

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ FEN DERGİSİ

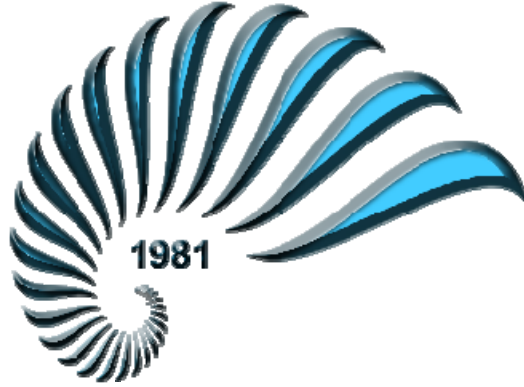


<http://dergipark.gov.tr/sufefd>

Nisan 2021

Cilt: 47

Sayı: 1



SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ FEN DERGİSİ

SELÇUK UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE FACULTY

Dergi Sahibi: **Prof.Dr. Mustafa KÜÇÜKÖDÜK**

Baş Editör: **Prof.Dr. Evren YILDIZTUGAY**

İletişim/Correspondence

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı
Alaeddin Keykubat Kampusu, Selçuklu, 42130, Konya
Tel: +90 332 223 8853 Fax: +90 332 2412499

Web: <http://dergipark.gov.tr/sufefd>

E-posta: selcukfendergi@gmail.com

Yayın Tarihi / Publication Date

30.04.2021

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ FEN DERGİSİ SELCUK UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE FACULTY

Baş Editör (Editor in chief)

Prof.Dr. Evren YILDIZTUGAY
(S.Ü. Fen Fakültesi Biyoteknoloji Bölümü)

Yayın Kurulu (Editorial Board)

Prof.Dr. Haluk ÖZPARLAK, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Türkiye
Prof.Dr. Rawil F. FAKHRULLIN, Kazan Federal Üniversitesi, Mikrobiyoloji Bölümü, Kazan, Tataristan
Prof.Dr. Adriano MOLLICA, Università degli Studi G. d'Annunzio Chieti e Pescara, İtalya
Assoc.Prof.Dr. Mohamad Fawzi MAHOMOODALLY, Mauritius Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Bölümü, Moka, Mauritius
Prof.Dr. Marcello LOCATELLI, Università degli Studi G. d'Annunzio Chieti e Pescara, İtalya
Prof.Dr. Mustafa ÖZMEN, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Türkiye
Doç.Dr. Gökhan ZENGİN, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Türkiye
Doç.Dr. Salih Zeki BAŞ, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Türkiye
Doç.Dr. Serdar KARAKURT, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Türkiye
Doç.Dr. Raşit AYDIN, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Türkiye
Assist.Prof.Dr. Amro K.F. DYAB, Minia Üniversitesi, Kimya Bölümü, Mısır
Assist.Prof.Dr. Simone CARRADORI, Università degli Studi G. d'Annunzio Chieti e Pescara, İtalya
Dr.Öğr.Ü. Sinan ALKAN, Selçuk Üniversitesi, Çumra Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Organik Tarım İşletmeciliği, Türkiye
Dr. Halit ÇAVUŞOĞLU, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Türkiye

Danışma Kurulu (Advisory Board)

Prof.Dr. Mustafa KÜÇÜKÖDÜK, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Yavuz BAĞCI, Selçuk Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Eczacılık Meslek Bilimleri Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. Rıza OĞUL, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Türkiye
Prof.Dr. Kemal AYDIN, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, Türkiye
Prof.Dr. Coşkun KUŞ, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Türkiye
Prof.Dr. Buğra SARAÇOĞLU, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Türkiye
Prof.Dr. Gülşin ARSLAN, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Türkiye
Prof. Dr. İmren HATAY PATIR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoteknoloji Bölümü, Türkiye

47(1)
2021

Yazışma Adresi

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı
Alaeddin Keykubat Kampusu, Selçuklu, 42130, Konya
✉: selcukfendergi@gmail.com
Tel : 0 332 223 88 53 • Faks : 0 332 241 24 99

..... Yılda İki Kez Yayınlanır



SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ FEN DERGİSİ

SELÇUK UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE FACULTY

e-ISSN: 2458-9411

CİLT:47, SAYI:1, NİSAN 2021

VOLUME:47, ISSUE 1, APRIL 2021

İÇİNDEKİLER

Contents

- Biyokimyasal Reaksiyon Sistemlerinin Modellenmesi için Deterministik ve Stokastik Yaklaşım.....1–15**
Deterministic and Stochastic Approach for Modelling Biochemical Reaction Systems
Büşranur OĞRAŞ, Derya ALTINTAN
- Bakır Toksisitesinin Bitkilerde Fizyolojik, Morfolojik, Biyokimyasal ve Transkripsiyonel Düzeydeki Etkileri.....16–34**
Physiological, Morphological, Biochemical and Transcriptional Effects of Copper Toxicity in Plants
Duygu KAFKASYALI
- Ferula halophila* Ekstraktının *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae)' nin Protein Miktarı ve Katalaz Aktivitesi Üzerine Etkileri.....35–46**
The Effects of Ferula halophila Extract on the Protein Amount and Catalase Activity of Galleria mellonella L. (Lepidoptera: Pyralidae)
Rahile ÖZTÜRK
- Tribenuron Metil'in Zebra Balığı Embriyo ve Larvaları Üzerine Teratolojik Etkileri..47–60**
Teratological Effects of Tribenuron Methyl on Zebra Fish Embryo and Larva
Nazan Deniz YÖN ERTUĞ, Tarık DİNÇ, Burcu ÖZTÜRK
- Radyasyon Dedeksiyon Sistemleri için Bir Sanal Sayıcı Geliştirilmesi.....61–68**
Developing a Virtual Counter for Radiation Detection Systems
Gözde TEKTAŞ, Cüneyt ÇELİKTAŞ
- Bazı Hidrazo-oksım Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....69–79**
The Synthesis of Some Hydrazo Oximes Derivatives and Their Characterization
Yasemin İPEK, İbrahim KARATAŞ, Önder ALICI
- Üçgen Kuyu Potansiyeli ile Modellenen Ar ve Xe Akışkanlarının Termodinamik Özellikleri.....80–93**
Thermodynamic Properties of Ar and Xe Fluids Modeled by Triangular Well Potential
Enes YILDIRIM, Mustafa KOYUNCU
- Bolkar Dağlarının Acmaeoderini (Coleoptera: Buprestidae) Tribusu Türlerinin Tuzak Tercihleri ve Mevsimsel Dağılımları94–101**
Trap Preferences and Seasonal Distribution of Tribus Acmaeoderini (Coleoptera: Buprestidae) of Bolkar Mountains
Üzeyir ÇAĞLAR, Abdullah HASBENLİ
- Fisyon ve Buharlaştırma ile Üretilen Hiperçekirdeklerin Analizi.....102–109**
Analyses of Hypernuclei Produced Via Fission and Evaporation
Sıddıka Nihal KOYUNCU, Nihal BÜYÜKÇİZMECİ
- Uçucu Organik Bileşiklerin Dedeksiyonu için Kaliks[4]aren Tabanlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmler110–117**
Calix[4]arene-based Langmuir-Blodgett (LB) Thin Film for Volatile Organic Compounds Detection
Yaser AÇIKBAŞ, Nursel ZEYBEK
- Ağır Hiperçekirdeklerin Ürünlerinin Araştırılması.....118–124**
Investigation of the Products of Heavy Hypernuclei
Süleyman ÖZTÜRK, Nihal BÜYÜKÇİZMECİ

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi

ISSN 2458-9411 (e-dergi) Dergi web sayfası <http://dergipark.gov.tr/sufefd>

Prof.Dr. Evren YILDIZTUGAY, Editör,

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi,

Biyoteknoloji Bölümü, 42130 Konya, TÜRKİYE

e-mail: selcukfendergi@gmail.com



Makale Gönderme ve Telif Hakkı Devir Sözleşmesi

Makale Başlığı	
Yazar(lar)	

Makaleden sorumlu yazarın bilgileri:

Adı ve Soyadı

Adresi

E-posta

Telefon

Faks

Sunmuş olduğumuz makalenin yazar(lar)ı olarak ben/bizler aşağıdaki konuları taahhüt ederiz:

- Bu makale tarafımı/tarafımızdan yapılmış özgün bir çalışmadır.
- Yazar/Yazarlar olarak makalenin sorumluluğunu üstlenirim/üstleniriz.
- Bu makale başka bir yerde yayınlanmamış ve yayınlanmak üzere herhangi bir yere yollanmamıştır.
- Yazar/Yazarlar gönderilen makaleyi görmüş ve sonuçlarını onaylamıştır.

Yukarıdaki konular dışında yazar(lar)ın aşağıdaki hakları ayrıca saklıdır:

- Telif hakkı dışındaki patent hakları yazar/yazarlara aittir.
- Yazar/Yazarlar makalenin tümünü kitaplarında ve derslerinde, sözlü sunumlarında ve konferanslarında kullanabilir.
- Satış amaçlı olmayan kendi faaliyetleri için çoğaltma hakları vardır.

Bunun dışında, makalenin çoğaltılması, postalanması ve diğer yollardan dağıtılması, ancak bilim ve yayın kurulunun izni ile yapılabilir. Makalenin tümü veya bir kısmından atıf yapılarak yararlanılabilir.

Ben/Biz bu makalenin, etik kurallara uygun olduğunu ve belirtilen materyal ve yöntemler kullanıldığında herhangi bir zarara ve yaralanmaya neden olmayacağını bildiririz.

Makaleye ait tüm materyaller (kabul edilen veya reddedilen fotoğraflar, orijinal şekiller ve diğerleri), bilim ve yayın kurulunca bir yıl süreyle saklanacak ve daha sonra imha edilecektir.

Bu belge, tüm yazar/yazarlar tarafından imzalanmalıdır. Bütün imzalar, ıslak imza olmalıdır.

*Yazar(lar) Adı ve Soyadı	Adresi	Tarih	İmza

*Satır sayısı, yazar sayısı kadardır. Yetersizse artırılabilir.

Makalenin Editörler Kurulunca yayına kabul edilmemesi durumunda bu belge geçersizdir.



Makaleler, A4 (210 mmx297 mm) boyutunda 12 punto Times New Roman yazı tipinde ve çift satır aralıklı yazılmalıdır. Sayfanın sağında, solunda, altında ve üstünde 2.5'er cm boşluk bırakılmalı ve yazılar sağa-sola dayalı olmalıdır. Makalenin her sayfası ve satırları numaralandırılmalıdır. Yazar ad(lar)ı açık olarak yazılmalı ve akademik unvan belirtilmemelidir. Türkçe hazırlanan makaleler Türk Dil Kurumu'nun son yazım kılavuzu dikkate alınarak yazılmalıdır.

Makale: Türkçe Başlık, Türkçe Öz, Anahtar Kelimeler, İngilizce Başlık, Abstract, Keywords, Giriş, Materyal ve Metot, Araştırma Sonuçları, Tartışma, Teşekkür (varsa), **Kaynaklar** bölümlerinden oluşmalıdır. Bölüm adları koyu yazılmalıdır. Varsa her bir şekil ve tablolar makale içerisinde bahsedildikleri yerden sonra sırayla yerleştirilmelidir.

Başlık: Kısa ve açıklayıcı olmalı, 14 punto ve koyu, kelimelerin ilk harfi büyük olmalı, ortalanarak yazılmalı ve 15 kelimeyi geçmemelidir. İngilizce başlık Türkçe başlığı tam olarak karşılmalı, 14 punto ve koyu yazılmalıdır.

Öz: Türkçe ve İngilizce özlerin her biri 300 kelimeyi geçmemelidir. Türkçe ve İngilizce özlere sırasıyla "Öz" ve "Abstract" kelimeleri kullanılmalıdır. Öz, çalışmanın amacını, nasıl yapıldığını, sonuçları ve sonuçlar üzerine yazar(lar)ın yaptığı değerlendirmeleri içermelidir. **Öz ve Abstract kısımlarında kesinlikle referans kullanılmamalıdır.**

Anahtar Kelimeler: Özlerin 1 satır altına, her anahtar kelimenin ilk harfi büyük diğerleri küçük harflerle, mümkünse başlıkta kullanılmayan, çalışmayı en iyi biçimde tanımlayacak en fazla 6 anahtar kelime yazılmalıdır.

Giriş: Bu bölümde; çalışma konusu, gerekçesi, konu ile doğrudan ilgili önceki çalışmalar ve çalışmanın amacı verilmelidir.

Materyal ve Metot: Bu bölümde makalede kullanılan materyal ve metot açıkça belirtilmelidir.

Araştırma Sonuçları: Elde edilen sonuçlar verilmeli, gerekirse çizelge, şekil ve grafiklerle desteklenerek bulgular açıklanmalıdır. Elde edilen bulgular tekrardan kaçınılması amacıyla ya çizelge yada grafik olarak verilmelidir. İstatistiki olarak önemli bulunan faktörler, uygulanan istatistik analiz tekniğine uygun karşılaştırma yöntemi ile yorumlanarak ilgili istatistikler üzerinde harflendirme yapılmalıdır. İstatistiki analiz yönteminin doğru seçilmediği ve/ya analizin gereği gibi yapılmadığı durumlarda editörler kurulu makaleyi değerlendirme dışında tutabilir.

Tartışma: Bulgular çalışma ile ilgili güncel makalelerle tartışılmalı, ancak gereksiz tekrarlardan kaçınılmalıdır. Bulguların başka araştırmalarla benzerlik ve farklılıkları verilmeli, nedenleri açıklanmalıdır.

Teşekkür: Mümkün olduğunca kısa olmalı ve yapılan katkı ifade edilerek verilmelidir.

Kaynaklar: Eserde yararlanılan kaynaklara ilişkin atıf metin içinde "(Yazarın soyadı, yıl)" yöntemine göre yapılmalıdır. Örnek: (Yıldızıtugay, 2006), (Yıldızıtugay ve Küçüköğdük, 2012). Yazara atıf yapılırsa sadece yayının yılı parantez içine alınmalıdır. Örnek: Yıldızıtugay (2006)'a göre ya da Bağcı ve Küçüköğdük (2000). Üç ya da daha fazla yazar için makale içindeki atıfta Türkçe makalelerde "ve ark." ; İngilizce makalelerde "et al." kullanılmalıdır. Örnek: (Yıldızıtugay ve ark., 2014), (Yıldızıtugay et al., 2014) veya Özfidan-Konakcı ve ark. (2015)'e göre. Aynı yazarın aynı yıl içinde 1'den fazla yayını varsa, yıldan sonra küçük harfler verilmelidir. Örnek: (Yıldızıtugay ve ark., 2014a). Aynı yazarın birden fazla yayınına atıf yapılacaksa yıldan sonra noktalı virgül (;) işareti ile ayırt edilmelidir. Örnek: (Yıldızıtugay, 2012; 2013; 2014). Birden fazla atıf yapılırsa atıflar arasında noktalı virgül (;) kullanılmalıdır. Örnek: (Yıldızıtugay ve Küçüköğdük, 2012; Yıldızıtugay ve ark., 2014; Yıldızıtugay, 2006).

Kaynaklar bölümünde metin içinde atıf yapılan tüm kaynaklar alfabetik olarak (yazarların soyadlarına göre) ve orijinal dilinde verilir. Dergi isimleri italik yazılmalıdır. **Kongre kitaplarında Türkçe ya da yabancı dilde özeti yayınlanmış çalışmalara atıf yapılamaz.** Makaledeki yanlış atıf ve kaynak gösterimlerine ait sorumluluk yazar(lar)a aittir.

Dergi:

Asada K (2006). The water-water cycle in chloroplasts: scavenging of active oxygens and dissipation of excess photons. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* 50: 601-639.

Madhava Rao KV and Sresty TV (2000). Antioxidative parameters in the seedlings of pigeon pea [*Cajanus cajan* (L.) Millspaugh] in response to Zn and Ni stresses. *Plant Sci* 157: 113-128.

Liu ZJ, Guo YK, Bai JG (2010a). Exogenous hydrogen peroxide changes antioxidant enzyme activity and protects ultrastructure in leaves of two cucumber ecotypes under osmotic stress. *J Plant Growth Regul* 29: 171-183.

Kitap:

Kılınç M, Kutbay HG (2008). Bitki Ekolojisi. Palme Yayıncılık, Ankara.

Odum EP (1971). Fundamentals of Ecology, Third Edition, W.B. Saunders Company, London.

Kitabın Bir Bölümü:

Babaoğlu M, Yorgancılar M, Akbudak MA (2001). Doku kültürü: temel laboratuvar teknikleri. (Editörler M. Babaoğlu, E. Gürel, S. Özcan), *Bitki Biyoteknolojisi Cilt I Doku Kültürü ve Uygulamaları*, S.Ü. Vakfı Yayınları, Konya, s. 1-35.

Eteve G (1985). Breeding for tolerance and winter hardiness in pea. In Hebblethwaite PD, Heath MC, Dawkins TCK (Eds) *The pea Crop: A Basis for Improvement*. Butterworths, London. UK, pp. 131-136.

Yazarı Belirtilmeyen Kurum Yayınları:

TÜİK (2012). Tarım İstatistikleri Özeti. Türkiye İstatistik Kurumu, Yayın No: 3877, Ankara

İnternette Alınan Bilgi:

FAO (2013). Production and trade statistics. <http://www.fao.org/economic/ess/ess-trade/en/> (Erişim tarihi:02.10.2013)

Şekiller ve Tablolar: Şekil, grafik, fotoğraf ve benzerleri "Şekil", sayısal değerler ise "Tablo" olarak belirtilmelidir. Tüm şekil ve tablolar makalenin içine yerleştirilmelidir. Şekil ve tabloların boyu tek sayfa düzeninde en fazla 16x20 cm ve çift sütun düzeninde ise genişliği en fazla 8 cm olmalıdır. Şekil ve tabloların boyutu baskıda çıkabilecek çözünürlükte olmalıdır. Araştırma sonuçlarını destekleyici nitelikteki resimler 600 dpi çözünürlüğünde "jpeg" formatında olmalıdır. Her tablo ve şekle metin içerisinde atıf yapılmalıdır. Tüm tablo ve şekiller makale boyunca sırayla numaralandırılmalıdır (**Tablo 1** ve **Şekil 1**). Tablo ve şekil başlıkları ve açıklamaları kısa ve öz olmalıdır. Şekil ve tablo başlık yazıları 10 punto, şekil ve tabloların içindeki yazılar 9 punto, tablo altı yazılar 8 punto Times New Roman yazı karakterinde olmalıdır. Tablo ve şekillerde kısaltmalar kullanılmış ise hemen altına bu kısaltmalar açıklanmalıdır.

Birimler: Tüm makalelerde SI (System International d'Units) ölçüm birimleri kullanılmalıdır. Ondalık kesir olarak kullanılmamalıdır (1,25 yerine 1.25 gibi). Birimlerde "/" kullanılmamalı ve birimler arasında bir boşluk verilmelidir (m/s yerine m s⁻¹, J/s yerine J s⁻¹, kg m/s² yerine kg m s⁻² gibi). Sayı ile sembol arasında bir boşluk bırakılmalıdır (4 kg N ha⁻¹, 3 kg m⁻¹ s⁻², 20 N m, 1000 s⁻¹, 100 kPa, 22 °C gibi). Bu kuralın istisnaları düzlemsel açılar için kullanılan derece, dakika ve saniye sembolleridir (°, ' ve "). Bunlar sayıdan hemen sonra konmalıdır (10°, 45', 60" gibi). Litrenin kısaltması "l" olarak belirtilmelidir. Cümle sonunda değillerse sembollerin sonuna nokta konulmamalıdır (kg. değil kg).

Formüller: Formüller numaralandırılmalı ve formül numarası formülün yanına sağa dayalı olarak parantez içinde gösterilmelidir. Formüllerin yazılmasında Word matematik işlemcisi kullanılmalı, ana karakterler 12 punto, değişkenler italik, rakamlar ve matematiksel ifadeler düz olarak verilmelidir. Metin içerisinde atıf yapılacaksa "Eşitlik 1" biçiminde verilmelidir (...ilişkin model, Eşitlik 1' de verilmiştir).

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi

Fen Dergisi Editörlüğü

42130 Kampüs/KONYA

Faks: 0 332 241 24 99

E-mail: selcukfendergi@gmail.com

Web Sayfası: <http://dergipark.gov.tr/sufefd>

Biyokimyasal Reaksiyon Sistemlerinin Modellenmesi için Deterministik ve Stokastik Yaklaşım

Büşranur OĞRAŞ¹, Derya ALTINTAN^{2*}

*Sorumlu yazar: busranurogras@hotmail.com

¹ Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0003-3264-0718 / busranurogras@hotmail.com

^{2*} Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0003-3497-7760 / altintan@selcuk.edu.tr

Öz: Biyokimyasal süreçler, birbirleriyle, farklı reaksiyon kanallarıyla etkileşime giren türleri içeren reaksiyon ağları olarak düşünülebilirler. Deterministik yaklaşım ve stokastik yaklaşım bu sistemlerin dinamiklerini modelleyen iki temel yaklaşımdır. Deterministik yaklaşım geleneksel olandır ve bu tip sistemleri modellemek için Reaksiyon Oran Denklemleri (ROD) adı verilen Adi Diferansiyel Denklemleri (ADD) kullanır. Bu yaklaşıma göre sistem dinamikleri *sürekli ve deterministiktir*. Diğer taraftan, stokastik yaklaşım sistem dinamiklerinin *stokastik ve kesikli* olduğunu düşünür. Bu yaklaşımda, sistem dinamiklerini modelleyen olasılık fonksiyonunun zamana göre türevi ünlü Temel Kimyasal Denklemini (TKD) sağlar. Stokastik Simülasyon Algoritmaları (SSAs), TKD'nin davranışlarını tam olarak yansıtan bilgisayar tabanlı algoritmalarıdır. SSA'nın doğrudan ve ilk reaksiyon metodu olmak üzere iki farklı versiyonu vardır. Bu çalışmada, deterministik ve stokastik yaklaşımın temellerini ve birbirleriyle olan ilişkilerini açıkladık. Farklı boyutlardaki sistemlerin doğrudan metod ve ROD algoritmalarını R programlama dili ile yazdık ve kodlarımız ile birlikte simülasyon sonuçlarımızı sunduk.

Anahtar Kelimeler: Deterministik yaklaşım, Stokastik yaklaşım, Reaksiyon oran denklemleri, Temel kimyasal denklemi, Stokastik simülasyon algoritmaları

Deterministic and Stochastic Approach for Modelling Biochemical Reaction Systems

Abstract: Biochemical processes can be thought as a reaction network containing species interacting with each other via different reaction channels. Deterministic approach, stochastic approach are two fundamental approaches modelling the dynamics of these systems. Deterministic approach is the traditional one and it uses Ordinary Differential Equations (ODEs), namely, Reaction Rate Equations (RREs) to model these kind of systems. According to this approach, the system dynamics are *continuous and deterministic*. On the other hand, stochastic approach assumes that the system dynamics are *stochastic and deterministic*. In this approach, the time derivative of the probability function representing the dynamics of the system satisfies the celebrated Chemical Master Equation (CME). Stochastic Simulation Algorithms (SSAs) are computer based algorithms which generate exact realizations of the given CME. There are two versions of SSAs which are direct method and first reaction method. In this study, we explain the bases of deterministic approach, stochastic approach and their relations with each other. We have written SSA direct and RRE algorithms of systems in different sizes by using *R programming language* and presented our simulation results together with our codes.

Keywords: Deterministic approach, Stochastic approach, Reaction rate equations, Chemical master equation, Stochastic simulation algorithms

1. Giriş

Biyolojik, ekolojik ve kimyasal süreçleri farklı türlerin birbirleriyle etkileşime girdiği reaksiyon kanalları olarak düşünmek mümkündür. Dolayısıyla söz konusu süreçlerin dinamiklerinin anlaşılması için üretilen matematiksel modeller, farklı alanlardan birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir (Gillespie, 1976; Laise ve ark., 2011; Macnamara ve ark., 2008; McAdams ve ark., 1997; Srivastava ve ark., 2002; Steijaert ve ark., 2010; Steuer, 2004; Ullah ve ark., 2006; Warmflash ve ark., 2008). Deterministik ve stokastik yaklaşım bu süreçlerin matematiksel modellenmesinde en yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardır. Zaman içerisinde bu yaklaşımlara ek olarak difüzyon modelleri ile deterministik ve stokastik yaklaşımları harmanlayarak elde edilen melez modeller de geliştirilmiştir (Cao ve ark., 2005; Crudu ve ark., 2009; Salis ve ark., 2005).

Geleneksel yaklaşım olan deterministik yaklaşım, bu sistemleri modellerken konum vektörleri olarak reel değerli konsantrasyonları kullanır ve sistemin hareketlerinin deterministik olduğunu yani olasılık fonksiyonuna bağlı olmadığını düşünür (Murray, 2003; Wilkinson, 2006). Sistem dinamiklerini açıklamak içinse, konsantrasyonların zamana göre türevlerinin oluşturduğu bir adi diferansiyel denklem sistemi olan Reaksiyon Oran Denklemlerini (ROD) kullanılır. Elde

edilen ROD denklemlerini çözümlerini kullanarak, sistemin dinamikleri ile ilgili öngörülerde bulunmak mümkündür (Jain, 1984). Bu yaklaşım birçok model için geçerli olabilir. Fakat incelenen sistemde yer alan bazı türlerin miktarları azsa ve stokastik dalgalanmalar sistemin davranışlarını çok etkiliyorsa bu durumda geleneksel yaklaşım olan deterministik yaklaşım yeterli olmayabilir (Cao ve ark., 2004; Gillespie, 2007).

Stokastik yaklaşım bu dezanatajları gidermek için deterministik yaklaşıma alternatif olarak üretilmiştir. Deterministik yaklaşımdan farklı olarak bu yaklaşım, konum vektörü olarak, türlerin doğal sayı değerli molekül sayılarını kullanır ve sistem hareketlerinin stokastik olduğunu yani sistem dinamiklerini açıklayan olasılık fonksiyonuna bağlı olduğunu düşünür (Gillespie, 1976; Gillespie, 1977-1992). Örneğin; Arkin ve ark. (1998) ve McAdams ve ark. (1997)'da gen ekspresyonlarının modellenmesinde stokastik yaklaşımın gerekli olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, Jilbert ve ark. (1996)'da virüs enfeksiyonlarının yayılmasında, Laise ve ark. (2011) ise kanser hücrelerinin gelişimlerinin modellenmesinde stokastik modellemenin ne kadar gerekli olduğu gösterilmiştir.

Stokastik yaklaşımda üzerinde çalışılan sistemin davranışlarını incelemek için, zaman ve konum vektörünü değişkenleri olarak kabul eden bir olasılık

fonksiyonu tanımlanır. Elde edilen olasılık fonksiyonunun zamana bağlı türevi bir Kolmogorov ileri denklemi olan Temel Kimyasal Denklemi (TKD) verir.

TKD'nin analitik çözümlerini tek moleküllü bazı özel reaksiyon sistemleri için biliyor olmamıza rağmen (Jahnke ve ark., 2007), reaksiyon ağındaki türlerin ve reaksiyon kanallarının sayısı arttıkça analitik çözüm elde etmek güçleşir. Bu nedenle elde edilen TKD'nin davranışlarını tam olarak yansıtan Stokastik Simülasyon Algoritmaları (SSA) önerilmiştir (Gillespie, 1976; Gillespie, 1977; Gillespie, 1992). Bu algoritmalara alternatif olarak zaman içerisinde sistemin dinamiklerini yaklaşık olarak elde eden algoritmalar ile sistemi deterministik ve stokastik parçalara ayırarak modelleyen bilgisayar tabanlı algoritmalar önerilmiştir (Cao ve ark., 2006; Cao ve ark., 2004; Gillespie, 2001; Jahnke ve ark., 2010; Purutçuoğlu ve ark., 2006; Rathinam ve ark., 2003). Gillespie'nin önerdiği SSA algoritmalarının iki farklı versiyonu vardır. Bunlar, doğrudan metot ve ilk reaksiyon metodudur. Bu metotların arasındaki temel fark oluşacak reaksiyonların zamanlarını ve indislerini bulmaktaki farklılıklarıdır (Gillespie, 1976; Gillespie, 1977; Gillespie, 1992).

Çalışmamızın amacı, deterministik ve stokastik yaklaşımların matematiksel temellerini ve bu iki yaklaşım arasındaki bağlantıyı açıklamaktır. Söz konusu

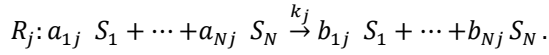
yaklaşımlar, farklı boyutlardaki reaksiyon sistemlerine uygulanmış ve elde edilen simülasyon sonuçları ve R programlama dilinde yazılan algoritmaları ile birlikte sunulmuştur.

Çalışmamızın organizasyonu şu şekildedir: Bölüm II'de reaksiyon sistemlerinin nasıl oluşturulduğu açıklanmıştır. Bölüm III'de reaksiyon sistemlerinin modellenmesinde geleneksel olarak kullanılan deterministik yaklaşımın, Bölüm IV'de ise stokastik yaklaşımın temelleri anlatılmıştır. Bölüm III ve Bölüm IV'de Lotka-Volterra sisteminin dinamiklerini açıklayan denklemler ve simülasyon sonuçları anlatılanları somutlaştırmak için kullanılmıştır. Bölüm V'de deterministik ve stokastik modelleme arasındaki bağlantı açıklanmıştır. Bölüm VI'da deterministik ve stokastik yaklaşım farklı boyutlardaki sistemlere uygulanırken, bu bölümde kullanılan ve R programlama dilinde yazılan algoritmalar Ek'te sunulmuştur. Bölüm VII'de ise elde edilen sonuçlar yorumlanarak çalışmamız sonlandırılmıştır.

2. Kimyasal Reaksiyonlar

Kabul edelim ki $N \in \mathbb{N}$ tane türün, $\{S_1, S_2, \dots, S_N\}$, homojen olarak karıştığı $M \in \mathbb{N}$ tane farklı reaksiyon kanalı yoluyla, $\{R_1, R_2, \dots, R_M\}$, etkileşime girdiği bir reaksiyon sistemine sahibiz. Bu durumda, $j. (j = 1, 2, \dots, M)$ reaksiyon kanalını aşağıdaki

şekilde yazabiliriz.



Burada $a_{ij} \in \mathbb{Z}^+$, $b_{ij} \in \mathbb{Z}^+$ sırasıyla i . türün j . reaksiyon kanalıyla tüketilen, üretilen molekül sayısını göstermektedir; $k_j \geq 0$, ise R_j 'nin reaksiyon sabiti olarak adlandırılır. $X_i(t)$, $t \geq 0$ anında S_i türünün miktarını göstermek üzere sistemin $t \geq 0$ anındaki konum vektörü

$$X(t) = (X_1(t), X_2(t), \dots, X_N(t))^T \text{ şeklindedir.}$$

Bu durumda $t \geq 0$ anında R_j reaksiyonu bir kez gerçekleşirse, sistemin konumu $X(t)$ 'den $X(t) + \eta_j$ 'ye sıçrar ki burada $\eta_j = (\eta_{ij})_{i=1}^N$, $\eta_{ij} = b_{ij} - a_{ij}$, j . reaksiyonun *net değişim vektörü* olarak adlandırılır. Reaksiyonlar, reaksiyona giren türlerin sayısına göre tek moleküllü (monomolecular), çift moleküllü (bimolecular) ve üç moleküllü (trimolecular) reaksiyonlar olarak adlandırılırlar (Jahnke ve ark., 2007).

3. Deterministik Yaklaşım

Reaksiyon sistemlerini matematiksel olarak modellemek için kullanılan en yaygın yaklaşım deterministik yaklaşımdır (Wilkinson, 2006). Bu yaklaşımda sistemin konum vektörünün bileşenleri türlerin konsantrasyonlarıdır. S_i türünün $t \geq 0$ anındaki konsantrasyonu $[X_i(t)]$ olmak üzere S_i 'nin molekül sayısı ile konsantrasyonu arasında $X_i(t) = [X_i(t)]N_A V$ şeklinde bir bağıntı mevcuttur. Burada,

$N_A \approx 6.10^{23}$ Avogadro sabiti, V ise reaksiyonun gerçekleştiği bölgenin hacmidir (Higham, 2008; Wilkinson, 2006). Bu yaklaşım, sistem dinamiklerini, türlerin konsantrasyonlarının zamana bağlı türevlerinin oluşturduğu bir Adi Diferansiyel Denklem sistemi olan Reaksiyon Oran Denklemleri (ROD) ile açıklar. Söz konusu denklemler kitle eylem yasasına dayanırlar (Higham, 2008; Klipp ve ark., 2009; Roberts, 2013; Murray, 2003). ROD denklemini oluşturabilmek için her reaksiyonun aşağıda verilen *değişim fonksiyonu*

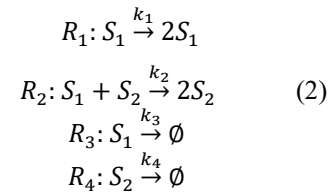
$$r_j(t) = k_j \prod_{i=1}^N [X_i(t)]^{a_{ij}},$$

bulunmalıdır (Crudu ve ark., 2009). Bu oran değişim fonksiyonları kullanılarak M reaksiyon kanalından oluşan bir sistemde S_i türünün konsantrasyonunun zamana bağlı türevini,

$$\frac{d}{dt}[X_i(t)] = \sum_{j=1}^M \eta_{ij} r_j(t) \quad (1)$$

şeklinde verir.

Söylediklerimizi daha anlaşılır kılmak için aşağıdaki Lotka- Volterra sistemini düşünelim.



Populasyon sistemlerinde, Av(S_1)-Avcı(S_2) modeli olarak da bilinen bu sistemde, R_1 reaksiyonu avların doğmasını, R_2 reaksiyonu avcılarının avları yemesini, R_3 ve R_4 reaksiyonları ise sırasıyla av ve avcılarının

ölmesini modellemektedir. Bu durumda sistemin konum vektörü

$$[X(t)] = ([X_1(t)], [X_2(t)])^T$$

ve reaksiyon sisteminin net değişim vektörleri

$$\eta_1 = (1,0)^T, \eta_2 = (-1,1)^T, \\ \eta_3 = (-1,0)^T, \eta_4 = (0,-1)^T$$

şeklindedir. Dolayısıyla, k_1, k_2, k_3, k_4 , reaksiyon sabitleri olmak üzere

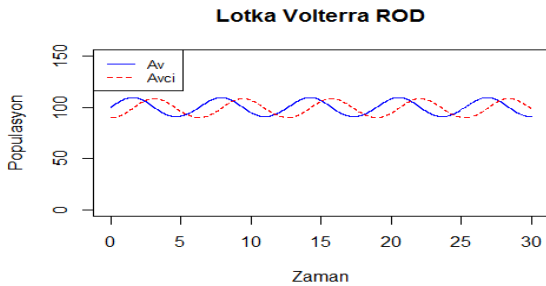
$$r_1(t) = k_1[X_1(t)], \quad r_2(t) = k_2[X_1(t)][X_2(t)] \\ r_3(t) = k_3[X_1(t)], \quad r_4(t) = k_4[X_2(t)]$$

şeklindedir. Bu ise bize aşağıdaki ROD sistemini verir.

$$\frac{d[X_1(t)]}{dt} = r_1(t) - r_2(t) - r_3(t) \\ = k_1[X_1(t)] - k_2[X_1(t)][X_2(t)] - k_3[X_1(t)] \quad (3) \\ \frac{d[X_2(t)]}{dt} = r_2(t) - r_4(t) \\ = k_2[X_1(t)][X_2(t)] - k_4[X_2(t)]$$

Elde ettiğimiz sistem bir diferansiyel denklem sistemi olduğu için çözümünde Euler, Runge Kutta v.b. metotlar kullanılabilir (Jain, 1984). Şekil 1’de Ekte yer alan Algoritma 3 kullanılarak elde edilen, deterministik modelin simülasyonları görülebilir.

Simülasyonumuzda başlangıç değeri $X(0) = (100,90)^T$, reaksiyon oran sabitleri ise $k_1 = 1$, $k_2 = 0.01$, $k_3 = 0.01$, $k_4 = 1$, $t \in [0,30]$ olarak alınmıştır.



Şekil 1. Lotka- Volterra (Av-Avcı) modelinin deterministik yaklaşım ile elde edilen reaksiyon oran denkleminin (3) simülasyon sonuçları.

Lotka-Volterra modeli av veya avcının azalıp çoğaldığı fakat tamamen yok olmadığı dalgalı bir modeli temsil eder. Bunun nedeni, avın azaldığı ve hatta tükenmesi durumunda avcının da tükenmeye doğru gitmesidir. Dolayısıyla Şekil 1’de bu durum dalgalı olarak görülmektedir. Başlangıçta avcı grubu az iken av grubu hızla artmaktadır. Avcı grubu birden fazla avı tüketebileceğinden avda azalma görülmektedir. Reaksiyon sisteminden de ilk reaksiyonda Avı temsil eden (S_1) türü ilk reaksiyonda artmakta iken R_2 reaksiyonunda azalmaktadır. Aynı şekilde Avcıyı temsil eden (S_2) türü de R_2 reaksiyonunda artmakta iken R_4 reaksiyonunda azalmaktadır.

Deterministik yaklaşım birçok problem için uygun olmasına rağmen geçerliliğini bozan durumlar vardır (Gillespie, 2007). Bu nedenle deterministik yaklaşıma alternatif olarak stokastik yaklaşım önerilmiştir. Bir sonraki bölümde deterministik yaklaşıma alternatif olarak önerilen stokastik yaklaşım üzerine çalışılacaktır.

4. Stokastik Yaklaşım

Deterministik yaklaşımdan farklı olarak stokastik yaklaşım, sistem dinamiklerinin *stokastik ve kesikli* olduğunu düşünür (Gillespie, 1992; Gillespie, 2007; Jahnke, 2010). Bu yaklaşıma göre her R_j , ($j = 1,2, \dots, M$), reaksiyonunun davranışını açıklayan iki temel kavram vardır. Bunlardan birisi bir önceki bölümde anlatılan η_j net

değişim vektörü diğeri ise $\alpha_j: \mathbb{Z}_+^N \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$ eğilim fonksiyonudur. Bu fonksiyon $\alpha_j(x) = c_j h_j(x)$ olarak tanımlanır. Burada, c_j stokastik reaksiyon sabitini, $h_j(x)$ ise R_j reaksiyonunda, harcanan türlerin farklı kombinasyonlarını göstermektedir (Kampen, 1981; Gillespie, 1976; Gillespie, 1977; Gillespie, 1992). Stokastik reaksiyon sabiti c_j ile deterministik reaksiyon sabiti k_j oldukça yakından ilişkilidir (Wilkinson, 2006). Elimizdeki çalışmada $V = 1, k_j = c_j$ olarak alınmıştır.

