doğal Toprak Düzenleyicilerin Mısır (*Zea mays* L.) Bitkisinin Verim Parametreleri Üzerine Etkileri. Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg., 2018, 55 (4):471-477. DOI: 10.20289/zfdergi.419225.

Bazı Tescilli Nohut (*Cicer arietinum* L.) Çeşitlerinin Simple Sequence Repeats (SSRs) Markörleri ile Karakterizasyonu

Şeyda Nur TURKAY¹, Melike BAKIR^{1*}

ÖZET: Nohut (*Cicer arietinum* L.) dünya çapında yetiştirilen ve ekonomik açıdan önemli olan yemeklik baklagil bitkisidir. Bu çalışmada, 2011 yılı sonrası tescil edilen 10 tescilli nohut çeşidi 15 SSR markörü içerisinde polimorfizm gösteren 6 SSR markörü kullanılarak genetik benzerlikleri incelenmiştir. Toplam allel sayısı 29 ve her bir lokus için ortalama allel sayısı 4.83 olarak belirlenmiştir. Ortalama heterozigotluk oranı 0.62, PIC (polymorphism information content) değeri 0.41 ile 0.74 arasında ve ortalama 0.58 olarak bulunmuştur. Genetik benzerlik matrisinden Neighbour-joining ve UPGMA kullanılarak oluşturulan genetik ilişki dendogramı ile 10 nohut çeşidinin iki ayrı gruba ayrıldığı görülmüştür. Genetik benzerlik açısından birbirine en yakın çeşitlerin Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Sezenbey ve Zuhul çeşitleri (%96) ile Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Ilgaz ve Aslanbey çeşitleri (%96) olduğu, birbirlerine en uzak çeşitlerin ise Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Seçkin ile Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Merkezi tarafından tescil edilen Akça çeşitleri (%21) olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma ile bazı tescilli nohut çeşitlerinin genetik benzerlik ilişkisi belirlenmiş, nohut ıslah çalışmaları ve nohutta gerçekleştirilecek diğer genetik tabanlı çalışmalara katkıda bulunması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nohut, SSRs, genetik çeşitlilik, karakterizasyon

Characterization of Some Registered Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Varieties with Simple Sequence Repeats (SSRs) Markers

ABSTRACT: Chickpea (*Cicer arietinum* L.) is an economically important edible legume plant that is grown worldwide. In this study, genetic similarities of 10 registered chickpea varieties which are registered after 2011 were investigated by using 6 polymorphic SSR markers selected from 15 SSR markers. The total number of alleles were 29 and the average number of alleles for each locus were 4.83. The average heterozygous rate was 0.62, PIC (polymorphism information content) was between 0.41 and 0.74 and an average of 0.58. It was observed that 10 chickpea varieties were divided into two groups with the genetic similarity dendogram created using Neighbor-joining and UPGMA from the genetic similarity matrix. In terms of genetic similarity, Sezenbey and Zuhul varieties (96%) registered by the Black Sea Agricultural Research Institute (96%) and Ilgaz and Aslanbey varieties (96%) registered by the Eastern Mediterranean Agricultural Research Institute were found the closest varieties. On the other hand, Seçkin registered by the Mediterranean Agricultural Research Institute and Akça registered by Transitional Zone Agricultural Research Institute were found the farthest varieties (21%). With this study, determining of the genetic similarities some registered chickpea varieties was aimed to contribute to chickpea breeding studies and the other genetic-based studies.

Key words: Chickpea, SSRs, genetic diversity, characterization

¹ Şeyda Nur TURKAY (Orcid ID: 0000-0002-6605-0989), Melike BAKIR (Orcid ID: 0000-0003-3465-1453), Erciyes Üniversitesi, Seyrani Ziraat Fakültesi, Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü, Kayseri, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Melike BAKIR, e-mail: melikecu@gmail.com

GİRİŞ

Nohut (*Cicer arietinum* L.) bitkisi kültürü yapılan en eski yemeklik baklagillerdendir (Arumuganathan ve Earle, 1991). Nohut kendine döllen diploid ($2n=16$) bir bitkidir ve genom büyüklüğü yaklaşık 738 Mbp'dir (Varshney ve ark., 2013). Yüksek protein içeriği, mineral, vitamin ve lif oranı ile insan beslenmesi için önemli bir besin kaynağıdır (Şehirali, 1988; Friedman, 1996). Aynı zamanda azot fiksasyonu ile toprak verimliliğine de katkı sağlamaktadır (Şehirali, 1988; Brockwell ve ark., 1995).

Nohut, Akdeniz havzasında ve Batı Asya'da, Hindistan ve Etiyopya'da geleneksel tarım açısından önemli bir baklagil bitkisidir (Weiss ve Zohary, 2011). Türkiye'nin Güney-Doğusu ve Suriye'nin kuzeyi nohudun gen merkezleri olarak belirlenmiştir (Ladizinsky ve Adler, 1976). Kültür nohudu tane iriliğine, şekline ve rengine göre "kabuli ve desi" olmak üzere iki farklı tipe sahiptir. Kabuli tip nohut tarımı Güney Avrupa, Batı Asya ve Kuzey Afrika'da, desi tip nohut tarımı ise Doğu Afrika ve Hindistan'da yapılmaktadır (Cingilli ve ark., 2005; Singh ve ark., 2008; Metin, 2012). Dünyada nohut üretimi FAO verilerine göre 17.2 milyon tondur ve ekimi 17.8 milyon hektarlık bir alanda yapılmaktadır (FAOSTAT 2018). Türkiye nohut üretiminde, Hindistan ve Avustralya'dan sonra 630 bin ton ile üçüncü sırada yer almaktadır (FAOSTAT 2018). Ancak üreticilerde mevcut olarak bulunan yerel çeşitlerden istenildiği gibi verim ve kalite alınamaması nohut tarımı için genel bir sorun teşkil etmektedir (Yorgancılar ve ark., 2008).

Genetik çeşitlilik çalışmaları, bitki gen kaynaklarının korunması, genetik çeşitliliğin belirlenmesi ve ıslah çalışmaları için oldukça önemlidir (De Giovanni ve ark., 2017). Bunun için DNA polimorfizmine dayanan RAPD, AFLP, SSR, ISSR ve SNP'ler gibi çeşitli dominant ve kodominant markörler kullanılmaktadır (De Giovanni ve ark., 2017). Mikrosatellitler ya da SSR (Simple Sequence Repeat) markörler genomda bol miktarda bulunması, polimorfik olması, tekrarlanabilirliğinin yüksek olması, kodominant özelliğe sahip olması nedeni ile moleküler markörler arasında önemli bir yere sahiptir (Varshney ve ark., 2005; Miah ve ark., 2013). SSR'lar 2-6 nükleotid uzunluğunda, genomun kodlanan ve kodlanmayan bölgelerinde yer alan PCR temelli markörlerdir. SSR'lar, baz çifti sayısına (di-, tri-, tetra-, penta- veya heksanukleotidler), tekrar motiflerinde nükleotidlerin düzenlenmesine (mükemmel, mükemmel olmayan ve bölünmüş) ve genom konumlarına (çekirdek (nuSSR), mitokondriyal (mtSSR) veya kloroplastik (ctSSR)) bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Kalia ve ark., 2011). SSR markörler, haritalama çalışmaları, genetik karakterizasyon ve çeşit analizi, taksonomik ve filogenetik çalışmalar, markör destekli seleksiyon, popülasyon genetiği gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Kültür nohudu çeşitlerinde daha önce RAPD (Sudupak ve ark., 2002; Rao ve ark., 2007; Mandal ve ark., 2017), RFLP (Udupa ve ark., 1993), ISSR (Rajesh ve ark., 2003; Rao ve ark., 2007), SSR (Tar'an ve ark., 2007; Saeed ve ark., 2011) ve AFLP (Shan ve ark., 2005) markörleri kullanılarak varyasyon ve genetik ilişkinin değerlendirildiği çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Türkiye'de yerel ve tescilli nohut çeşitleri kullanılarak yapılan çalışmalar bulunmakla birlikte (Metin, 2012; Atalay ve Babaoğlu, 2012; Çevik ve ark., 2015), tescilli nohut çeşitlerine her geçen gün yenilerinin eklenmesi, yeni geliştirilen bu çeşitlerin korunması açısından genetik karakterizasyon çalışmalarını elzem kılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, ülkemizde 2011 yılından sonra tescil edilen ve daha önce karakterizasyonu yapılmamış tescilli çeşitlerin genetik benzerlik ilişkisini SSR markörler kullanarak belirlemek, ıslah çalışmalarına ve diğer genetik tabanlı çalışmalara katkıda bulunmaktır.

MATERYAL ve YÖNTEM**Bitki Materyali ve DNA İzolasyonu**

Bu çalışmada, farklı enstitülerce tescil edilen 10 adet tescilli nohut çeşidi kullanılmıştır (Çizelge 1). DNA izolasyonu için, 16 saat aydınlık 8 saat karanlık koşullarda 24 °C sıcaklıkta yetiştirilen nohut bitkilerinin aynı çeşide ait 5 bitkinin toprak üstü kısımları toplanarak sıvı azotla ezilmiş ve Lefort ve ark. (1998) tarafından geliştirilen protokole göre DNA izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DNA örnekleri %1'lik agaroz jelde görüntülenmiş ve NanoDrop® ND-1000 Spektrofotometre (NanoDrop Technologies, Wilmington, DE, USA) cihazında DNA'ların saflıkları ve konsantrasyonları belirlenmiştir.

Çizelge 1. Farklı enstitülerden temin edilen tescilli ve yerel nohut çeşitleri

No	Çeşit Adı	Temin Edilen Tescil Merkezleri
1	Hasanbey	Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü
2	Seçkin	Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü
3	Aslanbey	Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü
4	İlgaz	Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü
5	Tavas	Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü
6	Arda	GAP Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi
7	Çakır	Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Merkezi
8	Akça	Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Merkezi
9	Sezenbey	Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü
10	Zuhal	Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü

SSR Analizleri

SSR reaksiyonları için literatür taraması sonucunda seçilen 15 SSR markörü TA89, TA96, TAA170, GA20 (Winter ve ark., 1999), AGLC55, AGLC74, AGLC98 (Buhariwalla ve ark., 2005), CESSRDB18, CESSRDB47 (Choudhary ve ark., 2008), ICCM0001b, ICCM0010b, ICCM0120a, ICCM0192a, ICCM0242a, ICCM0272b kullanılmıştır (Nayak ve ark., 2010) (Çizelge 2).

Genetik çeşitlilik analizi için Schuelke (2000) tarafından geliştirilen M13-işaretli primer yöntemi kullanılmıştır ve her ileri primerin 5' ucuna M13 (-21) (TGT AAA ACG ACG GCC AGT) evrensel dizisi eklenmiştir. PCR reaksiyonları, 20 ng genomik DNA, 0.1 µM SSR primeri, 0.1 µM M13 işaretli primeri, 0.2 mM dNTP, 1X DreamTaq Green Buffer (2mM MgCl₂ içerir) (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), 0.5u DreamTaq DNA Polymerase (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) içerecek şekilde 15 µl reaksiyon hacminde gerçekleştirilmiştir. PCR reaksiyonu koşulları 94 °C'de 3dk, 94 °C'de 1dk Tm°C -1dk, 72 °C'de 2dk. 35 döngü ve takiben 94 °C'de 1dk. 53 °C'de 1dk. 72 °C'de 2dk. 8 döngü ve son olarak 72 °C -10dk olarak Bio-Rad T100 thermocycler cihazında gerçekleştirilmiştir. PCR ürünleri %2'lik agaroz jel elektroforez ile kontrol edilmiştir.

PCR reaksiyonları için, HEX, FAM ve ROX floresan boya ile işaretlenmiş M13 (-21) primeri kullanılarak kapilleri elektroforez yüklemeleri için üçerli gruplar oluşturulmuştur. Bunun için, PCR ürünleri işaretlemede kullanılan floresan boyalara göre farklı oranlarda (1:5, 1:10 gibi) seyreltilmiş, üzerlerine 0.2-0.5µl Gene Scan™ 600 LIZ® size standart eklenerek yükleme buffer (Hi-Di™ Formamide) ile 10 µl'ye tamamlanarak 95 °C'de 5dk denatüre edilmiştir. Denatüre edilen karışım Applied Biosystems® 3500 Genetik Analiz Sisteminde elektroforez edilmiştir. Daha sonra GENEMAPPER (Applied Biosystems) yazılım programı kullanılarak her bir lokusa ait pikler değerlendirilmiş, istatistik analizleri için hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 2. Tescilli ve yerel nohut genotiplerinin karakterizasyonu için kullanılan SSR markör bilgileri

Lokus	Primer Dizisi (5' → 3')	Uzunluk (Bç)	Tm (°C)
ICCM0001bF	TGCACAACGGCTATGTCTTC	118	60
ICCM0001bR	GAGGTGAGCTGAAGTGAGGC		
ICCM0010bF	ACGCCAATTCTTTTGAGCAC	142	58
ICCM0010bR	TCAGCACTGGTGGAAACCATA		
ICCM0120aF	TGTCTCGATAAAGAGTTTGTTATTTTTC	220	58
ICCM0120aR	CGTTTTGTTTCATATTCAAACCTCG		
ICCM0192aF	GCTGCCCAAATTTTGACATTA	279	50
ICCM0192aR	CCGGGGATCAAATTCCTTCTT		
ICCM0242aF	TGCATTCATCTGTTTCGCTC	263	50
ICCM0242aR	GAAAATATTTGTGGTTATCCGATTTT		
ICCM0272bF	CGCGGTTGAGTTAGAGTGGT	175	55
ICCM0272bR	CAAATCGGGGATTTTGTTTG		
AGLC55F	CAGGTCGCGTTGTTGCA	225	60
AGLC55R	GGCCGAGGTACACTTTTCCA		
AGLC74F	CGTGGGATTGAAAAAGTTGCTA	400	62
AGLC74R	CACTACCAGCCAAAGCACTCA		
AGLC98F	CTCTTTCTTTCCCTCTAGTTTCCA	405	62
AGLC98R	CGGCGAACTCGTGTGTTGCTA		
CESSRDB18F	TGCAAATAAAGCCTTCAAGT	242	50
CESSRDB18R	GAAAGTGGGAAAATGCAATA		
CESSRDB47F	ACGAAGAAAGTTCCTGTGAA	240	50
CESSRDB47R	ACCGAAAACCTGATTCATTA		
TA89F	ATCCTTCACGCTTATTTAGTTTTTACA	233	58
TA89R	CAAGTAAAAGAGTCACTAGACCTCACA		
TA96F	TGTTTTGGAGAAGAGTGATTC	275	48
TA96R	TGTGCATGCAAATTCTTACT		
TAA170F	TATAGAGTGAGAAGAAGCAAAGAGGAG	259	50
TAA170R	TATTTGCATCAATGTTCTGTAGTGT		
GA20F	TATGCACCACCTCGTACC	174	55
GA20R	TGACGGAATTCGTGATGTGT		

Bç:baz çifti

İstatistik Analizleri

Seçilen SSR markörleri için beklenen heterozigotluk (H_e), gözlenen heterozigotluk (H_o) ve polimorfizm bilgi içeriği (PIC) hesaplanmıştır. Beklenen heterozigotluk ($H_e=1-\sum p_i^2$) (Nei, 1973), gözlenen heterozigotluk direkt sayımdan ve polimorfizm bilgi içeriği ($PIC=1-\sum p_i^2-\sum p_j^2$) (Botstein ve ark., 1980) PowerMarker v.3.25 (Liu ve Muse, 2005) programı kullanılarak hesaplanmıştır. Genetik benzerlik ilişkilerini gösteren dendogram, genetik benzerlik matriksinden, Neighbour-joining ve UPGMA (unweighted pair-group method using arithmetic average) kullanılarak MEGA6 (Tamura ve ark., 2007) ve PowerMarker software programları ile oluşturulmuştur.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, 10 nohut çeşidi 15 SSR markörü kullanılarak analiz edilmiştir (Çizelge 2). Çalışmada kullanılan markörler, farklı araştırmacılar tarafından geliştirilen ve yüksek polimorfizm gösteren markörlerden seçilmesine rağmen bu çalışmada toplamda 6 markör polimorfizm göstermiş ve analizlerde kullanılmıştır. Winter ve ark. (1999) tarafından kültür nohudu ILC3279 çeşidi kullanılarak geliştirilen TA89, TA96, TAA170 ve GA20 markörleri, markörlerin geliştirildiği çalışmada 6 kültür çeşidi ve 2 adet yabancı (*C. reticulatum* Ladiz. ve *C. echinospermum* P. H. Davis.) nohut hattında test

edilmiş ve polimorfik bulunmuştur. Ancak, geliştirilen TA96 bu çalışmada amplifiye olmamıştır. Aynı çalışmada geliştirilen TA89, TAA170 ve GA20 lokuslarının ise polimorfizm oranları benzer şekilde yüksek bulunmuştur. Buhariwalla ve ark. (2005), tarafından geliştirilen ve yine yüksek polimorfizm gösterdiği için seçilen markörlerden AGLC74 ve AGLC98 lokuslarının monomorfik olması ve AGLC55 lokusunun ise çok bant vermesi nedeni ile çalışmadan çıkartılmıştır. Choudhary ve ark. (2008) tarafından geliştirilen polimorfik markörlerden seçilen CESSRDB18 ve CESSRDB47 markörleri ise monomorfik bulunmuştur. Nayak ve ark. (2010) tarafından kültür nohudu ICC 4958'de geliştirilen SSR markörlerinden seçilen ICCM0001b, ICCM0010b, ICCM0120a, ICCM0192a, ICCM0242a, ICCM0272b markörlerinin tamamı yüksek polimorfizm göstermesine rağmen, bu çalışmada ICCM0001b, ICCM0010b, ICCM0272b markörlerinin monomorfik olduğu görülmüştür.

Polimorfizm gösteren 6 SSR lokusu kullanılarak 10 nohut genotipinden toplamda 29 allel üretilmiştir. Locus başına düşen allel sayısı 3 ile 6 arasında olup, ortalama değerinin 4.83 olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3). Saeed ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada 44 nohut çeşidinde 16 SSR markörü kullanılmış toplam allel sayısının 100, locus başına allel sayısının 2 ile 13 arasında değiştiği ve ortalama allel sayısının 6.75 olduğu bildirilmiştir. Kültür nohudunda yapılan diğer bir çalışmada, 29 nohut çeşidi 10 SSR markörü kullanılarak analiz edilmiş, toplam polimorfik allel sayısı 122, locus başına allel sayısı 3 ile 28 arasında değiştiği ve ortalama 12.2 olduğu bildirilmiştir (Atalay ve Babaoğlu, 2012). Diğer bir çalışmada, 23 kültür nohudu ve yabani türe ait 2 hat (*C. reticulatum*), 10 SSR markörü kullanılarak analiz edilmiş ve toplam 58 allel üretilmiştir. Locus başına allel sayılarının 2 ile 11 arasında değiştiği ve ortalama değerin 5.8 olduğu bildirilmiştir (Çevik ve ark., 2015). Ek olarak, 22 SSR markörü 103 nohut çeşidini (*C. arietinum*) kullanarak yaptıkları çalışmada locus başına düşen allel sayılarının 2 ile 26 arasında değiştiği ve ortalama değerin 9.91 olduğu bildirilmiştir (De Giovanni ve ark., 2017). Farklı bir çalışmada, 51 nohut çeşidinde 30 SSR markörü kullanılarak yapılan çalışmada 28 SSR markörün polimorfik olduğu belirlenmiş ve polimorfik olan 28 SSR markörün toplam allel sayısı 217, locus başına düşen allel sayısı 6 ile 12 arasında değiştiği ve ortalama allel sayısının 7.75 olduğu bildirilmiştir (Samyuktha ve ark., 2018). Afzal ve ark. (2018) tarafından 52 nohut çeşidinde 60 SRAP (Sequence Related Amplified Polymorphism) ve 40 SSR markörü kullanarak yaptıkları bir çalışmada 7 SSR markörün polimorfik olduğu bildirilmiştir. Polimorfik olan 7 SSR markörün toplam allel sayısı 20, locus başına düşen allel sayısının ise 2 ile 5 arasında değiştiği ve ortalama allel sayısının 2.85 olduğu bildirilmiştir. Vashist ve ark. (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada 50 nohut çeşidinde 102 SSR markörü kullanılmış olup polimorfik allel sayısı 184 ve monomorfik allel sayısı 35 olmak üzere toplamda 219, locus başına düşen polimorfik allel sayısı 0 ile 7 arasında değiştiği ve ortalama allel sayısının 2.14 ± 0.14 olduğu bildirilmiştir. Benzer bir çalışmada, 57 nohut çeşidi 24 SSR markörü ile analiz edilmiş, 10 SSR markörünün polimorfik olduğu belirlenmiştir. Polimorfizm gösteren bu markörlerden toplam 51 allel üretilmiştir. Locus başına düşen allel sayısının 3 ile 9 arasında değiştiği ve ortalama allel sayısının 5.1 olduğu bildirilmiştir (Valadez-Moctezuma ve ark., 2019). Seyedimoradi ve ark. (2019) 167 nohut çeşidinde yaptıkları çalışmada 60 SSR markörü kullanılmış olup 37 SSR markörün polimorfik olduğu belirlenmiş ve polimorfik olan 37 SSR markörün toplam allel sayısı 110, locus başına düşen allel sayılarının 2 ile 6 arasında değiştiği ve ortalama allel sayısının 3 olduğu bildirilmiştir. Son olarak, 54 nohut çeşidinde 9 SSR, 1 SCAR (Sequence Characterised Amplified Region) ve 1 Gen-Spesifik markörleri olmak üzere toplamda 11 markör kullanılarak yapılan bir çalışmada 9 SSR markör analizinde toplam 87 allel üretilmiştir. Locus başına düşen polimorfik allel sayılarının 2 ile 24 arasında değiştiği ve ortalama allel sayısının 9.6 olduğu bildirilmiştir (Bellemou ve ark., 2020). Yaptığımız çalışma sonucunda locus başına ve ortalama allel sayısı açısından yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında elde edilen veriler, Afzal ve ark. (2018) ve Vashist ve ark. (2019) tarafından yapılan

çalışmalardan yüksek, De Giovanni ve ark. (2017), Samyuktha ve ark. (2018), Atalay ve Babaoğlu (2012), Valadez-Moctezuma ve ark. (2019) ve Bellemou ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmalardan düşük, Saeed ve ark. (2011), Çevik ve ark. (2015) ve Seyedimoradi ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışma ile benzer bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardaki farklılığın, kullanılan markör sayısı ve popülasyonun büyüklüğüne göre değişiklik gösterdiği düşünülmektedir.

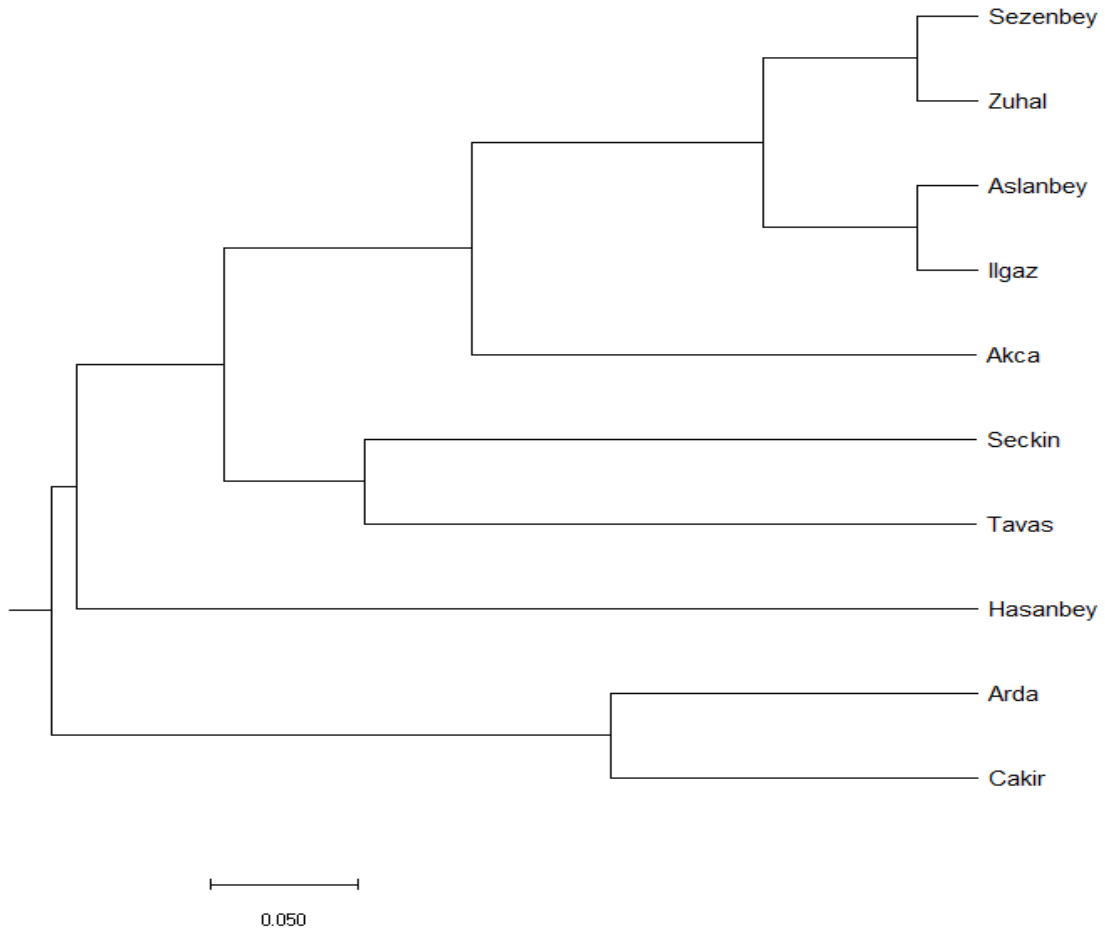
Çizelge 3. SSR markörleri için genetik parametreler, allel sayısı (n), beklenen heterozigot (H_e) ve gözlenen heterozigot (H_o), PIC (polimorfizm bilgi içeriği)

Lokus	n	H_e	H_o	PIC
ICCM0120a	4	0.62	0.10	0.56
ICCM0192a	6	0.67	1.00	0.63
ICCM0242a	6	0.72	0.70	0.68
TA89	6	0.77	0.30	0.74
TAA170	3	0.46	0.00	0.41
GA20	4	0.48	0.00	0.45
Toplam	29	3.72	2.10	3.46
Ortalama	4.83	0.62	0.35	0.58

Yapılan çalışmada beklenen heterozigotluk değerinin 0.77 (TA89) ile 0.46 (TAA170) arasında değiştiği ve ortalama değer 0.62 olduğu tespit edilmiştir. Gözlenen heterozigotluk değerinin ise 1.00 (ICCM0192a) ile 0.00 (TAA170 ve GA20) arasında değiştiği ve ortalama değer 0.35 olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3). Saeed ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada beklenen heterozigotluk değerinin 0.85 ile 0.44 arasında değiştiği ve ortalama değer 0.69 olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada gözlenen heterozigotluk değerinin 0.89 ile 0.00 arasında değiştiği ve ortalamanın 0.36 olduğu görülmüştür. Diğer bir çalışmada, heterozigotluk oranının 0.23 ile 0.42 arasında değiştiği ve ortalamanın 0.31 olduğu bildirilmiştir (Atalay ve Babaoğlu, 2012). Çevik ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada ise beklenen heterozigotluk oranının 0.11 ile 0.84 arasında değiştiği ve ortalama 0.58 olduğu görülmüştür. Bu çalışmada gözlenen heterozigotluk 0.04 ile 1.00 arasında değiştiği ve ortalamanın 0.34 olduğu görülmüştür. Afzal ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada beklenen heterozigotluk değerinin 0.34 ile 0.63 arasında değiştiği ve ortalama değer 0.48 olduğu görülmüştür. Aynı çalışmada gözlenen heterozigotluk 0.18 ile 0.78 arasında değiştiği ve ortalamanın 0.45 olduğu görülmüştür. Seyedimoradi ve ark. (2019) tarafından yapılan başka bir çalışmada, beklenen heterozigotluk oranının 0.33 ile 0.83 arasında değiştiği ve ortalama 0.59 olduğu görülmüştür. Gözlenen heterozigotluk oranının ise 0.07 ile 0.67 arasında değiştiği ve ortalama 0.35 olduğu görülmüştür. Bellemou ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada beklenen heterozigotluk değerinin 0.00 ile 0.167 ve ortalama 0.072 olduğu görülmüştür. Bu çalışmada gözlenen heterozigotluk değerinin ise 0.000 ile 0.333 arasında değiştiği ve ortalamanın 0.144 olduğu bildirilmiştir. Heterozigotluk oranlarına göre bu çalışma Saeed ve ark. (2011), Seyedimoradi ve ark. (2019) ve Afzal ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmalar ile benzer, Atalay ve Babaoğlu (2012) ve Çevik ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmalara göre yüksek, Bellemou ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmaya göre düşük bulunmuştur.

Yapılan bu çalışmada polimorfik bilgi içeriği (PIC) değerinin 0.74 (TA89) ile 0.41 (TAA170 ve GA20) arasında değiştiği ve ortalama 0.58 olduğu tespit edilmiştir. ICCM0192a, ICCM0242a ve TA89 markörü 6 allel ile en fazla allel sayısına sahip markörler olarak belirlenmiştir (Çizelge 3). Nayak ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmadan seçilen ICCM0192a, ICCM0242a, ICCM0120a markörleri sırası ile 11, 8, 12 allel üretirken bu çalışmada bu markörler sırası ile 6, 6, 4 allel üretmiştir. Saeed ve ark.

(2011) tarafından yapılan çalışmada PIC değerinin 0.44 ile 0.84 arasında değiştiği ve ortalama değerin 0.80 olduğu bildirilmiştir. Atalay ve Babaoğlu (2012) tarafından yapılan çalışmada PIC değerinin 0.89 ile 0.70 arasında değiştiği ve ortalama değerin 0.80 olduğu tespit edilmiştir. Samyuktha ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada ortalama PIC değeri 0.75 olup, maksimum PIC değerini 0.85 ve minimum PIC değerini ise 0.53 olduğu sonucuna ulaşılmıştır. TA89 markörünün ortak kullanıldığı çalışmada bu markör 6 allel üretmiştir. Afzal ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada PIC değerinin 0.28 ile 0.55 arasında değiştiği ve ortalama değerin 0.40 olduğu bildirilmiştir. Vashist ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada PIC değerinin 0.20 ile 1.00 arasında değiştiği ve ortalama değerin 0.62 ± 0.02 olduğu bildirilmiştir. Valadez-Moctezuma ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada PIC değerinin 0.56 ile 0.82 arasında değiştiği ve ortalama değerin 0.70 olduğu bildirilmiştir. Seyedimoradi ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada PIC değerinin 0.80 ile 0.27 arasında değiştiği ve ortalama değerin 0.51 olduğu bildirilmiştir. TA89, GA20 ve CESSRDB47 markörlerinin ortak kullanıldığı çalışmada bu markörler sırası ile 4, 3, 3 allel üretmiştir. Bellemou ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada PIC değerinin 0.63 ile 0.99 arasında değiştiği ve ortalama değerin 0.92 olduğu bildirilmiştir. PIC değerleri Atalay ve Babaoğlu (2012), Valadez-Moctezuma ve ark. (2019) ve Bellemou ve ark. (2020)'nin yaptıkları çalışmadan düşük, Saeed ve ark. (2011), Samyuktha ve ark. (2018), Afzal ve ark. (2018), Vashist ve ark. (2019) ve Seyedimoradi ve ark. (2019)'nin yaptıkları çalışma ile yaklaşık değerlerde bulunmuştur.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan 10 nohut çeşidine ait 6 polimorfik SSR markörü kullanılarak oluşturulan genetik ilişki dendogramı

Altı SSR markörü ile Neighbour-joining ve UPGMA kullanılarak oluşturulan genetik benzerlik matrisine ait dendrogramda 10 genotipin iki farklı gruba ayrıldığı görülmüştür (Şekil 1). İlk grupta Arda ile Çakır çeşitlerinin yer aldığı, geri kalan çeşitlerin ise ikinci grubu oluşturduğu görülmüştür. İkinci grupta yine kendi içinde 2 gruba ayrılmıştır.

Aynı enstitülerce geliştirilen ve tescil edilen çeşitler arasında genetik benzerlik açısından benzerlik oranı en yüksek çeşitlerin Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Sezenbey ile Zuhul (%96) ve Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Ilgaz ile Aslanbey (%96) çeşitlerin olduğu görülmüştür (Çizelge 4). Farklı enstitüler tarafından tescil edilen çeşitler arasında birbirlerine en yakın olan çeşitler ise, Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Sezenbey ile Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Ilgaz (%92) ve Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Sezenbey ile Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Aslanbey (%92) olduğu tespit edilmiştir. Aynı Enstitü tarafından geliştirildiği halde benzerlik oranları en düşük çeşitler ise, Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Seçkin ile Hasanbey (%33), Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Merkezi tarafından tescil edilen Çakır ile Akça (%33) çeşitleri olarak belirlenmiştir. Farklı Enstitüler tarafından tescil edilen çeşitler arasında birbirlerine en uzak olan çeşitler ise, Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Merkezi tarafından tescil edilen Akça ile Doğu Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından tescil edilen Seçkin (%21) çeşitleri olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4. Çalışmada kullanılan 10 nohut çeşidine ait genetik benzerlik indeksi

	Akca	Arda	Aslanbey	Cakir	Hasanbey	Ilgaz	Seckin	Sezenbey	Tavas	Zuhul
Akca	1.00									
Arda	0.33	1.00								
Aslanbey	0.63	0.42	1.00							
Cakir	0.33	0.75	0.42	1.00						
Hasanbey	0.33	0.25	0.42	0.25	1.00					
Ilgaz	0.63	0.38	0.96	0.38	0.38	1.00				
Seckin	0.21	0.54	0.54	0.38	0.33	0.50	1.00			
Sezenbey	0.71	0.38	0.92	0.38	0.38	0.92	0.46	1.00		
Tavas	0.42	0.42	0.67	0.42	0.54	0.63	0.58	0.58	1.00	
Zuhul	0.67	0.33	0.79	0.33	0.33	0.79	0.38	0.96	0.50	1.00

SONUÇ

Sonuç olarak; 10 nohut çeşidinin 15 SSR markörü arasından polimorfizm gösteren 6 SSR markörü ile genetik analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu markörler nohutta ileriye dönük genetik analiz çalışmalarında tercih edilebilir nitelikte bulunmuştur. Analizler sonucu, aynı enstitülerce geliştirilen bazı çeşitlerin benzerlik oranının oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuçların genetik kaynakların korunması ve ıslah çalışmalarına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Afzal M, Alghamdi SS, Migdadi HM, Khan MA, Farooq M, 2018. Morphological and Molecular Genetic Diversity Analysis of Chickpea Genotypes. *International Journal of Agriculture & Biology*, 20: 1062–1070.
- Arumuganathan K, Earle ED, 1991. Nuclear DNA Content of Some Important Plant Species. *Plant Molecular Biology Reporter*, 9, 208-218.
- Atalay E, and Babaoğlu M, 2012. Determination of Genetic Relationship in Turkish Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Genotypes Using SSR Molecular Markers and Capillary Electrophoresis, *The Journal of Animal & Plant Sciences*, 22(2):369-375.

- Bellemou D, Millàn T, Gil J, Abdelguerf A, Laouar M, 2020. Genetic diversity and population structure of Algerian chickpea (*Cicer arietinum*) genotypes: use of agro-morphological traits and molecular markers linked or not linked to the gene or QTL of interest. *Crop & Pasture Science*, 71, 155–170.
- Botstein D, White RL, Skolnick MH, Davies RW, 1980. Construction of Genetic Linkage Map in Man Using Restriction Fragment Length Polymorphisms. *The American Journal of Human Genetics*, 32(3):314–33.
- Brockwell J, Bottomley PJ, Thies JE, 1995. Manipulation of Rhizobia Microflora for Improving Legume Productivity and Soil Fertility: a Critical Assessment-Management of Biological Nitrogen Fixation for the Development of More Productive and Sustainable Agricultural Systems. Springer Netherlands, No: 1/2, s. 143–180.
- Buhariwalla HK, Jayashree B, Eshwar K, Crouch JH, 2005. Development of ESTs From Chickpea Roots And Their Use in Diversity Analysis of the *Cicer* Genus. *BMC Plant Biology*, 5:16.
- Çevik S, Unyayar S, Ergül A, 2015. Genetic Relationships Between Cultivars of *Cicer arietinum* and Its Progenitor Grown in Turkey Determined by Using the SSR Markers. *Turkish Journal of Field Crops*, 20(1), 109-114.
- Choudhary S, Sethy NK, Shokeen B, Bhatia S, 2008. Development of Chickpea EST-SSR Markers and Analysis of Allelic Variation Across Related Species. *Theoretical and Applied Genetics*, 118:591–608.
- Cıngıllı H, Altınkut A, Akçın A, 2005. The Use of Microsatellite Markers in the Annual and Perennial *Cicer* Species Growing in Turkey, *Biologia, Bratislava*, 60(1):93-98.
- De Giovanni C, Pavan S, Taranto F, Di Rienzo V, Miazzi MM, Marcotrigiano AR, Mangini G, Montemurro C, Ricciardi L, Lotti C, 2017. Genetic Variation of a Global Germplasm Collection of Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Including Italian Accessions at Risk of Genetic Erosion. *Physiology and Molecular Biology of Plants*. 23(1):197-205.
- FAOSTAT 2018. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Son erişim tarihi 22 Nisan 2020.
- Friedman M, 1996. Nutritional Value of Food Proteins from Different Food Sources. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44:6-29.
- Kalia RK, Rai MK, Kalia S, Singh R, Dhawan AK, 2011. Microsatellite Markers: an Overview of The Recent Progress in Plants. *Euphytica*, 177:309-334.
- Ladizinsky G, Adler A, 1976. Genetic Relationships Among the Annual Species of *Cicer* L. *Theoretical and Applied Genetics*, 48: 197-203.
- Lefort F, Lally M, Thompson D, Douglas GC, 1998. Morphological Traits, Microsatellite Fingerprinting and Genetic Relatedness of a Stand of Elite Oaks (*Q. robur* L.) at Tullynally Ireland. *Silvae Genetica*, 47:5–6
- Liu K, Muse SV, 2005. PowerMarker: an Integrated Analysis Environment for Genetic Marker Analysis. *Bioinformatics*, 21:2128–2129.
- Mandal R, Pal S, Shit N, 2017. Unlocking Genetic Diversity in Selected Chickpea Genotypes using Morphological and Molecular Markers. *Current Agriculture Research Journal*, Vol. 5(1), 50-57.
- Metin A, 2012. Nohut Çeşitlerinde SSR Varyasyonu ve Genetik İlişkilerin Değerlendirilmesi, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Miah G, Rafii MY, Ismail MR, Puteh AB, Rahim HA, Islam KN, Latif MA, 2013. A Review of Microsatellite Markers and Their Applications in Rice Breeding Programs to Improve Blast Disease Resistance. *International Journal of Molecular Sciences*, 14: 22499-22528.
- Nayak SN, Zhu H, Varghese N, Datta S, Choi HK, Horres R, Jüngling R, Singh J, Kavi Kishor PB, Sivaramakrishnan S, Hoisington DA, Kahl G, Winter P, Cook DR, Varshney RK, 2010. Integration of Novel SSR and Gene-Based SNP Marker Loci in The Chickpea Genetic Map and Establishment of New Anchor Points with *Medicago truncatula* Genome. *Theoretical and Applied Genetics*, 120:1415–1441.
- Nei M, 1973. Analysis of Gene Diversity in Subdivided Populations. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 70:3321–3323.
- Rajesh PN, Sant VJ, Gupta VS, Muehlbauer FJ, Rajesh PK, 2003. Genetic Relationships Among Annual and Perennial Wild Species of *Cicer* using Inter Simple Sequence Repeat (ISSR) Polymorphism. *Euphytica*, 129, 15-23.

- Rao AS, Usha Rani P, Deshmukh PS, Kumar PA, Panguluri SK, 2007. RAPD and ISSR Fingerprinting in Cultivated Chickpea (*Cicer arietinum* L.) and its Wild Progenitor *Cicer reticulatum* L. Genetic Resources and Crop Evolution, 54 (6): 1235- 1244.
- Saeed A, Hovsepian H, Darvishzadeh R, Imtiaz M, Panguluri SK, Nazaryan R, 2011. Genetic Diversity of Iranian Accessions, Improved Lines of Chickpea (*Cicer arietinum* L.) and Their Wild Relatives by Using Simple Sequence Repeats, Plant Molecular Biology Reporter, 100(4): 433–440.
- Samyuktha SM, Kannan Babu JR, Geethanjali S, 2018. Molecular Genetic Diversity and Population Structure Analysis in Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Germplasm using SSR Markers. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 7(2): 639-651.
- Schuelke M, 2000. An Economic Method for the Fluorescent Labelling of PCR Fragments. Nature Biotechnology, 18:233–234.
- Seydimoradi H, Talebi R, Kanouni H, Naji AM, Karami E, 2019. Agro-morphological description, genetic diversity and population structure of chickpea using genomic-SSR and ESR-SSR molecular markers. Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology, 28(4):483–495.
- Shan F, Clarke HC, Plummer JA, Yan G, Siddique KHM, 2005. Geographical Patterns of Genetic Variation in the World Collections of Wild Annual *Cicer* Characterized by Amplified Fragment Length Polymorphisms. Theoretical and Applied Genetics, 110(2), 381-391.
- Singh R, Sharma P, Varshney RK, Sharma SK, Singh NK, 2008. Chickpea Improvement: Role of Wild Species and Genetic Markers. Biotechnology & Genetic Engineering Reviews, 25:267–314.
- Sudupak MA, Akkaya MS, Kence A, 2002. Analysis of Genetic Relationships Among Perennial and Annual *Cicer* Species Growing in Turkey using RAPD Markers. Theoretical and Applied Genetics, 105(8):1220-1228.
- Şehirli S, 1988. Yemelik Tane Baklagiller. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:1089, s. 314, Ankara- Türkiye.
- Tamura K, Dudley J, Nei M, Kumar S, 2007. MEGA4: Molecular Evolutionary Genetics Analysis (MEGA) Software Version 4.0. Molecular Biology and Evolution, 24:1596–1599.
- Tar'an B, Warkentin T, Tullu A, Vandenberg A, 2007. Genetic Relationships Among Chickpea (*Cicer arietinum* L.) Genotypes Based on the SSRs at the Quantitative Trait Loci for Resistance to Ascochyta Blight. European Journal of Plant Pathology, 119, 39–51.
- Udapa SM, Sharma A, Sharma AP, Pai RA, 1993. Narrow Genetic Variability in *Cicer arietinum* L. as Revealed by RFLP Analysis. Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology, 2: 83-86.
- Valadez-Moctezuma E, Cabrera-Hidalgo A, Arreguin-Espinosa R, 2019. Genetic variability and population structure of Mexican chickpea (*Cicer arietinum* L.) germplasm accessions revealed by microsatellite markers. Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology, 29(3):357–367.
- Varshney RK, Graner A, Sorrells ME, 2005. Genic Microsatellite Markers in Plants: Features and Applications. TRENDS in Biotechnology, 23(1): 48-54.
- Varshney RK, Song C, Saxena RK, Azam S, Yu S, Sharpe AG, Cannon S, Baek J, Rosen BD, Tar'an B, Millan T, Zhang X, Ramsay LD, Iwata A, Wang Y, Nelson W, Farmer AD, Gaur PM, Soderlund C, Penmetsa RV, Xu C, Bharti AK, He W, Winter P, Zhao S, Hane JK, Carrasquilla-Garcia N, Condie JA, Upadhyaya HD, Luo MC, Thudi M, Gowda CL, Singh NP, Lichtenzweig J, Gali KK, Rubio J, Nadarajan N, Dolezel J, Bansal KC, Xu X, Edwards D, Zhang G, Kahl G, Gil J, Singh KB, Datta SK, Jackson SA, Wang J, Cook DR, 2013. Draft genome sequence of chickpea (*Cicer arietinum*) provides a resource for trait improvement. Nature Biotechnology, 31:240–246.
- Vashist U, Boora KS, Kumar M, 2019. Evaluation of Genetic Diversity Among Chickpea (*Cicer arietinum*) Genotypes Using PCR Based Simple Sequence Repeats Markers. The Pharma Innovation Journal, 8(2): 182-188.

- Weiss E, Zohary D, 2011. The Neolithic Southwest Asian Founder Crops. *Current Anthropology*, 52:4.
- Winter P, PfaV T, Udupa SM, Hüttel B, Sharma PC, Sahi S, ArrequinEspinoza R, Weigand F, Muehlbauer FJ, Kahl G, 1999. Characterization and Mapping of Sequence-Tagged Microsatellite Sites in the Chickpea (*Cicer arietinum* L.). *Molecular Genetics and Genomics*, 262:90–101.
- Yorgancılar M, Atalay E, Bayrak H, Hakkı EE, Önder M, Babaoğlu M, 2008. ISSR Markörleri Kullanarak Konya Bölgesinden Toplanan Nohut (*Cicer arietinum* L.) Popülasyonları Arasında Genetik Çeşitliliğin Belirlenmesi. *Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (46): 1-5.

Hypericum taxa of Turkey's flora and intra-population variation of morpho-agronomic traits in H. heterophyllum Vent., an endemic species

Belgin COŞGE ŞENKAL¹, Tansu USKUTOĞLU¹

ABSTRACT: *Hypericum* L. belongs to the Clusiaceae (= Guttiferae) family. There are 98 species or 119 taxa of *Hypericum*, 49 of which are endemic in Turkey Flora, and the endemism ratio is 41.18%. Some of these species are used in various diseases externally/internally in the form of infusion, decoction, oleate or ointment in traditional treatment in Turkey. *H. heterophyllum* is an endemic species that grows in arid, stony or rocky calcareous areas. In our study, the average plant height and number of branches were determined as 52.48±10.65 cm and 7.85±3.01, respectively in full flowering stage. The average length and width of the oval shaped seeds was 2.3220±0.1524 mm and 0.7933±0.0755 mm, respectively. Seeds of the plant is very small and average seed weight of 1000 seeds is 0.75975±0.0300 g. The highest fresh herb weight (587±251.91 g/plant) was obtained from plants collected at full flowering. The wide variation was observed especially in plant height and number of main branches in the measurements made on plants in the natural area.

Keywords: Flowering, herbage, *Hypericum heterophyllum*, plant height, seed

Türkiye florası Hypericum taksonları ve endemik bir tür olan H. heterophyllum Vent.'deki morfo-agronomik özelliklerin popülasyon içi varyasyonu

ÖZET: *Hypericum* L., Clusiaceae (= Guttiferae) ailesinin bir üyesidir. Türkiye florasında 49'u endemik olmak üzere *Hypericum*' un 98 türü ve 119 taksonu bulunmaktadır. Endemizm oranı ise %41.18'dir. Bu türlerin bir kısmı Türkiye'de geleneksel tedavide infüzyon, dekoksiyon, oleat veya merhem şeklinde çeşitli hastalıklarda harici/dahili olarak kullanılmaktadır. *H. heterophyllum* kurak, taşlı veya kayalık kalkerli alanlarda yetişen endemik bir türdür. Bu çalışmada tam çiçeklenme döneminde ortalama bitki boyu ve dal sayısı sırasıyla 52.48±10.65 cm ve 7.85±3.01 olarak belirlenmiştir. Oval şekilli tohumların ortalama uzunluğu ve genişliği ise 2.3220±0.1524 mm ve 0.7933 ± 0.0755 mm olarak belirlenmiştir. Bitkinin tohumları çok küçüktür ve 1000 tohumun ortalama tohum ağırlığı 0.75975±0.0300 gr'dır. En yüksek yaş herba ağırlığı (587±251.91 g/bitki) tam çiçeklenme döneminde toplanan bitkilerden elde edilmiştir. Doğal ortamlarında bitkiler üzerinde yapılan ölçümlerde özellikle bitki boyu ve ana dal sayısında geniş bir varyasyon gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitki boyu, Çiçeklenme, *Hypericum heterophyllum*, tohum

¹ Belgin COŞGE ŞENKAL (Orcid ID: 0000-0001-7330-8098), Tansu USKUTOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-6631-1723), Yozgat Bozok Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Yozgat, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tansu USKUTOĞLU, e-mail: tansuuskutoglu@gmail.com

INTRODUCTION

Three (the Mediterranean, Europe and Siberia, Iran-Turan) of the seven bio-geographic regions available in the world is located in Turkey. The diversity of climate and land forms in these regions has led to having a rich flora of Turkey. Healing properties and aromatic value of hundreds of plant species that grow naturally in its flora are quite high. Flora of Turkey has 11 707 plant taxa, 3649 of which are endemic (Guner et al., 2012). *Hypericum* L. belongs to the Clusiaceae (= Guttiferae) family. There are 482 *Hypericum* species spread in different parts of the world from the equatorial belt to the Nordic countries in the north (Crockett and Rabson, 2011). Because the taxa in this genus have high therapeutic effects, they have been used for many diseases in folk medicine for centuries. *H. perforatum* L., also known as John 's Wort, is the most common among these species, and it is the most used for medical purposes in Europe and America. Today, this species is cultivated in different regions of the world, especially in Russia, Siberia and China (Solomon et al., 2013).

Hypericum genus is represented by approximately 119 taxa in 19 section in Turkey. 49 taxa among these are endemic. Turkey is an important gene center in terms of *Hypericum* L. species. Section *Heterophylla* N.Robson of the genus *Hypericum* contains a single species, *H. heterophyllum* (Nürk and Crockett, 2011; Guner et al., 2012). *Hypericum* taxa have been used in traditional medicine in Anatolia for centuries.

Hypericum taxa distributed in the Mediterranean Basin, particularly in Turkey Flora have enormous diversity, both morphologically and phytochemical (Nürk and Crockett, 2011). Genetic variation and diversity are prerequisites for the improvement of the breeding and cultivation of plants. Population variability is of great importance in the development of new varieties with desired characteristics by plant breeding methods (Tosun and Sagsoz, 1995). Therefore, it is very important to understand the genetic diversity (Verma et al., 2017). Morpho-agronomic traits are primary variables used to study genetic diversity (Liu, 1997; Bisht et al., 1998).

The aim of this study is to provide general information on *Hypericum* taxa in the Flora of Turkey, evaluate the changes in the intra-population of some morphological and agronomic properties of *H. heterophyllum*, which is an endemic species.

MATERIALS AND METHODS

Floristic data

General information about *Hypericum* taxa in the Flora of Turkey were identified by literature review (Davis, 1988; Guner et al., 2012; Ozkan and Mat, 2013).

Plant material

The aerial parts and dry capsules of *H. heterophyllum* were collected from natural area (Study Area: Inside the Yozgat Bozok University Campus Area; Altitude: 1340 m; Locality: 9°46'48,04'' N-34°48'02,34'' E; Sampling area: 39.880 m²) in Yozgat/Turkey. The study area was calculated by marking the GPS (Global Positioning System) data on the map in the Google Earth program. According to the climate data of the area where plant samples were collected for many years, total precipitation was 562.5 mm, average temperature was 9.1 °C, average highest temperature was 14.6 °C, average lowest temperature was 4 °C, average sunshine time was 82.0 hours and average number of rainy days was 113.5 (Anonymous, 2020). Identification of plants collected was performed in Biology Laboratory at Yozgat Bozok University/Turkey. The plant samples collected from their natural area during the full flowering stage were used for species identification. The general appearance, flower and, leaf characteristics of plant samples were examined morphologically, and the keys in the "Flora of Turkey

and the East Aegean Islands” were used to determine the species (Davis, 1988). The aerial parts were collected in four different stages as before flowering (BF1, in May), beginning flowering (BF2, in June), 50% of flowering (50%F, in July), and full flowering (FF, in July) (Figure 1, Figure 2). Dry capsules were collected in October. In the laboratory, seeds were removed from dry capsules.

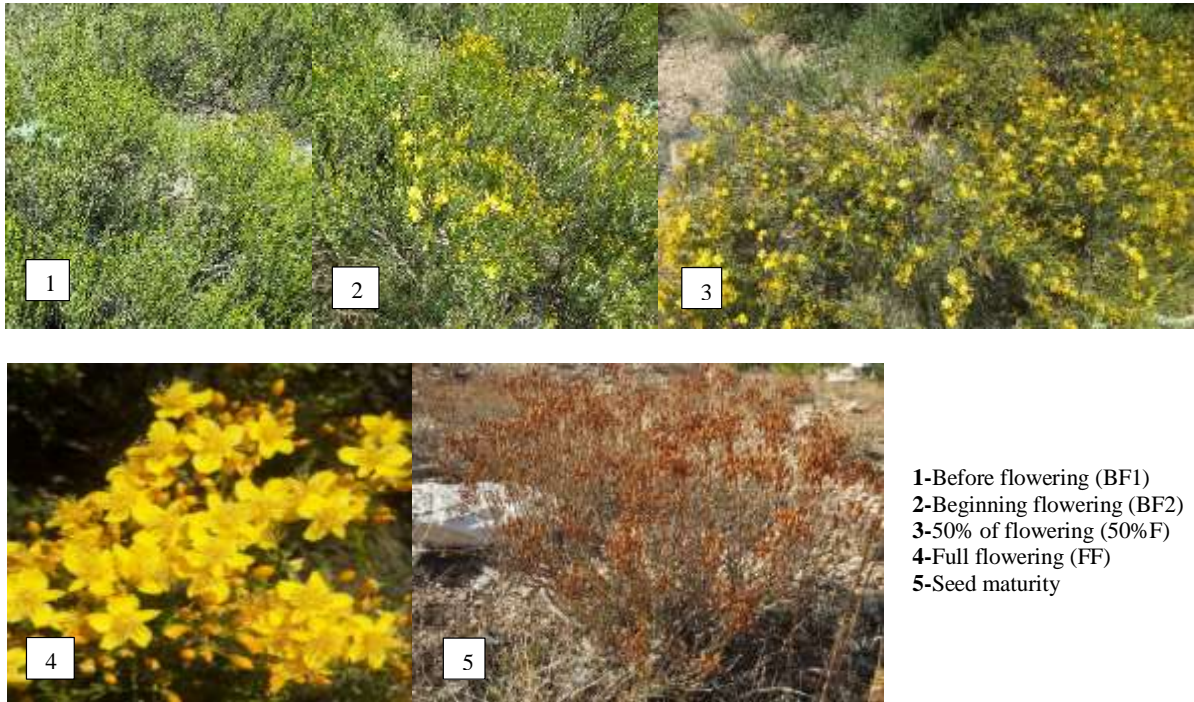


Figure 1. Images of collection times



Figure 2. The flowers (1), leaves (2) and habitat (3) of *H. heterophyllum* (Yozgat Bozok University Campus)

Determination of morphological and agronomic properties

Morphological and agronomic characteristics were determined in 60 individual plants collected from the natural area separately for each period. Plant height (cm), number of branches (number / plant), fresh herbage weight (g/plant) and drug herbage weight (g/plant) were determined. For green herbage weight, plants were weighed by cutting 5 cm above the soil level. The collected plant samples were dried at room temperature in the shade for about 2 weeks and then weighed to obtain drug herbage yield. Seed width/length, capsule width/length and leaf width/length were measured by stereo microscope (Leica S8 APO). Leaf sizes of plants in full flowering stage were measured. According to ISTA (1993) rules, weights of 8x100 seeds taken randomly from seeds collected from natural environment were weighed and 1000 seed weight (g) was calculated.