Stokastik yaklaşımın temel dayanağına göre $[t, t + dt)$ zaman aralığında, x konumunda R_j reaksiyonun gerçekleşme olasılığı $\alpha_j(x)dt$ 'dir. Stokastik yaklaşım, sistemin başlangıç konumu $X(0) = x_0$ iken t anındaki konumunun $X(t) = x$ olması olasılığını gösteren

$$p(x, t) = \mathbb{P}(X(t) = x | X(0) = x_0)$$

olasılık fonksiyonunu elde etmeyi amaçlar. M tane reaksiyon kanalından oluşan bir reaksiyon sisteminde bu olasılık fonksiyonu bir Kolmogorov ileri denklemi olan ve aşağıda verilen Temel Kimyasal Denklemini (TKD)

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \sum_{\mu=1}^M [\alpha_\mu(x - \eta_\mu) p(x - \eta_\mu, t) - \alpha_\mu(x) p(x, t)] \quad (4)$$

sağlar. Sistemin başlangıç koşulu ise

$$p(x, t_0) = \begin{cases} 1, & \text{eğer } x = x_0 \\ 0, & \text{eğer } x \neq x_0 \end{cases}$$

şeklindedir. Temel Kimyasal Denklemi aynı zamanda bir diferansiyel denklem olduğundan

çözümü için Euler, Runge Kutta gibi çözüm metotları kullanılabilir (Jain, 1984). Bu durumda (2)'de verilen Lotka Volterra sistemine dönersek R_j , ($j = 1,2,3,4$), reaksiyonlarının eğilim fonksiyonları aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\alpha_1(x) = c_1 x_1, \alpha_2(x) = c_2 x_1 x_2, \alpha_3(x) = c_3 x_1, \alpha_4(x) = c_4 x_2.$$

Bu durumda (2) reaksiyon sistemine karşılık gelen TKD

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = & c_1(x_1 - 1)p(x_1 - 1, x_2, t) - c_1 x_1 p(x_1, x_2, t) \\ & + c_2(x_1 + 1)(x_2 - 1)p(x_1 + 1, x_2 - 1, t) - c_2 x_1 x_2 p(x_1, x_2, t) \\ & + c_3(x_1 + 1)p(x_1 + 1, x_2, t) - c_3 x_1 p(x_1, x_2, t) \\ & + c_4(x_2 + 1)p(x_1, x_2 + 1, t) - c_4 x_2 p(x_1, x_2, t) \end{aligned} \quad (5)$$

şeklindedir. Bazı özel reaksiyon sistemleri için TKD'nin analitik çözümü elde edilebilir olsa da (Jahnke ve ark., 2007) reaksiyon sistemlerinde yer alan türlerin ve reaksiyonların sayıları arttıkça analitik çözümün elde edilmesi oldukça zorlaşır. Bu nedenle, elde edilen TKD'nin davranışlarını tam olarak yansıtan Stokastik Simülasyon algoritmaları Gillespie tarafından önerilmiştir (Gillespie, 2007). Zamanla SSA'nın farklı versiyonları (Gibson ve ark., 2000; Gillespie, 2001; Cao ve ark., 2006), SSA ve/veya versiyonlarını kullanan melez algoritmalar (Crudu ve ark., 2009; Jahnke ve ark., 2010; Ganguly ve ark., 2015; Altıntan ve ark., 2020) geliştirilse de SSA algoritmaları hala referans olarak kullanılan algoritmadır.

SSA algoritmaları reaksiyon olasılık fonksiyonuna dayanır. Bu fonksiyon *gelecek reaksiyonun ne kadar süreceğini gösteren* τ ve *gelecek reaksiyonun j hangi reaksiyon*

olduğunu tanımlayan rastgele değişkenlerin oluşturduğu bir birleşik olasılık fonksiyonudur (joint probability function). Bu fonksiyon M tane reaksiyondan oluşan bir reaksiyon ağı için

$$P(\tau, j) = \alpha_j(x) e^{\alpha_0(x)}, \alpha_0(x) = \sum_{j=1}^M \alpha_j(x)$$

şeklindedir. SSA'nın iki farklı versiyonu olan doğrudan metot ile ilk reaksiyon metodu arasındaki temel fark (τ, j) ikilisinin elde edilme şeklidir (Gillespie, 1976; Gillespie, 1992).

Bir sonraki bölümümüzde deterministik yaklaşım ile stokastik yaklaşım arasındaki bağlantıyı inceleyeceğiz.

5. Deterministik ve Stokastik Yaklaşım Arasındaki Bağlantı

Deterministik yaklaşım ile stokastik yaklaşım her ne kadar birbirlerinden farklı olarak görünseler de birbirlerinden tamamen bağımsız değildirler. Bunun için, stokastik yaklaşım da $X(t)$ rastgele değişkeni gösterilen sistemin konum vektörünün beklenen değeri $E(X(t))$ 'nin zamana göre türevine bakacağız (Wilkinson, 2006). Bu beklenen değer aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$E(X(t)) = \sum_{x \in \kappa} xp(X(t) = x)$$

Burada κ sistemin sayılabilir konum uzayıdır. Bu durumda beklenen değer zamana göre türevi

$$\frac{\partial}{\partial t} E(X(t)) = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{x \in \kappa} xp(x, t) = \sum_{x \in \kappa} x \frac{\partial}{\partial t} p(x, t)$$

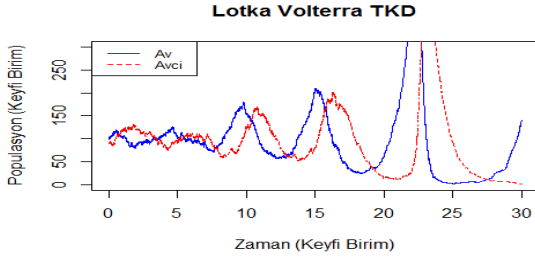
$$\begin{aligned} &= \sum_{x \in \kappa} x \sum_{j=1}^M [\alpha_j(x - \eta_j) p(x - \eta_j, t) - \alpha_j(x) p(x, t)] \\ &= \sum_{j=1}^M [\sum_{x \in \kappa} x \alpha_j(x - \eta_j) p(x - \eta_j, t) - \sum_{x \in \kappa} x \alpha_j(x) p(x, t)] \\ &= \sum_{j=1}^M [\sum_{x \in \kappa} (x + \eta_j) \alpha_j(x) p(x, t) - \sum_{x \in \kappa} x \alpha_j(x) p(x, t)] \\ &= \sum_{j=1}^M [E((X(t) + \eta_j) \alpha_j(X(t))) - E(X(t) \alpha_j(X(t)))] \\ &= \sum_{j=1}^M E(\eta_j \alpha_j(X(t))) = \sum_{j=1}^M \eta_j E(\alpha_j(X(t))) \end{aligned}$$

şeklindedir. Eğer, j . fonksiyon lineer ise $E(\alpha_j(X(t))) = \alpha_j(E(X(t)))$ eşitliği elde edilir.

Yani, $\frac{\partial}{\partial t} E(X(t)) = \sum_{j=1}^M \eta_j \alpha_j(E(X(t)))$ şeklini alır.

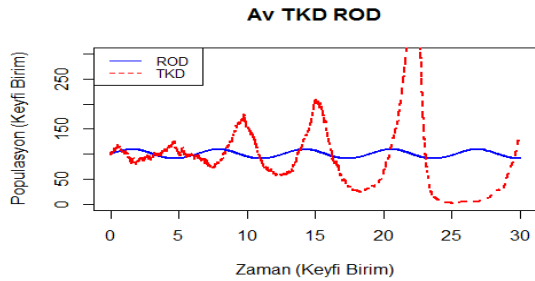
Dikkat edilirse bu denklem (1)'de verilen ROD ile aynıdır.

Şimdiye kadar anlattıklarımızı Lotka-Volterra (Av-Avcı) modeli ile ayrıntılı inceleyeceğiz. Biz çalışmamızda doğrudan metodu kullanacağız. (2)'de verilen Lotka-Volterra sisteminin, Ekte yer alan Algoritma 1 kullanılarak Doğrudan Metot ile elde edilen simülasyonları Şekil 2'de, deterministik yaklaşım ile stokastik yaklaşımın karşılaştırılması ise Şekil 3 ve Şekil 4 de görülebilir. Şekil 2 ve Şekil 3'te de Şekil 1'de olduğu gibi başlangıç değeri $X(0) = (100, 90)^T$, reaksiyon oran sabitleri ve zaman aralığı ise $k_1 = 1, k_2 = 0.01, k_3 = 0.01, k_4 = 1, t \in [0, 30]$ olarak alınmıştır

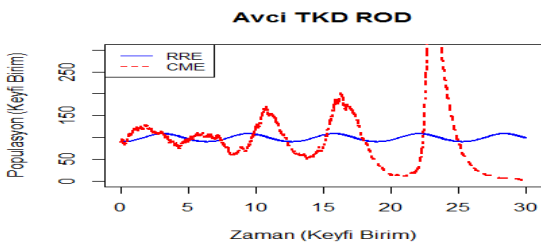


Şekil 2. Lotka- Volterra (Av-Avcı) modelinin stokastik yaklaşım ile elde edilen temel kimyasal denkleminin (4), doğrudan metot ile elde edilen simülasyon.

Deterministik yaklaşımda Şekil 1’de çizgiler düz iken stokastik yaklaşımda Şekil 2’de çizgilerin kesikli olduğu görülür. Stokastik yaklaşımda konum vektörü kesikli olduğu için grafiği de kesikli olmaktadır. Diğer taraftan SSA algoritmalarının doğası gereği her bir simülasyonda yeni rastgele değişkenler üretileceği için her bir simülasyonda farklı fakat birbirine yakın grafikler elde edilecektir. Bu da stokastik etkiyi ortaya koymaktadır.



Şekil 3. Lotka- Volterra (Av-Avcı) modelinin deterministik modelde elde edilen ROD denklemini (3) ile stokastik yaklaşım ile elde edilen temel kimyasal denkleminin (4), doğrudan metot ile elde edilen simülasyonunun Av için karşılaştırılması



Şekil 4. Lotka- Volterra (Av-Avcı) modelinin deterministik modelde elde edilen ROD denklemini (3) ile stokastik yaklaşım ile elde edilen temel kimyasal denkleminin (4), doğrudan metot ile elde edilen simülasyonunun Av için karşılaştırılması

Elde ettiğimiz simülasyonlar doğrudan metodun sadece bir kez çalıştırılması ile elde edilen simülasyonlardır. Bu grafiklerde görülen sıçramalar stokastik simülasyon algoritmasının bir kez çalıştırılması ile ilgilidir. Bu simülasyonlar birden çok çalıştırıldığında ve her $t \geq 0$ anında elde edilen $X(t)$ konum vektörlerinin ortalamaları alındığında Şekil 1 ve Şekil 2’nin birbirine çok yakın olacağı görülecektir. Bunun teorik açıklaması beklenen değerlerle aşağıdaki şekilde verilmiştir.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} E[X_1(t)] &= c_1 E[X_1(t)] - c_2 E[X_1(t)X_2(t)] - c_3 E[X_1(t)] \\ \frac{\partial}{\partial t} E[X_2(t)] &= c_2 E[X_1(t)X_2(t)] - c_4 E[X_2(t)] \end{aligned} \quad (6)$$

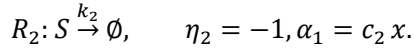
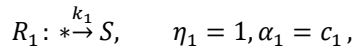
Burada, lineer olmayan bir g fonksiyonu ve $Z(t)$ rastgele değişkeni için $E[f(Z(t))] \neq f(E[Z(t)])$ olduğu unutulmamalıdır. Dolayısıyla, R_2 reaksiyonunda eğilim fonksiyonu lineer olmadığından (6) denkleminin (3) denklemindeki ROD’e eşit olmadığı görülür.

6. UYGULAMALAR

Çalışmamızın bu bölümünde, klasik bir model olan doğum ölüm süreçleri ile Glikoz modelinin ROD, ve TKD’lerini elde edilecektir. Bunlara ek olarak elde edilen denklemlere ait simülasyon sonuçları sunulacaktır. Tüm uygulamalar *Rstudio*, *version 1.3.1093*, programlama dilinde yazılmış olup tüm algoritmalar ekte görülebilir.

Doğum Ölüm Reaksiyonları

Doğum-ölüm modeli, tek tür içeren bir reaksiyon modelidir. Okuyucunun sistemi daha iyi anlaması açısından bu bölüme konulması uygun görülmüştür. Doğum-ölüm modelinin reaksiyon sistemi, karşılık gelen net değişim vektörleri ve eğilim fonksiyonları aşağıdaki şekilde verilir



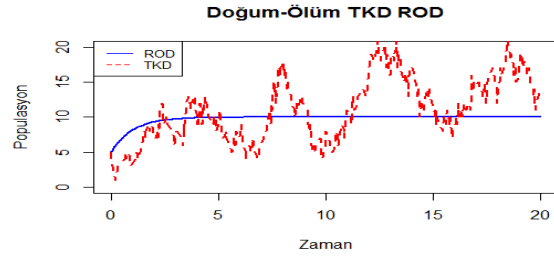
Bu reaksiyon sisteminde ilk reaksiyon doğum, ikinci reaksiyon ise doğum ölüm reaksiyonu olarak adlandırılır. Bu sisteme karşılık gelen ROD aşağıdaki şekilde iken

$$\frac{d}{dt}[S(t)] = k_1 - k_2[S(t)]. \quad (7)$$

TKD aşağıdaki şekildedir.

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = c_1 p(x-1,t) - c_1 p(x,t) + c_2(x+1)p(x+1,t) - c_2 x p(x,t) \quad (8)$$

Sistemin konum vektörü $t \geq 0$ anındaki konum vektörü, $X(t) = S(t)$ ile belirlenirken $X(0) = 5$, deterministik ve stokastik reaksiyon oranları birbirine eşit ve $k_1 = 10$, $k_2 = 1$ şeklinde alınırsa $t \in [0,20]$ aralığında, sırasıyla Ekte yer alan Algoritma 1, Algoritma 2 ile elde edilen stokastik, deterministik yaklaşımdan elde edilen simülasyon sonuçları aşağıdaki şekilde görülebilir.



Şekil 5. Doğum ölüm reaksiyon sisteminin deterministik ve stokastik yaklaşım ile elde edilen simülasyon sonuçları.

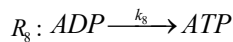
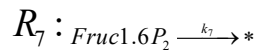
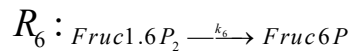
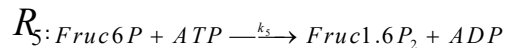
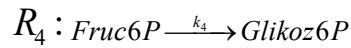
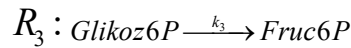
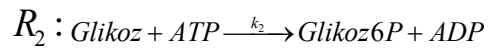
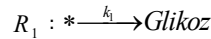
Şekilde $X(0) = 5$ başlangıç konumundayken zamanla arttığı ve daha sonra sabit ilerlediği görülmektedir. Bu durum sistemin dengede olduğunu ifade eder. Doğum-ölüm modeli için elde edilen beklenen değer,

$$\frac{\partial}{\partial t} E[X(t)] = c_1 - c_2 E[X(t)] \quad (9)$$

şeklinde. Bu eşitliğin (7) denklemi ile aynı olduğu görülür. Doğum-ölüm modelinin eğilim fonksiyonları lineer olduğundan (7) ve (9) eşitlikleri birebir aynıdır.

Glikoz Modeli

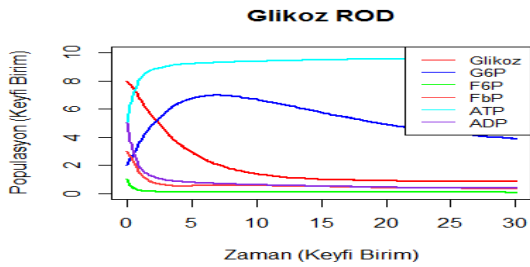
Glikoz modeli, altı türün etkileşime girmesi ile oluşan bir reaksiyon sistemidir (Klipp ve ark., 2009). Aşağıda glikoz modelinin reaksiyon sistemi verilmiştir:



Uygulamalarınızda, reaksiyon reaksiyonunda üretilmekte iken R_2 sisteminin $t \geq 0$ anındaki konum vektörü, reaksiyonunda reaksiyonunda harcadığı $X(t) = (Glikoz, Glikoz6P, Fruc6P, Fruc1.6P_2, ATP, ADP)^T$ görülmektedir. Dolayısıyla bu molekülün olarak belirlenmiş ve konum vektörünün zamanla azalması beklenmektedir. Aynı başlangıç değeri $X(0) = (8,2,1,3,5,5)^T$, şekilde R_2, R_5 ve R_8 reaksiyonlarında reaksiyon oran sabitleri ise görüldüğü üzere ATP ve ADP molekülü birbirine dönüşmektedir. Bu moleküllerin diferansiyel denklemleri incelendiğinde, $k_1 = 0.25, k_2 = 0.03, k_3 = 0.1, k_4 = 1,$ toplamlarının sıfıra eşit olması da bu durumu belirtmektedir. $k_5 = 1, k_6 = 1, k_7 = 1, k_8 = 2.5$ olarak belirlenmiştir. Daha önce belirttiğimiz üzere deterministik ve stokastik reaksiyon oran sabitleri birbirlerine eşit olarak alınmıştır. Glikoz modelinin ROD aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[Glikoz] &= k_1 - k_2[Glikoz][ATP] \\ \frac{d}{dt}[Glikoz6P] &= k_2[Glikoz][ATP] - k_3[Glikoz6P] + k_4[Fruc6P] \\ \frac{d}{dt}[Fruc6P] &= k_3[Glikoz6P] - k_4[Fruc6P] - k_5[Fruc6P][ATP] + k_6[Fruc1.6P_2] \\ \frac{d}{dt}[Fruc1.6P_2] &= k_5[Fruc6P][ATP] - k_6[Fruc1.6P_2] - k_7[Fruc1.6P_2] \\ \frac{d}{dt}[ATP] &= -k_2[Glikoz][ATP] - k_5[Fruc6P][ATP] + k_8[ADP] \\ \frac{d}{dt}[ADP] &= k_2[Glikoz][ATP] + k_5[Fruc6P][ATP] - k_8[ADP] \end{aligned} \quad (10)$$

ROD'nin verilen başlangıç değeri ve reaksiyon oran sabitleri kullanılarak $t \in [0,30]$ aralığında Ekte yer alan Algoritma 4 yoluyla elde edilen simülasyon sonuçları aşağıdaki şekilde görülebilir.



Şekil 6. Glikoz modelinin deterministik yaklaşım ile elde edilen reaksiyon oran denkleminin (6), Algoritma 4 ile elde edilen simülasyon sonuçları.

Glikoz modelinde, Glikoz molekülü R_1

reaksiyonunda reaksiyonunda üretilmekte iken R_2 reaksiyonunda reaksiyonunda harcadığı görülmektedir. Dolayısıyla bu molekülün zamanla azalması beklenmektedir. Aynı şekilde R_2, R_5 ve R_8 reaksiyonlarında görüldüğü üzere ATP ve ADP molekülü birbirine dönüşmektedir. Bu moleküllerin diferansiyel denklemleri incelendiğinde, toplamlarının sıfıra eşit olması da bu durumu belirtmektedir. $Fruc6P$ ve $Fruc1.6P_2$ molekülleri de önce ürün olarak oluşmakta iken daha sonra reaksiyona girerek azalmaktadır. Belirtilen durumların hepsini Şekil 6 ve Şekil 7'de görmek mümkündür.

Glikoz modelinin stokastik yaklaşımda kullanılacak net değişim vektörleri ve eğilim fonksiyonları aşağıdaki tabloda görülebilir.

Tablo 1. Glikoz modelinin eğilim fonksiyonları ve net değişim vektörleri.

Reaksiyon	Eğilim fonksiyonları	Net değişim Vektörleri
$* \xrightarrow{\alpha_1} Glikoz$	$\alpha_1(x) = c_1$	$\eta_1 = (1, 0, 0, 0, 0, 0)^T$
$Glikoz + ATP \xrightarrow{\alpha_2} Glikoz6P + ADP$	$\alpha_2(x) = c_2 x_1 x_5$	$\eta_2 = (-1, 1, 0, 0, -1, 1)^T$
$Glikoz6P \xrightarrow{\alpha_3} Fruc6P$	$\alpha_3(x) = c_3 x_2$	$\eta_3 = (0, -1, 1, 0, 0, 0)^T$
$Fruc6P \xrightarrow{\alpha_4} Glikoz6P$	$\alpha_4(x) = c_4 x_3$	$\eta_4 = (0, 1, -1, 0, 0, 0)^T$
$Fruc6P + ATP \xrightarrow{\alpha_5} Fruc1.6P_2 + ADP$	$\alpha_5(x) = c_5 x_3 x_5$	$\eta_5 = (0, 0, -1, 1, -1, 1)^T$
$Fruc1.6P_2 \xrightarrow{\alpha_6} Fruc6P$	$\alpha_6(x) = c_6 x_4$	$\eta_6 = (0, 0, 1, -1, 0, 0)^T$
$Fruc1.6P_2 \xrightarrow{\alpha_7} *$	$\alpha_7(x) = c_7 x_4$	$\eta_7 = (0, 0, 0, -1, 0, 0)^T$
$ADP \xrightarrow{\alpha_8} ATP$	$\alpha_8(x) = c_8 x_6$	$\eta_8 = (0, 0, 0, 0, 1, -1)^T$

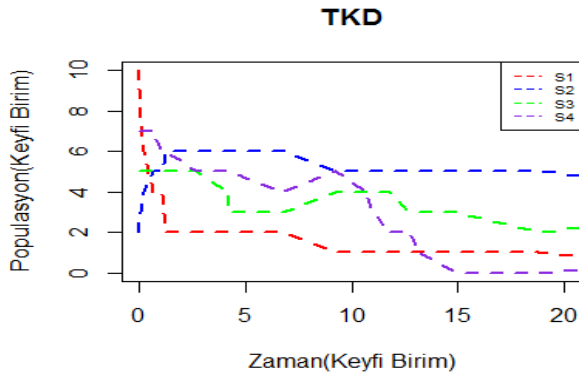
Bu durumda Glikoz reaksiyon sistemi için aşağıdaki TKD elde edilir.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} p(x, t) &= c_1 p(x_1 - 1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t) - c_1 p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t) \\ &+ c_2 (x_1 + 1)(x_5 + 1) p(x_1 + 1, x_2, x_3, x_4, x_5 + 1, x_6, t) - c_2 x_1 x_5 p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+c_3(x_2+1)p(x_1, x_2+1, x_3, x_4, x_5, x_6, t) - c_2x_2p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t) \\
 &+c_4(x_3+1)p(x_1, x_2, x_3+1, x_4, x_5, x_6, t) - c_4x_3p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t) \\
 &+c_5(x_5+1)(x_5+1)p(x_1, x_2, x_3+1, x_4, x_5+1, x_6, t) - c_5x_5x_5p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t) \\
 &+c_6(x_4+1)p(x_1, x_2, x_3, x_4+1, x_5, x_6, t) - c_6x_4p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t) \\
 &+c_7(x_4+1)p(x_1, x_2, x_3, x_4+1, x_5, x_6, t) - c_7x_4p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t) \\
 &+c_8(x_6+1)p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6+1, t) - c_4x_6p(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, t)
 \end{aligned}$$

(11)

Verilen başlangıç değerleri ve reaksiyon oran sabitlerinin Ekte yer alan Algoritma 1’de kullanılması ile TKD’nin tam simülasyonları aşağıda elde edilmiştir.



Şekil 7. Glikoz modelinin stokastik yaklaşım ile elde edilen reaksiyon oran denkleminin (7), Algoritma 1 ile elde edilen simülasyon sonuçları.

7. SONUÇ

Çalışmamızda reaksiyon sistemlerinin modellenmesinde kullanılan temel yaklaşımlar olan deterministik ve stokastik yaklaşımların temelleri anlatılmıştır. Ayrıca, bu yaklaşımların birbiriyle olan ilişkileri açıklanmıştır.

Söz konusu yaklaşımlar farklı boyutlardaki sistemlere uygulanmış ve simülasyon sonuçları sunulmuştur. Çalışmamızın orjinal parçası olarak R programlama dilinde yazılan ve uygulamalarımızda kullanılan algoritmalar kullanıma açık olarak sunulmuştur.

EK

Algoritma 1: Gillespie algoritması

```

#####
                Gillespie algoritması
#####
#-----#
# Gillespie algoritmasının girdileri
#-----#
# harcanan.listesi : Her reaksiyonun reaktantlarının molekül sayılarının listesi
# uretilen.listesi : Her reaksiyonun ürünlerinin molekül sayılarının listesi
# reaksiyon.orani : Her reaksiyonun oranından oluşan vektör
# Y.baslangic : Konum moleküllerinin başlangıç sayısı
# t.total : Maksimum zaman
#-----#
# Gillespie algoritmasının çıktıları
#-----#
# Y : Her zaman adımı için konumu gösteren matris
# Satırların sayısı : Belirli zamandaki toplam iterasyon(yineleme) sayısı
# sütunların sayısı : Konum moleküllerinin toplam sayısı
# V.egilim : Her bir zaman adımı için her reaksiyonun eğilimini gösteren matris
# Time : Her zaman adımını gösteren vektör
#-----#
Gillespie_tez<-function(harcanan.listesi, uretilen.listesi, reaksiyon.orani,
Y.baslangic, t.total){
  t<-0;sayac<-1;stokiyometrik.matris<-uretilen.listesi-harcanan.listesi
  v<-dim(stokiyometrik.matris);turlerin.sayisi<-v[1];reaksiyonlarin.sayisi<-v[2];
  Y <- as.vector(Y.baslangic);Y<-Y.baslangic
  V.egilim<-egilim(Y,harcanan.listesi,reaksiyon.orani)
  Time<-matrix(0,nrow=1,ncol=10000000)
  Y.tum<-matrix(0,nrow=turlerin.sayisi ,ncol=10000000)
  Time[1]<-t;Y.tum[,1]<-Y
  while(t<t.total & sum(Y<0)==0 & sum(V.egilim)!=0){
    reac.prob <- V.egilim/sum(V.egilim)
    t.step <- -log(runif(1))/sum(V.egilim)
    t<-t+t.step;
    sonraki.reaksiyo<- sample(1:reaksiyonlarin.sayisi,1,prob=reac.prob)
    Y<-Y+stokiyometrik.matris[,sonraki.reaksiyon]
    V.egilim<-egilim(Y,harcanan.listesi,reaksiyon.orani)
    sayac<-sayac+1;Time[sayac]<-t;Y.tum[,sayac]<-Y
  }return(list(Time[(1:sayac)],Y.tum[(1:sayac)]))}
#####Gillespie Fonksiyonun sonu #####

```

```

#####
                        Eğilim Fonksiyonu
#####
#-----#
# Eğilim fonksiyonunun girdileri
#-----#
# harcanan.listesi : Her reaksiyondaki reaktantların molekül sayıları
# uretilen.listesi : Her reaksiyonun ürünlerinin molekül sayıları
# x                : Sistemin başlangıç değeri
#-----#
# Eğilim fonksiyonunun çıktıları
#-----#
# Reaksiyon_egilimi : Her reaksiyonun eğilim fonksiyonunu gösteren vektör
# Toplam_egilim    : Eğilim fonksiyonlarının toplamı
#-----#
egilim<-function(x,harcanan.listesi,reaksiyon_sabiti){
  v=dim(harcanan.listesi)
  turlerin_sayisi=v[1];reaksiyonlarin_sayisi=v[2];
  reaksiyon_egilimi=matrix(0,reaksiyonlarin_sayisi,1);
  for (i in 1:reaksiyonlarin_sayisi){
    if (sum(harcanan.listesi[,i])==0){
      reaksiyon_egilimi[i]=reaksiyon_sabiti[i]
    }
  }
  else if(sum(harcanan.listesi[,i])==2 & sum(harcanan.listesi[,i] != 0)==1 ){

reaksiyon_egilimi[i]=0.5*reaksiyon_sabiti[i]*x[which(harcanan.listesi[,i]!=0)]*(x[
which(harcanan.listesi[,i]!=0)]-1)
  }
  else{
    reaksiyon_egilimi[i]=reaksiyon_sabiti[i]*prod(x[which(harcanan.listesi[,i]!=0)])
  }
  }
  toplam_egilim=sum(reaksiyon_egilimi)
  return(reaksiyon_egilimi)
#####Eğilim Fonksiyonunun sonu #####

```

Algoritma 2: Doğum Ölüm ROD algoritması

```

#####
#                Dogum-Ölüm ROD Algoritması
#####
#-----#
# Fonksiyonun girdileri
#-----#
# t                : Zaman adımları
# Y                : Her zaman adimi icin konumu gosteren matris
# reaksiyon.orani : Her reaksiyonun oranından oluşan vektör
#-----#
#Reaksiyonlar
#R_1: S-->*
#R_2: *-->S
library(deSolve);library(lattice)

Dogum_Olum<-function (t, Y, reaksiyon.orani){
  with(as.list(reaksiyon.orani),{

```

```

dYdt<-reaksiyon.orani[2]-reaksiyon.orani[1]*Y
return(list(c(dYdt))))
}
#####Dogum-Ölüm ROD Algoritmasının sonu #####

```

Algoritma 3: Lotka-Volterra ROD algoritması

```

#####
Lotka-Volterra (Av-Avcı) Modeli ROD Algoritması
#####
#-----#
# Fonksiyonun girdileri
#-----#
# t                : Zaman adımları
# Y                : Her zaman adimi icin konumu gosteren matris
# reaksiyon.orani : Her reaksiyonun oranından oluşan vektör
#-----#
#Reaksiyonlar
#R_1: S_1-->2S_1
#R_2: S_1+S_2-->2S_2
#R_3: S_2-->*
#R_4: S_1-->*
#-----#
library(deSolve);library(lattice)
Lotka_Volterra <-function (t, Y, reaksiyon.orani){
  Av<-Y[1]
  Avcı<-Y[2]
  with(as.list(reaksiyon.orani),{
    dAvdt<-reaksiyon.orani[1]*Av-reaksiyon.orani[2]*Av*Avcı-
reaksiyon.orani[4]*Av
    dAvcid<-reaksiyon.orani[2]*Av*Avcı-reaksiyon.orani[3]*Avcı
    return(list(c(dAvdt,dAvcid))))
  }
#####Lotka-Volterra ROD Algoritmasının sonu #####

```

Algoritma 4: Glikoz ROD algoritması

```

#####
Glikoz ROD Algoritması
#####
#-----#
# Fonksiyonun girdileri
#-----#
# t                : Zaman adımları
# Y                : Her zaman adimi icin konumu gosteren matris
# reaksiyon.orani : Her reaksiyonun oranından oluşan vektör
#-----#
# Reaksiyonlar
#R_1: *-->Glikoz
#R_2: Glikoz+ATP-->Gluc6P+ADP
#R_3: Gluc6P-->Fruc6P
#R_4: Fruc6P-->Gluc6P
#R_5: Fruc6P+ATP-->Fruc1.6P+ADP
#R_6: Fruc1.6P-->Fruc6P
#R_7: Fruc1.6P-->*
#R_8: ADP-->ATP

```

```

#-----#
library(deSolve);library(lattice)
Glikoz <-function (t, Y, reaksiyon.orani) {
  Glikoz<-Y[1];G6P<-Y[2];F6P<-Y[3];FbP<-Y[4];ATP<-Y[5];ADP<-Y[6]
  with(as.list(reaksiyon.orani),{
    dGlikozdt<-reaksiyon.orani[1]-reaksiyon.orani[2]*ATP*Glikoz
    dG6Pdt<-reaksiyon.orani[2]*ATP*Glikoz-
reaksiyon.orani[3]*G6P+reaksiyon.orani[4]*F6P
    dF6Pdt<-reaksiyon.orani[3]*G6P-reaksiyon.orani[4]*F6P-
reaksiyon.orani[5]*ATP*F6P+reaksiyon.orani[6]*FbP
    dFbPdt<-reaksiyon.orani[5]*ATP*F6P-reaksiyon.orani[6]*FbP-
reaksiyon.orani[7]*FbP
    dATPdt<-reaksiyon.orani[8]*ADP-reaksiyon.orani[2]*ATP*Glikoz-
reaksiyon.orani[5]*ATP*F6P
    dADPdt<-reaksiyon.orani[2]*ATP*Glikoz+reaksiyon.orani[5]*ATP*F6P-
reaksiyon.orani[8]*ADP
    return(list(c(dGlikozdt,dG6Pdt,dF6Pdt,dFbPdt,dATPdt,dADPdt)))
  )
}
#####Glikoz ROD Algoritmasının sonu #####

```

Teşekkür

Bu çalışma Büşranur Oğraş'ın “Biyokimyasal Reaksiyon Sistemlerinin Modellenmesi için Deterministik ve Stokastik Yaklaşım” isimli yüksek lisans tezinden üretilmiştir. Çalışmanın gerçekleştirilmesinde destek sağlayan S.Ü. BAP ofisine (Proje No: 19201104) teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Arkin A, Ross J, McAdams HH (1998). Stochastic kinetic analysis of developmental pathway bifurcation in phage λ -infected *Escherichia coli* cells. *Genetics* 149(4): 1633–1648.
- Altıntan D, Koepl H (2020). Hybrid master equation for jump diffusion approximation of biomolecular reaction networks. *BIT Numerical Mathematics* 60(2): 261–294.
- Cao Y, Li H, Petzold L (2004). Efficient formulation of the stochastic simulation algorithm for chemically reacting systems. *Journal of Chemical Physics* 121(9): 4059–4067.
- Cao Y, Gillespie DT, Petzold LR (2005). The slow-scale stochastic simulation algorithm. *J Chem Phy* 122: 014116.
- Cao Y, Gillespie DT, Petzold LR (2006). Efficient step size selection for the tau-leaping simulation method. *The Journal of Chemical Physics* 124: 044109.
- Crudu A, Debussche A, Radulescu (2009). Hybrid stochastic simplifications for multiscale gene networks. *BMC Systems of Biology* 3: 89.
- Ganguly A, Altıntan D and Koepl H (2015). Jump-diffusion approximation of stochastic reaction dynamics: Error bounds and algorithms. *Multiscale Model Simul* 13(4): 1390–1419.
- Gibson MA, Bruck J (2000). Efficient exact stochastic simulation of chemical systems with many species and many channels. *Journal of Physical Chemistry* 104: 1876–1889.
- Gillespie DT (1976). A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *Journal of Computational Physics* 22(4): 403–434.
- Gillespie DT (1977). Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *Journal of Physical Chemistry* 81(25): 2340–2361.

- Gillespie DT (1992). A rigorous derivation of the chemical master equation. *Physica A* 188(1–3): 404–425.
- Gillespie DT (2001). Approximate accelerated stochastic simulation of chemically reacting systems. *Journal of Chemical Physics* 115(4): 1716–1733.
- Gillespie DT (2007). Stochastic simulation of chemical kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry* 58: 35–55.
- Higham DJ (2008). Modeling and simulating chemical reactions. *SIAM Review* 347–368.
- Jain MK (1984). Numerical solution of differential equations. *New Delhi: Wiley Eastern*.
- Jahnke T, Altıntan D (2010). Efficient simulation of discrete stochastic reaction systems with a splitting method. *BIT Numer Math* 50: 797–822.
- Jahnke T, Huisinga W (2007). Solving the chemical master equation for monomolecular reaction systems analytically. *Journal of Mathematical Biology* 54(1): 1–26.
- Jilbert AR, Miller DS, Scougall CA, Turnbull H, Burrell CJ (1996). Kinetics of duck hepatitis b virus infection following low dose virus inoculation: One virus dna genome is infectious in neonatal ducks. *Virology* 226(2): 338–345.
- Kampen NG (1981). Stochastic processes in physics and chemistry. Amsterdam; New York: North-Holland; New York: sole distributors for the USA and Canada, Elsevier North-Holland.
- Klipp E, Liebermeister W, Wierling C, Kowald A, Lehrach H, Herwig R (2009). Systems Biology: A Textbook. *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*.
- Laise P, Di Patti F, Fanelli D, Masselli M, Arcangeli A (2011). Deterministic and stochastic aspects of vegf-a production and the cooperative behavior of tumoral cell colony. *Journal of Theoretical Biology* 272: 55–63.
- Macnamara S, Burrage K, Sidje RB (2008). Multiscale modeling of chemical kinetics via the master equation. *Multiscale Modeling and Simulation* 6: 1146–1168.
- McAdams HH, Arkin A (1997). Stochastic mechanisms in gene expression. *Proc Natl Acad Sci* 94: 814–819.
- Murray JD (2003). Mathematical biology. *New York: Springer*.
- Purutçuoğlu V, Wit E (2006). Exact and approximate stochastic simulations of the mapk pathway and comparisons of simulations results. *Journal of Integrative Bioinformatics* 3: 231–243.
- Rathinam M, Petzold LR, Cao Y, Gillespie DT (2003). Stiffness in stochastic chemically reacting systems: The implicit tau-leaping method. *Journal of Chemical Physics* 119(24): 12784–12794.
- Roberts GCK (2013). Encyclopedia of Biophysics. EBSA, *Springer*.
- Salis H, Kaznessis Y (2005). Accurate hybrid stochastic simulation of a system of coupled chemical or biochemical reactions. *J Chem Phys* 122: 054103.
- Srivastava R, You L, Summers J, Yin J (2002). Stochastic vs. deterministic modeling of intracellular viral kinetics. *Journal of Theoretical Biology* 218(3): 309–321.
- Steijaert M, Liekens A, Bosnacki D, Hilbers P, ten Eikelder H (2010). Single-variable reaction systems: Deterministic and stochastic models. *Mathematical Biosciences* 227: 105–116.

- Steuer R (2004). Effects of stochasticity in models of the cell cycle: from quantized cycle times to noise-induced oscillations. *Journal of Theoretical Biology* 228(3): 293–301.
- Ullah M, Schmidt H, Cho KH, Wolkenhauer O (2006). Deterministic modelling and stochastic simulation of biochemical pathways using matlab. *Proceedings Systems Biology* 153: 53–60.
- Warmflash A, Dinner AR (2008). Signatures of combinatorial regulation in intrinsic biological noise. *PNAS* 105: 17262–17267.
- Wilkinson DJ (2006). Stochastic modelling for systems biology. Chapman & Hall/CRC mathematical and computational biology series. *Boca Raton, FL: Taylor & Francis*.

Bakır Toksisitesinin Bitkilerde Fizyolojik, Morfolojik, Biyokimyasal ve Transkripsiyonel Düzeydeki Etkileri

Duygu KAFKASYALI

Sorumlu yazar: duyguere1997@gmail.com

Başkent Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, ANKARA
Orcid No: 0000-0002-5134-1046 / duyguere1997@gmail.com

Öz: Bakır (Cu) tüm canlılar için gerekli bir metaldir. Bitkilerde bakır, birçok metalo-protein için temel bir kofaktördür ve çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik süreçlere katılır. Ancak farklı konsantrasyonlarda toksik etki oluşturabilir. Bitkiler genelde bakır toksisitesine çok duyarlıdır. Dokulardaki bakır seviyesi normal seviyelerden biraz daha yüksek olduğunda metabolik bozulmalara sebep olurlar ve bitkinin büyümesini engellerler. Yüksek konsantrasyondaki bakır, çok sayıda enzimi inhibe etmektedir; fotosentez, pigment sentezi ve zar bütünlüğü dahil olmak üzere bitki biyokimyasını etkiler. Hücrede biriken bakır, membran lipidlerini içeren peroksidasyon zincir reaksiyonunu başlatan serbest radikallerin üretimine yol açar ve fotosentetik elektron taşınmasının engellenmesine neden olur. Aşırı bakır, reaktif oksijen türlerini (ROS) artırarak bitkilerde oksidatif strese neden olabilir. Bakır, hücre solunum, yağ asidi ve protein metabolizması ve nitrojen fiksasyonu da dahil olmak üzere bitki fizyolojisi üzerinde geniş bir etkiye sahiptir. Bitkisel büyümede etkili bir inhibitördür ve genellikle yaşlanma semptomlarına neden olur. Bu çalışmada; yüksek konsantrasyondaki bakırın, bitki morfolojisi, fizyolojisi ve biyokimyası üzerindeki etkilerinin yanı sıra, transkripsiyonel seviyede de etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır toksisitesi, Transkripsiyonel faktörler, ROS

Physiological, Morphological, Biochemical and Transcriptional Effects of Copper Toxicity in Plants

Abstract: Copper (Cu) is an essential metal for all living things, in plants copper is an essential cofactor for many metal-proteins and participates in various biochemical and physiological processes. However, it may produce toxic effects in different concentrations. Plants are generally very sensitive to copper toxicity. When the copper level in the tissues is slightly higher than normal levels, they cause metabolic disruptions and inhibit the growth of the plant. High quantity of copper may lead to the inhibition of many enzymes; it influences plant biochemistry, consisting of photosynthesis, pigment synthesis, and membrane stability. Copper that accumulates in the cell leads to the generation of free radicals triggering the peroxidation chain reaction including membrane lipids and causes the inhibition of photosynthetic electron transportation. Excess copper may lead to oxidative stress in plants by increasing reactive oxygen species (ROS). Copper has a broad effect on plant physiology, including its interaction with fatty acid and protein metabolism, inhibition of cellular respiration and nitrogen fixation. It is an efficient inhibitor of vegetative growth and often causes symptoms of senescence. In this study; in addition to the effects of high concentrations of copper on plant morphology, physiology and biochemistry, its effects at the transcriptional level were also studied.

Keywords: Copper toxicity, Transcription factors, ROS

1. Giriş

Bakır (Cu), atom numarası 29, atom kütlesi 63.5 g mol⁻¹ ve yoğunluğu 8.96 g/cm³ olan kahverengi bir geçiş metalidir ve ağır metallere biridir. Bakır, ikili doğası olmasından dolayı bitkilerde çok araştırılan

bir metal olmuştur. Bakır, bitki büyümesi için gerekli olan sekiz temel mikro besin öğesinden biridir (Nazir ve ark., 2019). Birçok proteinin yapısal bir bileşeni olarak görev alır. Hücre duvarı metabolizması, fotosentetik elektron taşınması, oksidatif

stres yanıtları, protein sentezi, hormon sinyallenmesi, mitokondriyal solunum gibi birçok rolde görevi bulunur (Nazir ve ark., 2019; Zhang ve Li, 2019). Bakırın kolayca indirgenip yükseltgenebilmesinden dolayı lakkaz, sitokrom c oksidaz, polifenol oksidaz, Cu / Zn süperoksit dismutaz, amino oksidaz ve plastosiyanin gibi birçok enzimde kofaktör görevi görür (Nazir ve ark., 2019; Zhang ve Li, 2019). Kofaktör olarak bakır içeren bu enzimlerin bazıları stres koşullarında önemli bir rol oynar (Zhang ve Li, 2019). Bitkinin metabolizmasının etkili çalışmasında bakır gerekli bir mikrobeseindir. Çünkü oksidatif fosforilasyon, protein trafiği ve sinyalle düzenlenmiş transkripsiyon, lipid ve demir metabolizmaları ile ilişkilendirilmiştir (Nazir ve ark., 2019; Zhang ve Li, 2019).

Bakır mikrobesein olarak hücrel fonksiyonları sağlayabilmek amacıyla optimum seviyede bitkiler için gerekirken, fazla miktarda bulunduğunda toksik olup, bitkinin birincil üretiminde ve hayatta kalmasında olumsuz etkilere neden olabilir. Eksikliği durumunda bitkinin genç yapraklarında kloroz veya farklı renklenme, büyüme ve gelişmede azalma gibi durumlar meydana gelebilir. Bitkiler Cu^{+2} eksikliği olan koşullarda yaşayabilir ve bu duruma dayanabilir. Ancak Cu^{+2} miktarı optimum seviyeyi geçtiğinde bitkilerin sahip olduğu metabolizmayı bozarak bitki için toksik duruma gelir. Fazla bakır, bitki büyümesini

ve gelişimini azaltarak, topraktan besinleri emerek, pigment içeriğini, kök büyümesini ve yaprak genişlemesini azaltarak fotosentezi büyük ölçüde engeller (Lillo ve ark., 2019; Zhang ve Li, 2019). Ayrıca fazla bakır, hücrel temel bileşenlerinin (proteinler, lipidler, DNA, RNA vb.) normal işleyişini bozar (Ameh ve Sayes, 2019). Bakır elementinin Cu^{+} ve Cu^{+2} olması halinde yüksek seviyede toksik reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumu ve diğer hidroksil radikaller artar. Serbest kalan kökler, DNA, RNA, proteinler, lipidler gibi önemli biyomolekülleri oksitleyebilir ve yok edebilir. Proteinlerin oksidasyonunun geri dönüşü olmaması sebebiyle bitkinin biyomoleküllerindeki bu oksidatif hasarlar, oksidatif stres ve ROS için biyobelirteç olarak kullanılır (Lillo ve ark., 2019; Zhang ve Li, 2019).

2. Bakırın Bitkilerdeki Rolü

Bakır, bitki beslenmesi için gereklidir ve hücre metabolizması için hayati önem taşıyan birçok enzim için yeri doldurulamaz bir rol oynar (Asada ve ark., 1977; Shkolnik, 1984). Bakır içeren metaloenzimlerin çoğu, O_2 'nin bir elektron alıcısı olduğu, H_2O_2 veya H_2O 'ya indirgendiği redoks reaksiyonlarının katalizine katılır (Shkolnik, 1984). Genel olarak, bakır oksidaz daha yüksek bir redoks potansiyeline sahiptir, bu da Cu^{+} 'nın stabil olduğunu ve daha yüksek redoks potansiyeline sahip bir oksidanla (O_2 gibi)

reaksiyonu teşvik ettiğini gösterir. Tripsin, lakkaz, askorbat oksidaz, monoamin ve diamin oksidaz, D-galaktoz oksidaz ve sitokrom oksidaz içinde durum böyledir (Clarkson ve Hanson, 1980).

Bitkilerde bakırın diğer önemli rollerinden biride, esas olarak yüksek kara bitkilerin kloroplastları ile ilgili olan bir bakır ve çinko enzimi olan süperoksit dismutazdır (Asada ve ark., 1977). Oksidaz fonksiyonu olmayan ana bakır redoks proteini, indirgeme kabiliyetinde fotosistem I'e (PSI) eşdeğer olan plastosiyanindir. (Clarkson ve Hanson, 1980). Bakırın fotosentezdeki rolü, sitokrom oksidazın doğal bir bileşeni olmasıyla ilişkilidir (Shkolnik, 1984).

Optimum koşullar altında kloroplastlar; yaprakta bulunan bakırının % 35 ile 90'ını biriktirmektedir (Lastra ve ark., 1987). Bakırın çok büyük miktarı (yaklaşık yarısı) plastosiyanin olarak kloroplastta yer alır. Bakırın tilakoidin zar yapısının korunmasında önemli bir rol oynadığı gözlenmiştir (Henriques, 1984; Henriques, 1989; Lastra ve ark., 1987).

Bakırın baklagil kökleri tarafından atmosferdeki N₂'un simbiyotik fiksasyonu üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Shkolnik, 1984).

3. Bitkilerde Bakır Toksisitesi

Aşırı bakır birikimi bitki büyümesini ve metabolizmasını etkileyerek bitkide strese neden olur (Raldugina ve ark., 2016;

Baldi ve ark., 2018a; Gong ve ark., 2019; Marques ve ark., 2019). Bakır aracılı büyümenin azalması, *Brassica napus* (Mwamba ve ark., 2016), *Mühle zostera* (Buapet ve ark., 2018) ve *Phaeolus vulgaris* (Mwamba ve ark., 2016) gibi farklı bitki türlerinde kanıtlanmıştır. Bitki köklerine yönelik bakırın neden olduğu toksisite, toprak besinini ve su emilimini etkiler (Michaud ve ark., 2008). Bakırın bitki köklerindeki birikimi, kök gelişiminde inhibe edici bir etki göstermektedir (Michaud ve ark., 2008). Ancak, Cu ile indüklenen kök uzaması inhibisyonunun mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Bakırın toksisitesi önce köklerde meydana gelir, ardından bitkinin diğer kısımlarında çeşitli fizyolojik süreçleri etkiler; gecikmiş kök büyümesine, daha az dallanmaya, daha koyu renge, zayıf büyümeye ve daha az kalınlaşmaya neden olur (Marques ve ark., 2019; Cambrollé ve ark., 2013; Sheldon ve Menzies, 2005; Kopittke ve ark., 2011). Kökün büyümesindeki azalma genelde kök epidermisinin ayrıca dış kabuğunun yırtılmasıyla ilgilidir (Kopittke ve ark., 2011). Bu nedenle, aşırı bakır genellikle *Triticum aestivum* gibi bitkilerde fosfor eksikliğiyle ilişkilendirilmektedir (Rose ve ark., 2016). Bazı çalışmalar ayrıca bakıra maruz kalmanın bitki kökleri üzerinde hiç etkisi olmadığını veya çok az etkisi olduğunu da bildirmiştir. Örneğin; ıspanağa

100 mg L⁻¹ Cu verildiğinde toplam kök ucu sayısını, kök uzunluğunu ve kök yüzey alanını değiştirmediği belirtilmiştir (Gong ve ark., 2019). Başka bir çalışmada da ışpanak kökü büyümesi hakkında benzer bulgular elde edilmiştir (Singh ve Kumar, 2016). Literatürdeki bazı kaynaklara göre; bakır stresi altında hardal köklerinin uzunluğunda, 0.75 mM bakır uygulamasında bir azalma grlmştir (Yadav ve ark., 2018). Toprakta 271 mg kg⁻¹ Cu varlığı, turunçgil bitkilerinin kuru kök ağırlığında %20'lik bir azalma olduğunu göstermiştir (Kumar ve ark., 2000). Azalmış kök büyümesinin potasyum ve fosfor alımını önemli derecede azalttığı ve bunun asıl sebebinin kk bitki köklerinin tam gelişmiş köklere göre daha az hacimde toprak kaplamaları olduğu belirtilmiştir (Baldi ve ark., 2018a; Baldi ve ark., 2018b; Kumar ve ark., 2019; Lwalaba ve ark., 2019). Fazla bakırın, fasulye bitkilerinin genç yapraklarında antioksidan enzim sisteminin aktivitesini değiştirdiğini ve toksisitesinin bitki homeostazında bozulmaya neden olduğu bilinmektedir (Bouazizi ve ark., 2010).

Yüksek konsantrasyondaki bakırın *Arabidopsis*'te nitrojen alımını ve birikimini önemli lde azalttığı bilinmektedir. Azot alımındaki bakır aracılı azalmanın temel olarak düşük afiniteli nitrat taşıyıcısının, nitrat redüktaz kodlamasının ve *bZIP* transkripsiyon faktörlerinin (*TGAI* ve *TGA4*) aşağı regülasyonundan

kaynaklandığı bildirilmiştir. Bu genler, nitrat taşıyıcılarının düzenlenmesinde rol oynamaktadır (Hippler ve ark., 2018).

Bakırın hücrelerdeki birikimi, bitki pigment içeriğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle; fotosentez süreci de olumsuz etkilenmektedir. Bazı alışmalar, azalmış pigment içeriğinin ve bozulmuş fotosentezin bakır toksisitesini etkileyen ana faktörlerden biri olduğunu bildirmiştir (Jaime-Prez ve ark., 2019; Lwalaba ve ark., 2019). Bakırın, fotosentetik membran pigmentlerinin ve proteinlerinin bileşimini etkileyerek fotosentetik enzimlerin sentezini inhibe ettiği bulunmuştur (Bazihizina ve ark., 2015; Silva ve ark., 2018). Yeni yapılan bir çalışmada kırk gün boyunca 100 mg kg⁻¹ bakıra maruz bırakılan domates bitkilerinin pigment içeriğini ve fotosentetik aktivitesini önemli miktarda azalttığı grlmştir. Ayrıca domates bitkilerinin stomaların hareketini ve antioksidan aktivasyonunu etkilediği gösterilmiştir (Nazir ve ark., 2019). Fotosistem II (PSII) verimliliği, karbondioksit difüzyonu, ROS retimi, elektron taşınması (Gong ve ark., 2019) ve fotorespirasyon (Baldi ve ark., 2018a; Ameh ve Sayes, 2019; Marcec ve ark., 2019) gibi bitki fotosenteziyle ilgili faktörler de bakır toksisitesinden etkilenmektedir (Ryszka ve ark., 2019). Bakıra (100µM) maruz kalmanın arpanın transpirasyon ve fotosentez hızını da büyük lde azalttığı bilinmektedir (Lwalaba ve ark., 2019).

Peltophorum dubium'da Cu ile kirlenmiş toprağın fotosentez, ışık kararlılık noktası, transpirasyon, karanlık solunum frekansı, ışık doygunluk noktası ve maksimum net fotosentez hızı gibi gaz değişim parametreleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğunu bildirilmiştir (Marques ve ark., 2019). Son zamanlarda, Cu'nun *Rhodospirillum rubrum*'un pigment içerikleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiş ve 2 µM Cu'nun *Rhodospirillum rubrum*'un büyüme ve fotosentetik reaksiyon merkezlerinde önemli bir azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir (Jaime-Pérez ve ark., 2019).

Bakır, ROS oluşumunu artırarak fotosentez ve bitki pigmentlerinde toksisiteye neden olur (Gong ve ark., 2019). ROS'un fotosentetik elektron taşıma sisteminde elektron akışını etkilediği ayrıca fotosentez sürecine etki ettiği gösterilmiştir (Shahid ve ark., 2015). Aşırı miktarda hidrojen peroksit üretimi, PSII proteinindeki sentezini etkilediği bunun sonucunda kloroplasttaki membrana hasar verdiği kanıtlanmıştır (Gomes ve ark., 2014).

Bitkilerin aşırı miktarda bakıra maruz kalması, genellikle nekroz, solma, kloroz ve yavaş bitki büyümesi gibi çeşitli toksik semptomlara neden olur (Ameh ve Sayes, 2019; Marques ve ark., 2019). Bakır toksisitesinin en yaygın semptomu olarak yaprak klorozu gösterilmiştir (Michaud ve ark., 2008; Bouazizi ve ark., 2010). Kloroz,

beyaz lezyon ya da lekelerle görülebilir. Bakır miktarının fazla olması durumunda yaprak uçlarında, yaprak kenarlarında nekrotik görünüme sebep olur (Bouazizi ve ark., 2010; Ameh & Sayes, 2019).

4. Bakırın Bitki Hücrelerine Biyokimyasal, Fizyolojik ve Morfolojik Etkileri

Bitkilerde, birkaç normal aerobik biyokimyasal reaksiyonun yan ürünleri, doğal olarak hidrojen peroksit (H₂O₂), süperoksit ve hidroksil radikalleri gibi farklı ROS formları üretir (Shahid ve ark., 2015; Du ve ark., 2019). Biyokimyasal reaksiyonlar arasında solunum ve fotosentez de sayılabilir ve reaksiyonlar mitokondri, peroksisom ve kloroplastlarda gerçekleşir (Pourrut ve ark., 2011; Du ve ark., 2019; Shahid ve ark., 2015; Marcec ve ark., 2019). *Spinacia oleracea*'dan izole edilen kloroplastlarda fotosentetik elektron taşınmasının inhibisyonu gözlenmemiştir. Bunun sonucunda, bakır iyonlarının direkt elektron taşınmasına dahil olmadığı fakat fotosentetik membranda yapısal değişikliklere neden olduğu ve elektron akışının engellenmesine neden olan membran proteinine bağlandığı düşünülmektedir (Baszynski ve ark., 1982; Marcec ve ark., 2019).

Bakır, redoks aktif bir metaldir ve bitkilerdeki farklı reaksiyonlar yoluyla ROS üretimini etkilemektedir; ROS normal olan metabolik koşullarda patojenlere karşı

savunma, hücre duvarı lignifikasyonu, gen ifadesi yoluyla apoptozun indüksiyonu ve algılanması ile stres koşullarına adaptasyon gibi temel işlevlerle ilişkilidir (Neill ve ark., 2002; Pourrut ve ark., 2011). Ayrıca bitkilerde stres sinyali, meyve olgunlaşmasını, sistemik tepkileri, yaşlanmayı ve hücre ölümünü, redoks seviyelerini, gelişmenin kontrolünü sağlar (Pourrut ve ark., 2011; Qi ve ark., 2017; Noctor ve ark., 2018; Fichman ve ark., 2019; Marcec ve ark., 2019). ROS'un da çok üretilmesi canlı hücrelerde oksidatif hasara neden olur (Krayem ve ark., 2018; Younis ve ark., 2018; Sharma ve ark., 2019). Bu yüzden oksidatif stres biyolojik metabolizmalarda kendiliğinden ortaya çıkan fizyokimyasal bir durumdur. ROS üretiminin artmasıyla DNA, proteinler ve lipidler gibi temel makromoleküllerde oksidatif hasar meydana gelir (Srinivas ve ark., 2018). Bu nedenle ROS artışı birtakım organellerin hasarına da neden olmaktadır (Shahid, 2017).

Lipidler, organellerin ve hücrelerin bütünlüğünü ve bileşimini korumak, hücre zarlarını oluşturmak ve hücre metabolizması için enerji sağlamak gibi birçok biyokimyasal süreçte anahtar rol oynadıklarından çok önemli hücresel bileşenler olarak kabul edilirler. Daha yüksek ROS seviyeleri nerdeyse tüm hücresel makromolekülleri yok edebilir ve bu durum lipid peroksidasyon sürecinin

başlamasına neden olabilir (Yalçınkaya ve ark., 2019). Lipid peroksidasyonu, aşırı metallere kaynaklı ROS üretiminin bir sonucudur ve bitkideki oksidatif stresin bir göstergesi olarak kabul edilir (Kapoor ve ark., 2019). Bitkilerdeki plazma zarları, ağır metal toksisitesinin ana hedefidir (Natasha ve ark., 2020) ve ROS hücre zarı üzerinde hasarlara neden olabilir (Pourrut ve ark., 2011; Younis ve ark., 2018).

ROS üretiminin artması yağ asidi zincirlerindeki hidrojen atomlarına bir atak yapar böylelikle aldehitler ve lipid radikalleri oluşur. Bu oluşumlar sonucunda plazma zarında işlevsellik ve bütünlük bozulur. Hidrojen peroksit ve süperoksit lipid peroksidasyonunu başlatabilir ancak sadece hidroksil radikali, demir ve bakır varlığında peroksidasyonu etkileyecek kadar reaktiftir (Yalçınkaya ve ark., 2019). MDA (malondialdehit) ve TBARS (Tiobarbitürik asit reaktif maddeler), membranlardaki polidoymuş yağ asitlerinin ayrışması sonucunda ortaya çıkar aynı zamanda lipid peroksidasyonunun da bir göstergesi olarak bilinirler. Bakırdan kaynaklanan membran hasarından dolayı membranındaki geçirgenliğin artmasına ve lipid peroksidasyonuna sebep olmaktadır (Cao ve ark., 2017; Nanda ve Agrawal, 2018; Younis ve ark., 2018).

Deschampsia caespitosa'da bakırın, kök asit fosfatazı ve *Silene vulgaris*'te nitrat redüktaz ve fenol oksidazı inhibe ettiği

gösterilmiştir. Bakırın hücre metabolizmasında zararlı etkisi genellikle enzim üzerinde inhibitör etki yaratmasından kaynaklanmaktadır. Olumsuz etkilerin çoğu, bakırın enzimatik aktivite için gerekli olan SH gruplarına geri döndürülemeyecek şekilde bağlanmasından kaynaklanmaktadır (Larcher, 1980).

Bakırın toksisitesi kök büyümesini ve morfolojisini büyük ölçüde etkiler çünkü kök dokularında birikme eğilimindedir ve sürgünlere aktarılabilir (Zhang ve ark., 2015). Bakır toksisitesinin genel görsel semptomları arasında kök büyümesinin engellenmesi, orta yaprakların klorozu, yaprak solması, nekrotik yaprak uçları ve kök anormallikleri sayılabilir. (Chen ve diğerleri, 2015; Jung ve ark., 2015). Aşırı bakır içeriği bitki köklerinde, kök epidermisinin bozulması, kök tüylerinin yayılmasının azalması ve ciddi kök yapısı deformasyonunu gibi semptomlar meydana getirir (Sheldon ve Menzies, 2005). Düşük konsantrasyonlarda, bakır bir bitki mikro besin maddesidir, mahsul verimi ve biyokütle düşmeye devam ederken görünür semptomlar daha az belirgin veya tespit edilemez olabilir (Marschner, 1995). Bir çalışmada bakırın *Hydrangea citronella* üzerindeki toksik etkisine dikkat çekerek elde edilen sonuçlardan, Cu'nun 200 mg kg⁻¹ muamelesi altında bitkinin büyümesi ve kök morfolojisi için uygun olduğunu, Cu'nun 800 mg kg⁻¹ muamelesi altındaki bitkinin

büyümesi ve kök morfolojisi üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu gösterilmiştir (Marques ve ark., 2018).

Mikro besleyici bir ortamda bakırın kök büyümesi üzerinde olumlu bir etkisi vardır (Marques ve ark., 2018). Kök yüzey alanı besin emilimiyle ilgilidir ve kök hacmindeki artış, daha iyi besin emilim kapasitesine yol açar ve sonuçta bitki büyümesi üzerinde olumlu bir etki oluşturur. Cu muamelesi altında kök hacmindeki azalma, hücre bölünmesi ile doğrudan ilişkili kök biyokütlesinde önemli bir düşüş olduğunu gösterir (Batool ve ark., 2015). Kök büyümesindeki önemli azalmanın, ağır bir metal stresi altında kök hücre duvar kalınlığında artışa yol açan hücre bölünmesindeki azalmayla ilişkili olduğu gözlemlenmiştir (Batool ve ark., 2015). Cu toksisitesinin yaygın bir erken belirtisi de yaprak klorozudur (Garcia ve ark., 2018). *Eximia okalipiüs* (sarı kan ağacı) ve *Casuarina distyla* (dişi meşe) gibi bitkilerde yüksek bakır toksisitesi altında kloroz gözlenmiştir (Tielle ve ark., 2015). Bakır toksisitesi ayrıca yaprak morarmasıyla da ilişkili olabilir ancak tüm bitkilerde aynı etkiyi göstermeyebilir (Mostofa ve Fujita, 2013). Bakır stresi altındaki yaprak alanındaki azalma, ksilemde lignin birikimine bağlanabilir, bu da sonunda hücre duvarının kalınlaşmasına ve sertleşmesine yol açar. Bu etkiyle hücre elastikiyeti azalır, hücre gelişimi ve yaprak büyümesi üzerinde

olumsuz sonuçlara neden olur (Garcia ve ark., 2018). Cu toksisitesi altında, mısır ve Rodos otunda nekroz gözlenmemiştir (Smilde, 1981).

Tüm bu çalışmalardan bakır uygulamasının kök uzunluğu, dal uzunluğu ve yaprak alanı gibi morfolojik parametreleri azalttığı sonucuna varılabilir. Ayrıca bakır stresi altında yapraklarda kloroz, nekroz ve morarma görülmüştür. Bitkiler özellikle organik toprakta büyüdüğünde bitkilerin bakır absorblama olasılığı daha düşüktür, dolayısıyla bakırın toksisitesini büyük ölçüde azaltır (Sheldon ve Menzies, 2005). Yulaf, mısır, çavdar, marul, ıspanak ve fasulye gibi bitki türlerini içeren bir deneyde Cu'nun toksisitesi Cd ve Ni'den sonra üçüncü sırada yer aldığı gözlemlenmiştir (Smilde, 1981). Metal içeriğinin kritik düzeyde olması çamurdaki metal miktarının varlığının bir göstergesidir. Bu koşullar altında, çamurdaki bakır içeriği 1000-1500 ppm'e yakın olduğunda, metal emilimindeki ve yer değiştirmedeki azalmayı yansıtan büyüme inhibisyonu gözlemlenebilir. Bununla birlikte, kritik düzeydeki metal seviyesi yaprak konsantrasyonunda ifade edildiğinde, Cu en toksiktir ve büyümeyi engelleyen konsantrasyon, kadmiyum (Cd) ve nikel (Ni)'in etki ettiği konsantrasyondan 3-4 kat daha düşüktür. Bu koşullar altında, bakırın toksisitesi genellikle ilk sırada yer alır: bakırın 10 metal arasında en toksik

olduğunu ve kültür ortamında yetiştirilen çavdarın düşük konsantrasyonlarda bakıra maruz kalması kök büyümesi üzerinde etkilidir (Wong ve Bradshaw, 1982). Bakırın çözültü kültüründe bitkiler için yüksek toksisitesi birkaç türde gözlemlenmiştir; mısır büyümesi 0.06 ppm'lik bakır tarafından engellenir (Stiborova ve ark., 1986b). 0.6 ppm bakır, pirinç köklerinin ve filizlerinin büyümesini ve çimlenmeyi tamamen engeller (Mukherji ve Gupta, 1977). Ortamdaki 1 ppm bakırın, *Agaricus sylvestris*'in kök büyümesini inhibe ettiği gözlemlenmiştir (Hogan ve Rauser, 1981).

Bitki toprağındaki veya kültür ortamındaki tomurcuk büyümesiyle karşılaştırıldığında, tomurcuk büyümesinin Cu toksisitesine karşı daha duyarlı olduğu belirtilmektedir. Bu durumun, tomurcuk translokasyonunun azalmasına bağlı olarak köklerde bakır birikmesinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir (Baszynski ve ark., 1982; Stiborova ve ark., 1986a; Gupta ve Mukherji, 1977). Bakır toksisitesine kök uzamasının kök çimlenmesine nazaran daha duyarlı olduğu gösterilmiştir (Hogan ve Rauser, 1981).

Bakır yalnızca bitkisel büyümeyi engellemez. Literatüre göre, bakır önemli bir üreme sürecini de inhibe edebilmektedir. Örneğin Kızılçamda (*Pinus resinosa*), ortamdaki Cu içeriği 0.04 ve 0.23 ppm ölçüsüne kadar düşüktür, bu da polen tanesi çimlenmesinde ve polen tüpünün

uzamasında %10'luk bir azalma ile sonuçlanır ayrıca 1.13 ppm'de her iki işlemin de tam olarak engellenmesi gözlenmiştir (Chaney ve Strickland, 1984).

Luschnathiana bitkisi Brezilya'da bakırla kirlenmiş sulak alanlarda bulunan ve sele karşı oldukça toleranslı bir türdür. Bitkiler, farklı konsantrasyonlarda bakır içermekte olan tamamen besleyici olan bir çözelti içerisinde yetiştirilmiştir. Büyüyen iki yaprakta ve 0.16 mmol Cu L⁻¹ uygulanan bitki köklerinde Cu toksisitesi belirtileri gözlenmiştir. Yapraklardaki bakır; epidermis, mezofil, palizat parankiması ve parankimanın hücreler arası boşluğunun kalınlığında önemli değişikliklere neden olduğu görülmüştür. Ayrıca bu metal, tilakoid zarlarında düzensizliklere, kloroplastta iç ve dış zarların yırtılmasına, mitokondride değişikliklere, parankima ve hücre çeperi boşluklarında elektrolit materyallerinin birikmesine neden olmuştur. Nişasta granüllerinin kaybolduğu ancak Cu toksisitesine göre plastid sayısında artış gözlenmiştir. Kökte epidermis yok olur, hücreler arasındaki boşluk azalır ve dış kortekste ilk hücrenin morfolojisi önemli ölçüde değişir. Hücre çeperi ve endodermanın parçalandığı gözlemlenmiştir. Mineral besin analiziyle, köklerde daha yüksek bakır birikimi ve dallarda makro ve mikro besin elementlerinin biriktiğini göstermiştir. Bu nedenle, kök morfolojisindeki ve ince yapısındaki

değişiklikler, bakır toksisitesinin neden olduğu zar ve endodermanın yapısal bozulmasına bağlı olarak, farklı besin maddelerinin emilimine ve kökten sürgünlere taşınmasına yol açacağı düşünülmektedir (Stiborova ve ark., 1986a; Marques ve ark., 2018). *Hymenaea courbaril* L.'nin aşırı bakır toksisitesi altında kök morfolojisi ile ilgili yapılan çalışmada, topraktaki yüksek bakır konsantrasyonu nedeniyle kök uzunluğu, özgül yüzey alanı, ortalama çap, kök hacmi, kuru biyokütle ve özgül kök uzunluğu azalır. Bakır, yapraklarda bulunan metabolik bağlamda en aktif dokuları korumak için tolerans mekanizması olarak 800 mg kg⁻¹ konsantrasyona kadar köklerde birikir. Bu konsantrasyondan fazlasının *H. courbaril* köklerinin büyümesini baskıladığı görülmüştür. Ancak bu konsantrasyona kadar bu bitki topraktaki fazla bakırı tolere edebilir, bu da metalle kirlenmiş alanların geri dönüştürülebileceğini göstermektedir (Marques ve ark., 2018).

5. Bakırın Transkripsiyonel Seviyede Gen İfadesi Üzerine Etkisi

Gen ifadesinin düzenlenmesi, bitkilerde büyüme, gelişme, farklılaşma, metabolik düzenleme ve çevreye adaptasyon gibi birkaç temel süreç için gereklidir (Verma, 1992). Herhangi bir gen ifadesinde transkripsiyon, gen ifadesinin düzenlenmesinde önemli bir rol oynar. Transkripsiyon, hücreler arası ve hücre dışı

sinyallere aracılık eden çok sayıda transkripsiyon faktörü tarafından kontrol ediliyor gibi görünmektedir. Bu nedenle, transkripsiyon faktörlerinin analizi, gen ifadesi mekanizmalarını anlamak için gereklidir ve bitki biliminin tüm alanlarında önemlidir (Verma, 1992). DNA'daki genetik bilgiyi okuyup ifade edilmesinde görevli protein gruplarından biri olan transkripsiyon faktörleri, bir genin transkripsiyonuna aktivator veya repressör olarak etki eder. (Lee ve ark.; 2000, Verma, 1992; Gökdemir, 2019). *COPT1* geni embriyolarda, trikomlarda, stomalarda, polenlerde ve kök uçlarında ifade edilir. Bakır, sınırlı koşullar altında büyüme için gerekli olduğundan, bakır kazanımı ve birikiminde önemli bir fizyolojik rol oynar. Kök uzaması ve polen gelişimine olan katkısı da açıklanmıştır (Sancenón ve ark., 2004). COX17, biyotik ve abiyotik stres altında, özellikle bakır toksisitesinde organel işlevini sürdürmek için gerekli olan spesifik enzimlerin aktivitesini artırmaya yardımcı olur (Balandin ve Castresana, 2002).

Cu eksikliği sırasında *SPL7* (Squamosa PROMOTER BAĞLAYICI PROTEİN LIKE7) ve *CRR1* (BAKIR RESPONSE REGULATOR1) gibi iki transkripsiyon faktörü hedeflerinin promoterlerinde Cu eksikliğine duyarlı elemanlara (5'-GTAC-3') bağlanarak gen ifadesini düzenler (Sommer ve ark., 2010; Yamasaki ve ark., 2009; Quinn ve ark.,

2000; Birkenbihl ve ark., 2005; Garcia-Molina ve ark., 2014; Kropat ve ark., 2005). Yapılan transkriptom analizleri, *SPL7*'nin demir (Fe) / Cu redüktaz oksidazların, *FRO4* ve *FRO5*'in ve birlikte yüksek afiniteyi oluşturan bakır taşıyıcı ailesinin üyelerinin, (*COPT1* ve *COPT2*) birkaç Cu taşıyıcısının ekspresyonu için gerekli olduğunu ortaya koymuştur (Bernal ve ark., 2012; Gayomba ve ark., 2013; Jung ve ark., 2012; Yamasaki ve ark., 2009). *SPL7* ile düzenlenen genler arasında, *COPT6*, *YSL2* ve *YSL3* ve Cu şaperon *CCH*, birlikte Cu'nun fotosentetik dokulara taşınmasına ve yaşlanmanın ardından bakırın biriktirildiği yerlerden az olan yerlere hareketlendirmesine katkıda bulunur (Bernal ve ark., 2012; Gayomba ve ark., 2013; Jung ve ark., 2012; Yamasaki ve ark., 2009; Chu ve ark., 2010; Himelblau ve ark., 1998; Mira ve ark., 2001; Himelblau ve Amasino, 2001). Bakırın hücre içi dengesinde *SPL7*'nin önemli rolü olmasının bir kanıtı olarak yapılan bir çalışmada *SPL7* mutantlar, büyüme ortamına Cu eklenmedikçe daha az Cu biriktirdiği ve daha yavaş geliştiği görülmüştür (Bernal ve ark., 2012; Yamasaki ve ark., 2009; Gayomba ve ark., 2013). Bakırın bitki verimliliğindeki rollerinin bilinmesine rağmen bakırın üremeye olan ilişkisini belirleyen moleküler belirleyicilerle ilgili bilgiler çok azdır. Yapılan çalışmalara göre, *COPT1*, *COPT2*, *COPT3* ve *COPT6* bakır taşıyıcılarını kodlayan genlerin

Arabidopsis'in polen tanelerinde ifade edildiği bildirilmiştir (Sancenón ve ark., 2004; Gayomba ve ark., 2013; Jung ve ark., 2012; Bock ve ark., 2006). *AtCOPT3* polen gelişiminde erken ifade edilirken, *AtCOPT1* daha sonraki aşamalarda ifade edilir (Bock ve ark., 2006). *AtCOPT1* antisens bitkileri, Cu sınırlı koşullar altında polen anormallikleri sergiler ancak bu durumun bakır takviyesi ile düzelebileceği bildirilmiştir (Sancenón ve ark., 2004).

Bakırın fazla miktarda uygulanmasının birincil kök büyümesini inhibe ettiği gösterilmiştir (Pasternak ve ark., 2005; Chen ve ark., 2011; Bernal ve ark., 2012). Bakır aracılı oksinin yeniden dağılımının, birincil kök uzamasındaki Cu aracılı inhibisyonundan sorumlu olduğu gösterilmiştir. Bunu düzenleyen *PINFORMED1* (*PIN1*) olduğu, ancak *PIN2* veya *AUXIN1* (*AUX1*) olmadığı gösterilmiştir (Yuan ve ark., 2013). *CAMTA* ve *YABBY* genlerinin bitkilerin ağır metal stresi altında potansiyel genetik belirteç olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Bakır konsantrasyonunun Akman-98 fasulye çeşidinde gen ifade düzeyinde artışa neden olurken Önceler-98 fasulye çeşidinde ise azalışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Önceler-98 çeşidinde *YABBY-7* genine ait ifade seviyesinde azalış, *CAMTA-4* geninin ifade düzeyinde ise artış gözlemlenmiştir. *CAMTA* ve *YABBY* gen aileleri bu çalışmada stres uygulandıktan sonra, iki farklı fasulye

çeşidinin gen ekspresyon profillerinin farklı süreçleri, tolerans ve adaptasyon mekanizmalarının farklı evrimsel süreçleri izlediğini göstermiştir (Köseoğlu, 2019).

Bütün canlılarda olduğu gibi, bitkilerde de gen ifadesinin biyolojik kontrol düzenlemeleri en temel durumdur. Transkripsiyon faktörleri, bitkilerin planlama, gelişme, bitki organı farklılaşması, stoma gelişimi, yanal organ oluşumu, çiçek oluşumu ve çeşitli çevresel sinyallere cevap verme gibi birçok fonksiyona sahip olması için gereklidir (Yanagisawa, 1998).

Sonuç olarak; şimdiye kadar yapılan çalışmalarda toprak ve bitkiler için toksik bakır seviyeleri iyi bir şekilde tespit edilmiştir. Ayrıca bakırın temel ve toksik seviyeleri, farklı redoks durumu, çeşitli toprak koşulları ve bitki türleri için değişebileceği bazı çalışmalarla kanıtlanmıştır. Örneğin, Cu^+ ve Cu^{+2} arasındaki biyotransformasyon ve aynı zamanda ilişkili toksisite, farklı bitki türleri arasında büyük ölçüde farklılık gösterir. Benzer şekilde, asidik ve alkali toprak koşulları, Cu'nun toprak-bitki transferi ve bitki büyümesi üzerindeki etkileri değiştirebilir.

Hassas bitkilerin bakır alım kapasitesi bitkinin toleransına göre değişebilir. Bu nedenlerden dolayı çeşitli redoks durumları, farklı toprak koşulları, bitki türleri ve diğer ilişkili bazı faktörler için bakırın eşik seviyelerini bilmek önem

taşımaktadır. Farklı biyokimyasal reaksiyonlarda, dokulardaki temel rolü sebebiyle uygun bitki büyümesinin sağlanabilmesi için farklı bitki doku ve organlarına kontrollü bir bakır transferi çok önemli ve zorunludur. Bakırın gerekli olduğu dokulara, organlara taşınmasına aracılık eden çeşitli taşıyıcı proteinlerin katılımı iyi bilinmektedir. Fakat, farklı taşıyıcı proteinlerin rolü ayrıca ilişkili genlerin ekspresyonu, özellikle farklı bitki türlerinde tam manasıyla açık olarak ifade edilmemiştir. Farklı bitki türlerinde uygulanan çeşitli Cu seviyeleri altında farklı doku ve organlarda çeşitli genlerin ve taşıyıcı proteinlerin ekspresyonu ve rolü ile ilgili daha fazla araştırma gereklidir.