Data analysis

The numerical data were stated as means \pm standard error of the mean. Analysis of variance was performed using TARIST package program, and the means were compared using LSD test ($p \leq 0.05$) (Acikgoz et al., 2004). Mean, range of variation and coefficient of variations (CV%) were computed according to Man (2010).

RESULTS AND DISCUSSION

Hypericum taxa of Turkey's flora

The genus *Hypericum* shows good development in warm, temperate subtropical and mountainous tropical regions (Robson 2001, Camas et al. 2012). There are 482 *Hypericum* species in the world. These species spread from the equatorial belt to Scandinavian countries (Crockett and Robson, 2011). In the Flora of Turkey which is an important gene center for *Hypericum* species, 119 taxa and 98 specie are available, and 49 of these taxa are also endemic. The endemism ratio of this genus is 41.18% (Table 1).

All *Hypericum* taxa naturally growing in Turkey are perennial, and in herbaceous or bush form (TUBİVES 09.07.2020; Davis, 1988, Guner et al., 2012). According to the IUCN Red List Categories, in Turkey two species are in the VU (vulnerable) category (*H. rumeliacum* Boiss. and *H. vesiculosum* Griseb.). VU is considered to be facing a high risk of extinction in the wild (IUCN, 2012). Also, two species are in the DD (data deficient) category (*H. russegeri* (Fenzl) R.Keller and *H. thasium* Griseb.). These species have a narrow distribution area (Figure 3.).



Figure 3. The distribution areas of the species in VU and DD categories in Turkey

The most common and popular among *Hypericum* species is *H. perforatum* L. This species has been studied intensively in clinical and laboratory conditions and is used extensively in the treatment of depression. It usually spreads along roadsides, grassy rivers, rocky and stony places, forest edges, meadows, fields, areas with damp winters and dry summers. The endemic *H. heterophyllum* species shows distribution in Central Anatolia (Figure 4) (Davis, 1988).

The taxa numbered 7, 10 (endemic), 18, 19 (endemic), 33 (endemic), 46, 54, 58, 59, 65, 80, 84 (endemic), 88, and 91 in Table 1 are used in various diseases externally/internally in the form of infusion, decoction, oleate or ointment in traditional treatment in Turkey (Ozkan and Mat, 2013).

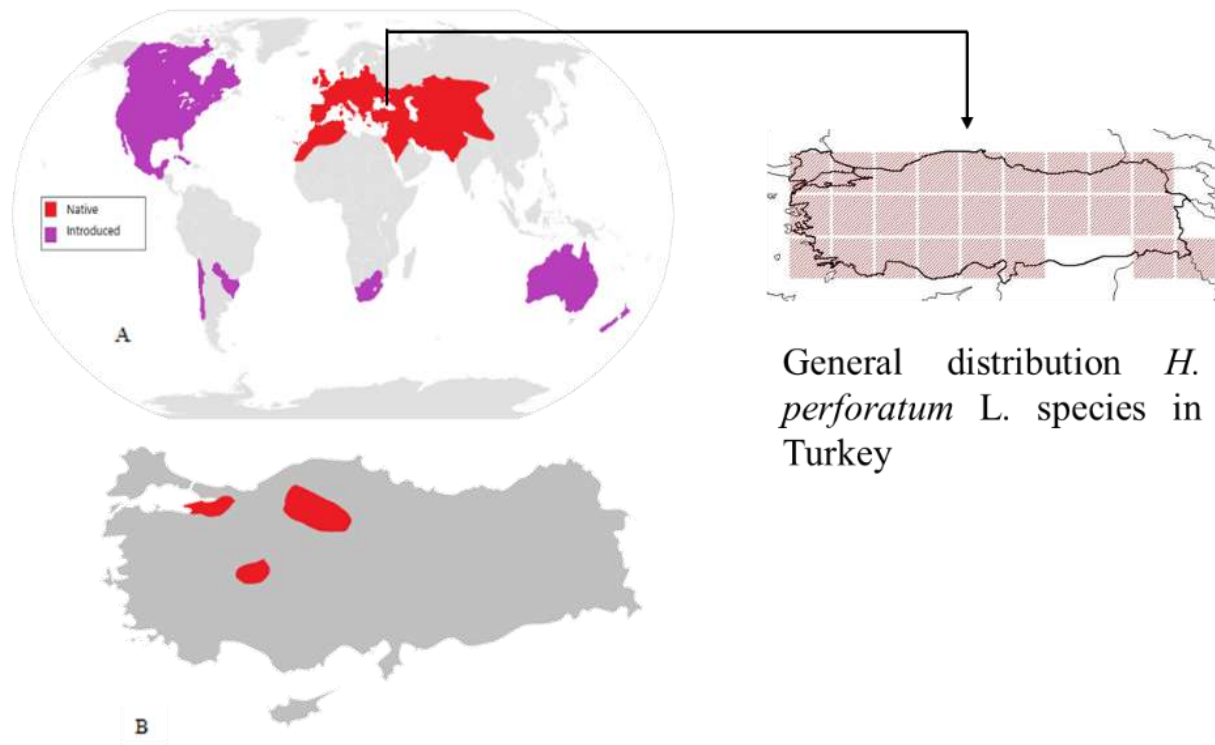


Figure 4. The distribution of *H. perforatum* (A) and *H. heterophyllum* (endemic) (B) species on the World

Investigated morphological and agronomic properties

H. heterophyllum is an endemic species that grows in arid, stony or rocky calcareous areas especially in Anatolia. It has shrub form. The stem of the plant is a length of 20-60 cm, upright or branching from the base. It is semi-deciduous and glabrous and has not its dark glands. Leaves on main stem are 5-13 mm, narrowly elliptic-oblong to linear, acute, those on short axillary strobiloid shoots 0-5 mm, broadly ovoid, densely crowded. Sepals are 2-3-5 mm, oblong to lanceolate, acute, entire. Petals are 5-8 mm, oblanceolate. Capsule is 6-8 mm, ovoid-cylindric to cylindric. Its yellow flowers are numerous and speckless, similar to the leaves. Its habitat is dry clearings in *Pinus* thickets, etc., and 1200-1600 m altitude (Davis, 1988). Some information regarding plant morphological properties is presented in Table 2.

Table 1. *Hypericum* taxa in the Fora of Turkey

Taxon name	Taxon name
1- <i>H. adenotrichum</i> Spach*	48- <i>H. malatyanum</i> Peşmen*
2- <i>H. albiflorum</i> (Hub.-Mor.) N.Robson*	49- <i>H. marginatum</i> Woronow*
3- <i>H. amblysepalum</i> Hochst.	50- <i>H. microcalycinum</i> Boiss. & Heldr.
4- <i>H. androsaemum</i> L.	51- <i>H. minutum</i> P.H.Davis & Poulter*
5- <i>H. apiculatum</i> (N.Robson) Sennikov	52- <i>H. monadenum</i> N.Robson*
6- <i>H. armenum</i> Jaub. & Spach	53- <i>H. montanum</i> L.
subsp. <i>armenum</i> Jaub. & Spach	54- <i>H. montbretii</i> Spach
7- <i>H. atomarium</i> Boiss.	55- <i>H. neurocalycinum</i> Boiss. & Heldr.*
8- <i>H. aucheri</i> Jaub. & Spach	56- <i>H. nummularioides</i> Trautv.
9- <i>H. auriculatum</i> (N.Robson & Hub.-Mor.) N.Robson*	57- <i>H. olivieri</i> (Spach) Boiss.
10- <i>H. aviculariifolium</i> Jaub. & Spach*	58- <i>H. olympicum</i> L.
11- <i>H. bilgehan-bilgili</i> Başköse & Savran*	f. <i>olympicum</i> L.
12- <i>H. bithynicum</i> Boiss.	59- <i>H. orientale</i> L.
13- <i>H. bourgaei</i> (Boiss.) N.Robson*	60- <i>H. origanifolium</i> Willd.
14- <i>H. bupleuroides</i> Griseb.	var. <i>depilatum</i> (Frey & Bornm.) N.Robson*
15- <i>H. calycinum</i> L.	var. <i>origanifolium</i> Willd.
16- <i>H. capitatum</i> Choisy	61- <i>H. pallens</i> Banks & Sol.
var. <i>capitatum</i> Choisy	62- <i>H. pamphylicum</i> N.Robson & P.H.Davis*
var. <i>luteum</i> N.Robson*	63- <i>H. papillare</i> Boiss. & Heldr.*
17- <i>H. cardiophyllum</i> Boiss.	64- <i>H. perfoliatum</i> L.
18- <i>H. cerastioides</i> (Spach) N.Robson	65- <i>H. perforatum</i> L.
19- <i>H. confertum</i> Choisy	subsp. <i>perforatum</i> L.
subsp. <i>confertum</i> Choisy*	subsp. <i>veronense</i> (Schränk) H.Linb.
subsp. <i>stenobotrys</i> (Boiss.) Holmboe	66- <i>H. peshmenii</i> Yıld.*
20- <i>H. crenulatum</i> Boiss.*	67- <i>H. polyphyllum</i> Boiss. & Balansa
21- <i>H. cuisinii</i> Barbey	68- <i>H. pruinatum</i> Boiss. & Balansa
22- <i>H. cymbiferum</i> Boiss. & Balansa*	69- <i>H. pseudolaeva</i> N.Robson
23- <i>H. davisii</i> N.Robson	70- <i>H. pseudorepens</i> N.Robson*
24- <i>H. ekerii</i>	71- <i>H. pumilio</i> Bornm.*
25- <i>H. elegans</i> Stephan ex Willd.	72- <i>H. retusum</i> Aucher
26- <i>H. elongatum</i> Ledeb. ex Rchb.	73- <i>H. rumeliacum</i> Boiss.
var. <i>antasiaticum</i> (Grossh.) N.Robson	subsp. <i>rumeliacum</i> Boiss.
var. <i>elongatum</i> Ledeb. ex Rchb.	74- <i>H. rupestre</i> Jaub. & Spach*
var. <i>lythrifolium</i> (Boiss.) N.Robson*	75- <i>H. russeggeri</i> (Fenzl) R.Keller
27- <i>H. empetrifolium</i> Willd.	76- <i>H. salsolifolium</i> Hand.-Mazz.*
subsp. <i>empetrifolium</i> Willd.	77- <i>H. salsugineum</i> N.Robson & Hub.-Mor.*
28- <i>H. fissurale</i> Woronow*	78- <i>H. saxifragum</i> N.Robson & Hub.-Mor.*
29- <i>H. formosissimum</i> Takht.	79- <i>H. scabroides</i> N.Robson & Poulter*
30- <i>H. havvae</i> Güner*	80- <i>H. scabrum</i> L.
31- <i>H. hedgei</i> N.Robson*	81- <i>H. sechmenii</i> Ocak & O.Koyuncu*
32- <i>H. helianthemoides</i> (Spach) Boiss.	82- <i>H. sorgerae</i> N.Robson*
33- <i>H. heterophyllum</i> Vent.*	83- <i>H. spectabile</i> Jaub. & Spach*
34- <i>H. hircinum</i> L.	84- <i>H. ternatum</i> Poulter*
subsp. <i>majus</i> (Aiton) N.Robson	85- <i>H. tetrapterum</i> Fr.
35- <i>H. hirsutum</i> L.	var. <i>anagallidifolium</i> Boiss.
36- <i>H. huber-morathii</i> N.Robson*	var. <i>tetrapterum</i> Fr.
37- <i>H. ichelense</i> N.Robson*	86- <i>H. thasium</i> Griseb.
38- <i>H. imbricatum</i> Poulter*	87- <i>H. thymbrifolium</i> Boiss. & Noë*
39- <i>H. karjaginii</i> Rzazade	88- <i>H. thymifolium</i> Banks & Sol.
40- <i>H. kotschyanum</i> Boiss.*	89- <i>H. thymopsis</i> Boiss.*
41- <i>H. lanuginosum</i> Lam.	90- <i>H. trachyphyllum</i> Griseb.*
42- <i>H. laxiflorum</i> N.Robson*	91- <i>H. triquetrifolium</i> Turra
43- <i>H. leprosum</i> Boiss.*	92- <i>H. uniflorum</i> Boiss. & Heldr.*
44- <i>H. linarioides</i> Bosse	93- <i>H. uniglandulosum</i> Hausskn. ex Bornm.*
subsp. <i>linarioides</i> Bosse	94- <i>H. vacciniifolium</i> Hayek & Siehe*
45- <i>H. lycium</i> (N.Robson & Hub.-Mor.) N.Robson*	95- <i>H. vaccinioides</i> N.Robson*
46- <i>H. lydium</i> Boiss.	96- <i>H. venustum</i> Fenzl
47- <i>H. lysimachioides</i> Boiss.& Noë	97- <i>H. vesiculosum</i> Griseb.
var. <i>lysimachioides</i> Boiss.& Noë	98- <i>H. xylosteifolium</i> (Spach) N.Robson
var. <i>spathulatum</i> N.Robson	

Table 2. Some morphological properties of *H. heterophyllum*

Family	Guttiferae
Genus	<i>Hypericum</i>
Taxonomic section	Heterophylla (There is only one species in this taxonomic section)
Taxon	<i>H. heterophyllum</i> Vent., Descr. Pl. Nouv
Turkish name	Yara yaprağı
Chromosome numbers	2n=18
Endemic	+
Characters	
Life span	Perennial
Growth form	Shrub
Stem	10-20 cm
Leaves	5-13 mm on main stem narrowly elliptic-oblong to linear
Sepals	2-3.5 mm, oblong to lanceolate, entire
Petals	5-8 mm, oblanceolate, 5 pieces, yellow colored
Capsule	6-8 mm, ovoid-cylindric to cylindric
Habitat	woodland
The distribution in Turkey	South Marmara-West Blacksea-West Anatolia
Traditional uses	Anti-inflammatory (Ozkan and Mat, 2013)
Application	Oleat, External

In our study, the average plant height and number of branches were determined as 52.48 ± 10.65 cm and 7.85 ± 3.01 , respectively in full flowering stage. The average length and width of the oval shaped seeds was 2.3220 ± 0.1524 mm and 0.7933 ± 0.0755 mm, respectively. Seeds of the plant is very small and average seed weight of 1000 seeds is 0.75975 ± 0.0300 g. The plant has oval cylindrical capsules. *Hypericum* taxa in the Mediterranean basin follow the general trend within the genus in terms of seed characteristics. The seeds are typically very small and cylindrical or elliptical. It is also stated that the length of these seeds varies between 0.3-1.5 mm (Nürk and Crockett, 2011). The width and length of the capsules were 2.6762 ± 0.2046 mm and 6.1890 ± 0.5985 mm, respectively. These plants generally have a dry fruit capsule (Nürk and Crockett, 2011). *H. heterophyllum* leaves differ in the lower and upper parts of the stem. The lower and upper leaves of the plant are perennating and deciduous, respectively (Robson, 1996).

In our study, the width of the narrow, elliptical leaves on the main stem was measured as 1.7283 ± 0.1466 mm. The length of these leaves was between 7.977 mm and 11.475 mm (Table 3, Figure 5, Figure 6).

**Figure 5.** Leaf, flower, seed and capsule of *H. heterophyllum*

The highest variation among the studied characters was observed in BN (CV: 30.34%), followed by PH (CV:20.29%) and LL (CV:11.46%), respectively. On the other hand, the lowest variation was

recorded at 1000 SW (Cv:3.95%) (Table 3). 1000 SW is an important measure of seed quality which is effective on seed potential, seedling growth and plant performance (Afshari et al., 2011).



Figure 6. Seeds of *H. heterophyllum*

Table 3. Some plant properties of *H. heterophyllum*

Characters ¹	Minimum	Maximum	Range ²	Mean±SD ³	CV (%) ⁴
PH	35	76	41	52.48±10.65	20.29
BN	3	16	13	7.85±3.01	30.34
SW	0.6790	0.9470	0.268	0.7933±0.0755	9.52
SL	2.1130	2.6090	0.496	2.3220±0.1524	6.56
1000 SW	0.75675	0.76275	0.006	0.75975±0.0300	3.95
CW	2.3430	3.0450	0.702	2.6762±0.2046	7.65
CL	5.374	7.440	2.066	6.1890±0.5985	9.67
LW	1.5110	1.9110	0.399	1.7283±0.1466	8.48
LL	7.977	11.475	3.498	10.543±1.208	11.46

¹ PH: Plant height (cm), BN: The number of main branches, SW: Seed width (mm), SL: Seed length (mm), 1000 SW: 1000 seed weight (g), CW: Capsule width (mm), CL: Capsule length (mm), LW: Leaf width (mm), LL: Leaf length (mm)
²Range=X_{max}-X_{min}; ³SD: Standard Deviation, ⁴CV: Coefficient of Variation

In medicinal and aromatic plants, all above-ground plant part is called as herbage. Fresh and dry herbage weight are important agricultural characters. There is no data on the plant and agricultural properties (yield and yield components etc.) of *H. heterophyllum*. In this study, fresh and dry herbage weights were determined in the plants collected from natural area (Table 4). In order to determine the change in fresh and dry herbage weights according to different development stages, plants were collected from their natural environment in three different stages (BF2, 50%F, and FF) (Figure 7). The fresh and dry herbage weight was increased from BF2 to FF stage of *H. heterophyllum*, ranged from 358±139.15-587±251.91 g/plant and 201.67±74.38-311.00±134.33 g/plant, respectively (Table 4, Figure 7). *Origanum vulgare* L. was harvested in five phenological stages (early vegetative, late vegetative, flower initiation, full bloom, and fruit set stages) in the study conducted by Chauhan et al. (2013), and the plants harvested at full bloom stages had better herbage weight. Similar findings were recorded in thyme (*Thymus vulgaris* L.) by Badi et al. (2004).

The high variation (CV: 30.05-43.19%) in herbage weights of plants was detected (Table 4). Plant height, number of branches, leaf width and leaf length are the properties that have important effects on the fresh herb weight of the plant (Taghi Khani and Kirci, 2018). Thus, high variation in PH, BN, and LL was also observed in herbage weight.

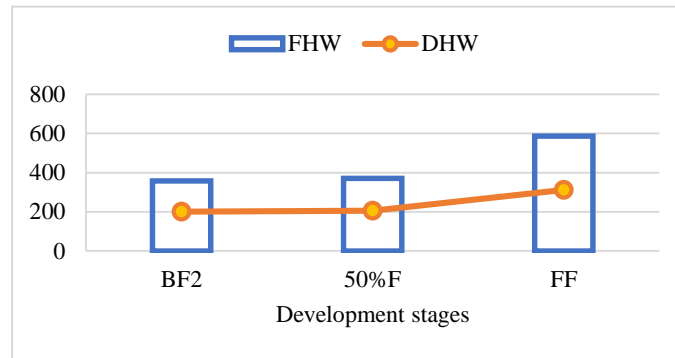


Figure 7. Variation according to developmental periods of mean FHW and DHW of *H. heterophyllum*.

Table 4. The herbage weights of *H. heterophyllum*

Development stages	Min.	Max.	Range	Mean±SD	CV (%)	
BF2	217	556	339	358±139.15	38.87	Fresh Herbage Weight (g/plant)
50%F	162	529	367	371±141.42	38.12	
FF	304	976	672	587±251.91	42.91	
BF2	121	299	178	201.67±74.38	36.88	Dry Herbage Weight (g/plant)
50%F	91	298	207	205.33±78.12	30.05	
FF	164	520	356	311.00±134.33	43.19	

CONCLUSION

Flora of Turkey is rich *Hypericum* taxa. Some of these plants are collected from natural areas and used for medicinal purposes. One of these species is *H. heterophyllum*, which is endemic. In this study, a wide variation was observed especially in plant height and number of main branches in the measurements made on plants in the natural area and the highest fresh and dry herbage weight was taken from the full bloom period. Future studies are needed for the relationship of these observed variations with genetic structure. However, these new data generated on the morpho-agronomic properties of *H. heterophyllum* can provide important information for the cultivation and breeding of the plant.

REFERENCES

- Acikgoz N, Ilker E, Gokcol A, 2004. Biyolojik Araştırmaların Bilgisayarda Değerlendirilmeleri. Meta Basım Yayın, İzmir-Türkiye.
- Afshari H, Eftekhari M, Faraji M, Ghaffar EA, Ghanbarimalidareh A, 2011. Studying the effect of 1000 grain weight on the sprouting of different species of *Salvia* L. grown in Iran. *Journal of Medicinal Plants Research* (16): 3991-3993.
- Anonymous, 2019. Turkish Plants Data Service, <http://tubives.com>. (Date of access 04 February 2019)
- Anonymous, 2020. Turkish State Meteorological Service, <http://mgm.gov.tr/forecast-cities.aspx>. (Date of access 6 March 2020)
- Badi HN, Yazdani D, Ali SM, Nazari F, 2004. Effect of spacing and harvesting time on herbage yield and quality/quantity of oil in thyme, *Thymus vulgaris* L. *Industrial Crops and Products* 19: 231-236.
- Bisht IS, Mahajan RK, Loknathan TR, Agrawal RC, 1998. Diversity in Indian sesame collection and stratification of germplasm accessions in different diversity groups. *Genetic Resources and Crop Evolution* 45: 325-335.
- Camas N, Radusiene J, Stanius Z, Caliskan O, Cirak C, 2012. Secondary metabolites of *Hypericum leptophyllum* Hochst., an endemic Turkish species. *The Scientific World Journal* 2012.

- Chauhan NK, Sing S, Haider SZ, Lohani H, 2013. Influence of phonological stages on yield and quality of oregano (*Origanum vulgare* L.) under the agroclimatic condition of Doon Valley (Uttarakhand). *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences* 75: 489-493.
- Crockett SL, Robson NKB, 2011. Taxonomy and Chemotaxonomy of the Genus *Hypericum*. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology* 5: 1-13.
- Davis PH, 1988. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh University Press, Edinburgh-Scotland.
- Guner A, Aslan S, Ekim T, Vural M, Babac MT, 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul-Türkiye.
- ISTA, 1993. *International Rules for Seed Testing*. International Seed Testing Association, Bassersdorf-Switzerland.
- IUCN, 2012. *IUCN Red List Categories and Criteria: Version 3.1*. Gland-Switzerland and Cambridge- United Kingdom.
- Liu CJ, 1997. Geographical distribution of genetic variation in *Stylosanthes sacbra* revealed by RAPD analysis. *Euphytica* 98:21-27.
- Man PS, 2010. *Introductory Statistics*. John Willey and Sons Inc., North Carolina-United States of America.
- Nürk NM, Crockett SL, 2011. Morphological and phytochemical diversity among *Hypericum* species of the Mediterranean basin. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology* 5:14-28.
- Ozkan EE, Mat A, 2013. An overview on *Hypericum* species of Turkey. *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy* 5: 38-46.
- Robson NKB, 1996. *Studies in the genus Hypericum L. (Guttiferae)*. 6. Sections 20. *Myriandra* to *Elodes*. *Bulletin of the British Museum (Natural History)* 26(2): 75–217.
- Robson NKB, 2001. *Studies in the genus Hypericum L. (Guttiferae)*. 4(1). Sections 7. *Roscyna* to 9. *Hypericum sensu lato* (part 1). *Bulletin of the British Museum (Natural History)* 31(2): 37-88.
- Solomon D, Adams J, Graves N, 2013. Economic evaluation of St. John's wort (*Hypericum perforatum*) for the treatment of mild to moderate depression. *Journal of Affective Disorders* 148: 228-234.
- Taghi Khan H, Kirci S, 2018. Investigation of domestication, active ingredients and antioxidant activity of *Origanum micranthum* Vogel. *Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 35: 113-122.
- Tosun M, Sagsoz S, 1995. Somaklonal varyasyon ve bitki ıslahı. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 26: 400-411.
- Verma KS, ul HAq S, Kachhwaha S, Kothari SL, 2017. RAPD and ISSR marker assessment of genetic diversity in *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad: a unique source of germplasm highly adapted to drought and high-temperature stress. *Biotech* 7: 288.

Vangölü Havzası Yerel Tir Popülasyonları İle Bazı Buğday Çeşitlerinin Çimlenme Özellikleri ve Karakterler Arası İlişkilerin Belirlenmesi

Fevzi ALTUNER^{1*}, Erol ORAL², İshak BARAN²

ÖZET: Bu araştırma Vangölü Havzasındaki yetiştiricilerden temin edilen 6 yerel tir popülasyonu ile 5 tescilli buğday çeşidinin çimlenme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Çalışma 2020 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölüm Laboratuvarında Faktöriyel düzende Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre 4 tekrürlü olarak petrielerde yürütülmüştür. Araştırmada incelenen 6 tir buğday popülasyonu (*Triticum aestivum* var. *aestivum* L. spp. *leucospermum* Körn.) ve 5 tescilli çeşidin tüm çimlenme ve fide özellikleri arasındaki farklar önemli bulunmuştur. Popülasyon ve çeşitlerin çimlenme indeksleri %6.26-9.94, ortalama çimlenme süreleri 2.01-3.05 gün, kök uzunlukları 6.47-9.82 cm, gövde uzunlukları 6.38-10.82 cm, yaş kök ağırlıkları 0.55-0.85 mg, yaş gövde ağırlıkları 0.86-1.80 mg, kuru kök ağırlıkları 0.08-0.15 mg ve kuru gövde ağırlıkları 0.11-0.2 mg arasında belirlenmiştir. Çalışmada Tir buğday popülasyonlarının kökçük kuru ağırlığı, gövde yaş ağırlığı ve gövde kuru ağırlığı diğer çeşitlerden daha yüksek gerçekleşmiştir. Ayrıca araştırmadan alınan korelasyon sonuçlarına göre, artan kök uzunluğunun kök yaş ağırlığı, gövde yaş ağırlığı ve gövde kuru ağırlığı artışını pozitif yönde etkilediği, benzer şekilde artan kök kuru ağırlığının da gövde kuru ağırlığı artışını pozitif yönde etkilediği, yine gövde yaş ağırlığının da gövde kuru ağırlığı üzerinde pozitif etkisi olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Vangölü Havzası, Çimlenme özellikleri, Korelasyon, Yerel

Determination of The Germination Properties and Correlations Between Tir Wheat Populations of Vangolu Basin and Some Wheat Varieties

ABSTRACT: This research was conducted with 6 local tir wheat populations obtained from farmers in the Vangolu Basin. It was carried out to determine the germination characteristics of 5 registered wheat varieties. The study was carried out in Van Yüzüncü Yıl University, Faculty of Agriculture, Department of Field Crops Laboratory in 2020 in factorial order on petri dishes according to the Random Plot Trial Pattern with 4 replications. The differences between all germination and seedling characteristics of 6 tir wheat populations (*Triticum aestivum* var. *aestivum* L. spp. *Leucospermum* Körn.) And 5 registered varieties examined in the study were found to be significant. Population and varieties germination index 6.26-9.94%, average germination time 2.01-3.05 days, root length 6.47-9.82 cm, stem length 6.38-10.82 cm, wet root weight 0.55-0.85 mg, wet stem weight 0.86-1.80 mg, dry root their weight was determined between 0.08-0.15 mg and dry body weight between 0.11-0.2 mg. In the study, root dry weight, stem wet weight and stem dry weight of Tir wheat populations were higher than other varieties. In addition, according to the correlation results obtained from the study, increasing root length positively affected the increase in root wet weight, stem wet weight and stem dry weight, similarly, increased root dry weight positively affected the increase in stem dry weight, and again, stem wet weight was It has been found to have a positive effect.

Keywords: Vangölü Basin, Germination properties, Correlation, Local

¹ Fevzi ALTUNER (Orcid ID: 0000-0002-2386-2450), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Gevaş MYO, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü. Van, Türkiye

² Erol ORAL (Orcid ID: 0000-0001-9413-1092), İshak BARAN (Orcid ID: 0000-0002-6299-8043), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü. Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Fevzi ALTUNER, e-mail: fevzialtuner@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Buğday kültüre alınmış ilk bitkilerden olup, 8.000 yıldan bu yana insan beslenmesinde kullanılan temel gıda hammaddesi olması nedeniyle günümüzde de kültür bitkileri içinde en geniş ekim alanına sahip bitki ünvanını korumaktadır (Anonim, 2020). Öyle ki ülkelerin stoklarında yeterince buğday buldurması stratejik öneme sahip bir konu haline gelmiştir (Süzer, 2003).

Buğday Dünyada ve Türkiye’de olduğu gibi Van İli’nde de tarla bitkileri içinde en geniş ekiliş ve üretim payına sahiptir. Vangözü Havzasında buğday tarımında ağırlıklı olarak karışık bir popülasyon niteliğinde (Kaydan ve ark., 2011) olan ve bu ekolojide yüksek verim sağlayan geniş bir varyasyona sahip Tir buğdayı kullanılmaktadır (Sönmez ve ark., 1999). Yetiştiricilik kültürünün buğday tarımına yansması nedeniyle tescilli çeşitlerden iki kat daha fazla verim alınmasına rağmen Vangözü yöresinde % 75 oranında Tir buğdayı yetiştirilmektedir (Olgun ve ark., 1998). Bunun yerine yöre koşullarına, soğuğa, kurağa, hastalık ve zararlılara dayanıklı yüksek ve çeşitlerin belirlenmesi için pek çok çalışma yapılmış ancak stabilite sonuçları Tir buğdayından daha uygun bir çeşit tespit edilememiştir (Ülker ve ark., 1994; Yılmaz ve ark., 1994 ve Ege, 1996). Bu nedenle Tir hatları içinden zaman zaman ümitvar çeşitlerin geliştirilmesi için seleksiyon ve ıslah çalışmalarında kullanılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiş (Sönmez ve Ülker, 1998) ve ekmek yapımının yanı sıra bazı Tir hatlarının bisküvi yapımında da kullanılabileceği belirlenmiştir (Doğan ve Uğur, 2005).

Özellikle kuru tarım şartlarında maksimum ekim derinliği çim kını uzunluğuna göre belirlenmekte, 8 ve 10 cm ekim derinliğinde çim kını ve sürme gücü arasında çok önemli bir ilişki bulunmaktadır (Bayram ve ark., 2013). Kuru tarım sistemi uygulanan yerlerde, alata zararından korumak için tohumları toprak neminin bulunduğu derin noktalara ekmek gerekmektedir (Akkaya, 1994; Yılmaz ve Sepetoğlu, 1996). Diğer taraftan Vangözü havzasında yerel bir buğday popülasyonuna tir denirken bu isim aynı zamanda bir ekim yöntemi içinde kullanılmaktadır. Havza toprakları genel olarak volkanik yapıda olduğundan güzlük klasik ekimde (Ekim ayı) yağışlardan sonra kalın bir kaymak tabakası bağlayarak çıkışın % 50 oranında azalmasına neden olmaktadır. Tir ekim yönteminde ise tohumlar Ağustos ayı içinde özel mibzerle açılan 15-18 cm derinliğindeki karık içine 5-6 cm derinliğe ekilmekte, bu noktadaki gölge tavından yararlanan tohumlar çıkış yapmakta ve böylece sonbahar yağışlarından sonra oluşan kaymak tabakasıyla gerçekleşen çıkış kaybından etkilenmemektedir. Tir mibzerleriyle sıra araları normalden daha geniş açıldığından ekim normu standart ekimde kullanılan tohumun yarısı kadar yani 8-10 kg/da şeklinde ayarlanmaktadır (Altuner ve ark., 2019). Bunun dışında Tir ekim yöntemiyle yapılan yetiştiricilikte, standart mibzerle ekime kıyasla buğdayda yabancı ot yoğunluğunu azalttığı belirlenmiştir (Yılmaz ve Güncan, 1991).

Tir ekim metodu, havzada yüzyıllardır tir buğdayının çimlenmesini kolaylaştırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ve tir buğdayı arasında yüzyıllar içinde bir senkronizasyon oluşmuştur. Tohumluğun karık içine 8 cm civarında bir derinliğe ekilmesi, tir buğdayının koleoptil uzunluğunu arttırdığı düşünülmektedir. Bu yönüyle uzun koleoptil boyu, kuvvetli sap yapısı, hastalık ve zararlılara dayanıklılık ile bölgede uzun yıllar boyunca stabil bir verim, tir buğdayının karakteristik özellikleri haline gelmiştir. Diğer taraftan tir buğdayının ekmeklik kalitesi ile ilgili sanayi tarafından pek beğenilmediği halde yöre halkı tarafından özellikle lavaş ekmek yapımında çok tercih edilmektedir (Ülker ve ark., 2019).

Tohumun çimlenme aşaması, yetiştiricilikte en önemli aşamadır (Hubbard ve ark., 2012; Shi ve ark., 2014; Yang ve ark., 2016). Bu çalışmada Vangözü Havzasında yoğun olarak yetiştirilen Tir buğdayı ve bazı kışlık buğday çeşitlerinin çimlenme ile fide özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışma 2020 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölüm Laboratuvarında Faktöriyel düzende Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre 4 tekerrürlü olarak petrilere yürütülmüştür. Araştırmada 6 yerel Tir genotipi ve 5 tescilli çeşit olmak üzere toplam 11 materyal kullanılmış ve 44 petri kabında gerçekleştirilmiştir.

Araştırmada kullanılan yerel popülasyonlar ile çeşitlere ait bilgiler Tablo 1’de verilmektedir.

Çizelge 1. Araştırmada Kullanılan Materyale Ait Bilgiler

No	Çeşit/Popülasyon	Temin Yeri	Tescil tarihi	Açıklama
1	Tir Popülasyonu-1	Özalp-Dönerdere	-	
2	Tir Popülasyonu-2	Özalp-Boyardı	-	
3	Tir Popülasyonu-3	Özalp-Mehmetalan	-	
4	Tir Popülasyonu-4	Tuşba Hıdır	-	
5	Tir Popülasyonu-5	Adilceviz-Heybeli	-	
6	Tir Popülasyonu-6	Erciş	-	
7	Mesut	Geçit Kuşağı Tarımsal Arşt.Enst.Müd.	12.04.2013	
8	Yunus	Geçit Kuşağı Tarımsal Arşt.Enst.Müd.	17.04.2012	Kısa ve kurağa
9	Müfitbey	Geçit Kuşağı Tarımsal Arşt.Enst.Müd.	14.04.2006	dayanıklı, karna
10	ES 26	Geçit Kuşağı Tarımsal Arşt.Enst.Müd.	30.03.2010	ekmeklik
11	Nacibey	Geçit Kuşağı Tarımsal Arşt.Enst.Müd.	2.04.2008	

Araştırmada kullanılan yerel 6 adet Tir genotiplerine ait tohumluk materyali, Van İli Özalp İlçesinin Dönerdere, Boyardı ve Mehmetalan, Tuşba İlçesinin Hıdır, Erciş İlçesi ve Bitlis İli Adilceviz İlçesinin Heybeli lokasyonlarından temin edilmiştir. Kısa dayanıklı ve kuru koşullarda da tatminkar verim sağlayan tescilli ekmeklik buğday çeşitlerinin tamamı Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsünden temin edilmiştir. Tir buğdayı karışık bir popülasyon niteliğinde ve çok geniş bir varyasyona sahip olduğu için farklı lokasyonlardan alınan örnekler ayrı ayrı numaralandırılmıştır.

Deneme için tohumlar önce % 20 sodyum hipoklorid (vol/vol) ile 5 dakika, ardından % 70’lik (vol/vol) alkolde 1 saniye süreyle sterilize edilmiş sonra saf sudan geçirilerek steril kapta kurumaya bırakılmıştır (Tunçtürk ve ark., 2018). Nem içerikleri %12-13 seviyesine ininceye kadar 25±1°C’de 12 saat karanlık ortamda bekletilen tohumlar, bu sürenin sonunda 9 cm çapındaki petrilere iki kat kurutma kağıdı içine 20 tohum olacak şekilde konulmuştur. Tohumların nem ihtiyacı için 5 ml distile su verilerek 20±1 °C ayarlı inkübatör içine yerleştirilmiştir. İncelenen çimlenme testlerine ait özellikler 7. günde, fide özelliklerine ait parametreler ise 12. günde (köklerin aşırı uzayarak ayrılmayacak şekilde karışacak olması nedeniyle) alınarak araştırma tamamlanmış Abido and Zsombik (2018) , başlangıç testleri ise ISTA (1996) kurallarına göre yapılmıştır.

Bu çalışmada; çimlenme gücü (%), çimlenme oranı (%), çimlenme indeksi (%), ortalama çimlenme süresi (cm), hassaslık indeksi (%), kök uzunluğu (cm), gövde uzunluğu (cm), kök yaş ağırlığı (mg), kök kuru ağırlığı (mg), gövde yaş ağırlığı (mg) ve gövde kuru ağırlığı (mg) değerleri tespit edilmiştir. Yaş örnekler fırında 70 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulduktan sonra kuru kök ve kuru gövde ağırlıkları bulunmuştur (Tunçtürk ve ark, 2018).

Çimlenme oranı (ÇO) için Akıncı ve Çalışkan (2010) “Eşitlik 1”, çimlenme indeksi için (Çİ) Wang ve ark., (2004) “Eşitlik 2”, ortalama çimlenme süreleri içinse (OÇS) Ellis ve Roberts (1980) “Eşitlik 3” eşitlikleri kullanılmıştır.

Vangözü Havzası Yerel Tir Buğday Popülasyonları İle Bazı Çeşitlerin Çimlenme Özellikleri ve Karakterler Arası İlişkilerin Belirlenmesi

$$\begin{aligned} \text{ÇO} &= 14 \text{ gün sonra çimlenen tohum miktarı/} \text{Ekilen toplam tohum sayısı} & (1) \\ \text{Çİ} &= \frac{\Sigma(\text{GTO})}{t} \quad (\text{GTO:Günlük çimlenen tohum oranı/t:Gün sayısı}) & (2) \\ \text{OÇS} &= \frac{\Sigma(\text{fx})}{\Sigma f} \quad (\text{f: çimlenen tohumların sayısı, x: çimlenme süresi}) & (3) \end{aligned}$$

Elde edilen verilerin istatistiksel analizleri COSTAT (sürüm 6.303) paket programı, çoklu karşılaştırmaları ise AÖF (0.05) testine göre yapılmıştır (Duzgunes ve ark. 1987).

BULGULAR VE TARTIŞMA

6 lokasyondan temin edilen yerel Tir genotipleri ve 5 tescilli buğday çeşitlerinin çimlendirilmesi ile elde edilen araştırmanın bulguları aşağıda tartışılmıştır. Elde edilen verilere ilişkin sonuçlar Çizelge 2’de verilmektedir. Tir buğdayı bir popülasyon şeklinde olup fazla miktarda varyasyon göstermektedir. Bu nedenle istatistikler lokasyonlara göre numaralandırılan ayrı ayrı popülasyonlar ve bunların ortalamasından oluşan Tir-Grup şeklinde verilmiştir.

Çizelge 2: Tir hatları ve buğday çeşitlerinin incelenen özelliklerine ait grup tablosu*

ÇEŞİT/GENOTİ P	ÖZELLİKLER									
	ÇH	ÇG	Çİ	OÇS	KU	GU	KYA	GYA	KKA	GKA
TİR-1	100 a	100 a	9.72 a	2.08 de	8.34 ab	8.17 bc	0.68 b	1.72 a	0.145 a	0.192 a
TİR-2	100 a	100 a	8.67 b	2.4 cd	7.84 bc	7.25 c	0.66 b	1.61 ab	0.138 a	0.182 a
TİR-3	100 a	100 a	9.94 a	2.016 e	9.078 ab	10.82 a	0.68 b	1.80 a	0.146 a	0.202 a
TİR-4	100 a	100 a	8.05 bc	2.58 bc	7.7 bc	8.07 bc	0.67 b	1.54 ab	0.131 ab	0.179 a
TİR-5	98.33 a	98.33 a	8.72 b	2.3 cde	9.35 ab	9.24 ab	0.81 a	1.73 a	0.127 abc	0.178 a
TİR-6	91.67 b	91.67 b	7.62 bcd	2.32 cde	8.37 ab	9.68 ab	0.82 a	1.57 ab	0.155 a	0.170 a
TİR GRUP-ORT.	98.33 A	98.33 A	8.79 A	2.28 B	8.45 A	8.87 A	0.72 A	1.66 A	0.14 A	0.18 A
MESUT	91.67 b	91.67 b	6.26 e	2.75 ab	6.49 c	7.04 c	0.55 c	0.86 e	0.086 d	0.110 b
YUNUS	96.67 a	96.67 a	6.67 de	2.85 ab	8.69 ab	7.34 c	0.79 a	1.22 cd	0.151 a	0.141 b
MÜFİTBEY	100 a	100 a	6.94 de	3.05 a	6.47 c	6.38 c	0.69 b	0.96 de	0.100 cd	0.113 b
ES-26	100 a	100 a	8.33 bc	2.52 bc	9.82 a	6.92 c	0.85 a	1.3 bc	0.112 bcd	0.138 b
NACİBEY	100 a	100 a	7.36 cde	2.82 ab	7.71 bc	10.12 a	0.73 ab	1.08 cde	0.093 d	0.122 b
ÇEŞ.GRUP-ORT.	97.67 A	97.67 A	7.11 B	2.80 A	7.84 A	7.56 B	0.72 A	1.08 B	0.11 B	0.12 B
GENEL ORT.	98.06	98.06	8.09	2.50	8.19	8.33	0.72	1.42	0.13	0.16
C.V. (%)	2.021	2.021	6.0	5.65	7.62	8.82	6.54	10.21	10.25	8.78
LSD (0.05)	3.38	3.38	0.82	0.24	1.06	1.24	0.08	0.24	0.02	0.02

ÇH: Çimlenme Hızı (7. gün), ÇG: Çimlenme Gücü (12. gün), Çİ: Çimlenme İndeksi, OÇS: Ortalama Çimlenme Süresi,

KU: Kök uzunluğu, GU: Gövde Uzunluğu, KYA: Kök Yaş Ağırlığı, GYA: Gövde Yaş Ağırlığı, KKA: Kök Kuru Ağırlığı, GKA: Gövde Kuru Ağırlığı,

*Aynı harflerle gösterilen veriler arasında istatistiki olarak bir fark bulunmamaktadır.

Çimlenme Özellikleri

Araştırmada incelenen 6 Tir popülasyonu ve 5 tescilli çeşidin tüm çimlenme özellikleri arasındaki farklar önemli bulunmuştur ($p < 0.05$).

Çimlenme hızı/çimlenme gücü (%)

Çizelge 2’ye göre, tir ve çeşitlere ait grupların ortalamaları arasındaki farklar önemsiz bulunmuş olup genel ortalama hızı ve gücü % 98.06 olarak belirlenmiştir. Tir popülasyonları ile çeşitler arasındaki fark ise önemli bulunmuştur ($p < 0.05$) Buna göre en yüksek çimlenme hızı/çimlenme gücü, Tir 1-4

popülasyonları ve Müfitbey, ES-26 ile Nacibey çeşitlerinde, en düşük çimlenme hızı/gücü ise Tir-6 popülasyonu ve Mesut çeşidinde tespit edilmiştir.

Çimlenme indeksi (%)

Çizelge 2'ye göre çeşit ve genotiplerin çimlenme indeksi genel ortalaması 8.09 olurken, tir grupları (8.79) ve çeşit grupları (7.11) ortalamaları arasındaki farklar önemli bulunmuştur. Araştırmada kullanılan çeşitlerin ve Tir popülasyonlarının çimlenme indeksleri arasındaki farklar istatistiki olarak önemli ($p<0.05$) görülmüştür. Çimlenme indeksleri (%) 6.26-9.94 arasında gerçekleşmiştir. En yüksek çimlenme indeksi Tir-3 popülasyonundan (Tir-1 aynı grupta) ve en düşük çimlenme indeksi Mesut çeşidinden alınmıştır (Çizelge-2).

Ortalama çimlenme süresi (gün)

Genel ortalama çimlenme süresi 2.5 gün şeklinde oluşurken, Tir gruplarının (2.28 gün) ve çeşit gruplarının (2.80 gün) ortalamaları arasındaki farklar önemli bulunmuştur. Tir popülasyonları ve çeşitlerde ortalama çimlenme süreleri arasındaki farklar önemli ($p<0.05$) bulunmuştur. Buna göre, ortalama çimlenme süreleri 2.01-3.05 gün arasında gerçekleşmiş, en kısa çimlenme süresi Tir-1 popülasyonundan ve en uzun çimlenme süresi Müfitbey çeşidinden elde edilmiştir (Çizelge-2).

Kuraklık stresinin 6 buğday çeşidinde hormon ve karbonhidrat içeriğine etkisinin incelendiği bir çalışmada, bulgularımıza benzer şekilde kontrol grubunun çimlenme oranı (% 95,93) ve çimlenme indeksi (% 77,12) arasındaki farklar önemli bulunmuştur (Yang ve ark., 2016). Yine elde edilen bulgularımıza benzer şekilde, bazı Macar yerel buğday çeşitlerinde su stresinin çimlenme özelliklerine etkilerinin incelendiği bir çalışmada çimlenme yüzdesi ve çimlenme oranı arasındaki farklar önemli bulunarak kontrol grubunun ortalamaları sırasıyla % 98,57 ve 3,08 şeklinde tespit edilmiştir (Abido ve Zsombik, 2018).

Fide Özellikleri

Çizelge 2'ye göre araştırmada kullanılan Tir popülasyonları ve çeşitlerin fide özelliklerinin tamamında ortaya çıkan farklar istatistiki açıdan önemli bulunmuştur.

Kök uzunluğu (cm)

Araştırmada kök uzunluğu genel ortalaması 8.19 cm iken, tir ve çeşit grupları arasındaki farklar önemsiz bulunmuştur. Kullanılan tir popülasyonları ve çeşitlerin kök uzunlukları arasındaki farklar istatistiki olarak önemli bulunmuş ($p<0.05$) olup, kök uzunlukları 6.47-9.82 cm arasında oluşmuştur. En yüksek kök uzunluğu ES-26 çeşidinden ve en düşük kök uzunluğu Müfitbey çeşidinden alınmış olup Mesut çeşidi de bu grupta yer almıştır (Çizelge-2).

Gövde uzunluğu (cm)

Çalışmada gövde uzunluklarının genel ortalaması 8.33 cm olmuş ve çeşit Tir grupları (8.87 cm) ve çeşit grupları (7.56 cm) ortalamaları arasındaki farklar önemli olarak belirlenmiştir. Tir popülasyonları ile çeşitlerin gövde uzunlukları arasındaki farklar istatistiki açıdan önemli ($p<0.05$) görülmüş ve 6.38-10.82 cm arasında gerçekleşmiştir. En yüksek gövde uzunluklarında Tir-3 popülasyonu ve Nacibey çeşidi aynı grupta ve en düşük gövde uzunluklarında Müfitbey, ES26, Yunus-Mesut ve Tir-2 aynı grupta yer almıştır (Çizelge 2).

Yaş kök ağırlığı (mg)

Denemede yaş kök ağırlıkları genel ortalaması 0.72 mg iken, Tir ve çeşit grup ortalamaları arasındaki farklar önemsiz bulunmuştur. Çeşitlerin ve Tir popülasyonlarının yaş gövde ağırlıkları arasındaki farklar istatistiki açıdan önemli ($p<0.05$) bulunmuştur. Yaş kök ağırlıkları 0.55-0.85 mg

arasında belirlenmiş olup en yüksek yaş ağırlıklarında ES26, Yunus, Tir6 ve Tir-5 aynı grupta yer alırken en düşük yaş kök ağırlığı Mesut çeşidinden alınmıştır (Çizelge 2).

Yaş gövde ağırlığı (mg)

İncelenen yaş gövde ağırlıkları genel ortalaması 1.42 mg olarak gerçekleşirken, Tir grupları (1.66 mg) ve çeşit grupları (1.08 mg) ortalamaları arasındaki farklar önemli tespit edilmiştir. Araştırmada incelenen Tir popülasyonları ve çeşitlerin yaş gövde ağırlıkları arasındaki farklar önemli ($p<0.05$) bulunmuştur. Yaş gövde ağırlıkları 0.86-1.80 mg arasında ölçülmüştür. En yüksek yaş gövde ağırlığında Tir3, Tir-5 ve Tir1 aynı grupta yer almış olup en düşük yaş gövde ağırlığı ise Mesut çeşidinde belirlenmiştir (Çizelge 2).

Kuru kök ağırlığı (mg)

Kuru kök ağırlıklarının genel ortalaması 0.13 mg olmuş, Tir ve çeşit grup ortalamaları arasındaki farklar önemsiz olarak belirlenmiştir. Denemede incelemesi yapılan tescilli çeşitlerin ve Tir popülasyonlarının kuru kök ağırlıkları arasındaki farklar önemli ($p<0.05$) görülmüştür. Buna göre kuru kök ağırlıkları 0.08-0.15 mg arasında gerçekleşmiş ve en yüksek kuru kök ağırlıklarında Tir6-Yunus-Tir1 ve Tir3 aynı grupta yer alırken, en düşük kök ağırlıklarında Mesut ve Nacibey çeşitleri aynı grupta tespit edilmiştir (Çizelge 2).

Kuru gövde ağırlığı (mg)

Kuru gövde ağırlıklarının genel ortalaması 0.16 mg şeklinde oluşmuş, Tir grup (0.18 mg) ve çeşit grup (0.12 mg) ortalamaları arasındaki fark önemli bulunmuştur. Araştırmada kullanılan Tir popülasyonları ve tescilli çeşitlerin kuru gövde ağırlıkları arasındaki farklar istatistiki yönden önemli ($p<0.05$) görülmüştür. Kuru gövde ağırlıkları 0.11-0.2 mg arasında yer almış ve en yüksek grupta Tir popülasyonları bulunurken en düşük grupta da tescilli çeşitler bir arada yer almıştır (Çizelge 2).

Bulgularımıza benzer şekilde, kontrol uygulamalarında fide boyu arasındaki farklar önemli (7,82 cm-21,88 cm) (Tüfekçi ve ark., 2018; Abido ve Zsombik, 2018), kök uzunluğu (10,8 cm), fide uzunluğu (10,0 cm), kök yaş ağırlığı (211,1 mg), fide yaş ağırlığı (406,6 mg) ve kök kuru ağırlığı (38,5 mg) (Dolgun ve Çiftçi, 2018) şeklinde tespit edilmiştir. Aynı şekilde sürgün uzunluğu (14,32 cm), kökçük uzunluğu (13,18 cm), sürgün kuru ağırlığı (10,61 mg) ve kökçük kuru ağırlığının (6,23 mg) kontrol uygulamalarında çeşitler arası farklar önemli bulunmuştur (Çiçek ve ark., 2018). Bazı kışlık buğday çeşitlerinde 10. günde alınan kökçük uzunluğu (22,43 cm) ve fide boyu (17,35 cm) çeşitler arasındaki farklar bulgularımıza benzer şekilde önemli olarak belirlenmiştir (Atar ve Kara, 2018).

Bulgularımızın aksine, kontrol uygulamalarının kök uzunluğunda (Tüfekçi ve ark., 2018; Soysal, 2014), fide kuru ağırlıklarında (Dolgun ve Çiftçi, 2018; Abido ve Zsombik, 2018), gövde yaş ağırlığı, kökçük kuru/yaş ağırlıklarında (Abido ve Zsombik, 2018) ve sürgün uzunluğunda (Eren ve Demirel, 2020) çeşitler arasındaki farklar önemsiz bulunmuştur.

Bu çalışmada kökçük kuru ağırlığı, gövde yaş ağırlığı ve gövde kuru ağırlığı verilerinde yerel buğday genotipinde (Tir) diğer çeşitlerden daha yüksek değerler elde edildiği görülmüştür (Çizelge 3), başka bir çalışmada tüm çimlenme ve fide özellikleri bakımından yerel ekmeclik buğday genotipinin diğer buğday çeşitlerinden daha yüksek sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Eren ve Demirel, 2020). Bu durum, yerel çeşit/genotiplerin olumsuz koşullara karşı dirençlerini arttırmak amacıyla bu özelliklerini geliştirdiğini göstermektedir (Sönmez, 2001).

Çizelge 3: Tir hatları ve buğday çeşitlerinin incelenen özelliklerine ait grup kıyaslama tablosu

ÇEŞİT/GENOTİ	ÖZELLİKLER									
	ÇH	ÇG	Çİ	OÇS	KU	GU	KYA	GYA	KKA	GKA
TİR-1	100.00	100.00	9.72	2.08	8.34	8.17	0.68	1.72	0.15	0.19
TİR-2	100.00	100.00	8.67	2.40	7.84	7.25	0.66	1.61	0.14	0.18
TİR-3	100.00	100.00	9.94	2.01	9.07	10.82	0.68	1.80	0.15	0.20
TİR-4	100.00	100.00	8.05	2.58	7.70	8.07	0.67	1.54	0.13	0.18
TİR-5	98.33	98.33	8.72	2.30	9.35	9.24	0.81	1.73	0.13	0.18
TİR-6	91.67	91.67	7.62	2.32	8.37	9.68	0.82	1.57	0.16	0.17
MESUT	91.67	91.67	6.26	2.75	6.49	7.04	0.55	0.86	0.09	0.11
YUNUS	96.67	96.67	6.67	2.85	8.69	7.34	0.79	1.22	0.15	0.14
MÜFİTBİBEY	100.00	100.00	6.94	3.05	6.47	6.38	0.69	0.96	0.10	0.11
ES-26	100.00	100.00	8.33	2.52	9.82	6.92	0.85	1.30	0.11	0.14
NACİBEY	100.00	100.00	7.36	2.82	7.71	10.12	0.73	1.08	0.09	0.12
TİR-ORT.	98.33	98.33	8.79	2.28	8.45	8.87	0.72	1.66	0.14	0.18
ÇEŞ.-ORT.	97.67	97.67	7.11	2.80	7.84	7.56	0.72	1.08	0.11	0.12
GENEL ORT.	98.03	98.03	8.03	2.52	8.17	8.28	0.72	1.40	0.13	0.16
C.V. (%)	2.02	2.02	6.0	5.65	7.62	8.82	6.54	10.21	10.25	8.78
LSD (0.05)	3.38	3.38	0.82	0.24	1.06	1.24	0.08	0.24	0.02	0.02

ÇH: Çimlenme Hızı (7. gün), ÇG: Çimlenme Gücü (14. gün), Çİ: Çimlenme İndeksi, OÇS: Ortalama Çimlenme Süresi,

KU: Kök uzunluğu, GU: Gövde Uzunluğu, KYA: Kök Yaş Ağırlığı, GYA: Gövde Yaş Ağırlığı, KKA: Kök Kuru Ağırlığı,

Araştırmadan elde edilen sonuçlar, grup ortalamaları dikkate alındığında çimlenme hızı/gücü kök yaş ağırlığı, kök uzunluğu gibi özelliklerde Tir ve Tescilli çeşitler arasında bir fark oluşmamış, ancak çimlenme indeksi dışında geriye kalan tüm özellikler bakımından Tir popülasyonlarının tescilli çeşitlerden daha yüksek değerlere sahip olduğunu göstermektedir (Çizelge 2-3). Fide parametrelerinin tescilli çeşitlere göre daha yüksek değerlere sahip olması yerel genotip/çeşitlerin vasıflarındandır (Geçit ve ark., 1987; Sönmez, 2001). Bu çalışmada da bu özellikler tekrar teyit edilmiştir.

Karakterler Arası İlişkiler

İncelenen özelliklerin birbirleriyle olan ilişkilerine ait korelasyon değerleri çizelge 3'te sunulmaktadır.