Bakır redoks-aktif bir metaldir ve Fenton reaksiyonu sayesinde bitkilerde ROS oluşturur. ROS, antioksidan ve redoks dengesine bağlı olarak farklı biyomoleküllerde ve biyokimyasal işlemlerde faydalı veya toksik olabilir. Bununla birlikte, uygulanan farklı bakır seviyeleri, farklı toprak koşulları, bitki türleri, bitkiler içinde ROS üretimi ve detoksifikasyon mekanizmalarının aktivasyonu için doz-tepki etkileşimleri tam olarak açıklanmamıştır. Bakırın toksik

olduğu koşullarda bazı bitki türlerinde, farklı enzimatik ve enzimatik olmayan antioksidanlar aktiftir. Ayrıca genetik ve hücresel düzeyde birçok antioksidanın aktivasyon hızı ve de yoğunluğu ile ilgili mekanizmalar net olarak açıklanmamıştır. Bitkiler için mineral beslenmenin yaşamsal önemiyle ilgili bazı bilimsel sorular tam olarak hala netleşmemiştir. Örneğin farklı bitki türleri, temel hücresel reaksiyonlara dengeli ayrıca toksik düzeydeki bakır alınmasına nasıl aracılık eder? Farklı bitki türleri, farklı dokularda toksik bakır birikimini nasıl engeller? Bu sorulara daha fazla cevap bulunmalıdır. Ayrıca bakır toksisitesi altında bitkiye aracılık eden çok az transkripsiyon faktörü bulunmuştur ve incelenmiştir. Bitkide fazla bakır alımına aracılık eden şaperonlar ve transkripsiyon faktörleri ile ilgili mekanizmalar daha çok incelenmelidir. Böylelikle bakırın, etki ettiği stresle ilgili yollar ve bitkilerin stresle başa çıkma yolları daha iyi aydınlatılmış olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışmanın hazırlanmasında desteklerini aldığım Sayın Dr. Fatma Şeyma GÖKDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar

- Ameh T, Sayes C (2019). The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 71: 103220.
- Balandin T, Castresana C (2002). AtCOX17, an *Arabidopsis* homolog of the yeast copper chaperone COX17. *Plant Physiol* 129: 1852–1857.
- Baldi E, Miotto A, Ceretta CA, Brunetto G, Muzzi E, Sorrenti G, Quartieri M, Toselli M, (2018a). Soil application of P can mitigate the copper toxicity in grapevine: physiological implications. *Scientia Horticulturae* 238: 400–407.
- Baldi E, Miotto A, Ceretta CA, Quartieri M, Sorrenti G, Brunetto G, Toselli M (2018b). Soil-applied phosphorous is an effective tool to mitigate the toxicity of copper excess on grapevine grown in rhizobox. *Scientia Horticulturae* 227: 102–111.
- Batool R, Hameed M, Ashraf M, Ahmad MSA, Fatima S (2015). Physio-anatomical responses of plants to heavy metals. In: M Öztürk, M Ashraf, A Aksoy, M.SA Ahmad (Eds.) *Phytoremediation For Green Energy* 79–96.
- Bazihizina N, Colzi I, Giorni E, Mancuso S, Gonnelli C (2015). Photosynthesizing on metal excess: Copper differently induced changes in various photosynthetic parameters in copper tolerant and sensitive *Silene paradoxa* L. populations. *Plant Science* 232: 67–76.
- Bernal M, Casero D, Singh V, Wilson GT, Grande A, Chen H, Dodani SC, Pellegrini M, Huijser P, Connolly EL, Merchant SS, Krämer U (2012). Transcriptome sequencing identifies SPL7-regulated copper acquisition genes FRO4/FRO5 and the copper dependence of iron homeostasis in *Arabidopsis*. *Plant Cell* 24: 738–761.
- Birkenbihl RP, Jach G, Saedler H, Huijser P (2005) Functional dissection of the plant-specific sbp-domain: overlap of the dna-binding and nuclear localization domains. *Journal of Molecular Biology* 352(3): 585–596.
- Bock KW, Honys D, Ward JM, Padmanaban S, Nawrocki EP, Hirschi KD, Twell D, Sze H (2006). Integrating membrane transport with male gametophyte development and function through transcriptomics. *Plant Physiol* 140: 1151–1168.
- Bouazizi H, Jouili H, Geitmann A, ElFerjani E (2010). Copper toxicity in expanding leaves of *Phaseolus vulgaris* L.: antioxidant enzyme response and nutrient element uptake. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 1304–1308.
- Buapet P, Shah Mohammadi N, Pernice M, Kumar M, Kuzhiumparambil U, Ralph P (2018). Excess copper promotes photoinhibition and modulates the expression of antioxidant related genes in *Zostera muelleri*. *Aquatic Toxicology* 207.
- Cambrollé J, García Fernández JL, Ocete R, Figueroa E, Cantos M (2013). Growth and photosynthetic responses to copper in wild grapevine. *Chemosphere* 93: 294–301.
- Cambrollé J, García Fernández JL, Ocete R, Figueroa E, Cantos M (2013). Growth and photosynthetic responses to copper in wild grapevine. *Chemosphere* 93: 294–301.
- Cao Y, Ma C, Chen G, Zhang J, Xing B (2017). Physiological and biochemical responses of *Salix integra* Thunb. under copper stress as affected by soil flooding. *Environmental Pollution* 225: 644–653.
- Chaney WR, Strickland RC (1984). Relative toxicity of heavy metals to red pine pollen germination and germ tube elongation. *J Environ Quai* 13: 391–394.

- Chen CC, Chen YY, Tang IC, Liang HM, Lai CC, Chiou JM (2011). *Arabidopsis* SUMO E3 ligase SIZ1 is involved in excess copper tolerance. *Plant Physiol* 156: 2225–2234.
- Chu HH, Chiecko J, Punshon T, Lanzirrotti A, Lahner B, Salt DE, Walker EL (2010). Successful reproduction requires the function of *Arabidopsis* YELLOW STRIPE-LIKE1 and YELLOW STRIPE-LIKE3 metal-nicotianamine transporters in both vegetative and reproductive structures. *Plant Physiology* 154(1): 197–210.
- Clarkson DT, Hanson JB (1980). The mineral nutrition of higher plants. *Annual Rev PI Physiol* 31: 239–298.
- Cox RM, Hutchinson TC (1980). The response of root acid phosphatase activity to heavy metal stress in tolerant and non-tolerant clones of two grass species. *New Phytol* 86: 359–364.
- de Freitas, Tielle Abreu França, Marcel Giovanni Costa; de Almeida, Alex-Alan Furtado; de Oliveira, Sérgio José Ribeiro; de Jesus, Raildo Mota; Souza, Vânia Lima; dos Santos Silva, José Victor; Mangabeira, Pedro Antônio (2015). Morphology, ultrastructure and mineral uptake is affected by copper toxicity in young plants of *Inga subnudasubs luschnathiana* (Benth.) T.D. Penn. Environmental Science and Pollution Research, 22(20), 15479–15494.
- 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: 395–406.
- Fichman Y, Miller G, Mittler R (2019). Whole-plant live imaging of reactive oxygen species. *Molecular Plant* 12: 1203–1210.
- Garcia-Molina A, Xing S, Huijser P (2014) A conserved KIN17 curved DNA-binding domain protein assembles with SQUAMOSA PROMOTER-BINDING PROTEIN-LIKE7 to adapt *Arabidopsis* growth and development to limiting copper availability. *Plant Physiol* 164(2): 828–840.
- Gayomba SR, Jung HI, Yan J, Danku J, Rutzke MA, Bernal M, Krämer U, Kochian LV Salt DE, Vatamaniuk OK (2013). The CTR/COPT-dependent copper uptake and SPL7-dependent copper deficiency responses are required for basal cadmium tolerance in *A. thaliana*. *Metallomics* 5: 1262–1275.
- Gomes M, Smedbol É, Chalifour A, Hénault-Ethier L, Labrecque M, Lepage L, Lucotte, M, Juneau P (2014). Alteration of plant physiology by glyphosate and its by-product aminomethylphosphonic acid: An overview. *Journal of Experimental Botany* 65.
- Gong Q, Wang L, Dai T, Zhou J, Kang Q, Chen H, Li K, Li Z (2019). Effects of copper on the growth, antioxidant enzymes and photosynthesis of spinach seedlings. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 171: 771–780.
- Gökdemir FŞ (2019). Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) bitkisinde Whirly ve ARR-B genlerinin genom düzeyinde tanımlanması, karakterizasyonu ve biyotik stres cevabı ile olan ilişkilerinin gen ifadesi düzeyinde belirlenmesi. *Ankara Üniversitesi*.
- Gupta B, Mukherji S (1977). Effects of toxic concentrations of copper on growth and metabolism of rice seedlings. *Z Pflanzen Physiol* 82: 95–106.

- Henriques F (1984). Effects of copper and iron deficiency on sugar beet chloroplasts ultrastructure. *Actas del Congreso Iberico de Microscopia Electronica* 75.
- Henriques F (1989). Effects of copper deficiency on the photosynthetic apparatus of sugar beet (*Beta vulgaris* L.). *J Pl Physiol* 135: 453–458.
- Himelblau E, Mira H, Lin SJ, Culotta VC, Peñarrubia L, Amasino RM (1998). Identification of a functional homolog of the yeast copper homeostasis gene ATX1 from *Arabidopsis*. *Plant Physiol* 117: 1227–1234.
- Hippler FWR, Mattos JR D, Boaretto RM, Williams LE (2018). Copper excess reduces 1463 nitrate uptake by *Arabidopsis* roots with specific effects on gene expression. *Journal of Plant Physiology* 228: 158–165.
- Hogan GD, Ranser WE (1981). Role of copper binding, absorption and translocation in copper tolerance of *Agrostis gigantea* Roth *J Exp Bot* 32: 27–36.
- Jaime-Pérez N, Kaftan D, Bina D, Bokhari SNH, Shreedhar S, Küpper H (2019). Mechanisms of sublethal copper toxicity damage to the photosynthetic apparatus of *Rhodospirillum rubrum*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- Bioenergetics* 1860: 640–650.
- Jung HI, Gayomba SR, Rutzke MA, Craft E, Kochian LV, Vatamaniuk OK (2012). COPT6 is a plasma membrane transporter that functions in copper homeostasis in *Arabidopsis* and is a novel target of SQUAMOSA promoter-binding protein-like 7. *J Biol Chem* 287: 33252–33267.
- Kapoor D, Singh S, Kumar V, Romero R, Prasad R, Singh J (2019). Antioxidant enzymes regulation in plants in reference to reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS). *Plant Gene* 19: 100182.
- Kopittke P, Pax C Blamey F, McKenna B, Wang P, Menzies N (2011). Toxicity of metals to roots of cowpea in relation to their binding strength. *Environ Toxicol Chem* 30: 1827–1833.
- Köseoğlu E (2019). Ağır metal stresine maruz kalmış fasulye çeşitlerinde CAMTA ve YABBY genlerinin gen ifadesi düzeyinde incelenmesi. *Ankara Üniversitesi*.
- Krayem M, Deluchat V, Hourdin P, Fondanèche P, Lecavelier Des Etangs F, Kazpard V, Moesch C, Labrousse P (2018). Combined effect of copper and hydrodynamic conditions on *Myriophyllum alterniflorum* biomarkers. *Chemosphere* 199: 427–434.
- Kropat J, Tottey S, Birkenbihl RP, Depège N, Huijser P, Merchant S (2005). A regulator of nutritional copper signaling in *Chlamydomonas* is an SBP domain protein that recognizes the GTAC core of copper response element. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102(51):18730–18735.
- Kumar A, Gahoi P, Verma N (2019). Simultaneous scavenging of Cr (VI) from soil and facilitation of nutrient uptake in plant using a mixture of carbon microfibers and nanofibers. *Chemosphere* 124760.
- Kumar A, Huang B, Sivapatham P (2000). Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity. *Soil Science Society of America Journal - SSSAJ* 64.
- Larcher W (1980). *Ecological Plant Physiology* 2: 303.
- Lastra OA, Chneca C., Gonzez M, Lachica J., (1987). El cobre como nutriente de la pinata. *Anales Edafol. Agrobiol.* 46: 1005–1020.

- Lee TI, Young RA (2000). Transcription of eukaryotic protein-coding genes. *Annu Rev Genet* 34: 77–137.
- Lillo F, Ginocchio R, Ulriksen C, Dovletyarova EA, Neaman A (2019). Evaluation of connected clonal growth of *Solidago chilensis* as an avoidance mechanism in copper-polluted soils. *Chemosphere* 230: 303–307.
- Lwalaba JLW, Louis LT, Zvobgo G, Fu L, Mwamba TM, Mukobo Mundende RP, Zhang G, (2019). Copper alleviates cobalt toxicity in barley by antagonistic interaction of the two metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 180: 234–241.
- Marcec MJ, Gilroy S, Poovaiah BW, Tanaka K (2019). Mutual interplay of Ca²⁺ and ROS signaling in plant immune response. *Plant Science* 283: 343–354.
- Marques DM, da Silva AB, Mantovani JR, Magalhães PC, de Souza TC (2019). Root morphology and leaf gas exchange in *Peltophorum dubium* (Spreng.) Taub. (Caesalpinioideae) exposed to copper-induced toxicity. *South African Journal of Botany* 121: 186–192.
- Marques DM, Veroneze JV, da Silva A, Mantovani JR, Magalhães PC, de Souza TC (2018). Copper toxicity on photosynthetic responses and root morphology of *Hymenaea courbaril* L. (Caesalpinioideae). *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(5): 138.
- Marschner H (2011). Marschner's mineral nutrition of higher plants. Academic press.
- Michaud A, Chappellaz C, Hinsinger P (2008). Copper phytotoxicity affects root elongation and iron nutrition in durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.). *Plant and Soil* 310: 151–165.
- Mira H, Martínez-García F, Peñarrubia L (2001). Evidence for the plant-specific intercellular transport of the *Arabidopsis* copper chaperone CCH. *Plant J.* 25: 521–528.
- Mostofa MG, Fujita M (2013). Salicylic acid alleviates copper toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings by up-regulating antioxidative and glyoxalase systems. *Ecotoxicology* 22: 959–973.
- Mwamba T, Li L, Gill RA, Islam F, Nawaz A, Ali DB, Farooq MA, Lwalaba J, Zhou W (2016). Differential subcellular distribution and chemical forms of cadmium and copper in *Brassica napus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 134: 239–249.
- Nanda R, Agrawal V (2018). *Piriformospora indica*, an excellent system for heavy metal sequestration and amelioration of oxidative stress and DNA damage in *Cassia angustifolia* Vahl under copper stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 156: 409–419.
- Natasha Shahid M, Khalid S, Bibi I, Bundschuh J, Niazi N, Dumat C (2020). A critical review of mercury speciation, bioavailability, toxicity and detoxification in soil-plant environment: Ecotoxicology and health risk assessment. *Science of The Total Environment* 711: 134749.
- Nazir F, Hussain A, Fariduddin Q (2019). Hydrogen peroxide modulate photosynthesis and antioxidant systems in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plants under copper stress. *Chemosphere* 230: 544–558.
- Neill SJ, Desikan R, Clarke A, Hurst RD, Hancock JT (2002). Hydrogen peroxide and nitric oxide as signalling molecules in plants. *Journal of Experimental Botany* 53: 1237–1247.

- Noctor G, Reichheld JP, Foyer CH (2018). ROS-related redox regulation and signaling in plants. *Seminars in Cell & Developmental Biology* 80: 3–12.
- Pasternak T, Rudas V, Potters G, Jansen MAK (2005). Morphogenic effects of abiotic stress: reorientation of growth in *Arabidopsis thaliana* seedlings. *Environ Exp Bot* 53: 299–314.
- Pourrut B, Shahid M, Dumat C, Winterton P, Pinelli E (2011). Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. *Rev Environ Contam Toxicol* 113–136.
- Qi J, Wang J, Gong Z, Zhou JM (2017). Apoplastic ROS signaling in plant immunity. *Curr Opin Plant Biol* 38: 92–100.
- Quinn JM, Barraco P, Eriksson M, Merchant S (2000). Coordinate copper- and oxygen-responsive Cyc6 and Cpx1 expression in *Chlamydomonas* is mediated by the same element. *J Biol Chem* 275: 6080–6089.
- Raldugina G, Krasavina M, Fjodorovna Lunkova N, Anatoljevna Burmistrova N (2016). *Resistance of Plants to Cu Stress* 69–114.
- Rose T, Kretzschmar T, Liu L, Lancaster G, Wissuwa M (2016). Phosphorus deficiency alters nutrient accumulation patterns and grain nutritional quality in rice. *Agronomy* 6, 52.
- Ryszka P, Lichtscheidl I, Tylko G, Turnau K (2019). Symbiotic microbes of *Saxifraga stellaris* ssp. *alpigena* from the copper creek of Schwarzwand (Austrian Alps) enhance plant tolerance to copper. *Chemosphere* 228: 183–194.
- Sancenón V, Puig S, Mateu-Andrés I, Dorcey E, Thiele DJ, Peñarrubia L (2004). The *Arabidopsis* copper transporter COPT1 functions in root elongation and pollen development. *J Biol Chem* 279: 15348–15355.
- Sancenón V, Puig S, Mira H, Thiele DJ, Peñarrubia L (2003). Identification of a copper transporter family in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Mol Biol* 51: 577–587.
- Schrimpf E (1984). Air pollution patterns in two cities of Colombia, S.A., according to trace substances content of an epiphyte (*Tillandsia recurvata* L.). *Water Air Soil Pollut* 24: 85–101.
- Shahid M (2017). Biogeochemical behavior of heavy metals in soil-plant system. *Higher Education Commission of Pakistan* 1–196.
- Shahid M, Khalid S, Abbas G, Shahid N, Nadeem M, Sabir M, Aslam M, Dumat C (2015). Heavy metal stress and crop productivity. *Crop Production and Global Environmental Issues*. Springer, 1–25.
- Sharma R, Bhardwaj R, Thukral AK, Al-Huqail AA, Siddiqui MH, Ahmad P (2019). Oxidative stress mitigation and initiation of antioxidant and osmoprotectant responses mediated by ascorbic acid in *Brassica juncea* L. subjected to copper (II) stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 182: 109436.
- Sheldon A, Menzies N (2005). The effect of copper toxicity on the growth and root morphology of Rhodes grass (*Chloris gayana* Knuth.) in resin buffered solution culture. *Plant and Soil* 278: 341–349.
- Shkolnik MY (1984). Trace elements in plants. Elsevier, Amsterdam. 463 pp.

- Silva JC, Echeveste P, Lombardi AT (2018). Higher biomolecules yield in phytoplankton under copper exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 161: 57–63.
- Silva JC, Echeveste P, Lombardi AT (2018). Higher biomolecules yield in phytoplankton under copper exposure. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 161: 57–63.
- Singh D, Kumar A (2016). Impact of irrigation using water containing CuO and ZnO nanoparticles on *Spinach oleracea* grown in soil media. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 97.
- Smilde KW (1981). Heavy metal accumulation in crops grown on sewage sludge amended with metal salts. *Plant & Soil* 62: 3–14.
- Sommer AL (1931). Copper as an essential for plant growth. *Plant Physiol* 6: 339–345.
- Sommer F, Kropat J, Malasarn D, Grosseohme NE, Chen X, Giedroc DP, Merchant SS (2010). The CRR1 nutritional copper sensor in *Chlamydomonas* contains two distinct metal-responsive domains. *Plant Cell* 22: 4098–4113.
- Srinivas US, Tan BWQ, Vellayappan BA, Jeyasekharan AD (2018). ROS and the DNA damage response in cancer. *Redox Biology* 101084.
- Stiborova M, Doubravovfi M., Brezinovt A., Friedrich A. (1986a). Effect of heavy metal ions on growth and biochemical characteristics of photosynthesis of barley (*Hordeum vulgare* L.). *Photosynthetica* 20: 418–425.
- Stiborova M, Hrodmadkova R, Leblova S (1986b). Effects of ions of heavy metals on the photosynthetic characteristics of maize (*Zea mays* L.) *Biologia* 41: 1221–1228.
- Verma DPS (1992). Control of plant gene expression. *The CRC Press*, Boca Raton, Florida.
- Wong MH, Bradshaw AD (1982). A comparison of the toxicity of heavy metals, using root elongation of ryegrass, *Lolium perenne*. *New Phytol* 91: 255–261.
- Yadav P, Kaur R, Kanwar MK, Sharma A, Verma V, Sirhindi G, Bhardwaj R (2018). Castasterone confers copper stress tolerance by regulating antioxidant enzyme responses, antioxidants, and amino acid balance in *B. juncea* seedlings. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147: 725–734.
- Yalcinkaya T, Uzilday B, Ozgur R, Turkan I, Mano JI (2019). Lipid peroxidation-derived reactive carbonyl species (RCS): Their interaction with ROS and cellular redox during environmental stresses. *Environmental and Experimental Botany* 165: 139–149.
- Yamasaki H, Hayashi M, Fukazawa M, Kobayashi Y, Shikanai T (2009). SQUAMOSA Promoter Binding Protein-Like7 is a central regulator for copper homeostasis in *Arabidopsis*. *Plant Cell* 21: 347–361.
- Yanagisawa S, Sheen J (1998). Involvement of maize Dof zinc finger proteins in tissue-specific and lightregulated gene expression. *Plant Cell* 10: 75–89.
- Younis M, Tourky S, Elsharkawy S (2018). Symptomatic parameters of oxidative stress and antioxidant defense system in *Phaseolus vulgaris* L. in response to copper or cadmium stress. *South African Journal of Botany* 117, 207–214.
- Yuan HM, Xu HH, Liu WC, Lu YT (2013). Copper regulates primary root elongation through *PINI*-mediated auxin redistribution. *Plant and Cell Physiology* 54(5): 766–778.

Zhang D, Li C (2019). Genotypic differences and glutathione metabolism response in wheat exposed to copper. *Environmental and Experimental Botany* 157: 250–259.

Zhang H, Yang J, Wang W, Li D, Hu X, Wang H, Wei M, Liu Q, Wang Z, Li C (2015). Genome-wide identification and expression profiling of the copper transporter gene family in *Populus trichocarpa*. *Plant Physiology and Biochemistry* 97: 451–460.



***Ferula halophila* Ekstraktının *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae)' nın Protein Miktarı ve Katalaz Aktivitesi Üzerine Etkileri**

Rahile ÖZTÜRK

Sorumlu yazar: rozturk@selcuk.edu.tr

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0001-7976-1790 / rozturk@selcuk.edu.tr

Öz: Lepidoptera ordosuna ait olan *Galleria mellonella* L., arıcılıkta peteklere zarar veren, ekonomik yönden zararlı, holometabol bir böcek türüdür. Büyük balmumu güvesi olarak bilinen bu türün larvaları, polen ve petekle beslenerek arı kovanlarına büyük zarar verir. *G. mellonella*, kısa hayat devresine sahip olması ve yüksek verimliliği ile ve ayrıca çeşitli yapay besinlerde iyi gelişebilmesi nedeniyle biyolojik ve kimyasal mücadele çalışmaları için önemli bir böcek türü olarak kabul edilmektedir. Tuz çakırısı ismiyle bilinen *Ferula halophila* Peşmen; maydanogiller (Apiaceae) familyasına ait, çok yıllık, 60- 90 cm uzunluğunda ve Tuz Gölü civarında yayılış gösteren endemik bir bitkidir. Bu tür, halofit bir bitki olup bu bitkinin tehlike kategorisi VU (zarar görebilir)'dur. Bu çalışmada, laboratuvar şartlarında yetiştirilen *G. mellonella*'nın larval evresinde uygulanan *F. halophila* ekstraktının, böceğin katalaz enzim aktivitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Deney grupları için, stok kültürlerden elde edilen yumurtalar, farklı dozlarda (20, 40 ve 60 ppm) bitki ekstraktı karıştırılmış besin içine bırakılmış ve yumurtadan çıkan larvaların bu besinle beslenmeleri sağlanmıştır. Aynı bitki ekstrakt oranlarında, homojenattaki protein miktarlarındaki değişimleri incelemek için böcekte protein izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Homojenatlardaki toplam protein miktarı Bradford metodu ile belirlenmiş ve ekstraktlara SDS- PAGE analizi yapılarak protein profilleri çıkartılmıştır. Elde edilen ekstraktlar, enzim aktivite analizleri için kullanılmıştır. Çalışmada, özellikle savunma mekanizmasında etkili olan katalaz enzim aktivitesi ölçülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde; 20, 40 ve 60 ppm ekstrakt içeren besinle beslenen larvalarda, *F. halophila* ekstraktının konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak katalaz aktivitesinin de arttığı tespit edilmiştir. Son yıllarda zararlı böceklerle mücadelede kullanılan pestisitlerin, böcek fizyolojisi ve biyokimyası üzerine etki mekanizmaları araştırılmaktadır. Bu çalışmada, bazı türlerinin afrodizyak etkisi de bilinen *Ferula* cinsine ait *F. halophila*'nın böcek metabolizmasına etkisinin incelenmesinde *G. mellonella* model bir canlı olarak kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Ferula halophila*, *Galleria mellonella*, Katalaz, Protein

The Effects of *Ferula halophila* Extract on the Protein Amount and Catalase Activity of *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae)

Abstract: Lepidoptera orders belonging to the *Galleria mellonella* L., damaging honeycomb in beekeeping, is an insect pest holometabol economically. Larvae of this species known as the great wax moth, pollen and great harm to the feeding combs, beehives. *G. mellonella*, and to have a short life cycle and high efficiency, and also to be recognized as an important insect species because it can grow well on a variety of biological and chemical control studies on artificial food. Salt flint known as *Ferula halophila* Peşmen; Apiaceae belonging to the family, many years, is an endemic plants spread around 60- 90 cm in length and Salt Lake. This species of this plant is a plant halophytes danger category VU (damage), respectively. In this study, grown in laboratory conditions *G. mellonella* 's applied to the larval extracts of *F. halophila*, its effects on catalase activity were investigated. For experimental groups, egg extracts from stock cultures were plunged into mixed nutrient at different doses (20, 40 and 60 ppm) and eggs were fed to the larvae. At the same plant extract ratios, bovine protein isolation was performed to investigate changes in homogeneous protein quantities. The total amount of protein in the homogenates was determined by the Bradford method and protein profiles were extracted by SDS-PAGE analysis of the extracts. The obtained extracts were used for enzyme activity analysis. Catalase enzyme activity, which is particularly effective in the defense mechanism, has been measured in the study. When the results are examined; It has been found that catalase activity is also increased in larvae fed with food containing 20, 40 and 60 ppm extract due to the increase in the concentration of *F. halophila* extract. Last year in pesticides used in pest control, insect physiology and biochemistry on the mechanisms of action are being investigated. In

this study, the aphrodisiac effect of some species of the genus known *Ferula F. halophila*' s to assess the effects of insect physiology *G. mellonella* was used as a live model.

Keywords: *Ferula halophila*, *Galleria mellonella*, Catalase, Protein

1. Giriş

Ürünlerde verimliliği olumsuz yönde etkileyen zararlıları yok etmek için pestisit adı verilen zehirli kimyasal maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilinçsiz ve kontrolsüz pestisit kullanımı hedef canlıların yanı sıra hedef alınmayan canlıları da etkilemektedir. Asıl amaçları hastalık ve zararlıları yok etmek olan pestisitler, sürekli kullanıldıklarında hem ekolojik hem de ekonomik açıdan büyük sorunlara neden olmaktadır. Bu nedenle de pestisit uygulanacak türün biyoloji ve fizyolojisinin iyi bilinmesi ve doğaya zarar vermeden zararlı böceklerin kontrol altına alınması için uygun pestisit konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir.

Son yıllarda zararlı böceklerle mücadelede kullanılan pestisitlerin böcek fizyolojisi ve biyokimyası üzerine etki mekanizması araştırılmaktadır. Böceklerin, pestisitlere maruz kalması sonucu genom, protein, lipit ve karbohidrat metabolizmalarında önemli etkiler gözlenmiştir. Bununla birlikte böceklere uygulanan zararlı kimyasallar, sentezlenen proteinlerin yapı ve miktarı üzerinde de etkilidir. Özellikle sentezlenen enzimlerin aktiviteleri artmakta ya da azalmaktadır (Uçkan ve ark., 2008).

Pestisitlerin protein yapılarına etkisi direk olarak enzim aktivitesi ile ilişkilidir. Enzimler ise biyokimyasal mekanizmaların en önemli elemanlarıdır.

Doğada kimyasal kirliliğe yol açan, toprakta, suda, meyvelerde, sebzelerde ve diğer besin maddelerinde uzun süre bozulmadan kalan ve besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşabilen pestisitlerin alerjik, karsinojenik, mutajenik ve teratojenik etkilerinin olduğu, çeşitli canlılarla yapılan çalışmalarla gösterilmiştir (Vural, 1984; Asal, 1985; Uçkan ve ark., 2008).

Pestisitler, böcekleri öldüren (insektisitler), mantarlar üzerine etkili olan (fungusitler), bakteriler üzerine ekili olan (bakterisitler), yabancı otlarla mücadelede kullanılan (herbisitler), nematotları öldüren (nematositler) ve kuşları öldüren (avisitler) olmak üzere sınıflandırılabilir (Öncüer, 2004). Zararlı böcek türlerine karşı kullanılan insektisitler böceklerde metabolizma anormallikleri, enzim aktiviteleri değişiklikleri, davranış bozuklukları, beslenme alışkanlıkları değişiklikleri, üreme anormallikleri, parazitlenme ve parazit çıkışı anormalliklerine sebep olmaktadır (Haynes, 1988; Dursun, 2009).

Pestisitlerin böceklerin fizyolojik, biyokimyasal ve moleküler özellikleri üzerine etkileri ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Nath ve ark. (1997) organofosforlu insektisitlerin *Bombyx mori*'de hemolenf protein miktarını azalttığını bildirmişlerdir. Shin ve ark. (2001) *G. mellonella*'da bir ağır metal olan kadmiyumun total lipid ve yağ asitleri üzerine etkilerini araştırmış ve kadmiyumun total lipid bileşenlerini önemli ölçüde azalttığını tespit etmişlerdir. Etebari ve ark. (2007) priproksifen uygulanmış ipek böceği larvalarında hemolenfteki biyokimyasal değişiklikleri incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda total protein miktarında, alanin aminotransferaz enzimi ve alkalın fosfatazın aktivitelerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Yine, farklı böcek türlerini kimyasallara maruz bırakarak yapılan daha önceki çalışmalarda; ergin öncesi gelişim süresinin, eşey oranının, ergin ömür uzunluğunun, yumurta veriminin, puplaşma ve ölüm oranının, protein, lipid ve glikojen miktarlarının, malondialdehid (MDA) miktarının, bazı enzimlerin aktivitelerinin ve diapoz süresinin önemli ölçüde etkilendiği tespit edilmiştir (Şahin, 2010; Sak ve Uçkan, 2009; Uçkan ve ark., 2008; Sezer ve Özalp, 2011).

Lepidoptera takımına ait zararlı türlerin yapay besinler ile kültüre alınması, ekoloji ve fizyolojilerinin yanında bunların farklı evrelerindeki bazı metabolik

olaylarının moleküler düzeyde incelenmesine de olanak sağlar (Mandato ve ark., 1997; Pohlen ve Badwin, 2001; Büyükgüzel ve Yazgan, 2002; Tunaz ve ark., 2003). Böylece geliştirilen yeni insektisitlerin arazi uygulamasından önce laboratuvar şartlarında böcek üzerindeki etkileri araştırılmış olmaktadır.

Lepidoptera ordosuna ait olan *Galleria mellonella* Linneaus 1758, arıcılıkta peteklere zarar veren, ekonomik yönden zararlı bir türdür. Büyük balmumu güvesinin larvaları, polen ve petekle beslenerek arı kovanlarına büyük zarar verirler. Larvalar, yumurtadan çıktıktan sonra 8 evre geçirirler ve son iki evrede maksimum büyüklüğe ulaşırlar. Olgunlaşan son evre larvaları, pup evresine geçer ve puplardan da ergin bireyler (güveler) oluşur. Ergin güveler, yumurtalarını kovanlarda bal arılarının ulaşamayacağı ahşap kısımlardaki çatlaklara bırakırlar. Genç larvalar petekler içinde oyuklar açarak bal ve petekleri beslemek amacıyla kullanırlar. Yaşlı larvalar ise ördükleri ağlarla petekleri birbirine yapıştırarak tamamen yerler.

G. mellonella'nın laboratuvar şartlarında kültürü kolaylıkla yapılabilmektedir ve hem pupları hem de larvaları bazı parazitoit türlerin laboratuvarında çoğaltılabilmesi için konak olarak kullanılmaktadır (Wiedenmann ve ark., 1992; Gupta ve ark., 1996; Büyükgüzel, 2001).

Böceklerde protein, karbonhidrat ve lipid metabolizması pek çok hayatsal fonksiyonun gerçekleşmesinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu maddelerin miktarına, cinsiyet (Aktümsek, 1996), yaş (Şeker ve Yanıkoğlu, 1999), diyapoz (Pullin, 1992), fotoperiyot (El-Aw, 2003), besin (Yanıkoğlu, 1985; Olson ve ark., 2000), sıcaklık (Izumi ve ark., 2005) ve insektisit uygulamaları gibi pek çok faktör etki etmektedir.

Tuz çakşırı ismiyle bilinen *Ferula halophila* Peşmen; maydanozgiller (Apiaceae) familyasından ve Tuz Gölü civarında yayılış gösteren endemik bir bitkidir. Bu bitkinin tehlike kategorisi VU (zarar görebilir)'dur.

In vivo çalışmalar, deneyin niteliği ve sonuçların güvenilirliği için model organizmalarla yürütülmektedir. Model organizma tercihinde kısa zamanda ve çok sayıda üretilebilmeleri, bakım maliyetleri, uygulamada kolaylıkları (büyüklük, yaşam devamlılığı için gereken şartlar v.b.) ve etik durumu gibi faktörler göz önünde bulundurulmaktadır. Bu şartları sağlayan ve omurgalı model organizmalarla benzer deney sonuçları elde edilebilen omurgasız model organizmaların kullanımı bu nedenlerle son yıllarda giderek artış göstermektedir. Yaygın olarak omurgasız model organizma olarak kullanılan türlerden en öne çıkanı *G. mellonella*'dır (Barillas-Mury ve ark., 2000; Champion ve ark.,

2009; Junqueira, 2012; Martinez ve ark., 2017; Sigle ve Hillyer, 2018). Çalışmalarda *G. mellonella*'nın giderek artan oranda tercih edilmesinin nedeni, memelilerin doğuştan gelen bağışıklık yanıtlarına yapısal ve işlevsel olarak benzer bir bağışıklık sisteminin bulunması (Vilmos ve Kurucz, 1998; Cutuli ve ark., 2019), insan vücut sıcaklığında (37°C) hayatta kalması ve uygulamalarda memeli model organizmalarla benzer sonuçlar elde edilmesidir (Sheehan ve ark., 2018). Ayrıca, model organizma *G. mellonella*'nın enzimleri üzerine, çeşitli doğal veya kimyasal maddelerin etkilerini inceleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Örneğin; Dere ve ark. (2015) yaptıkları bir çalışmada, azadirachtinin *G. mellonella*'nın antioksidan enzimleri üzerine etkilerini inceledikleri çalışmada, doza bağlı olarak bu türde oksidatif stresi arttırdığını tespit etmişlerdir. Zorlu ve ark. (2018) ise, diete dahil olan titanyum dioksit nanopatriküllerinin, doza bağlı olarak toksik etkisi olduğu ve düşük konsantrasyonda oksidatif strese karşı dayanıklılığı arttırdığını bulmuşlardır.

Son yıllarda zararlı böceklerle mücadelede kullanılan pestisitlerin, böcek fizyolojisi ve biyokimyası üzerine etki mekanizmaları araştırılmaktadır. Bu çalışmada, bazı türlerinin afrodisyak etkisi de bilinen *Ferula* cinsine ait *F. halophila*'nın böcek metabolizmasına etkisinin incelenmesinde *G. mellonella*

model bir canlı olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak; çalışmamız için seçtiğimiz model organizma *G. mellonella*'nın bazı enzim parametreleri üzerinden elde edilecek olan verilerin, diğer canlıların enzim etkileşimlerinin anlaşılması için temel oluşturması hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

G. mellonella stok kültürü Bronskill (1961)'den yararlanılarak hazırlanmış yarı sentetik besinde yetiştirilmiştir. Kavanozlara birkaç adet ergin koyularak $28\pm 1^{\circ}\text{C}$, $\%60\pm 5$ bağıl nem ve karanlık şartlarında gelişmeye bırakılarak stok kültürler elde edilmiştir. Deney grupları için, stok kültürlerden elde edilen yumurtalar, farklı oranlarda (20, 40 ve 60 ppm) *F. halophila* ekstraktı karıştırılmış besin içine bırakıldıktan sonra, meydana gelen larvaların bu besinle beslenmeleri sağlanmış ve ekstraktı bünyelerine almış olan son evre larvalar enzim aktivitelerinin belirlenmesi için aşağıdaki işlemlere tabi tutulmuşlardır. Kontrol grubu içinde aynı işlemler, ekstrakt ilave edilmemiş besin ile beslenen larvalara uygulanmıştır. Hem kontrol grubu hem de deney grupları üç tekrarlı olarak çalışılmıştır.

2.1. Böceklerin homojenizasyonu

Böcekler 1M fosfat tamponu (pH7.4) içerisinde 24000 rpm/dk'da homojenize edilmiştir. Homojenat 10000 rpm'de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Bu işlemden

sonra elde edilen supernatant; enzim aktivitesi tayininde ve protein miktarının belirlenmesinde, dipteki pellet ve yaklaşık 0.2 ml süpernatant ise glikojen miktarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

2.2. Protein izolasyonları

0.2 M fosfat tamponu (pH: 6,8) gerekli miktarlarda alınarak hazırlanmış ve buzdolabında $+4^{\circ}\text{C}$ ' de inkübe edilmiştir. Deney aşaması şu basamaklardan oluşmaktadır:

1. 0.1 g böcek tartılmış ve havanda sıvı azot ile ezilmiştir.
2. Ezilen kısım tüp içerisine alınmış ve üzerine mikropipet yardımıyla 500 ml fosfat tamponu ilave edilmiştir.
3. Tüpler vortexlenerek karıştırılmış ve 70°C 'de 15 dakika ısıtılmıştır.
4. Isıtma işleminden sonra tüpler 4°C 'de 10 dakika 6500 rpm hızda santrifüj edilmiştir.
5. Süpernatant kısımlar ayrı tüplere aktarılmış ve üzerine laboratuvarında hazırlanan boyama çözeltisi ilave edilmiştir.
6. Tüpler tekrar 100°C 'de 5 dakika ısıtılmıştır.
7. Tüpler santrifüj edilmiş ve süpernatant kısımlar alınarak jele yüklenmiştir.

2.3. Protein tayini

Protein miktarının tayininde Bradford (1976) tarafından gösterilen yöntem kullanılmıştır.

Katalaz aktivite tayini

Katalaz (CAT) aktivitesinin tayini için, kör tüpüne 2.8 ml 30 mM H₂O₂ ilave edilip, üzerine 50 mM pH:7.4 0.2 ml fosfat tamponu eklendikten sonra seri bir şekilde çalkalanarak spektrofotometrede 240 nm’de 30 saniye aralıklarla iki kez okunmuştur. Örnek için kullanılan tüpe yine aynı miktar 30 mM H₂O₂ konup, üzerine 0.2 ml örnek eklenerek hızlı bir şekilde çalkalanmış ve 240 nm’de absorpsanları okunmuştur. İlk okuma A1, ikinci okuma A2 olarak adlandırılmıştır (Aydemir ve Kuru, 2003).

$$U = (2.3 / \Delta x) \times \log (A1 / A2)$$

$$U = (2.3 / 30) \times \log (A1 / A2)$$

Formülü ile hesaplanarak katalaz aktivitesi U/mg protein olarak ifade edilmiştir.

3. Araştırma Sonuçları

3.1. Protein izolasyon ve tayini

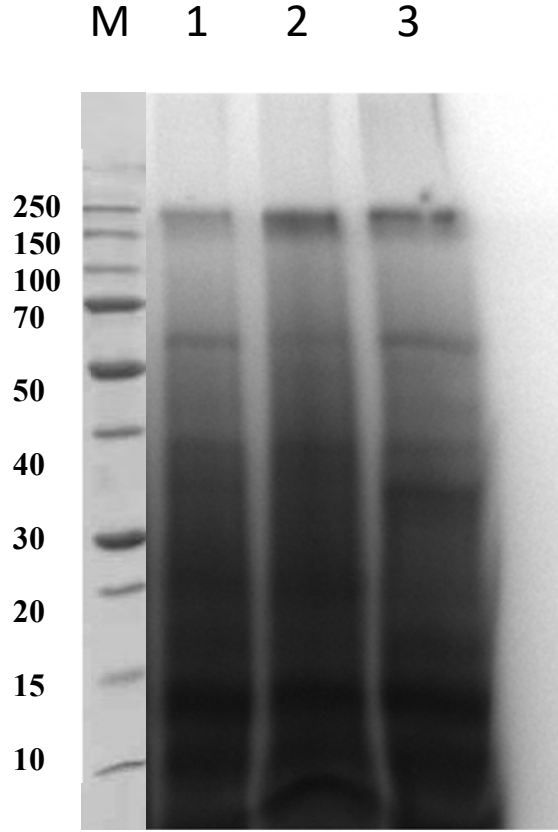
Bu çalışmada gerçekleştirilen protein izolasyon metodlarından sonra, son evre larvalardaki protein miktarları Tablo 1’de verilmiştir. Buna göre 3 farklı metodla 20, 40 ve 60 ppm bitki ekstraktı ilavesiyle *G.*

mellonella larvalarının protein miktarlarındaki değişim incelenmiştir. Metod olarak en fazla protein izolasyonu Metod 2 (TCA metodu) ile gerçekleştirilmiştir. Protein miktarları Bradford analizi ile çizilen BSA kalibrasyon denkleminde hesaplanarak bulunmuştur.

Elde edilen protein ekstraktlarından 20 ppm ekstrakt uygulamasının gerçekleştirildiği protein ekstraktları SDS-PAGE jeline yüklenerek en düzgün bandı veren izolasyon metodu belirlenmiştir. Böylece protein bantlarının en düzgün olduğu metod ile enzim aktivitesi belirlenmiştir. Her ne kadar protein miktarının yüksek olduğu metod önemli olsada enzim aktivitesi göreceli olarak protein yapılarının bozunmadığı en uygun metodla belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre Şekil 1’de verilen jel görüntüsüne bakıldığında en uygun metodun 3 olduğu bulunmuş ve enzim aktivite tayini de bu metodla elde edilen ekstraktlarla gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Farklı metodlarla protein izolasyonundan elde edilen protein miktarları

	Metod 1, mg/g	Metod 2- TCA, mg/g	Metod 3, mg/g
Kontrol	34.64	45.93	39.37
20 ppm	36.76	46.99	42.11
40 ppm	38.42	52.75	45.82
60 ppm	41.35	56.53	48.77



Şekil 1. Protokol 2' ye ilişkin SDS-PAGE görüntüsü. M- Marker; 1- Metod 1; 2- Metod 2; 3- Metod 3.

3.2. Enzim aktivitesi

Katalaz (CAT) aktivitesi 20, 40 ve 60 ppm *F. halophila* ekstraktı uygulaması sonucu elde edilen ekstraktlara hidrojen peroksit ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte aynı ekstraktta Metod 3

kullanılarak protein miktarları tayin edilmiş ve aktiviteler gram doku başına hesaplanmıştır. Besindeki ekstrakt miktarı arttıkça larvalardaki CAT aktivitesi de artmıştır (Tablo 2).

Tablo 2. *F. halophila* ekstraktı uygulaması sonucu elde edilen CAT aktivitesi ve protein izolasyonundan elde edilen protein miktarları

	Kontrol	20 ppm	40 ppm	60 ppm
CAT aktivitesi (U/mL)	0.88	2.06	2.11	2.53
Protein mg/g doku	38.15	42.33	45.93	48.13

4. Tartışma

Kimyasal mücadelede kullanılan yeni insektisitlerin böcekler üzerindeki etkilerinin tespit edilmesinde yaşama, gelişme, ömür uzunluğu ve yumurta verimi

gibi biyolojik etkinlik parametrelerinin yanında biyokimyasal ve fizyolojik tepki mekanizmalarının da iyi bilinmesi gerekmektedir.

Arıcılığın gelişmesini engelleyen en önemli etkenlerden birisi de arı hastalık ve

zararlılarıdır. Bu yüzden arıcıların arılarda en çok görülen parazit ve hastalıkların belirti ve özellikleri ile bunlarla mücadele yöntemleri hakkında bilgi sahibi olmaları gerekir. Bilinçsizce ve yanlış yapılacak uygulamalar hem ekonomik kayıplara hem de hastalığın sağlam kolonilere yayılmasına neden olacaktır. Hastalıklarla mücadelenin zamanında, uygun ilaçla ve uygun dozda yapılmasına özen gösterilmelidir. Gereksiz ve aşırı kullanılan ilaçların bal ve balmumunda kalıntı bırakarak insan sağlığını olumsuz etkileyeceği unutulmamalıdır (Tutkun ve Boşgelmez, 2003).

Dünyada arıcılık yapılan hemen her bölgeye yayılmış olan büyük balmumu güvesi, bal arısının en önemli zararlılarından biridir. *G. mellonella*'nın larvaları; balmumu, bal ve depolanmış polenler üzerinde beslenerek ağır ekonomik kayıplara neden olur. Sağlıklı aktif kolonilerde mum güvesi zararı, işçi arılar tarafından etkili bir şekilde kontrol edilmekte ise de; anasız kolonilerde, pestisit veya hastalıklara maruz kalarak zayıflamış kolonilerde, büyük kayıplar meydana gelmektedir. En ağır kayıplar ise kış ayları süresince depolanmış peteklerde görülmektedir (Tutkun ve Boşgelmez, 2003).

G. mellonella'ya karşı yapılan kontrol çalışmalarında Dünya'da ve ülkemizde; kimyasal maddeler (paradiklorbenzen, etilen dibromid,

kükürtdioksit, asetik asit, kalsiyum siyanid, metilbromid), fiziksel uygulamalar (ısıtma, soğutma) ve biyolojik uygulamalar (*Bacillus thuringiensis* bakterisi) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Günümüzde kimyasal maddelerin oluşturduğu bir okyanus içinde yaşamaktayız. Bilinçsiz uygulanan kimyasal mücadele ile kanserojen, teratojen ve mutajen olan kimyasalların bu okyanustaki birikimi giderek artmaktadır (Shulka ve ark., 2002). Denetimsiz ve düzensiz kullanım, zaman içinde zararlının direnç kazanmasına sebep olarak, dozun her geçen gün daha da arttırılmasına neden olmaktadır (Soderlund ve Knipple, 1999). Buna bağlı olarak hem çevre kirlenmesi hızlanmakta hem de ekonomik kayıp artmaktadır.

Böceklerde endokrin sistem, çevresel uyarılara karşı kimyasal bir düzenleyicidir. Bu yüzden böceklerin dışarıdan gelen streslere karşı gösterdikleri tepki omurgalı hayvanların verdiği tepkiye çok benzemektedir.

Bu çalışmada *Ferula halophila* ekstraktının, canlı metabolizmasına etkisinin incelenmesinde *G. mellonella* model bir canlı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen veriler kullanılarak kimyasal mücadelede kullanılan diğer pestisitlerin canlı metabolizmasına etkisinin araştırılması için sonraki çalışmalara katkı sağlaması düşünülmüştür. Çünkü büyük balmumu güvesine karşı kullanılan kimyasal

maddelerden birçoğu balmumu ve balda kalıntı bırakarak ürünün pazar şansını düşürmekte veya yok etmektedir (Tutkun ve Boşgelmez, 2003). Bu açıdan günümüzde, zararlıya karşı kullanılan ilaçların kalıntı durumu ve uygulanabilme kolaylığı göz önüne alınarak yeni arayışlara yönelmek kaçınılmaz olmuştur. Dolayısıyla zararlı böceklerle karşı kullanılacak kimyasalın çeşidinin, dozunun ve zamanlamasının seçimi, zararlının populasyon yoğunluğunu baskılamada önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Glikoz oksidaz enzimi bir oksidoredüktaz olup, glikozu hidrojen peroksit ve D- glukono- laktone dönüştürür. Bu oksidasyon reaksiyonu reaktif bir oksijen türü olan hidrojen peroksit oluşumunu katalizlediğinden, bu enzimatik reaksiyon bir antioksidan enzim olan katalaz enzimi ile doğrudan ilişkilidir. Çünkü katalaz, hidrojen peroksiti su ve oksijene parçalar. Bu çalışmada kullanılan bitkinin ekstraktı, böceğin diğer biyokimyasal mekanizmalarına bazı enzimlerin aktivitelerini değiştirmek suretiyle etki etmiştir. Glukoz oksidaz ve katalaz enzimlerinin biyokimyasal ilişkisi *G. mellonella*'nın bitki ekstraktı ile beslenmesi sonucu elde edilen bulgularda da doğrulanmıştır. Verilere göre besinde artan ekstrakt katalaz aktivitesini arttırmıştır. Katalazın glukoz oksidazla ilişkisi incelendiğinde larvalardaki glukoz oksidaz

aktivitesinin de artması beklenmektedir. Nitekim 60 ppm vinclozolin ihtiva eden besinle beslenen larvaların, en yüksek glukoz oksidaz aktivitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte kontrol grubuyla karşılaştırıldığında glukozun glukoz oksidaz ile yıkımındaki artışın, larvadaki glikoz konsantrasyonunu düşürmesi beklenmektedir. Bu beklentiye doğrulayan bir başka veri ise ekstrakt konsantrasyonu ile glikojen miktarı arasındaki ters orantıdır. Gerçekten de 60 ppm vinclozolinle beslenen larva, en düşük glikojen miktarına sahiptir. Bu da metabolik olarak glikojen katabolizmasında artışı göstermektedir. Ksantin oksidaz ise yine bir oksidoredüktaz olup, reaktif oksijen türleri üretmektedir. Hipoksantin ksantine oksidasyonunu katalizler ve daha sonra ksantin de ürik aside oksidasyonunu katalizler. Bu da canlılarda pürinlerin katabolizmasında önemli bir rol oynadığını gösterir. Ancak larvalar, ne kadar bitki ekstraktı ile beslenirse beslensin kontrol grubuyla karşılaştırıldığında ksantin oksidaz aktivitesinde önemli bir değişme gözlenmemiştir. Dolayısı ile katalaz aktivitesindeki artışla ksantin oksidaz arasında herhangi bir ilişkinin olmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte bu çalışmada analizi yapılmayan diğer enzimlerin aktiviteleri belirlenemediğinden katalazın aktivitesindeki artış yalnızca glikoz oksidaz aktivitesi ile

ilişkilendirilmiştir (Akman Gündüz ve çalışmaları, bu eksikliğin giderileceği Gülel, 2010; Sezer ve Özalp, 2011; Özer, düşünülmektedir. 2011; Dursun, 2009). Gelecekte planlanan

Kaynaklar

- Akman Gündüz E, Gülel A (2010). Protein, lipid, and glycogen levels in the parasitoid *Bracon hebetor* Say (Hymenoptera: Braconidae). *Turk J Zool* 34: 243–248.
- Aktümsek A (1996) Parazitoid, *Itopectis maculator* F. (Hymenoptera: Ichneumonidae)' un yağ asidi bileşimine konak ve eşey farklılığının etkisi. *Turk J Zool* 20: 7–10.
- Asal S (1985). Bazı pestisitlerin mutajenik etkileri üzerine araştırmalar. *Doğa Bilim Derg D-2*, 9(1): 72–78.
- Aydemir T, Kuru K (2003). Purification and partial characterization of catalase from chicken erythrocytes and the effect of various inhibitors on enzyme activity. *Turk J Chem* 27: 85–97.
- Barillas- Mury C, Wizel B, Han YS (2000). Mosquito immune responses and malaria transmission: lessons from insect model systems and implications for vertebrate innate immunity and vaccine development. *Insec Bioch and Mol Biol* 30: 429–442.
- Bradford M (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein- dye binding. *Anal Biochem* 72: 248–254.
- Bronskill J (1961). A cage to simplify the rearing of the greater wax moth, *Galleria mellonella* (Pyralidae). *J Lep Soc* 15(2): 102–104.
- Büyükgüzel K (2001). Positive effects of some gyrase inhibitors on survival and development of *Pimpla turionellae* L. (Hymenoptera: Ichneumonidae) larvae reared on an artificial diet. *J Econ Entomol* 94: 21–26.
- Büyükgüzel K, Yazgan Ş (2002). Effect of antimicrobial agents on the survival and development larvae of *Pimpla turionellae* L. (Hymenoptera: Ichneumonidae) reared on an artificial diet. *Turk J Zool* 26: 111–119.
- Champion OL, Cooper IAM, James SL, Ford D, Karlyshev A, Wren BW, Duffield M, Oyston PCF, Titball RW (2009). *Galleria mellonella* as an alternative infection model for *Yersinia pseudotuberculosis*. *Microbiol* 155: 1516–1522.
- Cutuli MA, Petronio G, Vergalito F, Magnifico I, Pietrangelo L, Venditti N, Di Marco R (2019). *Galleria mellonella* as a consolidated in vivo model hosts: New developments in antibacterial strategies and novel drug testing. *Virulence* 10(1): 527–541.
- Dere B, Altuntaş H, Nurulloğlu ZU (2015). Insecticidal and oxidative effects of azadirachtin on the model organism *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae). *Arch of Ins Biochem and Physiol* 89(3): 138–152.
- Dursun O (2009). DDVP'nin (Dichlorvos) subletal dozlarının *Galleria mellonella* L.'nin protein, lipit ve karbohidrat düzeyine etkileri. Çukurova Ün., Fen Bil. Enst. Yüksek Lisans Tezi.

- El-Aw MA (2003). Effect of host plant, photoperiod, day time, developmental stage and sex on protein patterns and esterase inhibition heads of the cotton leafworm *Spodoptera littoralis* (Lepidoptera: Noctuidae). *J Agri Res* 48(1): 89–52.
- Etebari K, Bizhannia AR, Sorati R, Matindoost L (2007). Biochemical changes in haemolymph of silkworm larva due to pyriproxyfen residue. *Pestic Biochem Physiol* 88: 14–19.
- Gupta P, Sloan A, Dillard CR, Frekovich SM (1996). Parasitism of factitious host, *Galleria mellonella* (Lepidoptera: Pyralidae) by an endoparasitoid: ovoposition and emergence of *Microplitis croceipes* (Hymenoptera: Braconidae). *Fla Entomol* 79(2): 221–229.
- Haynes KF (1988). Sublethal effects of neurotoxic insecticides on insect behavior. *Ann Rev Entomol* 33: 149–168.
- Izumi Y, Anniwaer K, Yoshida H, Sanoda S, Fujisaki K, Tsumuki H (2005). Comparison of cold hardiness and sugar between diapausing and nondiapausing pupae of the cotton bollworm, *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae). *Physiol Entomol* 30: 36–41.
- Junqueira JC (2012). *Galleria mellonella* as a model host for human pathogens: Recent studies and new perspectives. *Virulence* 3(6): 474–476.
- Mandato CA, Diehl-Jones WL, Moore SJ, Downer RGH (1997). The effects of eicosanoids biosynthesis inhibitors on prophenoloxidase activation, phagocytosis and cell spreading in *Galleria mellonella*. *J Insect Physiol* 43(1): 1–8.
- Martinez MR, Wiedmann M, Ferguson M, Datta AR (2017). Assessment of *Listeria monocytogenes* virulence in the *Galleria mellonella* insect larvae model. *PLoS ONE* 12(9): e0184557.
- Nath SB, Suresh A, Mahendra Varma B, Kumar RP (1997). Changes in protein metabolism in haemolymph and fat body of the silk worm, *Bombyx mory* L., in response to organophosphorous insecticides toxicity. *Ecotox Enviro Saf* 36: 169–173.
- Olson DM, Fadamiro H, Lundgren JG, Heimpel GE (2000). Effects of sugar feeding on carbohydrate and lipid metabolism in a parasitoid wasp. *Physiol Entomol* 25: 17–25.
- Öncüer C (2004). Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri ve İlaçları. Genişletilmiş 5. Baskı. Adnan Menderes Üniversitesi Yayınları, No:19, 424s, Aydın.
- Özer C (2011). Subletal dozlardaki diazinon'un *Galleria mellonella* L.' nin bazı biyokimyasal parametrelerine etkileri. Çukurova Ün. Fen Bil. Enst. Yüksek Lisans Tezi.
- Pohlon E, Baldwin IT (2001). Artificial diet 'capture' the dynamics of jasmonate induced defenses in plants. *Entomol Ex et App* 100(1): 127–130.
- Pullin A (1992). Diapause metabolism and changes in carbohydrates related to cryprotection in *Pieris brassicae*. *J Insect Physiol* 38(5): 319–327.
- Sak O, Uçkan F (2009). Cypermethrinin *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae)'nin puplaşma ve ölüm oranlarına etkisi. *U Arı Derg* 9(3): 88–96.
- Sezer B, Özalp P (2011). Azadirachtinin *Galleria mellonella* larvalarında total glikojen miktarına etkisi. *Ekoloji* 20(81): 67–72.
- Sheehan G, Garvey A, Croke M, Kavanagh K (2018). Innate humoral immune defences in mammals and insects: The same, with differences? *Virulence* 9(1): 1625–1639.
- Shin BS, RI NC, Choong-Un L (2001). Effect of cadmium on total lipid content and fatty acids of the greater wax moth, *Galleria mellonella*. *Korean J Ecol* 24(6): 349–352.

- Shukla A, Zhang YH, Dubey P, Margrave JL, Shukla SS (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J Hazard Mater* 95(1-2): 137–152.
- Sigle LT, Hillyer JF (2018). Mosquito hemocytes associate with circulatory structures that support intracardiac retrograde hemolymph flow. *Front Physiol* 9: 1187.
- Soderlund DM, Knipple DC (1999). Knockdown resistance to DDT and pyrethroids in the house fly (Diptera: Muscidae): from genetic trait to molecular mechanism. *Entomol Soc of Am* 92(6): 909–915.
- Şahin V (2010). Borik asitin laktoz ile birlikte *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae)'nın bazı biyolojik ve biyokimyasal parametrelerine etkisi. *Zonguldak Karaelmas Ün., Fen Bil. Enst., Yüksek Lisans Tezi*.
- Şeker DA, Yanıkoğlu A (1999). *Pimpla turionellae* L. (Hymenoptera: Ichneumonidae)'nın açlık, beslenme, parazitlenme ve yaşlılık durumlarında glikojen seviyesindeki değişimler. *Tr J of Zool* 23: 289–296.
- Tunaz H, Park Y, Büyükgüzel K, Bedick JC, Nor Aliza AR, Standey DW (2003). Eicosanoids in insect immunity: bacterial infection stimulates hemocytic phospholipase A2 activity in tobacco hornworms. *Arch Insect Biochem* 52(1): 1–6.
- Tutkun E, Boşgelmez A (2003). Bal Arısı Zararlıları ve Hastalıkları Teşhis ve Tedavi Yöntemleri. Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Uçkan F, Tüven A, Er A, Ergin E (2008). Effects of giberellic acid on biological parameters of the larval endoparasitoid *Apanteles galleriae* (Hymenoptera: Braconidae). *Entomol Ann Soc Am* 101(3): 593–597.
- Vilmos P, Kurucz É (1998). Insect immunity: evolutionary roots of the mammalian innate immune system. *Immunol Lett* 62: 59–66.
- Vural N (1984). Toksikoloji. Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları, No:56, sh 416, Ankara.
- Yanıkoğlu A (1985). *Schistocerca gregaria* Forskal (Orthoptera: Acrididae) nimflerinin doğal ve sentetik besinde gelişimi sırasında glikojen miktarı tayini. *Doğa Bilim Dergisi* A2, 9(3): 582–592.
- Wiedenmann RN, Smith JW, Darnell PO (1992). Laboratory rearing and biology of the parasite *Cotesia flavipes* (Hymenoptera: Braconidae) using *Diatraea saccharalis* (Lepidoptera: Pyralidae) as a host. *Environ Entomol* 21: 1160–1167.
- Zorlu T, Nurullahoğlu ZU, Altuntaş H (2018). Influence of dietary titanium dioxide nanoparticles on the biology and antioxidant system of model insect, *Galleria mellonella* (L.) (Lepidoptera: Pyralidae). *J of the Entomol Res Soc* 20(3): 89–103.

Tribenuron Metil'in Zebra Balığı Embriyo ve Larvaları Üzerine Teratolojik Etkileri

Nazan Deniz YÖN ERTUĞ¹, Tarık DİNÇ^{2*}, Burcu ÖZTÜRK³

*Sorumlu yazar: tdinc@sakarya.edu.tr

¹Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, SAKARYA
Orcid No: 0000-0002-6830-8971 / ndyon@sakarya.edu.tr

²Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, SAKARYA
Orcid No: 0000-0003-3481-0872 / tdinc@sakarya.edu.tr

³Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, SAKARYA
Orcid No: 0000-0002-2506-8904 / bozturk911@gmail.com

Öz: Tribenuron metil tarımda çok yıllık dikotları kontrol etmek için kullanılan herbisittir. Sucul ekosistemlere yeraltı suyu yoluyla erişebilir ve sucul yaşamı etkileyebilir. Zebra balığı (*Danio rerio* Hamilton, 1822), kolay üreme kapasitesine ve şeffaf embriyolara sahip olan ve bu yüzden bilimsel çalışmalarda sıkça tercih edilen bir omurgalı modelidir. Bu çalışmada tribenuron metil zebra balıkları üzerinde 120 saatlik LC₅₀ değerinin 1.850 mg L⁻¹ olarak tespit edildi. Bu değerden yola çıkarak uygulanan 1.812 mg L⁻¹, 0.906 mg L⁻¹, 0.453 mg L⁻¹, 0.226 mg L⁻¹ ve 0.113 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında tribenuron metilin zebra balığı embriyo ve larva gelişimine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda tribenuron metil uygulamasının embriyo hücrelerinde toksik etki ettiği, farklı malformasyonlara sebep olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tribenuron Metil, Zebra Balığı (*Danio rerio*), Embriyo Toksite Testi, Teratoloji

Teratological Effects of Tribenuron Methyl on Zebra Fish Embryo and Larva

Abstract: Tribenuron methyl is an herbicide used in agriculture to control perennial dicots. It can access aquatic ecosystems through groundwater and affect aquatic life. The zebrafish (*Danio rerio* Hamilton, 1822) is a vertebrate model that has an easy reproductive capacity and transparent embryos therefore frequently preferred in scientific studies. In this study, the effects of 1.812 mg L⁻¹, 0.906 mg L⁻¹, 0.453 mg L⁻¹, 0.226 mg L⁻¹ and 0.113 mg L⁻¹ tribenuron methyl on zebrafish embryo and larval development were investigated. As a result of this study, it was determined that tribenuron methyl administration had toxic effects on embryo cells and caused different malformations.

Keywords: Tribenuron Methyl, Zebrafish (*Danio rerio*), Embryo Toxicity Test, Teratology

1. Giriş

Pestisitler tarımda zararlı organizmaları engellemek veya kontrol altına almak için kullanılan madde ya da madde karışımlarıdır. Engellenmek istenen canlıya göre farklı pestisit türleri bulunmaktadır. Farklı canlı türlerini hedef olarak kullanılan bu ilaçlar, farklı yollarla

doğaya salınmaktadır. Suda, toprakta bozunmadan kalan pestisitler, çevre kirliliğine sebep olmakta ve besin zinciri yolu ile canlıları olumsuz yönde etkilemektedir (Vural, 1984; Toros ve Maden, 1985).

Tribenuron metil, tarımda yabancı otlara karşı üretilen bazı tarım ilaçlarının ana

etken maddesi olarak farklı konsantrasyonlarda kullanılan bir pestisit çeşididir. Tribenuron metil; kökler ve yeşil aksam yoluyla yabancı otlar tarafından bünyelerine alınır. Topraktaki kalıcı etkisi azdır. Tribenuron metil, düşük konsantrasyonlarda bile büyük fitotoksik etkiye sahip olan sulfonil üre grubu herbisittir. Tribenuron metil tarımda birçok ilacın etkin maddesi olarak kullanılmaktadır (EPA, 2009). Diğer sulfonil üre bileşikleriyle karşılaştırıldığında, tribenuron metil'in belirlenmesi ile ilgili çok az çalışma yapılmıştır.

Şeffaf embriyo özelliğine sahip olan; Zebra balığı (*Danio rerio* Hamilton, 1822) 1930'lardan beri yaygın olarak üzerine çalışılan model bir organizmadır. Zebra balığı, birçok ilaç veya hastalık tedavi ve tespit çalışmalarında tercih edilen bir model organizmadır. Bu balık türünün embriyonik gelişimi, gelişimi sırasındaki morfolojik ve biyokimyasal süreçleri hakkında çok şey bilinmektedir (Kimmel ve ark., 1995). Son yıllarda zararlı kimyasal maddelerin gelişim aşamasında verdiği hasarların değerlendirilmesinde, zebra balığı embriyoları döllenmeden kısa bir süre sonra koryondan çıkması ve gelişiminin hızlı olması nedeni ile toksik madde riskini değerlendirmede bir model organizma olarak kullanılmaktadır. Balığın embriyo döneminde dış madde veya zarara karşı kendisini korunmasına rağmen yapısal ve

işlevsel değişikliklerin ne olacağı merak konusu olmuştur (Glberman, 2017).

Tribenuron metilin endokrin bozucu potansiyeli olduğundan embriyoları yakından etkilemektedir. Dolayısıyla çalışma boyunca zebra balığı embriyolarında düşük dozlarda tribenuron metil uygulanarak, bu maddenin balığın dışarıya en hassas olduğu dönem olan embriyo ve larval döneminde etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Tribenuron Metil

Tribenuron metil, Dupont firmasından temin edilmiştir. 101200-48-0 CAS numaralı olup tarım ilacı olarak herbisit amaçlı üretilmiştir. Ticari ismi "Granstar" (WG, %75 tribenuron-methyl)'dir.

2.2. Zebra Balığı Yetiştirilmesi ve Yumurtalarının Toplanması

Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Araştırma Laboratuvarı içerisine zebra balığı ile yapılacak deneyler için akvaryum sistemi kuruldu. Akvaryumların içerisine dinlendirilmiş musluk suyu konulup sıcaklık termostatlı bir ısıtıcı ile 28°C olacak şekilde ayarlandı. Akvaryum içerisindeki sular hava motorları ile oksijenlendirildi. Oda içerisine 14 saat aydınlık 10 saat karanlık olacak şekilde aydınlatma sistemi kurularak balıkların gelişim süreci için gerekli olan fotoperiyot oluşturuldu. Yumurta toplamak

için, zebra balıkları 2 dişiye 5 erkek gelecek şekilde 24x28x40 cm ebadında çiftleştirme akvaryumlarına yerleştirildi. Döllenen yumurtalar ve gelişim evresinde olan embriyolar stereo mikroskop altında incelendi. Normal gelişim gösteren embriyolar denemelere başlayıncaya kadar 28 °C'lik etüv içerisinde bekletildi.

2.3. Embriyo ve Larval Toksikite Testi

Bu araştırmada, tribenuron metilin toksisitesini belirlemek amacıyla, teratojenite testi (USEPA) kullanıldı (Glberman, 2017). Bu teste göre, toksisitesinden şüphelenilen kimyasal maddenin LC₅₀ değerini belirlemek için, kontrol ve deney gruplarında her petride 20 zebra balığı embriyosu olacak şekilde düzenlendi. Deney gruplarındaki zebra balığı embriyolarına blastula evresinde 1 g L⁻¹, 100 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹, 0.1 mg L⁻¹, 0.01 mg L⁻¹'lik dozlarda tribenuron metil uygulaması yapıldı ve embriyoların gelişimleri 120 saat süre zarfında gözlemlendi. Probit yöntemi (Tyler ve Gurian, 1950) ile LC₅₀ 1.850 mg L⁻¹ olarak hesaplandı. Uygulama konsantrasyonları olarak 1.812 mg L⁻¹, 0.906 mg L⁻¹, 0.453 mg L⁻¹, 0.226 mg L⁻¹, 0.113 mg L⁻¹, 0.056 mg L⁻¹ olarak belirlenip; 120 saatlik uygulama sonucunda çeşitli anormallikler not edildi.

2.4. Embriyo ve Larvalara Tribenuron Metilin Uygulanması

Tribenuron metilin uygulaması zigotlara ilk 0-2 saatlik zaman diliminde uygulandı. Kontrol grubunda sadece su kullanılırken, deney gruplarına LC₅₀ değeri göz önünde bulundurularak 1.812 mg L⁻¹, 0.906 mg L⁻¹, 0.453 mg L⁻¹, 0.226 mg L⁻¹, 0.113 mg L⁻¹, 0.056 mg L⁻¹'lik konsantrasyonlarda tribenuron metil uygulaması yapıldı. Kontrol ve deney gruplarında 20'şer adet embriyolar, 20 ml solüsyonun içerisinde tutuldu. Embriyolar, 14 saat aydınlık:10 saat karanlık fotoperiyot uygulanan bir ortamda 28 °C'ye ayarlı inkübatörde yaşatıldı. Gözlemler 24, 48, 72, 96 ve 120 saat aralıklarla yapıldı. Deney gruplarında meydana gelen anomaliler not edilip dijital kamera destekli ışık mikroskopuyla gözlenip fotoğrafları çekildi. Tribenuron metilin zebra balığı embriyolarında koryondan çıkma, ölüm ve anomali oranları üzerindeki etkileri tespit edildi.

2.5. İstatistiksel Analiz

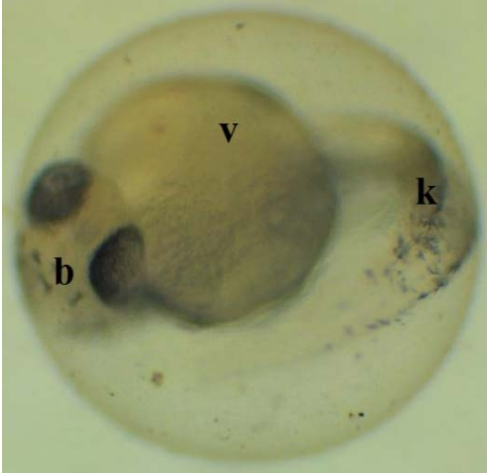
IBM SPSS 23 programı kullanılarak, kontrol grupları ile uygulama doz grupları arasındaki istatistiksel olarak anlamlı fark olup olmadığını belirlemek için ANOVA testi kullanılmıştır. Doz grupları arasındaki farklar için TUKEY HSD testi kullanılmıştır. p<0.05 istatistiksel olarak anlamlı fark kabul edilmiştir.

3.Araştırma Sonuçları

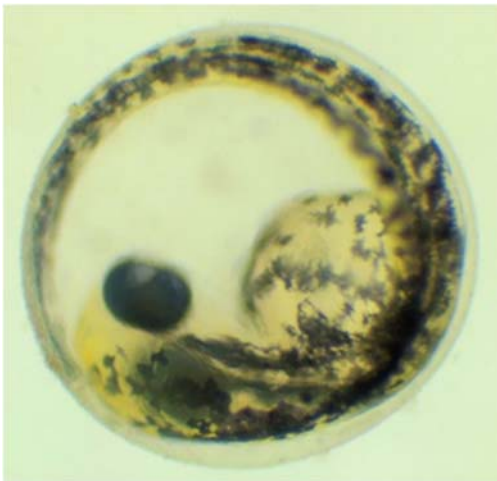
3.1. Zebra Balığında Gelişim Evreleri

3.1.1. Kontrol grubu

Deney grubu dört kere tekrarlanmak üzere; toplam 80 adet embriyo incelendi. Döllenen yumurtaların gelişiminin 1. gününde somit oluşumunun tamamlandığı, baş ve kuyruk bölgelerinin oluşması mikroskop altında şeffaf görüldü (Şekil 1). 48 saatlik embriyolar normal gelişim gösterdi (Şekil 2).



Şekil 1. Zebra balığı embriyosu 24 saatlik; b: baş bölgesi, k: kuyruk, v: vitellüs



Şekil 2. 2 günlük zebra balığı embriyosu

Gelişimin 3. gününde Zebra balığı embriyolarının koryondan çıktığı gözlemlendi (Şekil 3). 4.gününden 7. gününe kadar zebra balığı petri kabında incelendi (Şekil 4).



Şekil 3. 3 günlük zebra balığı embriyosunun koryondan çıkışı



Şekil 4. 4 günlük zebra balığı

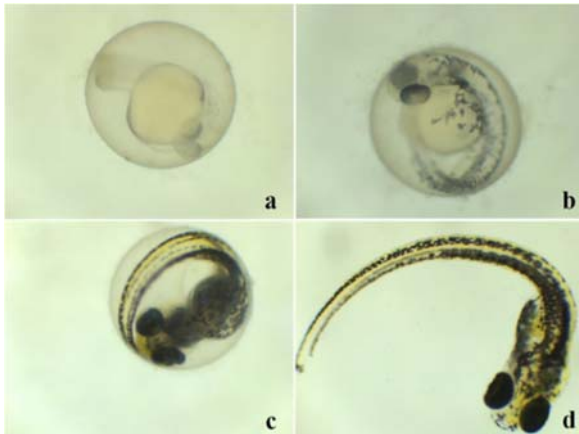
Zebra balığı larvaları 7. güne kadar vitellus kesesinden beslenirken, 7. gün itibari ile larvalar ağız yolu ile beslenmeye başladı.

3.1.2. 0.056 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış grup

Deney grubu dört kere tekrarlanmak üzere; 0.056 mg L⁻¹ tribenuron metil uygulaması yapılmış zebra balığı embriyoları kontrol grupları ile karşılaştırıldığında toplam 80 embriyo

embriyoları kontrol grupları ile karşılaştırıldığında toplam 80 embriyo içerisinde biri 1. gün öldü. Kalan 79 embriyodan 4 embriyoda anomali gözlemlendi.

Gelişimin 1. gününde gelişim geriliği (Şekil 5a), 2. gününde pigmentasyon oluşumunda gecikmeler görüldü (Şekil 5b). 3. gününde ise koryondan çıkışlarda gecikmeler olduğu gözlemlendi (Şekil 5c). Zebra balığı embriyolarından bazıları koryondan çıkışını 4. gün gerçekleştirdi (Şekil 5d). Ayrıca anomali görülen balıklarda kalp atışı ilk üç günde ortalama dakikada 98 kez olarak hesaplandı.



Şekil 5. 0.056 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış embriyo ve larvaları a) Gelişim geriliği, b) Yetersiz pigment oluşumu, c) Zebra balığı prelarvası 3. gün koryondan çıkışında gecikme, d) Zebra balığı prelarvası 4. gün koryondan çıkış.

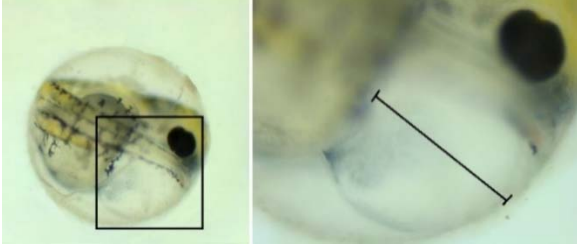
3.1.3. 0.113 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış grup

Deney grubu dört kere tekrarlanmak üzere; 0.113 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış zebra balığı embriyoları kontrol grupları ile karşılaştırıldığında toplam 80 embriyo içerisinde üçü 1. gün öldü. Kalan 77

embriyodan 7 embriyoda anomali gözlemlendi. Gelişimin 1. gününde gelişim geriliği ve perikardiyal ödem (Şekil 6a), 2. gününde pigmentasyon oluşumunda gecikmeler ve perikardiyal ödemin büyümesi görüldü (Şekil 6b). 3. gününde koryondan çıkışta gecikmeler olduğu ve perikardiyal ödemlerin 2. güne kıyasla daha büyüdüğü izlendi (Şekil 6c ve Şekil 7). 4. gününde hala koryondan çıkmayan embriyolar tespit edildi (Şekil 6d). Bazı zebra balıkları koryondan çıkışını 5. gün gerçekleştirdi (Şekil 8). Ayrıca anomali görülen balıklarda ilk 3 günde kalp atışı ortalama dakikada 96 kez olarak hesaplandı.



Şekil 6. 0.113 mg L⁻¹ Tribenuron Metil uygulaması yapılmış embriyo ve larvaları, a) 1.gün zebra balığı prelarvası gelişim geriliği, ödem oluşumu (ok), b) 2.gün zebra balığı prelarvası yetersiz pigment oluşumu ve perikardiyal ödem (ok), c) 3.gün zebra balığı prelarvası koryondan çıkışında gecikme ve perikardiyal ödemde büyüme (ok), d) 4.gün zebra balığı prelarvası ve perikardiyal ödem (ok).



Şekil 7. 0.113 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış 4. gün zebra balığı prelarvası perikardiyal ödemin genişliği (çizgi)

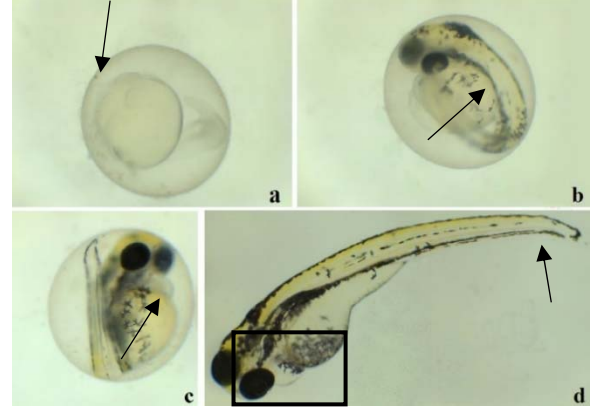


Şekil 8. 0.113 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış 5. gün zebra balığı prelarvası koryondan çıkışı

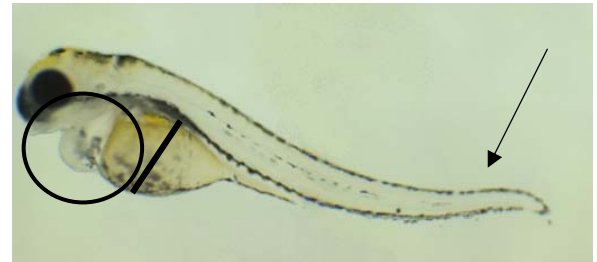
3.1.4. 0.226 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış grup

Deney grubu dört kere tekrarlanmak üzere; 0.226 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış zebra balığı embriyoları kontrol grupları ile karşılaştırıldığında toplam 80 embriyo içerisinde 7 tanesi 1. gün öldü. Kalan 73 embriyodan 14 embriyoda anomali gözlemlendi. Gelişimin 1. gününde belirgin olarak baş oluşmaması gibi gelişim geriliği (Şekil 9a), 2. gününde pigmentasyon oluşumunda gecikmeler ve perikardiyal ödemin büyümesi görüldü (Şekil 9b) 3. gününde koryondan çıkışlarında gecikmeler olduğu, pigmentasyon oluşumunun yavaşlığı ve perikardiyal ödem gözlemlendi (Şekil 9c). 5. gününde koryondan çıkışı tespit edildi. Ancak koryondan çıkan balıkların bazılarının kuyruğunda eğrilik ve

perikardiyal ödemler gözlemlendi (Şekil 9d). Bununla birlikte bazı balıkların vitellüs kesesinde kısmen ödem, omurgada eğrilik ve perikardiyal ödem gözlemlendi (Şekil 10). Ayrıca anomali görülen balıklarda ilk 3 günde kalp atışı ortalama dakikada 94 kez olarak hesaplandı.