Buna göre; çimlenme hızının çimlenme gücü ile ilişkisi çok önemli ve olumlu (1,000**) bulunurken, diğer kriterlerle ilişkisi önemsiz bulunmuştur. Çimlenme gücünün tüm kriterlerle ilişkisi önemsiz olarak belirlenmiştir. Çimlenme indeksinin ise ortalama çimlenme süresi ile negatif yönde çok önemli (-0,884**), gövde yaş ağırlığı (0,878**) ve gövde kuru ağırlığı kriterleri üzerinde pozitif yönde çok önemli etkileri tespit edilirken, diğer parametreler arasında herhangi bir ilişki gözlenmemiştir. Ortalama çimlenme süresi ile gövde yaş ağırlığı (-0,898**) ve gövde kuru ağırlığı (-0,889**) arasında negatif yönde çok önemli bir ilişki olduğu gözlenirken, diğer özelliklerle arasında herhangi bir önemli ilişki bulunmamıştır (Çizelge 3).

Ayrıca, kök uzunluğu ile kök yaş ağırlığı arasında pozitif yönde çok önemli (0,851**), gövde yaş ağırlığı arasında pozitif yönde önemli (0,639*) bir ilişki tespit edilirken, diğer özelliklerle arasında herhangi önemli bir ilişki gözlenmemiştir. Gövde uzunluğu ve kök yaş ağırlığı ile diğer kriterler arasında herhangi önemli bir ilişki tespit edilmemiştir. Gövde yaş ağırlığı ile kök kuru ağırlığı arasında pozitif yönde önemli (0,672*) bir ilişki ve gövde yaş ağırlığı arasında pozitif yönde çok önemli (0,983**) bir ilişki belirlenmiştir. Kök kuru ağırlığı ile gövde kuru ağırlığı arasında pozitif yönde önemli (0,711*) bir ilişki olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 4. Tir buğday genotipleri ve çeşitlerin korelasyon katsayıları dağılımı Correlations (Pearson)

DEĞİŞKENLER	CH	CG	CI	OCS	KU	GU	KYA	GYA	KKA	GKA
Çimlenme Hızı (CH)	1	1.000**	0.528	-0.080	0.232	-0.010	0.333	0.270	0.010	0.267
Çimlenme Gücü (CG)		1	0.528	-0.080	0.232	-0.010	0.333	0.270	0.010	0.267
Çimlenme İndeksi (CI)			1	-0.884**	0.582	0.454	0.342	0.878**	0.429	0.867**
Ortalama çim. Süresi (OCS)				1	-0.589	-0.550	-0.251	-0.898**	-0.513	-0.889**
Kök Uzunluğu (KU)					1	0.371	0.851**	0.639*	0.359	0.530
Gövde Uzunluğu (GU)						1	0.349	0.517	-0.121	0.483
Kök Yaş Ağırlığı (KYA)							1	0.408	0.127	0.275
Gövde Yaş Ağırlığı (GYA)								1	0.672*	0.983**
Kök Kuru Ağırlığı (KKA)									1	0.711*
Gövde Kuru Ağırlığı (GKA)										1

** . Korelasyon 0.01 düzeyinde çok önemli, * . Korelasyon 0.05 düzeyinde önemli

Artan kök uzunluğunun kök yaş ağırlığı, gövde yaş ağırlığı ve gövde kuru ağırlığı artışını pozitif yönde etkilediği, benzer şekilde artan kök kuru ağırlığının da gövde kuru ağırlığı artışını pozitif yönde etkilediği, yine gövde yaş ağırlığının da gövde kuru ağırlığı üzerinde pozitif etkisi olduğu Eren ve Demirel (2014) tarafından da tespit edilmiştir.

SONUÇ

Vangözü havzasındaki 6 lokasyondan temin edilen Tir buğday popülasyonları ve 5 tescilli buğday çeşidinin çimlenme ve fide özelliklerinin incelenmesinden elde edilen sonuçlara göre;

İncelenen tüm özellikler yönünden çeşitler arasındaki farklar önemli bulunmuştur.

Tir buğday popülasyonlarının ve çeşitlerin grup ortalamaları dikkate alındığında, çimlenme hızı/gücü kök yaş ağırlığı, kök uzunluğu gibi özelliklerde Tir ve Tescilli çeşitler arasında bir fark oluşmamış, ancak çimlenme indeksi dışında geriye kalan tüm özellikler bakımından (kökçük kuru ağırlığı, gövde yaş ağırlığı ve gövde kuru ağırlığı) Tir popülasyonlarının tescilli çeşitlerden daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür.

Genel olarak Tir buğday popülasyonlarının tabiatlarına uygun şekilde fide parametreleri yönünden tescilli çeşitlerden daha üstün değerler oluşturduğu belirlenmiştir.

Araştırmada karakterler arası korelasyona bakıldığında; kök uzunluğundaki artışın kök yaş ağırlığı, gövde yaş ağırlığı ve gövde kuru ağırlığı artışını olumlu yönde etkilediği sonuçlarına ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abido WAE, Zsombik L, 2018. Effect of water stress on germination of some Hungarian wheat landraces varieties. *Acta Ecologica Sinica*, 38(6): 422-428.
- Akinci IE, Caliskan U, 2010. Effect of lead on seed germination and tolerance levels in some summer vegetables. *Ekoloji Dergisi* 19: 164-172 (in Turkish).
- Akkaya A, 1994. Buğday Yetiştiriciliği. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniv. Genel Yayın No: 1, s. 225 Kahramanmaraş-Türkiye.
- Altuner F, Oral E, Ülker M, 2019. Van İli Buğday Tarımının Türkiye ve Bölgedeki Yeri, Sorunları ve Çözüm Önerileri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 29(2): 339-351.

- Anonim 2020. Wheat in the World from B.C. Curtis <http://www.fao.org/3/y4011e04.htm>. (Erişim Tarihi, 27.02.2020).
- Barış E, Demirel F, 2020. Fide Gelişim Dönemindeki Bazı Buğday Genotiplerinde Özellikler Arası Korelasyon Analizi. *Journal of Agriculture*, 3(1): 28-32.
- Bayram S, Öztürk A, Aydın M, 2013. Ekim Derinliğinin Ekmeklik Buğday Genotiplerinde Çim Kıını Uzunluğu ve Sürme Gücüne Etkisi. Türkiye 10. Tarla Bitkileri Kongresi, 10-13 Eylül, s. 575-582. Konya.
- Atar B, Kara B, 2017. Bazı Kışlık Buğday Çeşitlerinin Erken Fide Dönemindeki Gelişimleri. *SDÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 12(1): 34-38.
- Çiçek S, Kilercioğlu B, Doğan R, Çarpıcı EB, 2018. "Bazı ileri makarnalık buğday (*Triticum turgidum* var. *durum* L.) genotiplerinin çimlenme döneminde tuz stresine tepkileri". *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(2): 19-29.
- Doğan İS, Uğur T, 2005. Van ve çevresinde yetiştirilen bazı buğdayların bisküvilik kalitesi üzerine bir araştırma. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 15(2): 139-148.
- Dolgun C, Çifci EA, 2018. Farklı kuraklık stresi seviyelerinin makarnalık buğday çeşitlerinde çimlenme ve erken fide gelişimi üzerine etkisi. *Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 32(2): 99-109.
- Ege H, 1996. ICARDA kökenli baz ı ekmeklik ve makarnalık buğday hatlarının Van koşullarına adaptasyonu. *Y.Y.Ü. Ziraat Fak. Tarla Bitkileri Bölümü (Basılmamış)*.
- Ellis RH, Roberts EH, 1980. Towards a Rational Basis for Testing Seed Quality In: Hebblethwaite, P. D. (ed.) *Seed Production*. Butterworths, London, pp. 605-63.
- Geçit HH, Emeklier HY, Çiftçi CY, Ünver S, Şenay A, 1987. Ekmeklik buğdayda ilk gelişme devresinde kök ve toprak üstü organların durumu. Türkiye Tahıl Sempozyumu, 6-9 Ekim 1987, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bursa. TÜBİTAK-TOAG, TMO Atl. İşl. Müd. Matbaası, 91-102, Ankara
- Hubbard M, Germida J, Vujanovic V, 2012. Fungal endophytes improve wheat seed germination under heat and drought stress. *Botany*, 90, 137-149.
- Kaydan D, Tepe I, Yağmur M, Yergin R, 2011. Ekim yöntemi ve sıklığının buğdayda tane verimi, bazı verim öğeleri ve yabancı otlar üzerine etkileri. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 17:310-323.
- Liu Y, Xu H, Wen XX, Liao YC, 2016. Effect of polyamine on seed germination of wheat under drought stress is related to changes in hormones and carbohydrates *Journal of Integrative Agriculture* 2016, 15(12): 2759-2774.
- Olgun M, Partigöç F, Yıldırım T, Taçoğlu M, Kumlay AM, 1998. Doğu Anadolu Bölgesinde buğdayın verim potansiyeli. Doğu Anadolu Tarım Kongresi: 14-18 Eylül 1998, s. 172- 182, Samsun.
- Shi Y, Zhang Y, Yao HJ, Wu JW, Sun H, Gao HJ, 2014. Silicon improves seed germination and alleviates oxidative stress of bud seedlings in tomato under water deficit stress. *Plant Physiology and Biochemistry*, 78: 27-36.
- Soysal S, 2014. Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* .L.) Çeşitlerinin İlk gelişme Döneminde Kök Ve Toprak Üstü aksamalarının Gelişme Durumu. Yüksek Lisans Tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van (Basılmış).
- Sönmez F, Ülker M, 1998. Tir Buğdayı Popülasyonundan ümitvar hatların belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi* 4(1): 16-20.
- Sönmez F, 2001. Tir buğdayı hatlarında ilk gelişme devresinde kök ve toprak üstü organların durumu. Türkiye 4. Tarla Bitkileri Kongresi. 17-21 Eylül 2001, s.297-302 Tekirdağ.

- Sönmez F, Ülker M, Yılmaz N, Ege H, Bürün B, Apak R, 1999. The relationships among grain yield and some yield components in tir wheat. Turkish Journal of agriculture and Forestry, 23(1): 45-52.
- Süzer S, 2003. Tritikale tarımı. Tarım İstanbul Dergisi, 8:, 26-27.
- Tuncturk R, Kipcak P, Ghiyasi M, Tuncturk M, 2018. Determination of the effects of gibberellic acid on seed germination of (*Echinacea purpurea* L. Moench under salt stress. International Journal of Agricultural Environment and Food Sciences, 3(2): 101-105.
- Tüfekçi Ş, Yerlikay, DÜ, Polat, PÖK, Yağdı K, 2018. Ekim Öncesi Tohuma Uygulanan Bazı Kimyasalların Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* var. *aestivum* L.) Çeşitlerinin Çimlenme Özellikleri ve Fide Gelişimine Etkileri. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 32(1): 79-87.
- Ülker M, Altuner F, Oral E, Özdemir B, Salih SJ, Najafi S, 2019. Tir as a landrace and a sowing method. Wheat Diversity and Human Health Congress. Book of Abstracts Istanbul October 22-23, 2017, pp. 26.
- Ülker M, Sönmez F, Yılmaz N, Ege H, 1994. Bazı buğday çeşit ve hatlarının Van şartlarına adaptasyonu II. Verimlilik Kongresi 19-21 Ekim 1994, Ankara, Milli Prodüktive Merkezi Yayınları . 540:560-568.
- Wang YR, Yu L, Nan ZB, Liu YL, 2004. Vigor tests used to rank seed lot quality and predict field emergence in four forage species. – Crop Sciences 44(2): 535-541.
- Yılmaz N, Ege H, Ülker M, Sönmez F, 1994. Bazı kışlık buğday çeşitlerinin Van koşullarına adaptasyonu üzerine bir araştırma. III. Ulusal Nükleer Tarım ve Hayvancılık Kongresi, 19-21 Ekim 1994, Ankara. Tebliğ Özetleri, s. 57.
- Yıldırım FKM, 2014 Yabani Buğdayların Çimlenme Dönemi Tuz Stresine Dayanımının Belirlenmesi. 5. Uluslararası Tohumculuk Kongresi, 19-23 Ekim 2014, Diyarbakır.s.529-533.
- Yılmaz N, Günçan A, 1991. Van yöresinde farklı ekim zamanlarında tir ekim yönteminin, değişik buğday çeşitlerinin ve farklı bitki sıklığının yabancı ot yoğunluğu üzerine etkisi. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 1(1): 5-13.
- Yılmaz N, Sepetoğlu H, 1996. Van Ekolojik Koşullarında Tir Ekim Yönteminde Üç Buğday Çeşidinde Verim ve Bazı Verim Ögelerinin Etkisi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi, 6(1): 69-80.

Yem Bezelyesi ile Yulafın Farklı Oranlarda Karıştırılması ile Elde Edilen Silajların Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi

Erdem GÜLÜMSER^{1*}, Hanife MUT¹, Uğur BAŞARAN², Medine ÇOPUR DOĞRUSÖZ²

ÖZET: Hayvancılık için gerekli olan kaba yem ihtiyacı çayır ve meralar ile tarla tarımından elde edilen yeşil ot, kuru ot, silaj ve haylaj gibi kaynaklardan sağlanmaktadır. Havaların sıcak olduğu dönemlerde kaba yem kaynağı olarak çayır-meralar ön plana çıkarken, havaların soğumaya başlamasıyla birlikte silaj kullanımı yaygın hale gelmektedir. Bu çalışmada yem bezelyesi “YB” (*Pisum arvense* L.) ile yulafın (*Avena sativa* L.) “Y” yalın ve ikili karışımlarının (% 80:20, 60:40 40:60 ve 20:80) fermantasyon özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bitkiler hasat edilmiş ve 2 cm boyutunda parçalanmıştır. Daha sonra karışım oranlarına göre plastik bidonlara doldurularak 25±2 °C’de 45 gün süre ile silolanmıştır. Silo örneklerinde 45. gün sonunda kuru madde oranı, pH, ham protein oranı, laktik asit, asetik asit, bütirik asit, laktik/asetik asit oranı ile bazı besin elementleri (potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum ve demir) belirlenmiştir. Silajların Flieg puanlamalarına göre yalın yem bezelyesi dışında kalan işlemler en yüksek değere sahip olmuş ve silaj kalitesi bakımından çok iyi sınıfta yer almıştır. En yüksek ham protein oranı yalın yem bezelyesi (% 19.36), % 80YB+20Y (%17.91) ve %60YB+40Y (% 17.61) işlemlerinde belirlenmiştir. Fermantasyon gelişiminin uyarıcısı olan ve homofermantatif karakteri ortaya koyan laktik/asetik asit oranı en yüksek % 9.455 ile %60YB+40Y karışımında belirlenmiştir. Silajların besin içerikleri yalın silajlar dışında kalan tüm işlemlerde hayvanlar için gerekli olan sınırlar içinde olmuştur. Sonuç olarak, tüm kalite kriterleri göz önüne alındığında, yem bezelyesi ile yulafın % 80+20 ve % 60+40 oranında karışımlarının daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yem bezelyesi, yulaf, karışım, silaj, kalite.

Determination of Quality Traits of Silages Obtained of Forage Pea and Oats in Different Ratios

ABSTRACT: The need for roughage required for animals are provided from meadows and pastures and sources such as fresh forage, hay, silage and haylage obtained from field agriculture. In periods when the weather is hot, meadow-pastures come to the fore as the source of roughage, and as the weather begins to cool, silage has become common. The aim of current study was to determine the fermentation traits of sole and binary mixtures (80:20, 60:40, 40:60 and 20:80%) of forage pea “FP” (*Pisum arvense* L.) and oat (*Avena sativa* L.) “O”. Plants were harvested and chopped in size of 2 cm in size. Then, they were filled in plastic bags according to the mixture ratios, and stored at 25 ± 2 °C for 45 days. End of the 45. day, silo samples were investigated for dry matter ratio, pH, crude protein ratio, lactic acid, acetic acid, butyric acid, lactic/acetic acid ratio, and some mineral nutrients (potassium, phosphor, calcium, magnesium, and iron). According to the Flieg score, silages have the highest value excepted sole forage pea and, they were in good quality class of silage. The highest crude protein content was determined in sole forage pea (19.36%), 80FP+20O% (17.91%) and 60FP+40O% (17.61%). The ratio of lactic/acetic acid, which is the stimulant of fermentation development and reveals the homofermentative character, was determined in the mixture of 9.455% with in 60FP+40O%. Mineral nutrients in all treatments were found within the livestock requirement excepted sole silages. As a result, it was determined that the mixture of forage pea and oat 80+20% and 60+40% silages were better in terms of silage quality.

Keywords: Forage pea, oat, mixture, silage, quality.

¹Erdem GÜLÜMSER (Orcid ID: 0000-0001-6291-3831), Hanife MUT (Orcid ID: 0000-0002-5814-5275), Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik, Türkiye.
²Uğur BAŞARAN (Orcid ID: 0000-0002-6644-5892), Medine ÇOPUR DOĞRUSÖZ (Orcid ID: 0000-0002-9159-1699), Yozgat Bozok Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Yozgat, Türkiye.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Erdem GÜLÜMSER, e-mail: erdem.gulumser@bilecik.edu.tr

GİRİŞ

Geviş getiren hayvanların günlük rasyonlarında kaliteli kaba yemler çok önemlidir. Zira yüksek verimli süt ineklerinin laktasyon döneminde kaliteli kaba yem ihtiyacı en az % 40 iken, diğer büyükbaş hayvanların günlük kaba yem ihtiyacının hemen hemen tamamını kaba yemler oluşturabilmektedir (Yazgan ve Bahtiyarca, 1999). Ancak Türkiye’de halen ruminantların ihtiyaçlarını karşılayacak düzeyde kaliteli kaba yem üretimi yapılamamaktadır (Acar ve ark., 2020). En önemli kaliteli kaba yem kaynağı olan çayır ve meraların bilinçsiz kullanımı nedeniyle verimleri ve kaliteleri düşmüştür. Diğer kaynak olan tarla tarımı içerisindeki yem bitkileri üretimi yetersiz kalırken, bu alanların artırılması yadsınamaz bir gerçektir.

Farklı vejetasyon dönemlerinde yetiştirilen yem bitkileri hayvanlara taze olarak verilebildiği gibi, daha sonra yedirilmek üzere kurutulmuş ya da silolanarak saklanabilmektedir. Ancak kurutulma esnasında bitkilerde meydana gelen besinsel kayıplardan dolayı üreticiler yeşil yemleri daha çok silolayarak muhafaza yöntemine başvurmaktadır. Han ve ark. (2004) ile Hancock ve Collins (2006) yaptıkları çalışmalarda; kurutmaya kıyasla, silo materyalinin kuru madde kazanımının, besleme değerinin ve bu materyallerle beslenen besi sığırlarının kuru madde tüketiminin daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Silo yemi içerisinde baklagil ve buğdaygil oranı oldukça önem teşkil etmektedir. Çünkü baklagillerin protein oranı yüksek, ancak karbonhidrat içeriği düşüktür. Bu sebeple fermantasyon sırasında laktik asit üreten bakteriler gelişmemekte, pH istenen düzeyde olamamakta ve silaj yapımı zorlaşmaktadır. Buğdaygillerin ise ham protein ve besin elementi içerikleri düşüktür ve hayvan besleme açısından yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple hem laktik asit oluşumunu teşvik etmek hem de protein ve besin elementi açısından silajı zenginleştirmek için baklagil ve buğdaygil oranının iyi ayarlanması gerekmektedir (Goodrich ve Meiske, 1985)

Tek yıllık baklagil yem bitkileri içerisinde yer alan yem bezelyesi her geçen gün çiftçiler tarafından daha fazla tercih edilmektedir. Nitekim fiğlere oranla daha fazla ham protein içermesi (% 20) (Göçmen ve Özaslan Parlak, 2017) bitkinin üretimini daha cazip hale getirmektedir. Yulaf ise soğuğa ve kurağa dayanımı az olan bir serin iklim bitkisi olmakla beraber, tahıllar içerisinde yem kalitesi en yüksek olan cinstir (Mut ve ark., 2015; Mut ve ark., 2018).

Bu çalışmada, farklı karışım oranları ile silolanan yem bezelyesi ile yulafın silaj kalitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Çalışmada yem bezelyesi (*Pisum arvense* L.) ile yulafın (*Avena sativa* L.) 5 farklı karışımının (% 100:0, 80:20, 60:40, 40:60 ve 20:80) silaj kalitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışma 2018–2019 vejetasyon döneminde Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Uygulama ve Araştırma arazisinde yürütülmüştür. Çalışmanın yürütüldüğü Bilecik ilinin 2018-2019 yılları arasına ait sıcaklık, yağış ve nispi nem değerleri Çizelge 1’de verilmiştir. Buna göre, uzun yıllar ortalaması olarak yağış toplamı 358.4 mm iken, 2018-2019 yılında 224.1 mm olmuştur. Uzun yıllar sıcaklık ortalaması 9.53 °C, 2018-2019 döneminde 10.24 °C olarak tespit edilmiştir. İlin uzun yıllar ortalama nispi nem değeri % 69.57 iken, 2018-2019 döneminde ise % 71.38 olmuştur. Deneme alanının toprak özellikleri incelendiğinde, killi tınlı bünyeye sahip, pH bakımından hafif alkali (7.75), orta seviyede kireçli (% 7.79) ve hafif tuzlu (% 0.033) olduğu belirlenmiştir. Yarayırlı fosfor içeriği (25.94 kg/da) ile potasyum değeri fazla olup (161.7 kg/da) organik madde miktarı az (% 1.30) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. Bilecik İli Uzun Yıllar ile 2018-2019 vejetasyon dönemine ait İklim Verileri*

Aylar	Ortalama sıcaklık (°C)		Toplam yağış (mm)		Ortalama nispi nem (%)	
	Uzun yıllar	2018-2019	Uzun yıllar	2018-2019	Uzun yıllar	2018-2019
Eylül	18.4	19.6	22.9	77.2	62.9	69.1
Ekim	13.8	14.8	40.5	23.4	68.5	73.6
Kasım	9.0	9.7	37.2	14.2	71.1	75.9
Aralık	4.5	3.6	55.9	33.9	76.0	85.0
Ocak	2.4	3.5	50.1	5.3	76.5	77.1
Şubat	3.7	4.7	42.0	1.8	73.2	75.2
Mart	6.4	7.6	47.3	13.2	69.3	61.3
Nisan	11.5	10.8	41.8	30.8	64.2	65.4
Mayıs	16.1	17.9	47.7	24.3	64.5	59.9
Top/Ort.	9.53	10.24	358.4	224.1	69.57	71.38

*Bilecik Meteoroloji Müdürlüğü

Çalışmada silaj materyali olarak yem bezelyesinin “Özkaynak” yulafın ise “Çekota” çeşitleri kullanılmıştır. Bitkiler ayrı ayrı olacak şekilde ekilmiş olup, ekim ile birlikte her iki bitki için de dekara 8 kg P₂O₅ gelecek şekilde DAP gübresi verilmiştir. Hasat yem bezelyesinde alt baklaların olgunlaştığı dönemde, yalın yulaf ve karışımlarda ise yulafın hasat zamanı olan süt olum dönemi baz alınmıştır. Baklagil + tahıl karışımları ile yapılan denemelerde tahılların hasat dönemi dikkate alınarak biçim yapıldığı için, bu dönem dikkate alınmıştır (Mut ve ark., 2015; Mut ve ark., 2018; Başaran ve ark., 2018; Can ve ark., 2019; Can ve ark., 2020). Hasat edilen bitkiler bir miktar soldurulduktan sonra 2 cm boyutunda (Alaca ve Özasan Parlak, 2017) parçalanmış ve karışım oranların baz alınarak 2 kg'lık plastik bidonlara 3 tekerrür olacak şekilde doldurulmuştur. Ağızları hava almayacak şekilde iyice kapatılan silaj örnekleri 25±2 °C'de 45 gün süre ile fermantasyona bırakılmıştır.

Silajlar yapıldıktan 45 gün sonra açılarak, 20 g örnek alınmış ve üzerine 100 ml saf su ilave edilerek blender yardımıyla karıştırılmış ve filtre kâğıdından süzölmüştür (Başaran ve ark., 2018). Elde edilen silaj suyunun pH'sı pH metre ile ölçülmüştür. Silajlardan alınan örnekler 105 °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar bekletilerek kuru madde oranları belirlenmiştir. Silaj örneklerinin kuru madde ve pH değerleri belirlendikten sonra Kılıç (1984)'ın belirlemiş olduğu aşağıdaki formül yardımı ile Flieg puanları hesaplanmıştır.

$$\text{Flieg Puanı: } 220 + (2 \times \% \text{ Kuru Madde} - 15) - 40 \times \text{pH}$$

Silajların Flieg puanları hesapladıktan sonra, bu puanlara göre silajların kalite sınıfları tespit edilmiştir. Buna göre, silajlar 100 puan üzerinden 5 kalite sınıfına ayrılmıştır (81-100: pekiyi, 61-80: iyi, 41-60: orta, 21-40: düşük ve 0-20: kötü).

Silaj örnekleri etüvde sabit ağırlığa gelene kadar 60°C'de kurutulduktan sonra değirmende (1 mm) öğütölmüştür. Örneklerin protein oranlarının belirlenmesi için Kjeldahl yöntemi kullanılarak azot içeriği tespit edilmiş ve belirlenen bu azot miktarları protein dönüşüm faktörü (6.25) ile çarpılmıştır.

Silajların laktik, asetik ve bütirik asit analizleri, HPLC, besin elementleri ise (potasyum (K), fosfor (P), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), demir (Fe)) ICP-MS cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar SPSS 22.0 istatistik paket programı kullanılarak Tesadüf Parselleri Deneme Desenine göre analiz edilmiş, grup ortalamaları arasındaki farklılıkların karşılaştırılmasında Duncan testi kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yem bezelyesi ile yulafın yalın ve ikili karışımlarına ait kuru madde oranı, pH, Flieg puanları ve silaj kalite sınıfları Çizelge 2’de verilmiştir. Silajlar arasında kuru madde oranı bakımından çok önemli ($p<0.01$), Flieg puanları bakımından önemli ($p<0.05$) farklılıklar tespit edilmiştir. Silajların pH değerleri ise önemsiz olmuştur (Çizelge 2). Kuru madde oranı % 29.56 (yalın yem bezelyesi) ile % 36.04 (yalın yulaf) arasında değişim göstermiştir. Karışımlarda yulafın oranının artmasıyla kuru madde oranının da arttığı tespit edilmiştir. Kaliteli bir silaj için kuru madde oranının % 25-40 (Panyasak ve Tumwasorn, 2013) arasında olması göz önüne alındığında, tüm silajların kuru madde değeri istenen seviyede olmuştur. Serbestler ve ark. (2015) mısır ve soya bitkilerinin 3 farklı (1/1, 1/3 ve 2/3) oranda karıştırılarak mısırın süt ve hamur olum dönemlerinde elde ettikleri silajların kuru madde oranlarının sırasıyla % 19.7-25.8 ve % 24.1-28.5, Dumlu ve Tan (2009) ise farklı baklagil + tahıl karışımlarının silajlarına ait kuru madde oranlarının % 22.90 ile % 31.36 arasında değiştiğini bildirmiştir. En yüksek pH yalın yem bezelyesi (4.97), en düşük ise % 60YB+40Y (4.51) silajından elde edilmiştir. McDonald ve ark. (1991) silajın fermentasyonu sırasında oluşan pH’nın kalite açısından çok önemli olduğunu bildirmektedir. Zira silo yeminin pH değeri, yemin ekşiyip ekşimeydiğinin sayısal ölçüsüdür. Buna göre iyi bir silajın pH değerinin 5’in altında olması istenir (Filya, 2001). Çalışmada belirlenen pH değerleri kritik seviyenin altında olmuştur. Can ve ark. (2004) Tatlıcak-97 tritikale çeşidinin hamur olum döneminde biçilmesi ile elde edilen silajın pH’sının 4.2 olduğunu, Kavut ve ark. (2012) ise farklı tritikale çeşitlerine ait silajların pH’sının 4.52-5.00 arasında değiştiğini bildirmiştir. Demirci ve ark. (2011) yürüttükleri bir çalışmada, tritikale ile Macar fiğinin % 30+70 oranında karışımına ait silajın pH’sının 5.30 olduğunu bildirilmiştir. Silo materyali üzerinde yapılan çalışmalarda, Flieg puanı ile pH arasında önemli ve ters yönlü bir ilişki olduğunu göstermektedir. (Woolfort, 1984). En yüksek Flieg puanı 81.07-94.07 arasında değişirken, en düşük ise 65.43 ile yalın yem bezelyesi silajından elde edilmiştir. Tüm silajlar iyi ve pekiyi kalite sınıfında yer almıştır. Karakozak ve Ayaşan (2010) mısır ile soyanın değişik oranlarda karışımlarına ait silajların Flieg puanının 33 ile 100 arasında değiştiğini bildirmiştir. Aynı çalışmada en düşük Flieg puanının yalın soya silajından elde edildiği belirlenirken, araştırmacılar tarafından elde edilen bu sonuç çalışmamızla benzerlik göstermektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Silajlara ait pH, kuru madde oranı (%), Flieg puanı ve kalite sınıfları

Karışımlar	Kuru madde oranı**	pH	Flieg puanı*	Silaj kalite sınıfı
100YB	29.56 d	4.97	65.43 b	İyi
100Y	36.04 a	4.90	81.07 a	Pekiye
80YB+20Y	34.30 c	4.60	89.70 a	Pekiye
60YB+40Y	34.66 bc	4.51	94.07 a	Pekiye
40YB+60Y	35.19 ab	4.66	88.97 a	Pekiye
20YB+80Y	35.59 a	4.83	82.97 a	Pekiye

*: $p<0.05$, **: $p<0.01$. Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur. YB: Yem bezelyesi; Y: Yulaf.

Silajların ham protein, laktik ve asetik asit içerikleri ile laktik/asetik asit oranlarına ait değerler Çizelge 3’de verilmiştir. Ham protein üzerinde işlemlerin etkisi çok önemli ($p<0.01$), laktik asit üzerinde önemli ($p<0.05$), asetik asit ile laktik/asetik asit oranı üzerinde ise önemsiz olmuştur. En yüksek ham protein oranı yalın yem bezelyesi silajından (% 19.36) elde edilmiş ancak, % 80YB+20Y (% 17.91) ve % 60YB+40Y (% 17.61) silajları da yalın yem bezelyesi ile aynı istatistikî grupta yer almıştır. Lima-Orozco ve ark. (2012) mısır, sorgum melezi, soya ve börülcenin farklı oranlarının karışımları ile elde ettikleri silajlardan; 700 g mısır + 300 g soya ile 600 g sorgum melezi + 400 g soya

için ham protein oranının sırasıyla % 9.0 ve % 13.6 olduğunu bildirmiştir. Dawo ve ark. (2007) ise mısır ile fasulyenin farklı oranlarının silolanması ile elde ettikleri silajlarda; fasulyenin sabit kalıp mısır miktarının azaldığı karışımların ham protein oranının % 8.6 ile % 10.2 arasında değiştiğini bildirmiştir. Silajların laktik asit değerleri % 1.555 (yalın yem bezelyesi) ile % 3.694 (% 60YB+40Y) arasında değişen değerler almıştır (Çizelge 3). Karışımlardan elde edilen laktik asit içerikleri Açıkgoz (2002) ile Alçiçek ve Özkan (1996)'ın bildirdikleri kaliteli bir silo yemi içerisindeki laktik asit oranının (% 2.0) üzerinde olmuştur. Bu durum baklagil olan yem bezelyesi ile karbonhidrat içeriği yüksek olan yulafın karışım halinde başarıyla silolanabileceğini göstermektedir. Nitekim sağlıklı bir fermantasyonun en önemli güvencesi yüksek bir laktik asit içeriğine sahip olmaktır (Johnson ve Harrison, 2001). Silajda bozulmanın rakamsal bir göstergesi olan asetik asit içeriği ise % 0.302 ile % 0.720 arasında değişmiş ve kritik seviyenin (% 0.8) (Kılıç, 1984; Alçiçek ve Özkan, 1996) altında olmuştur. Silo materyalinde fermantasyonun kalitesini bozan bütürik aside ise rastlanılmamıştır. Geren (2014) dev kralotu (*Pennisetum hybridum*) bitkisine farklı oranlarda (% 25 ve % 50) ilave edilen baklagiller (mürdümük, yem bezelyesi, fiğ, tüylü fiğ, yemlik bakla, Anadolu üçgülü) ile hazırlanan silajların laktik ve asetik asit içeriklerinin sırasıyla % 1.107-2.657 ve % 0.379-0.621 arasında değiştiğini bildirmiştir. Diğer taraftan farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda; silo materyalinde yüksek olması istenen laktik asit/asetik asit oranının silajda istenmeyen amonyak azotu ve etanolü azalttığını, *lactobacilli* içeriklerini ise arttırdığını, dolayısıyla da silaj fermantasyonunu iyileştirdiğini bildirilmiştir. (Weinberg ve ark. 1993; Stokes ve Chen, 1994, Sheperd ve ark., 1995, Moran ve ark., 1996, Meeske ve ark., 1999, Filya ve ark., 2000). Çalışmada en yüksek laktik/asetik asit oranı % 9.455 ile % 60YB+40Y işleminde tespit edilmiştir. Yozgatlı ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada farklı silajlık mısır çeşitlerinin LA/AA oranı % 2.276-5.501 arasında değişmiştir.

Çizelge 3. Silajlara ait ham protein, laktik, asetik asit ve laktik/asetik asit oranları (%)

Karışımlar	HP**	LA*	AA	LA/AA
100YB	19.36 a	1.555 b	0.302	5.305
100Y	11.18 c	1.564 b	0.590	2.743
80YB+20Y	17.91 a	2.556 ab	0.418	7.214
60YB+40Y	17.61 a	3.694 a	0.523	9.455
40YB+60Y	15.43 b	3.632 a	0.720	5.071
20YB+80Y	14.48 b	2.807 ab	0.540	6.190

*:p<0.05, **:p<0.01. Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur. YB: Yem bezelyesi; Y: Yulaf, HP: Ham protein oranı, LA: Laktik asit; AA: Asetik asit.

Yem bezelyesi ile yulaf karışımlarına ait bazı besin elementleri Çizelge 4'te verilmiştir. Buna göre, işlemlerin etkisi tüm besin elementleri üzerinde çok önemli (p<0.01) olmuştur. En yüksek K oranı % 80YB+20Y (% 2.030), % 40YB+60Y (%1.967) ve % 20YB+80Y (% 1.953), en düşük ise % 1.650 ile yalın yem bezelyesi silajından elde edilmiştir. Silajların P oranı % 0.243-0.301 arasında değişmiştir. En yüksek Ca ve Mg oranı yalın yem bezelyesi (sırasıyla % 0.905-0.554), en düşük ise yalın yulaf (sırasıyla % 0.296-0.219) silajlarından elde edilirken, karışımlarda yem bezelyesi oranının azalması ile Ca ve Mg oranları da azalmıştır. Bu durum baklagillerin Ca ve Mg bakımından zengin olmasının bir sonucudur. Çalışmada yem bezelyesi yulaf karışımlarının Fe içeriği ise 36.18 (yalın yulaf) – 70.81 ppm (% 60YB+40Y) arasında değişmiştir. Geviş getiren hayvanlar için yemlerde K içeriğinin en az % 0.8, P oranının % 0.21, Ca oranının % 0.3, Mg oranının % 0.1 ve Fe içeriğinin ise 50 ppm olması gerekmektedir (Periguad, 1970; Lamand, 1975; Tejada ve ark., 1985; Kidambi ve ark., 1989). Çalışmada karışımlara ait besin elementleri bu değerlerin üzerinde olmuştur. Farklı araştırmacılar tarafından baklagil+tahıl karışımları ile yapılan silajların K, P, Ca, Mg ve Fe içerikleri sırasıyla

% 1.64-2.77, % 0.23-0.30, % 0.30-1.44, % 0.12-0.48 ve 19.47-60.71 ppm arasında değişim göstermiştir (Başaran ve ark., 2018; Can ve ark., 2019; Mut ve ark., 2020).

Çizelge 4. Silajlara ait K, P, Ca, Mg (%) ve Fe (ppm) oranları

Karışımlar	K**	P**	Ca**	Mg**	Fe**
100YB	1.650 d	0.256 b	0.905 a	0.554 a	45.37 d
100Y	1.757 c	0.301 a	0.296 f	0.219 e	36.18 e
80YB+20Y	2.030 a	0.301 a	0.728 b	0.527 b	65.08 b
60YB+40Y	1.900 b	0.265 b	0.638 c	0.503 c	70.81 a
40YB+60Y	1.967 ab	0.258 b	0.597 d	0.359 d	58.19 c
20YB+80Y	1.953 ab	0.243 c	0.412 e	0.343 d	61.76 bc

**: $p < 0.01$. Aynı sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında fark yoktur. YB: Yem bezelyesi; Y: Yulaf, K: Potasyum; P: Fosfor; Ca: Kalsiyum; Mg: Magnezyum; Fe: Demir.

SONUÇ

Yem bezelyesi ile yulafın yalın ve ikili karışımları ile yapılan silajlara ait kalite özelliklerinin incelendiği bu çalışmada, karışımlar yalınlarına göre daha üstün performans sergilemiştir. Bu durum yem bezelyesi ile yulafın karışım halinde fermantasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca çalışmada karışımlar arasında incelenen özellikler bakımından da farklılıklar olmuştur. Buna göre; tüm kalite kriterleri göz önüne alındığında, % 80 yem bezelyesi + 20 yulaf ile % 60 yem bezelyesi + 40 yulaf karışımlarına ait silajlar diğer işlemlere göre daha iyi olmuştur.

KAYNAKLAR

- Acar Z, Tan, M, Ayan İ, Önal Aşçı Ö, Mut H, Başaran U, Gülümser E, Can M, Kaymak G, 2020. Türkiye’de Yem Bitkileri Tarımının Durumu ve Geliştirme Olanakları. Türkiye Ziraat Mühendisleri IX. Teknik Kongresi, 13-17 Ocak 2020, Ankara, ss. 529-553.
- Açıkgöz E, 2002. Silaj Yapımında Kullanılan Diğer Bitkilerin Tarımı. Silaj Bitkileri Yetiştirme ve Silaj Yapımı Hasad Yayıncılık, s.35-57, Ankara-Türkiye.
- Alaca B, Özasan Parlak AÖ, 2017. Mısır, sorgum sudanotu melezi ile soya, börülce ve guarin karışık ekimlerinin silaj verimi ve kalitesine etkileri. ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5 (1): 99-104.
- Alçiçek A, Özkan K, 1996. Silo Yemlerinde destilasyon yöntemi ile süt asidi, asetik asit ve bütirik asit tayini. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 3 (2-3): 191-198.
- Başaran U, Gülümser E, Mut H, Çopur Doğrusöz M. 2018. Mürdümük +Tahıl Karışımlarının Silaj Verimi ve Kalitesinin Belirlenmesi. Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6 (9): 1237-1242.
- Can A, Denek N, Tüfenk Ş, 2004. Hamur olum döneminde biçilen buğdaygil hasıllarına değişik katkı maddeleri ilavesinin silaj kalitesi ve in-vitro kuru madde sindirilebilirlik düzeylerine etkisi, Veterinerlik Bilimleri Dergisi, 20(3): 61-68.
- Can M, Kaymak G, Gülümser E, Acar Z, Ayan İ, 2019. Orman üçgülü yulaf karışımlarının silaj kalitesinin belirlenmesi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 34: 371-376.
- Can M, Acar, Z, Ayan, İ, Gülümser E, Mut, H, 2020. Hindiba ile Ak Üçgül veya Domuz Ayrığı Karışımlarının Silaj Kalitesinin Belirlenmesi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(4): 3076-3083.
- Dawo MI, Wilkinson JM, Sanders FET, Pilbeam DJ, 2007. The yield and quality of fresh and ensiled plant material from intercropped maize (*Zea mays*) and beans (*Phaseolus vulgaris*). Journal of the Science of Food and Agriculture, 87: 1391-1399.
- Demirci U, Gülşen N, Keleş G, 2011. Effects of bacterial inoculants on fermentation and aerobic stability of baled triticale-hungarian vetch silage and lamb performance, Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 17(2): 297-302.

- Dumlu Z, Tan M, 2009. Erzurum Şartlarında Yetişen Bazı Baklagil Yem Bitkileri ve Karışımlarının Silaj Değerlerinin Belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 40 (2): 15-21.
- Filya İ, Ashbell G, Hen Y, Weinberg ZG, 2000. The Effect of Bacterial Inoculants on The Fermentation and Aerobic Stability of Whole Crop Wheat Silage. Animal Feed Science Technology, 88: 39-46.
- Filya, İ, 2001. Silaj teknolojisi. Hakan Ofset, İzmir-Türkiye.
- Geren H, 2014. Farklı Oranlarda Baklagil Yembitkileri ile Silolanan Dev Kralotu (*Pennisetum hybridum*)'nun Bazı Kalite Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 51 (2): 209-217.
- Goodrich RD, Meiske JC, 1985. Corn and sorghum silages. Iowa State University Press p. 527-536, Ames, Iowa-U.S.A.
- Göçmen N, Özasan Parlak A, 2017. Yem Bezelyesi İle Arpa, Yulaf ve Triticale Karışım Oranlarının Belirlenmesi. ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5 (1): 119-124.
- Han KJ, Collins M, Vanzant ES, Dougherty CT, 2004. Bale density and moisture effects on alfalfa round bale silage. Crop Science, 44: 914-919.
- Hancock DW, Collins M, 2006. Forage Preservation Method Influences Alfalfa Nutritive Value and Feeding Characteristics. Crop Science, 46: 688-694.
- Johnson LM, Harrison JH, 2001. Scientific aspects of silage making. proceedings. 31st California Alfalfa & Forage Symposium, 12-13 December, Modesto.
- Karakozak E, Ayaşan T, 2010. Değişik yem bitkileri ve karışımlarından hazırlanan silajlarda inokulant kullanımının flieg puanı ve ham besin maddeleri üzerine etkileri. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 16(6): 987-994.
- Kavut T, Soya H, Geren H, Ünşal R, Sevim İ, Avcıoğlu R, 2012. Menemen Koşullarında Yetiştirilen Bazı Triticale Çeşitlerinin Silajlık Hasıl Verimi ve Silaj Kalite Özellikleri Üzerinde Araştırmalar. Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü dergisi, 22(1): 33 – 44.
- Kılıç A, 1984. Silo yemi. Bilgehan Basımevi, s. 350, İzmir-Türkiye.
- Kidambi SP, Matches AG, Gricgs TC, 1989. Variability for Ca, Mg, K, Cu, Zn and K/(Ca +Mg) ratio among 3 wheat grasses and sainfoin on the southern high plains. Journal of Range Management, 42: 316-322.
- Lamand MI, 1975. Symtoms de carence et roles des oligo-elements chez 1 animal: Diagnostic Clinique.II. Nations de digestibility et teneurs recommandees dans l'aration: prophylaxie et yraite mets. Oligo Elemnts. No special Bull. Trech. CRVZde theix 1, 5-13
- Lima-Orozco R, Castro-Alegría A, Fievez V. 2012. Ensiled sorghum and soybean as ruminant feed in the tropics, with emphasis on Cuba. Grass and Forage Science 68: 20-22.
- McDonald P, Henderson AR, Heron SJE, 1991. The Biochemistry of Silage. Second Edition. Chalcombe Publication, p.340, Marlow-England.
- Meeske R, Basson HM, Cruywagen CW, 1999. The Effects of a Lactic Acid Bacteria Inoculant with Enzymes on The Fermentation Dynamics, Intake and Digestibility of Digitaria eriantha Silage. Animal Feed Science Technology, 81: 237-248.
- Mut Z, Akay H, Erbaş ÖD, 2015. Hay yield and quality of oat (*Avena sativa* L.) genotypes of worldwide origin. International Journal of Plant Production, 9 (4): 507-522.
- Mut Z, Erbaş Köse ÖD, Akay H, 2018. Evaluation of hay yield and quality traits of oat genotypes grown at different locations. Revista de la Facultad de Agronomia, 35: 168-187.
- Mut H, Gülümser E, Çopur Doğrusöz M, Başaran U, 2020. Değişik Arkadaş Bitkilerin Yonca Silaj Kalitesine Etkisi. KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi, 23 (4): 975-980.
- Moran J, Weinberg ZG, Ashbell G, Hen Y, Owen TR, 1996. The Effects of Bacterial Inoculant on the Fermentation and Aerobic Stability of Whole Crop Wheat Silage. The national academic press. p. 164-165, Aberystwyth-Wales.
- Panyasak A, Tumwasorn S, 2013. Effect of Moisture Content and Storage Time on Sweet. Walailak Journal of Science and Technology, 12 (3): 237-243.
- Periguad S, 1970. Les carences en oligo-elements chez les ruminants en france leurdiagnost.les problems soulevés par l'intensification fourragere. Ann Agron, 21: 635 – 669.

- Serbester U, Akkaya MR, Yucel C, Gorgulu M, 2015. Comparison of yield, nutritive value, and in vitro digestibility of monocrop and intercropped cornsoybean silages cut at two maturity stages. *Italian Journal of Animal Science*, 14: 66-70.
- Sheperd AC, Maslanka M, Quinn D, Kung L, 1995. Additives Containing Bacteria and Enzymes for Alfalfa Silage. *Journal of Dairy Science*, 78: 565-572.
- Stokes M, Chen J, 1994. Effects of an Enzyme-Inoculant Mixture on the Course of Fermentation of Corn Silage *Journal of Dairy Science*, 77: 3401-3409.
- Tejada R, Codowell LR, Martin MFG, Concard JH, 1985. Mineral element analyses of various tropical forages in Guatemala and their relationship to soil concentrations. *Nutrition Reports International*, 32: 313-323.
- Weinberg ZG, Ashbell G, Azrieli A, Brukental I, 1993. Ensiling Peas, Ryegrass and Wheat with Additives of Lactic Acid Bacteria (LAB) and Cell Wall Degrading Enzymes. *Grass Forage Science*, 48:70-78.
- Woolfort MK, 1984. The silage ferment. *Grassland Research Inst press*, p. 350 Hurley-England.
- Yazgan O, Bahtiyarca Y, 1999. Yüksek verimli süt ineklerinin beslenmesi. S.S. Konya Pancar Ekicileri Eğitim ve Sağlık Vakfı Yayınları 3.
- Yozgatlı O, Başaran U, Gülümser E, Mut H, Çopur Doğrusöz M, 2019. Yozgat Ekolojisinde Bazı Mısır Çeşitlerinin Morfolojik Özellikleri, Verim ve Silaj Kaliteleri. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 22 (2): 170-177.

Borik Asit Katkılı Poliakrilonitril-ko-Vinil Asetat Polimerinden Elektroçekim Yöntemiyle Nanolifli Tekstil Yüzeylerinin Üretimi ve Termal Karakterizasyonu

Esra ARISAL ÇETİN¹, İsmail TİYEK^{2*}

ÖZET: Bu çalışmada, poliakrilonitril-ko-vinil asetat (P(AN-VAc)) içerisine farklı oranlarda borik asit katkılanarak nanolifli tekstil yüzeyleri üretilmiş ve borik asit katkısının nanolifli tekstil yüzeylerin termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Nanolif yüzeylerin üretimi için öncelikle farklı oranlarda borik asit katkılı ve katkısız P(AN-VAc) polimerleri dimetilformamid (DMF) içerisinde çözülerek %10 çözelti konsantrasyonunda elektroçekim çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra bu çözeltilerden elektroçekim yöntemiyle nanolif tekstil yüzeyleri üretilmiştir. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin yapısal, morfolojik, fiziksel, mekanik ve termal özelliklerini belirlemek amacıyla bazı analiz ve testler yapılmıştır. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDX) analizleri sonucunda üretilen borik asit katkılı nanolif yüzeylerde borik asit varlığı tespit edilmiştir. Nanolif yüzeylerin tarama elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik özellikleri incelenmiş ve tüm numunelerde düzgün nanolif yapısının olduğu gözlemlenmiştir. Kopma mukavemeti testleri sonucunda borik asit katkısının nanolif yüzeylerin mukavemeti ve kopma uzaması değerlerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Üretilen nanolif tekstil yüzeylerin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA) ve dikey yanmazlık testleri ile incelenmiştir. Yapılan termal analiz ve testler sonucunda borik asit katkısının P(AN-VAc) nanolifli tekstil yüzeylerinin termal özelliklerini iyileştirdiği ve borik asit katkısının artmasıyla numunelerin termal dayanımının da arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Borik asit, poliakrilonitril, elektroçekim, nanolif, termal karakterizasyon.

Production and Thermal Characterization of Nanofiber Textile Surfaces from Boric Acid Doped Polyacrylonitrile-co-Vinyl Acetate Polymer by Electrospinning Method

ABSTRACT: In this study, it was aimed to investigate the effect of boric acid additive of thermal properties on nanofiber textile surfaces produced by doping different amounts of boric acid into polyacrylonitrile-co-vinyl acetate (P(AN-VAc)). For this purpose, nanofiber textile surfaces were produced from the boric acid doped and undoped P(AN-VAc) solutions prepared with a 10 % concentration in dimethylformamide by electrospinning method. Some analyzes and tests were carried out to determine the structural, morphological, physical, mechanical and thermal properties of the boric acid doped and undoped nanofiber textile surfaces produced. The presence of boric acid was detected on boric acid doped nanofiber surfaces produced as a result of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses. The morphological properties of the produced surfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and it was observed that uniform nanofiber structure was formed in all samples. As a result of tensile strength tests, it was determined that the boric acid additive reduces values of tensile strength and elongation of nanofiber surfaces. The thermal properties of all the produced nanofiber textile surfaces were examined by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and vertical flammability tests. As a result of the thermal analyses and tests, it was determined that the boric acid additives improve the thermal properties of the P(AN-VAc) nanofiber textile surfaces and the thermal resistances of them increases with the increase of the boric acid additive.

Keywords: Boric acid, polyacrylonitrile, electrospinning, nanofiber, thermal characterization.

¹ Esra ARISAL ÇETİN (Orcid ID: 0000-0001-6546-0516), Malatya İnönü Üniversitesi, OSB Meslek Yüksekokulu, Tekstil, Giyim, Ayakkabı ve Deri Bölümü, Malatya, Türkiye

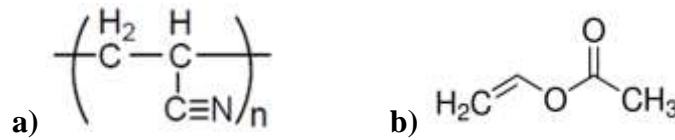
² İsmail TİYEK (Orcid ID: 0000-0002-1643-8977), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İsmail TİYEK, e-mail: ismailtiyek@ksu.edu.tr

Bu çalışma Esra ARISAL ÇETİN'in Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir. Makale kısmen 6-8 Kasım 2018 tarihlerinde İğdır'da düzenlenen "I. International İğdır Congress on Multidisciplinary Studies" kongresinde sözlü bildiri olarak sunulmuş ve özet kitabında özeti yayınlanmıştır.

GİRİŞ

Dünyada dördüncü en çok kullanılan tekstil lifi olan akrilik lifleri akrilonitril (AN) monomerlerinden radikal zincir polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen poliakrilonitril (PAN) polimerlerinden üretilmektedir (Şekil 1.a) (Frushour ve Knorr, 1985; Wade ve Knorr, 1995; Seventekin, 2001; Tiyek ve Bozdoğan, 2008). Akrilik liflerinin tanımı gereği yapısında en az %85 oranında AN monomeri bulunması gerekir (BISFA, 2000). Bu yüzden ticari akrilik lifleri %5 - %15 oranında bir veya daha fazla komonomer içerirler (Tiyek ve Bozdoğan, 2008; Farsani ve ark., 2009). Akrilik lif üretiminde en fazla kullanılan komonomerler vinil asetat, metil metakrilat, vinil klorür ve viniliden klorürdür. Akrilonitril (AN) monomerinin nötral yapıdaki vinil asetat (VAc) (Şekil 1.b) ile kopolimeri, akrilik liflerin ticari üretiminde büyük öneme sahiptir (Zhang ve ark., 2002; Farsani ve ark., 2009).



Şekil 1. a) Poliakrilonitril (PAN) polimeri, b) Vinil asetat (VAc).

Sentetik bir polimer olan PAN, ısıtıldığında erimeden bozunduğu eriyikten çekim yöntemiyle akrilik lifi üretilmemektedir. Bunun için PAN esaslı lif üretimi PAN polimerinin farklı çözücüler içerisinde çözülmesiyle elde edilen uygun akışkanlıktaki PAN çözeltileri kullanılarak çözeltiden çekim yöntemlerine göre gerçekleştirilmektedir (Tiyek ve Bozdoğan, 2008; Tiyek ve ark., 2019a). Akrilik liflerinin dayanıklı ve mukavemetli olmalarının yanısıra düşük maliyetli olmaları da büyük bir avantaj olarak ön plana çıkmasına ve bu sebeple de çok fazla kullanılmasına (Çetiner, 2011; Esenceli, 2014) rağmen yanmaya karşı dirençli olmayışları büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu yüzden akrilik liflerinden elde edilen kumaşlarda çeşitli yanmazlık kimyasalları kullanılarak bu özellik iyileştirilmeye çalışılmaktadır. Ancak yıkama işleminden sonra genellikle kimyasal maddeler numune üzerinden uzaklaşmaktadır. Bu durum hem çevreye önemli miktarda atık madde salınarak çevre ekolojisine zarar vermekte hem de yanmaz özellikte üretilen liflerin yanmazlık efekti zamanla azalmakta veya tamamen kaybolmaktadır (Doba Kadem ve Gülşen, 2014; Esenceli, 2014).

Tekstil ürünlerinin termal özelliklerinin iyileştirilmesi için pek çok alev geciktirici kimyasal geliştirilmekle birlikte son yıllarda bor bileşikleri de alev geciktirici olarak kullanılmaya başlanmıştır. Oksitlenmesi ve 2300 °C gibi yüksek erime sıcaklığı sayesinde yanmaya karşı dirençli olan bor bileşikleri tekstil ürünlerinin içerisine katılarak malzemenin alev almasını geciktirici veya yanmayı önleyici madde olarak kullanılmaktadırlar (Doba Kadem ve Gülşen, 2014). Türkiye 885.000 tonluk rezervi ile dünyadaki bor rezervinin %73'üne sahiptir ve cevher kalitesi açısından dünyada ilk sırada yer almaktadır (DPT, 1995; Akgül, 2010). Borik asit (BH₃O₃); %56.3 B₂O₃ içeriğine, 61.83 g mol⁻¹ molekül ağırlığına, 1.44 g cm⁻³ özgül ağırlığa, 171°C erime noktası, +22.2 kJ mol⁻¹ çözünme ısısına ve -1089 kJ mol⁻¹ oluşum ısısına sahip kristal yapıya sahip bir madde olup bor bileşikleri içerisinde sanayide en çok kullanılan B₂O₃ kaynaklarından biridir ve ferrobör, bor karbür, bor esterleri vb. bor kimyasallarının birçoğunun üretiminde kullanılmaktadır (Civelekoğlu ve ark., 1987; Sarı, 2008). Ayrıca, termal direnci yüksek borosilikat esaslı camlar, cam lifi, porselen, emaye, farklı bor bileşiklerinin üretiminde, metalürjide, boya sanayiinde, ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, haricen kullanılacak ilaçlarda, kozmetik ürünleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Vural, 2006; Kabasakal, 2011).