Şekil 9. 0.226 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış embriyo ve larvaları, a) 1. gün zebra balığı prelarvası gelişim geriliği, baş oluşumunun belirgin olmaması (ok), b) 2. gün zebra balığı prelarvası yetersiz pigment oluşumu ve perikardiyal ödem (ok), c) 3. gün zebra balığı prelarvası koryondan çıkışında gecikme ve perikardiyal ödemde büyüme (ok), d) 5. gün zebra balığı embriyosunda perikardiyal ödem (kare), kuyruğunda eğrilik (ok).

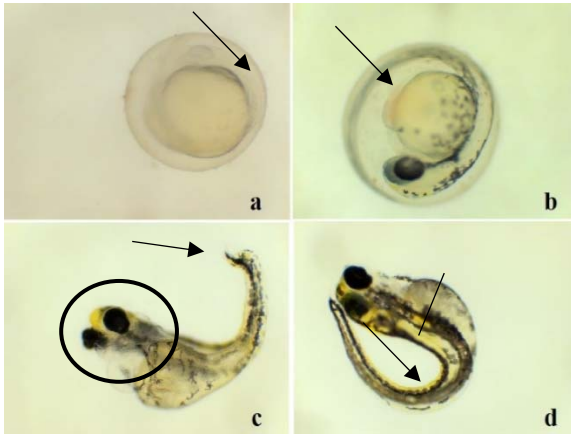


Şekil 10. 0.226 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış 5.gün zebra balığı embriyosunda perikardiyal ödem (daire), vitellüs kesesinde kısmen ödem (şişlik mesafesi çizgi), omurgada eğrilik (ok)

3.1.5. 0.453 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış grup

Deney grubu dört kere tekrarlanmak üzere; 0.453 mg L⁻¹ tribenuron metil uygulaması yapılmış zebra balığı embriyoları kontrol grupları ile

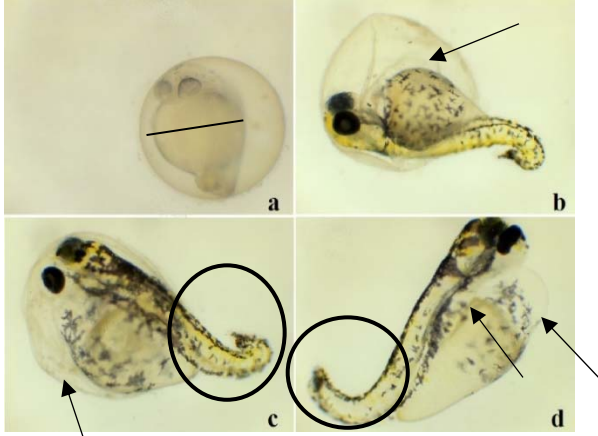
karşılaştırıldığında toplam 80 embriyo içerisinde 13'ü 1. gün öldü. Kalan 67 embriyodan 27 embriyoda anomali gözlemlendi. Gelişimin 1. gününde belirgin olarak gelişim geriliği ve vitellüs kesesinde ödem (Şekil 11a), 3. gününde koryondan çıkışında gecikmeler, pigmentasyon oluşumunda gecikmeler ve kısmen perikardiyal ödemle birlikte içerisinde kanlanma görüldü (Şekil 11b). Bazı embriyolarda 5. gününde koryondan çıkış, perikardiyal ödem, vitellüs kesesinde ödem ve kuyrukta eğrilik gözlemlendi (Şekil 11c). Ayrıca 5. gününde koryondan çıkan bazı balıkların omurgasında eğrilik belirlendi (Şekil 11d). Bu anomalilere ilaveten ilk 3 günde kalp atışı ortalama dakikada 87 kez olarak hesaplandı.



Şekil 11. 0.453 mg L⁻¹ tribenuron metil uygulaması yapılmış embriyo ve larvaları a) 1. gün zebra balığı prelarvası gelişim geriliği, vitellüs kesesinde ödem (ok) b) 3. gün zebra balığı prelarvası perikardiyal ödem ve içerisinde kanlanma (ok), c) 5. gün zebra balığı embriyosunda koryondan çıkan balığın kuyruğunda eğrilik (ok), perikardiyal ödem (çember), vitellüs kesesinde ödem (çizgi), d) 5. gün zebra balığı embriyosunda omurgada eğrilik (ok)

3.1.6. 0.906 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış grup

Deney grubu dört kere tekrarlanmak üzere; 0.906 mg L⁻¹ tribenuron metil uygulaması yapılmış zebra balığı embriyoları kontrol grupları ile karşılaştırıldığında toplam 80 embriyo içerisinde 36'sı 1. gün öldü. Kalan 44 embriyoda anomali gözlemlendi. Gelişimin 1. gününde vitellüs kesesinde ödem (Şekil 12a), 3. gününde koryondan çıkan bazı embriyolarda vitellüs kesesinde ödem, perikardiyal ödemle ve omurga ile kuyruğunda eğrilik görüldü (Şekil 12b). 4. gününde bazı embriyolar koryondan çıkış, perikardiyal ödem, vitellüs kesesinde ödem ve kuyrukta eğrilik gözlemlendi (Şekil 12c). Ayrıca 5. gününde koryondan çıkışını henüz yapmış bazı balıkların omurgasında eğrilik, gelişim bozukluğu, vitellüs kesesinde ve perikardiyal kısmında ödem gözlemlendi (Şekil 12d). Bazı embriyoda ise omurgada hasar sonucu kanlanma izlendi (Şekil 13). Bu anomalilere ilaveten ilk 3 günde kalp atışı ortalama dakikada 73 kez olarak hesaplandı.



Şekil 12. 0.906 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış embriyo ve larvaları a) 1.gün zebra balığı prelarvası vitellüs kesesinde ödem (çizgi) b) 3. gün zebra balığı prelarvası perikardiyal ve vitellüs kesesi ödem (ok), omurga ile kuyrukta eğrilik c) 4. gün zebra balığı embriyosunda koryondan çıkan balığın kuyruğunda ve omurgasında eğrilik (daire), perikardiyal ödem, vitellüs kesesinde ödem (ok), d) 5. gün koryondan henüz çıkmış zebra balığı embriyosunda omurgada eğrilik (daire), gelişim geriliği, perikardiyal ve vitellüs kesesinde ödem (ok).

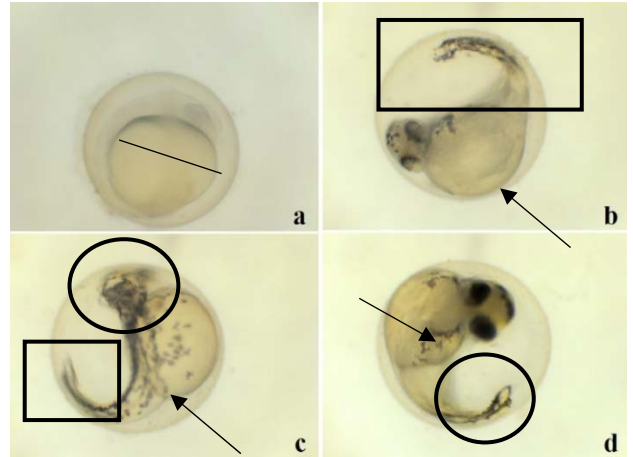


Şekil 13. 0.906 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış 5. gün koryondan çıkmış embriyonun omurgasında hasar ile kan birikimi (kare)

3.1.7. 1.812 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış grup

Deney grubu dört kere tekrarlanmak üzere; 1.812 mg L⁻¹ tribenuron metil uygulaması yapılmış zebra balığı embriyoları kontrol grupları ile karşılaştırıldığında toplam 80 embriyo içerisinde 63'ü 1. gün öldü. Kalan 17 embriyodan 17'si ise 2 gün yaşayabildi ve bu iki günde anomali gözlemlendi. Gelişimin 1. gününde vitellüs kesesinde ödem (Şekil

14a), 2. gününde yaşayan embriyolarda vitellüs kesesinde ödem, gelişim geriliği ve omurga ile kuyruğunda eğrilik görüldü (Şekil 14b). 2. gününde yaşayan başka embriyoda ise göz ve belirgin kafa oluşumu olmadığı, vitellüs kesesinde ödem ve omurga ile kuyrukta eğrilik olduğu gözlemlendi (Şekil 14c). Yine 2. gününde yaşayan başka bir embriyoda omurgasında eğrilik, gelişim geriliği ve vitellüs kesesinde ödem gözlemlendi (Şekil 14d). Bu anomalilere ilaveten ilk 2 günde kalp atışı ortalama dakikada 63 kez olarak hesaplandı.



Şekil 14. 1.812 mg L⁻¹ Tribenuron metil uygulaması yapılmış embriyo ve larvaları a) 1. gün zebra balığı prelarvası vitellüs kesesinde ödem (çizgi) b) 2. gün zebra balığı vitellüs kesesi ödem (ok), omurga ile kuyrukta eğrilik (kare) c) 2. gün zebra balığı embriyosunun kuyruğunda ve omurgasında eğrilik (kare), vitellüs kesesinde ödem (ok), belirgin göz ve baş yapısının oluşmaması (daire) d) 2. gün zebra balığı embriyosunda omurgada ve kuyrukta eğrilik (daire), vitellüs kesesinde ödem (ok)

3.2. İstatistiksel Bulgular

IBM SPSS 23 programı ile kontrol grupları ve uygulama doz grupları normallik testleri sonucu uygun ANOVA testi kullanıldı. ANOVA testi istatistiksel olarak anlamlı farklar çıktığı için, Doz grupları

arasındaki farklar için TUKEY HSD testine göre tribenuron metilin gelişimsel anomalilere neden olduğu ispatlandı ($p<0.05$).

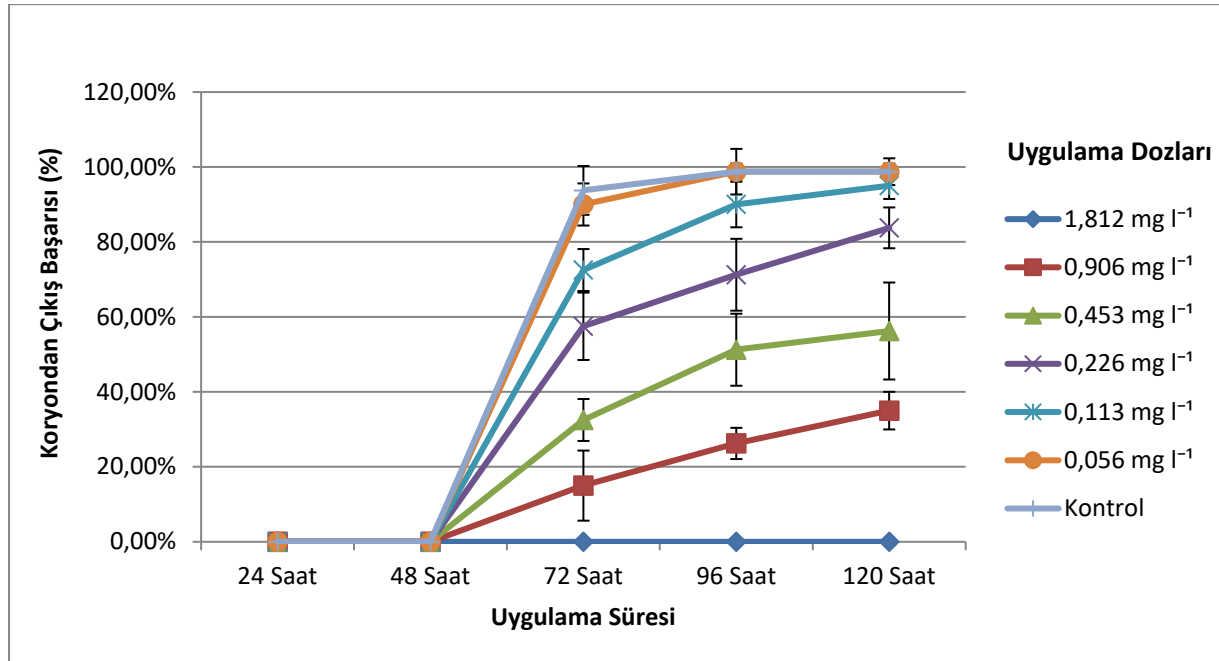
Tablo 1. Tribenuron metilin zebra balığı embriyo ve larvalarına gelişimsel anomali oranı tablosu

Tribenuron metilin ZB Anormali Tablosu (Ortalama±Std)					
	24 Saat	48 Saat	72 Saat	96 Saat	120 Saat
1.812 mg L⁻¹	4.25±1.09*	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
0.906 mg L⁻¹	11.00±0.71*	9.50±0.50*	9.50±0.50*	9.50±0.50*	9.50±0.50*
0.453 mg L⁻¹	6.75±1.09*	6.00±0.71*	6.00±0.71*	6.00±0.71*	6.00±0.71*
0.226 mg L⁻¹	2.50±0.50*	2.50±0.50*	2.50±0.50*	2.50±0.50*	2.50±0.50*
0.113 mg L⁻¹	1.25±0.43	1.25±0.43	1.25±0.43	1.25±0.43	1.25±0.43
0.056 mg L⁻¹	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
Kontrol	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00

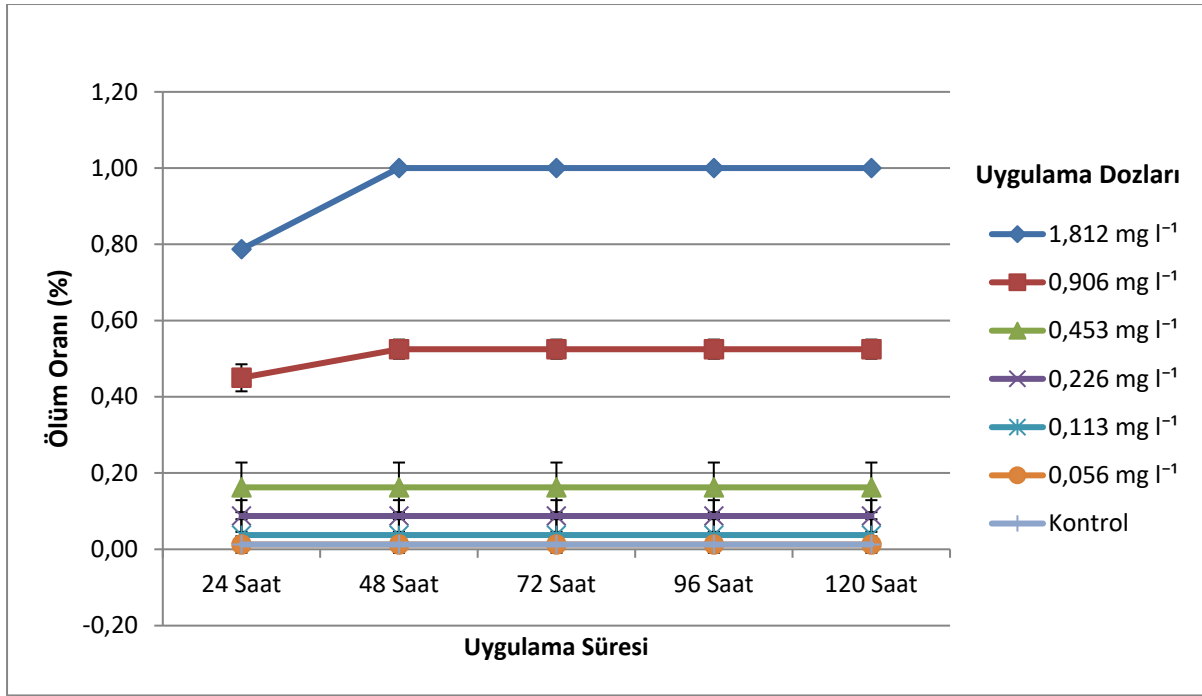
* Kontrol Grubundan $p<0.05$ düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı farklılık göstermiştir. TUKEY HSD testi.

Tribenuron metil uygulaması sonucu zebra balığı embriyolarının koryondan çıkış oranı (Şekil 15), ölüm oranı (Şekil 16) ve gelişimsel anomalilerin oranı (Şekil 17) TUKEY testi analiziyle değerlendirildi. Uygulanan tribenuron metil miktarı arttıkça zebra balığı embriyolarının koryondan çıkış

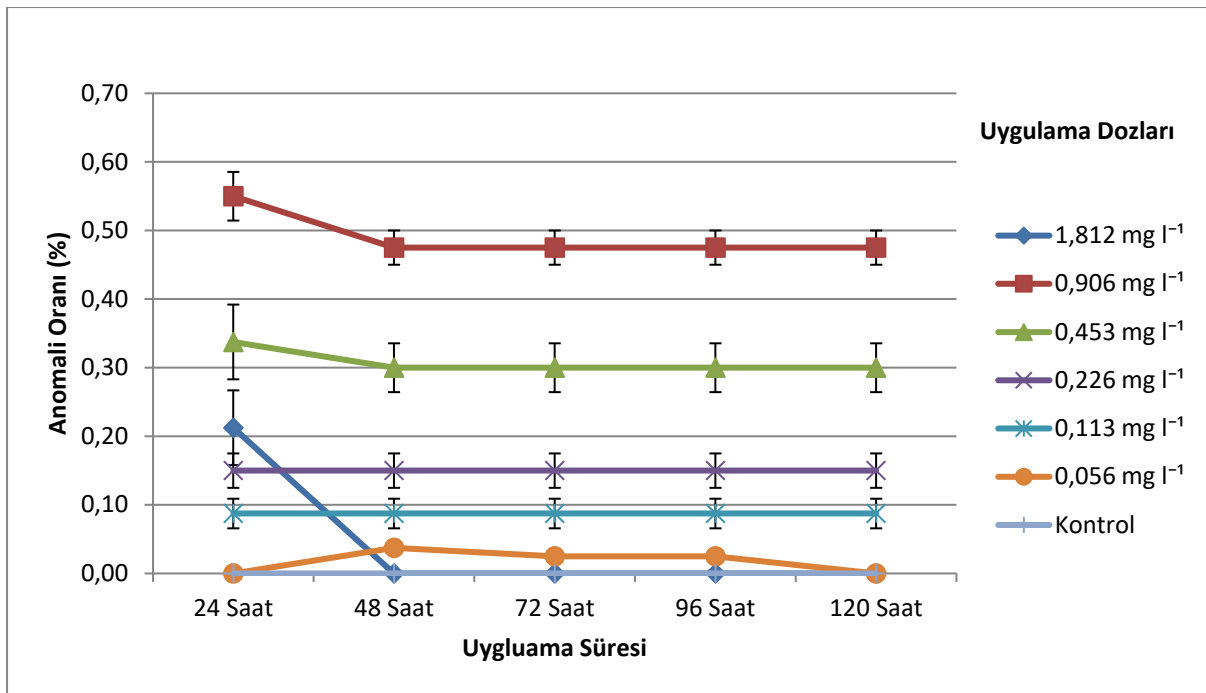
sürelerinin de uzadığı sonucuna varıldı (Şekil 15). Aynı şekilde doz miktarı artışına paralel olarak ölüm (Şekil 16) ve gelişimsel anomali gösteren balıkların sayısının arttığı görüldü (Şekil 17).



Şekil 15. Tribenuron metil uygulanmış zebra balığı embriyolarının koryondan çıkış oranları (%).



Şekil 16. Tribenuron metil uygulanmış zebra balığı embriyolarının ölüm oranı.



Şekil 17. Tribenuron metil uygulanmış zebra balığı embriyolarının gelişimsel anomali oranları (%).

4. Tartışma

Bu çalışmada herbisit çeşitlerinden biri olan tribenuron metilin zebra balığı

embriyo ve larvalarındaki etkileri teratolojik açıdan incelenmiştir. Laboratuvar koşullarında elde edilen embriyolara 6 farklı konsantrasyonda (1.812 mg L⁻¹, 0.906 mg L⁻¹

¹, 0.453 mg L⁻¹, 0.226 mg L⁻¹, 0.113 mg L⁻¹, 0.056 mg L⁻¹) tribenuron metil uygulanmıştır. Tribenuron metilin embriyolar üzerinde meydana getirdiği teratolojik hasarlar 120 saat boyunca gözlenmiş ve bu sonuçlar istatistiksel olarak yorumlanmıştır. İnceleme sonucunda doz miktarı arttıkça koryondan çıkış sürelerinde gecikme, omurga ve kuyrukta eğrilik, perikardiyal ve vitellüs kesesinde ödem ile kalp atış hızında azalma gözlemlendi.

Akbulut ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada LC₅₀'ye göre (40, 80 ve 120 mg L⁻¹) tribenuron metil, zebra balığı dişilerine uygulanmış ve balıkların ovaryum yapısında meydana gelen değişimler 72. saatin sonunda histolojik yöntemlerle incelenmiştir. Doz miktarı arttıkça ovaryum yapısında vakuolizasyon, ödem ve morfolojik bozulmalar gözlenmiştir. Ayrıca bu çalışma sonucunda primer ve olgun oosit sayısında doz arttıkça azalmalar olduğu istatistiksel olarak saptanmıştır. Bizim çalışmamızda ise embriyo üzerine yapılan incelemede; bu çalışmada olduğu gibi belirlenen LC₅₀'ye göre doz arttıkça anomalilerin olduğu belirlenmiştir.

Pestisit çeşitlerinden herbisitlerin sucül canlılar üzerinde ölümcül etkiye sahip olduğu çalışmalarda incelenen konudur (Perez ve ark., 2011). Tribenuron metil; sucül canlılarda az çalışılmıştır. Yön ve ark. (2016) tribenuron metilin zebra balığının dalak dokusundaki hücrelerinde

vakuolizasyon, hiperplazi ve yumuşak dokuda parçalanma meydana getirdiğini tespit etmişler ve 40, 80 ve 120 mg L⁻¹'lik doz miktarları arttıkça dalak dokularında anomali durumunun arttığını bildirmişlerdir.

Baghfalaki ve ark. (2012) ise gümüş sazanı (*Hypophthalmichthys molitrix*), aynalı sazan (*Cyprinus carpio*) ve kardan balığı (*Rutilus rutilus caspicus*)'a 0, 50, 100, 200, 300 ve 500 ppm dozlarında tribenuron metil uygulamışlardır. Doz miktarı arttıkça balıkların davranışsal tepkilerinin (hızlı solungaç hareketi, yüzeyde yüzme hareketi, vücutta pigment azalması ve mukus salgısının artması) arttığını belirtmiştir. Bu çalışma sonucunda Avrupa Birliği Sınıflandırmasına göre tribenuron metil N R 50/53 ECB olduğunu göstermişlerdir. Yani tribenuron metil suda yaşayan canlılar için çok toksik olup uzun vadede olumsuz etkilere neden olabileceği belirtilmiştir. Bizim çalışmamızın sonucuna göre ise maddenin zebra balığı embriyolarına zarar verdiği tespit edilmiştir.

Tribenuron metil tarımda herbisit olarak yaygın kullanılmasına rağmen balıklar ve diğer sucül canlılara etkisi hakkında az bilgi vardır. Chen ve ark. (2018), suni toprak içerisinde yaşayan Toprak solucanı (*Eisenia fetida*) üzerine uygulanan tribenuron metil'in etkisini incelemişlerdir. Çalışmada maddenin solucanda selüloz aktivite azalması ve bununla birlikte toprağın yapısını olumsuz

yönde etkilediğini sonuçlandırmışlardır. Maddenin tahriş etme ve yok etme yapısından dolayı zarar verdiği düşünülmüştür. Rachedi ve ark. (2018) ise tribenuron metili, toprakta yaşayan ve ekolojik döngüyü sağlayan aktinobakterilere (Actinobacteria) uygulayarak büyüme ve karakteristik direnç durumlarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda maddenin aktinobakterilerde (Actinobacteria) morfolojik hasar oluşturduğu ve canlının maddeye karşı adaptasyon göstermediği ve direnç oluşturmadığını belirtmişlerdir. Marzouk ve ark. (2012), tribenuron metilin sıçanda (*Rattus*) kemik iliği hücrelerindeki sitogenetik etkilerini incelemişler ve maddenin zararlı olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmaya göre dozlar 5, 25, 50 ve 100 mg ve 48 saat aralıkla 21 gün boyunca uygulanmıştır. Çalışma sonucunda doz miktarı arttıkça mitotik aktivitede azalma ile kromozomal anomaliliklerin sıklığında artış göstermişlerdir.

Herbisit çeşitlerinin, balık gelişimine teratolojik etki vermesi çalışmalarda incelenen konudur. Wiegand ve ark. (2001), Atrazine'nin (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamine-s-triazine) zebra balığı (*Danio rerio*) gelişimi üzerindeki teratolojik etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada 4, 10 ve 20 mg L⁻¹ doz solüsyonları içerisindeki embriyoların gelişimi 48 saat boyunca izlenmiştir. Çalışma sonucunda doz arttıkça

koryon çıkışında gecikme, epiboli süresinde gecikme ve kalp, dolaşım gibi fonksiyonel bozukları tespit etmişlerdir. Maddenin balık gelişimine morfolojik hasarlar bıraktığı düşünülmüştür. Bizim çalışmamızda da benzer bulgular elde edilmiştir.

Perez ve ark. (2013), s-trazin (atrazin ve terbutilazin) herbisit zebra balığı (*Danio rerio*) gelişimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada ikili herbisit karışımından oluşan solüsyonun, embriyoda sinerjistik etki ve morfolojik bozulmalara neden olduğu; ayrıca larvada yüzme davranışlarında bozulma olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmamızda ise kullanılan herbisit dozu arttıkça, zebra balığı larvasında vitellüs kesesinde ödem ve omurgada var olan eğriliğinden dolayı dengeli yüzemediği gözlenmiştir. Velki ve ark. (2017) Diuron adlı herbisit zebra balığı (*D. rerio*) embriyo ve larvalarının akut toksisitesi ve davranışlarına etkilerini incelemişlerdir. 1.2 ve 3.8 mg L⁻¹ Diuron uygulamaları sonucu embriyolarda davranışsal değişiklikler, koryon içerisinde kendiliğinden kıvrılma hareketlerinde azalma ve doz arttıkça kalp atışında azalma tespit etmişlerdir. Çalışmamızda ise kullandığımız tribenuron metilin dozu arttıkça kalp atışında azalma olduğu görülmüştür.

Bir herbisit türü olan metamifob zebra balığı embriyolarında anormalliklere neden olmuş, embriyolarda oksidatif stres ve

hücre apoptozunu indüklemiştir (Zhao, 2019). Farklı dozda benoxacor uygulaması sonucu zebra balığı embriyolarında çok sayıda malformasyon gözlenirken, en belirgin malformasyon vücut eğriliği olduğu açıklanmıştır. Bunun yanında kalp atış sayısında azalma olduğu belirtilmiştir (Liu ve ark., 2020). Chen ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada tralopiril uygulanması sonucu zebra balığı embriyolarında gelişimsel toksisite gözlenmiştir. Tralopiril'in zebra balığı embriyolarında tiroit hormon konsantrasyonunu düşürdüğü, amino asit ve lipit metabolizmasını etkilediği açıklanmıştır. Embriyonik gelişimdeki bozukluğun metabolizma ve tiroit sistemi bozukluğundan kaynaklanabileceği açıklanmıştır. 2,4-D uygulaması zebra balığı embriyolarında, boyda kısalma, perikardiyal ödem ve vitellüs kesesi malformasyonlarına neden olmuştur (Li ve ark., 2017).

Kaynaklar

- Akbulut C, Ozturk B, Uzun A, Yon ND (2017). Tribenuron methyl exposure inhibits oogenesis in zebrafish (*Danio rerio*). *Indian J Fish* 64: 127–131.
- Baghfalaki M, Shalvei F, Hedayati A, Jahanbakhshi A, Khalili M (2012). Acute toxicity assessment of tribenuron-methyl herbicide in silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*), common carp (*Cyprinus carpio*) and Caspian roach (*Rutilus rutilus caspicus*). *Global Veterinaria* 8: 280–284.
- Chen J, Saleem M, Wang C, Liang W, Zhang Q (2018). Individual and combined effects of herbicide tribenuron-methyl and fungicide tebuconazole on soil earthworm (*Eisenia fetida*). *Scientific Reports* 8: 1–9.
- Chen X, Teng M, Zhang J, Qian L, Duan M, Cheng Y, Zhao F, Zheng J, Wang C (2020). Tralopyril induces developmental toxicity in zebrafish embryo (*Danio rerio*) by disrupting the thyroid system and metabolism. *Science of the Total Environment* 746: 141860.

Sonuç olarak, farklı herbisitlerin canlıların embriyo, davranış ve dokuları üzerine olumsuz etkileri çeşitli çalışmalarla ortaya çıkarılmıştır. Yapılan literatür taraması sonucunda herhangi bir model organizmada tribenuron metilin embriyo üzerine etkilerini gösteren bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bu bağlamda çalışmamız öncü bir çalışmadır. Farklı dozlarda olsa bile herbisitlerin ekosisteme girmesi pek çok canlıya zarar vermektedir. Bu bağlamda tribenuron metil ve bunun gibi herbisitlerin maruziyetinden mümkün olduğunca kaçınılmalıdır. Tribenuron metil uygulamasının dokuların hücre morfolojisinde değişimlere sebep olduğu histolojik çalışmalar ile gösterilmiştir. Bu çalışmanın bu konuda yapılacak diğer çalışmalara temel olacağı düşünülmektedir.

- EPA (Environmental Protection Agency) (2009). Types of Pesticides. Washington D.C., USA.
- Glaberman S, Padilla S, Baron MG (2017). Evaluating the zebrafish embryotoxicity test for pesticide hazard screening. *Environmental Toxicology and Chemistry* 36: 1221–1226.
- Glaberman S, Padilla S, Barron MG (2017). Evaluating the zebrafish embryo toxicity test for pesticide hazard screening. *Environ Toxicol Chem* 36: 1221–1226.
- IBM Corp (2015). IBM SPSS Statistics for Windows, Version 23.0. Armonk, NY: IBM Corp.
- Kimmel CB, Ballard WW, Kimmel SR, Ullman B, Schilling TF (1995). Stages of embryonic development of zebrafish. *Developmental Dynamics* 203: 253–310.
- Li K, Wu J, Jiang L, Shen L, He Z, Wei P, Lv Z, He MF (2017). Developmental toxicity of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in zebrafish embryos. *Chemosphere* 171: 40–48.
- Liu S, Deng X, Bai L (2020). Developmental toxicity and transcriptome analysis of zebrafish (*Danio rerio*) embryos following exposure to chiral herbicide safener benoxacor. *Science of the Total Environment* 143273.
- Marzouk A, Mossa H, Sabra F (2012). Cytogenetic effects of technical and formulated Tribenuron-methyl on rat bone-marrow cells. *Journal of Pharmacology and Toxicology* 7: 330–337.
- Perez GL, Vera MS, Miranda LA (2011). Effects of herbicide glyphosate and glyphosate-based formulations on aquatic ecosystems. *Herbicides and Environment* 16: 343–368.
- Pérez J, Domingues I, Monteiro M, Soares AM, Loureiro S (2013). Synergistic effects caused by atrazine and terbuthylazine on chlorpyrifos toxicity to early-life stages of the zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Science and Pollution Research* 20: 4671–4680.
- Rachedi K, Zermane F, Tir R, Ayache F, Duran R, Lauga B, Boulahrouf A (2018). Effect of sulfonylurea tribenuron methyl herbicide on soil actinobacteria growth and characterization of resistant strains. *Brazilian Journal of Microbiology* 49: 79–86.
- Toros S, Maden S (1985). Tarımsal Savaş Yöntem ve İlaçları. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Tyler SA, Gurian J (1950). Determination of the LD₅₀ by use of probit, angular, and logit transformations. United States. <https://doi.org/10.2172/4420363>
- Velki M, Paolo C, Nelles J, Seiler T, Hollert H (2017). Diuron and diazinon alter the behavior of zebrafish embryos and larvae in the absence of acute toxicity. *Chemosphere* 180: 65–76.
- Vural N (1984). Toksikoloji. A.Ü. Basımevi, Ankara.
- Wiegand C, Krause E, Steinberg C, Pflugmacher S (2001). Toxicokinetics of atrazine in embryos of the zebrafish (*Danio rerio*). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 49: 199–205.
- Yön ND, Öztürk B, Akbulut C (2016). Histological effects of tribenuron methyl spleen tissue of zebrafish. 2nd International Congress of Forensic Toxicology Industrial and Environmental Toxicology, Ankara-Turkey.
- Zhao F, Li H, Cao F, Chen X, Liang Y, Qui L (2019). Short-term developmental toxicity and potential mechanisms of the herbicide metamifop to zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Chemosphere* 236: 124590.

Developing a Virtual Counter for Radiation Detection Systems

Gözde TEKTAŞ^{1,2*}, Cüneyt ÇELİKTAŞ²

*Correspond Author: gozdetektas@hotmail.com

¹Izmir University of Economics, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics, IZMIR

Orcid No: 0000-0003-3360-5236/ gozdetektas@hotmail.com

²Ege University, Faculty of Science, Physics Department, IZMIR

Orcid No: 0000-0001-8608-066X / cceliktas@yahoo.com

Abstract: A virtual counter was developed to count the signals from a scintillation detector. After the signals were processed by some electronic devices, they were counted by the virtual counter and a real counter. The counts obtained from both counters were accumulated via different amplifier gains and source-to-detector distances to investigate their effects on the recorded counts. The results from the virtual counter were compared with those of the real one. It was concluded that the developed virtual counter could be used to count the radiation detector signals like a real counter.

Keywords: Virtual counter, Real counter, Scintillation detector signal

Radyasyon Dedeksiyon Sistemleri için Bir Sanal Sayıcı Geliştirilmesi

Öz: Bu çalışmada, sintilasyon dedektöründen gelen sinyalleri saymak için bir sanal sayıcı geliştirilmiştir. Sinyaller bazı elektronik cihazlar tarafından işlendikten sonra sanal ve gerçek sayıcılar tarafından sayılmıştır. Farklı yükseltici kazançları ve kaynak dedektör mesafeleri için her iki sayıcıdan sayımlar alınmıştır. Sanal sayıcıdan alınan sonuçlar gerçek sayıcıdan alınan sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Geliştirilen sanal sayıcının gerçek bir sayıcı gibi radyasyon dedektör sinyallerini saymak için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sanal sayıcı, Gerçek sayıcı, Sintilasyon dedektör sinyali

1. Introduction

A counter is a device that counts the signals from a signal source within a fixed time. The difference between a virtual counter and a real counter is that the virtual counter is developed via software in a computer environment although the real one is a device produced by the manufactory.

The virtual counter can be developed using LabVIEW software functions. LabVIEW is a graphical programming environment. For measurement and

automation, it is a powerful and versatile analysis and instrumentation software system (Jerome, 2010). Since its programming language is based on a graphical representation, the developer feels free from the usual sequential architecture of a text-based programming language (Tooley, 2005).

One of the most often and widely used particle detection devices in nuclear and particle physics is a scintillation detector (Leo, 1987). A gamma ray interacting with a

scintillator produces a pulse of light that is converted to an electric pulse by the scintillation detector (ORTEC, 2021). Thallium activated sodium iodide (NaI(Tl)) is the most commonly used scintillator for gamma ray detection (Tsoulfanidis, 1995).

A virtual instrument was designed to count output pulses from Geiger Müller counter by using PFI pin of DAQ card by Quraishi and Hoque (Quraishi and Hoque, 2010-2011). Jie et al. designed a virtual instrument that Ortec model 974 counter/timer was controlled, and the counts acquired from the model 974 were displayed. Communication between PC and the model 974 was provided via PCI-GPIB card (Jie et al., 2009). Tektas and Celiktas developed a virtual counter for the pulses from a function generator. The signals from the function generator were counted by the virtual counter and a real counter. Analog input and PFI line of a DAQ device were used in the study (Tektas and Celiktas, 2017). Kapri et al. developed a LabVIEW-based photon counting program for continuous data acquisition using SR400 gated photon counter and statistical analysis (Kapri et al., 2020).

In this work, the signals from the scintillation detector were counted by the virtual counter through a digitizer and the real counter. The counts were accumulated by both counters according to change of the amplifier gains and the source-to-detector distances to test the performance of the virtual counter. The counts from both counters were compared with each other.

2. Materials and Methods

In this study, a virtual counter was designed by developing a code via LabVIEW software for counting the signals. In the front panel of the virtual counter, a screen and an indicator display the signals and the number of counts. The signals were acquired through a digitizer (NI 5133). NI-SCOPE functions which are the driver functions of the digitizer were used to accept the signals. The virtual counter runs and counts the accepted signals in a fixed acquisition time. A section from the front panel and block diagram of the virtual counter are given in Figure 1.

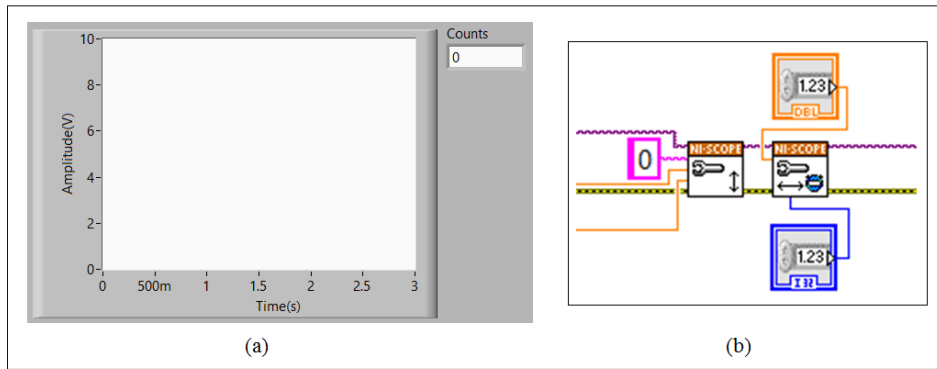


Figure 1. (a) Front panel and (b) block diagram of the virtual counter.

^{137}Cs radiation source with the activity of $5\ \mu\text{Ci}$ was used in this experiment. The signals from a NaI(Tl) (3 inch by 3 inch) scintillation detector were processed by a preamplifier (ORTEC 113) and an amplifier (ORTEC 485), respectively. A preamplifier provides an optimized coupling between the output of the detector and the rest of the counting system. Besides, to minimize any sources of noise that may change the signal the

preamplifier is necessary (Tsoulfanidis, 1995). An amplifier increases the voltage amplitude of each pulse by a predetermined gain factor, and provides some pulse shaping (ORTEC, 2021). The signals from the amplifier were counted by the virtual counter and a real counter (ORTEC 775). Data acquisition time of the real counter was set using a timer (ORTEC 719). A circuit schema used for the measurements is shown in Figure 2.

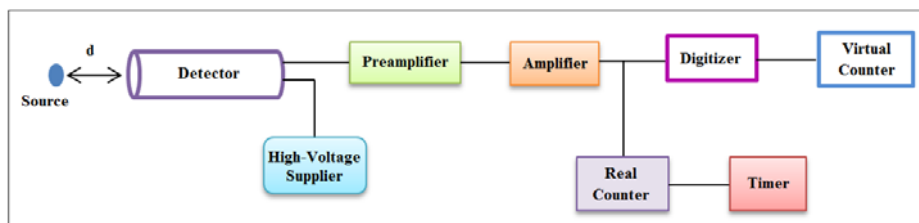


Figure 2. A block diagram for the measurements (d: source-to-detector distance).

For comparing the number of counts obtained from both counters according to the frequency change, the source-to-detector distance was set to 1, 2, 3 and 4 cm, respectively. The acquisition time was set to 100, 200 and 400 s to compare the obtained counts at different times. The coarse and fine

gain values were kept constant to 32 and 10 respectively during all measurements.

The coarse gain value of the amplifier was also changed to investigate whether the counts from both counters were compatible with each other. So, it was adjusted to 2, 4, 8, 16 and 32, respectively. The fine gain was set

to its minimum value during all measurements. The acquisition time was kept constant to 100 s.

Each count was repeated three times by both counters, and the averages of the counts were determined and compared with each other. The results from the virtual counter are given in the next section.

3. Results and Conclusion

The counts were obtained from both counters for the different source-to-detector distances (d) and for the acquisition times of 100, 200 and 400 s. The results are given in Tables 1-3. The results given in the Tables are also presented graphically in Figures 3-5.

Table 1. Average counts obtained from both counters in 100 s.

d (cm)	Real Counter Average Counts	Virtual Counter Average Counts
1	1313432 ± 662	1317209 ± 663
2	1027968 ± 585	1051091 ± 592
3	829571 ± 526	837860 ± 528
4	689344 ± 479	697803 ± 482

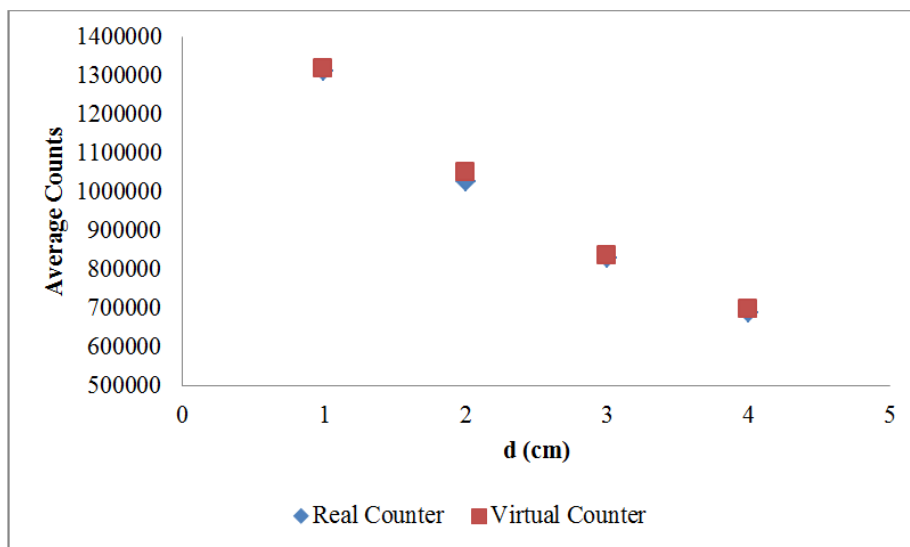


Figure 3. Average counts versus distance change in 100 s.

Table 2. Average counts obtained from both counters in 200 s.

d (cm)	Real Counter Average Counts	Virtual Counter Average Counts
1	2625726 ± 936	2626948 ± 936
2	2054048 ± 827	2094323 ± 836
3	1657044 ± 743	1664452 ± 745
4	1379270 ± 678	1397529 ± 683

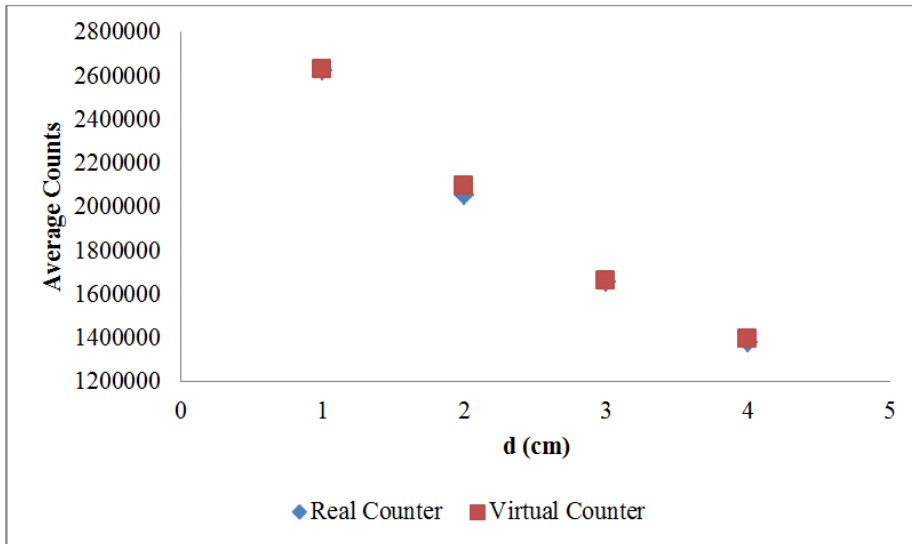


Figure 4. Average counts versus distance change in 200 s.

Table 3. Average counts obtained from both counters in 400 s.

d (cm)	Real Counter Average Counts	Virtual Counter Average Counts
1	5252388 ± 1323	5302141 ± 1329
2	4110840 ± 1171	4179303 ± 1180
3	3320132 ± 1052	3334132 ± 1054
4	2787783 ± 964	2951947 ± 992

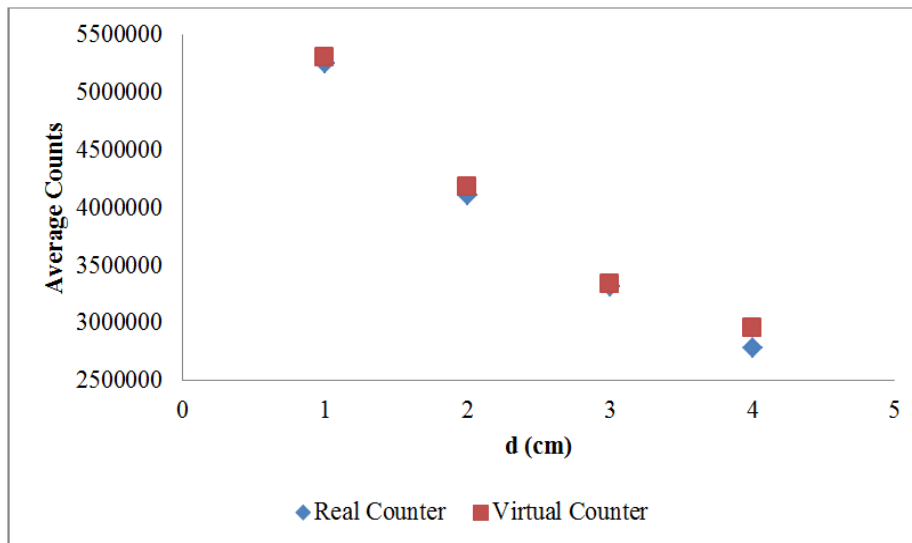


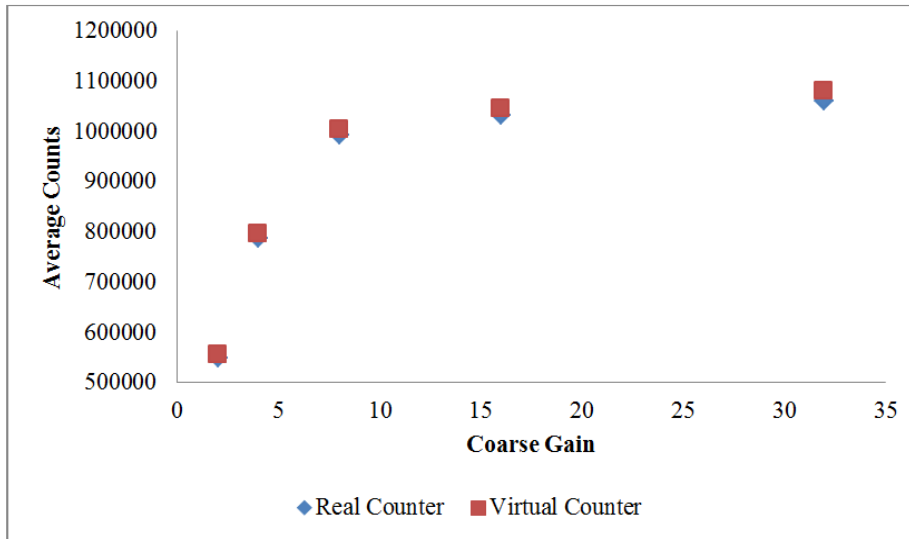
Figure 5. Average counts versus distance change in 400 s.

For the different amplifier gain values, the average counts obtained from the real counter and the virtual counter are shown in Table 4. They are also given graphically in Figure 6. It was aimed at

testing whether the counts from the virtual counter were compatible with those of the real one considering change of the coarse gain value with the constant acquisition time.

Table 4. Average counts obtained from both counters in 100 s for different gain values.

Coarse Gain	Real Counter Average Counts	Virtual Counter Average Counts
2	549231 ± 428	556029 ± 431
4	786438 ± 512	795379 ± 515
8	992671 ± 575	1004593 ± 579
16	1033273 ± 587	1045839 ± 590
32	1060077 ± 594	1080111 ± 600

**Figure 6.** Average counts versus coarse gain change in 100 s.

As can be seen in the Tables and Figures 3-6, the counts acquired from the virtual counter were highly compatible with those of the real one. As the source-to-detector distance was increased, the signal frequency i.e. the incident particles that enter in the detector were decreased. Because of this, the counts were reduced. For the same source-to-detector distance, it was seen from these tables that the counts were increased when the acquisition time was increased as expected. If the gain values of the amplifier were increased, the amplitude values of the signals were normally increased. So, the counts

obtained from both counters were increased as seen in Table 4.

In the presented study, to determine the counts of the incident particles that enter in the detector, a virtual counter was designed via software that it would be able to substitute of the real one. For this, a real counter was used to test the performance of the developed virtual counter. A gamma detection spectrometer given in Figure 2 was used for this purpose. The average counts obtained from the virtual and real counters for different source-to-detector distances and amplifier gain values were compared.

A virtual counter was developed via a written code that runs under LabVIEW program. This kind of work can be named as virtual instrumentation. It can be briefly expressed as the production of an electronic device in the computer environment through a software. In this manner, the user can add the options to his/her designed device, leading to ease of use. The counting and the graphical display of the signals in the same screen, in this respect, was possible in the front panel of the virtual counter as an its advantage compared to the real one.

The authors have developed a virtual counter for the signals from a generator before by using NI USB-6008 multifunction data acquisition device through its analog input and PFI line for

the data input to the computer (Tektaş and Celiktaş, 2017). Unlike that work, a real radiation detector signals instead of a generator, a digitizer (NI 5133), NI-SCOPE functions and the digital input were used here for the signal acquisition; and the results were highly satisfactory.

Finally, it was concluded from the work that the developed virtual counter with different data acquisition method through the designed code under LabVIEW here could be used to count the detector signals like its real in nuclear physics experiments.

Acknowledgement

This work was supported by Scientific Research Foundation of Ege University under project No. 14 FEN 052.

References

- Jerome J (2010). *Virtual Instrumentation Using LabVIEW*, PHI Learning Private Limited. New Delhi.
- Jie Y, Rong L, Cheng L, Li J, Xinxin L, Tonghua Z, Mei W, Zhongwei W, Jufang L (2009). LabVIEW-based auto-timing counts virtual instrument system with ORTEC 974 Counter/Timer. *Nuclear Science and Techniques* 20: 307-311.
- Kapri RK, Rathore K, Dubey PK, Mehrotra R, Sharma P (2020). Optimization of control parameters of PMT-based photon counting system. *MAPAN* 35(2): 177-182.
- Leo WR (1987). *Techniques for nuclear and particle physics experiments*. Springer-Verlag, Berlin.
- ORTEC. 905 Series NaI(Tl) Scintillation Detectors. <https://www.ortec-online.com/-/media/ametektortec/brochures/905-a4.pdf?dmc=1&la=en&revision=41363b5b-3e7d-44b7-aa92-ab2fa8f53691> (Accessed: 02/03/2021)
- ORTEC. Experiment IV-1 Introduction to electronic signal analysis in nuclear radiation measurements. <https://www.ortec-online.com/-/media/ametektortec/fourth-edition->

experiments/fourth-ed-1.pdf?dmc=1&la=en&revision=e3d1952c-9aa6-4688-b91a-09292ea34567&hash=008EFCFEEF08811C17FD9B48E583C507 (Accessed: 02/03/2021)

- Quraishi MH, Hoque Md. A (2010-2011). Computer based radioactivity measurement with acquisition and monitoring radiation data using LabVIEW. *Electrical and Electronic Engineering Department of Bangladesh University of Engineering and Technology, Bangladesh.*
- Tektas G, Celiktas C (2017). Comparison of a designed virtual counter with a real counter. *AIP Conf Proc* 1815: 060022-1 – 060022-4.
- Tooley M (2005). PC based instrumentation and control, Third Edition, Elsevier, Burlington.
- Tsoufanidis N (1995). Measurement and detection of radiation, Second Edition, Taylor & Francis, London.



Bazı Hidrazo-oksım Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yasemin İPEK¹, İbrahim KARATAŞ², Önder ALICI^{3*}

*Sorumlu yazar: oolici@selcuk.edu.tr

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0002-8374-574X / kimyayasemin@gmail.com

²Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0001-7024-7568 / ikaratas@selcuk.edu.tr

³Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0001-5982-5128 / oolici@selcuk.edu.tr

Öz: Bu çalışmada, önce bifenil ile asetilklorürün reaksiyonundan 4-asetilbifenil (I), sonra, bunun izobütülnitrit ve $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ varlığında 4-izonitrozoasetildifenil (keto oksim) (II) sentezlenmiştir. Daha sonra bu 4-izonitrozoasetildifenil'in hidrazinhidrat ile reaksiyonundan 2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehit oksim (III) sentezlenmiştir. Elde edilen bu hidrazo oksimin asetaldehit, benzaldehit ve *o*-hidroksibenzaldehit ile olan kondenzasyon reaksiyonları incelenmiştir (IV, V, VI). Reaksiyon sonucu, bileşiklerin oksim grubu ile hidrazon grupları arasında halka kapanması (1,2,4-triazin yapısı) olup olmadığı araştırılmıştır. Bu bileşiklerin, Elementel Analiz, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopi teknikleri verilerinden, halka kapanması reaksiyonu vermediği anlaşılmıştır. Ayrıca III, V ve VI nolu bileşiklerin Cu(II) ve Co(II) ile verdiği kompleksleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin metal iyonu ile etkileşerek kompleks oluşturması da halkalaşma reaksiyonu (1,2,4-triazin yapısı) vermesine yol açmamıştır.

Anahtar Kelimeler: İzonitrozo oksim (keto oksim), Hidrazo oksim, Metal kompleks

The Synthesis of Some Hydrazo Oximes Derivatives and Their Characterization

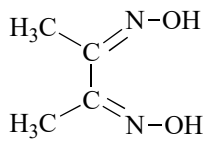
Abstract: In this study, 4-acetylbiphenyl (I) was synthesized from the reaction of biphenyl and acetyl chloride, then 4-isonitrozoacetyldiphenyl (keto oxime) (II) in the presence of its isobutyl nitrite derivative and $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Later, 2-(biphenyl)-2-hydrazonoacetaldehyde oxime (III) was synthesized from the reaction of 4-isonitrozoacetyldiphenyl with hydrazine hydrate. Compounds (IV, V, VI) were synthesized by the condensation reaction of the prepared hydrazo oxime with acetaldehyde, benzaldehyde and *o*-hydroxybenzaldehyde. As a result of the reaction, it has been investigated whether the compounds undergo a cyclization reaction (1,2,4-triazine structure) between the oxime group and the hydrazone groups. It is understood that these compounds could not give a ring closure reaction from data of elemental analysis, FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy techniques. In addition, the complexes of compounds III, V and VI with Cu (II) or Co (II) were investigated. The complex formation of these compounds by interacting with the metal ion could not cause a cyclization reaction.

Keywords: Isonitrozo oxime (keto oxime), Hydrazo oxime, Metal Complex

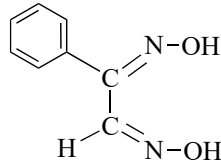
1. Giriş çifte bağı bulunan bileşiklerdir. Oksim ismi, Oksimler, basitçe aldehit veya oksim (C=NOH) grubunun kısaltmasıdır. Ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları ve eğer aldehitten elde edilmişlerse aldoksım, sonunda oluşan ve yapısında karbon-azot ketondan elde edilmişlerse ketoksım olarak

isimlendirilirler. Örneğin asetaldehit kullanılarak, asetaldoxim ve aseton kullanılarak asetonoksim yine bu maddeler “hidroksimino” eki kullanılarak da adlandırılabilirler. Örneğin aseton oksim bileşiği $[\text{CH}_3\text{-C(N-OH)-CH}_3]$, 2-hidroksimino propanon olarak da isimlendirilmektedir. Yine oksimler, nitrozo bileşiklerinin yapı izomeri olduğu için bunların isimlendirilmesinde izonitroso terimi de kullanılabilir. Örneğin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH=N-OH})$ bileşiği, 1-hidroksiimino asetofenon olarak isimlendirildiği gibi isonitroso asetofenon olarak da isimlendirilmektedir (Smith, 1966).

Oksimlerin bir önemli sınıfı da dioksim yapılarıdır. Dioksimler bitişik karbonlarda iki oksim grubu bulundururlar. Bunlar α -; 1,2-; *vic*- ve *gli*-oksimler şeklinde isimlendirilirler.



Dimetilglioksim



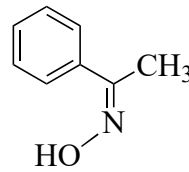
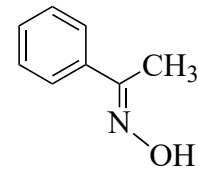
Fenilglioksim

Şekil 1. Dioksim yapıları

Oksimler amfoter özelliğe sahip bileşiklerdir. Oksimler, yapılarındaki =N-OH grubunun protonundan dolayı hem zayıf asidik hem de azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftinden dolayı zayıf bazik özellik gösterirler. Basit oksimlerin pKa'ları 10-12 arasında, 1,2-dioksimlerin

pKa'ları ise 7-10 arasında değişiklik göstermektedir (Hüseyinzade ve İrez, 1990).

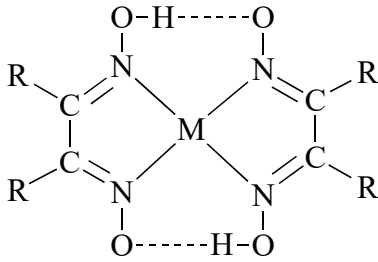
Oksimler, yapılarında (C=N) çift bağından dolayı, alkenlerdeki *cis-trans* izomerine benzer bir izomerlik gösterirler. Werner, 1890 yılında bunların izomer yapılarını *syn-anti* olarak belirtmiştir (Smith, 1966). Günümüzde ise bu tip izomer yapılar için, daha yeni bir isimlendirme olan *Cahn-Ingold-Prelog (C.I.P.)* sistemine göre *E/Z* olarak belirtilir (Patai, 1970; Constantinos ve ark., 2005; Purtaş, 2006). Bu izomer yapıların belirlenmesinde, önce çift bağ çevresindeki grupların büyüklüğü belirlenir, sonra öncelikli büyük gruplar çift bağ çevresinin aynı tarafında ise *Z* (Almanca, *zusammen/beraber*), zıt tarafında ise *E* (Almanca, *entgegen/karşıt*) izomeri olarak ifade edilir (Milios ve ark., 2006). Özellikle ketoksim bileşiklerinin *syn-* ve *anti-* izomerleri önceden referans alınan sübstitüentin yerine göre belirtilirken, C.I.P. sistemine göre buna gerek kalmamıştır.

*Z*-Asetofenonoksim*E*-Asetofenonoksim

Şekil 2. Monoksimlerin izomer yapıları

Oksimler, yapılarında bulunan azot veya oksijen atomu üzerinden koordinasyon bağı yapabilirler. Bu yüzden, özellikle α -

dioksimler, geçiş elementleri ile çok kolay kompleks oluştururlar. Bu konuda ilk çalışmayı, Tschugaeff, 1905 yılında dimetilglioksimin nikel ile verdiği kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşiği (kompleks) izole ederek başlatmıştır. Özellikle dioksimler, geçiş metalleri ile kolay kompleks oluştururlar ve bu metal iyonlarının spektrofotometrik tayininde türevlendirici madde olarak sıklıkla kullanılırlar (Akiba ve Freisher, 1982; Keeney ve Asare, 1984). Bu yüzden, özellikle *vic*-dioksim türevlerinin sentezi, geçiş metalleri ile yaptığı kompleks çalışmaları ve yapılarının çeşitli tekniklerle aydınlatılması artmıştır (Burakevich ve ark., 1971; Chakravorty, 1974; Gök ve Bekaroğlu, 1981). α -Dioksimlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu yapılardan biri aşağıda verilmiştir.



Şekil 3. Dioksim kompleks yapısı

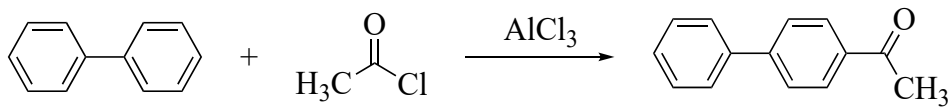
Oksimler, kimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı

oksım ve türevleri fotoğraf, boya, kauçuk endüstrisi, motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerin, lastiklerin vb. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Kara, 1995). Yine birçok oksım ve onların alkil, oksialkil ve amino türevleri, başta sağlık olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin, yapısında karbonil grubu bulunduran bazı oksimler ve bazı asetat türevleri, analjezik ve anti-inflamatuar olarak kullanılmaktadır (Li ve ark., 2002). Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, bazı oksım bileşiklerinin ise antimikrobiyal etkiye sahip oldukları belirlenmiştir (Kurtoğlu ve ark., 2008; El-Sherif, 2009). Bunların yanında bazı oksım ve türevlerinin tarım alanında, insektisit (Yu ve ark., 2004) ve fungusit (mantar öldürücü) olarak kullanılmaktadır (Ohshima ve ark., 2004).

2. Materyal ve Metot

2.1. Asetilbifenil Sentezi (I)

4-Asetilbifenil (4-fenilasetofenon), literatürlerde belirtildiği gibi elde edildi (Karataş ve Uçan, 1998; Shargai ve ark., 2010).



Şekil 4. Bileşik I sentez şeması

Bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen soğutma ceketli 250 mL'lik balona, 40 mL diklormetan, 0,1 mol $AlCl_3$ ve 0.1 mol asetil klorür alınır ve $-5^\circ C$ soğutulur. Bu karışım üzerine 40 mL diklorometanda çözülmüş 0.1 mol difenil bileşiği karıştırılarak yavaş yavaş 30 dakikada damlatılır. Sonra balonun sıcaklığı $0^\circ C$ 'ye getirilerek, karıştırmaya 2 saat devam edilir. Oluşan koyu renkli akışkan karışım bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Sonra karışım 150 g buz ve 5 mL der.HCl üzerine yavaş yavaş ilave edilir. Oluşan çökelek yeterince kloroformda çözülür ve pH: 5-6 oluncaya

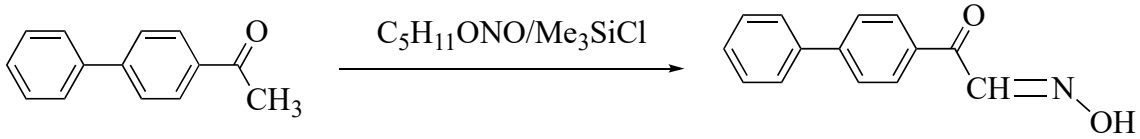
kadar saf su ile yıkanır. Ayrılan organik faz $CaCl_2$ üzerinden kurutulur ve çözücü evaporatörde uzaklaştırılır. Elde edilen açık sarı katı madde, etil alkolden tekrar kristallendirilir.

E.n: $120-122^\circ C$, [lit. 121-123]; Verim: % 85

2.2. 4-İsonitrosoasetildifenil Sentezi

(II)

4-İsonitrosoasetildifenil, [(2E)-2-hidroksiimino-1-(4-fenilfenil)etanon] literatür bilgilerinden faydalanılarak sentezlendi (Karataş ve Uçan, 1998; Mohammed ve Nagendrappa, 2003).



Şekil 5. Bileşik II sentez şeması

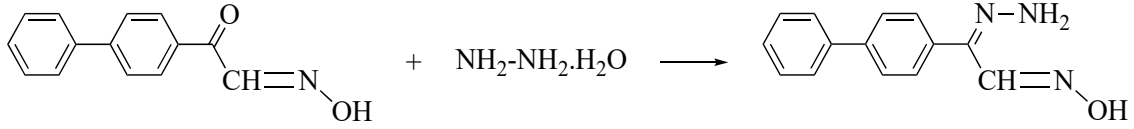
100 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 20 mL diklormetanda çözülmüş 10 mmol 4-asetildifenil, $-10^\circ C$ ye kadar soğutularak, üzerine 5 mL kloroformda çözülmüş 11 mmol Me_3SiCl karıştırılarak, 20-30 dakikada damlatılır. Sonra 12 mmol izopentilnitrit ilave edilir ve karıştırmaya 2 saat süreyle devam edilir. Karışım bir behere alınarak 1 gün oda sıcaklığında bekletilir. Sonra, yeterince hekzan eklenerek, maddenin çökmesi sağlanır. E.n: $120-122^\circ C$, [lit. 121-123]; Verim: % 85

Oluşan katı süzülür, saf su ile yıkanır ve etanol-su (1/2) karışımından tekrar kristallendirilir.

E.n: $132-134^\circ C$; [lit. 130-132]; Verim: % 80

2.3. 2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehitoksim (III)

Bu madde, mevcut literatür bilgilerinden faydalanılarak orijinal olarak sentezlendi (Koçak ve ark., 2012; Coogan ve ark., 2015).



Şekil 6. Bileşik III sentez şeması

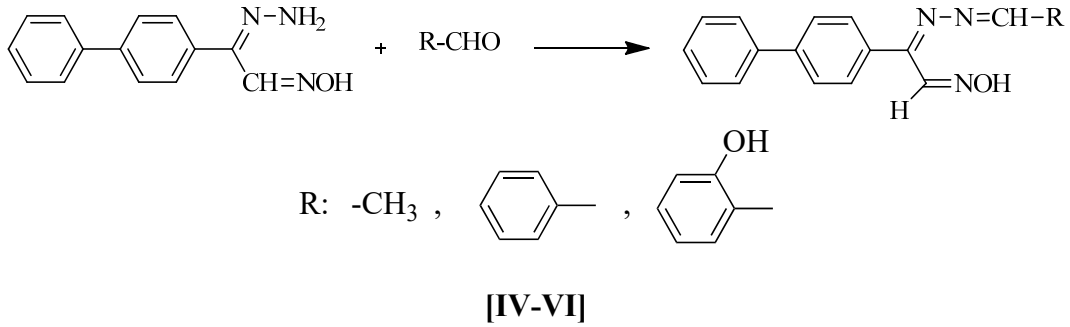
10 mL etanolde çözülmüş 80 mmol hidrazin hidrat, soğutma banyosunda -5 °C ye kadar soğutularak, üzerine 10 mL etanolde çözülmüş 20 mmol 4-isonitrosoasetildifenil karıştırılarak yavaş yavaş damlatılarak ve 5 saat süre ile karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra, su ile seyreltilerek 2 gün buzdolabında bekletildi. Oluşan kristaller süzülde, vakumlu etüvde kurutuldu ve etanol-su (2/1) karışımından tekrar

kristallendirildi.

E.n: 164-166 °C ; Verim: % 65

2.4. 2-(bifenil)-2-(alkilhidrazono)asetaldehitoksim (IV-VI)

Bu maddeler, mevcut literatür bilgilerinden faydalanılarak orijinal olarak sentezlendi (Koçak ve ark., 2012; Coogan ve ark., 2015).



[IV-VI]

Şekil 7. Bileşik IV-VI sentez şeması

10 mmol 2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehitoksim 20 mL DMF-etanol karışımında çözülerek üzerine, 30 mmol aldehitin [(asetaldehit (IV), benzaldehit (V), salisilaldehit (VI)] 20 mL etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işleminden sonra, 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu süre sonunda yeterince su ilave edildi ve 2 saat bekletildikten sonra, oluşan çökelek süzülde ve 60 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Elde

edilen maddeler, etanol-su (2/1) karışımından tekrar kristallendirildi.

(IV) 2-(bifenil)-2-(etilidenhidrazono)asetaldehitoksim;

E.n: 177-180 °C; Verim: % 76

(V) 2-(bifenil)-2-

(benzilidenhidrazono)asetaldehitoksim;

E.n: 207-208 °C; Verim: % 82

(VI) 2-(bifenil)-2-[(2-

hidroksibenziliden)hidrazono]asetaldehitoksi m;

E.n: 225-226 °C; Verim: % 71

2.5. Hidrazo Oksim Bileşiklerinin Cu(II) ve Co(II) Kompleksleri

100 mL'lik bir balon içerisinde 2 mmol aldo-hidrazon bileşiği (III, V ve VI) alınarak 20 mL sıcak alkolde çözüldü. Üzerine 1 mmol metal klorürün (CuCl₂ ve CoCl₂) 20 mL alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Bu karışımın pH'ı, % 1'lik alkollü KOH çözeltisi ile 5.0-5.5 civarına ayarlandı. Karışım 80 °C sıcaklıktaki su banyosunda karıştırılarak 2 saat bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, su, etil alkol ve eter ile iyice yıkanarak, etüvde kurutuldu. İzole edilen komplekslerin ve diğer maddelerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada ilk olarak difenil'den çıkılarak önce asetilklorür ile AlCl₃ katalizörü varlığında 4-diasetildifenil (I) bileşiği, sonra bunun izopentilnitrit ve trimetilklorosilan eşliğinde 4-isonitrosoasetildifenil bileşiği (II) literatür bilgilerine göre elde edildi. Daha sonra hidrazin hidrat ile reaksiyonundan orijinal olarak hidrazo-oksım türevi [2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehitoksım] (III) sentezlendi. Elde edilen hidroz-oksımın, asetaldehit, benzaldehit ve *o*-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyonundan bunların aldohidrazo-oksım türevleri (IV, V,

VI) orijinal olarak sentezlenmiştir. Bu hidroz-oksımın aldehitlerle reaksiyonundan, oluşacak ürünlerdeki fonksiyonlu gruplarının kendi arasında halkalaşma (1,2,4-triazin yapısı) reaksiyonu verip vermeyeceği incelendi. Çünkü, bazı büyük molekülü bis(aldohidrazo-oksım) sentezlerinde, yapılarıdaki fonksiyonlu gruplarından su ayrılmasıyla 1,2,4-triazin halkası oluştuğu bilinmektedir (Alıcı ve Karataş, 2012; Coogan ve ark., 2015). Ancak, elde edilen aldohidrazo-oksım türevlerinin (IV, V, VI) halka kapanması yapmadıkları, analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır.

Orijinal olarak (III-VI) veya literatüre bağlı sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri (erime noktaları, çözünürlükleri ve renkleri) benzer bileşiklere göre beklenen değerlerdedir (Tablo-1).

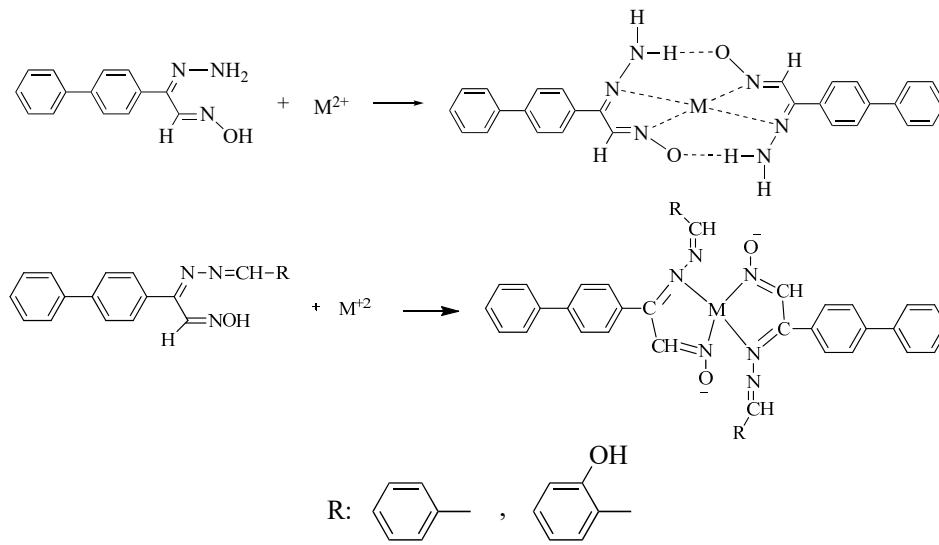
Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri Tablo-3'de verilmiştir. Literatürde mevcut ve orijinal olarak sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum pik değerleri beklenen yerlerdedir (Silverstein ve ark., 1974; Karataş ve Uçan, 1998). Bileşiklerdeki O-H pikleri 13.80-11.80 ppm, N-H pikleri 9.70-4.60 ppm, C-H_(arm) 8.15-7.70 ppm, C-H_(alf) 3.80-2.60 ppm değerleri arasında görülmektedir.

2-(bifenil)-2-hidrazonoasetaldehitoksım'ın asetaldehit, bezaldehit ve *o*-hidroksi-bezaldehit ile kondenzasyonundan elde edilen, 2-(bifenil)-

2-(alkil-hidrazono) asetaldehit oksım türevlerinin (IV, V, VI), ¹H-NMR spektrumlarında, 13.80-11.80 ppm civarında O-H grubuna ait pikleri görülmektedir. Bu bileşikler ¹H-NMR spektrumlarında O-H piklerinin görülmesi, bunların fonksiyonlu gruplarının kendi arasında halkalaşma (1,2,4-triazin yapısı) yapmadığını göstermektedir. Bu amaçla, 2-(bifenil)-2-(alkilhidrazono) asetaldehit oksım'ın (III) ve iki türevinin (V, VI) Cu(II) ve Co(II) ile kompleks oluşturmaları incelenmiştir. Bu bileşiklerin kompleksleşme reaksiyonu vermeleri, yine onların fonksiyonlu gruplarının kendi arasında halkalaşma (1,2,4-triazin) yapmadığını göstermektedir. III, V ve VI numaralı bileşiklerin (ligand) izole edilen, bakır ve kobalt komplekslerinin renk, erime noktaları ve element analiz değerleri belirlenerek Tablo-1'de verilmiştir.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Ölçülen FT-IR pikleri beklenen değerlerdedir (Silverstein ve ark., 1974; Karataş ve Uçan, 1998). Buna göre bileşiklerin FT-IR gerilme titreşim frekans değerleri N-H: 3436-3339; O-H: 3377-3123; C-H_(arm): 3044-3013; C-H_(alf): 2980-2854; C=N: 1652-1598; N-O: 1033-958 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir.

Komplekslerde gözlenen C=N piklerinin 30-40 cm⁻¹ kadar düşük frekanslara kayması ve yine N-O piklerinin 10-20 cm⁻¹ kadar yüksek frekanslara kayması, metal-ligant bağının azot atomu üzerindeki elektron çifti üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Karaböcek ve ark., 1977). Yine komplekslerde 548 ve 453 cm⁻¹ civarında ortaya çıkan metal-oksijen ve metal-azot pikleri kompleks oluşumunun bir göstergesidir.



Şekil 8. Kompleks yapıları

Sonuç olarak, özellikle hidrozoksimin asetaldehit, benzaldehit ve *o*-hidroksi benzaldehit ile kondenzasyonundan, halkalaşma (1,2,4-triazin) yapısının olmadığı görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin erime noktaları, element analiz sonuçları, IR ve NMR spektrum değerlerinin

mevcut ve benzer literatürler ile uyumlu olmaları sentezlerin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu çalışma ile bazı aldohidrazo oksim bileşikleri ve onların bazı metal kompleksleri literatüre kazandırılmıştır.

Tablo 1. Ligandların ve komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşik	Kapalı Formül	Renk	E.N. (°C)	Verim %	Hesaplanan (Bulunan)			Diğer
					C	H	N	
I	C ₁₄ H ₁₂ O	Kirli beyaz	120-122	85	85,68 (83,16)	6,16 (6,11)	8,16 (8,09)	-
II	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂	Açık sarı	132-134	77	74,52 (74,06)	4,91 (4,64)	6,21 (6,09)	-
III	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O	Sarı	164-166	65	70,16 (71,29)	5,47 (5,98)	17,53 (16,37)	-
IV	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O	Açık sarı	177-180	73	72,43 (73,86)	5,70 (5,47)	15,84 (14,13)	-
V	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O	Açık sarı	207-208	82	77,04 (76,57)	5,23 (4,92)	12,84 (12,22)	-
VI	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂	Açık sarı	224-226	71	73,45 (73,87)	4,99 (4,38)	12,24 (12,66)	-
(III)₂Cu	(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O) ₂ Cu	Koyu yeşil	196-198	74	62,27 (61,32)	4,48 (4,87)	15,56 (14,89)	Cu:11,77
(III)₂Co	(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O) ₂ Co	Açık kahve	207-209	77	62,81 (61,87)	4,52 (4,09)	15,70 (14,67)	Co:11,01
(V)₂Cu	(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O) ₂ Cu	Kahverengi	224-226	83	70,43 (69,62)	4,50 (4,32)	11,73 (12,66)	Cu:8,87
(V)₂Co	(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O) ₂ Co	Füme	188-190	80	70,88 (70,07)	4,53 (3,99)	11,81 (12,66)	Co:8,28
(VI)₂Cu	(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ Cu	Koyu kırmızı	292-294	78	67,41 (66,89)	4,31 (3,92)	11,23 (12,04)	Cu:8,49
(VI)₂Co	(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ Co	Bordo	228-230	85	67,83 (65,98)	4,34 (5,06)	11,30 (11,72)	Co:7,92

Tablo 2. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri (cm⁻¹).