Bor bileşikleri CO veya CO₂ den ziyade karbon oluşumundan yana hareket ederek bozunma prosesini yönlendirerek yoğunlaşma (kondense) fazında alev geciktirici olarak etki etmektedirler. Aynı zamanda alev geciktiricilik etkisinin karbon oksidasyonunu önlemek amacıyla oksijene bariyerlik yaparak yüzeyde koruyucu bir kül (char) tabakasının oluşturulması ile ilgili olduğu varsayılmaktadır (Lomakin ve Zaikov, 1999). Bu sebeple bor bileşikleri tekstil, elektronik ve elektrik elemanları, ağaç ürünleri, plastik malzemeler gibi geniş uygulama alanına sahiptirler. Akrilik liflerinin yanma özelliğinin ve oluşan dumanın miktarının azaltılması amacıyla alev geciktirici kimyasalların kullanımı hayat kurtarıcı olması bakımından oldukça önem arz etmektedir (Esenceli, 2014).

Son yıllarda, nano ölçekteki liflerden elde edilen nanolif esaslı materyaller yüksek yüzey alanı/hacim oranı, gözenek boyutunun çok küçük olması, yüzey fonksiyonelliğinin esnekliği, mekanik vb. üstün özellikleri sebebiyle doku mühendisliği (Casper ve ark., 2010; Wu ve Hong, 2016), koruyucu malzemeler (Gallo ve ark., 2011; Golmohammadi Rostami ve ark., 2015), filtrasyon (Jabur ve ark., 2016; Yalcinkaya ve ark., 2017b; Yalcinkaya ve ark., 2017c), biyomedikal uygulamalar (Linh ve ark., 2010), kompozitler (Zarybnicka ve ark., 2017; Yalcinkaya ve Hruza, 2018) ve çevre mühendisliği (Yalcinkaya ve ark., 2017a) gibi birçok uygulama alanlarında ve AR-Ge çalışmalarında popüleritesini sürekli olarak artırmaktadır. Nanolif üretimi için en uygun ve etkin yöntemlerden biri olan elektro çekim yöntemi yüksek voltaj uygulanan eriyik veya çözelti halindeki polimerin, elektrik alanın etkisiyle nano çapta liflere ayrışması ve toplayıcı üzerinde bir ağ şeklinde bir araya gelmesidir (Kozanoğlu, 2006; Düzyer, 2009).

Bu çalışmada, yüzyılın hammaddesi olma özelliği bulunan borun Türkiye'deki durumu da göz önüne alınarak, tekstil materyallerinin termal özelliklerini iyileştirici olarak bor bileşiklerinden istifade edilmesiyle hem ülkemizin ekonomisine katkıda bulunulmasına hem de yeni tekstil ürünlerinin geliştirilmesine katkı sağlaması amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmada, farklı oranlarda borik asit (BA) katkılanmış P(AN-VAc) polimerleri ile referans numunesi olarak borik asit katkılanmamış P(AN-VAc) polimerinden nanolif yüzeylerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen borik asit katkılı numunelerin özellikleri katkısız olarak üretilen referans (R) numunesi ile karşılaştırılarak borik asidin etkisi incelenmiştir. Termal analizler sonucunda BA katkısının P(AN-VAc) nanolifli tekstil yüzeylerinin termal özelliklerini iyileştirdiği ve BA katkı miktarının artmasıyla üretilen numunelerin termal dayanımında da artış tespit edilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Bu çalışmada, nanolif üretiminde kullanılmak üzere Akso Akrilik Kimya Sanayi A.Ş.'den temin edilen ve %90 akrilonitril (AN) – % 10 vinil asetat (VAc) komonomerleri içeren elyaf formundaki poliakrilonitril-ko-vinil asetat (P(AN-VAc)) kullanılmıştır. Çözücü olarak Sigma Aldrich firmasından temin edilen N,N-Dimetil formamid (DMF) (%99.5) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan borik asit (BH₃O₃, extra pure) ise Tekkim Kimya Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.'den temin edilmiştir.

Yöntem

Elektroçekim Yöntemiyle Nanolifli Tekstil Yüzeylerinin Üretimi

Çalışmada, öncelikle farklı oranlarda borik asit katkısı yapılmış ve referans numunesi olarak ise katkısız P(AN-VAc) çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerden çok sayıda ön denemeler yapılarak nanolif üretimi için en uygun elektroçekim parametreleri belirlenmiştir.

Referans çözeltisinin hazırlanması için önce ağırlıkça %10 P(AN-VAc) - %90 DMF olacak şekilde tartılarak bir behere konulan dimetilformamid (DMF) içerisine azar azar P(AN-VAc) eklenmek suretiyle

ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 70 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca karıştırılarak çözülmüştür. Elde edilen polimer çözeltisi elektro çekim cihazında çekilerek referans numunesi (R) üretilmiştir. Borik asit katkılı P(AN-VAc) çözeltisini hazırlamak için öncelikle toz haldeki borik asit ve çözücü olarak kullanılan dimetilformamid (DMF) %30, %40 ve %50 oranlarında olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 60 °C’de manyetik ısıtıcı yardımı ile 1 saat karıştırılır. Daha sonra ultrasonik banyoda 6 saat boyunca ve tekrar 60 °C’de manyetik ısıtıcı ile 24 saat karıştırılarak homojen bir karışım formuna getirilir. Daha sonra lif halinde ki P(AN-VAc), hassas terazide gerekli gramajda tartıldıktan sonra, darası alınmış beherin içerisine belirli gramajda çözücü (DMF) eklendikten sonra, 1 saat boyunca 70 °C’de ısıtıcı manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözülmüştür. P(AN-VAc)/DMF çözeltisinin içerisine 24 saat boyunca 60 °C’de çözünen borik asit yavaşça eklenerek 60 °C sıcaklıktaki manyetik karıştırıcıda 2.5 saat karışım sağlanarak homojen bir çözelti elde edilmiştir.

Hazırlanan çözeltilerden yapılan ön denemelerde voltaj, besleme, düze-toplayıcı mesafesi gibi parametreler sürekli değiştirilerek Taylor konisi oluşumu, besleme akışı ve lif/yüzey oluşumu gözlemlenmiştir. Yapılan gözlemler sonucunda nanolifli tekstil yüzeylerinin üretiminde kullanılacak polimer çözeltilerinin özellikleri (Çizelge 1) ve en uygun elektroçekim parametreleri (Çizelge 2) belirlenmiştir.

Çizelge 1. Nanolifli tekstil yüzeylerinin üretiminde kullanılan çözeltilerin özellikleri

Numune	BA / P(AN-VAc) Oranı (%)	Çözelti Konsantrasyonu (%)
R	– / 100	
30BA	30 / 70	10
40BA	40 / 60	
50BA	50 / 50	

Çizelge 2. Nanolifli tekstil yüzeylerinin üretiminde kullanılan elektroçekim parametreleri

Voltaj (kV)	Toplayıcı – Nozzle Mesafesi (mm)	Besleme hızı (ml h ⁻¹)	Ortam Sıcaklığı (°C)	Nem (%)
27-33	160-170	5.5-6.5	29-33	34-42

Çalışmada nanolif tekstil yüzeylerinin üretimi için Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi (KSÜ), Üniversite Sanayi Kamu İşbirliği Merkezi (ÜSKİM), Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan İnovento NanoSpinner PilotLine (Şekil 2) çok iğneli yarı endüstriyel elektro çekim cihazı kullanılmıştır. Borik asit katkılı ve katkısız P(AN-VAc) nanolif yüzeylerinin üretimi için iç çapı 28.60 mm olan 60 ml’lik şırıngadan besleme yapılarak tek set üzerinde 8 düze ile çalışılmıştır. Çalışma esnasında kumaş sarım hızı minimum (100 mm dk⁻¹) olacak şekilde ayarlanmış ve homojenliği sağlamak için sağ-sol (strok hareketi) yapılarak nanolif yüzeyler oluşturulmuştur. Cihazın kumaş sarım hızının minimum 100 mm dk⁻¹ olması sebebiyle belirli kalınlıkta nanolifli yüzey oluşturmak için üretilen yüzey uzunluğu kadar kumaş, ileri ve geri yönünde sürekli sarılarak (tur sayısı) istenilen çalışma süreleri ayarlanmıştır. Bütün numunelerde 25 tur çalışılmıştır. Bu 25 tur yaklaşık 7 saat sürmüş olup, çalışma sonucunda testler ve analizlerde kullanılmak üzere 500 mm x 700 mm boyutlarında borik asit katkılı ve katkısız nanolif tekstil yüzeyleri üretilmiştir.



Şekil 2. İnovenso NanoSpinner PilotLine yarı endüstriyel çok iğneli elektro çekim cihazı.

Nanolifli Tekstil Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Üretilen borik asit katkılı ve katkısız P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için KSÜ ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR cihazında $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında Fourier Transform Infra-red Spektrometre (FTIR) analizi yapılmıştır. Numuneler önce KBr ile pellet haline getirildikten sonra FTIR analizi yapılmıştır.

Nanolif yüzeylerin yüzey morfolojisinin incelenmesinde kullanılan görüntülerinin alınması ve numunelerinin elementel analizi amacıyla KSÜ ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan ZEISS EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve entegre Bruker 123 eV Quantax Microanalysis System Enerji-Dispersive X-Ray Spektroskopisi (EDX) cihazı kullanılmıştır. Daha yüksek çözünürlüklü veri elde etmek için numunelere SEM analizinden önce altın kaplama cihazında (Cressington 108auto cihazı) numunelere altın kaplama yapılmıştır.

Nanolif yüzeylerin gramaj ölçümü TS EN 12127 standardına göre ve kalınlık ölçümleri ise 0.001 mm hassasiyetindeki dijital kumaş kalınlık ölçüm aleti LYK 5318 ile her numuneden yapılan 3'er ölçümün ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Zwick-Roell BT-1 cihazında ASTM D 638 standardına uygun olarak nanolif yüzeylerden $190\text{ mm} \times 165\text{ mm}$ ebatlarında hazırlanan numunelere 0.1 MPa ön gerilme, 65 mm çene mesafesi ve 50 mm dk^{-1} çene hızında 3'er adet kopma mukavemeti testi yapılarak ortalamaları alınmıştır.

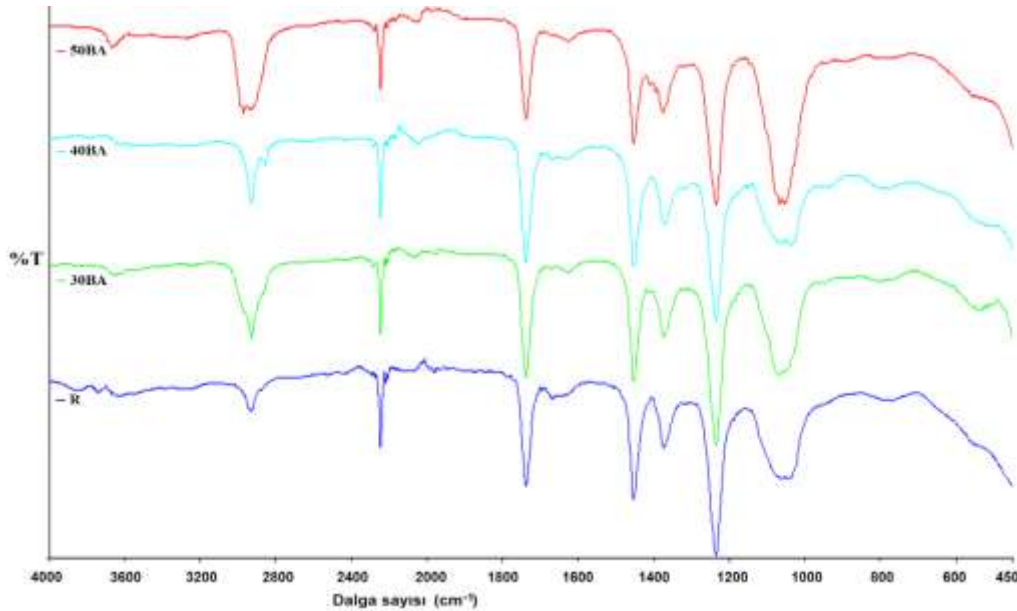
Üretilen nanoliflerinin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, KSÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Analitik Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer DSC-4000 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazında azot gazı (N_2) varlığında, $20\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında ve $30-400\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Nanolif yüzeylerin kimyasal kinetiğinin ve bozunma mekanizmalarının belirlenebilmesi amacıyla KSÜ ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan SII marka TG/DTA 6300 model Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı ile azot gazı (N_2) varlığında, $10\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızı ve $30-1000\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında TGA analizleri yapılmıştır. Ayrıca nanolif yüzeylerin yanmazlık özelliklerinin belirlenmesi için TS EN ISO 15025 standardına göre KSÜ ÜSKİM Laboratuvarlarında bulunan Govmark marka cihazda dikey yanmazlık testi yapılmıştır. Bu testte üretim

yönünde 220 mm x 100 mm ebatlarında hazırlanan nanolif yüzey numunelerine alev yaklaştırılmış ve 10 saniyelik yanma süresi sonunda alevin nanolif yüzeyler üzerinde bıraktığı tahribat (yanma boyu) ölçülerek tespit edilmiştir.

ULGULAR VE TARTIŞMA

Fourier Dönüştürülmü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi Analizleri

Bir maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslara karşılık gelen absorpsiyon piklerini esas alarak organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir yöntem olan FTIR analizleri (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014) ile nanolif yüzeylerin yapısında bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilmiştir. Bu çalışmada üretilen nanolif yüzeylere ait FTIR Spektrum grafikleri Şekil 3'te verilmiştir



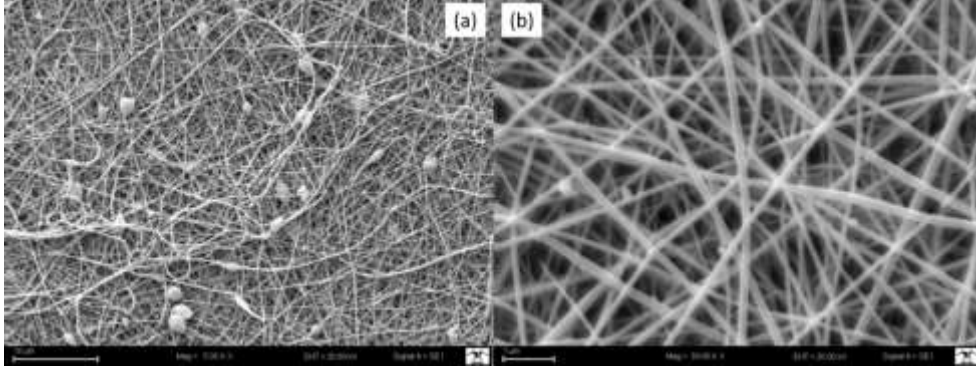
Şekil 3. Referans (R) ve Borik Asit (BA)Katkılı Numunelerin FTIR Spektrumu.

Poliakrilonitrilin (PAN) kolaylıkla ayırt edilmesini sağlayan karakteristik 2245 cm^{-1} $\text{C}\equiv\text{N}$ gerilme piki ile vinil asetatın (VAc) karakteristik 1738 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ gerilme piki bütün numunelerin FTIR spektrumlarında tespit edilmiştir. Yine bütün numunelerde P(AN-VAc) polimerinin 3660 cm^{-1} OH gerilme, 2925 cm^{-1} CH_2 gerilme, 1453 cm^{-1} CH_2 bükülme, 1372 cm^{-1} CH_3 deformasyon, 1235 cm^{-1} C-O gerilme ve 1066 cm^{-1} CH_2 gerilme pikleri tespit edilmiştir (Bozdoğan ve ark., 2000; Bozdoğan ve ark., 2004; Tiyek, 2006). Ayrıca borik asit katkılı P(AN-VAc) nanolif yüzeylerin FTIR spektrumlarında yapıda borik asit varlığını gösteren 944 , 859 ve 811 cm^{-1} BOH bükülme pikleri ile 540 cm^{-1} OBO gerilme piki tespit edilmiştir (Esenceli, 2014).

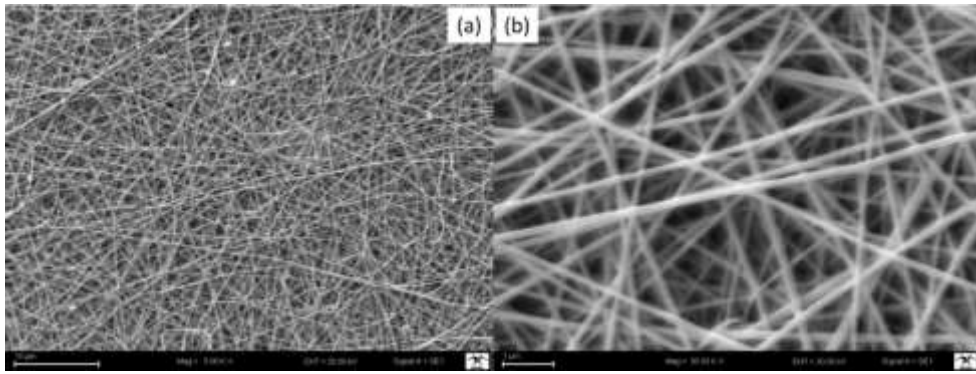
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri

Çalışmada sırasıyla R, 30BA, 40B ve 50BA kodlu numunelere ait SEM fotoğrafları Şekil 4 – 7'de verilmiştir.

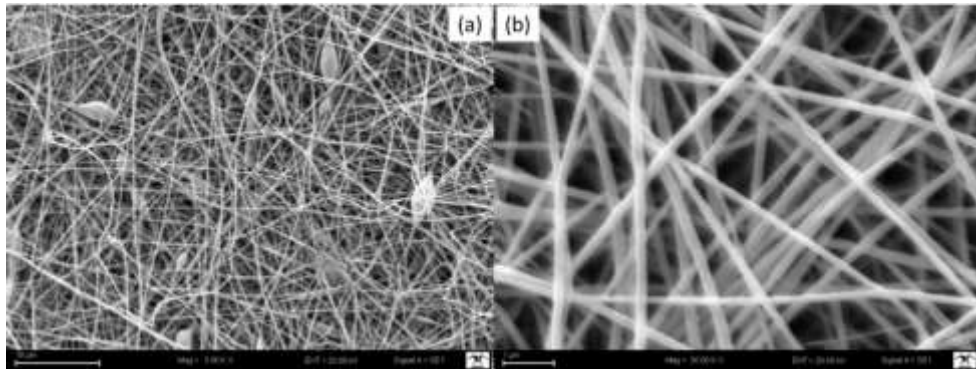
Nanolif yüzey yapısı çözelti viskozitesi, çözelti içeriğindeki katı madde türleri ve miktarları gibi parametrelerden etkilenmektedir. SEM görüntülerinde borik asit katkılı P(AN-VAc) polimerlerinden nanolif yüzeyleri elde edildiği ve oldukça düzgün bir ağ yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir.



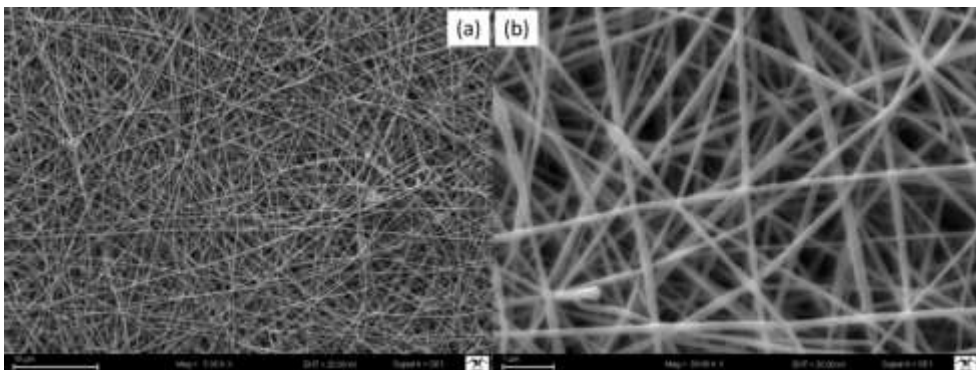
Şekil 4. Referans (R) nanolif yüzeyin SEM fotoğrafları a) 5 kX - 10 μ m, b) 30 kX - 10 μ m.



Şekil 5. 30BA kodlu nanolif yüzeyin SEM fotoğrafları a) 5 kX - 10 μ m, b) 30 kX - 10 μ m.



Şekil 6. 40BA kodlu nanolif yüzeyin SEM fotoğrafları a) 5 kX - 10 μ m, b) 30 kX - 10 μ m.



Şekil 7. 50BA kodlu nanolif yüzeyin SEM fotoğrafları a) 5 kX - 10 μ m, b) 30 kX - 10 μ m.

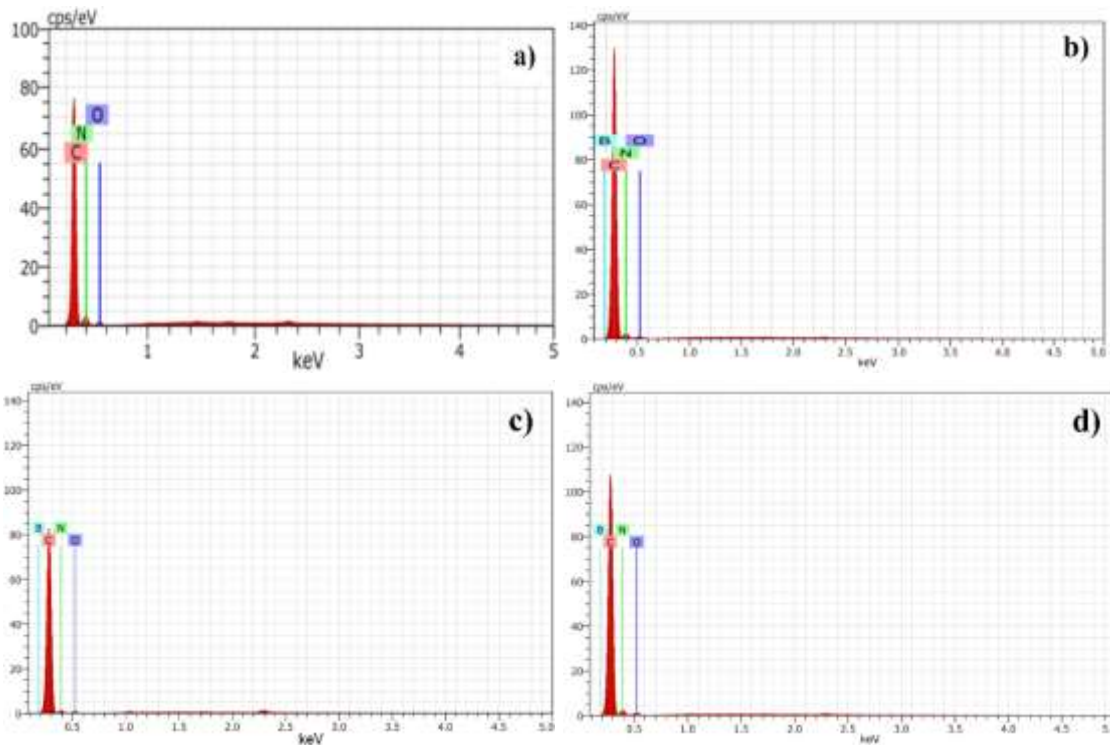
Çizelge 3. Borik asit katkılı nanolif yüzeylerin ortalama nanolif çapları

Numune	R	30BA	40BA	50BA
Nanolif	152.886	136.48	202.56	187.98
Çapı (nm)	±65.453	±39.273	±36.784	±41.553

Üretilen nanolif tekstil yüzeylerinin SEM görüntülerinden elde edilen nanolif çaplarının verildiği Çizelge 3 incelendiğinde borik asit katkılı nanoliflerde lif çapları arasında belirli bir ilişkiye rastlanmamıştır. Bu durum, üretilen numunelerin farklı üretim parametrelerine ve farklı çözelti viskozitelerine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Borik asit katkılı 30BA ve 40BA kodlu numuneleri arasında katı madde oranı artarken ortalama nanolif çapının da arttığı görülürken 50BA kodlu numunede ise nanolif çapında tekrar bir azalma gözlemlenmiştir. BA katkılı numunelerden sadece 30BA numunesinde R numunesinden daha düşük ortalama nanolif çapı tespit edilmiştir. Dolayısıyla borik asit katkı miktarı ile ortalama nanolif çapı değerleri arasında bir ilişki tespit edilememiştir.

Enerji-Dispersive X-Ray Spektroskopisi (EDX) Analizleri

Borik asit katkısız R numunesi ile katkılı 30BA, 40BA ve 50BA kodlu numunelerin EDX analizleri sonucu elde edilen EDX grafikleri Şekil 8’de ve EDX verileri ise Çizelge 4’te verilmiştir.



Şekil 8. Borik asit katkılı ve katkısız olarak üretilen nanolif yüzeylerin EDX grafikleri a) Referans (R), b) 30BA, c) 40BA ve d) 50BA.

Çizelge 4. Borik asit katkılı ve katkısız nanolif yüzeylerin EDX analiz verileri

Numune	Karbon (% Ağırlık)	Azot (% Ağırlık)	Oksijen (% Ağırlık)	Bor (% Ağırlık)
R	79.69	18.75	1..55	-
30BA	79.84	15.16	2.75	2.11
40BA	81.87	13.27	3.14	2.28
50BA	78.97	15.23	3.30	2.49

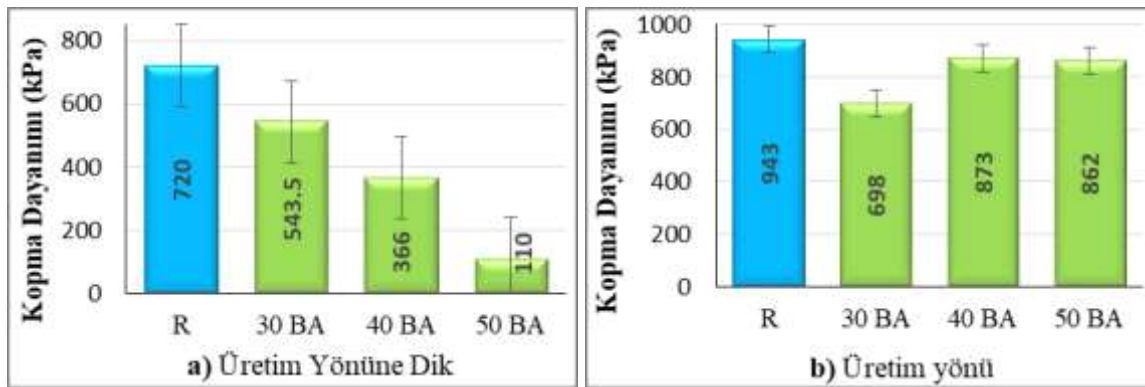
Çizelge 4 incelendiğinde sadece P(AN-VAc) polimerinden üretilen referans numunesinde çinko ve bor görülmezken BA katkılı numunelerin yapısında bor elementinin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca BA katkılı numunelerde katı madde içeriğindeki borik asit katkı miktarı arttıkça oksijen ve bor miktarında bir miktar artış tespit edilmiştir.

Kopma Mukavemeti Test Sonuçları

Üretilen nanolifli tekstil yüzeylerin kopma mukavemeti–uzama testlerinin sonuçları Çizelge 5’te verilmiştir.

Çizelge 5. Nanolifli tekstil yüzeylerinin kopma mukavemeti test sonuçları

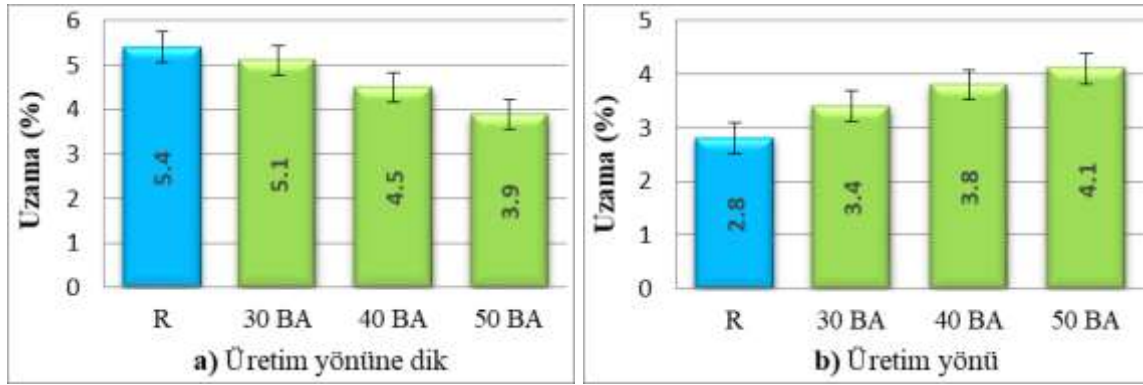
Numune	Kopma dayanımı (kPa)		Uzama (%)		Young's modülü (MPa)	
	Üretim yönüne dik	Üretim yönü	Üretim yönüne dik	Üretim yönü	Üretim yönüne dik	Üretim yönü
R	720	943	5.4	2.8	49.9	76.7
30BA	543.5	698	5.1	3.4	58.3	61.5
40BA	366	873	4.5	3.8	71.1	51.4
50BA	110	862	3.9	4.1	11.7	33.0



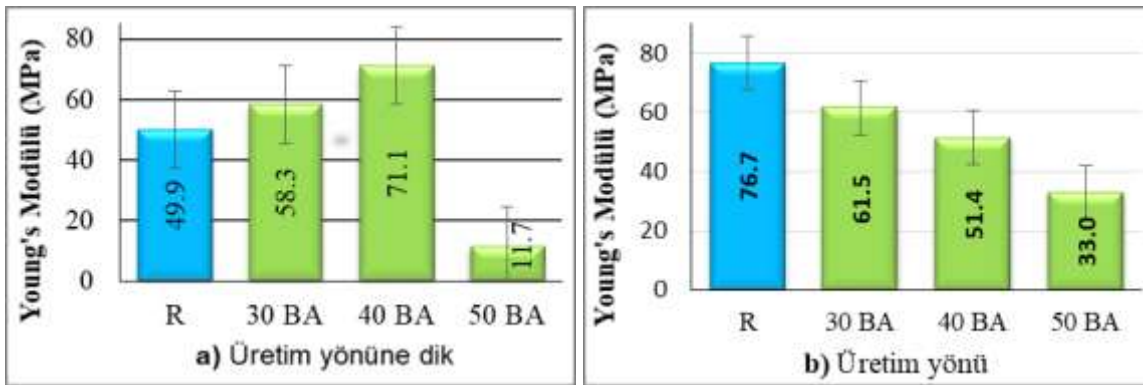
Şekil 9. Nanolifli tekstil yüzeylerinin kopma dayanımı grafikleri.

Üretim yönüne dik doğrultudaki kopma dayanımı sonuçları grafiği (Şekil 9.a) incelendiğinde, BA katkılı numunelerin mukavemetlerinin referans numuneye göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun numunelerde BA partiküllerinin polimer zincirleri arasına girerek boşluk oluşturması ve zincirler arası etkileşimi azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Borik asit katkı oranının artmasıyla mukavemetin düşüş eğilimi içerisinde olması beklenen bir durumdur. Yani borik asit katkılı numuneler referans numuneye göre daha düşük mukavemete sahip olmakla birlikte katkı oranı %30'dan %50'ye doğru çıktığında mukavemette de beklendiği gibi sürekli bir azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Üretim yönünde yapılan kopma dayanımı test sonuçları grafiği (Şekil 9.b) incelendiğinde ise beklendiği gibi R kodlu referans numunesinin kopma dayanımının tüm numunelerden daha yüksek olduğu, ancak BA katkı oranının artmasıyla ise beklenmedik şekilde kopma dayanımının arttığı tespit edilmiştir.

Üretim yönüne dik doğrultudaki % kopma uzaması değerlerinin grafiği (Şekil 10.a) incelendiğinde R kodlu numune en yüksek % uzama değerine sahip olduğu ve BA katkı oranları arttıkça üretim yönüne dik % uzama değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Üretim yönündeki kopma uzaması değerlerinin grafiği (Şekil 10.b) incelendiğinde ise tam tersine R kodlu numune en düşük % uzama değerine sahip olduğu ve BA katkılı numunelerde katkı miktarı arttıkça % uzama değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 10. Nanolifli tekstil yüzeylerinin % kopma uzaması grafikleri.

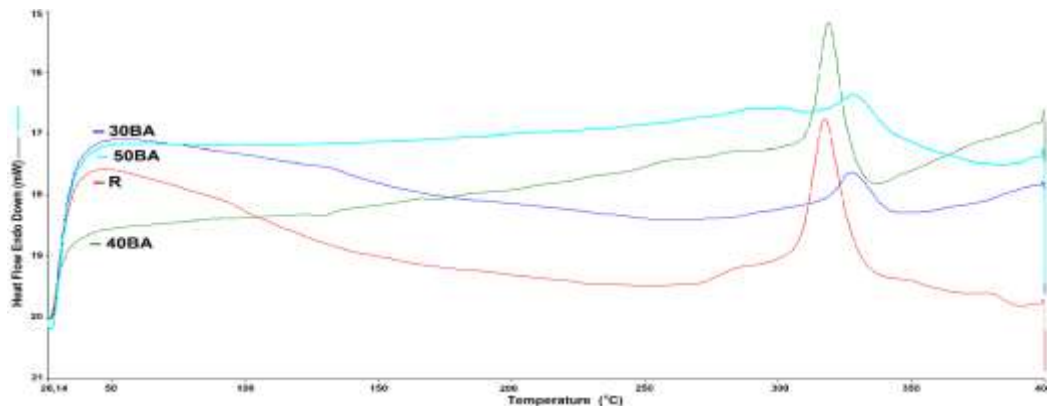


Şekil 11. Nanolifli tekstil yüzeylerinin Young's Modülü grafikleri.

Üretim yönüne dik doğrultudaki Young's modülü grafiği (Şekil 11.a) incelendiğinde %30 ve %40 borik asit katkılı numunelerin Young's modülü değerlerinin R referans numunesinden daha yüksek olduğu ve %50 BA katkılı numunenin ise Young's modülü değerinin en düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Üretim yönündeki Young's modülü grafiği (Şekil 11.b) incelendiğinde ise borik asit katkılı numunelerin Young's modülü değerlerinin R numunesinden daha düşük olduğu ve BA katkılı numunelerde katkı oranları arttıkça Young's modülü değerlerinin düzenli olarak daha da azaldığı tespit edilmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Çalışmada üretilen R, 30BA, 40BA VE 50BA kodlu numunelere yapılan DSC analizleri sonucunda elde edilen DSC termogramları Şekil 12'de ve elde edilen DSC verileri Çizelge 6'da verilmiştir.



Şekil 12. Borik asit katkılı ve katkısız nanolifli tekstil yüzeylerinin DSC grafikleri.

Çizelge 6. Borik asit katkılı ve katkısız nanolif tekstil yüzeylerinin DSC analiz sonuçları

Numune	Ekzotermik Pik Sıcaklığı (°C)	Ekzotermik Entalpi (ΔH) (J g ⁻¹)
R	317	-108.2
30BA	327.3	-29.7
40BA	319	-80.4
50BA	329	-29.7

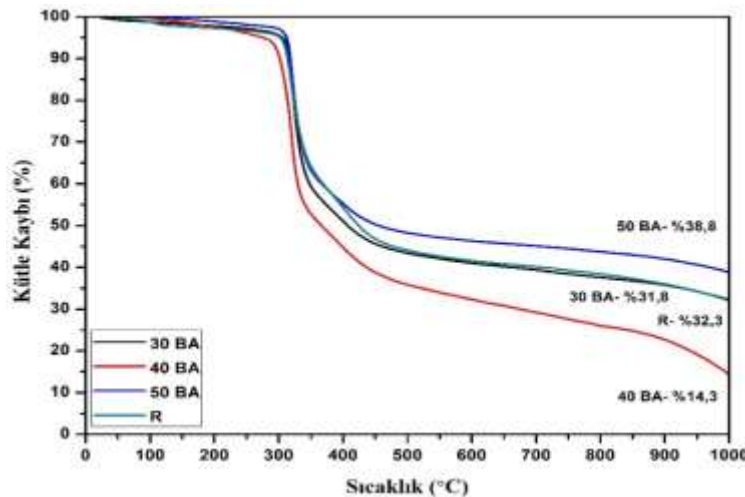
Borik asit katkılı ve katkısız olarak üretilen nanolif tekstil yüzey numunelerine 20 °C dk⁻¹ ısıtma hızında yapılan DSC analizlerinden elde edilen termogramların hiçbirinde belirgin bir endotermik pik tespit edilememiştir. Bu durum üretilen numunelerde DSC analizlerinin yapıldığı maksimum 400 °C sıcaklığa kadar herhangi bir erimenin meydana gelmediğini göstermektedir. %100 akrilonitril monomerlerinden oluşan PAN homopolimeri termoplastik yapıda olmadığından DSC termogramlarında erime endotermi göstermemesi (Frushour, 1995; Bozdoğan ve ark., 2000; Bozdoğan ve ark., 2004; Tiyek, 2006; Tiyek ve ark., 2019b) beklenen bir durumdur.

Ekzotermik pik sıcaklığı numunelerin degradasyon (bozunma) sıcaklığını, ekzotermik entalpi değerleri ise bozunma sonucu açığa çıkan enerji miktarını ifade etmektedir. P(AN-VAc) lifleri ısıtıldığı zaman poliakrilonitrilin yapısı gereği erimemekte, polimer zincirindeki komşu nitril gruplarının halkalaşmasına sebep olan degradasyon (bozunma) reaksiyonuna maruz kalmaktadır. DSC termogramlarında ekzotermik pik ile kendini gösteren bu durum karbon lif üretiminin de temelini oluşturmaktadır (Frushour, 1995; Bozdoğan ve ark., 2000; Bozdoğan ve ark., 2004; Tiyek, 2006; Tiyek ve ark., 2019b).

Bu çalışmada üretilen borik asit katkısı olmayan ve sadece P(AN-VAc) polimerinden üretilen R referans numunesinde 317 °C civarında kuvvetli bir ekzotermik pik görülmüştür. Bu pikin entalpi değeri ise -108.2 J g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Borik asit katkılı P(AN-VAc) numunelerinde ise daha yüksek sıcaklıklarda ekzotermik pikler görülmüştür. Bunların ekzotermik entalpi değerleri de R numunesine göre çok düşük değerlerde çıkmıştır. Bu değerler borik asit katkısının P(AN-VAc) nanolif yüzeylerinin termal özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir.

Termogravimetrik (TGA) Analizler

TGA ölçümleri sonucunda, sıcaklığa bağlı olarak numunenin kütlelerinde meydana gelen azalmaları gösteren termogramlar elde edilerek Şekil 13'te verilmiştir.



Şekil 13. Borik asit katkılı ve katkısız nanolif tekstil yüzeylerinin TGA eğrileri.

Şekil 13'te verilen nanolif yüzeylerine ait TGA grafikleri karşılaştırıldığında BA katkılı numunelerde R referans numunesine göre % - kalıntı miktarlarında artış görülmüştür. Üretilen numunelerin TGA analiz verileri Çizelge 7'de verilmiştir

Çizelge 7. Borik asit katkılı ve katkisız nanolif tekstil yüzeylerinin TGA analizi sonuçları

Numune	Bozunma başlangıç sıcaklığı (°C)	Yarılanma sıcaklığı (°C)	Kalıntı (%)
R	286	359	32.3
30BA	288	403	31.8
40BA	285	360	14.3
50BA	286	445	38.8

Çizelge 7'de verilen TGA analizi sonuçları incelendiğinde, R referans numuneye göre BA katkılı numunelerin bozunma başlangıç sıcaklıkları arasında herhangi bir fark gözlemlenmemiştir. Ancak BA katkılı nanolif yüzeylerin daha R numunesine göre daha yüksek yarılanma sıcaklık değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Ancak katkı oranı ile yarılanma sıcaklığı arasında istatistiksel bir ilişki görülmemiştir. 40BA numunesinin yarılanma sıcaklığı R numunesi ile yaklaşık olarak aynı değerde çıkarken, 30BA numunesinin R numunesine göre daha yüksek, 50BA numunesinin ise çok daha yüksek bir yarılanma sıcaklık değerine sahip olduğu gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklık sonundaki kalıntı miktarlarında ise 30BA ve 40BA numunelerinde kalıntı miktarının beklenmedik bir şekilde azaldığı 50BA numunesinde ise R numunesinden daha fazla bir kalıntı miktarı olduğu tespit edilmiştir. Literatürde borik asit katkılı hidroksiapatit nanolif üretimi ile yapılan (Küçük ve Evcin, 2014) ve borik asit ve boraks katkılı odun kompozit ile yapılan (Altuntaş ve ark., 2017) çalışmalarda 1000 °C sıcaklık sonunda referans numunelere göre borik asit katkısının düşük olduğu durumlarda kalıntı miktarının çok az arttığı ve katkı miktarının artmasıyla ise hidroksiapatit nanoliflerde %3-4 civarında odun kompozitlerde ise %10 civarında bir artış olduğu görülmektedir. Dolayısı ile bu çalışmadaki TGA analizlerinin literatür ile benzer sonuçlar verdiği (40BA numunesi hariç) görülmektedir.

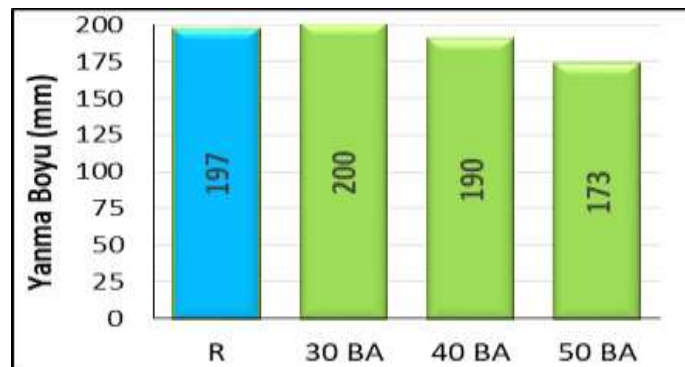
Dikey Yanmazlık Analizleri

Belirli bir alev yaklaştırılarak tutuşturulan dikey konumdaki numunede yanma boyu ölçülerek 10 saniyelik bir yanma sonucunda nanolif yüzeylerde oluşan tahribat tespit edilmiştir (Çizelge 8).

Borik asidin dikey yanmazlık testi sonuçlarının grafiği Şekil 14'te verilmiştir.

Çizelge 8. Nanolifli tekstil yüzeylerinin dikey yanmazlık test sonuçları

Numune	R	30BA	40BA	50BA
Yanma Boyu (mm)	197	200	190	173



Şekil 14. Nanolifli tekstil yüzeylerinin yanma boyu verileri grafiği.

Test sonucunda numunenin yanan kısmının uzunluğunu ifade eden yanma boyları incelendiğinde R kodlu numuneye göre kıyaslandığında BA katkı miktarı arttıkça yanma boyunun azaldığı, yani BA miktarının artmasıyla numunenin daha az miktarda yandıktan sonra söndüğü ve dolayısıyla BA miktarındaki artışın yanma olayını zorlaştırdığı söylenebilir. 30 BA numunesinin referans (R) numuneye kıyasla yanma boyunda çok az bir artış olduğu görülmektedir. Bu sonuçtan 30BA numunesinin yanma testinde çok etkili olmadığı ve az miktardaki artışın sebebinin ise 30BA numunesinde nanolif çapı daha ince olması sebebiyle alevle temas eden yüzey alanının daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

SONUÇ

Farklı oranlarda borik asit katkılı poliakrilonitril-ko-vinil asetat (P(AN-VAc)) kopolimerlerinden üretilen nanolif tekstil yüzeylerde borik asit katkısının termal özellikler üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada, öncelikle nanolif yüzeylerin üretimi için uygun elektro çekim parametreleri belirlenmiştir. Bor katkılı nanolif yüzeylerin üretiminin başarıyla gerçekleştirildiği SEM görüntülerinden tespit edilmiştir. Ayrıca üretilen BA katkılı nanolif yüzeylerde BA varlığı hem FTIR analizi hem de EDX analizi ile tespit edilmiştir.

Mukavemet testleri sonucunda borik asit katkısının nanolif yüzeylerin hem üretim doğrultusundaki hem de üretime dik doğrultudaki kopma mukavemeti değerlerinde genel olarak bir düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun borik asit partiküllerinin polimer zincirleri arasına girerek zincirler arası etkileşimi azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzama değerlerinde ise üretime dik doğrultuda bir azalma ve üretim doğrultusunda ise bir artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan DSC ve TGA termal analizleri borik asit katkılı numunelerin referans (R) numuneye göre ısıl kararlılıklarının arttığını ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğunu, göstermiştir. Dikey yanmazlık test sonucunda ise borik asit katkılı numunelerin referans numuneye göre daha az miktarda yandıktan sonra daha çabuk söndüğü ve borik asit katkısının yanmayı zorlaştırdığı görülmüştür.

Sonuç olarak elektroçekim yöntemiyle borik asit katkılı nanolif yüzeylerin üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen borik asit katkılı nanolif yüzeylerde borik asit katkısı olmayan referans numuneye göre ısıl direnç ve yanmazlık değerlerinin daha iyi olduğu ve dolayısıyla borik asit katkısının nanolifli yüzeylerin bu özellikler üzerinde pozitif yönde katkı yaptığı anlaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından “2017/1-38YLS” kodlu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akgül Ö, 2010. Farklı bor bileşiklerinden çinko borat üretimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Altuntaş E, Karaoğlu E, Alma MH, 2017. Odun-plastik kompozitlerin termal ve yanma özellikleri üzerine borlu bileşiklerin etkisi. Türkiye Ormancılık Dergisi, 18 (3): 247-250.
- BISFA, 2000. Terminology of ManMade Fibres. The International Bureau for the Standardisation of Man-Made Fibres, 2000 Edition (replaces the 1994 edition), 84s, Brussels-Belgium.
- Bozdoğan F, Karacan İ, Kitagawa T, 2000. Characterization of structure and properties of polyacrylonitrile-based acrylic fibers. Journal of Materials Science and Technology, 8 (3): 119-142.
- Bozdoğan F, Karacan İ, Tiyek İ, 2004. Characterisation of Structure and Properties of a Selection of Polyacrylonitrile (PAN)–Based Acrylic Fibers Produced in Turkey. E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma – Uygulama Merkezi Yayınları No: 19, ISBN: 975-483-636-1, 79 s, İzmir-Türkiye.

- Büyüksırt T, Kuleaşan H, 2014. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve gıda analizlerinde kullanımı. *Gıda Teknolojisi Dergisi*, 39 (4): 235-241.
- Casper ME, Fitzsimmons JS, Stone JJ, Meza AO, Huang Y, Ruesink TJ, O'Driscoll SW, Reinholz GG, 2010. Tissue engineering of cartilage using poly-ε-caprolactone nanofiber scaffolds seeded in vivo with periosteal cells. *Osteoarthritis Cartilage*, 18 (7): 981-991, <https://doi.org/10.1016/j.joca.2010.04.009>.
- Çetiner S, 2011. Polipirol-poli (akrilonitril-ko-vinil asetat) kompozit ince film ve nanolif oluşumu ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Civelekoğlu H, Tolun R, Bulutçu AN, 1987. İnorganik Teknolojiler 1. İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, 307 s, İstanbul-Türkiye.
- Doba Kadem F, Gülşen G, 2014. Polyester esaslı kumaşlara boya banyosuna ilave edilen borlu kimyasallarla güç tutuşurluk özelliği kazandırılması üzerine bir araştırma. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 29 (1): 165-171.
- DPT, 1995. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara-Türkiye.
- Düzyer Ş, 2009. Nanoliflerin yüzey özelliklerinin incelenmesi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Esenceli N, 2014. Bor bileşikleri katkılı poliakrilonitril liflerinin üretimi ve termal özelliklerinin belirlenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Farsani RE, Raissi S, Shokuhfar A, Sedghi A, 2009 FTIR study of stabilized pan fibers for fabrication of carbon fibers. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 50: 430-433.
- Frushour BG, Knorr RS, 1985. Acrylic Fibers. In M Lewin, EM Pearce (Eds.), *Fiber Chemistry* (pp. 171-370), Vol. 4, Marcel Dekker Inc., New York-USA.
- Frushour BG, 1995. Acrylic Polymer Characterization in the Solid State and in Solution. In J. C. Masson (Ed.), *Acrylic Fiber Technology and Applications* (pp. 197-257). Marcel Dekker Inc., New York-USA.
- Gallo E, Fan Z, Schartel B, Greiner A, 2011. Electrospun nanofiber mats coating—new route to flame retardancy. *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (7): 1205-1210, <https://doi.org/10.1002/pat.1994>.
- Golmohammadi Rostami S, Sorayani Bafqi MS, Bagherzadeh R, Latifi M, Gorji M, 2015. Multi-layer electrospun nanofiber mats with chemical agent sensor function. *Journal of Industrial Textiles*, 45: 467-480, <https://doi.org/10.1177/1528083715601507>.
- Jabur AR, Abbas LK, Moosa SA, 2016. Fabrication of electrospun chitosan/nylon 6 nanofibrous membrane toward metal ions removal and antibacterial effect. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016: 1-10, <https://doi.org/10.1155/2016/5810216>.
- Kabasakal FM, 2011. Hammaddeleri Farklı Tekstil Malzemelerine Güç Tutuşurluk Özelliğinin Kazandırılmasında Yeni Uygulamalar. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Küçük A, Evcin, A, 2014. Elektroçekim yöntemiyle borik asit katkılı hidroksiapatit nanoliflerin üretimi ve karakterizasyonu. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 14: 319-324.
- Kozanoğlu GS, 2006. Elektrospining yöntemi ile nanolif üretim teknolojisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Linh NTB, Min YK, Song HY, Lee BT, 2010. Fabrication of polyvinyl alcohol/gelatin nanofiber composites and evaluation of their material properties. *Journal of Biomedical Materials Research-Part B Applied Biomaterials*, 95B: 184-191, <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31701>.
- Lomakin SM, Zaikov GE, 1999. Ecological Aspects of Polymer Flame Retardancy. VSP International Publication, Utrecht-USA.
- Sarı M, 2008. Değişik minerallerin borik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Seventekin N, 2001. Kimyasal lifler. E.Ü. Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma – Uygulama Merkezi Yayınları, 135 s., İzmir-Türkiye.

- Tiyek İ, 2006. Akriklik lif üretiminde koagülasyon banyosu parametrelerinin lif fiziksel özelliklerine etkisi üzerine bir araştırma, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Tiyek İ, Bozdoğan F, 2008. Poliakrilonitril lif üretiminde koagülasyon banyo sıcaklığının lif iç yapısına etkisinin geniş açı x-ışınları difraksiyonu ile incelenmesi. *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 18 (2): 114-120.
- Tiyek İ, Gündüz A, Yalcinkaya F, Chaloupek J, 2019a. Influence of electrospinning parameters on the hydrophilicity of electrospun polycaprolactone nanofibers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19 (11): 7251-7260.
- Tiyek İ, Yazıcı M, Alma MH, Karataş Ş, 2019b. The investigation of the electromagnetic shielding effectiveness of multi-layered nanocomposite materials from reduced graphene oxide-doped P(AN-VAc) nanofiber mats/PP spunbond. *Journal of Composite Materials*, 53 (11): 1541-1553, <https://doi.org/10.1177/0021998318806973>.
- Vural A, 2006. Bazı çinko boratlı bileşiklerin sentez ve karakterizasyonu. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi (Basılmış).
- Wade B, Knorr R, 1995. Polymerization. In J. C. Masson (Ed.), *Acrylic Fiber Technology and Applications* (pp. 37-67). Marcel Dekker Inc., New York-USA.
- Wu J, Hong Y, 2016. Enhancing cell infiltration of electrospun fibrous scaffolds in tissue regeneration. *Bioactive Materials*, 1 (1): 56-64.
- Yalcinkaya F, Hruza J, 2018. Effect of laminating pressure on polymeric multilayer nanofibrous membranes for liquid filtration. *Nanomaterials*, 8 (5): 1-16, <https://doi.org/10.3390/nano8050272>.
- Yalcinkaya F, Siekierka A, Bryjak M, Maryska J, 2017a. Preparation of various nanofibrous composite membranes using wire electrospinning for oil-water separation. *IOP Conference Series in Material Science and Engineering*, 254 (10): 102011, 1-7.
- Yalcinkaya B, Yalcinkaya F, Chaloupek J, 2017b. Optimisation of thin film composite nanofiltration membranes based on laminated nanofibrous and nonwoven supporting material, *Desalination and Water Treatment*, 59: 19-30, <https://doi.org/10.5004/dwt.2016.0254>.
- Yalcinkaya F, Siekierka A, Bryjak M, 2017c. Surface modification of electrospun nanofibrous membranes for oily wastewater separation. *RSC Advances*, 7: 56704-56712, <https://doi.org/10.1039/C7RA11904F>.
- Zarybnicka L, Bacovska R, Nadvornikova Z, Almonasy N, Syrový T, 2017. Application of fluorescent label in polymer nanofibers. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017: 1-6, <https://doi.org/10.1155/2017/7583245>.
- Zhang C, Du Z, Li H, Ruckenstein E, 2002. Acrylonitrile-co-vinyl acetate with uniform composition via adiabatic, self-heating copolymerization in a concentrated emulsion. *Polymer*, 43: 2945-2951.

Tıbbi Bitki Olarak Kullanılan *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. Türlerinin Antioksidan Enzim, Fenolik Madde ve Bitki Besin Element İçerikleri

Şaban KORDALI¹, Ayşe Usanmaz BOZHÜYÜK², Erman BEYZİ³, Adem GÜNEŞ^{4*}, Metin TURAN⁵

ÖZET: Tıbbi ve aromatik bitkilerin, farklı kullanım alanlarını değerlendirebilmek için içerdikleri antioksidan, fenolik ve besin element miktarlarının bilinmesi büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla bu çalışmada, *Malvaceae* familyasına ait, *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. bitkilerinin antioksidan enzim aktivitesi ile toplam antioksidan, fenolik madde ve bitki besin element içerikleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, en yüksek peroksidaz (POD), katalaz (CAT), süperoksit dismutaz (SOD) ve askorbat peroksidaz (AxPOD) enzim aktivitesi *Alcea rosea* L. bitkisinde ölçülmüştür. Toplam karotenoid ve toplam fenolik madde miktarı *Malva sylvestris* L. bitkisine göre *Alcea rosea* L. bitkisinde daha yüksek ölçülmüştür. Bitkilerin besin içerikleri değerlendirildiğinde en yüksek N, P, Na, Fe ve Mn miktarı *Alcea rosea* L. bitkisinde belirlenirken, K, Ca, Mg, Zn ve Cu miktarı ise en yüksek *Malva sylvestris* L. bitkisinde belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre antioksidan, fenolik madde ve toplam karotenoid miktarları ile bazı bitki besin madde miktarları bakımından zengin olan *Alcea rosea* L. bitkisinin, farklı alanlarda kullanım potansiyelinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Malvaceae, tıbbi bitki, antioksidan enzim

Antioxidant Enzyme, Phenolic Substance and Plant Nutrient Contents of *Malva sylvestris* L. and *Alcea rosea* L. Species Used as Medicinal Plants

ABSTRACT: It is of great importance to know the antioxidant, phenolic and nutrient content of medicinal and aromatic plants in order to evaluate different usage areas. For this purpose, antioxidant enzyme activity and total antioxidant, phenolic substance and plant nutrient content of *Malva sylvestris* L. and *Alcea rosea* L. plants of *Malvaceae* family were determined in this study. As a result of the study, the highest peroxidase (POD), catalase (CAT), superoxide dismutase (SOD) and ascorbate peroxidase (AxPOD) enzyme activity were measured in *Alcea rosea* L. species. Total carotenoid and total phenolic substance amount were higher in *Alcea rosea* L. species than *Malva sylvestris* L. species. When the nutrient content of the plants is evaluated, the highest N, P, Na, Fe and Mn amount were determined in the *Alcea rosea* L. species, and the highest K, Ca, Mg, Zn and Cu amount were determined in the *Malva sylvestris* L. species. According to these results, it is determined that *Alcea rosea* L. species, which is rich in antioxidant, phenolic substance and total carotenoid amounts and some plant nutrient amounts, has higher usage potential in different areas.

Keywords: Malvaceae, medicinal plant, antioxidant enzyme

¹ Şaban KORDALI (Orcid ID: 0000-0001-5669-5831), Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fethiye Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Muğla

² Ayşe Usanmaz BOZHÜYÜK (Orcid ID: 0000-0003-2450-6850), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, İğdır

³ Erman BEYZİ (Orcid ID: 0000-0002-0248-4227), Erciyes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Kayseri,

⁴ Adem GÜNEŞ (Orcid ID: 0000-0003-0411-6134), Erciyes Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Kayseri

⁵ Metin TURAN (Orcid ID: 0000-0002-4849-7680), Yeditepe Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Genetik ve Biomühendislik Bölümü, Kayisdagi, İstanbul

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: adem_gunes25@hotmail.com

GİRİŞ

Hızla artan insan nüfusu karşısında bitkilere olan talep artmış ve tıbbi ve aromatik bitkiler giderek daha önemli hale gelmiştir. Yaklaşık 360.000 tıbbi bitki türü doğada bulunmakta ve bunlardan 650 tanesi ise ülkemizde yer almaktadır (Günçan, 1997; Kaya ve ark., 2004).

Malvaceae, tıbbi ve aromatik bitkilerin bazılarını barındıran, Ebegümeçigiller olarak bilinen, 200 cins ve 2300 tür içeren, büyük, parlak ve huni şeklinde çiçeklere ve geniş yayılım alanına sahip, tek ya da çok yıllık otsu bitkiler içeren bir familyadır. Bu familya ülkemizde 14 tür ile temsil edilmektedir (Fersahoğlu, 2016; Büyükbayram, 2019). Bu çalışmanın materyalini oluşturan *Malva sylvestris* L. (Büyük ebegümeçi) ve *Alcea rosea* L. (Gül hatmi) türleride bu familya içerisinde yer almaktadır. *Malva* cinsi tek ve çok yıllık türlere sahip olup otsu (Tan, 2016), *Alcea* cinsi ise tek veya çok yıllık, basit veya dallanmış yapıdadır (Büyükbayram, 2019).

Tıbbi ve aromatik bitkiler önemli düzeyde antioksidan ve fenolik madde içermektedir (Song ve ark. 2010). Bu konu ile ilgili olarak yapılan farklı çalışmalarda, tıbbi ve aromatik bitkilerin antioksidan aktivitesini artıran önemli düzeyde antioksidan madde ve fenolik bileşikler içerdiği ortaya konulmuştur (Schinella ve ark., 2002; Dragland ve ark., 2003; Cai ve ark., 2004). *Malva sylvestris* türü gıda ve tıpta kullanım alanı bulmaktadır (Tabaraki ve ark., 2012). Bunun yanında yapılan bir çalışmada, *Malva sylvestris*. türünün çeşitli bitki kısımlarının monoterpen, diterpenler, seskiterpen, sterol, antosiyanin, flavon ve flavonol, ferulik ve hidroksisinnamik asit içeriğine sahip olduğu vurgulanmıştır (Beghdad ve ark., 2014). *Alcea rosea* türü süs bitkisi olarak yaygın olarak kullanılmakla birlikte bitkisel kısımları geleneksel tıpta değerlendirilmektedir. Bu türün antienflamatuvar, analjezik, antiülser, antiürolitik ve immünomodülatör gibi bazı biyolojik etkilere sahip olduğu yapılan çalışmalar ile vurgulanmıştır (Lim, 2014; Abdel-salam ve ark., 2018).

Bu çalışma, *Malvaceae* familyasına ait, *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. bitkilerinin antioksidan enzim aktivitesi ile toplam antioksidan, fenolik madde ve bitki besin element içeriklerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bitki Materyali

Bu çalışmada, *Malvaceae* familyasına ait, *M. sylvestris* (Büyük ebegümeçi) ve *Alcea rosea* (Gül hatmi) bitkileri kullanılmıştır. Teşhis çalışmaları için, Davis'in "Flora of Turkey and the East Aegean Islands" kitapları kaynak olarak kullanılmış ve teşhisleri Atatürk Üniversitesi Fen fakültesi Biyoloji Bölümü Doç. Dr. Meryem Şengül Köseoğlu tarafından yapılmıştır. 5 tekerrürlü olarak toplanan bitki örnekleri analiz için hazırlanmış ve -20 °C'de muhafaza edilmiştir. Analizler Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Antioksidant Enzimlerin Belirlenmesi

Malva sylvestris ve *Arosea alcea* L. bitkilerinin antioksidant enzim içeriğini belirlemek için, bitki örnekleri fosfat buffer tamponu ile ekstrakte edildikten sonra homojenize edilmiştir. Daha sonra spektrofotometre (Thermo Aquamate Plus UV/VIS Spectrophotometer) ile peroksidaz (POD), süperoksit dismutaz (SOD), katalaz (CAT) ve askorbat peroksidaz (AxPOD) antioksidan enzimleri aşağıdaki formüller yardımıyla belirlenmiştir (Sairam ve Srivastava, 2002; Li ve ark., 2015).

$$\text{CAT (EU/g yaprak)} = \left(\frac{5 \text{ ml homejanat} / 0,5 \text{ g yaprak}}{12,5 \mu\text{l homejanat}} \right) \times 2 \times \text{Abs. değeri} \times (0,75/0,01)$$

$$\text{CAT (EU/g yaprak)} = 800 \times 75 \times \text{Absorbans değeri}$$

POD (EU/g yaprak) = ((5 ml homejanat/0,5g yaprak) / 10µl alınan homejanat) x 2 x (1/0,01) x Abs. değeri = 1000 x 100 x Absorbans değeri

SOD (EU/g yaprak) = ((5 ml homejanat / 0,5 g yaprak) / 100 µl alınan homejanat) x 2 x (Örnek Abs. değeri/ Kör Absorbans değeri) x 2

SOD (EU/g yaprak) = 200x (Örnek Absorbans Değeri / Kör Absorbans Değeri)

Hidrojen Peroksit ve Lipid Peroksidasyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Loreto ve Velikova (2001)'ya göre hidrojen peroksit (H₂O₂) belirlenmiştir. Bu yöntemle göre bitki örnekleri tri-kloroasetik asit (TCA) ile homojenize edilerek analiz edilmiştir. Lipid peroksidasyon ise 2-tiobarbitürik asit ile muamele edildikten sonra spektrofotometrede (Thermo Aquamate Plus UV/VIS Spectrophotometer) 532 nm dalga boyunda okunmak suretiyle belirlenmiştir (Cakmak ve Horst, 1991; Du ve ark., 2010).

Toplam Fenolik Madde Miktarının Belirlenmesi

Analiz için alınan bitki örneklerine hekzan:diklorometan ilave edilerek çalkalanmıştır. Çalkalamadan sonra santrifüj edilmiştir. Meydana gelen çökeltiliye aseton, su ve asetik asit ilave edildikten sonra spektrofotometrede (Thermo Aquamate Plus UV/VIS Spectrophotometer) analiz edilmiştir (Katsube ve ark., 2004; Spiridon ve ark., 2011).

Toplam Antioksidan ve Karotenoid Miktarının Belirlenmesi

Prieto ve ark., (1999)'na göre toplam antioksidan miktarı belirlenmiştir. Amonyum molibdat, sülfürik asit ve sodyum fosfat içeren solüsyon ile bitki örnekleri ekstrakte edildikten sonra spektrofotometrede (Thermo Aquamate Plus UV/VIS Spectrophotometer) 695 nm dalga boyunda okunmak suretiyle analiz edilmiştir. Toplam karotenoid miktarı ise, bitki örneklerinin metanol ve aseton ile ekstraksiyonu ile belirlenmiştir (Lichtenthaler ve Wellburn, 1985).

Bitki besin madde içeriği

Toplanan bitkilerin makro ve mikro besin element içeriklerinin belirlenmesi için, mikrokjelhdal yöntemine göre N belirlenmiştir (Bremner, 1996). Diğer makro ve mikro besin element miktarı için örnekler mikrodalgada yakılmıştır. Elde edilen süzükler ICP-OES (Perkin Elmer ICP-OES 2100DV) cihazında ölçülmek suretiyle P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Mn ve Zn miktarları belirlenmiştir (Mertens, 2005a, b).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Antioksidan Enzim ve Toplam Fenolik Madde Miktarları

Farklı noktalardan toplanan *M. sylvestris*. ve *Arosea*. bitkilerinin CAT, POD, AxPOD ve SOD enzim aktiviteleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bitki çeşitlerine göre antioksidan enzim içeriklerinde farklılıklar görülmüştür. *Malva sylvestris* L. bitkisinde CAT enzim aktivitesi 1104 EU g yaprak⁻¹ olarak ölçülürken, POD, SOD ve AxPOD enzim aktivite değerleri sırasıyla 217.68, 39.34 ve 26.69 EU g yaprak⁻¹ olarak ölçülmüştür (Çizelge 1).

Alcea rosea bitkisinde ise CAT enzim aktivitesi 1611.14 EU g yaprak⁻¹ olarak ölçülmüştür. Diğer antioksidan POD, SOD ve AxPOD enzim aktivite değerleri sırasıyla 298.21, 45.34 ve 30.97 EU g yaprak⁻¹ olarak ölçülmüştür.

Malva sylvestris bitkisinin yapılan MDA analizinde, MDA değeri 67.65 nmol g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Hidrojen peroksit miktarı 2.96 µmol g⁻¹, toplam antioksidan miktarı ise 958.07 µmol TE g⁻¹ olarak belirlenmiştir (Çizelge 2). *A. rosea*. bitkisinin MDA değeri 106.50 nmol g⁻¹ olarak

ölçülmüştür. Hidrojen peroksit miktarı $3.62 \mu\text{mol g}^{-1}$, toplam antioksidan miktarı ise $1112.58 \mu\text{mol TE g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 1. *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. bitkilerinin antioksidan enzim içerikleri

Türler	POD	CAT	AxPOD	SOD
	EU g yaprak ¹			
<i>Malva sylvestris</i> L.	217.68	1104.83	26.69	39.34
<i>Alcea rosea</i> L.	298.21	1611.14	30.97	45.34

POD: Peroksidaz, CAT: Katalaz, AxPOD: Askorbat peroksidaz, SOD: Superoksid dismutaz

Alcea rosea L. bitkisinin fenolik madde içeriğinin varlığı ile ilgili yapılan çalışmalarda, *Alcea rosea* L. bitkisinde p-hydroxybenzoic, p-coumaric, ferulic, syringic asit gibi fenolik asitlerin bulunduğu belirlenmiştir (Dudek ve ark., 2006). Ammar ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada *Alcea rosea* L. bitkisinin antioksidan ve fenolik madde içerikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucunda, *Alcea rosea* L. bitkisinin fenolik maddelerce zengin olduğu ve bu nedenle yüksek antioksidan enzim aktivitesine sahip olduğu ortaya konmuştur. Fersahoğlu (2016) yaptığı çalışmada *Alcea rosea* L. bitkisinin toplam fenolik madde içeriğini farklı çiçek rengine sahip olan bitkiler arasında en düşük $27.73 \text{ mg GA g}^{-1}$ olarak belirlemiştir. Bu çalışmada ise toplam fenolik madde miktarı $7.92 \text{ mg GA g}^{-1}$ olarak ölçülmüş ve diğer çalışmaya göre daha düşük fenolik madde belirlenmiştir.

Benzer olarak *M sylvestris* bitkisi için yapılan çalışmalarda, *Malva sylvestris* bitkisinin içerdiği biyokimyasal özellikler nedeniyle tıbbi bitki olarak kullanıldığı belirtilmiştir (Cuttillo ve ark., 2006; Veshkorova ve ark., 2010). Barros ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada, *M sylvestris* bitkisinin yüksek miktarda antioksidant madde ve fenolik madde içerdiği ve bu içeriklerinden dolayı birçok alanda kullanıldığı ifade edilmiştir. *Malva sylvestris* içeriğinde bulunan antioksidan enzimler sayesinde, stres koşullarında oluşan serbest radikallerin ve lipid peroksidasyonu inhibe edilmektedir. Marouane ve ark. (2011) ise yaptıkları benzer çalışmada, *Malva sylvestris* bitkisinin içerdiği yüksek antioksidan ve fenolik madde içeriğine bağlı olarak serbest radikal oluşumunun engellendiği belirtilmiştir.

Toplam Antioksidan ve Karotenoid Miktarı

Malva sylvestris ve *A rosea* L. bitkilerinin toplam karotenoid ve fenolik madde içerikleri incelendiğinde, karotenoid ve fenolik madde içeriği en yüksek *Alcea rosea* L. bitkisinde ölçülmüştür. *Alcea rosea* L. bitkisinde toplam karotenoid $11.96 \text{ g vit A eq } 100^{-1}$, toplam fenolik madde miktarı $7.92 \text{ mg GA g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. *Malva sylvestris* L. bitkisinde ise toplam karotenoid $9.74 \text{ g vit A eq } 100^{-1}$, toplam fenolik madde miktarı ise $5.34 \text{ mg GA g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Çizelge 2).

Çizelge 2. *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. bitkilerinin toplam karotenoid ve fenolik madde içerikleri

Türler	MDA	TA	H ₂ O ₂	Toplam karotenoid	Toplam fenolik
	nmol g ⁻¹ fw	$\mu\text{mol TE g}^{-1}$ fw	$\mu\text{mol g}^{-1}$ fw	g vit A eq 100^{-1}	mg GA g ⁻¹
<i>Malva sylvestris</i> L.	67.65	958.07	2.96	9.74	5.34
<i>Alcea rosea</i> L.	106.50	1112.58	3.62	11.96	7.92

MDA: malondialdehit, TA: Toplam antioksidan, H₂O₂: hidrojen peroksit

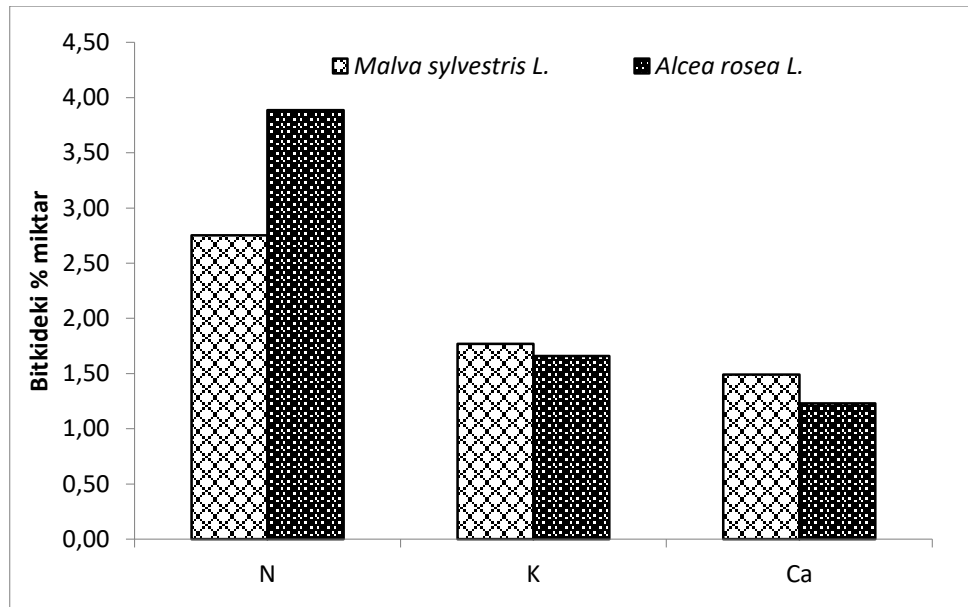
Yapılan farklı çalışmalarda, *A. rosea* bitkisinin genetiksel özellikleri ile yetiştirilme koşullarına göre farklı düzeyde toplam antioksidan içerdikleri belirlenmiştir. Filiz ve Seydim (2014) yaptıkları çalışmada kurutulmuş meyvelerin toplam antioksidan miktarının $7-126 \mu\text{mol TE g}^{-1}$ arasında değiştiği

belirtilmiştir. Bu çalışmada ise *A rosea* bitkisinin toplam antioksidan miktarı $1112 \mu\text{mol TE g}^{-1}$ olarak ölçülmüş ve Filiz ve Seydim (2014) 'in bulduğu sonuçtan oldukça yüksek belirlenmiştir.

Malva sylvestris L. bitkisinde yapılan çalışmada toplam fenolik madde miktarı $1.68-15.11 \text{ mg GA g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Tabaraki ve ark., 2012). Bu çalışmada ise toplam fenolik madde miktarı diğer çalışmaya göre belirlenen aralıkta $5.34 \text{ mg GA g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Bitki Besin Element Miktarı

Malva sylvestris ve *A rosea* bitkilerinin besin element miktarı farklılıklar göstermiştir. Bitki K ve Ca içeriği her iki bitki türünde birbirine yakın değerler göstermiştir. N miktarlarında ise önemli farklılık gözlemlenmiştir. *M sylvestris* bitkisinde N, K ve Ca miktarı sırasıyla %2.75, %1.77 ve %1.49 olarak belirlenmiştir. *A rosea* bitkisinde ise N, K ve Ca miktarı sırasıyla %3.88, %1.66 ve %1.23 olarak belirlenmiştir. *Malva sylvestris* L. bitkisine göre, *Alcea rosea* L. bitkisinde N miktarı fazla, K ve Ca miktarı ise daha az ölçülmüştür (Şekil 1).

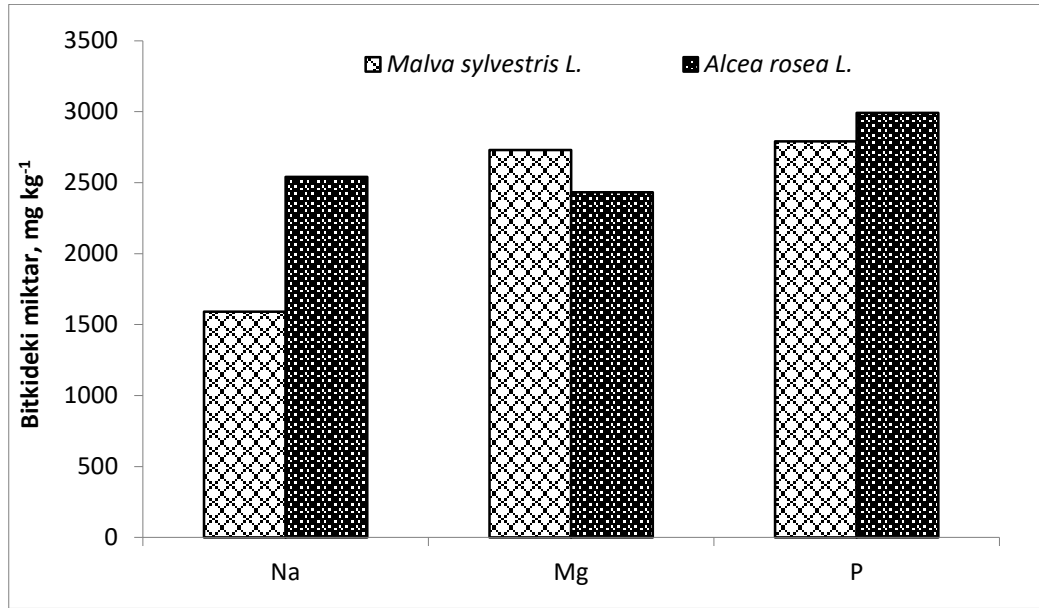


Şekil 1. *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. bitkilerinin N, K ve Ca içerikleri

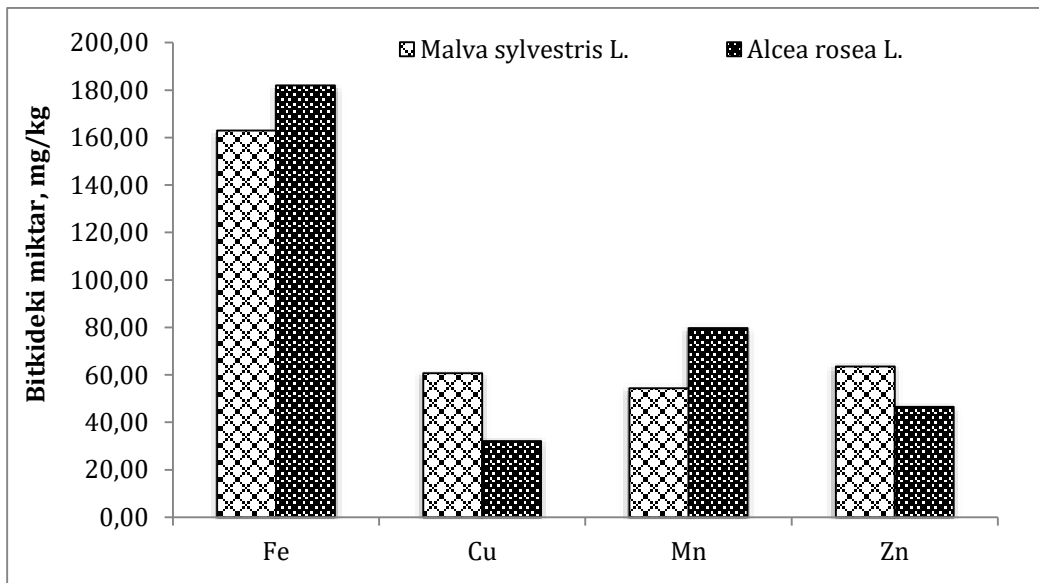
Malva sylvestris L. bitkisinde Na, Mg ve P miktarı sırasıyla $1591, 2730$ ve 2791 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. *Alcea rosea* L. bitkisinde ise Na, Mg ve P miktarı sırasıyla $2541, 2432$ ve 2991 mg kg^{-1} olarak analiz edilmiştir. *Malva sylvestris* L. bitkisine göre, *Alcea rosea* L. bitkisinde Na ve P miktarı fazla, K ve Ca miktarı ise daha az ölçülmüştür (Şekil 2).

Malva sylvestris L. bitkisinde Fe, Cu, Mn ve Zn miktarı sırasıyla $162.96, 60.70, 54.31$ ve 63.56 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. *Alcea rosea* L. bitkisinde ise Fe, Cu, Mn ve Zn miktarı sırasıyla $181.99, 32.14, 79.71$ ve 46.57 mg kg^{-1} olarak analiz edilmiştir. *Malva sylvestris* L. bitkisine göre, *Alcea rosea* L. bitkisinde Fe ve Mn miktarı fazla, Cu ve Zn miktarı ise daha az ölçülmüştür (Şekil 3).

Alcea rosea L. bitkisinde yapılan farklı çalışmalarda, bitkinin kök ve gövdesinin kimyasal kompozisyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Bitkinin farklı düzeyler mikroelement ve protein içerdiği bu nedenle sağlık açısından kullanılabilceği belirtilmiştir (Azizov ve ark., 2007).



Şekil 2. *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. bitkilerinin Na, Mg ve P içerikleri



Şekil 3. *Malva sylvestris* L. ve *Alcea rosea* L. bitkilerinin mikroelement içerikleri

Malvaceae ve *Alcea* bitkilerinde yapılan farklı çalışmalarda bitkilerin besin element içerikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Rao ve Lakshminarayana (1984) *Malvaceae* familyasına ait bazı türlerin farklı oranlarda protein içerdiği ve bu değerlerin %12.5-20 arasında değiştiklerini belirtmişlerdir. Bu çalışmada ise ortalama olarak %17.19 olarak belirlenmiş ve literatürde belirtilen aralıklar arasında yer almıştır.

Pytlakowska ve ark. (2012) ile Fagbohun ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada *Malvaceae* familyasına ait farklı tıbbi bitkide Na miktarını 133-563 mg/kg arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Bu çalışma sonuçlarında ise Na değeri daha yüksek bulunmuştur.

Malva sylvestris bitkisinin mineral madde içeriğinin belirlendiği bir çalışmada bitkinin Ca ve K içeriği %0.41-0.82 ve %0.30-0.71 olarak belirlenmiştir (Tabaraki ve ark., 2012). Bu çalışmada ise bitkinin Ca ve K miktarı sırasıyla %1.10 ve %1.60 olarak ölçülmüş ve diğer çalışma sonucuna göre daha fazla değer elde edilmiştir. Yine aynı araştırmacılara göre bitkinin Fe, P, Zn ve Cu miktarları sırasıyla

29.9-43.9, 5.20-10.40, 1.10-3.40 ve 1.70-3.00 mg kg⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada ise elde edilen sonuçlar daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardaki bu farklılık, iklim ve toprak koşullarındaki farklılıklara bağlı olarak meydana geldiği düşünülmektedir.

SONUÇ

Tıbbi ve aromatik bitkiler farklı ekolojik koşullarda ve farklı toprak şartlarında yetiştirilmektedir. Bu yetiştirilme koşullarına bağlı olarak, içeriklerinde önemli değişimler meydana gelebilmektedir. Bu nedenle tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanılmadan önce antioksidan ve fenolik madde gibi bazı biyokimyasal içeriklerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Elde edilecek bu sonuçlara göre tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanım alanları ve etkinlik düzeyi belirlenmiş olacaktır. Yapılan bu çalışma sonucunda antioksidan, fenolik madde ve toplam karotenoid miktarları ile bazı bitki besin madde miktarları bakımından *Alcea rosea* L. Bitkisinin daha zengin olduğu belirlenmiştir. Ancak iklim ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak bu miktarlarda değişim meydana gelebileceği için, farklı alanlarda kullanım potansiyellerinin belirlenebilmesi için diğer türlerinde araştırılması uygun olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdel-salam NA, Ghazy NM, Sallam SM, Radwan MM, Wanas AS, ElSohly MA, El-Demellawy MA, Abdel-Rahman NM, Piacente S, Shenouda ML, 2018. Flavonoids of *Alcea rosea* L. and their immune stimulant, antioxidant and cytotoxic activities on hepatocellular carcinoma HepG-2 cell line, *Natural Product Research*, 32(6):702-706.
- Ammar NM, El-Kashoury SA, Abou El-Kassem LT, Abd El-Hakeem RE, 2013. Evaluation of the Phenolic Content and Antioxidant Potential of *Althaea rosea* Cultivated in Egypt, *Journal of the Arab Society for Medical Research*, 8:48–52.
- Azizov UM, Mirakilova DB, Umarova NT, Salikhov SA, Rakhimov DA, Mezhlumyan LG, 2007. Chemical Composition of Dry Extracts From *Alcea rosea*, *Chemistry of Natural Compounds*, 43 (5):508-511.
- Barros L, Carvalho AM, Ferreira IC, 2010. Leaves, flowers, immature fruits and leafy flowered stems of *Malva sylvestris*: A comparative study of the nutraceutical potential and composition. *Food Chem Toxicol*, 48(6):1466-72.
- Beghdad MC, Benammar C, Bensalah F, Sabri FZ, Belarbi M, Chemat F, 2014. Antioxidant activity, phenolic and flavonoid content in leaves, flowers, stems and seeds of mallow (*Malva sylvestris* L.) from North Western of Algeria. *African Journal of Biotechnology*, 13 (3): 486-491.
- Bremner JM, 1996. Nitrogen-total. In: Bartels JM, Bigham JM (eds) *Chemical methods. Methods of soil analysis*, vol 3. The Soil Science Society of America and the American Society of Agronomy, Madison, pp: 1085–112.
- Büyükbayram F, 2019. Diyarbakır İli'ne Ait Bazı *Alcea* L. Türlerinin Morfolojik ve Anatomik Özellikleri. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Diyarbakır.
- Cai YZ, Luo Q, Sun M, Corke H, 2004. Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer. *Life Science*, 74: 2157-2184.
- Cakmak I, Horst J, 1991. Effect of aluminium on lipid peroxidation, superoxide dismutase, catalase, and peroxidase activities in root tips of soybean (*Glycine max*). *Physiologia Plantarum* 83: 463–468.
- Cuttillo F, D'Abrosca B, Dellagrecia M, Fiorentino A, Zarrelli A. 2006. Terpenoides and phenol derivatives from *Malva sylvestris*. *Phytochemistry*, 67:481-485.
- Davies P.H. 1988. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh University Press. pp. 590.

- Dragland S, Senoo H, Wake K, Holte K, Blomhoff R. 2003. Several culinary and medicinal herbs are important sources of dietary antioxidants. *Journal of Nutrition*, 133: 1286-1290.
- Du B, Nian H, Zhang Z, Yang C, 2010. Effects of aluminum on superoxide dismutase and peroxidase activities, and lipid peroxidation in the roots and calluses of soybeans differing in aluminum tolerance. *Acta Physiologia Plantarum* 32:883–890.
- Dudek M, Matlawska I, Szkudlarek M, 2006. Phenolic Acids in The Flowers of *Althaea rosea* var. Nigra, *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, 63 (3): 207-211.
- Fagbohun E, Asare RR, Egbegi AO, 2012. Chemical Composition and Antimicrobial Activities of *Urena lobata* L.(Malvaceae). *Journal of Medicinal Plants Research*, 6(12):2256-2260.
- Fersahoğlu H, 2016. Farklı Renklerdeki Gülhatmi Çiçeklerinin Biyoaktif Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Filiz EB, Seydim AC, 2014. Bazı Kurutulmuş Meyvelerin Antioksidan Özellikleri, *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2(3):128- 131.
- Günçan A, 1997. Yabancı otların tıbbi ilaçlar açısından önemi. Türkiye II. Herboloji Kongresi. 1-4 Eylül 1997 İzmir & Ayvalık Bildiriler, 147-152.
- Katsube T, Tabata H, Ohta Y, Yamasaki Y, Anurad E, Shiwaku K, Yamane Y, 2004. Screening for antioxidant activity in edible plant products: comparison of lowdensity lipoprotein oxidation assay, DPPH Radical Scavenging Assay, and Folin–Ciocalteu Assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (8): 2391–2396.
- Kaya İ, İncekara N, Nemli Y, 2004. Ege Bölgesi’nde Sebze Olarak Tüketilen Yabani Kuşkonmaz, Sirken, Yabani Hindiba, Rezene, Gelincik, Çoban Değneği ve Ebegümecinin Bazı Kimyasal Analizleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 14 (1): 1-6
- Li S, Tan HY, Wang N, Zhang ZJ, Lao L, Wong CW, Feng Y, 2015. The role of oxidative stress and antioxidants in liver diseases. *International Journal of Molecular Sciences* 16:26087–26124.
- Lichtenthaler HK, Wellburn AR, 1985. Determination of Total Carotenoids and Chlorophylls A and B of Leaf in Different Solvents. *Biol. Soc. Trans* 11: 591-592.
- Lim T, 2014. *Alcea rosea*. In: *Edible medicinal and non medicinal plants*. vol. 8. Netherlands: Springer; p. 292–299
- Loreto F, Velikova V, 2001. Isoprene produced by leaves protects the photosynthetic apparatus against ozone damage, quenches ozone products, and reduces lipid peroxidation of cellular membranes. *Plant Physiology* 127: 1781–1787.
- Marouane W, Soussi A, Murat JC, Bezzine S, El Feki A. 2011. The protective effect of *Malva sylvestris* on rat kidney damaged by vanadium. *Lipids Health Dis.*, 10:65.
- Mertens D, 2005a. AOAC Official Method 922,02, Plants Preparation of Laboratory Sample, Official Methods of Analysis, 18th edn, Horwitz, W., and G,W, Latimer, (Eds), Chapter 3, pp1-2, AOAC-International Suite 500, 481, North Frederick Avenue, Gaithersburg, Maryland 20877-2417, USA.
- Mertens D, 2005b. AOAC Official Method 975,03, Metal in Plants and Pet Foods, Official Methods of Analysis, 18th edn, Horwitz, W., and G,W, Latimer, (Eds), Chapter 3, pp 3- 4, AOAC-International Suite 500, 481, North Frederick Avenue, Gaithersburg, Maryland 20877-2417, USA.
- Prieto P, Pineda M, Aguilar M, 1999. Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphor molybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. *Analytical Biochemistry* 269(2): 337–341.
- Pytlakowska K, Kita A, Janoska P, Połowniak M, Kozik V, 2012. Multi-Element Analysis of Mineral and Trace Elements in Medicinal Herbs and Their Infusions. *Food Chemistry*, 135(2):494-501.

- Rao KS, Lakshminarayana G, 1984. Characteristics and Composition of Six Malvaceae Seeds and the Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(8): 1345-1346.
- Sairam RK, Srivastava GC, 2002. Changes in antioxidant activity in sub-cellular fractions of tolerant and susceptible wheat genotypes in response to long term salt stress. *Plant Science* 162:897-904.
- Schinella GR, Tournier HA, Prieto JM, Mordujovich de Buschiazzo P, Rios JL. 2002. Antioxidant activity of anti-inflammatory plant extracts. *Life Science*, 70: 1023-1033.
- Song FL, Gan RY, Zhang Y, Xiao Q, Kuang L, Li HB. 2010. Total Phenolic Contents and Antioxidant Capacities of Selected Chinese Medicinal Plants. *International Journal of Molecular Sciences*, 11: 2362-2372.
- Spiridon I, Bodirlau R, Teaca CA, 2011. Total phenolic content and antioxidant activity of plants used in traditional Romanian herbal medicine. *Central European Journal of Biology* 6(3):388–396.
- Tabaraki R, Yosef Z, Gharneh HAA, 2012. Chemical Composition and Antioxidant Properties of *Malva sylvestris* L. *Journal of Research in Agricultural Science* 8(1):59 – 68.
- Tan S, 2016. *Malope malacoides* ve *Malva sylvestris* (Malvaceae) Türlerinin Morfolojik, Anatomik, Palinolojik ve Ekolojik Yönünden İncelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Manisa.
- Veshkorova O, Golubenko Z, Pshenichnov E, Avzanov I, Uzbekov V, Sultanova E, Shavkat S., Williams HJ, Reibenspies JH, Puckhaber LS, Stipanovic RD, 2010. Malvone A, a phytoalexin found in *Malva sylvestris* (Family Malvaceae). *Phytochemistry* ; 67:2376-2379.

Kırmızı Etin Gevrekleştirilmesinde Kuru ve Yaş Olgunlaştırma Yöntemleri

Veysel Fatih ÖZDEMİR¹, Mete YANAR^{1*}

ÖZET: Et günlük hayatta vücuda alınması için gerekli olan biyolojik değeri yüksek esansiyel aminoasitler gibi besin maddelerini yeterli miktarda yapısında bulundurması ile insan beslenmesinde önemli yeri olan bir gıdadır. Sağlıklı ve dengeli bir yaşam sürebilmek için en temel besin maddelerinden olan et üretiminin artırılması yanında kalitesini de yükseltme çabaları uzun yıllardır bilim insanlarının önemli çalışma alanlarından birisini oluşturmuştur. Etin lezzet ve kalitesini artırmak için kesim öncesi ve sonrası kalite özellikleri üzerine etkili faktörlerin araştırılması amacıyla yürütülen çalışmalar günümüzde de güncelliğini muhafaza etmektedir. Kesim sonrası karkasların gevrekliğini artırmak ve yumuşak et elde etmek için uygulanan en yaygın yöntemlerden biri de etlerin olgunlaştırılması işlemidir. Avrupa ülkeleri ve ABD’de yaygın olarak kullanılan kuru ve yaş olmak üzere iki tip olgunlaştırma metodu vardır ve son yıllarda bunlara alternatif olarak vakum paketlerde kuru olgunlaştırma yöntemi de yaygınlaşmaktadır. Bu çalışmada, etlerin gevreklik, lezzet ve genel anlamda kalitesinin artırılması için kullanılan kuru ve yaş olgunlaştırma metodlarının genel prensipleri, uygulama yöntemleri, olgunlaştırılan etlerde meydana gelen fizikokimyasal değişimler ve olgunlaştırma işleminin et kalite özellikleri ile mikrobiyal gelişim üzerine etkileri değerlendirilerek konunun detaylı olarak incelenmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Et kalite özellikleri, sığır eti, gevrekleştirme, kırmızı et, koyun eti, olgunlaştırma

Dry and Wet Aging Methods for Tenderization of Red Meat

ABSTRACT: Meat is a food that has an important role in human nutrition, as it contains sufficient amount of nutrients with high biological value like essential aminoacids, which are necessary for taking into the body in daily life. Efforts to increase the quality of meat, which is one of the most essential nutrients in order to sustain a healthy and balanced life, have been one of the important fields of study of scientists for many years. The studies carried out to investigate the factors affecting the quality characteristics of the meat before and after slaughtering to increase the taste and quality of the meat are still up to date. One of the most common methods applied to increase the tenderness of carcasses after slaughter and to obtain soft meat is the aging of meat. There are two types of aging methods, which are widely used in European countries and USA, dry and wet aging, and in recent years, method of dry aging in the vacuum bags has become widespread. In this study, it is aimed to examine the subject in detail by evaluating the general principles of dry and wet aging, application methods, physicochemical changes in aged meats, and the effects of aging on quality characteristics and microbial development of meat.

Keywords: Meat quality characteristics, beef, tenderization, red meat, lamb, aging

¹Veysel Fatih ÖZDEMİR (Orcid ID: 0000-0003-3035-7695), Mete YANAR (0000-0002-5311-5675), Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mete YANAR, e-mail: mtyanar@gmail.com

GİRİŞ

Son yıllarda, yurdumuzda ve bir çok gelişmiş ülkede tüketicilerin et satın alma tercihlerini etkileyen en önemli faktörlerin başında et kalite özellikleri gelmektedir (Maughan et al., 2012; Thorslund et al., 2016). İçerdiği yüksek biyolojik yararıyla sahip proteinlerle insan beslenmesinde çok önemli bir yere sahip olan ette iyi bir kalite, yumuşaklık (gevreklik), sululuk ve yoğun et tadının birleşimi ile sağlanmaktadır (Aaslyng and Meinert, 2017). Etlere oluşan sertlik, sarkomer uzunluğu, kas içi yağlar ve kas içi bağ dokuları gibi bir dizi faktörlere atfedilmektedir (Kemp et al., 2010). Yumuşak et elde etmenin yanı sıra ve kalitesini artırmak amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiş ve birçok ülkede uygulamaya konulmuştur. Bu yöntemler arasında elektriksel stimülasyon, karkası farklı askıya alma yöntemleri ile gerdirme, bıçaklı gevrekleştiricilerin kullanımı, et teknolojisinde yüksek hidrostatik basınç uygulamaları, kimyasal marinyasyon yöntemleri, et gevrekleştirici olarak eksojen enzim ekstraktlarının kullanımı ve geleneksel olgunlaştırma yöntemleri sayılabilir (Bhat et al., 2018).

Etlere olgunlaştırma süreci etlerin gevreklik, sululuk ve aroma gibi lezzet özelliklerini maksimum seviyeye çıkarmak için belirli bir süre buzdolabı sıcaklığında depo edilmesini içermektedir. Kesimin hemen sonrasında rigor mortis ile birlikte etlerin sertliğinin arttığı bilinmekte (kesimi takiben 6-12 saat sürer) olup, daha sonra ise gevreklik kademeli olarak artmaya başlar. Olgunlaştırma sırasında etlerde meydana gelen yumuşamanın büyük oranda miyofibriller proteinlerin proteolizi ile oluştuğu bildirilmektedir (Wang et al., 2018). Olgunlaştırma sürecinde, lezzet ve aromayı arttıran mekanizmanın, etin su kaybederek dokuların lezzet bileşenlerinin (stearik, linoleik, palmitik, oleik asit, glutamat, aspartat, karnosin, inosin monofosfat) yoğunluklarının artmasından kaynaklandığı bildirilmektedir (Kahraman ve Gürbüz, 2018). Bu derleme çalışmasında etlerde lezzet ve gevreklik gibi kalite parametrelerini artırmak için kullanılan ve son yıllarda popülerliği gittikçe artan kuru ve yaş olgunlaştırma metotlarıyla birlikte uygulama koşullarına ait bilgiler incelenerek değerlendirilmiştir.

Et Olgunlaştırma Yöntemleri

Günümüzde birçok gelişmiş ülkede yaygın olarak kullanılan, kuru ve yaş olgunlaştırma olarak adlandırılan iki tip olgunlaştırma tekniği kullanılmaktadır. Kuru olgunlaştırma karkasların ya da parça etlerin herhangi bir koruyucu materyal olmaksızın sıcaklık (0-4°C), nem (%85-90) ve hava akımının (0,5-2 m/s) kontrol altında tutulduğu depolarda belirli bir süre bekletilmesi olarak tanımlanmaktadır (Karaduman ve ark., 2018). Kuru olgunlaştırma yönteminde başarıyı sağlayabilmek için dikkat edilmesi gereken en önemli faktörler ortamın sıcaklığı, olgunlaştırma süresi, hava akımı, ortamın bağıl nemi ve hijyeni olup, optimum gevreklik ve lezzette, sağlıklı bir et elde etmek için bu faktörlerin tamamının kontrol altında tutulması gerekir (Dashdorj et al., 2016).

Yaş olgunlaştırma ise etlerin hava almalarını engelleyecek vakum paketler içerisinde belli bir süre buzdolabı sıcaklığında bekletilmesi işlemidir (Akıncı, 2015). Yaş olgunlaştırma metodunun tarihi kuru olgunlaştırma metodu kadar eski değildir. Bu metot 1960 yıllarında Amerika'da uygulanmaya başlanmış ve 1980'li yıllara gelindiğinde dünyada hızla yaygınlaşmıştır. Bu metotta etler vakum paketlenildiği için enzimatik aktivite devam eder ancak etlerdeki dehidrasyon kaynaklı kayıpların önüne geçilerek maliyet önemli ölçüde düşürülmüş olur.

Yaş olgunlaştırmaya tabi tutulan etlerin kuru olgunlaştırma metodu kullanılanlara göre daha gevrek olurken (USMEF, 2014; Parrish et al., 1991), kuru olgunlaştırma metoduna tabi tutulan etler ise yaş olgunlaştırma metoduna tabi tutulan etlere göre daha yoğun bir et aromasına sahip olabilmektedir (Lepper-Blilie et al., 2014). Kuru olgunlaştırma metodunda, dehidrasyon ve etin arzu edilmeyen kısımlarının tıraşlanarak atılması sonucu oluşacak kayıplar ile maliyetin önemli ölçüde artacağı unutulmamalıdır (Dikeman et al., 2013). İki metodun da avantajları yanında dezavantajları da

bulunmaktadır ve hangi metodun daha etkin olduğu sorusunun cevabı tüketici tercihinine bağlı olarak değişmektedir. Bu iki metodun karşılaştırıldığı ve tüketicilerin tercihlerinin incelendiği bir çalışma sonucunda tüketicilerin %39,2'sinin yaş olgunlaştırılmış etleri, %29,3'ünün fiyatının daha yüksek olmasına rağmen kuru olgunlaştırılmış etleri tercih ettikleri ve %31,5'inin kararsız kaldığı bildirilmiştir (Sitz et al., 2006). Diğer bir çalışmada da panel testlerine katılan panelistlerin %20'si kuru olgunlaştırılan etleri tercih ederken, %65'i kararsız kalmış ve panelistlerin %31,65'i fiyat farkı ödeyerek kuru olgunlaştırılan etleri tercih edebileceklerini belirtmişlerdir (Savell et al., 2007).

Son yıllarda, kuru olgunlaştırma metodunun bir kısım dezavantajlarını ortadan kaldırmak için yeni bir uygulama olarak vakum paketlenmiş etin kuru olgunlaştırma metodu geliştirilmiştir. Bu metotta kullanılan olgunlaştırma torbaları özel tek yönde hava geçirgen bir membran içermektedir. Bu durum, et yüzeyinde meydana gelen yoğunlaşma sonucu oluşan suyun buharlaşma yolu ile dışarıya atılmasına ve etin kurummasına imkan sağlar. Bununla birlikte, söz konusu membran dış ortamdaki su ve mikroorganizmaların ete bulaşmasını engeller. İşlemin çalışması için et paketlerinin vakumla kapatılması gerekir. Bu metod kullanılarak, etlerde kuru olgunlaştırma metodu ile aynı duyu kaliteyi yakalarken, tıraşlama kayıplarını ve kontaminasyon riskinin azaltılması amaçlanmaktadır (Ahnström et al., 2006).

Geleneksel kuru olgunlaştırma metodu ile vakum paketlenerek yapılan kuru olgunlaştırma metodlarının karşılaştırıldığında ise vakum paketlenen etlerde olgunlaştırma süresindeki ağırlık kaybının, tıraşlama kaybının ve yağsız dokudaki maya oluşumunun önemli derecede azaldığı, Laktik asit bakterileri sayısının önemli derecede arttığı bildirilmiştir (Ahnström et al., 2006). Ayrıca bu yöntemle yapılan kuru olgunlaştırma sonucunda olgunlaştırılan etlerin kuru olgunlaştırma metodu kullanılan etlere göre daha gevrek ve daha sulu olduğu, tüketiciler tarafından yaş olgunlaştırmaya tabi tutulan etlere göre ise daha fazla tercih edildiği bildirilmiştir (Li et al., 2013).

Etin Olgunlaşması Sırasında Meydana Gelen Fizikokimyasal Değişimler

Kesim sonrası karkasın depolanması ile işleme koşulları etin gevrekliğini ve aromasını etkileyerek son ürünün kalitesini etkileyen önemli faktörlerdir (Honkavaara et al., 2003). Hayvanların kesimlerini takiben hücresel kontrol sistemlerindeki kesintilerden dolayı üretilmiş enzimler gelişigüzel bir şekilde farklı hücre moleküllerini etkilemeye ve sonuçta büyük aromatik olmayan moleküllerin parçalanarak küçük boyutlarda olan, tat ve aroma içeren bileşiklere parçalanmasına neden olurlar (McGee, 2004). Proteinler iştah açıcı lezzet veren amino asitlere ve kuru olgunlaştırılmış etin karakteristik et aromasını veren yağlara ve bu yağların içerdiği yağ asitlerine parçalanırlar. Daha sonra bu parçalanmış ürünler pişirme sırasında diğer maddelerle reaksiyona girerek yeni aromatik bileşiklerin oluşumuna ve sonuçta etin aroması ve tadının zenginleşmesine yol açarlar. Olgunlaşmış sığır eti kuvvetli, lezzetli, kızartılmış bir kokuya sahip iken, olgunlaşmamış bir ette zayıf ve belirgin olmayan bir tat söz konusudur.

Post-mortem olgunlaştırma işleminde en önemli fizikokimyasal değişim et gevrekliğinin (yumuşaklığının) artmasını sağlayan, miyofibrillerin proteoliz yolu ile parçalandığı işlem basamağıdır. Bu dönemde miyofibriller proteinler Z bantlarının zayıflaması ve kırılması ile desmin ve titin gibi cytoskeletal proteinlerin degradasyonu sonucunda etin yumuşaklığını artırır (Ramanathan et al., 2020).

Calpain ve cathepsin gibi hücresel endojenik proteazlar post-mortem proteolizini etkileyen enzimler olup, calpainler C-protein, M-protein, ve cytoskeletal proteinler gibi kasın yapısal proteinlerini parçalarlar. Cathepsinler ise kas hücrelerindeki lizozomlarda mevcut olup, uzun süreli olgunlaştırma işlemlerinde asidik pH seviyelerinde etkindirler. Hayvanlarda dolaşım sisteminin kesim

sonrası durması laktik asit birikimine ve aroma değişikliğini kolaylaştıran pH'nın düşmesine neden olur. pH'nın 4.5 ve altında olması durumunda cathepsin B ve L ile diğer proteazlara göre daha fazla peptit bağlarını hidrolize edebilen tiol proteinaz gibi endojenik enzimler aktive edilirler ve olgunlaşma sırasında hücre içinde yeniden bir dağılıma uğrarlar (Spanier, 1990). Bu enzimlerin aktiviteleri sıcaklıktan bağımsız olup, cathepsin B ve L pişirme sıcaklığında (70 °C) bile yüksek etkinliğe sahiptirler.

Post-mortem tekstürel değişimlerden sorumlu μ - ve m-calpainler muhtelif peptidler tarafından oluşturulan etteki ekşi, tuzlu ve ransid tadın oluşumundan sorumlu olup, bu konuda Bauer (1983)'in bir çalışmasında 7 gün olgunlaştırılan etlerde glutamik asidin 4. gün olgunlaştırılan etten 2 kattan daha fazla (21 mg a karşılık 9 mg) olduğunu bilmiştir. Proteinlerin mikrobiyal parçalanması ette glutamik asit üretimine katkıda bulunmaktadır. Lipitlerin oksidasyonu ile oluşan karbonil üretimi olgunlaştırma süresince artmakta ve bu durum önemli derecede arzu edilmeyen aromatik tadların gelişimine yol açabilmektedir.

Otuzbeş günden uzun olgunlaştırma periodları da ette metalik bir tat gelişimine ve 21. günden sonra ise aroma yoğunluğunda bir azalmaya yol açmaktadır (Yancey et al., 2005). Ayrıca lipitlerin mikrobiyal parçalanması olgunlaşma periyodu boyunca aromatik ön maddelerin konsantrasyonunun artmasında önemli role sahiptirler. Yüksek oranda oksijen içeren ortamlarda olgunlaştırılan etlerde yanmış et aroması ortaya çıkabilir. Kuru olgunlaştırma yöntemiyle yaş ve vakum paketli kuru olgunlaştırmaya göre daha yoğun et aroması olduğu bildirilmiştir (Sitz et al., 2006). İnosin 5-monofosfat (IMP) konsantrasyonu olgunlaştırma süresince azalır ve bu dönemde inosin ve hipoksantin konsantrasyonları artar (Kato and Nishimura, 1987). IMP'nin en yüksek konsantrasyonlarına post-mortem olgunlaştırma işleminin 72. saatlerinde rastlanılır. Bu durum post-mortem metabolik aktivitenin kesimi takiben 2. günde başladığına işaret etmektedir.

Olgunlaştırmanın Et Kalite Özellikleri Üzerine Etkileri

Olgunlaştırma et rengini etkileyen bir yöntem olup, olgunlaştırılmış etin rengi bazı proteinlerin parçalanması sonucunda ortaya çıkan enzimatik değişimler sonucu parlak ve hafif kırmızı bir renktedir (Jayasooriya et al., 2007). Tüketicilere ulaşıncaya kadar etin bu parlak kırmızı renginin korunması, tüketicilerin açısından et kalitesi hakkında karar verilmesinde önemli bir kriter olarak önem taşımaktadır. Bu son derece önemli durum, et tüketicilerinin çoğunun, et rengi ile etin tazeliği arasında sıkı bir ilişki olduğunu düşündüklerinden dolayı ortaya çıkmaktadır. Birçok teknolojik ve biyokimyasal faktörlere bağlı olarak değişebilen kas miyogloblin seviyesi et renginin bir ölçüsü olup bunun yanı sıra pH, proteinlerin denatürasyonu ve pişirme sıcaklığı gibi faktörlerde et renginde görülen varyasyonlara neden olan unsurlar arasındadır (Trout and Schmidt, 1984). Etin olgunlaşması ile etteki proteinler pH'nın yükselmesine neden olan birtakım aminoasitlere hidrolize olarak et rengini etkilemektedir (Jayasooriya et al., 2007). Ayrıca, olgunlaştırma süresi de enstrümental olarak ölçülen *Longissimus dorsi* kasına ait renk parametrelerini (L, a, b değerleri) etkileyebilmektedir (Boakye and Mittal, 1996).

İki hafta süre ile 0-2 °C de tutularak olgunlaştırılan sığır *Longissimus lumborum* kaslarının organoleptik özelliklerinin kontrol grubuna göre çok daha yüksek olduğu Daszkiewicz et al., (2003) tarafından bildirilmiştir. Benzer şekilde, Koohmaraie and Geesink (2006) da olgunlaştırmanın pişmiş etin lezzeti ve strüktürel değişimleri üzerine olumlu etkilerinin bulunduğunu rapor etmiştir. Dört haftalık bir olgunlaştırma işleminde de et kalite özelliklerinden gevreklik, aroma yoğunluğu, genel kabul edilebilirlik derecesinde önemli artışlar görülmüştür (Jeremiah and Gibson 2003). Paralel yönde

sonuçlara ulaşan Campo et al., (1999) da, olgunlaşma sırasında etin aroma yoğunluğunda da bir artış olduğunu rapor etmişlerdir.

Ette olgunlaştırma periyodu süresince organik asitler, şeker, serbest amino asitler, peptidler ve nükleik asit metabolitleri gibi kimyasal bileşiklerin içeriklerinde de önemli değişimler meydana gelmektedir. Post-mortem olgunlaşma döneminde oluşan peptidler, aroma yapan ön maddelerin oluşumu ve gelişimini sağlarlar (Koochmaraie et al., 1988). Söz konusu aromatik ön maddelerin kendi aralarında ve diğer bileşiklerle gerçekleştirdikleri reaksiyonlar sonucunda da yeni tad ve aroma bileşikleri meydana gelmektedir (Bailey et al., 1989). (Spanier et al., (1997) 10 günlük olgunlaştırma sonucunda ette asidik tadın arttığını, Koutsidis et al., (2008) de uzun süreli olgunlaştırılan etlerde yüksek oranda proteolizin bir sonucu olarak meydana gelen serbest amino asitlerin ve sığır eti aroması oluşturan ön maddelerin artışlarına paralel olarak kızartılmış tereyağı tadı, lezzetli tuzlu-baharatlı bir tat geliştiğini bildirmişlerdir.

Etin Olgunlaştırılmasındaki Etkili Çevresel Faktörler

Olgunlaştırma süresi: Optimum et olgunlaştırma süresinin ne kadar olması gerektiği ile ilgili farklı görüşler mevcuttur. Olgunlaştırma süresinin uzamasıyla beraber etin gevrekliği ve et aroma yoğunluğunun artışıyla birlikte ette meydana gelen ağırlık kayıpları da artmaktadır (Epley, 1992). Bir ete kuru olgunlaştırmaya tabii tutulmuş diyebilmek için en az 14 gün olgunlaştırma işlemine tabii tutulması önerilmektedir (Savell, 2008). Kesimi takiben 2-4 °C'lerde yapılan olgunlaştırmalarda ilk 4 gün etlerin gevrekliklerinde herhangi bir değişiklik olmadığı rapor edilmiştir (Bischoff, 1984). Bu süreler içerisinde uygulanacak olgunlaştırma uzunluğunun belirlenmesinde tüketici tercihi göz önünde bulundurulmalıdır.

Farklı sürelerde uygulanan kuru olgunlaştırma metodunun bonfile, nuar ve kaburga etlerine etkilerinin incelendiği bir araştırma sonucunda et örneklerinde olgunlaştırma süresinin artışı ile beraber pH değerlerinin arttığı, nem ve su tutma kapasitesinin ise azaldığı belirlenmiştir (Karaduman ve ark., 2018). Etlerin 14, 21, 28, 35, 42 ve 49 gün yaş ve kuru olgunlaştırmaya tabii tutulduğu diğer bir çalışmada, 28 güne kadar uygulanan olgunlaştırmalarda gevrekliğin önemli ölçüde arttığı ancak daha uzun sürelerde önemli bir artış olmadığı, 42-49 günlük olgunlaştırmaların 14-21 günlere oranla et aromasını önemli ölçüde artırdığı bildirilmiştir (Lepper-Bililie et al., 2014). Benzer bir çalışmada 21 ve 28 gün kuru olgunlaştırmaya tabii tutulan *Longissimus dorsi et lumborum* kasında aroma farkının önemli olmadığı, ancak 28 gün süreyle olgunlaştırılan kaslarda su kaybı oranının daha yüksek düzeyde olduğunu rapor edilmiştir (Degeer et al., 2009). Yine aynı kas üzerinde yapılan diğer bir çalışmada 7, 14 ve 21 günlük kuru olgunlaştırma süreleri karşılaştırılmış, 14 günlük olgunlaştırmaların etlerde aroma ve gevrekliği kontrol ve 7 gün olgunlaştırmaya göre önemli ölçüde artırdığı, 21 günlük olgunlaştırma süresinin 14 gün ile aralarında önemli farklılık olmadığı bildirilmiştir (Campbell et al., 2001). USMEF (2014) kuru olgunlaştırma için zaman aralığının 14 ila 70 gün arasında değiştiğini ancak önerilen olgunlaştırma süresini 28 ila 55 gün arasında olduğunu bildirmiştir. Benzer bir araştırma sonucunda 3, 7, 14 ve 28 gün olgunlaştırılan etler karşılaştırmış ve en gevrek etlerin 28 gün olgunlaştırma ile elde edildiği rapor edilmiştir (Huff and Parrish, 1993).

Yaş olgunlaştırma metodu uygulanan etlerde 15 gün ve üstü sürelerde gevrekliğin önemli ölçüde arttığını Hodges et al., (1974) tarafından bildirilmiştir. Nair et al., (2019) 7, 14 ve 21 gün yaş olgunlaştırmaya tabii tuttuğu *Longissimus dorsi et lumborum* kasında en gevrek etlerin 21. günde elde edildiğini rapor etmişlerdir. *Biceps femoris* ve *Semimembranosus* kaslarından alınan ve 63 gün yaş olgunlaştırma metoduna tabii tutulan etlerde renk stabilitesinin olumsuz yönde etkilendiği ancak gevrekliğin arttığı rapor edilmiştir (Kahraman ve Gürbüz, 2018). Sığır karkaslarında konu ile ilgili

yapılan çalışmalarda en uygun yaş olgunlaştırma sürelerinin 14-35 günler arasında yoğunlaştığı, ancak optimum olgunlaştırma sürelerinin belirlenmesinde etin elde edildiği hayvanın türü, ırkı, yaşı, cinsiyeti, kesim sırasındaki stres durumu, kaslarda mozaikleşme derecesi, yemin enerji seviyesi, yemleme metotları vs. gibi faktörler de dikkate alınması gerektiği bildirilmektedir (Monson et al. 2005).

Olgunlaştırma süresiyle ilgili koyun etlerinde yapılan çalışmalar sonucunda Yanar and Yetim, (2001) ve Abdullah and Qudsieh (2009), 24 saat ve 7 gün olgunlaştırma sürelerini karşılaştırdıkları araştırmalarında, 7 gün olgunlaştırmaya tabi tuttıkları etlerde farklı yaş ve kas gruplarında etlerin gevrekliğinin önemli derecede arttığını rapor etmişlerdir. Benzer bir çalışmada 1, 3 ve 8 gün olgunlaştırma süreleri karşılaştırılmış ve en gevrek etlerin 8 gün olgunlaştırma süresi sonucunda elde edildiği bildirilmiştir (Pouliot et al., 2012). MLA (2016), 39 gün kuru olgunlaştırmaya tabii tuttuğu koyun ve kuzu etlerinde su kayıplarını sırasıyla % 14,8 ve % 14,2 olarak rapor etmiştir.

Depolama sıcaklığı: Olgunlaştırma sürecinde göz önünde bulundurulması gereken en önemli parametrelerden bir tanesi de ortam sıcaklığıdır. Sıcaklığın gerekenden yüksek olması özellikle kuru olgunlaştırma metodunda bakteriyel gelişimi hızlandırır ve ette kötü bir tat ve kokunun oluşmasına neden olabilir. Sıcaklığın gerektiğinden düşük olması da enzim aktivitesinin yavaşlamasına veya durmasına neden olabilir. Olgunlaştırma sistemlerinde, depolama sıcaklığı etin donma sıcaklığının altına (-2 °C ile -3 °C) düştüğünde, olgunlaştırma ile ilgili enzimatik reaksiyonlar yavaşlar (Muştu, 2019). Bu nedenle olgunlaştırma sürecinde ortamın sıcaklığının kontrolü hayati önem taşımaktadır. Konu ile ilgili yapılan araştırmalar sonucunda uygulanan depo sıcaklığı değerlerinin 0-4 °C arasında yoğunlaştığı görülmektedir.

Sığır etlerinde yapılan ilgili çalışmalarda olgunlaştırma ortam sıcaklığını Parrish et al., (1991) çalışmasında 0-1°C, Miller et al., (1985) 1-3 °C, Ryu et al.,(2018) 1-4 °C, Laster et al.,(2008) -0,6 °C, Perry (2012) -0,5-1 °C, Warren and Kastner (1992) 3,1-3,6 °C olarak rapor etmişlerdir. Olgunlaştırma süresinin 1-2 hafta olması durumunda sıcaklığın 2-3 °C, uzun dönemli yapılacak olgunlaştırmalarda ise -0,5-1 °C arasında olması gerektiğini bildirmişlerdir (Dashdorj, 2016). Farklı bir uygulama olarak Epley, (1992) kısa dönem olgunlaştırmalarda karkasları 12 saat süre ile 15,5-18,5 °C de tuttuktan sonra 0-1 °C ye almanın inek etlerinde gevrekliğin artırılmasına önemli katkı sağladığını bildirmiştir. MLA, (2018) eğer olgunlaştırma karkaslar ile yapılacaksa ortam sıcaklığının 7 °C 'nin, karkas parçaları halinde yapılacak olan olgunlaştırmalarda ise 5 °C 'nin üzerine çıkılmaması gerektiğini tavsiye etmiştir.

Koyun etlerinde yürütülen çalışmalar sonucunda MLA (2016) ortalama depolama sıcaklığını 0-2 °C arasında olması gerektiğini belirtmiş, Yanar and Yetim, (2001) 1±1 °C, Abdullah and Qudsieh (2009) ve Pouliot et al., (2012) ise olgunlaştırma sıcaklıklarını 4 °C olarak uygulamışlardır.

Bağıl nem: Olgunlaştırma işlemi uygulanırken özellikle kuru olgunlaştırma sürecinde kontrol altında tutulması gereken diğer bir önemli parametre de ortamın bağıl nemidir. Nemin gerektiğinden yüksek seviyelerde seyretmesi etlerde bozulma yapan mikroorganizmaların gelişiminin artması ve etin bozulması ile sonuçlanabilir (Dashdorj et al., 2016). Nem gerektiğinden az ise mikroorganizma gelişimi sınırlanır. Ancak fazla su kaybı olacağından etlerdeki sululuk azalacak, etler daha kuru bir hal alacak ve bu durumda genel kabul edilebilirlik azalacaktır. Bu nedenle olgunlaştırma odalarında nemölçer cihazların mutlaka çalışır durumda hazır bulunması önem arz etmektedir.

Etkin bir olgunlaştırma için depolama yeri bağıl nemi %75-85 arasında tutulması tavsiye edilmektedir (CSIRO, 2010; MLA, 2018). Konuyla ilgili sığır etlerinde yapılan çalışmalar sonucunda ortam bağıl nemini Savell et al., (2007) kuru ve yaş olgunlaştırma metotlarında %78 ± 9.3, Smith et

al., (2008) %83, Campbell et al., (2001) %75, Laster et al., (2008) %78, Jeremiah and Gibson (2003) %60-%80 arasında, Warren and Castner (1991) %78 ve Parrish et al., (1991) %75-80 olarak uygulamışlardır.

Koyun etleri üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, bağıl nem oranının % 70-80 arasında tutulmasını gerektiği tavsiye edilmektedir (MLA, 2016).

Olgunlaştırma sırasında hava akımı: Olgunlaştırılan etin dış katmanlarını sertleştirmek için ortamdaki hava akımı ve havanın et yüzeyleri üzerinden akış hızı da çok önemlidir. Ortamdaki hava akımının gereğinden fazla olması etin çok hızlı kurumasını ve olgunlaştırma sürecinden sonra etteki tıraşlama kayıplarının artmasına sebep olacaktır. Hava akımının yetersiz oluşu ise etin su kaybını azaltacak ve etin nem oranının düşmesini engelleyecektir (Dashdorj et al., 2016). Hava akımı etin üzerindeki katmanları serleştirerek mikrobiyal gelişimin yavaşlatılmasına da yardımcı olur (MLA, 2018). Bu süreçte etin tüm noktalarının hava akımına maruz kaldığından emin olunmalıdır. USMEF, (2014) ortamdaki hava akımının 0,5-2 m/s, ürün üzerindeki akımın ise 0,2-1,6 m/s olmasının yeterli olacağını rapor etmiştir. Kim et al., (2019) etleri kuru ve yaş olgunlaştırmaya tabi tuttuğu çalışmada, hava akımını 2,5 m/s olarak uygulamıştır. MLA, (2018) et yüzeyine düşen havanın ortalama 0,2-0,5 m/s olması gerektiğini bildirmiştir.

Ultraviyole (UV) ışınlarının kullanılması: Olgunlaştırma odalarında UV ışınlarının kullanılması son zamanlarda popüler olan uygulamalardan bir tanesidir. Kuru olgunlaştırma sırasında ortamın hijyeni, bozulmaya ve kokulara sebebiyet vermemek, istenmeyen bakteri oluşumunu engellemek, sağlıklı et elde etmek için olmazsa olmazdır. Olgunlaştırma odalarında veya dolaplarında UV ışınlarının kullanılması ortamdaki bu istenmeyen bakterilerin gelişimini yavaşlatmak için kullanılır. Dalga boyları 200-300 nm arasındaki UV ışınımının mikroorganizmaları öldürmede veya zarar vermede etkili olduğu bilinmektedir (Muştı, 2019).

Olgunlaştırma Süresince Meydana Gelen Mikrobiyal Gelişim

Etin mikrobiyal gelişimi, kesim ve olgunlaştırma sürecinde tüm çevresel koşullara bağlı olarak değişir ve belli seviyelerin altına veya üstüne çıktığı zaman ette kalite kaybı ve bozulmalara neden olabilir (Kim et al., 2019). Bu nedenle depolama sürecinde etlerdeki mikrobiyal gelişimin kontrol altında tutulması çok önemlidir. Konuyla alakalı çeşitli çalışmalar yapılmış ve optimum olgunlaştırma koşulları ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalardan birinde araştırmacılar 28 gün kuru olgunlaştırılan etleri 7, 14 ve 21 gün vakum paketleyerek depolamışlar ve mikrobiyal gelişimlerini takip etmişlerdir. Araştırma sonucunda laktik asit bakterilerinin sayısının ilk 7 gün hızla arttığını, total aerobik bakteri sayısının istenmeyen düzeylere çıkmaması için kuru olgunlaştırılmış etlerin 14 güne kadar vakumlanarak depo edilmesinin yeterli olacağı rapor edilmiştir (Kim et al., 2019). Geleneksel ve vakum paketlerde kuru olgunlaştırma metodlarının karşılaştırıldığı benzer bir çalışmada, etler 14 ve 21 er gün olgunlaştırmaya tabi tutulmuştur. Araştırma sonucunda vakum paketlerde olgunlaştırılan kontrfile etlerinin kuru olgunlaştırılanlara oranla daha yüksek miktarda laktik asit bakteri oluşumu gösterdikleri, kaslardaki laktik asit bakteri sayısının olgunlaştırma metoduna bağlı olmaksızın olgunlaştırma süresinin artması ile önemli derecede azalma gösterdiği, maya oluşumunun ise artış gösterdiği rapor edilmiştir (Ahnström et al., 2006). Farklı sürelerde kuru ve yaş olgunlaştırmaya tabi tutulan antrikot, kontrfile ve döş eti alınan örneklerdeki bakteri gelişimlerinin incelendiği bir araştırma sonucunda iki metotta da olgunlaştırma süresinin artmasıyla birlikte total aerobik bakteri, maya ve küf seviyelerinde artışlar meydana geldiği, 28 gün olgunlaştırma süresinde etlerin tüketilemez hale geldiği bildirilmiştir (Demircioğlu, 2011).

Torbalarda kuru olgunlaştırma ve yaş olgunlaştırma metotlarının karşılaştırıldığı bir çalışma sonucunda araştırmacılar *Gluteus medius* kasını 14 gün olgunlaştırmaya tabi tutmuşlardır. Çalışma sonucunda kuru olgunlaştırmaya tabi tutulan etlerdeki total bakteri ve maya seviyesinin daha yüksek olduğu, ancak laktik asit bakteri seviyesinin daha düşük bulunduğu bildirilmiştir (Li et al., 2013).

Olgunlaştırmanın Yapıldığı Depolama Yerleri

Tüm bu parametreler göz önünde tutulduğunda etlerde kuru olgunlaştırma metodunun yaş olgunlaştırmaya da kıyasla son derece titizlikle yapılması gerektiği görülmektedir. Bunun mümkün olabilmesi için de tam kontrollü dolaplarına (Şekil 1) ya da olgunlaştırma odalarına (Şekil 2) ihtiyaç vardır. Sıcaklık ve nemin kontrol altında tutulabilmesi için çalışır durumda bir termometre ve nemölçerin ortamda her zaman hazır olması gerekir. Eğer olgunlaştırma karkaslarla değil karkas parçaları ile yapılacaksa, olgunlaştırma rafları belli aralıklarla et yüzeylerinin hava almalarını engellemeyecek şekilde düzenlenmelidir. Ortamdaki hava akımını sağlayabilmek ve havanın oda içerisinde farklı noktalara hareketini sağlamak için tavana birkaç fan monte edilmesi faydalı olabilir (Perry, 2012). Olgunlaştırma raflarının kolay temizlenebilir şekilde olmasında önemlidir, böylece ortamda sağlanan hijyenik koşullar etlerde bozulmalara neden olan bakterilerin etkinliğini azaltacaktır.



Şekil 1. Olgunlaştırma Dolabı



Şekil 2. Olgunlaştırma Odası

Ağırlık Kayıpları ve Randıman

Ağırlık ve randıman kayıpları özellikle kuru olgunlaştırma metodu için göz ardı edilmemesi gereken önemli bir konudur. Kuru olgunlaştırma metodu uygulanan etler lezzet ve yeme zevki bakımından diğer etlerden son derece üstündür ancak fiyat olarak da pahalıdır, bunun nedeni büyük oranda olgunlaştırma sürecinde meydana gelen kayıplardan kaynaklanmaktadır. Olgunlaştırmanın 21. gününde etler su kaybı yoluyla ağırlıklarının %10'unu, 30. gününde %15 ini kaybederler (Dashdorj et al., 2018). Konuya yönelik mevcut çalışmalar göz önüne alındığında, kuru olgunlaştırma sonucunda oluşan su kaybı ve kesim kayıpları toplandığında olgunlaştırma süresine ve koşullarına bağlı olarak %30-50 civarında toplam bir kayıp olduğu ve bu kayıpların et fiyatlarını önemli derecede artıracığı bilinmektedir. Konuya ilişkin yürütülen bir araştırma sonucunda 14, 21, 28 ve 35 gün kuru olgunlaştırmaya tabi tutulan kontrfilelerin tüketilebilir et oranlarını sırasıyla %76,5, %72,1, %71,6, %69,8 olarak bildirilmiştir (Smith et al., 2008). Benzer bir çalışmada 14, 21, 28 ve 35 gün kuru olgunlaştırmaya tabi tutulan *Longissimus dorsi thoracis* kaslarında satılabilir et oranları sırası ile %72,2, %69,3, %64,3 ve %63,5 yaş olgunlaştırmaya tabi tutulanlarda %88,4, %88,4, %86,9 ve %88,1; kuru olgunlaştırılmış *Longissimus dorsi et lumborum* kasında sırasıyla %61,4, %56,6, %51,6 ve %52

yaş olgunlaştırılanlarda ise sırasıyla %81,9, %82,5, %75,9 ve %78,6 olarak rapor edilmiştir (Laster et al., 2008)

Olgunlaştırmanın başarısı için tam kontrollü, kurulum maliyeti yüksek bölmeler ve uzun süreli dikkat gerektiren bir takip gereklidir burada kurulacak bu bölmelerin soğutma maliyetleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Bunun yanında lezzetli, et aromasını iyi derecede barındıran bir et elde edebilmek için olgunlaştırmada kullanılacak etlerin üstün kalitede, kas içi yağlanması yüksek etlerden oluşması gerektiği tavsiye edilmektedir (Dashdorj et al., 2018). Tüm bu maliyet kalemleri göz önüne alındığında bu metot ile olgunlaştırmaya tabi tutulan etlerin fiyatlarının önemli derecede yüksek olacağı görülmektedir.

SONUÇ

Sonuç olarak son yıllarda popülerliği ülkemizde de her geçen gün artan olgunlaştırmada başarıyı artırabilmek, istenilen kaliteyi ve lezzeti elde edebilmek, kayıpları en aza indirebilmek için sıcaklık, bağıl nem, hava akımı ve depolama süresinin tavsiye edilen aralıklarda uygulanması önem arz etmektedir. Kuru olgunlaştırmaya tabi tutulan etler duyuşsal özellikler bakımından üstün olabilir ancak, gerek tıraşlama ve ağırlık kayıpları, gerek kontaminasyon riski gerekse tam kontrollü atmosferik ortamlara olan ihtiyaç bu etlerin olgunlaştırılması için gerekli maliyeti artıracaktır. Yaş olgunlaştırma metodunda ise, risk daha azdır. Bu iki metodun da avantajlarını elde edebilmek için yapılan vakum paketlerde kuru olgunlaştırılma metodu değerlendirilebilir. Bu metotlar arasında yapılacak seçim eldeki imkânlarla ve tüketici tercihinine bağlıdır. Etlerin depolanacağı yerlerin hijyeni ve temizliğine özen gösterilmelidir. Endüstriyel düzeyde yapılacak olgunlaştırmalarda tam donanımlı ve kontrollü olgunlaştırma odalarına gereksinim vardır. Bakteri gelişimini azaltabilmek için odalarda UV ışınlarının kullanılması bir alternatif olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Aaslyng MD, Meinert L, 2017. Meat flavour in pork and beef–From animal to meal. *Meat Science*, 132: 112-117.
- Abdullah AY, Qudsieh RI, 2009. Effect of slaughter weight and aging time on the quality of meat from Awassi ram lambs. *Meat Science*, 82(3), 309-316.
- Ahnström ML, Seyfert M, Hunt MC, Johnson DE, 2006. Dry aging of beef in a bag highly permeable to water vapour. *Meat Science*, 73(4): 674-679.
- Akıncı İ, 2015. Dry aging application in home-type refrigerators. The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Master's thesis (Printed).
- Bailey ME, Shin-Lee SY, 1989. Prevention of warmed-over Flavour by heating with beef diffusate mixtures. 49th annual meeting of Institute of Food Technology (no.369), Chicago, IL. USA.
- Bauer F, 1984. " Free glutamic acid in meat products [Enzymatic analysis] ". *Nutrition* 7(12): 688.
- Bhat ZF, Morton JD, Mason SL, Bekhit AEDA, 2018. Applied and emerging methods for meat tenderization: A comparative perspective. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(4): 841-859.
- Bischoff J, 1983. Dry-aging beef: Is it worth it. *Meat Industry*, 30(12): 12.
- Boakye K, Mittal GS, 1996. Changes in colour of beef M. longissimus dorsi muscle during ageing. *Meat Science*, 42(3): 347-354.
- Campbell RE, Hunt MC, Levis P, Chambers Iv. E, 2001. Dry aging effects on palatability of beef longissimus muscle. *Journal of Food Science*, 66(2): 196-199.

- Campo MM, Sanudo C, Panea B, Albertý P, Santolaria P, 1999. Breed type and ageing time effects on sensory characteristics of beef strip loin steaks. *Meat Science*, 51(4): 383-390.
- CSIRO, (2010). Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation. Dry ageing of beef. *Meat Technology Update* 2/10. file:///C:/Users/HP/Downloads/Dry_Aged_Food_Safety_Brochure%20(2).pdf (Erişim Tarihi: 22.06.2020)
- Dashdorj D, Tripathi VK, Cho S, Kim Y, Hwang I, 2016. Dry aging of beef; Review. *Journal of Animal Science and Technology*, 58(1): 20.
- Daszkiewicz T, Wajda S, Matusevicius P, 2003. Changing of beef quality in the process of storage. *Veterinarija ir Zootechnika*, 21(43): 62-65.
- DeGeer SL, Hunt MC, Bratcher CL, Crozier-Dodson BA, Johnson DE, Stika JF, 2009. Effects of dry aging of bone-in and boneless strip loins using two aging processes for two aging times. *Meat Science*, 83(4): 768-774.
- Demircioğlu SK, 2011. “Kuru ve yaş olgunlaştırma yöntemlerinin taze sığır eti kalitesi üzerine etkilerinin araştırılması”. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış).
- Dikeman ME, Obuz E, Gök V, Akkaya L, Stroda S, 2013. Effects of dry, vacuum, and special bag aging; USDA quality grade; and end-point temperature on yields and eating quality of beef *Longissimus lumborum* steaks. *Meat Science*, 94(2), 228-233.
- Epley RJ, 1992. Aging beef <https://conservancy.umn.edu/bitstream/handle/11299/51510/1/05968.pdf> (Erişim tarihi: 15.06.2020).
- Hodges JH, Cahill VR, Ockerman HW, 1974. Effect of vacuum packaging on weight loss, microbial growth and palatability of fresh beef wholesale cuts. *Journal of Food Science*, 39(1): 143-146.
- Honkavaara M, Rintasalo E, Ylonen J, Pudas T, 2003. Meat quality and transport stress of cattle. *Deutsche Tierärztliche Wochenschrift*. 110(3): 125-128.
- Huff EJ, Parrish Jr. FC, 1993. Bovine longissimus muscle tenderness as affected by postmortem aging time, animal age and sex. *Journal of Food Science*, 58(4): 713-716.
- Jayasooriya SD, Torley PJ, D’Arcy BR, Bhandari BR, 2007. Effect of high power ultrasound and ageing on the physical properties of bovine Semitendinosus and Longissimus muscles. *Meat Science*, 75(4): 628-639.
- Jeremiah LE, Gibson LL, 2003. The effects of postmortem product handling and aging time on beef palatability. *Food Research International*, 36(9): 929-941.
- Kahraman HA, Gürbüz Ü, 2018. Aging Applications on Beef Meat Sığır Etlerinde Dinlendirme Uygulamaları. *Manas Journal of Engineering*, 6(1): 7-13.
- Karaduman TA, Gökçe R, Ergezer H, Akcan T, 2018. Kuru Olgunlaştırma Yöntemi ile Olgunlaştırılan Bonfile, Nuar ve Kaburga Etlerinin Bazı Fizikokimyasal ve Duyusal Özellikleri. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, 20: 46-54.
- Kato H, Nishimura T, 1987. Taste Components and Conditioning of Beef, Pork, and Chicken. In: Y. Kawamura and M.R. Kare (eds) *Umami: A Basic Taste*. New York, Marcel Dekker. 289-306.
- Kemp CM, Sensky PL, Bardsley RG, Buttery PJ, Parr T, 2010. Tenderness—An enzymatic view. *Meat Science*, 84(2), 248-256.
- Kim S, Lee HJ, Kim M, Yoon JW, Shin DJ, Jo C, 2019. Storage Stability of Vacuum-packaged Dry-aged Beef during Refrigeration at 4°C. *Food Science of Animal Resources*, 39(2), 266.

- Koohmaraie M, Babiker AS, Merkel RA, Dutson TR, 1988. Role of Ca²⁺ dependent proteases and lysosomal enzymes in post-mortem changes in bovine skeletal muscle. *Journal of Food Science* 53(5): 1253-1257.
- Koohmaraie M, Geesink GH, 2006. Contribution of postmortem muscle biochemistry to the delivery of consistent meat quality with particular focus on the claspain system. *Meat Science*, 74(1): 34-43.
- Koutsidis G, Elmore JS, Oruna-Concha MJ, Campo MM, Woo JD, Mottram DS, 2008. Water-soluble precursors of beef flavor. Part II: Effect of post mortem conditioning. *Meat Science*, 79(2): 270-277.
- Laster MA, Smith RD, Nicholson KL, Nicholson JDW, Miller RK, Griffin DB, Harris DB, Savell JW, 2008. Dry versus wet aging of beef: Retail cutting yields and consumer sensory attribute evaluations of steaks from ribeyes, strip loins, and top sirloins from two quality grade groups. *Meat Science*, 80(3): 795-804.
- Lepper-Blilie AN, Berg EP, Buchanan DS, Berg PT, 2014. Effects of post-mortem aging time and type of aging on palatability of low marbled beef loins. *Meat Science*, 1(96): 473-474.
- Li X, Babol J, Wallby A, Lundström K, 2013. Meat quality, microbiological status and consumer preference of beef gluteus medius aged in a dry ageing bag or vacuum. *Meat Science*, 95(2): 229-234.
- Maughan C, Tansawat R, Cornforth D, Ward R, Martini S, 2012. Development of a beef flavor lexicon and its application to compare the flavor profile and consumer acceptance of rib steaks from grass-or grain-fed cattle. *Meat Science*, 90(1): 116-121.
- McGee H, 2004. *On food and cooking: The Science and Lore of the Kitchen*. Scribner. 1230 Avenues of the Americans, NY, USA. <http://wtf.tw/ref/mcgee.pdf> (Erişim Tarihi: 01.07.2020).
- Miller MF, Davis GW, Ramsey CB, 1985. Effect of subprimal fabrication and packaging methods on palatability and retail caselife of loin steaks from lean beef. *Journal of Food Science*, 50(6), 1544-1546.
- MLA, 2018 Meat & Livestock Australia. Guidelines for the safe production of dry aged meat. <https://irp-cdn.multiscreensite.com/5eadafa5/files/uploaded/Guidelines%20for%20the%20safe%20production%20of%20dry%20aged%20meat%20%28002%29.pdf> (Erişim tarihi: 06.06.2020)
- Monson F, Sanudo C, Sierra I, 2005. Influence of breed and ageing time on the sensory meat quality and consumer acceptability in intensively reared beef. *Meat Science*, 71(3):471-479.
- Muştu Ç, 2019. Etlerde Kuru Yaşlandırma. *Aydın Gastronomy*, 3(1), 23-35.
- Nair MN, Canto AC, Rentfrow G, Suman SP, 2019. Muscle-specific effect of aging on beef tenderness. *LWT- Food Science and Technology*, 100: 250-252.
- Parrish Jr. FC, Boles JA, Rust RE, Olson DG, 1991. Dry and wet aging effects on palatability attributes of beef loin and rib steaks from three quality grades. *Journal of Food Science*, 56(3): 601-603.
- Pouliot E, Gariépy C, Thériault M, Avezard C, Fortin J, Simmons NJ, Castonguay FW, 2012. Effects of low-voltage electrical stimulation and aging on lamb meat quality. *Canadian Journal of Animal Science*, 92(1): 59-66.
- Ramanathan R, Mafi GG, Yoder L, Perry M., Pfeiffer M, Van Overbeke DL, Maheswarappa NB, 2020. Biochemical changes of postmortem meat during the aging process and strategies to improve the meat quality. *Meat Quality Analysis, Advanced Evaluation Methods, Techniques, and Technologies*. Editor Ashim Kumar Biswas, Prabhat Kumar Mandal, Academic Press, pp. 67-80.

- Ryu S, Park MR, Maburutse BE, Lee WJ, Park DJ, Cho S, Kim Y, 2018. Diversity and characteristics of the meat microbiological community on dry aged beef. *Journal of Microbiol Biotechnology*, 28(1): 105-108.
- Savell JW, 2008. Dry-aging of beef, executive summary. National Cattlemen's Beef Association. (2008). <http://www.beefresearch.org/cmdocs/beefresearch/dry%20Aging%20of%20beef.pdf> (Erişim Tarihi 28.05.2020)
- Savell JW, Harris KB, Miller RK, Griffin DB, Laster MA, Voges KL, 2007. Tenderness flavor and yield assessments of dry aged beef. Project summary. National Cattlemen's Beef Association. http://www.beefresearch.org/CMDocs/BeefResearch/PE_Project_Summaries/FY06Tenderness_flavor_yield_assessments.pdf (Erişim Tarihi: 25.04.2020)
- Sitz BM, Calkins CR, Feuz DM, Umberger WJ, Eskridge KM, 2006. Consumer sensory acceptance and value of wet-aged and dry-aged beef steaks. *Journal of Animal Science*, 84(5):1221-1226.
- Smith RD, Nicholson KL, Nicholson JDW, Harris KB, Miller RK, Griffin DB, Savell J W, 2008. Dry versus wet aging of beef: Retail cutting yields and consumer palatability evaluations of steaks from US Choice and US Select short loins. *Meat Science*, 79(4): 631-639.
- Spanier AM, Flores M, Mcmillin KW, Bidner TD, 1997. The effect of postmortem aging on meat flavor quality. Correlation of treatment, sensory, instrumental, and chemical descriptors. *Food Chemistry*, 59(4): 531-538
- Spanier AM, McMillin KW, Miller JA, 1990. Enzyme activity levels in beef: Effect of postmortem aging and endpoint cooking temperature. *Journal of Food Science*, 55(2): 318-326.
- Thorslund CA, Sandøe P, Aaslyng MD, Lassen J, 2016. A good taste in the meat, a good taste in the mouth—Animal welfare as an aspect of pork quality in three European countries. *Livestock Science*, 193: 58-65.
- Trout GR, Schmidt GR, 1984. Effect of phosphate type and concentration, salt level and method of preparation on binding in restructured beef rolls. *Journal of Food Science*, 49(3): 687-694.
- USMEF, 2014. Meat Export Federation of USA. Guidelines for U.S. dry aged beef for international markets. <https://www.usmef.org/guidelines-for-u-s-dry-aged-beef-for-international-markets/> (Erişim Tarihi: 20.05.2020)
- Wang A, Kang D, Zhang W, Zhang C, Zou Y, Zhou G, 2018. Changes in calpain activity, protein degradation and microstructure of beef M. semitendinosus by the application of ultrasound. *Food Chemistry*, 15(245): 724-730.
- Warren KE, Kastner CL, 1992. A comparison of dry-aged and vacuum-aged beef striploins. *Journal of Muscle Foods*, 3(2): 151-157.
- Yanar M, Yetim H, 2001. The effects of aging period and muscle type on the textural quality characteristics of mutton. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 25(2), 203-207.
- Yancey EJ, Dikeman ME, Hachmeister KA, Chambers E, Milliken GA, 2005. Flavor characterization of top blade, top sirloin, and tenderloin steaks as affected by pH, maturity, and marbling. *Journal of Animal Science*, 83(11): 2618-2623.

Süt Kalitesi Üzerine İşletme Yapı ve Yönetimlerinin Etkileri

Muhammet Furkan SARIALIOĞLU¹, EKREM LAÇİN^{1*}

ÖZET: Bu araştırma Erzurum'da faaliyet gösteren süt sığırcılığı işletmelerindeki ineklerden alınan süt örneklerinden belirlenen somatik hücre sayısı (SHS), elektriksel geçirgenlik, protein ve yağ değerleri ile bu işletmelerin bazı yapısal özellikleri; barınak, tipi, altlık tipi, sağım sistemi ve işletme büyüklüğü arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Araştırmada Erzurum'da faaliyet gösteren 8 adet ailesel tip ve 8 adet modern süt sığırcılığı işletmelerinden alınan çiğ süt örnekleri kullanılmıştır. Çalışmada her bir işletmeden birer hafta ara ile 2'şer olmak üzere toplam 32 adet süt örneği alınmıştır. Ayrıca işletme sahiplerine anket formu doldurulmuştur. Ailesel tip işletmelerden alınan süt örneklerinde ortalama SHS $4.23 \pm 0.19 \log_{10}$, modern işletmelerden alınanlarda ise $3.79 \pm 0.16 \log_{10}$ olarak hesaplanmıştır. Sütteki yağ, yağsız kuru madde, protein ve yarı iletkenlik oranları ailesel tipi ve modern işletmelerde sırası ile %5.11-4.05, %9.64-9.52, %3.49-3.45, 4.78-4.76 mS cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Somatik Hücre Sayısında her iki işletme tipine göre istatistiksel olarak anlamlı farklılık tespit edilmiştir ($p < 0.05$). İşletmelerin bazı yapısal özelliklerine göre SHS ortalamaları karşılaştırıldığında gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunmuştur ($p < 0.05$). Sonuç olarak modern işletmelerden elde edilen süt kalitesinin ailesel tip işletmelere göre daha iyi olduğu söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Anket, barınak, işletme tipi, sütçü işletmeler, süt kalitesi

Effects of Business Structure and Management on Milk Quality

ABSTRACT: In this research, it is aimed to compare the relationships between the somatic cell counts (SCC), electrical permeability, protein and fat values and the some structural properties; shelter, type, litter type, milking system and enterprise size of the dairy samples determined from dairy cattle farms in Erzurum. In research, raw milk samples taken from 8 family types and 8 modern dairy cattle farms enterprises in Erzurum were used. In the study a total of 32 milk samples were collected from each establishment, one at a weekly interval, and 2 each. In the study, the questionnaire was also filled in by the business owners. The average number of SSC was calculated as $4.23 \pm 0.19 \log_{10}$ in milk samples taken from family type enterprises, and $3.79 \pm 0.16 \log_{10}$ in modern samples. Fat, fat-free dry matter, protein and semi-conductivity ratios in milk were calculated as 5.11-4.05%, 9.64-9.52%, 3.49-3.45%, 4.78-4.76 mS cm⁻¹ in family type and modern enterprises, respectively. There was a statistically significant difference SSC according to both types of enterprise ($p < 0.05$). When the average number of somatic cells was compared according to some structural features of the enterprises, a statistically significant difference was found between the groups ($p < 0.05$). As a result, it can be said that milk quality obtained from modern enterprises is better than family type enterprises.

Keywords: Business type, dairy farms, milk quality, shelter, survey

¹ Muhammet Furkan SARIALIOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-7539-2203), Ekrem LAÇİN (Orcid ID: 0000-0002-8417-6710), Atatürk Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Zootekni Ana Bilim Dalı, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ekrem LAÇİN, e-mail: elacin@atauni.edu.tr

Bu çalışma Muhammet Furkan SARIALIOĞLU'nun Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Bu makale "Atatürk Üniversitesi Rektörlüğü Veteriner Fakültesi Birim Etik Kurulu'nun Tarih: 22.11.2017 Karar No:2017-20 sayılı kararı ile Etik Kurul Onayı almıştır

GİRİŞ

Süt; dişi memeli hayvanların yeni doğan yavrularını besleyebilmek için, süt bezlerinde salgılanan, yavrunun alması gereken besin öğelerinin hepsini mevcut oranda içinde barındıran, porselen beyazı tonunda, kendine özel tadı ve kokusu bulunan sıvı bir maddedir (Metin, 2012). Gelişen ülkelerde çiğ süt üretiminin yaklaşık üçte biri sığır dışındaki hayvan türlerinden elde edilirken, gelişmiş ülkelerde ise bu üretimin neredeyse tamamı ineklerden sağlanmaktadır (Anonim, 2017).

Süt veriminin arttırılmasında çevresel ve genetik ıslahın yapılması gereklidir. Bu amaçla barınak şartlarını iyileştirilerek optimum düzeye getirilmesi ve bu faktörlere göre de barınakların projelendirilmesi gerekir. Hayvan barınaklarının temel amacı çevrenin hayvanlar üzerindeki olumsuz etkilerini ekonomik sınırlar içerisinde gidermektir. Bu amaçla hayvan barınakları projelendirilirken, hayvanların hareket, toplumsal, yem alma ve su içme davranışları için yeterli alan ve ekipman sağlanmalı ve hijyenik şartlarda ekonomik ve optimal sınırlarda tutulmalıdır (Mutaf ve ark. 2001).

Süt sığırı barınağı düzen ve planlama yönünden en fazla özen gösterilmesi gereken yapılardır. Çünkü elde edilecek ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemesi nedeniyle koruyucu hekimlik ve başarılı sürü yönetimi açısından önem arz etmektedir (Karabacak ve Topak 2007).

İnek sütünün yağ oranı %2.5-6.0, protein oranı %2.9-5.0, laktoz oranı %3.6-5.5, mineral madde oranı %0.6-0.9 ve kuru maddesi %10.5-14.5 iken; sütün bileşimine göre süt yoğunluğu 1.028-1.039 g/cm³ ve % asitliği 0.135-0.200 arasında değişmektedir (Metin, 2012). Su, yağ, protein, laktoz ve minerallerden oluşan süt bileşimi hayvanın ırkı, türü, laktasyon dönemi ve sırası, besleme uygulamaları, mevsim ile meme sağlığı gibi birçok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir (Özek, 2015).

Yapılan çalışmalarda hayvansal üretimde süt veriminin kalıtım derecesi %30 iken, çevre etkisi ise %70 olarak bildirilmektedir (Suzuki ve Van Vleck 1994). Bu nedenle, çevre koşulları en üst seviyeye çıkartılsa da ırkın genetiğinde kodlanandan daha çok protein ve yağ elde etmek çok zor görünmektedir.

Sütteki lökositlerin ve meme epitel hücrelerinin ortak ismi olan somatik hücreler, meme sağlığında ve subklinik mastitislerin tanısının konulmasında önemli bir kriterdir (Aytekin ve Boztepe, 2014). Sütteki somatik hücre sayısında (SHS) değişikliğe neden olan en önemli etken memenin enfeksiyonudur. SHS artışında tek etken mastitis olmayıp ırk, yaş, laktasyon evresi, laktasyon sırası, sağım aralığı, süt verimi, mevsim ve çevresel etkenler de sütün SHS'nda önemli etkileri bulunmaktadır (Önal ve Özder, 2007; Koç, 2006; Ayaşan ve ark., 2011, Gök ve ark., 2012). Üreticiden çiğ süt alırken alım koşullarından birini de çiğ sütteki SHS'nın $\leq 400,000$ şartı oluşturduğu ve çiğ süt fiyatını etkilediği için gıda sanayi açısından da SHS kalite kriteri olarak büyük önem taşımaktadır (Usta, 2011).

Hayvanları uygun olmayan çevre koşullarına karşı korumak, daha verimli ve sürdürülebilir üretim şartlarını olumlu yönde arttırmak, düzenli bir planlamayla zaman ve iş gücü kaybını azaltmak için kurulan hayvansal üretim yapılarına barınak denir. Barınakların yapım aşamasından kaynaklanan yanlışlıklar, hayvanların olumsuz çevre koşullarında hayatlarını devam ettirip, verimlerinin azalmasına sebep olan en büyük etkenlerdendir. Bu nedenle hayvansal üretim inşalarının daha olumlu planlanması ve projelendirilmesi önemlidir (Musal, 2008).

Bu çalışmada Erzurum'da faaliyet gösteren yapısal özellikleri farklı süt sığırcılığı işletmelerinden alınan süt örneklerinden belirlenen somatik hücre sayısı, elektriksel geçirgenlik, protein ve yağ değerleri ile bu işletmelerin bazı yapısal özellikleri; barınak, tipi, altlık tipi, sağım sistemi ve işletme büyüklüğü arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Süt işletmelerinde yapısal özellikler ile mastitis arasındaki muhtemel korelasyonlar belirlenerek, alınması gereken tedbirler ortaya konulmuştur.

MATERYAL VE METOT

Süt Materyali

Araştırmada Erzurum'da faaliyet gösteren 8 adet ailesel tip ve 8 adet modern süt sığırcılığı işletmelerinden 01.10.2019 ile 01.11.2019 tarihleri arasında sağılan çiğ süt örnekleri kullanılmıştır. Modern ve ailesel tip işletmelerde sabah 06:00 ve akşam 18:00 saatlerinde olmak üzere günde iki sağım yapılmaktadır. Ailesel işletmelerin %50'sinde 10-20 baş arasında, %37.5'unda 20-30 baş arasında ve %12.5'inde ise 30-40 baş arasında sağmal ineğe sahipken, modern işletmelerde ise %50'sinde 70-90 baş arasında, %37.5'unda 50-70 baş arasında ve %12.5'inde ise 90-100 baş arasında sağmal ineğe sahiptir. İşletmelerin yapısal özellikleri ve buldukları çevre özellikleri yapılan anket çalışmalarıyla Tablo 1'de gösterilmiştir. Süt örnekleri aile tip işletmelerde sağımdan hemen sonra süt güğümlerinden elde edilirken, modern süt sığırcılığı işletmelerinde süt soğutma ve muhafaza tankından alınmıştır. Her bir işletmeden birer hafta ara ile 2'şer olmak üzere toplam 32 adet süt örneği toplanmıştır. Alınan süt örnekleri 80 ml hacime sahip, şeffaf polipropilen malzemeden imal edilmiş, steril özellikteki süt saklama kaplarına alınmış, hemen ardından kabın üzerinde bulunan buzlu yazım alanına işletme ile ilgili kayıtlar not edilmiştir. Alınan süt numunelerinin SHS ölçümüne kadar özelliğini kaybetmemesi için süt içeriğinde kolay çözülen, sütün raf ömrünü uzatan, lipolizi önleyen, maya ve küflenmeyi engelleyen süt koruma tableti kullanılmıştır. Her 40 ml'lik çiğ süt numunesine 1 adet atılması gereken bu tablettten 80 ml'lik her bir süt örneğine 2'şer adet atılmıştır. Tablet atılan süt örnekleri analiz edilinceye kadar +4°C'de sıcaklıktaki buzdolabında saklanmıştır.

Çiğ Süt Analizi

Buzdolabında muhafaza edilen süt numuneleri, alındıktan en geç bir hafta içerisinde Atatürk Üniversitesi Gıda ve Hayvancılık Araştırma Merkez Müdürlüğü'nde bulunan Hasvet Milktest Süt Analiz cihazı ile elektriksel iletkenlik, protein ve yağ ölçümleri bakımından analiz edilmiştir. Her numune 3 kere ölçülmüş ve elde edilen bu verilerin ortalama değerleri hesaplanmıştır.

Somatik Hücre Sayımı

Süt örnekleri Atatürk Üniversitesi Veteriner Fakültesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Bentley Somacount 150 marka somatik hücre sayım cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Her işletmeden alınan süt örneklerinden 50 ml örnek alınarak SHS gerçekleştirilmiştir. Somatik Hücre Sayımında elde edilen değerler normal dağılım göstermemektedir. Bu nedenle elde edilen değerler logaritmik transformasyona tabi tutulduktan sonra istatistik analizler yapılmıştır.

Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Bazı Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Hazırlanan anket formlarında verilen cevaplar değerlendirilerek; barınak tipi, yetiştiriciliği yapılan ırk ve hayvan sayıları, yemleme rejimleri, altlık ve gübre yönetimi, sağım sistemi ve hijyeni, günlük sağım sayısı, ortalama sağım süresi parametreleri belirlenmiştir.

İstatiksel Analizler

İşletmelerden anket aracılığıyla elde edilen veriler, MS Excel paket programına girilmiş ve yüzdeler hesaplanmıştır. Tüm istatistiksel analizler SPSS 20 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Somatik hücre sayısına (SHS) etkili olan kesikli ve sürekli varyasyon gösteren çevresel faktörlerin istatistiksel değerlendirilmesinde parametrik olan verilere varyans analizi, nonparametrik olan verilere ise kikare testi yapılarak önem durumları belirlenmiştir. Ayrıca, bağımsız gruplarda t testi, ileri analiz ve korelasyon analizi de yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Yetiştiricilere yapılan anket sonuçları Tablo 1 ve Tablo 2' de gösterilmiştir.

Tablo 1. Ailesel tip süt sığırcılığı işletmelerinin yapı ve yönetim özellikleri

Özellikler	Sayı	%
Ahır giriş yönü		
Güney	3	37.5
Kuzey	5	62.5
Ahır tipi		
Kapalı	8	100
Ahır zemini		
Beton	8	100
Ahır yapımında kullanılan duvar yapı malzemesi		
Briket	8	100
Ahır çatı iskelet malzemesi		
Saç	8	100
Althk günde kaç kez temizleniyor?		
2 kez	8	100
Althk nasıl temizleniyor?		
El ile	8	100
Ahır havalandırması nasıl?		
Orta	2	25.0
Kötü	6	75.0
İşletmedeki hayvan sayısı		
10-20	4	50.0
20-30	3	37.5
30-40	1	12.5
İşletmedeki hayvan ırkı		
Melez	8	100
İşletmedeki hayvan ırkının tercih nedeni		
Bakımı kolay ve yüksek verimli	8	100
İşletmedeki hayvanların tohumlanma şekli		
Suni tohumlama	3	37.5
Normal aşım	5	62.5
İşletmedeki hayvanlar günde kaç kez yemleniyor?		
2 kez	8	100
Kaba yem olarak ne kullanılıyor?		
Saman ve silaj	7	87.5
Çayır otu	1	12.5
Hayvanların sulanma şekli		
Günde iki kez	8	100
Hayvanlar kuruya doğumdan kaç ay önce ayrılıyor?		
1 ay	4	50.0
1.5 ay	3	37.5
>2 ay	1	12.5
Hayvanlar günde kaç kez sağılıyor?		
2 kez	8	100
Sağım nasıl yapılıyor?		
El ile	5	62.5
Taşınabilir sağım makinesi ile	3	37.5
Sağım sırasında hayvanlar besleniyor mu?		
Evet	8	100
Sağımdan önce sağım ekipmanlarının temizliği ve dezenfeksiyonu yapılıyor mu?		
Hayır	8	100
Sağımdan önce meme başlarının temizliği yapılıyor mu?		
Hayır	8	100
Ön sağım yapılıyor mu?		
Hayır	8	100
*Hayvana sağım başlığı takılmadan önce uyarım yapılıyor mu?		
Hayır	3	37.5
Sağım kaç dakika sürüyor?		
7-8 dk	8	100
Sağımdan sonra memeler dezenfektanlı solüsyona daldırılıyor mu?		
Hayır	8	100
Hasta hayvanlar sağıma dahil ediliyor mu?		
Evet	2	25.0
Bazı durumlar	6	75.0
Süt tankının boşaltılma aralığı?		
Her gün	8	100
Hayvan başına ortalama süt verimi kaç litredir?		
10-15	6	75.0
15-20	2	25.0

*Ailesel tip işletmelerden üç tanesi taşınabilir sağım sistemi ile sağım yaparken, beş işletmede ise el ile sağım yapılmaktaydı.

Tablo 2. Modern süt sığırcılığı işletmelerinin yapı ve yönetim özellikleri

Özellikler	Sayı	%
Ahır giriş yönü		
Güney	5	62.5
Doğu	3	37.5
Ahır tipi		
Yarı açık	6	75.0
Kapalı	2	25.0
Ahır zemini		
Beton	8	100
Durak zemini		
Beton	8	100
Durak altlık materyali		
Kauçuk paspas	8	100
Ahır yapımında kullanılan duvar yapı malzemesi		
Tuğla	8	100
Ahır çatı iskelet malzemesi		
Çelik	8	100
Altlık günde kaç kez temizleniyor?		
2 kez	8	100
Altlık nasıl temizleniyor?		
Traktör ile	3	37.5
Raylı sistem ile	5	62.5
Duraklar temizleniyor mu?		
Evet	7	87.5
Hayır	1	12.5
Ahır havalandırması nasıl?		
İyi	4	50.0
Orta	4	50.0
İşletmedeki hayvan sayısı		
50-70	3	37.5
70-90	4	50.0
90-110	1	12.5
İşletmedeki hayvan ırkı		
Esmere	2	25.0
Simental	1	12.5
Simental Esmere	1	12.5
Simental Siyah Alaca	2	25.0
Simental Siyah Alaca Esmere	1	12.5
Siyah Alaca Esmere	1	12.5
İşletmedeki hayvan ırkının tercih nedeni		
Yüksek verimli ve daha dayanıklı	8	100
İşletmedeki hayvanların tohumlanma şekli		
Suni tohumlama	8	100
İşletmedeki hayvanlar günde kaç kez yemleniyor?		
2 kez	8	100
Kaba yem olarak ne kullanılıyor?		
Çayır otu ve silaj	8	100
Hayvanların sulanma şekli		
Günde iki kez	2	25.0
Otomatik suluk	6	75.0
Hayvanlar kuruya doğumdan kaç ay önce ayrılıyor?		
1.5 ay	1	12.5
2 ay	5	62.5
>2 ay	2	25.0
Hayvanlar günde kaç kez sağılıyor?		
2 kez	8	100
Sağım nasıl yapılıyor?		
Taşınabilir sağım makinesi ile	2	25.0
Sağımhanede	6	75.0
Sağım sırasında hayvanlar besleniyor mu?		
Evet	1	12.5
Hayır	7	87.5
*Sağım hanede kullanılan sağım sistemi		
Balık kılçığı	6	75.0
Sağımdan önce sağım ekipmanlarının temizliği ve dezenfeksiyonu yapılıyor mu?		
Evet	8	100
Sağımdan önce meme başlarının temizliği yapılıyor mu?		
Evet	8	100
Ön sağım yapılıyor mu?		
Evet	7	87.5
Hayır	1	12.5
Hayvana sağım başlığı takılmadan önce uyarım yapılıyor mu?		
Evet	3	37.5
Hayır	5	62.5
Sağım kaç dakika sürüyor?		
7-8 dk	8	100
Sağımdan sonra memeler dezenfektanlı solüsyona daldırılıyor mu?		
Evet	8	100
Hasta hayvanlar sağıma dahil ediliyor mu?		
Hayır	8	100
Hayvan başına ortalama süt verimi kaç litredir?		
15-20	6	75.0
>20	2	25.0

Her iki işletme tipinde yerinde yapılan anket sonuçlarının önemle altı çizilmesi gereken hususları şu şekilde özetleyebiliriz. Ahır girişi yönü modern işletmelerde büyük oranda (%62.5) güney cepheye bakarken ailesel işletmelerde ise büyük çoğunluğunun (%62.5) kuzey yönde olduğu gözlenmiştir. Aslında her iki işletme tipinde de uzun kenarlar doğu-batı doğrultusunda olup, güneşten en azami ölçüde faydalanılmaya çalışılmıştır. Kayar (2010) Denizli yöresinde süt sığırları barınaklarının %60.6'sının doğu-batı doğrultusunda olduğunu bildirmiştir.

Bu çalışmada ailesel işletmelerinin tamamının, modern işletmelerin ise %75'inin kapalı olduğu tespit edilmiştir. Yener ve ark. (2013) Şanlıurfa'da "TÜRKVET" sistemine kayıtlı 66 adet işletmeden anket yoluyla toplanan verilerin analiz edildiği bir çalışmada incelenen ahırların yaklaşık %20'inin kapalı, %80'inin yarı açık yapıda olduğunu bildirmişlerdir. Demir ve ark. (2014) Kars ilinde büyükbaş yetiştiricilik yapan 162 adet süt sığırcılığı işletme sahibi ile yüz yüze yapıtlıkları anket sonuçlarından elde edilmiş veriler ve gözlemlere dayanarak yürütülen farklı bir araştırmada ise işletmelerinin %95.1'inin kapalı, %4.9'unun ise yarı açık ahır sistemde inşa edildiğini tespit etmişlerdir. Bu ilin iklim şartlarının Erzurum iline benzer olduğu ve kışlarının oldukça sert geçtiği düşünüldüğünde kapalı tip ahır oranının çok yüksek olduğu sonucu normal kabul edilebilir. Benzer şekilde Tilki ve ark. (2013) da Kars ilinde kapalı ahır oranını % 79.13 olarak bildirmiştir.

Ahır yapımında kullanılan duvar yapı malzemesi olarak modern işletmelerin tamamında tuğla kullanılırken ailesel işletmelerde ise tamamının briket kullanıldığı saptanmıştır. Köseman ve Şeker (2016) Malatya ilindeki sığırcılık işletmelerinin yapısal özellikleri incelenmiş, ahır inşasında yapı malzemesi olarak briket kullanım oranını %51.8 olarak hesaplamışlardır. Ayrıca beton zemin kullananların oranı %97.4 olarak tespit edilmiş ve ahırların yarısına yakınının kapalı duraklı olduğu gözlenmiştir. Kayar (2010) Aydın yöresinde ahır duvar malzemesi olarak %9.1'inin briket, %3.1'inin briket + beton ve % 18.2'sinin tuğla kullanmayı tercih ettikleri, işletmelerin %69.6'sında ise hiç duvar bulunmadığını bildirmiştir. Kaplan (2018) Şanlıurfa'da sığırcılık işletmelerinde barınak duvarlarının yapımında % 78.23 oranında briketten yapıldığını ifade etmiştir. Bu literatür bildirişlerinden işletmelerin bulunduğu bölgenin iklimsel koşullarının barınak yapı malzemelerini büyük oranda belirlediğini söyleyebiliriz.

Ahır içi hava kalitesi açısından önemli olan havalandırma açısından ailesel işletmelerin %75'inde, modern işletmelerin ise %50'sinde yeterli düzeyde olmadığı belirlenmiştir. Benzer şekilde Uğurlu ve Şahin (2010) de Kayseri yöresinde ki süt sığırcılığı işletmelerinde havalandırma işleminin yeterli olmadığını bildirmişlerdir.

Ailesel işletmelerin %50'sinde 10-20 baş arasında, %37.5'unda 20-30 baş arasında ve %12.5'inde ise 30-40 baş arasında sağmal ineğe sahipken, modern işletmelerde ise %50'sinde 70-90 baş arasında, %37.5'unda 50-70 baş arasında ve %12.5'inde ise 90-100 baş arasında sağmal ineğe sahip olduğu gözlenmiştir. Köseman ve Şeker (2016) Malatya'da sığırcılık işletmelerinde işletme büyüklüğü bakımından sığır mevcudu 51 baştan fazla olanların oranını %49.1 olarak bildirmişlerdir. Güğercin ve ark. (2017) Adana'da işletmelerin %30'unda hayvan varlığı 200 baştan fazla, %20'sinde 101-200 baş, %30'unda 51-100 baş ve %20'sinde ise 50 baştan az olarak belirlemişlerdir. Bizim belirlediğimiz bulgularla karşılaştırdığımızda Adana ilindeki büyükbaş yetiştirme işletme büyüklüklerinin daha fazla olduğu söylenebilir. Soyak ve ark. (2007)'nin Tekirdağ'da yürüttükleri benzer bir çalışmada işletmelerin 3/4'ünün 1-15 baş, 1/5'inin 15-40 baş ve %5'nin 40-100 baş hayvan varlığına sahip olduğu ve işletmelere göre ortalama hayvan mevcutlarının bu araştırma sonuçlarına göre benzerlik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Bu çalışma kapsamında ailesel işletmelerin hayvan materyali varlığının tamamının (%100) melez genotipte hayvanlar olduğu görülmüştür. Modern işletmelerde ise tamamen kültür ırkı sığırlar ile süt

üretimi gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Melez hayvanların kötü çevre koşullarına daha dayanıklı olması ailesel işletmelerini bu yönde bir tercihe yönlendirmiş olabilir.

Anket sonuçlarına göre ailesel işletmelerde sağımın %62.5'inin elle sağım yaptığını, modern işletmelerde ise tamamının makinalı sağım yaptığını belirlemiştir. Koçyiğit ve ark. (2016) Erzurum ili Hınıs ilçesinde işletmelerin %89.2'sinde elle sağım yönteminin kullanıldığını bildirmişlerdir. Kars ilindeki işletmelerin yaklaşık 3/4'ünde sağımın elle yapıldığı ve yaklaşık yarısında meme temizliğine dikkat edilmediği belirlenmiştir (Bakır, 2002; Demir, 2011). Konu hakkında yapılan birçok çalışmada sağımın makinalı veya elle yapılma durumunu etkileyen en önemli faktörün işletmede barındırılan hayvan sayısı olduğu görülmüştür. Az sayıda hayvan varlığına sahip olan ailesel işletmelerde sağımın büyük oranda elle yapılması bu açıdan normal kabul edilebilir.

Mastitisin meydana gelmesinde ana neden sağım hijyen şartlarına dikkat etmemektir. Bu çalışmada ailesel işletmelerin tamamında (%100) meme temizliğine dikkat edilmediği aksine modern işletmelerde ise tamamının meme temizliği konusunda çok hassas olduğu belirlenmiştir. Sağım hijyeni uygulamalarında ilk aşama sağım öncesi meme temizliğidir. Diğer önemli sağım hijyeni uygulaması ise sağım sonrası meme başlarının dezenfektanlı çözeltiye daldırılmasıdır. Sağım hijyeni ile ilgili Türkiye'nin farklı illerinde değişik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar süt sığırcılığı işletmelerindeki uygulamaların farklı illerdeki işletmeler ile karşılaştırılması modern çiftliklerin ailesel olanlara göre avantajlarının olup olmadığının belirlenmesi açısından önemlidir (Şeker ve ark. 2012). Tilki ve ark. (2013) Kars ili süt sığırcılığı işletmelerinde özellikle sağım öncesi memelerin temizliği ve sağım sonrası sütlerin muhafazasında hijyen kurallarına yeterince dikkat edilmediğini bildirmişlerdir. Köseman ve ark. (2016) Malatya'da bulunan işletmelerde sağım öncesi temizlik yapanların oranını %77.9 ve sağım sonrası ise %81.8 olarak bildirmişlerdir. Mevcut çalışmadan elde edilen bulgular, ailesel işletmelerde sürü sağlığı, sağımhane ve meme hijyeni açısından birçok problemin bulunduğunu göstermektedir.

Somatik Hücre Sayısına ait veriler Tablo 3' te verilmiştir. Her iki işletme tipine göre istatistiksel olarak anlamlı farklılık tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Bu değer, ailesel tip işletmelerden alınan süt örneklerinde ortalama SHS $4.23 \pm 0.19 \log_{10}$, modern işletmelerden alınanlarda ise $3.79 \pm 0.16 \log_{10}$ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3. Ailesel tip ve modern süt sığırcılığı işletmelerinde somatik hücre sayıları

Somatik Hücre Sayısı (\log_{10})		
Ailesel Tip İşletmeler	Modern İşletmeler	P
4.23 ± 0.19	3.79 ± 0.16	*

* $p < 0.05$

Hayvancılığı gelişmiş ülkelerde, somatik hücre sayısı; sürü yönetimi, meme sağlığı ve süt kalitesinin değerlendirilmesinde en önemli kriterlerden birisidir (Wickstrom, 2009; Kaygısız ve Karnak, 2012). Bulgularımıza göre çiğ sütteki SHS'nin ailesel tip işletmelerde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Buradan modern süt sığırcılığı yapılan işletmelerin sağım hijyenine ve süt muhafaza koşullarına daha çok önem gösterdiği sonucu çıkarılmaktadır. Yaptığımız bu tespiti destekleyen birçok araştırma yapılmıştır. Patır ve ark. (2010) Elazığ, Samsun, Malatya, Şanlıurfa ve Erzurum ilinde çiğ sütte SHS değerlerini sırasıyla $6.04 \log_{10}$ hücre/ml; $6.60 \log_{10}$ hücre/ml; $6.09 \log_{10}$ hücre/ml; $6.25 \log_{10}$ hücre/ml ve $6.83 \log_{10}$ hücre/ml olarak bildirmişlerdir. Ortalama \log_{10} SHS değerini Çoban ve ark. (2007) 5.73 ± 0.39 hücre ml^{-1} , Diler ve Baran (2014) 5.43 ± 0.05 adet ml^{-1} ve Kaygısız (2012) 5.015 ± 0.030 adet ml^{-1} olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada SHS ortalaması daha düşük olarak tespit edilmiş olup, bu sonuç süt kalitesi açısından önemli bir bulgudur.

Her iki işletme tipinde alınan süt örneklerinden elde edilen protein, yağ, yağsız kuru madde ve elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 4 de verilmiştir.

Tablo 4. Ailesel tip ve modern süt sığırcılığı işletmelerinde süt kalite parametrelerin parametrelerine ait ortalama ve standart hata değerleri.

Süt Kalite Parametreleri	Ailesel Tip İşletmeler	Modern İşletmeler	p
Protein (%)	3.49±0.07	3.45±0.01	*
Yağ (%)	5.11±0.65	4.05±0.20	**
Yağsız kuru madde (%)	9.64±0.21	9.52±0.05	*
Yarı iletkenlik (mS cm ⁻¹)	4.78±0.05	4.76±0.02	*

* p<0.05 ** p<0.01

Ailesel tip işletmelerdeki protein, yağ, yağsız kuru madde ve yarı iletkenlik ortalama değerleri sırasıyla 3.49±0.07, 5.11±0.65, 9.64±0.21 ve 4.78±0.05 olarak tespit edilirken, modern işletmelerde ise aynı sırayla; 3.45±0.01, 4.05±0.20, 9.52±0.05 ve 4.76±0.02 olarak hesaplanmıştır. Süt kalite parametrelerinde her iki işletme tipine göre istatistiksel olarak anlamlı farklılık tespit edilmiştir.

Elektriksel iletkenlik ile mastitis arasında önemli bir ilişki olduğu belirlenmiştir (Uygun, 2019). Mastitisli ineklerde sütteki Na ve Cl iyonlarındaki artış nedeniyle elektriksel iletkenlik te artmaktadır (Tuncer, 2015). Bu sonuç bizim bulgularımızı doğrular niteliktedir. Çünkü SHS daha yüksek olan aile tip işletmelerinde elektriksel iletkenlik 4.78 iken, modern işletmelerde ise bu değer 4.76 olarak bulunmuştur.

Yaptığımız çalışmada anket sonuçlarından elde edilen verilerden her iki işletme tipinde de yapı ve yönetim uygulamalarının süt proteini, süt yağı ve yağsız kuru madde üzerine etkili olduğu sonucu elde edilmiştir. Önal ve Özder (2007) SHS ve bazı bileşenlerinin tespiti amacıyla yaptığı bir çalışmada Edirne, Tekirdağ ve Kırklareli illeri için sırasıyla yağ %3.70, 3.60, 3.70; yağsız kuru madde %8.34, 8.50, 8.39; protein %3.05, 3.09, 3.05 olarak belirlemişlerdir. Bu değerler incelendiğinde bizim bulgularımıza oranla hem ailesel hem de modern işletmelerde protein, yağ ve yağsız kuru madde parametrelerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Tuncer (2015) Aksaray, Nevşehir ve Niğde ve Kırşehir illerindeki çiğ süt kalite özellikleri incelendiği çalışmasında süt yağı için %3.59-3.76, süt proteini için %3.17-3.29 ve yağsız kuru madde için ise %8.28-8.41 aralığında olduğunu belirlemiştir. Doğdu (2015) ise Bursa, Balıkesir ve Çanakkale illerinde çiğ süt örneklerinde süt yağı için %3.59-3.81, süt proteini için %3.11-3.25 ve yağsız kuru madde için ise %8.30-8.49 değerleri arasında olduğunu ifade etmiştir. Farklı bölgelerde yapılan bu çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilmesinin nedeni olarak hayvan ırkı ve işletmelerin yönetsel farklılığından kaynaklanmış olabilir. Ayrıca Ayaşan ve ark. (2011) SHS düşük veya yüksek olmasının süt yağ, süt laktoz ve yağsız kuru madde değerlerini etkilediğini de bildirmişlerdir.

Ailesel tip ve modern işletmelerdeki bazı kriterlerin çiğ sütteki Somatik Hücre Sayıları üzerine etkileri Tablo 5’de verilmiştir.

Ahır tipi, durak altlık materyali, sağımdan önce ekipmanların ve meme başlarının temizliği, ön sağım yapılma durumu ve sağımdan sonra dezenfektanlı solüsyona meme daldırma uygulamalarına göre ailesel tip ve modern süt sığırcılığı işletmelerindeki somatik hücre sayısı ortalamaları karşılaştırıldığında gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur.

Sütün; yağ, YKM, protein, yarı iletkenlik, ortalama SHS içeriği ve hayvan sayısı ile hayvan başına ortalama süt verimi parametrelerine ait korelasyon önemlilik değerleri Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 5. Ailesel tip ve modern süt sığırcılığı işletmelerindeki bazı özelliklerin somatik hücre ortalamaları ve standart hata değerleri.

Özellikler	n		P
Ahır tipi			
Kapalı	10	4.42±0.42	*
Yarı açık	6	3.71±0.68	
Durak altlık materyali			
Beton	8	4.47±0.46	*
Kauçuk paspas	8	3.84±0.62	
Sağımdan önce sağım ekipmanlarının temizliği ve dezenfeksiyonu yapıyor mu?			
Evet	8	3.84±0.62	*
Hayır	8	4.47±0.46	
Sağımdan önce meme başlarının temizliği yapıyor mu?			
Evet	8	3.84±0.62	*
Hayır	8	4.47±0.46	
Ön sağım yapıyor mu?			
Evet	7	3.79±0.65	*
Hayır	9	4.44±0.44	
Sağımdan sonra meme antiseptikli solüsyona batırılıyor mu?			
Evet	8	3.84±0.62	*
Hayır	8	4.47±0.46	

* p<0.05

Tablo 6. Süt kalitesini etkileyen faktörlere göre korelasyon katsayıları ve önem durumları

	Yağ	YKM	Protein	Yİ	HS	HBOV	SHS
Yağ	1						
YKM	-0.596*	1					
Protein	-0.609*	0.998**	1				
Yİ	-0.614*	0.572*	0.594*	1			
HS	-0.463	-0.052	-0.032	0.071	1		
HBOV	-0.557*	0.111	0.127	0.300	0.866**	1	
SHS	-0.214	0.203	0.205	0.384	-0.444	-0.429	1

YKM= Yağsız kuru madde, Yİ= Yarı iletkenlik, HS= Hayvan sayısı, HBOV= Hayvan başına ortalama verim, SHS = Somatik hücre sayısı

YKM oranı ile yağ oranları arasında negatif yönde ($r=-0.596$), protein oranı ile yağ oranları arasında negatif yönde ($r=-0.609$), protein oranı ile YKM oranları arasında pozitif yönde ($r=0.998$), yarı iletkenlik oranı ile yağ oranları arasında negatif yönde ($r=-0.614$), yarı iletkenlik oranı ile YKM oranları arasında pozitif yönde ($r=0.572$) ve yarı iletkenlik oranı ile protein oranları arasında pozitif yönde ($r=0.594$) önemli ilişkilerin olduğu belirlenmiştir.

Hayvan başına ortalama süt verimi ile yağ oranları arasında negatif yönde ($r=-0.557$) bir ilişki olmasına rağmen hayvan sayısı arasında ise pozitif yönde ($r=0.866$) ve istatistiksel olarak çok önemli bir ilişkinin olduğu ($p<0.01$) belirlenmiştir.

Bu çalışmada yağsız kuru madde oranı ile yağ oranı arasında negatif yönde, orta derecede ve istatistiksel olarak önemli bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Sütün yağ ve yağsız kuru madde oranları arasındaki ilişkilerin incelendiği farklı çalışmalarda, Tuncer (2015) bu iki parametre arasında pozitif yönde orta derecede; Kaşıkçı (2012) negatif yönde yüksek derecede; Gül (2011) ise pozitif yönde yüksek derecede korelasyon olduğunu belirtmişlerdir.

Çiğ süt örneklerinde protein oranı ile yağ oranı arasında negatif yönde, orta derecede ve istatistiksel olarak önemli bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Kaşıkçı (2012)'nin çalışmasında da bu

araştırma sonuçlarına benzer olarak süt yağ içeriği ile protein arasındaki ilişkilerin önemli olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada süt proteini ve yağ ve yağsız kuru madde oranları arasında pozitif yönde, yüksek derecede ve istatistiksel olarak çok önemli bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Sütün protein ve yağ ve yağsız kuru madde oranları arasındaki ilişkilerin incelendiği farklı çalışmalarda, Önal ve Özder (2007) bu iki parametre arasında pozitif yönde yüksek derecede; Tuncer (2015) negatif yönde yüksek derecede; Özlem (2019) pozitif yönde yüksek derecede ve istatistiki olarak önemli korelasyonlar olduğunu belirtmişlerdir. Bu araştırma sonuçları diğer çalışma sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

Somatik hücre sayısı ortalaması ile yağ ve yağsız kuru madde oranı arasında pozitif yönde, orta derecede ve istatistiksel olarak önemli bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Kaşıkçı (2012) SHS'nin düşük ($\leq 500\ 000$ adet/ml) olduğu birinci grupta SHS ile yağ ve yağsız kuru madde arasındaki ilişkilerin önemsiz olduğu saptanmıştır. SHS'nin yüksek ($> 500\ 000$ adet/ml) olduğu ikinci grupta ise SHS ile yağ ve yağsız kuru madde içerikleri arasındaki korelasyonlar önemli bulunmuştur (Gül 2011). Gül (2011) aynı işletmede farklı zamanlarda alınan süt örneklerinde dahi farklı ilişkilerin olduğunu bildirmiştir. Korelasyonlar üzerine yapılacak farklı araştırmalar sütün kimyasal bileşimi arasındaki ilişkilerin yönü ve derecesi konusunda daha isabetli yorumların yapılmasında yardımcı olabilir. Yapılan literatür taramalarında son yıllarda sütün bileşimi ile korelasyonlar arası ilişkiler yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

SONUÇ

Erzurum'da faaliyet gösteren yapısal özellikleri farklı süt sığırcılığı işletmelerinden alınan süt örneklerinde bazı kalite özelliklerinin incelenmesi amacıyla yürütülen bu çalışmada; Somatik Hücre Sayısının her iki işletme tipine göre istatistiksel olarak anlamlı olduğu, modern işletmelerde sağım hijyenine daha çok dikkat edildiği ve ailesel tip işletmelerde genellikle elle sağım yapılırken modern işletmelerde ise büyük bir kısmında balık kılıcı sistemindeki sağım hanelerde yapıldığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda süt kalite parametresi olarak ele aldığımız SHS bakımından ailesel tip ve modern işletmeler arasında önemli farklılıklar olmasının nedenin ailesel tip işletmelerde barınakların yetiştiricilik için uygun inşa edilmemesi ve hijyenik sağım yapılmaması hususlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her iki işletme tipinde de yapı ve yönetim uygulamalarının süt kalite parametrelerini etkilediği tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Muhammet Furkan Sarıalioğlu'nun yüksek lisans tezinden üretilmiştir ve TYL-2019-7442 proje kodu ile finans kaynağını Üniversitemiz BAP koordinatörlüğü karşılamıştır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2019. The State of Food Security and Nutrition in Europa and Central Asia 2017, <https://www.tarim.gov.tr/ABDGM/Belgeler/Uluslararası%20Kurulu%20Flar/Regional%20FI%202017.pdf>. (Erişim Tarihi: 17 Kasım 2019).
- Ayaşan T, Hızlı H, Yazgan E, Kara U, Gök K, 2011. Somatik Hücre Sayısının Süt Üre Nitrojen ile Süt Kompozisyonuna Olan Etkisi. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 17 (4): 659-662.
- Aytekin İ, Boztepe S, 2014. Süt Sığırlarında Somatik Hücre Sayısı, Önemi ve Etki Eden Faktörler Türk Tarım Gıda Bilm ve Teknolojisi Dergisi, 2(3): 112,121.
- Bakır G, 2002. Van İlindeki Özel Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal Durumu. Journal of Agricultural Sciences, 12 (2): 1-10.
- Çoban Ö, Sabuncuoğlu N, Tüzemen N, 2007. Siyah Alaca ve Esmer İneklerde Somatik Hücre Sayısına Çeşitli Faktörlerin Etkisi. Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi, 47 (1): 15-20.

- Demir P, Adıgüzel SI, Sarı M, Ayvazoğlu C, 2014. Kars Merkez İlçedeki Süt Sığırcılık İşletmelerinin Genel Yapısı ve Ekonomik Boyutu. Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi, 28 (1): 9-13.
- Demir P, 2011. Kars İlindeki Süt Üreticilerinin Bazı Teknik Bilgi Düzeylerinin Araştırılması. Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi, 6 (1): 47-54.
- Diler AA, Baran A, 2014. Erzurum'un Hınıs İlçesi Çevresindeki Küçük Ölçekli İşletme Tank Sütlerinden Alınan Çiğ Süt Örneklerinin Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Alinteri Ziraat Bilimler Dergisi, 26 (1): 18-24.
- Doğdu M, 2015. Marmara Bölgesinde İşlenen Çiğ Sütlerin Somatik Hücre Sayısı ve Bazı Bileşenlerinin Tespiti. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış), Sayfa:41.
- Gök K, Ayaşan T, Tekgül A, Hızlı H, Karakozak E, Kara U, Çoban S, Mutlu H, Seğmenoğlu MS, 2012. Somatik Hücre Sayısının Verici İneklerde Embriyo Kalitesine Etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 7(2): 49-55.
- Gügercin Ö, Koç LD, Büyüктаş K, Baytorun N, Polat B, Polat ÖD, 2017. Adana İlinde Bulunan Bazı Süt Sığırcılığı İşletmelerindeki Hayvan Barınaklarının Mevcut Durumlarının Belirlenmesi. Çukurova Tarım Gıda Bilimleri Dergisi, 32: (1) 19-28.
- Gül N, 2011. Kazova Vasfı Diren Tarım İşletmesinden Elde Edilen Sütlerde Ekonomik Öneme Sahip Biyokimyasal Parametrelerin Mevsimsel Değişimi. Tunceli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış), Sayfa:46.
- Kaplan E, 2018. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Şanlıurfa Yöresinde Büyükbaş Hayvan Barınaklarının Yapısal Yönde Araştırılması ve Geliştirilmesi. Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış), Sayfa:41.
- Karabacak A, Topak R, 2017. Ereğli Yöresi Süt Sığırcılığı Barınaklarının Yapısal Durumu ve Sorunları. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 21: (42), 55-58.
- Kaşıkcı M, 2012. Sivas İli Yıldızeli İlçesinde Halk Elinde Yetiştirilen Esmer Sığırların Çiğ Süt Kompozisyonu ve Somatik Hücre Sayısının Belirlenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış), Sayfa:22.
- Kayar Y, 2010. Denizli Yöresi Süt Sığırcılığı Geliştirilmesinde Barınakların Yapısal Yönden Değerlendirilmesi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış), Sayfa:37.
- Kaygısız A, Karnak İ, 2012. Kahramanmaraş'ta Süt Sığırcılığı İşletmelerinden Toplanan Çiğ Süt Örneklerinin Somatik Hücre Sayısının AB Normları ve Subklinik Mastitis Bakımından Değerlendirilmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi, 15 (3): 9-15.
- Koç A, 2006. Aydın İlinde Yetiştirilen Siyah-Alaca ve Esmer Irkı Sığırların Laktasyon Süt Verimleri ve Somatik Hücre Sayıları. Hayvansal Üretim, 47 (2): 1-8.
- Koçyiğit R, Aydın R, Diler A, Güler O, Yanar M, 2016. Erzurum İli Hınıs İlçesindeki Sığırcılık İşletmelerinin Yapısal Özellikleri: Sağım Yönetimi. Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 20 (4): 322-329.
- Köseman A, Rişvanlı A, Kaygusuzoğlu E, Saat N, Korkmaz H, Şeker İ, 2016. Malatya İlindeki Süt Sığırcılık İşletmelerinde Yetiştiricilerin Demografik Özellikleri ve İşletmedeki Üreme, Sürü Sağlığı Ve Hijyen Konularında Bilgi Düzeylerinin Belirlenmesi, Eurasian J Vet Sci, 2016, 32, 2, 101-108.
- Köseman A, Şeker İ, 2016. Malatya İlinde Sığırcılık İşletmelerinin Mevcut Durumu: I.Yapısal Özellikler. Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi, 30 (1): 5-12.
- Metin M, 2012. Süt Teknolojisi, Ege Üniversitesi Basımevi, s.793, Erzurum-Türkiye.
- Musal B, 2008. Laktasyon ve Sağım, Adnan Menderes Üniversitesi Yayın ve Basımevi Müdürlüğü, s.20, Aydın-Türkiye.
- Mutaf S, Aklan S, Seber N, 2001. Hayvan Barınaklarının Projelendirme İlkeleri ve GAP Yöresi için Uygun Barınak Tipleri. TMMOB Makine Mühendisler Odası, II. GAP ve Sanayi Kongresi, 29 - 30 Eylül, Diyarbakır.
- Önal AR, Özder M, 2007. Trakya'da Özel Bir Süt İşleme Tesisi Tarafından Değerlendirilen Çiğ Sütlerin Somatik Hücre Sayısı ve Bazı Bileşenlerinin Tespiti. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi 4 (2): 195-199.
- Özek K, 2015. Süt Sığırlarında Süt Kompozisyonunu Etkileyen Faktörler ve Besleme-Süt Kompozisyonu İlişkisi. Journal of Bahri Dagdas Animal Research, 4 (2): 37-45.

- Özlem O, 2019. Kırşehir İlinde Üretilen İnek Sütlerinin Bileşim Özelliklerini ve Somatik Hücre Sayısını Etkileyen Faktörler. Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış), Sayfa:26.
- Patır B, Can ÖP, Gürses M, 2010. Farklı İllerden Toplanan Çiğ İnek Sütlerinde Somatik Hücre Sayıları, Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi, 24 (2), 87-91.
- Soyak A, Soysal Mİ, Gürcan EK, 2007. Tekirdağ İli Süt Sığırcılığı İşletmelerinin Yapısal Özellikleri ve Bu İşletmelerdeki Siyah Alaca Süt Sığırlarının Çeşitli Morfolojik Özellikleri Üzerine Bir Araştırma. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 4 (3): 297-305.
- Suzuki M, Van Vleck LD, 1994. Heritability and repeatability for milk production traits of Japanese Holsteins from an animal model. J Dairy Sci. 1994 Feb;77(2):583-8.
- Şeker İ, Tasalı H, Güler H, 2012. Muş ilinde sığır yetiştiriciliği yapılan işletmelerin yapısal özellikleri. Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi, 26, 9-16.
- Tilki M, Sarı M, Aydın E, Işık S, Aksoy AR, 2013. Kars ili sığır işletmelerinde barınakların mevcut durumu ve yetiştirici talepleri: I. Mevcut durum. Kafkas Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi 19(1), 109-116.
- Tuncer K, 2015. TR71 Bölgesindeki Süt Sığırcılığı İşletmelerinden Toplanan Çiğ Sütlerin Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış), Sayfa:28.
- Uğurlu Ş, Şahin S, 2010. Kayseri İli Süt Sığırcılığı Barınaklarının Yapısal Özellikleri. Selçuk Üniversitesi Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 24 (2).23-26.
- Usta S, 2011. Serbest Duraklı Süt Sığırcılığı İşletmelerinde Mimari Yerleşim Planı Oluşturma İlkeleri ve Üreticiler İçin Öneri Mahiyetinde Tıp Yerleşim Planlarının Geliştirilmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Bilimler Dergisi, 1 (2): 29-42.
- Uygun FS, 2019. Sütün Elektrik İletkenliğinden Subklinik Mastitisin Bulanık Mantık Yöntemi ile Tespiti. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (Basılmış).
- Wickstrom E, Persson-Waller K, Lindmark-Mansson H, Ostensson K, Sternesjo A, 2009. Relationship Between Somatic Cell Count, Polymorphonuclear Leucocyte Count and Quality Parameters in Bovine Bulk Tank Milk. Journal of Dairy Research, 76 (2): 195-201.
- Yener H, Atalar B, Mundan D, 2013. Şanlıurfa İlindeki Sığırcılık İşletmelerinin Biyogüvenlik ve Hayvan Refahı Açısından Değerlendirilmesi. Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 2 (2): 87-93.

Fungal Fermantasyonu ile Elma ve Domates Posasının Besleme Değerinin Artırılması

Ramazan TOSUN¹, Sulhattin YAŞAR²

ÖZET: Bu çalışmada biyoreaktör kullanılarak *Aspergillus niger* (*A. niger*) ile elma ve domates posasının katı-faz fermantasyonu yöntemiyle besleme değerinin artırılması ve antibesinsel faktörlerin azaltılması ve ayrıca bazı biyomoleküllerce zenginleştirerek fonksiyonel yem katkı maddesi olarak kullanılması amaçlanmıştır. Elma ve domates posaları *A. niger* ile optimum nem (%91), sıcaklık (28 °C) ve pH (4-4.5) değerlerinde 72 saat fermente edilmiştir. Her iki fermantasyonun 0, 24, 48 ve 72. saatlerinde steril koşullarda bağımsız olarak 3 örnekleme yapılmıştır. Örnekler kurutulduktan sonra besin maddeleri, antibesinsel maddeler ve organik asit içerikleri tespit edilmiştir. Elma posasının *A. niger* ile fermantasyonunda ham kül içeriği artmıştır. Her iki posanın ham yağ ve toplam redükte şeker içeriği *A. niger* fermantasyonu ile artmıştır. Her iki posanın da *A. niger* ile fermentasyonu sonucu ham selüloz, asit deterjan fiber, nötr deterjan fiber ve lignin içeriklerinin önemli düzeyde azaldığı tespit edilmiştir. Elma ve domates posasının *A. niger* ile fermantasyonunda laktik asit ve toplam organik asit içeriği önemli derecede artmıştır. Tanin içeriği fermantasyona bağlı olarak azalırken pektin içeriği fermente domates posasında azalmış, ancak fermente elma posasında artmıştır. Sonuç olarak elde edilen fermente son ürünün hayvan beslemede özellikle de kanatlı hayvanların beslenmesinde organik asitlerce zengin yem katkı maddesi olarak kullanılma olanağı artmıştır, ancak elde edilen bu sonuçların hayvan denemesi ile de desteklenmesine ihtiyaç olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Aspergillus niger*, domates posası, elma posası, katı-faz fermantasyon, yem katkı maddesi

Increasing the Nutrition Qualities of Apple and Tomato Pomace Via Fungal Fermentation

ABSTRACT: This study aimed to improve nutritional qualities and to reduce antinutritional factors of apple and tomato pomace by solid-state fermentation using *Aspergillus niger* (*A. niger*) in a bioreactor as well as to enrich with some biomolecules to be used as feed additive. Fermentation with *A. niger* was carried out at optimised values of moisture (91%), temperature (28 °C) and pH (4-4.5) for 72 hours. Three independent samples were taken at 0, 24, 48 and 72 h in sterile conditions. Dried samples were then analysed for the contents of nutrients, antinutritional and organic acids. Crude ash content increased in fermented apple pomace with *A. niger*. In both fermented materials the contents of crude fiber, acid detergent fiber, neutral detergent fiber and lignin were significantly decreased. Lactic acid and total organic acid content increased significantly in fermented apple and tomato pomace by *A. niger*. However, the tannin contents decreased in both fermented substrates, but pectin content was decreased in fermented tomato pomace and there was an increased pectin content in fermented apple pomace. In conclusion, *Aspergillus niger* fermentation lead to significant enrichment of apple and tomato pomace with organic acids which may exhibit an important feed additive, but further animal trials are on the way to test beneficial *in vivo* effect.

Keywords: *Aspergillus niger*, tomato pomace, apple pomace, solid-state fermentation, feed additives

¹Ramazan TOSUN (Orcid ID: 0000-0002-8209-6362), İğdır Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Zootekni Bölümü, İğdir, Türkiye

²Sulhattin YAŞAR (Orcid ID: 0000-0001-9334-1303), Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Karaman, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ramazan TOSUN, e-mail: ramazantosun68@gmail.com

Bu çalışma Ramazan TOSUN'un Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

GİRİŞ

Hayvancılık işletmelerinde karlılığı etkileyen en önemli etken ucuz ve kaliteli yem kaynağı bulabilmektir. İşletme giderlerinin yaklaşık %60-70'ini yem giderleri oluşturmakta ve işletmenin karlılığında önemi büyüktür. Son yıllarda yaşanan yem fiyatlarının istikrarsızlığı, miktar ve kalite bakımından yemlerin yetersizliği nedeniyle araştırmacıları alternatif yem kaynağı araştırmaya ve bulmaya yönlendirmiştir (Vasta ve ark., 2008). Bu bağlamda hayvancılıkta alternatif yem kaynaklarının işletme karlılığını pozitif yönde etkilediği ve hayvancılıkta alternatif yem kaynağının önemini ortaya koyan çalışmalar da mevcuttur (Duru ve Kaya, 2015). Dünya'da ve ülkemizde tarım ve gıda ürünlerini işleyen fabrikalar faaliyet göstermekte ve üretim sonrası işlenen ürün miktarının en az %30'u oranında çeşitli sebze ve meyvelerin kabuk, yaprak ve sap gibi alternatif yem özelliğine sahip bazı yan ürünler oluşmaktadır (AboSiada ve ark., 2017). Genellikle posa olarak ortaya çıkan bu yan ürünler ülkemizde ruminant ve kanatlı hayvanların beslenmesinde alternatif yem kaynağı olarak kullanılmaktadır. Domates ve elma posaları tarımsal sanayinin geliştiği bölgelerde ayrı bir öneme sahip alternatif yem kaynağıdır. Bu posalar, taze ve kuru olarak tüketilebileceği gibi silolanarak da depolanabilir. Dünya'da ve Türkiye'de domates ve elma posaları ruminant hayvanların beslenmesinde taze, silolanmış veya kurutulmuş olarak, kanatlı hayvanların beslenmesinde ise kurutulmuş olarak hayvanlara yedirilmektedir (Yannakopoulos ve ark., 1992; Yıldız ve ark., 1998; Abdollahzadeh ve ark., 2010). Fakat bu posalar mevsimlik üretilmeleri nedeniyle kısa zamanda çok fazla ürün elde edilmesi, yüksek oranda nem içeriğinden dolayı muhafaza edilme zorluğu ve yapay kurutma işleminin ekstra ekonomik yük oluşturması nedeniyle hayvancılıkta kullanımını sınırlamaktadır (Weiss ve ark., 1997). Diğer taraftan bu posalar tanin ve pektin gibi antibesinsel faktörler içermektedir (King ve Zeidler, 2004; Al-Betawi, 2005; Wadhwa ve Bakshi, 2016). Ruminant hayvanlar rumen fermantasyonu sayesinde bu antibesinsel faktörlerden etkilenmese de kanatlılar için önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bu ve benzeri sebeplerden dolayı yemlerin daha yararlı hale getirilmesi ve besleme değerinin artırılması amacıyla son yıllarda katı-faz fermantasyondan (KFF) yararlanılmaktadır (Joshi ve Devender, 2006; Mukherjee ve ark., 2016). KFF nemin olmadığı veya çok az bulunduğu, suda az veya hiç çözünmeyen katı substratların bulunduğu ortamda mikroorganizmaların kendi doğal ortamındakine benzer şekilde çoğalması ve faaliyet göstermesi olarak tanımlanabilir (Pandey, 2003). KFF ile fungal saf kültürler kullanılarak gerçekleştirilen fermantasyonlarda özellikle tarımsal yan ürünlerin besin madde içeriklerinin zenginleştirildiği ve antibesinsel faktör içeriklerinin (ham selüloz dahil) ciddi bir şekilde azaldığı (Villas-Boas ve ark., 2003; Albuquerque ve ark., 2006; Vendruscolo ve ark., 2008; Ajila ve ark., 2015; Madrera ve ark., 2017) ve hayvan besleme için biyolojik değeri olan enzim, organik asit ve antioksidan gibi bazı aktif maddelerce (Zheng ve Shetty, 2000; Joshi ve Devender, 2006; Ajila ve ark., 2011) zenginleştiği bildirilmiştir.

Altop ve ark. (2019) yürüttükleri çalışmada *Aspergillus niger* ile pamuk tohumu küspesi, ayçiçeği küspesi ve fındık küspesini fermente etmişler en iyi sonucu fındık küspesinde bulmuşlardır. Fermantasyon sonucunda fındık küspesinin ham protein içeriğinin arttığını, yapısal karbonhidratların ise azaldığını rapor etmişlerdir. Domates posasının *Pleurotus ostreatus* ve *Phanerochaete chrysosporium* ile fermantasyonu sonucunda ham kül ve protein içeriklerinin arttığı, toplam redükte şeker, tanin ve pektin içeriklerinin önemli derecede azaldığı saptanmıştır (Yaşar ve Tosun, 2020). Kolza küspesinin *Aspergillus niger* ile 72 saat fermantasyonu sonucunda ham protein içeriğinin arttığı, NDF, glukozinolatlar, izotiyosiyanat ve fitik asit gibi antibesinsel faktörlerin azaldığı bildirilmiştir (Shi ve ark., 2016). Elma posasının *Aspergillus*'ün dört farklı suşu ile 5 günlük fermantasyonu sonucunda proteaz, pektinaz ve selülaz enzim aktivitelerinin arttığı, antibesinsel faktörlerin ise azaldığı saptanmıştır (Zhong-

Tao ve ark., 2009). Başka bir çalışmada ise buğday kepeğinden lipaz üretimi için en ideal mikroorganizmanın *Aspergillus niger* olduğu tespit edilmiştir (Falony ve ark., 2006).

Bu çalışmada literatürdeki sonuçlardan hareketle modern bir biyoreaktör kullanarak *Aspergillus niger* mikroorganizması için en ideal pH, karıştırma hızı ve nem içeriği ayarlanarak elma ve domates posalarını 72 saat boyunca fermantasyona uğratmak ve fermantasyon sonucunda elma ve domates posalarının besin madde içeriklerinin zenginleştirilmesi ve antibesinsel faktörlerin ise azaltılması ve sonuç olarak fonksiyonel yem elde etmek amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Elma ve domates posaları piyasadan taze posa olarak satın alınmış ve tepsilerde 24 °C'de hava sirkülasyonu altında kurutulmuştur. Kurutulan posalar fermantasyon esnasında partiküller arasında uygun hava dolaşımı sağlamak için 3 mm elekten geçirilerek öğütülmüştür. Öğütülen posaların 120 °C'de 15 dk otoklavlanarak sterilizasyonu sağlanmıştır. DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Germany) firmasından satın alınan *Aspergillus niger* van Tieghem, Anamorph (ATCC® 9029™) (*A. niger*) satıcı firmanın önerdiği koşullarda Malt Extract Agar'da 25 °C'de beş gün inkübasyona bırakılarak fermantasyonda kullanılmak üzere çoğaltılarak depolanmıştır. Çalışma kapasitesi 2.5-3 litre LabforEtOH 5 (Infors Ltd., İsviçre), biyoreaktörde toplam hacim 2.5 L'yi geçmeyecek şekilde mikrobiyolojik kabin içinde katı ve sıvı ile doldurularak Tablo 1'deki koşullar altında fermente edilmiştir. Fermantasyon süresi boyunca biyoreaktör peristaltik pompaları sayesinde pH istenilen seviyede tutulmuştur. Fermantasyonda pH'yı ideal seviyede tutmak için asit ve baz tamponu olarak sırasıyla 0.1 M sodyum asetat (pH=1.5) ve 0.1 M sodyum bikarbonat (pH=9.75) kullanılmıştır. Aynı koşullar altında mikroorganizma kullanılmadan da elma ve domates posaları fermente edilmiştir.

Çizelge 1. Fermantasyon koşulları ve deneme deseni

Parametreler	Deneme 1	Deneme 2	Deneme 3	Deneme 4
Mikroorganizma	Yok	<i>A. niger</i>	Yok	<i>A. niger</i>
İnokulant, spor ml ⁻¹	0	2.1x10 ⁶ ±0.03	0	1.8x10 ⁶ ±0.01
Substrat	Elma posası		Domates posası	
pH	4.00-4.10			
Nem, %	91			
Sıcaklık, °C	28			
Hava, L dk ⁻¹	1.50			
Karıştırma, rpm	150			
Örnekleme periyodu, saat	24, 48 ve 72			

Biyoreaktör sisteminden çıkan hava yine filtrelerden geçtikten sonra portatif gaz ölçüm cihazı ile CO₂, CH₄ ve H₂S gazı ölçümlerine tabi tutulmuştur. Fermantasyon süreleri sonunda steril olarak alınan yaş örneklerde mikrobiyolojik analizler TS EN ISO 21527-1/2:2008, tarafından bildirilen koloni oluşturma birimi (kob.) metoduna göre yapılmıştır. Fermente ürünlerde organik asit (asetik, bütirik ve laktik asit) tayinleri Karabulut ve Canbolat (2005), tarafından bildirilen titrimetrik yöntem ile yapılmıştır. Fermantasyon sonucu yaş örnekler etüvde (30-40 °C'de) kurutulduktan sonra kuru madde (KM), ham kül (HK), ham protein (HP), ham selüloz (HS), ADF, NDF, ham yağ (HY) ve toplam redükte şeker (TRŞ), AOAC (1990) tarafından bildirilen ve Karabulut ve Canbolat, (2005)'de verilen metot protokollere göre tespit edilmiştir. Lignin ve metabolik enerji ise hesap yolu tespit edilmiştir. Metabolik enerji (ME) değerlerinin hesabında Janssen (1989), tarafından bildirilen formülden yararlanılmıştır.

Tanin analizleri Chemesova ve Chizhikov (2004)'a göre, pektin ise Wang ve Zhang (1999), tarafından belirtilen yöntemle tespit edilmiştir.

Fermentasyonun 0, 24, 48 ve 72. saatlerinde steril koşullarda bağımsız olarak 3 adet örnek alınmıştır. Örnekler kurutulduktan sonra besin madde analizleri için 3 kez tekrarlanmıştır. Böylece, her bir inkübasyonda 9 adet bağımsız ölçüm yapılmıştır. Her bir yem ve her bir maya suşu ile yapılan fermentasyon sonucu elde edilen yemlerde yürütülen analizlere ait sonuçlar general lineer model (GLM) kullanılarak varyans analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunun önemli bulunması durumunda grup ortalamaları arasındaki farklılıklar ise Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tüm fermentasyonlarda önceden belirlenen pH ve sıcaklık değerlerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Fermantasyonda pH değerlerinde istenilen seviyesi aşması yönünde bir değişim olduğunda biyoreaktör asit/baz tampon çözeltilerden peristaltik pompaları vasıtasıyla kullanarak kısa sürede fermentasyonda pH'ı istenilen seviyede tutarak başarılı bir fermentasyon olmasını sağlamıştır (Çizelge 2). Elma ve domates posasının mikroorganizma kullanılmadan yürütülen tüm fermentasyonlarında herhangi bir mikroorganizma gelişmesi, gaz çıkışı ve kuru madde (KM) oranında değişim olmamıştır.

Literatür çalışmalarında KFF'in ideal nem oranının (özellikle fungallarda) %50-75 arası olduğu bildirilmektedir (Yarkin, 2007). Ancak bu çalışmada *A. niger* ile elma ve domates posasının 72 saatlik fermentasyonları %91 gibi yüksek nem oranında gerçekleştirilmiştir. Elma ve domates posası fermentasyonlarının nem oranının yüksek olmasına karşın mikrobiyal gelişim, besin madde, antibesinsel faktörler ve organik asitler üzerine etkileri incelendiğinde *A. niger*'in yüksek nemli fermentasyonda da kullanılabilceğini göstermektedir.

Elma ve domates posasının *A. niger* ile 72 saatlik fermentasyonları süresi boyunca en fazla CO₂ düzeyi her iki fermentasyonda da %2 olarak fermentasyonun ilk 24. saatinde tespit edilmiştir. Fermantasyonların ilerleyen aşamasında ise azalmıştır. Elma posasının *A. niger* ile fermentasyonu sonucunda substratın KM oranında istatistiksel olarak bir değişim saptanmamıştır (P>0.05). Ancak domates posasının *A. niger* ile 72 saat fermentasyon sonunda KM miktarı 0. saat örneklerin KM miktarına göre %15 oranında artmıştır (P<0.05). Fungal gelişim ise her iki fermentasyonda da fermentasyon süresi boyunca artmış ve bu artış istatistiksel olarak önemli (P<0.05) bulunmuş olup en fazla artış elma posasında fermentasyonun ilk 24 saatinde, domates posasında ise fermentasyonunda 48 saatinde meydana gelmiştir (Çizelge 2). Çalışmada analiz edilen diğer besin madde miktarları kuru madde esasına göre sunulmuştur.

Mikroorganizma kullanılmadan yürütülen fermentasyon çalışmalarında elma ve domates posasının besin madde içeriklerinde istatistiksel olarak önemli (P>0.05) değişim olmamıştır (Çizelge 3). Ancak mikroorganizma kullanılarak fermentasyona tabi tutulan elma ve domates posasının besin madde kompozisyonunda önemli (P<0.05) değişimler tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Elma ve domates posasının *A. niger* ile fermentasyonu sonucunda besin madde içeriklerinde önemli (P<0.05) değişimler saptanmıştır (Çizelge 4). *A. niger* ile elma ve domates posasının KM içeriğinde rakamsal bir değişim söz konusu ise de istatistiksel olarak bu değişim önemsizdir (P>0.05). Elma posasının *A. niger* ile fermentasyonu sonucunda ham kül (HK) içeriği önemli (P>0.05) derecede artmıştır, en fazla artış ise fermentasyonun 48. Saatinde %98 oranında olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan domates posasının HK içeriği ise fermentasyonun 24 ve 48. saatlerinde önemli (P<0.05) düzeyde azalırken fermentasyonun 72. saatinde başlangıç (0. saat) miktarına ile aynı düzeye kadar artmıştır. *A. niger* ile elma posasının fermentasyonunda ham protein (HP) içeriğinde istatistiksel olarak önemli bir değişim tespit edilmemiştir (P>0.05). Ancak domates posasının fermentasyonunda HP içeriği fermentasyonun 48. saatinde %7 oranında artmış ancak fermentasyon sonunda 0. saat HP içeriği ile aynı düzeye kadar düşmüştür (P<0.05). Her iki posanın da fungal fermentasyonu sonucunda ham yağ (HY)

içeriği artmıştır ($P<0.05$). Benzer şekilde elma ve domates posasının ham selüloz, ADF, NDF ve lignin içerikleri fermantasyon esnasında önemli derecede parçalanarak azaldığı tespit edilmiştir ($P<0.05$). Toplam redükte şeker (TRŞ) miktarı ise her iki fermantasyonda da önemli derecede arttığı ve en fazla artışın ise domates posasının fermantasyonunda elde edildiği saptanmıştır ($P<0.05$). TRŞ, HY ve HP içeriklerindeki artışa bağlı olarak elma ve domates posasının metabolik enerji (ME) içeriği de *A. niger* fermantasyonu sonucunda artmıştır.

Çizelge 2. Elma ve domates posasının *A. niger* ile fermantasyon süresi boyunca pH, CO₂, H₂S, CH₄, KM ve fungal gelişimde gözlemlenen değişiklikler

	Parametreler	0. saat	24. saat	48. saat	72. saat
Elma posası	Sıcaklık, °C	28	28	28	28
	pH	4.00±0.08	3.96±0.06	3.95±0.05	3.88±0.05
	CO ₂ , %	1	2	1	1
	H ₂ S, %	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	CH ₄	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	KM, %	9.00±0.00	9.35±0.36	9.14±0.48	9.46±0.31
	Fungal gelişim, spor g ⁻¹	2.1x10 ⁶ ±0.03 ^d	4.2x10 ⁸ ±0.07 ^c	6.6x10 ⁸ ±0.01 ^b	7.2x10 ⁸ ±0.01 ^a
	Domates posası	Sıcaklık, °C	28	28	28
pH		4.10±0.05	4.12±0.01	4.13±0.01	4.15±0.02
CO ₂		<LOD	2	<LOD	1
H ₂ S, %		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
CH ₄		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
KM, %		9.00±0.24 ^d	13.32±0.03 ^a	12.11±0.27 ^b	10.33±0.19 ^c
Fungal gelişim, spor g ⁻¹		1.8x10 ⁶ ±0.01 ^d	2.5x10 ⁸ ±0.03 ^c	1.4x10 ⁹ ±0.02 ^a	8.9x10 ⁸ ±0.01 ^b

<LOD: analitik metodun ölçüm sınırının altında kalmıştır. ^{a, b, c, d}: Farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasında önemli farklar vardır

Çizelge 3. Elma ve domates posasının mikroorganizma kullanılmadan yürütülen fermantasyonda besin madde içeriklerinde meydana gelen değişim

	Besin Madde (KM'de)	0. saat	24. saat	48. saat	72. saat
Elma posası	KM, %	92.36±0.14	92.01±0.28	91.89±0.25	92.01±0.20
	HK, %	1.45±0.05	1.44±0.10	1.47±0.08	1.51±0.10
	HP, %	7.05 ±0.10	7.08 ±0.32	7.28 ±0.20	7.15 ±0.35
	HY, %	0.24±0.07	0.22±0.05	0.22±0.06	0.23±0.10
	HS, %	40.09±1.16	40.22±1.07	40.16±1.01	40.04±1.25
	ADF, %	56.50±0.44	56.50±0.74	56.41±0.55	56.33±0.52
	NDF, %	66.11±1.13	66.00±1.25	65.58±1.05	66.27±1.07
	Lignin, %	16.41	16.05	15.58	16.24
	TRŞ	40.10±1.75	39.05±1.50	39.87±1.44	39.85±1.59
	ME, kkal kg ⁻¹	1648.59	1645.04	1651.26	1647.28
	Domates posası	KM, %	93.06±0.03	94.01±0.03	93.72±0.05
HK, %		4.34±0.10	4.30±0.07	4.31±0.05	4.27±0.10
HP, %		21.22±0.10	21.00±0.08	21.10±0.12	21.14±0.06
HY, %		11.79±0.03	11.74±0.05	11.71±0.06	11.77±0.05
HS, %		37.20±0.05	37.12±0.10	37.14±0.08	37.21±0.13
ADF, %		56.41±0.06	56.41±0.25	56.51±0.18	56.43±0.20
NDF, %		62.34±0.70	62.25±0.68	62.14±0.52	61.85±0.67
Lignin, %		19.21	19.08	19.20	18.55
TRŞ		24.77±1.35	23.81±1.22	24.07±0.95	24.14±1.01
ME, kkal kg ⁻¹		2523.75	2525	2541.05	2521.15

Çizelge 4. Elma ve domates posasının *A. niger* ile fermantasyonunda besin madde içeriklerinde meydana gelen değişim

	Besin Madde (KM'de)	0. saat	24. saat	48. saat	72. saat
Elma posası	KM, %	92.36±0.14	94.45±0.15	94.65±0.06	93.74±0.09
	HK, %	1.45±0.05 ^b	2.49±0.09 ^a	2.87±0.47 ^a	2.27±0.43 ^a
	HP, %	7.05 ±0.10	6.44±0.05	7.30±0.05	6.51±0.66
	HY, %	0.24±0.07 ^c	1.54±0.02 ^a	1.59±0.03 ^a	0.81±0.03 ^b
	HS, %	40.09±1.16 ^a	30.53±0.07 ^b	28.12±0.43 ^c	26.90±0.68 ^d
	ADF, %	56.50±0.44 ^a	41.52±0.02 ^b	38.44±0.40 ^c	39.65±0.18 ^c
	NDF, %	66.11±1.13 ^a	52.51±0.08 ^b	48.67±0.07 ^c	47.72±0.21 ^c
	Lignin, %	16.41	10.99	10.32	12.75
	TRŞ	40.10±1.75 ^b	41.06±0.06 ^b	46.72±0.69 ^a	45.77±0.65 ^a
	ME, kkal kg ⁻¹	1648.59	1995.966	2257.44	2124.41
Domates posası	KM, %	93.06±0.03	95.26±0.02	95.64±0.01	95.67±0.05
	HK, %	4.34±0.10 ^a	3.17±0.12 ^b	3.13±0.20 ^b	4.55±0.22 ^a
	HP, %	21.22±0.10 ^b	21.59±0.38 ^b	22.79±0.36 ^a	21.20±0.06 ^b
	HY, %	11.79±0.03 ^b	12.47±0.03 ^a	12.47±0.02 ^a	12.28±0.17 ^a
	HS, %	37.20±0.05 ^a	27.14±0.30 ^b	25.03±0.09 ^b	24.58±3.75 ^b
	ADF, %	56.41±0.06 ^a	43.73±0.50 ^b	41.85±0.02 ^c	43.93±0.03 ^b
	NDF, %	62.34±0.70 ^a	60.32±0.20 ^b	58.14±0.63 ^c	59.71±0.13 ^c
	Lignin, %	19.21	16.59	16.82	19.35
	TRŞ	24.77±1.35 ^d	29.19±0.35 ^c	31.68±1.75 ^b	35.73±0.01 ^a
	ME, kkal kg ⁻¹	2523.75	2730.70	2854.9	2903.9

^{a,b,c,d}: Farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasında önemli (P<0.05) farklar vardır.

Domates posasının HK içeriği fermantasyon sonucunda değişmezken, elma posasının HK içeriği fermantasyonla birlikte önemli derecede artmıştır. Elma posasının HK içeriğindeki artış literatürdeki sonuçlarla büyük uyum içerisindedir (Assi ve King 2008; Lateef ve ark., 2008; Díaz-Godínez, 2012; Ajila ve ark., 2015; Madrera ve ark., 2017; Yaşar ve Tosun, 2019). Altop ve ark. (2018) fermantasyon esnasında mikroorganizmalar fitaz enzimi salgıladıklarını bunun neticesinde kompleks formdaki fosforların parçalanarak fermente son ürünün HK içeriklerinin artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. KFF ile fermantasyonda kullanılan substratların HP içeriklerinde önemli derecede artış elde edildiğine dair literatürde sonuçlar mevcuttur (Aggelopoulos ve ark. 2014; Kutshik ve ark., 2016; Al-Farsi ve ark., 2019; Bölükbaşı Aktaş ve ark., 2019). Ancak, bu çalışmadaki HP sonuçları literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermemiştir. Bu çalışmada elma posasının HP içeriği fermantasyon sonucunda istatistiksel olarak önemli bir değişim tespit edilmemiştir. Domates posasının fermantasyonunda ise 48 saatinde %7 oranında bir artış gözlemlense de fermantasyon sonucunda bu artış kaybolmuştur. Villas-Boas ve ark. (2003) fermantasyonda (NH₄)₂SO₄ gibi nitrojen kaynaklarının ilave edilmesi substratın HP içeriklerinin önemli derecede artırdığını belirtmiştir. Bu çalışmada substrata katkı maddesi olarak herhangi bir nitrojen kaynağı ilave edilmemiştir. HP açısından benzerlik göstermemesinin nedeni fermantasyona nitrojen kaynağının ilave edilmemesi nedeniyle mikroorganizmaların nitrojen kaynağı olarak HP'yi parçaladıkları düşüncesi ağır basmaktadır. Bu çalışmada her iki posasında HY içeriklerinde artış olmuştur. En fazla HY içeriğindeki artış ise elma posasının 48. saatinde %563 oranında olmuştur. KFF ile substratların HY içeriğinin değişimde çelişkili sonuçlar vardır. Bazı çalışmalarda arttığına (Joshi ve Devender, 2006; You-Ling ve ark., 2013; Madrera ve ark., 2017; Altop ve ark., 2018) ve bazılarında azaldığına (Lateef ve ark., 2008; Agbo ve Prah, 2014; Jannathulla ve ark., 2018; Bölükbaşı Aktaş ve ark., 2019) dair birçok çalışma mevcuttur. Bhargav ve ark. (2008) fungal mikroorganizmalarla sıvı ve katı faz fermantasyonda fungal mikroorganizmaların fitik asit gibi antibesinsel faktörleri parçalayarak çoklu doymamış yağ asitlerine dönüştürdüklerini belirtmiştir. Bu çalışmada HY içeriği artarken tanin

içeriğinin önemli derecede azalmıştır. Bu çalışmada da *A. niger*'in tanini parçalayarak çoklu doymamış yağ asitlerine dönüştürdüğü düşünülmektedir. *A. niger* ile her iki posasının da yapısal karbonhidratları (HS, ADF, NDF ve lignin) önemli derecede azalmıştır. KFF ile yapısal karbonhidratların azaldığına dair birçok çalışma mevcut olup bu çalışmadaki sonuçlar literatürdeki sonuçlarla paralellik göstermektedir (Lateef ve ark., 2008; Altop ve ark., 2018). Krishna (2005) ve Aderemi ve Nworgu, (2007) mikrobiyal fermantasyonda mikroorganizmaların karbon kaynağı olarak yapısal karbonhidratları kullanmak için selüloz gibi enzim salgıladıklarını ve bunun sonucunda HS, ADF, NDF ve lignin azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada da *A. niger*'in karbon kaynağı olarak yapısal karbonhidratları kullandığı bunun neticesinde de HS, ADF, NDF ve lignin azaldığını düşünülmektedir. Genellikle mikrobiyal fermantasyonda mikroorganizmaların karbon kaynağı olarak ilk suda çözünebilir karbonhidratları daha sonra kompleks karbonhidratları tükettiklerine dair literatürde sonuçlar mevcuttur (Xie ve ark. 2016; Kutshik ve ark., 2016; Altop ve ark., 2019). Ancak bu çalışmada *A. niger* ile fermente edilen her iki posanın da TRŞ içeriğinin arttığı saptanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürle uyum göstermemektedir.

Çizelge 5'de görüleceği üzere mikroorganizma kullanılmadan yürütülen elma ve domates posasının fermantasyon çalışmasında asetik asit (AA), bütirik asit (BA), laktik asit (LA) ve toplam organik asit (TOA) içeriklerinde istatistiksel olarak önemli bir değişim saptanmamıştır ($P>0.05$). Ancak *A. niger* ile yürütülen fermantasyonda organik asit içeriklerinin önemli derecede değiştiği tespit edilmiştir ($P<0.05$) (Çizelge 6).

Çizelge 5. Elma ve domates posasının mikroorganizma kullanılmadan yürütülen fermantasyonunda organik asit içeriklerinde meydana gelen değişim

Substrat	Organik Asit	0. saat	24. saat	48. saat	72. saat
Elma posası	AA, %	0.15±0.01	0.12±0.05	0.12±0.05	0.10±0.05
	BA, %	0.05±0.02	0.05±0.02	0.05±0.02	0.05±0.02
	LA, %	2.05±0.11	2.11±0.10	2.10±0.14	2.07±0.10
	TOA, %	2.25±0.14	2.28±0.10	2.27±0.12	2.22±0.09
Domates posası	AA, %	0.41±0.05	0.38±0.10	0.32±0.08	0.40±0.10
	BA, %	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	LA, %	1.12±0.03	1.14±0.11	1.25±0.10	1.20±0.14
	TOA, %	1.53±0.02	1.52±0.05	1.57±0.04	1.60±0.09

^{a,b,c,d}: Farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasında önemli ($P<0.05$) farklar vardır

Elma posasının fungal ile fermantasyonu sonucunda AA ve BA içeriğini rakamsal olarak etkilese de istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur ($P>0.05$). Benzer şekilde fermantasyon domates posasının BA içeriğini de etkilememiştir ($P>0.05$). Diğer taraftan domates posasının fermantasyon sonunda AA içeriği %19 oranında azalmıştır ($P<0.05$). Her iki posanın da fermantasyon sonunda LA içeriklerinin fermantasyon ile birlikte % 195-500 oranları arasında arttığı tespit edilmiştir ($P<0.05$). LA içeriğine bağlı olarak posaların TOA içerikleri de önemli düzeyde artmıştır ($P<0.05$).

A. niger her iki posasında AA ve BA içeriklerini çok fazla etkilemezken LA içeriği ve buna bağlı olarak da TOA içeriği önemli düzeyde artmıştır. KFF ile organik asit üretilebileceğine dair araştırmalar mevcuttur (Raimbault, 1998; Singhania ve ark., 2009; Afşin, 2010; Kurt ve Büyükalaca, 2010; Özşölen 2010; Ravichandran ve Vimala, 2012; Yaşar ve Tosun, 2019). Bu çalışmadaki LA ve TOA içeriğindeki artış literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

Elma ve domates posasının mikroorganizma kullanılmadan yürütülen 72 saatlik fermantasyonu sonucunda tanin ve pektin içeriklerinde rakamsal bir değişim olsa da istatistiksel olarak bu değişim

önemsiz ($P>0.05$) bulunmuştur (Çizelge 6). Diğer taraftan domates ve elma posasının *A. niger* ile yürütülen fermantasyonlarda, tanin ve pektin içeriklerinin önemli ($P<0.05$) şekilde değiştiği gözlenmiştir (Çizelge 7).

Çizelge 6. Elma ve domates posasının *A. niger* ile yürütülen fermantasyonunda organik asit içeriklerinde meydana gelen değişim

Substrat	Organik Asit	0. saat	24. saat	48. saat	72. saat
Elma posası	AA, %	0.15±0.01	0.24±0.10	0.24±0.10	0.24±0.10
	BA, %	0.05±0.02	0.01±0.03	0.01±0.03	0.01±0.03
	LA, %	2.05±0.11 ^d	5.55±0.21 ^c	7.70±0.21 ^a	6.01±0.05 ^b
	TOA, %	2.25±0.14 ^d	5.80±0.14 ^c	7.95±0.14 ^a	6.26±0.02 ^b
Domates posası	AA, %	0.41±0.05 ^a	0.49±0.10 ^a	0.31±0.96 ^{ab}	0.33±0.02 ^b
	BA, %	0.0±0.00	0.0±0.00	0.0±0.00	0.0±0.00
	LA, %	1.12±0.03 ^b	6.69±0.36 ^a	7.19±0.61 ^a	6.58±0.30 ^a
	TOA, %	1.53±0.02 ^c	6.54±0.29 ^b	7.50±0.33 ^a	6.91±0.27 ^{ab}

^{a,b,c,d}: Farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasında önemli ($P<0.05$) farklar vardır

Çizelge 6. Elma ve domates posasının mikroorganizma kullanılmadan yürütülen fermantasyonunda tanin ve pektin içeriklerindeki değişim

Antibesinsel Faktörler		Tanin, %	Pektin, %
Elma posası	0. saat	18.64±0.13	6.15±0.07
	24. saat	18.57±0.03	6.05±0.85
	48. saat	18.60±0.05	6.14±0.48
	72. saat	18.60±0.06	6.27±0.75
Domates posası	0. saat	13.17±0.84	6.36±0.32
	24. saat	13.00±0.05	6.15±0.10
	48. saat	13.14±0.05	6.15±0.05
	72. saat	13.20±0.10	6.27±0.15

^{a,b,c,d}: Farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasında önemli ($P<0.05$) farklar vardır

A. niger ile elma ve domates posasının tanin içerikleri fermantasyon süresince azalmış ve fermantasyon sonunda elma posasında %89, domates posasında ise %81 oranında önemli bir azalma tespit edilmiştir ($P<0.05$). Diğer taraftan fermantasyon sonunda elma posasının pektin içeriği %103 oranında artarken domates posasının pektin içeriği %30 oranında azalmıştır ($P<0.05$).

Çizelge 7. Elma ve domates posasının *A. niger* ile yürütülen fermantasyonunda tanin ve pektin içeriklerindeki

Antibesinsel Faktörler		Tanin, %	Pektin, %
Elma posası	0. saat	18.64±0.13 ^a	6.15±0.07 ^c
	24. saat	2.27±0.01 ^b	16.74±0.95 ^a
	48. saat	2.15±0.001 ^b	12.50±1.08 ^b
	72. saat	2.14±0.003 ^b	12.50±1.08 ^b
Domates posası	0. saat	13.17±0.84 ^a	6.36±0.32 ^a
	24. saat	1.83±0.03 ^d	3.45±0.16 ^c
	48. saat	1.99±0.01 ^c	4.50±0.10 ^b
	72. saat	2.48±0.05 ^b	4.45±0.17 ^b

^{a,b,c,d}: Farklı harfler ile gösterilen ortalamalar arasında önemli ($P<0.05$) farklar vardır

A. niger ile yürütülen fermantasyon sonunda her iki posanın da tanin içeriği azalmıştır. Bu çalışmadaki sonuçların literatürdeki sonuçlar ile büyük benzerlik göstermektedir. Mikrobiyal fermantasyonda mikroorganizmaların tannaz enzimi salgıladığı ve bunun sonucunda tanin içeriğinin

gallik asit, kateşin, glukoz ve gallikateşin gibi daha küçük moleküllere parçalandığını saptanmıştır (Rodriguez ve ark., 2008; Nazarni ve ark., 2016; Shanga ve ark., 2019; Yaşar ve Tosun, 2020). Bu çalışmada da *A. niger*'in tanini daha küçük moleküllere parçaladığı bunun sonucunda da her iki fermantasyonda da tanin içeriğinin azaldığı düşünülmekte, ancak enzim analizi yapılmadığı için bu nedenden dolayı mı yoksa başka bir nedenden dolayı mı azaldığı tam anlaşılamamıştır. Elma posasının fungal fermantasyonu sonucunda pektin içeriğinin artarken domates posasının pektin içeriği önemli düzeyde azalmıştır. Literatürdeki sonuçlara bakıldığında farklı mikroorganizmalarla yürütülen fermantasyon çalışmalarında pektin içeriklerinde benzer sonuçların olmadığı bazı çalışmalarda azalırken (Villas-Boas ve ark., 2003; Ruiz-Aguilar ve ark., 2004; Zhong-Tao ve ark., 2009; Yaşar ve Tosun, 2020) bazılarında arttığı (Altop ve ark., 2018; Tosun ve Yaşar, 2020) tespit edilmiştir.

SONUÇ

Elma ve domates posalarının *A. niger* ile fermantasyonu sonucunda yapısal karbonhidratların ve bazı antibesinsel faktörlerin azalması ve laktik asit içeriğinin önemli derecede artması elde edilen fermente son ürünün hayvan beslemede özellikle de kanatlıların beslenmesinde organik asitlerce zengin katkı maddesi olarak kullanılma olanağı artmıştır, ancak elde edilen bu sonuçların hayvan denemesi ile de desteklenmesine ihtiyaç olduğu sonucuna varılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma TÜBİTAK VHAG 1001 tarafından desteklenmiştir (Proje No:124O629). Finansal desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Abdollahzadeh F, Pirmohammadi R, Fatehi F, Bernousi I, 2010. Effect of feeding ensiled mixed tomato and apple pomace on performance of holstein dairy cows. *Slovak Journal of Animal Science*, 43(1): 31-35.
- AboSiada OA, Negm MS, Basiouny ME, Fouad MA, Elagroudy S, 2017. Nutrient enrichment of agro-industrial waste using solid state fermentation. *Microbiology Research Journal International*, 22(1): 1-11.
- Aderemi F, Nworgu F, 2007. Nutritional status of cassava peels and root sieviate biodegraded with *Aspergillus niger*. *American-Eurasian Journal of Agriculture And Environment Science*, 2: 308-311.
- Afşin M, 2010. Katı Faz Fermantasyon (Solid State Fermentation; SSF) Yöntemiyle *Bacillus Licheniformis ATCC 14580*'den Proteaz Üretimi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Agbo NW, Prah CD, 2014. Evaluation of fermentation period on the proximate composition and tannin concentration of sheanut (*Vitellaria paradoxa*) meal. *Journal of Microbiology and Biotechnology Research*, 4(1): 21-27.
- Aggelopoulos T, Katsieris K, Bekatorou A, Pandey A, Banat IM, Koutinas AA, 2014. Solid state fermentation of food waste mixtures for single cell protein, aroma volatiles and fat production. *Food Chemistry*, 145(4): 710-716.
- Ajila CM, Brar SK, Verma M, Tyagi RD, Valéro JR, 2011. Solid-state fermentation of apple pomace using *Phanerocheate chrysosporium* – Liberation and extraction of phenolic antioxidants. *Food Chemistry*, 126: 1071-1080.
- Ajila CM, Sarma SJ, Brar SK, Godbout S, Cote M, Guay F, Verma M, Valero JR, 2015. Fermented apple pomace as a feed additive to enhance growth performance of growing pigs and its effects on emissions. *Agriculture*, 5(2): 313-329.
- Al-Betawi NA, 2005. Preliminary study on tomato pomace as unusual feedstuff in broiler diets. *Pakistan Journal of Nutrition*, 4(1): 57-63.
- Albuquerque P, Koch M, Trossini F, Esposito TGE, Ninow JL, 2006. Production of *Rhizopus oligosporus* protein by solid state fermentation of apple pomace. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 49: 91-100.

- Al-Farsi M, Bakir AA, Marzouqi HA, Thomas R, 2019. Production of single cell protein from date waste. *Materials Research Proceedings*, 11: 302-312.
- Altop A, Coskun I, Filik G, Kucukgul A, Bekiroglu YG, Cayan H, Gungor E, Sahin A, Erener G, 2018. Amino acid, mineral, condensed tannin, and other chemical contents of olive leaves (*Olea europaea* L.) processed via solid-state fermentation using selected *Aspergillus niger* strains. *Ciencia e Investigacion Agraria*, 45(2): 220-230.
- Altop A, Güngör E, Erener G, 2019. Improvement of nutritional quality of some oilseed meals through solid state fermentation using *Aspergillus niger*. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 7(9): 1411-1414.
- AOAC 1990. Official method of analysis. 15th ed., pp.66-88. Association of official analytical chemists, Washington, DC, USA.
- Assi JA, King AJ, 2008. Manganese amendment and pleurotus ostreatus treatment to convert tomato pomace for inclusion in poultry feed. *Poultry Science*, 87: 1889-1896.
- Bhargav S, Panda BP, Ali M, Javed S, 2008. Solid-state fermentation: An overview. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 22(1): 49-70.
- Bölükbaşı Aktaş ŞC, Dumlu B, Ahmadova R, 2019. Katıfaz fermentasyonu ile arpanın besin değerinin iyileştirilmesi. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 14(3): 315-323.
- Chemesova II, Chizhikov DV, 2004. Determination of tannin content in rhizomes of *Comarum palustre* L. and its tincture by spectrophotometric method. *Rastitel'nye Resursy*, 40(3): 122-130.
- Díaz-Godínez G, 2012. Production of laccases by *Pleurotus ostreatus* in solid-state and submerged fermentation. *Biotechnology of Microbial Enzymes*, A: 99-121.
- Duru AA, Kaya Ş, 2015. Zeytin posası silajının hayvan beslemede kullanım olanakları. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(1): 64-71.
- Falony G, Armas JC, Mendoza JCD, Hernández JLM, 2006. Production of extracellular lipase from *Aspergillus niger* by solid-state fermentation. *Food Technology and Biotechnology*, 44 (2): 235-240.
- Jannathulla R, Dayal JS, Ambasankar K, Muralidhar M, 2018. Effect of *Aspergillus niger* fermented soybean meal and sunflower oil cake on growth, carcass composition and haemolymph indices in *Penaeus vannamei* Boone, 1931. *Aquaculture*, 486(3): 1-8.
- Janssen WMMA, 1989. European Table of Energy Values for Poultry Feedstuffs. Spelderholt Institute for Poultry Research and Information Services, ISBN 9071463273, 9789071463273, S: 104.
- Joshi VK, Devender A, 2006. Solid state fermentation of apple pomace for the production of value added products. *Natural Product Radiance*, 5(4): 289- 296.
- Karabulut, A., Canbolat, Ö., 2005. Yem Değerlendirme ve Analiz Yöntemleri. Uludağ Üniversitesi Yayınları No:2.05.048.0424, s.63-132 ve 356-360 Bursa-Türkiye.
- King AJ, Zeidler G, 2004. Tomato pomace may be a good source of vitamin E in broiler diets. *California Agriculture*, 58(1): 59-62.
- Krishna CH, 2005. Solid-state fermentation systems- an overview. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25: 1-30.
- Kurt S, Buyukalaca S, 2010. Yield performances and changes in enzyme activities of *Pleurotus* spp. (*P. ostreatus* and *P. sajor-caju*) cultivated on different agricultural wastes. *Bioresource Technology*, 101: 3164-3169.
- Kutshik JR, Usman AM, Ali-Dunkrah U, 2016. Comparative study of protein enrichment of lignocellulose wastes using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) for Animal Feeds. *Journal of Biotechnology and Biochemistry*, 2(7): 73-77.
- Lateef A, Oloke JK, Kana EBG, Oyeniyi SO, Onifade OR, Oyeleye AO, Oladosu OC, Oyelami AO, 2008. Improving the quality of agro-wastes by solid-state fermentation: enhanced antioxidant activities and nutritional qualities. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24(10): 2369-2374.
- Madrera RR, Bedrinana RP, Valles BS, 2017. Enhancement of the nutritional properties of apple pomace by fermentation with autochthonous yeasts. *Food Science and Technology*, 79(6):27-33.
- Mukherjee R, Chakraborty R, Dutta A, 2016. Role of fermentation in improving nutritional quality of soybean meal a review. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 29: 1523-1529.

- Nazarni R, Purnama D, Umar S, Eni H, 2016. The effect of fermentation on total phenolic, flavonoid and tannin content and its relation to antibacterial activity in jaruk tigarun (*Crataeva nurvala*, Buch HAM). *International Food Research Journal*, 23(1): 309-315.
- Özşölen F, 2010. Production of ligninolytic enzymes with solid state fermentation, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Pandey A, 2003. Solid-state fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, 13: 81-84.
- Raimbault M, 1998. General and microbiological aspects of solid substrate fermentation. *Electronic Journal of Biotechnology*, 1(3): 1-15.
- Ravichandran S, Vimala R, 2012. Solid state and submerged fermentation for the production of bioactive substances: a comparative study. *International Journal of Science and Nature*, 3(3): 480-486.
- Rodríguez H, Rivas B, Cordovés CG, Muñoz R, 2008. Degradation of tannic acid by cell-free extracts of *Lactobacillus plantarum*. *Food Chemistry*, 107(2): 664-670.
- Ruiz-Aguilar GM, Rios-Leal E, Tomasini-Campocosio A, Veloz-Rodriguez R, Barajas-Aceves M, Rodriguez-Vazquez R, 2004. Effect of culture parameters on the degradation of hydrolyzable tannin extracted from cascalote by *Aspergillus niger*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 73(1): 45-52.
- Shanga YF, Cao H, Ma YL, Zhang C, Ma F, Wang CX, Ni XL, Lee WJ, Wei ZJ, 2019. Effect of lactic acid bacteria fermentation on tannins removal in Xuan Mugu fruits. *Food Chemistry*, 274(5): 118-122.
- Shi C, He J, Yu J, Yu B, Mao X, Zheng P, Huang Z, Chen D, 2016. Physicochemical properties analysis and secretome of *Aspergillus niger* in fermented rapeseed meal. *PLoS ONE* 11(4): 1-8.
- Singhaniaa RR, Patel AK, Soccol CR, Pandey A, 2009. Recent advances in solidstate fermentation. *Journal Biochemical Engineering*, 44: 13-18.
- Tosun R, Yaşar S, 2020. Nutritional enrichment of apple pomace by fungal fermentations. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(3): 754-761.
- TS EN ISO 21527-1/2, 2008. Erişim Tarihi:25.04.2017. intweb.tse.org.tr
- Vasta V, Nudda A, Cannas A, Lanza M, Priolo A. 2008. Alternative feed resources and their effects on the quality of meat and milk from small ruminants. *Animal Feed Science and Technology*, 147: 223-246.
- Vendruscolo F, Albuquerque PM, Streit F, Esposito E, Ninow JL, 2008. Apple pomace: A versatile substrate for biotechnological applications. *Critical Reviews in Biotechnology*, 28(1): 1-12.
- Villas-Boas SG, Esposito E, De Mendonca MM, 2003. Bioconversion of apple pomace into a nutritionally enriched substrate by *Candida utilis* and *Pleurotus ostreatus*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 19(5):461-467.
- Wadhwa M, Bakshi MPS, 2016. Application of wastederived proteins in the animal feed industry. Oxford: Academic Press, s.161-192. Oxford-England.
- Wang XP, Zhang WY, 1999. Study on the determination and utilization of the pectin in haw. *Quarterly of Forest By-Product and Speciality in China*, 9(1): 13-14.
- Weiss, WP, Frobose DL, Koch ME, 1997. Wet tomato pomace ensiled with corn plants for dairy cows. *Journal of Dairy Science*, 80: 2896-2900.
- Xie PJ, Huang LX, Zhang CH, Zhang YL, 2016. Nutrient assessment of olive leaf residues processed by solid-state fermentation as an innovative feedstuff additive. *Journal of Applied Microbiology*, 121(1): 28-40.
- Yannakopoulos AL, Tserveni-Gousi AS, Cristaki EV, 1992. Effect of locally produced tomato meal on the performance and the egg quality of laying hens. *Animal Feed Science and Technology*, 36(1-2): 53-57.
- Yarkin Z, 2007. İki farklı fermentasyon tekniği ile *Aspergillus sclerotiorum*'dan Amilaz üretimi ve nişasta hidrolizinde kullanılması, Trakya Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Yaşar S, Tosun R, 2019. Increased organic acid production and decreased phytate phosphorus by high level of water content of *Bacillus subtilis* ATCC PTA-6737 fermentation of soybean meal. *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies*, 76(1): 1-8.
- Yaşar S, Tosun R, 2020. Improving nutritional qualities of tomato pomace by *Pleurotus ostreatus* and *Phanerochaete chrysosporium* fermentation. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 23(2): 528-536.

- Yıldız G, Dikicioğlu T, Saçaklı P, 1998. Yumurta tavuğu rasyonlarında kurutulmuş elma posası ve enzim kullanılması. Türk Veteriner Hekimliği Dergisi, 10(3): 34-39.
- You-Ling G, Cai-Sheng W, Qiu-Hua Z, Guo-Ying Q, 2013. Optimization of solidstate fermentation with *Lactobacillus brevis* and *Aspergillus oryzae* for trypsin inhibitor degradation in soybean meal. Journal of Integrative Agriculture, 12(5): 869-876.
- Zheng ZX, Shetty K, 2000. Solid state production of polygalacturonase by *Lentinusedodes* using fruit processing wastes. Process Biochemistry, 35(8): 825-830.
- Zhong-Tao S, Lin-Mao T, Cheng L, Jin-Hua D, 2009. Bioconversion of apple pomace into a multienzyme bio-feed by two mixed strains of *Aspergillus niger* in solid state fermentation. Electronic Journal of Biotechnology, 12(1): 1-9.

Farklı Zamanlarda Yapılan Yaprak Alma ve Uç Alma Uygulamalarının Üzümde Tane Özellikleri Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi

İlknur KORKUTAL^{1*}, Elman BAHAR¹, Arzu ZİNNİ²

ÖZET: Bu araştırmada yaprak alma ve uç alma uygulamalarının 110R anacı üzerine aşılı Michele Palieri eşidinin tane özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışma 2018-2019 ve 2019-2020 sezonlarında, Tekirdağ merkez Karaevli Köyü'nde bulunan 10 yaşlı omcalarda yürütölmüştür. Denemede tane tutumu (TT), iri koruk (İK) ve ben düşme (BD) olmak üzere üç ayrı dönemde dört farklı yaprak alma ve uç alma uygulaması [Kontrol (yaprak alma yok-uç alma yok), YAY-UA (yaprak alma yok-uç alma var), YA-UAY (yaprak alma var-uç alma yok), YA-UA (yaprak alma var-uç alma var)] yapılmıştır. Tane özellikleri (en-boy, yaş-kuru ağırlık, hacim, özağırlık) ve verim özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada, Tekirdağ ili koşullarında yüksek kollu T terbiye şekli ile terbiye edilmiş olan Michele Palieri üzüm çeşidinde kaliteli sofralık üzüm elde edilebilmesi amacıyla yaprak alma ve uç alma uygulamalarının tavsiye edilebilir olduğu; ayrıca bu uygulamaların İri Koruk ve Tane Tutumu dönemlerinde yapılmasının üzüm kalitesini artıracadı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Michele Palieri, yaprak alma, uç alma, sofralık üzüm, tane özellikleri

Determination the Effects of Leaf Removal and Topping at Different Times on the Grape Berry

ABSTRACT: In this study, the effects of leaf removal and topping applications at different times on the berry properties of cv. Michelle Palieri grafted on 110R rootstock were evaluated. This research was conducted on to the 10 years old grapevines in the village of Karaevli in Tekirdag, Thrace Region in 2018-2019 and 2019-2020. There were three different application periods [Berry Set (BS), Bunch Closure (BC), Veraison (V)] and four different applications [Control (C), No Leaf Removal-Topping (NLR-T), Leaf Removal-No Topping (LR-NT), Leaf Removal-Topping (LR-T)] in the research. Berry characteristics (width-length, fresh-dry weight, volume, density) and yield characteristics were determined. In the terms of berry characteristics and yield characteristics LR-T application provided the desired properties in addition to the Bunch Closure and Veraison period. As a result in order to high quality grape berry in cv. Michele Palieri as an LR-T application in BC and V periods can be proposed.

Keywords: Michele Palieri, leaf removal, topping, table grape, berry characteristics

¹ İlknur KORKUTAL (Orcid ID: 0000-0002-8016-9804), Elman BAHAR (Orcid ID: 0000-0002-8842-7695), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakóltesi, Bae Bitkileri Bölümü, Tekirdağ, Türkiye

² Arzu ZİNNİ (Orcid ID: 0000-0003-2410-4747), TÜRAM Tarım Lisesi, Gümüşyaka Merkez Mahallesi, 34580 Silivri-İstanbul, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İlknur KORKUTAL, e-mail: ikorkutal@nku.edu.tr

Bu alışma Arzu ZİNNİ'nin Yüksek Lisans Tezi'nden üretilmiştir.

GİRİŞ

Bağcılıkta verim önemlidir ve verim asmada bulunan kışlık gözleri akla getirmektedir. Kışlık gözlerin içinde bulunan salkım taslakları gelecek yıl vejetasyon döneminde salkımları oluşturacaktır (Dardeniz ve Kısmalı, 2005; Önder ve Dardeniz, 2015). Asmada verimin; salkım sayısı, tane iriliği ve salkımdaki tane sayısı ile ilgili olduğu bilinmektedir (Çelik, 1999). Öte yandan Çelik ve ark. (1998) yaprak alma ve uç alma gibi yaz budaması uygulamalarının verimi olumlu yönde etkilediğini belirtmişlerdir. Yaz budamaları; filiz ve obur alma, sürgünlerde uygulanan işlemler (uç alma, tepe alma, koltuk alma), yaprak alma ve salkımlarda uygulanan işlemlerdir. Sürgün ucunun 7-15 cm'lik kısmının alınarak asmalara şekil verilmesi işlemi uç alma olarak tanımlanmaktadır. Uç alma; rüzgar zararının azaltılması ve tane tutumunu artırmak amacıyla uygulanmaktadır (Korkutal ve ark., 2018b). Yaprak alma; yaşlı, gölge yapan ve havalandırmayı engelleyen yaprakların alınması işlemidir. Yaprak alma uygulaması özellikle sofralık üzüm çeşitlerinde salkımların daha iyi renklenmelerini sağlamak amacıyla uygulanır (Yükse ve Ateş, 2020). Bu uygulamaların amacı, asmalarda büyüme ve gelişmeyi, asmaların devamı olan gövde, kollar ve budama sırasında bırakılan bir yaşlı dallar üzerinde yoğunlaştırarak bu kısımların daha sağlıklı ve kuvvetli gelişmesini sağlamaktır (Candar, 2018). Yaprak alma ve uç alma uygulamalarının sıcak ekolojilerde, koltuk sürgünlerinin gelişmesi uyarılarak salkımların güneşten korunması ve nemli ekolojilerde asmaların açılarak salkımların ışık ve havadan daha iyi yararlanmasının sağlanması amaçlarını kapsadığı için yapıldığı görülmüştür (Ağaoğlu, 2002).

Bu çalışmanın amacı Michele Palieri üzüm çeşidinde yaprak alma ve uç alma uygulamalarının ve bu uygulamaların gerçekleştirilme dönemlerinin tane özellikleri üzerine etkisini belirlemektir.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Araştırma Trakya Bölgesi, Tekirdağ ili Karaevli Köyü'nde, 10 yaşındaki Michele Palieri/110R aşu kombinasyonuna sahip omcalarda 2018-2019 ve 2019-2020 yıllarında olmak üzere iki vejetasyon periyodunda yürütülmüştür. Omcalar 'T' terbiye sisteminde, 2.5 x 1.5m sıra arası ve sıra üzeri mesafeye ve 170 cm gövde yüksekliğine sahiptir.

Yöntem

Çalışmada, Tane Tutumu (TT), İri Koruk (İK) ve Ben Düşme (BD) dönemlerinde gerçekleştirilen yaprak alma ve uç alma uygulamaları aşağıdaki gibidir;

Yaprak Alma Yok-Uç Alma Yok (Kontrol): Tane tutumu, iri koruk ve ben düşme dönemlerinde uç alma ve yaprak alma yapılmamıştır.

Yaprak Alma Yok-Uç Alma (YAY-UA): Tane tutumu, iri koruk ve ben düşme dönemlerinde uç alma işlemi son salkımdan itibaren 8-10 yaprak sayılmış ve uç alma işlemi bu bölgeden kesmek suretiyle yapılmıştır. Yaprak alma yapılmamıştır; aynı zamanda uç alma işlemi sırasında sürgün koltuklarındaki yaprak sayısı 3 adete düşürülmüştür.

Yaprak Alma-Uç Alma Yok (YA-UAY): Tane tutumu, iri koruk ve ben düşme dönemlerinde ilk 4 yaprak alınmış ve uç alma işlemi yapılmamıştır.

Yaprak Alma-Uç Alma (YA-UA): Tane tutumu, iri koruk ve ben düşme dönemlerinde ilk 4 yaprak alınmış ve uç alma işlemi son salkımdan itibaren 8-10 yaprak sayılarak uç alma işlemi bu bölgeden kesmek suretiyle yapılmıştır. Aynı zamanda uç alma işlemi sırasında sürgün koltuklarındaki yaprak sayısı 3 adete düşürülmüştür.

Araştırma Tesadüf Blokları Deneme Deseninde, üç farklı uygulama zamanı ve dört farklı Yaprak Alma + Uç Alma uygulaması, her blokta üç omca ve iki tekerrürlü olacak şekilde toplam 72 omca ile yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar MSTAT-C ve JMP (SAS, ABD) istatistik paket programları ile değerlendirmeye tabi tutulmuş ve istatistiki farkları ortaya koymak amacıyla LSD testi kullanılmıştır.

Yaprak Alma ve Uç Alma uygulamalarının ve dönemlerinin etkilerini saptamak amacıyla fenolojik gelişme aşamalarının tarihleri Tekirdağ Meteoroloji Müdürlüğü'nden (TMM, 2019) alınarak Lorenz ve ark. (1995)'e göre kaydedilmiştir. Tane özellikleri her asmadan alınan 20 tanede; tane eni (mm), tane boyu (mm), tane yaş ağırlığı (g), tane kuru ağırlığı (g), tane hacmi (cm³) ve tane özağırlığı (g L⁻¹) hesaplanmıştır (OIV, 2009). Ayrıca hasat değerleri homojen olarak seçilmiş olan omcalarda asma başına verim kg omca⁻¹ olarak sunulmuştur.

İklim verileri ve fenolojik gelişme aşamaları

Tekirdağ'da 2018 yılı ortalama sıcaklığı 15.53°C ve 2019 yılı ortalama sıcaklığı ise 15.61°C olarak bulunmuştur. Uzun yıllar ortalaması olan 14.08°C'nin yaklaşık olarak 1.5°C'nin üstünde olduğu görülmüştür. 2018-2019 yılları için en sıcak ay Ağustos ayıdır. 2018 yılı için ortalama oransal nem %76.26 ve 2019'da ise %70.49'dur. Vejetasyon döneminde güneşlenme süresi 2018 yılı için 1359.6 saat ve 2019 yılında ise 1540.1 saattir. Yıllık toplam yağış miktarına baktığımızda sırasıyla; 675.00 mm ve 334.60 mm olarak tespit edilmiştir. Uzun yıllar yağış ortalaması 589.10 mm ile karşılaştığımızda 2018 yılı uzun yıllar yağış ortalamasını (85.90 mm fazla) geçerken 2019 yılının oldukça düşük (340.4 mm eksik) olduğu sonucu ortaya çıkmıştır (TMM, 2020). Bu sonuçlar doğrultusunda 2019 yılının kurak geçtiği sonucu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 1. Fenolojik dönemler

Uygulama Dönemleri	Başlangıç Tarihleri	Bitiş Tarihleri
Tane Tutumu (EL 27)	06.06.2018	15.06.2019
İri Koruk (EL 31)	26.06.2018	05.07.2019
Ben Düşme (EL 35)	25.07.2018	03.08.2019

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tane ve verim özellikleri

Tane eni (mm)

Farklı dönemlerde yapılan yaprak alma ve uç alma uygulamalarının tane eni üzerine etkisi incelendiğinde Yıl Ana Etkisi (YAET), Uygulama Ana Etkisi (UAET), Dönem Ana Etkisi (DAET) istatistiki olarak p<0.05 seviyesinde önemli bulunmuştur. UAET x DAET interaksyonlarının ise istatistiki olarak önemli olmadığı görülmüştür (Çizelge 2).

YAET'ne göre birinci önem grubunda 2018 (22.00 mm) yılı ve son önem grubunda ise 2019 yılının (21.22 mm) yer aldığı belirlenmiştir. UAET incelendiğinde birinci önem grubunda Kontrol (21.92 mm) uygulamasının yer aldığı tespit edilmiştir. DAET bakımından TT dönemi (21.99 mm) birinci önem grubunda yer almıştır. UAET x DAET interaksyonunun YA-UA x TT (22.39 mm) interaksyonu p<0,05'e göre en yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır.

Cabernet-Sauvignon üzüm çeşidinde kontrollü yaprak alma uygulamasıyla tane iriliğinin değişmediği tespit edilmiştir (Kotseridis ve ark., 2012). Sabır ve ark. (2010) uç almanın tane ağırlığı üzerine etkisini araştırmış ve kontrol uygulamasının en yüksek değeri aldığını tespit etmişlerdir.

Korkutal ve ark. (2018a) uç alma uygulamasının tane eni değerini düşürdüğü bildirmişlerdir. Kılıç (2019), yapılan yaz budaması uygulamalarıyla tane eni değerinin değişmediğini belirtmiştir. Önceki çalışmalarda uç alma uygulamasıyla tane eninin azaldığı veya değişmediği görülürken; çalışmamızda tane eninin uç alma uygulamasıyla arttığı görülmüş ve elde ettiğimiz bulgular önceki çalışmalarla çelişmiştir. Bu durumun çeşit farkından ve uygulamaların yapıldığı zamanlarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 2. Uygulama ve zamanlara göre tane eni değerleri

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				DAET	Ana Etkiler	
		Kontrol	YAY-UA	YA-UAY	YA-UA		YAET	
TT	2018	21.68	21.62	22.60	22.65	21.99 a		
	2019	22.55	21.14	21.60	22.13			
	Yıl Ort.	22.12	21.38	22.10	22.39			
İK	2018	22.06	21.90	20.83	22.19	21.38 b	22.00 A (2018)	21.22 B (2019)
	2019	21.67	21.32	20.59	20.48			
	Yıl Ort.	21.87	21.61	20.71	21.34			
BD	2018	22.88	21.69	21.26	22.70	21.46 b		
	2019	20.70	20.85	20.78	20.84			
	Yıl Ort.	21.79 A	21.27 AB	21.02 B	21.77 A			
UAET		21.92 A	21.42 BC	21.27 C	21.83 AB			

YAET (Yıl Ana Etkisi) LSD %5=0.347 (Büyük harf ve italik yazılmıştır), DAET (Dönem Ana Etkisi) LSD %5=0.425 (Küçük harfle yazılmıştır), UAET (Uygulama Ana Etkisi) LSD %5=0.474 (Büyük harfle yazılmıştır)

Tane boyu (mm)

Farklı dönemlerde yapılan yaprak alma ve uç alma uygulamalarının tane boyu üzerine etkileri Çizelge 3'te verilmiştir. UAET istatistiki olarak önemli olmayıp; YAET, DAET ve UAET x DAET interaksiyonu istatistiki olarak önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

Çizelge 3. Uygulama ve zamanlara göre tane boyu değerleri

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				DAET	Ana Etkiler	
		Kontrol	YAY-UA	YA-UAY	YA-UA		YAET	
TT	2018	24.55	24.67	26.94	25.78	25.68 a		
	2019	26.21	25.19	25.90	26.24			
	Yıl Ort.	25.38	24.93	26.42	26.01			
İK	2018	24.98	26.78	23.96	25.43	25.06 ab	25.46 A (2018)	25.06 B (2019)
	2019	25.16	24.97	24.18	25.06			
	Yıl Ort.	25.07	25.88	24.07	25.25			
BD	2018	26.76	25.06	25.15	25.54	25.04 b		
	2019	24.11	24.26	24.86	24.65			
	Yıl Ort.	25.44	24.66	25.01	25.10			
UAET		25.29	25.15	25.16	25.45			

YAET LSD %5=0.288 (Büyük harf ve italik yazılmıştır), DAET LSD %5=0.353 (Küçük harfle yazılmıştır), UAETxDAET LSD %5=1.046

UAET incelendiğinde istatistiki olarak önemli bulunmamış olup; en yüksek değer (25.45 mm) YA-UA uygulamasında olduğu görülmüştür. DAET verileri istatistiki olarak $p<0.05$ seviyesinde önemli olduğu saptanmıştır. TT dönemi (25.68 mm) birinci önem grubunda yer aldığı ortaya çıkmıştır. UAET x DAET interaksiyonları için; YA-UAY x TT (26.42 mm) interaksiyonunun birinci önem grubunda yer aldığı belirlenmiştir. YAET'de 2018 yılı 25.46 mm ile birinci önem grubunda olduğu kaydedilmiştir.

Cabernet-Sauvignon üzüm çeşidinde yapılmış olan çalışmada; kontrollü yaprak alma uygulamasıyla tane iriliğinin değişmediği görülmüştür (Kotseridis ve ark., 2012). Red Globe çeşidinde tane boyunun değişmediği belirlenmiştir (Kılıç, 2019). King's Ruby ve 2B-56 üzüm çeşitlerinde yapılan çalışmada, Sabır ve ark. (2010) uç alma uygulamasının tane boyu üzerine etkisini araştırmış olup; King's

Ruby üzüm çeşidinde tane boyunun artmış ve 2B-56 üzüm çeşidinde ise etkisi olmadığı saptanmıştır. Araştırmamızla benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Tane yaş ağırlığı (g)

Tane yaş ağırlığı kriteri incelendiğinde UAET ve YAET istatistiki olarak $p < 0.05$ seviyesinde önemli bulunmuştur. DAET ve UAET x DAET etkileşimlerinin ise istatistiki olarak önemli olmadığı kaydedilmiştir (Çizelge 4). UAET incelendiğinde YA-UA (8.30 g), Kontrol (8.11 g) uygulamalarının birinci önem grubunda yer aldığı kaydedilmiştir. DAET bakımından İK dönemi (8.03 g) en yüksek etkide olduğu ortaya çıkmıştır. UAET x DAET etkileşiminin en yüksek değeri YA-UA x İK (8.55 g) kombinasyonu olarak bulunmuştur. YAET'ne göre 8.47 g ile 2018 yılı ortalamasının birinci önem grubunda yer aldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4. Uygulama ve zamanlara göre tane yaş ağırlığı değerleri

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler	
		Kontrol	YAY-UA	YA-UAY	YA-UA	DAET	YAET
TT	2018	7.73	7.90	8.39	9.65	7.81	
	2019	7.86	6.94	7.09	6.96		
	Yıl Ort.	7.80	7.42	7.74	8.31		
İK	2018	9.08	9.15	6.95	9.56	8.03	8.47 A (2018)
	2019	7.50	7.29	7.24	7.53		
	Yıl Ort.	8.29	8.22	7.10	8.55		
BD	2018	8.90	7.48	8.45	8.49	7.81	
	2019	7.62	6.98	6.94	7.64		
	Yıl Ort.	8.26	7.23	7.70	8.07		
UAET		8.11 A	7.62 B	7.50 B	8.30 A		

YAET LSD %5=0.345 (Büyük harf ve italik yazılmıştır), UAET LSD %5=0.455 (Küçük harfle yazılmıştır)

Bubola ve ark. (2019) araştırmalarında Istriyan Malvasia üzümlerinde yaprak alma uygulamalarının tane ağırlığını önemli derecede artırdığı kaydedtikleri görülmüştür. Dimovska ve ark. (2000) Beogradska Besemena üzüm çeşidinde yaptıkları çalışmada; uç alma yapılmasının tane yaş ağırlığını artırdığını belirlemişlerdir. Önceki çalışmalarda uç alma ve yaprak alma uygulamalarının tane ağırlığı üzerine yapılan araştırmaların çalışmamız ile aynı doğrultuda olduğu görülmüştür.

Tane kuru ağırlığı (g)

Farklı dönemlerde yapılan yaprak alma ve uç alma uygulamalarının tane kuru ağırlığı üzerine etkisi incelendiğinde Uygulama Ana Etkisinin önemli olduğu görülmüştür ($p < 0.05$). Ancak YAET, DAET ve UAET x DAET etkileşimleri istatistiki olarak önemli bulunmamıştır (Çizelge 5).

UAET incelendiğinde birinci önem grubunda YA-UA (1.33 g) uygulamasının yer aldığı tespit edilmiştir. DAET değerlerinin birbirine yakın olduğu belirlenmiştir. En yüksek etkinin BD döneminde (1.26 g) olduğu kaydedilmiştir. Tane kuru ağırlığı değerleri birbirine yakın olup; 2018 yıl ortalaması az bir farkla da olsa en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. UAET x DAET etkileşimleri için; en yüksek değeri 1.37 g ile YA-UA x İK kombinasyonunun aldığı kaydedilmiştir.

Korkutal ve ark. (2017) Syrah üzüm çeşidinde farklı zamanlarda yapılan yaprak alma uygulamalarının tane kuru ağırlığını yükseltici etkisi olduğu belirlenmişlerdir. Araştırma sonuçlarımızın araştırmacıların bulgularında olduğu gibi farklı dönemlerde yapılan yaprak alma ve uç alma uygulamalarının tane kuru ağırlığı üzerine etkisinin düşük olmasına rağmen; YA-UA uygulamasının istatistiki olarak artırıcı etkisi olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Farklı Zamanlarda Yapılan Yaprak Alma ve Uç Alma Uygulamalarının Üzümde Tane Özellikleri Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi

Çizelge 5. Uygulama ve zamanlara göre tane kuru ağırlığı değerleri

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler	
		Kontrol	YAY-UA	YA-UAY	YA-UA	DAET	YAET
TT	2018	1.16	1.19	1.20	1.50	1.24	
	2019	1.29	1.19	1.23	1.18		
	Yıl Ort.	1.23	1.19	1.22	1.34		
İK	2018	1.27	1.24	1.10	1.38	1.25	1.26 (2018)
	2019	1.29	1.14	1.23	1.35		
	Yıl Ort.	1.28	1.19	1.17	1.37		
BD	2018	1.35	1.21	1.31	1.29	1.26	
	2019	1.32	1.13	1.15	1.31		
	Yıl Ort.	1.34	1.17	1.23	1.30		
UAET		1.28 AB	1.18 C	1.20 BC	1.33 A		

Yıl Ort. İçin; UAET LSD %=0.091 (Büyük harfle yazılmıştır)⁴Tane hacmi (cm³)

Farklı dönemlerde yapılan yaprak alma ve uç alma uygulamalarının tane hacmi üzerine etkisi Çizelge 6'da verilmiştir. YAET ve DAET istatistiki olarak önemli; UAET, UAET x DAET interaksiyonunun ise istatistiki olarak önemli olmadığı belirlenmiştir (p<0.05).

UAET'ne göre YA-UA uygulamasının (7.85 cm³) en yüksek değeri aldığı görülmüştür. DAET için; TT (7.72 cm³) ve İK (7.55 cm³) dönemlerinin birinci önem grubunda oldukları açıktır. Tane hacmi üzerine YAET bakımından 2018 yılı 8.45 cm³ ile birinci önem grubunda olduğu kaydedilmiştir. UAET x DAET interaksiyonları açısından; en yüksek değer YA-UA x TT (8.27 cm³) interaksiyonundan alınmıştır.

Çizelge 6. Uygulama ve zamanlara göre tane hacmi değerleri

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler	
		Kontrol	YAY-UA	YA-UAY	YA-UA	DAET	YAET
TT	2018	7.92	8.23	8.00	9.39	7.72 a	
	2019	7.59	6.51	7.01	7.15		
	Yıl Ort.	7.76	7.37	7.51	8.27		
İK	2018	8.52	9.83	7.95	8.82	7.55 a	8.45 A (2018)
	2019	6.72	6.49	5.87	6.18		
	Yıl Ort.	7.62	8.16	6.91	7.50		
BD	2018	8.32	7.32	7.78	9.38	7.16 b	
	2019	6.11	6.01	6.22	6.16		
	Yıl Ort.	7.22	6.67	7.00	7.77		
UAET		7.52	7.40	7.14	7.85		

YAET LSD %5=0.237 (Büyük harf ve italik yazılmıştır), DAET LSD %5=0.290 (Küçük harfle yazılmıştır)

Araştırma sonucunda farklı dönemlerde yapılan yaprak alma ve uç alma uygulamalarıyla tane hacminin arttığı saptanmıştır.

Çizelge 7. Uygulama ve zamanlara göre tane özağırlığı değerleri

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler	
		Kontrol	YAY-UA	YA-UAY	YA-UA	DAET	YAET
TT	2018	0.98	0.98	1.05	1.03	1.01 b	
	2019	1.04	1.06	1.01	0.97		
	Yıl Ort.	1.01	1.02	1.03	1.00		
İK	2018	1.07	0.93	0.88	1.08	1.08 a	1.01 B (2018)
	2019	1.12	1.12	1.24	1.22		
	Yıl Ort.	1.10	1.03	1.06	1.15		
BD	2018	1.07	1.03	1.09	0.92	1.11 a	
	2019	1.25	1.16	1.12	1.24		
	Yıl Ort.	1.16	1.10	1.11	1.08		
UAET		1.09	1.05	1.07	1.08		

YAET LSD %5=0.029 (Büyük harf ve italik yazılmıştır), DAET LSD %5=0.035 (Küçük harfle yazılmıştır)

Tane özağırlığı (g/L)

Tane özağırlığı üzerine uygulamaların ve yapılış zamanlarının etkisi incelendiğinde YAET ve DAET istatistiki olarak $p < 0.05$ seviyesinde önemli bulunmuştur (Çizelge 7). UAET, UAET x DAET interaksiyonlarının ise istatistiki olarak önemli olmadığı görülmüştür. UAET incelendiğinde rakamların birbirine çok yakın; Kontrol (1.09 g L^{-1}) uygulamasının en yüksek değer grubunda yer aldığı tespit edilmiştir. DAET bakımından BD (1.11 g L^{-1}) ve İK (1.08 g L^{-1}) dönemlerinin birinci önem grubunda yer aldığı kaydedilmiştir. UAET x DAET interaksiyonları için; Kontrol x BD (1.16 g L^{-1}) ve YA-UA x İK (1.15 g L^{-1}) kombinasyonlarının en yüksek değerinde olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. YAET'ne göre birinci önem grubunda 2019 yılının (1.29 g L^{-1}) yer aldığı belirlenmiştir. Bahar ve Öner (2015)'in Cabernet-Sauvignon üzüm çeşidinde yaptıkları çalışmada yaprak alma uygulamalarının tane özağırlığını artırdığı bulunmuştur. Çalışmada uygulama ve dönemlerin tane özağırlığı üzerine etkisi olmadığı görülmüştür. Bu durumun çeşit farklılığından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Omca başına verim (kg omca⁻¹)

Asma başına verim üzerine YAET istatistiki olarak önemli bulunmuştur. UAET, DAET ve UAET x DAET interaksiyonlarının ise istatistiki olarak önemli olmadığı görülmüştür ($p < 0.05$) (Çizelge 8). YAET incelendiğinde; farklı dönemlerde yapılan yaprak ve uç alma uygulamaları sonucunda 2018 yılının birinci önem grubunda yer aldığı belirlenmiştir.

UAET bakımından rakamsal olarak YA-UA ($14.90 \text{ kg omca}^{-1}$) uygulaması en yüksek değeri almıştır. DAET'nin yılların birleştirilmesinde İK döneminin ($14.37 \text{ kg omca}^{-1}$) en yüksek etkide olduğu bulunmuştur. UAET x DAET interaksiyonu içinde YA-UA x İK ($16.15 \text{ kg omca}^{-1}$) kombinasyonunun değer olarak en yüksek etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 8. Uygulama ve zamanlara göre omca başına verim değerleri

Dönemler	Yıllar	Uygulamalar				Ana Etkiler	
		Kontrol	YAY-UA	YA-UAY	YA-UA	DAET	YAET
TT	2018	16.01	16.14	13.99	17.70	12.05	
	2019	6.11	11.17	6.19	9.09		
	Yıl Ort.	11.06	13.66	10.09	13.40		
İK	2018	21.39	14.58	16.59	19.42	14.37	17.31 A (2018)
	2019	9.06	9.10	11.96	12.88		
	Yıl Ort.	15.23	11.84	14.28	16.15		
BD	2018	18.91	17.77	14.44	20.79	14.09	
	2019	10.28	10.50	10.54	9.52		
	Yıl Ort.	14.60	14.14	12.49	15.16		
UAET		13.63	13.21	12.29	14.90		

YAET LSD %5=2,030 (Büyük harf ve italik yazılmıştır)

Koltuk alma uygulamasıyla sofralık üzümlerden Cardinal ve Amasya Beyazı'nda verim artışı olduğu, Yalova İncisi, Yalova Çekirdeksizi, Ata Sarısı ve Kozak Beyazı'nda ise verimin azaldığı bildirilmiştir (Türker ve Dardeniz, 2014). Red Globe çeşidinde Kılıç (2019), yaz budaması işlemleriyle verimin değişmediğini kaydetmiştir. Merlot üzüm çeşidinde yapılan uç alma ile verimin azaldığı da Korkutal ve ark. (2018c) tarafından belirtilmiştir. Öte yandan Sauvignon-Blanc üzüm çeşidinde taneler saçma iriliği ve bezelye büyüklüğündeyken yapılan yaprak alma uygulamasının verimi artırdığı bulunmuştur (Würz ve ark., 2018). Bu denemede 2018 yılında 675.00 mm ve 2019 yılında ise 334.60 mm yağış düştüğü belirlendiği göz önüne alındığında iklim faktörlerinin (yağış) verim üzerine etkisi açıkça görülmektedir. Ayrıca Yaprak Alma ve Uç Alma uygulamasının birlikte yapılmasının verimi olumlu yönde etkilediği de belirlenmiştir.

SONUÇ

Michele Palieri üzüm çeşidinde vejetasyon periyodu boyunca Tane Tutumu, İri Koruk ve Ben Düşme dönemlerinde Yaprak Alma ile Uç Alma uygulamaları gerçekleştirilmiş ve bu uygulamaların tane özelliklerine etkileri belirlenmiştir. Sofralık üzümlerde görsel olarak albeni yaratan iri tane boyu için Yaprak Alma + Uç Alma uygulamasının pozitif etkide olduğu bulunmuştur. Tane yaş ağırlığı ve tane kuru ağırlığı kriterleri üzerine İri Koruk döneminde yapılan Yaprak Alma + Uç Alma uygulamasının önemli derecede etkili olduğu kaydedilmiştir. Benzer şekilde Yaprak Alma + Uç Alma uygulamasının tane hacmi ve tane özağırlığı üzerine olumlu etkisinin olduğu belirlenmiştir. Sofralık üzüm çeşitlerinde hem kalite hem de verim önemli olduğundan; İri Koruk döneminde yapılan Yaprak Alma + Uç Alma uygulaması bu özellikler bakımından önerilebilir. İklim özelliklerinin asmanın gelişimi üzerinde önemli olduğu yapılan araştırma ile de tekrar ortaya konmuştur. Genel olarak yeterli yağış olduğu zaman İri Koruk döneminde yapılan Yaprak Alma + Uç Alma uygulamasının ve kurak dönemdeyse Tane Tutumu döneminde yapılan Yaprak Alma + Uç Alma uygulamasının tane özellikleri için istatistiki olarak önemli etkide bulunduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak; Tekirdağ ilinde, yüksek kollu T terbiye şekli ile terbiye edilmiş olan Michele Palieri üzüm çeşidinde, yüksek kalitede sofralık üzüm elde edilebilmesi için yağışın az olduğu yıllarda sulamaya özen gösterilmesi; Yaprak Alma + Uç Alma uygulamalarının ve İri Koruk-Tane Tutumu dönemlerinde yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır.

KAYNAKLAR

- Ağaoğlu YS, 2002. Bilimsel ve Uygulamalı Bağcılık. Cilt II - Asma Fizyolojisi, Kavaklıdere Eğitim Yayınları No: 5, Ankara.
- Bahar E, Öner H, 2015. Cabernet Sauvignon Üzüm Çeşidinde Farklı Kültürel İşlemlerin Verim ve Özellikleri Üzerine Etkileri. Journal of Atatürk Central Horticultural Research Institute, 45 (Özel Sayı-Cilt 2): 591-598.
- Bubola M, Lukic I, Radeka S, Sivilotti P, Grozic K, Vanzo A, Lisjak K, 2019. Enhancement of Istrian Malvasia Wine Aroma and Hydroxycinnamate Composition by Hand and Mechanical Leaf Removal. Journal of the Science of Food and Agriculture, 99 (2): 904-914.
- Candar S, 2018. Farklı Taç Mikroklimalarının Merlot Üzüm Çeşidine ait Asmalarda Fizyolojik Faaliyetler ve Kalite Üzerine Etkileri, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi (Basılmış).
- Çelik H, Ağaoğlu YS, Marasalı B, Söylemezoğlu G, 1998. Genel Bağcılık. Sunfidan A.Ş. Mesleki Kitaplar Serisi: 1, Fersa Matbacılık San. Tic. Ltd. Şti., Kızılay-Ankara.
- Çelik H, 1999. Amasya'da Yetiştirilen Bazı Üzüm Çeşitlerinin Göz Verimliliklerinin Belirlenmesi Üzerine Araştırmalar. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 23 (3): 685-990.
- Dardeniz A, Kısmalı İ, 2005. Bazı sofralık Üzüm Çeşitlerinde Kış Gözü Verimliliğinin Saptanması ile Optimum Budama Seviyelerinin Tespiti Üzerine Araştırmalar. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 42 (2): 1-10.
- Dimovska V, Bozinovic Z, Hristov P, Beleski K, Boskov K, Markovska B, 2000. The Influence of Ampelotechnical Measures and Bioregulators on Productivity and Quality of Beogradska Besemena Grape Variety. Yearbook of the Faculty of Agriculture of Skopje, 45: 7-15.
- Kılıç MS, 2019. Red Globe Üzüm Çeşidinde Bazı Yaz Budama Uygulamalarının Meyve Verim ve Kalitesi Üzerine Etkileri. Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Kotseridis Y, Georgiadou A, Tikos P, Kallithraka S, Koundouras S, 2012. Effects of Severity of Post-Flowering Leaf Removal on Berry Growth and Composition of Three Red *Vitis vinifera* L. Cultivars Grown under Semiarid Conditions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60 (23): 6000-6010.

- Korkutal İ, Bahar E, Bayram S, 2017. Farklı Toprak İşleme ve Yaprak Alma Uygulamalarının Syrah Üzüm Çeşidinde Su Stresi, Salkım ve Tane Özellikleri Üzerine Etkileri. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 54 (4): 397-407.
- Korkutal İ, Bahar E, Bayram S, 2018a. Farklı Toprak İşleme ve Yaprak Alma Uygulamalarının Syrah Üzüm Çeşidinde, Sürgün ve Yaprak Özellikleri ile Su Stresi Üzerine Etkileri. Journal of Tekirdag Agricultural Faculty, 15 (1): 1-13.
- Korkutal İ, Bahar E, Kaygusuz G, 2018b. Farklı Uç Alma Dönemleri ve Farklı Dozlarda Azot Uygulamalarının Merlot (*Vitis vinifera* L.) Üzüm Çeşidinde Salkım ve Tane Özellikleri Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi. Mediterranean Agricultural Sciences, 31 (3): 199-207.
- Korkutal İ, Bahar E, Kaygusuz G, 2018c. Bazı Gelişme Özellikleri Üzerine Uç Alma Dönemleri ve Farklı Dozlarda Azot Uygulamalarının Merlot Çeşidinde (*Vitis vinifera* L.) Etkileri. International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2018), 22-23 November 2018, Ankara.
- Lorenz D, Eichhorn KW, Bleiholder H, Klose R, Meier U, Weber E, 1995. Phenological Growth Stages of The Grapevine (*Vitis vinifera* L. ssp. *vinifera*) Codes and Descriptions According to The Extended BBCH Scale. Australian Journal of Grape and Wine Research, 1: 100-110.
- OIV, 2009. 2nd Edition of the OIV Descriptor List for Grape Varieties and Vitis Species.
- Önder M, Dardeniz A, 2015. Sofralık Üzüm Çeşitlerinde Yıllık Dalların Odunlaşma Düzeyi ile Göz Verimliliği Arasındaki İlişkilerin Belirlenmesi. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi A, 27 (Özel Sayı): 98-107.
- Sabır A, Bilir H, Tangolar S, 2010. Bazı Yaz Budaması Uygulamalarının Çekirdeksiz Üzümlerde Verim ve Kalite Üzerine Etkileri. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi, 24 (3): 4-8.
- TMM 2019. Tekirdağ Meteoroloji Müdürlüğü 2018 ve 2019 yılı iklim verileri kayıtları.
- Türker L, Dardeniz A, 2014. Sofralık Üzüm Çeşitlerinde Farklı Düzeylerdeki Koltuk Alma Uygulamalarının Verim ve Kalite Özellikleri Üzerindeki Etkileri. Çanakkale Onsekizmart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 2 (2): 73-82.
- Würz DA, Allebrandt R, Marcon Filho JL, Bem BPD, Brighenti AF, Rufato L, Kretschmar AA, 2018. Leaf Removal Timing and its Influence on Wine Grape Performance Sauvignon Blanc in High Altitude Region. Revista de Ciencias Agroveterinarias, 17 (1): 91-99.
- Yükse İ, Ateş F, 2020. Bağcılıkta Budama ve Terbiye Sistemleri. [https://arastirma.tarimorman.gov.tr/manisabagcilik/Belgeler/genelbagcilik/BAGLARDA%20BUDAMA%20VE%20TERBIYE%20SISTEMLERI%20ISMAIL%20YUKSEL\(1\).pdf](https://arastirma.tarimorman.gov.tr/manisabagcilik/Belgeler/genelbagcilik/BAGLARDA%20BUDAMA%20VE%20TERBIYE%20SISTEMLERI%20ISMAIL%20YUKSEL(1).pdf) (Erişim tarihi 10.03.2020).