Bileşikler	$\nu(\text{CH})_{\text{arm.}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{alf.}}$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{NO})$
C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ (II)	3032	2950	3275	-	1598	1656	1022
C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O (III)	3013	2954	3192	3339	1611	-	958
C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O (IV)	3053	2950	3193	-	1644	-	982
C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O (V)	3029	2912	3144	-	1648	-	987
C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ (VI)	3044	2960	3367	-	1643	-	971
(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O) ₂ Cu (III)₂Cu	3010	2945	3130	3436	1652		1031
(C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O) ₂ Co (III)₂Co	3031	2970	3148	3368	1656		1033
(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O) ₂ Cu (V)₂Cu	3030	2980	3140	-	1650		1031
(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O) ₂ Co (V)₂Co	3031	2975	3148	-	1649		1020
(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ Cu (VI)₂Cu	3015	2920	3323	-	1604		1030
(C ₂₁ H ₁₆ N ₃ O ₂) ₂ Co (VI)₂Co	3010	2895	3340	-	1603		1031

Tablo 3. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrum değerleri (δ-ppm)

BİLEŞİK	-CH _(arm.)	-CH _(alf.)	=N-OH	Diğer
C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ (II)	7.72-7.35 (dt, 9H)	8.20 (s, 1H)	11.35 (s, 1H)	-
C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O (III)	7.70-7.38 (dt, 8H)	8.10 (s, 1H)	9.80 (s, 1H)	4.10 (s, 2H) (-NH)
C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O (IV)	7.65-7.35 (m, 9H)	8.07 (s,s, 2H)	11.01 (s, 1H)	2.50 (s, 3H) (-CH ₃)
C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O (V)	8.10-7.45 (m, 14H)	8.50 (s,s, 2H)	11.40 (s, 1H)	-
C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ (VI)	7.80-7.00 (m, 13H)	8.05 (s,s, 2H)	11.10 (s, 2H)	9.00 (s, H) (-OH)

Kaynaklar

Akiba K, Freisher H (1982). The role of the solvent in equilibrium and kinetic aspect of metal chelate extractions. *Analytica Chimica Acta* 136: 329-337.

Alici Ö, Karatas İ (2012). Synthesis of new substituted 1, 2, 4-triazines from isonitrosoketones and terephthalaldehydedihydrazone. *Journal of Heterocyclic Chemistry* 49(3): 576-579.

- Burakevich JV, Lore AM, Volpp GP (1971). Phenylglyoxime. Separation, characterization, and structure of three isomers. *The Journal of Organic Chemistry* 36(1): 1–4.
- Chakravorty A (1974). Structural chemistry of transition metal complexes of oximes. *Coordination Chemistry Reviews* 13(1): 1–46.
- Clayden J, Greeves N, Warren S (2001). P. Wothers in Organic Chemistry. Oxford University Press.
- Constantinos JM, Stamatatos TC, Perlepes SP (2005). The coordination chemistry of pyridyl oximes. *Polyhedron* 25: 134–194.
- Coogan NT, Chimes MA, Raftery J, Mocilac P, Denecke MA (2015). Regioselective synthesis of V-shaped bistriazinyl-phenanthrolines. *The Journal of Organic Chemistry* 80(17): 8684–8693.
- El-Sherif AA (2009). Synthesis, spectroscopic characterization and biological activity on newly synthesized copper(II) and nickel(II) complexes incorporating bidentate oxygen–nitrogen hydrazone ligands. *Inorganica Chimica Acta* 362(14): 4991–5000.
- Gök Y, Bekaroğlu Ö (1981). The synthesis and complex formation of stereoisomers of some new α -dioximes. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 11(7): 621–631.
- Hüseyinzade A, İrez G (1990). Bazı aminoglioksimlerin K_a sabitlerinin tayini. *S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi* 10: 16.
- Kara A (1995). Çeşitli oksimlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Karaböcek S, Bilgin A, Gök Y (1997). A new vicinal-dioxime and its mono and trinuclear complexes containing the monoaza tetraoxa macrocyclic moiety. *Transition Met Chem* 22: 420–424.
- Karataş I, Uçan HI (1998). The synthesis of biphenylglyoxime and bis (phenylglyoxime) and their complexes with Cu (II), Ni (II) and Co (II). *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 28(3): 383–391.
- Keeney ME, Asare KO (1984). Transition metal hydroxyoxime complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 59: 141–201.
- Koçak N, Sahin M, Ucan HI (2012). The synthesis of two new isonitrosoacetophenone derivatives and investigation of their Ni (II), Co (II), Cu (II), and Zr (IV) complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 57 (9): 1227–1231.
- Kurtoğlu M, Purtas F, Toroğlu S (2008). A new vic-dioxime ligand containing two azo substituents and its mononuclear nickel(II), cobalt(II), and copper(II) complexes; synthesis, characterization, spectroscopic and biological studies. *Transition Met Chem* 33: 705–710.
- Li H, Rao PNP, Habeeb AG, Knaus EE (2002). Design, syntheses, and evaluation of 2,3-diphenylcycloprop-2-en-1-ones and oxime derivatives as potential cyclooxygenase-2 (cox-2) inhibitors with analgesic-antiinflammatory activity. *Drug Development Research* 57: 6–17.
- Milios CJ, Stamatatos TC, Perlepes SP (2006). The coordination chemistry of pyridyl oximes. *Polyhedron* 25: 134–194.

- Mohammed AH, Nagendrappa G (2003). A remarkably simple α -oximation of ketones to 1, 2-dione monooximes using the chlorotrimethylsilane–isoamyl nitrite combination. *Tetrahedron Letters* 44(13): 2753–2755.
- Ohshima T, Komyoji T, Mitani S, Matsuo N, Nakajima T (2004). Development of a novel fungicide: cyazofamid. *Journal of Pesticide Science* 29: 147–152.
- Patai S (1970). Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Interscience Publisher, London.
- Purtaş F (2006). Suda çözünebilir yeni vic-dioksım ligandı ve bazı metal komplekslerinin sentezi. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 3–4.
- Sharghi H, Jokar M, Doroodmand MM, Khalifeh R (2010). Catalytic Friedel–crafts acylation and benzylation of aromatic compounds using activated hematite as a novel heterogeneous catalyst. *Synth Catal* 352: 3031–3044.
- Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC (1974). Spectrometric identification of organic compounds. *John Wiley* 159–229.
- Smith PAS (1966). The chemistry of open-chain organic nitrogen compounds: derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates. 2: 28–68.
- Yu H, Cheng J, Cui Y, Shang H, Ding Z, Jin H (2004). Application of toxicity identification evaluation procedures on wastewaters and sludge from a municipal sewage treatment works with industrial inputs. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 57(3): 426–430.

Üçgen Kuyu Potansiyeli ile Modellenen Ar ve Xe Akışkanlarının Termodinamik Özellikleri

Enes YILDIRIM^{1*}, Mustafa KOYUNCU²

*Sorumlu yazar: Enes-yildirim-27@outlook.com

¹Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, KONYA
Orcid No: 0000-0003-2668-6998 / Enes-yildirim-27@outlook.com

²Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KONYA
Orcid No: 0000-0001-5409-9171 / mkoyuncu@selcuk.edu.tr

Öz: İkinci mertebeli Barker-Henderson pertürbasyon teorisine dayalı olarak üçgen kuyu potansiyeli için türetilen analitik durum denklemi Ar ve Xe akışkanlarının sıvı buhar dengesi, basınç ve iç enerji gibi termodinamik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar hem simülasyon hem de deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Her iki akışkan için sıvı buhar dengesi için elde edilen sonuçların kritik nokta yakındaki bölge haricinde hem deney hem de simülasyon verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Diğer taraftan basınç ve enerji sonuçları için bazı uyumsuzlukların ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Durum denklemi, Termodinamik özellikler, Pertürbasyon teorisi, Buhar-sıvı dengesi

Thermodynamic Properties of Ar and Xe Fluids Modeled by Triangular Well Potential

Abstract: The simple analytical equation of state derived for the triangular well potential based on the second order Barker-Henderson perturbation theory is used to calculate the thermodynamic properties such as liquid-vapor equilibrium, pressure and internal energy of Ar and Xe fluids. Obtained results were compared with both simulation and experimental data. It was seen that the results obtained for liquid-vapor equilibria for both fluids were compatible with both the experimental and the simulation data except for the region near the critical point. On the other hand, it has been observed that some incompatibilities occur for pressure and energy results.

Keywords: Equation of state, Thermodynamic properties, Perturbation theory, Vapour-liquid equilibria

1. Giriş

İstatistiksel mekaniğin temel amaçlarından biri, moleküler sistemlerin termodinamik özelliklerini sistemi oluşturan parçacıklar arasındaki etkileşim potansiyeli üzerinden hesaplamaktır (Nezbeda, 2001; Barcnas ve ark., 2015; Guerin, 2015). Bu, gerçek etkileşim potansiyeli kesin olarak bilinemediğinden genellikle model potansiyeller kullanarak pertürbasyon teorileri, integral denklemi teorileri ve

bilgisayar simülasyonları (Monte Carlo ve moleküler dinamik) gibi farklı teknikler kullanarak gerçekleştirilir (Barcnas ve ark., 2015). Üçgen-kuyu (TW) potansiyeli, basit gerçek akışkanların termodinamik özelliklerini ve buhar-sıvı faz geçişini doğru bir şekilde modelleyebilen basit bir model potansiyeldir (Largo ve Solana, 2000; Trejos ve ark., 2018). Her ne kadar TW potansiyeli, bir diğer basit model olan kare-kuyu potansiyelinden daha gerçekçi bir potansiyel

olsa da gerek teorik gerekse de bilgisayar simülasyonları aracılığı ile yeterince incelenmemiştir. Dolayısıyla termodinamik özellikleri hakkında yeteri bilgiye (veriye) sahip olunmadığı düşünülmektedir. Bu nedenle son yıllarda üçgen-kuyu potansiyelin gerek termodinamik gerekse de taşınım özellikleri üzerindeki çalışmalarda görece bir artış gözlenmektedir.

TW potansiyeli ilk olarak 1940 yılında bir boyutlu akışkanları modellemek üzere Nagamiya (1940) tarafından tanımlanmış ve bir sıvı-buhar faz geçişi gösterdiği belirtilmiştir. TW potansiyeli için ilk simülasyon çalışması $\lambda = 2$ potansiyel menzili için $0.8 \leq T^* \leq 5$ indirgenmiş sıcaklık ve $0.14 \leq \rho^* \leq 0.86$ indirgenmiş yoğunluk aralığında durum denklemi, iç enerji ve radyal dağılım fonksiyonu (RDF) verilerini elde etmek için Card ve Walkley (1974) tarafından yapılmıştır. Elde edilen veriler ayrıca Barker-Henderson (BH) (1967) ve Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (Weeks ve ark., 1971) pertürbasyon teorilerini test etmek amacıyla kullanılmış, yüksek yoğunluk bölgesinde WCA yaklaşımının, düşük yoğunluk bölgesinde ise BH yaklaşımının daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. TW potansiyelinin gerçek sistemlere ilk uygulaması, farklı mikro emülsiyonların Rayleigh oranlarının hesaplandığı ve deneysel verilerle karşılaştırıldığı çalışma ile yapılmıştır (Somasekhara Reddy ve Murthy, 1983).

Largo ve Solana (2000), referans katı küre (HS) sistemine ait Chang ve Sandler (1994) tarafından türetilen analitik RDF ifadesini ikinci mertebeli BH pertürbasyon teorisinde kullanarak TW akışkanının termodinamik özellikleri için yoğunluk, sıcaklık ve potansiyel menzilin fonksiyonu olan analitik ifadeler elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçların simülasyon verileri ile uyumlu olduğunu ve ayrıca, $(\epsilon, \sigma, \lambda)$ potansiyel parametrelerinin ayarlanabilir parametreler olarak ele alınmasıyla basit gerçek akışkanların durum denkleminin analitik olarak ifade edilebileceğini belirtmişlerdir. Adhikari ve Kofke (2002), TW model sisteminin buhar-sıvı, katı-sıvı ve katı-katı birlikte bulunma eğrisi sınırlarını $1.05 \leq \lambda \leq 2.5$ çekim menzili aralığında belirlemek için Monte Carlo simülasyonları ve hücre modeli hesaplamaları yapmışlardır. Wang ve Lai (2002), van der Waals benzeri bir teori bağlamında kısa menzilli çekici TW potansiyeli için faz diyagramını inceledikleri çalışmada, etkileşim menzili ve şiddetinin sıvı-sıvı, sıvı-katı ve katı-katı faz diyagramları üzerinde oynadığı rolü araştırmışlardır. Betancourt-Cardenas ve ark. (2007), TW akışkanı için BH pertürbasyon teorisini kullanarak kuyu genişliği, yoğunluk ve sıcaklığın fonksiyonu olarak $1.1 \leq \lambda \leq 2$ aralığında uygulanabilen analitik bir durum denklemi türetmişlerdir. Ayrıca Helmholtz serbest enerji açılımındaki birinci ve ikinci mertebeli terimlere ilave

olarak termodinamik özellikleri Gibbs kümesi ve NPT Monte Carlo simülasyonları ile de elde etmişler, teori ve simülasyon sonuçlarının karşılaştırmasını yapmışlardır. Betancourt-Cardenas ve ark. (2008), tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise uzun menzilli ($\lambda = 2.5, 3.0, 4.0$) TW akışkanının termodinamik özellikleri üç farklı yaklaşımla (pertürbasyon teorisi, öz uyumlu Ornstein-Zernike integral teorisi ve GEMC simülasyonu) incelenmiştir. Ayrıca, modelin gerçek akışkanları temsil etme kabiliyetini test etmek amacıyla metan ve etan için durum denklemi ile yapılan hesaplama sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılmış ve mükemmel uyum bulunmuştur.

Zhou (2009), TW potansiyelinin ve yoğunluğa bağlı versiyonunun termodinamiğini ve faz davranışını incelemek için çiftlenim parametresi açılımına dayalı bir termodinamik pertürbasyon teorisi (TPT) kullanmış ve bilgisayar simülasyonu ile üretilen verilerle karşılaştırıldığında beşinci dereceden TPT'nin hem sayısal olarak kararlı hem de nitel olarak doğru en iyi performansı gösterdiğini ortaya koymuştur. Koyuncu (2011), uzun menzilli üçgen kuyu akışkanı (LR-TW) için analitik durum denklemini kısa menzilli çekici Yukawa potansiyelini referans alarak genişletilmiş van der Waals teorisine dayalı olarak türetmiştir. Elde edilen durum denklemi, sıvı-buhar faz

diyagramı ve termodinamik özelliklerin belirlenmesinde kullanılmış, literatür verileri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Guerin (2012), TW akışkanı için makroskopik sıkışabilirlik yaklaşımına dayalı BH pertürbasyon teorisi kullanılarak Betancourt-Cardenas ve ark. (2007) tarafından türetilen durum denklemini daha doğru bir HS RDF kullanarak basit analitik forma indirgemıştır. Rivera ve ark. (2012), TW akışkanın durum denklemini, katı küre akışkanının radyal dağılım fonksiyonu için rasyonel fonksiyon yaklaşımını kullanarak ikinci mertebeli BH pertürbasyon teorisine dayalı olarak elde etmişler ve farklı potansiyel menzilleri için sıvı-buhar faz dengesi ve kritik parametre hesaplamaları yapmışlardır. Orea ve Odriozola (2013) ve Barcenas ve ark. (2015), TW akışkanının faz birlikteliği ve arayüz özelliklerini farklı çekim menzilleri için Monte Carlo ve moleküler dinamik simülasyonları ile incelemiştir. Sengupta ve Adhikari (2016), Büyük kanonik kümede geçiş matrisi Monte Carlo (GC-TMMC) simülasyonlarını çekim menzilinın akışkan faz dengesi üzerindeki rolünü araştırmak için kullanmışlardır. TW potansiyelinin menzili artarken, buhar-sıvı bir arada var olma eğrilerinin artan kritik sıcaklık ve basınca, azalan kritik yoğunluğa sahip olacak şekilde daha yüksek bir sıcaklık aralığına doğru kaydığını gözlemlemiştir. Reyes ve ark. (2016), TW potansiyelinin sıvı-buhar faz diyagramını ve arayüz

gerilimini farklı etkileşme menzilleri için MC ve MD simülasyonları ile iki boyutta hesaplamışlar, her iki simülasyon sonucunun birbirleriyle uyumlu olduğunu bulmuşlardır. Barcnas ve ark. (2017), koloidal süspansiyonların faz davranışını geniş bir sıcaklık aralığında Monte Carlo Replica Exchange (REMC) simülasyonu ile inceledikleri çalışmada kısa menzilli ($1.15 \leq \lambda \leq 1.4$) TW potansiyelini kullanmışlardır. TW akışkanlarının ve protein süspansiyonlarının faz davranışı arasında nitel bir uyumun olduğunu, dolayısıyla protein süspansiyonlarının bazı termodinamik özelliklerinin TW potansiyeli ile hesaplanabileceğini ve anlaşılabilirliğini ifade etmişlerdir. Benavides ve ark. (2018), TW potansiyeli için $(\sigma, \epsilon, \lambda)$ potansiyel parametreleri ile sıcaklık ve yoğunluğa açık bir şekilde bağlı analitik bir durum denklemini elde etmek için kesikli pertürbasyon teorisini (DPT) kullanmışlardır. Durum denkleminin $\lambda > 1.2$ olmak kaydıyla geniş bir aralıkta doğru olduğunu, sıvı-buhar faz diyagramaları, iç enerji ve basınçlar için elde edilen sonuçların kritik nokta yakınındakiler dışında mevcut simülasyon verileri ile uyumlu olduğunu ifade etmişlerdir. Trejos ve ark. (2018), TW akışkanının termodinamik özelliklerini belirlemek için kullandıkları durum denklemini yine Barker-Henderson pertürbasyon teorisine dayalı olarak türetmişler, ($1.2 \leq \lambda \leq 2.6$)

aralığında Monte Carlo simülasyon verileriyle uyumlu sonuçlar elde etmişlerdir. Teorik yaklaşımı geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında metan, oksijen, florometan ve hidrojen sülfür gibi gerçek akışkanları modellemek için kullanmışlardır. Montero ve Santos (2019), TW potansiyeli ile etkileşen parçacıkların bir boyutlu sıvılarının hem termodinamik hem de yapısal denge özelliklerinin tam istatistiksel-mekanik çözümlemesini yaptıkları çalışmada, RDF için istenilen herhangi bir mesafe için kullanılabilir tam bir analitik ifade elde etmişlerdir. Çözümü, durum denklemi, parçacık başına artık iç enerji, artık çok parçacık entropisi, yapı faktörü, RDF ve direkt korelasyon fonksiyonunu incelemek için kullanmışlardır.

Bu çalışmada Trejos ve ark. (2018), tarafından TW potansiyeli için BH pertürbasyon teorisine dayalı olarak türetilen analitik durum denklemi Ar ve Xe akışkanlarının termodinamik özelliklerini ve faz davranışını belirlemek için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel veriler ve farklı teorik çalışmalardan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. TW Sıvıları için BH Pertürbasyon Teorisi

Pertürbasyon teorileri, özellikle saf akışkanların termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde en sık kullanılan

yöntemlerden biridir. Bu teoriler, akışkanların termodinamik özelliklerinin başlıca itici etkileşmeler tarafından belirlendiği, çekici etkileşmelerin ise pertürbasyon olarak alınabileceği kabulüne dayalıdır. İtici etkileşme katkısı, termodinamik ve yapısal özellikleri bilinen bir referans akışkanından elde edilebilir. Bu teoriler grubu içinde, yüksek sıcaklık açılımı olarak bilinen ve serbest enerjinin mutlak sıcaklığın tersine göre kuvvet serisi açılımına dayanan teoriler öne çıkar. Zwanzig (1954), tarafından önerilen bu açılımda, sıfırıncı mertebeli terim, referans akışkanın katkısı olup basit akışkanlar durumunda genellikle HS akışkanı ile temsil edilir. Basit akışkanlar için birinci mertebeli pertürbasyon terimi, referans akışkanının durum denklemi ve radyal dağılım fonksiyonuna bağlı olarak doğru bir şekilde belirlenebilir. İkinci dereceden terim için ise özellikle yüksek yoğunluk ve düşük sıcaklık bölgesinde yeterince doğru olmayan birkaç teorik yaklaşım geliştirilmiştir (Barker ve Henderson, 1967; Weeks ve ark., 1971). İkinci dereceden terim için ampirik düzeltmeler de teklif edilmiştir ancak bunlar da geniş bir potansiyel menzili aralığı için tatmin edici sonuçlar sağlamamaktadır (Zhang, 1999; Paricaud, 2006). Daha yüksek dereceli terimlerin elde edilmesi çok daha zordur ve kabul edilebilir bir doğruluk ve basitlik derecesine sahip bir teorinin

türetilmesi hâlen açık bir problemdir (Akhouri ve Solana, 2020).

Parçacıkları arasındaki etkileşimleri $u(r)$ küresel simetrik potansiyeli ile tanımlanan bir akışkan göz önüne alındığında, potansiyel

$$u(r) = u_o(r) + u_1(r) \quad (1)$$

şeklinde iki kısma ayrılabilir. Pertürbasyon teorisinde potansiyelin baskın kısmı olan $u_o(r)$, referans potansiyel, $u_1(r)$ ise referans potansiyelin pertürbasyonu olarak göz önüne alınır. HS sisteminin termodinamik ve yapısal özellikleri neredeyse tümüyle bilindiğinden yaygın olarak kullanılan bir referans potansiyelidir:

$$u_o(r) = u^{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases} \quad (2)$$

Bu ifadede r , parçacıkların merkezleri arasındaki uzaklık σ ise parçacık çapıdır. BH pertürbasyon teorisine göre parçacıkları TW potansiyeli ile etkileşen bir sistem için, çekici katkı yani pertürbasyon kısmı;

$$u_1(r) = u^{att}(r) = \begin{cases} 0, & r < \sigma, \\ -\frac{\varepsilon(\lambda - r)}{(\lambda - \sigma)}, & \sigma \leq r < \lambda \\ 0, & r \geq \lambda \end{cases} \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ε ve λ sırasıyla potansiyelin enerji derinliği ve menzildir. BH pertürbasyon teorisine göre $u(r)$

potansiyeli iki katkıya ayrıldıktan sonra Helmholtz serbest enerjisi (A)

$$\frac{A}{Nk_B T} = \frac{A^{id}}{Nk_B T} + \frac{A^{exc}}{Nk_B T} \quad (4)$$

formunda ifade edilir (Barker ve Henderson, 1967). Burada N sistemdeki parçacık sayısı, k_B Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. A^{id} ve A^{exc} sırasıyla ideal ve artık Helmholtz serbest enerjisidir. İdeal gazın serbest enerjiye katkısı

$$\frac{A^{id}}{Nk_B T} = \ln(\rho\lambda_B^3) - 1 \quad (5)$$

ile verilir ve burada λ_B de Broglie dalga boyu, ρ sistemin yoğunluğudur. Artık serbest enerji, parçacıklar arasındaki farklı etkileşmelerden kaynaklanan katkılardan oluşur. Dolayısıyla,

$$\frac{A^{exc}}{Nk_B T} = \frac{A^{HS}}{Nk_B T} + \frac{A^{attr}}{Nk_B T} \dots \quad (6)$$

şeklinde ifade edilebilir (Trejos ve ark., 2018). HS akışkanının serbest enerjisi genellikle, Carnahan-Starling durum denkleminde elde edilen

$$\frac{A^{HS}}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (7)$$

ifadesi ile verilir (Carnahan ve Starling, 1969). Burada $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$ ile verilen

paketlenme kesri, $\rho = N/V$ sayı yoğunluğudur. Yüksek sıcaklık yaklaşımında çekici Helmholtz serbest enerjisi A^{attr} , sıcaklığın tersine göre kuvvet açılımı ile temsil edilebilir;

$$\frac{A^{attr}}{Nk_B T} = \beta \frac{A_1}{Nk_B T} + \beta^2 \frac{A_2}{Nk_B T} + \dots \quad (8)$$

Burada $\beta = 1/k_B T$ ve A_i katsayıları $i = 1, 2, \dots, n$ olmak üzere BH pertürbasyon teorisinin i . mertebeli pertürbasyon terimleridir. Üçüncü ve daha yüksek mertebeli terimlerin kesin olarak hesaplanmasındaki güçlükler ve ayrıca ilk iki mertebeli terimle karşılaştırıldıklarında katkılarının oldukça az olması dikkate alınarak açılım genellikle ikinci mertebede kesilir yani $O(\beta^3)$ mertebeli terimler ihmal edilir (Espidola-Heredia ve ark., 2009).

Helmholtz serbest enerjisine birinci mertebeli katkı A_1 ,

$$\frac{A_1}{Nk_B T} = 2\pi\rho \int_{\sigma}^{\infty} g^{HS}(r) u^{att}(r) r^2 dr \quad (9)$$

ile verilir ki burada $g^{HS}(r)$, HS akışkanının radyal dağılım fonksiyonudur. “Lokal sıkıştırılabilirlik yaklaşımı” (LCA) olarak adlandırılan yaklaşım altında ikinci mertebeli pertürbasyon terimi,

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -\pi K^{HS} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_{\sigma}^{\infty} g^{HS}(r) [u^{att}(r)]^2 r^2 dr \right] \quad (10)$$

şeklinde verilir. Burada $K^{HS} = k_B T (\partial \rho / \partial P^{HS})_T$ HS akışkanının izotermal sıkıştırılabilirliği olup Perkus-Yevick ifadesine göre

$$K^{HS} = \frac{(1 - \eta)^4}{1 + 4\eta + 4\eta^2} \quad (11)$$

ile verilir (Barker ve Henderson, 1976).

Helmholtz serbest enerjisinin paketlenme kesrinin fonksiyonu olarak analitik ifadesi bilindikten sonra, basınç (P), kimyasal potansiyel (μ), sıkıştırılabilirlik çarpanı (Z) (yani durum denklemi) vb. termodinamik değişkenleri standart termodinamik bağıntılar aracılığıyla belirlenebilir.

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (12)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (13)$$

$$Z \equiv \frac{PV}{Nk_B T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} - \frac{A}{Nk_B T} \quad (14)$$

$$\frac{U}{Nk_B T} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{Nk_B T} \right)_{V,N} \quad (15)$$

Herhangi bir etkileşim aralığı için belirli bir sıcaklıktaki sıvı (l) ve buhar (v) fazları arasındaki termodinamik denge, her bir faz için kimyasal ($\mu^l = \mu^v$), mekanik ($P^l = P^v$) ve termal denge ($T^l = T^v$) şartları çözülerek elde edilebilir. Bu

denklemleri sağlayan tüm noktalar $\rho - T$ düzleminde binodal çizgiyi oluşturur.

2.2. Hesaplama Kullanılan Analitik İfadeler

Helmholtz serbest enerjisine ait birinci ve ikinci mertebeli terimlerin (9) ve (10) eşitliklerine göre hesaplanabilmesi için HS akışkanına ait uygun bir RDF ifadesine ihtiyaç vardır. Hâlihazırda literatürde mevcut olan HS RDF ifadeleri genellikle sayısal hesaplama yapmayı zorunlu kılar ancak farklı yaklaşımlar kullanarak analitik ifadeler elde etmek de mümkündür. Trejos ve ark. (2018), TW akışkanı için analitik bir durum denklemi elde etmek için öncelikle (9) ve (10) eşitliklerini Chang ve Sandler (1994) tarafından teklif edilen HS RDF için sayısal olarak çözmüşler, daha sonra bir paketlenme kesri parametrizasyonu teklif etmişlerdir. Türetimin detaylarına ilgili makalede ulaşılabileceğinden burada tekrar yer verilmeyecek, yalnızca hesaplamalarda kullanılan temel ifadeler kısaca ele alınacaktır. $x = r/\sigma$ indirgenmiş mesafe ve ξ ortalama değer teoremini karşılayan bir mesafe olmak üzere birinci ve ikinci mertebeli terimler için sırasıyla

$$\frac{A_1}{Nk_B T} = -\epsilon \eta g^{HS}(\xi; \eta) (\lambda^3 + \lambda^2 + \lambda - 3) \quad (16)$$

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = \frac{2}{11} \frac{\lambda \epsilon}{(\lambda - 1)} K^{HS} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{A_1}{Nk_B T} \right) \quad (17)$$

elde edilmiştir. Burada $g^{HS}(\xi; \eta)$, η_{eff} etkin paketlenme kesri cinsinden tanımlanan RDF olup

$$g^{HS}(\xi; \eta) = g^{HS}(1; \eta_{\text{eff}}) \quad (18)$$

şeklinde tanımlanmış, radyal dağılım fonksiyonunun $x = \sigma$ daki temas değeri olan $g^{HS}(1; \eta_{\text{eff}})$ için ise

$$g^{HS}(1; \eta_{\text{eff}}) = \frac{\left(1 - \frac{\eta_{\text{eff}}}{2}\right)}{(1 - \eta_{\text{eff}})^3} \quad (19)$$

Carnahan-Starling ifadesi kullanılmıştır. η_{eff} için

$$\eta_{\text{eff}} = c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 \quad (20)$$

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1,94785 & -1,03659 & 0,14141 \\ 2,65578 & -3,37315 & 0,85580 \\ -2,83219 & 2,92387 & -0,66341 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix} \quad (21)$$

parametrizasyon elde edilmiştir (Trejos ve ark., 2018). A_1 ve A_2 için elde bu ifadeler aracılığıyla TW akışkanının termodinamik özelliklerinin analitik olarak belirlenmesini sağlamış olur.

2.3. Termodinamik Özellikler

Farklı potansiyel menzili ve yoğunluk değerleri için TW akışkanına ait A_1 , A_2 , artık iç enerji, basınç ve sıvı-buhar birlikte bulunma eğrisi hesaplamaları Trejos ve ark. (2018) tarafından yapılmış ve mevcut literatür verileriyle karşılaştırılmış olduğundan burada tekrar edilmemiştir. Çalışmanın asıl amacı durum denkleminin gerçek sistemlerin termodinamik davranışını

temsil etme kabiliyetini test etmek olduğundan, hesaplamalar Ar ve Xe basit akışkanları için yapılmıştır. Sonuçlar, farklı teorik yaklaşımlar, bilgisayar simülasyonu yöntemleri ve deneysel olarak elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, Barcenas ve ark. (2015) tarafından TW potansiyeli ile modellenen Ar ve Xe akışkanlarının sıvı-buhar birlikte bulunma eğrisi ve yüzey geriliminin Monte Carlo simülasyonu ile LJ potansiyelini en iyi şekilde taklit edecek şekilde seçilen potansiyel parametreleri kullanılmış ve Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Ar ve Xe için moleküler parametreler: HS çapı (σ), çekim menzili (λ) ve potansiyel derinliği (ϵ).

Akışkan	λ	σ [nm]	ϵ/k_B [K]
Ar	2.045	3.3952	116.79
Xe	2.030	3.9011	227.55

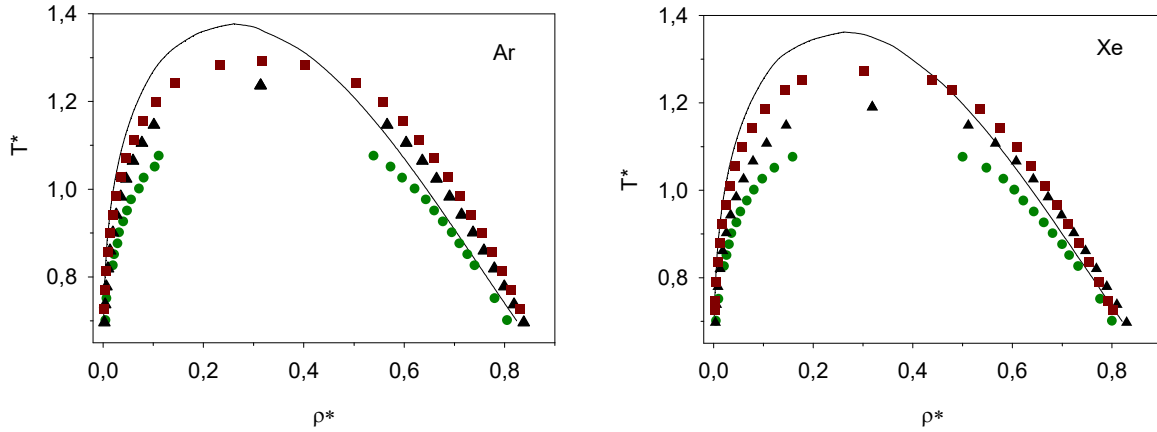
3. Araştırma Sonuçları

3.1. Sıvı-buhar dengesi

Ar ve Xe için sıvı-buhar dengesine ait hesaplama sonuçları literatür verileri ile birlikte Şekil 1 de verilmiştir. Sürekli çizgi bu çalışmanın sonuçlarını, deneysel veriler NIST webbook dan, simülasyon sonuçları ise Mick ve ark. (2015) ve Marcelli ve Sadus (1999), tarafından yapılan çalışmalardan alınmıştır. Mick ve ark. (2015), optimize Mie n-6 potansiyelleri (genelleştirilmiş Lennard-Jones 12-6 potansiyeli) ile modelledikleri asal gazların sıvı-buhar dengesini büyük kanonik kümede

Monte Carlo simülasyonu ile hesaplamışlardır. σ , ε ve n potansiyel parametreleri her bir asal gaz için deneysel doymuş sıvı yoğunlukları ve buhar basınçları verilerini eş zamanlı olarak %1 – %4 aralığında doğrulukla verecek şekilde optimize edilmiştir. Marcelli ve Sadus (1999) tarafından Gibbs kümesinde Monte Carlo simülasyonu ile yapılan çalışmada, Barker ve ark.(1971; 1974), tarafından Argon ve Xe için teklif edilen farklı potansiyel ifadeleri kullanılmıştır. Çok sayıda parametre içeren bu potansiyel fonksiyonlarındaki parametreler deneysel

ikinci virial katsayılarına ve moleküler ışın saçılma verilerine fit işleminden belirlenmiştir. Şekil 1’den açıkça görüleceği üzere hiçbir potansiyel fonksiyonunun gerek Ar gerekse de Xe için sıvı-buhar dengesini tam olarak ortaya koyduğu söylenemez. Hal denkleminde elde edilen sonuçların her iki kol için özellikle yüksek sıcaklık bölgesinde simülasyon ve deneysel verilerden bir miktar saptığı gözlenirse de genel davranışın kabul edilebilir düzeyde olduğu söylenebilir. Özellikle kritik nokta yakınında deneysel verilerden olan sapma tüm sonuçlar için benzer niteliktedir.



Şekil 1. TW potansiyeli ile modellenen Argon ve Xenon için sıvı-buhar birlikte bulunma eğrisi. (—) düz çizgi TW-EOS sonuçlarını, semboller ise sırasıyla simülasyon ve deney verilerini temsil etmektedir: (●) (Marcelli ve Sadus, 1999), (▲) (Mick ve ark., 2015), (■) NIST ChemistryWebBook.

3.2. İndirgenmiş enerji ve basınç

Argon ve xenon için farklı indirgenmiş sıcaklık ($T^* = kT/\varepsilon$) ve yoğunlukta ($\rho^* = \rho\sigma^3$) indirgenmiş enerji ($U^* = U/\varepsilon$) ve indirgenmiş basınç ($P^* = P\sigma^3/\varepsilon$) için yapılan hesaplama sonuçları, deney ve simülasyon verileri ile birlikte sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3’de verilmiştir.

Deney ve simülasyon verileri Goharshadi ve Abbaspour (2006) tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır. Argon ve xenon akışkanlarına ait indirgenmiş enerji ve basınç için NVT kümesinde moleküler dinamik simülasyonu ile yapılan hesaplamada, HFD (Hartree-Fock dispersiyon) benzeri çift potansiyel enerji

fonksiyonları, indirgenmiş viskozite çarpışma integrallerinin sıfır basınçta inversiyonu ile belirlenmiştir. Aynen Barker ve ark. (1971; 1974) tarafından teklif edilen potansiyel fonksiyonu ifadelerine benzer olarak HFD benzeri potansiyel fonksiyonu da çok sayıda parametreye sahiptir. Argon için Tablo 2’de verilen sonuçların karşılaştırılmasından açıkça görüleceği üzere indirgenmiş basınç için gerek simülasyon gerekse de bu çalışmada durum denklemleri ile elde edilen sonuçların deneysel verilerden olan sapmasının özellikle düşük sıcaklık ve düşük yoğunluk bölgesinde büyük olduğu, yüksek sıcaklık ve düşük yoğunluk bölgesinde ise simülasyon sonuçlarının deneysel verilerle uyumunun durum denklemlerinden elde edilenlerden daha iyi olduğu görülmektedir. Durum denklemlerinden elde edilen sonuçların deneysel verilerle olan uyumundan ziyade

simülasyon sonuçları ile uyum içinde olması beklenen bir sonuçtur. Simülasyon ve durum denklemlerinden elde edilen sonuçlar arasındaki uyumsuzluğun en önemli nedenlerinden biri her iki yöntemde kullanılan potansiyel fonksiyonlarının farklı olması olabilir. Simülasyonda kullanılan potansiyel fonksiyonu hesaplamada kullanılan potansiyel fonksiyonuna kıyasla neredeyse etkin bir potansiyel olma kabiliyetine sahiptir. Ayrıca pertürbasyon teorisinin doğasında var olan kabul ve yaklaşımların da bu uyumsuzluğun ortaya çıkmasında etkin olması mümkündür. İndirgenmiş enerji sonuçlarının karşılaştırılmasında simülasyon sonuçlarının beklenildiği üzere deneysel verilerle daha uyumlu olduğu, hesaplama sonuçlarının ise hem simülasyon hem de deneysel verilerden daha düşük olduğu görülecektir.

Tablo 2. Argon için farklı indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunlukta farklı yöntemlerle elde edilen indirgenmiş basınç ve enerji

T^*	ρ^*	$P^*_{exp.}$	$U^*_{exp.}$	$P^*_{sim.}$	$U^*_{sim.}$	P^*_{eos}	U^*_{eos}
0,7441	0,7368	0,1306	-3,3053	0,4882	-3,3537	0,6325	-4,7184
0,8185	0,6803	0,0495	-2,8176	0,2498	-2,8655	0,4535	-4,1143
0,8365	0,0326	0,0223	0,9598	0,0231	1,0058	0,0281	1,1977
0,8433	0,6663	0,0631	-2,6847	0,2365	-2,7304	0,4513	-3,9520
0,8681	0,6534	0,0820	-2,5586	0,2536	-2,5953	0,4571	-3,7976
0,8783	0,0383	0,0270	0,9863	0,0277	1,0280	0,0340	1,2249
0,8929	0,6346	0,0805	-2,4005	0,2117	-2,4371	0,4160	-3,5961
0,9177	0,6087	0,0658	-2,2058	0,1640	-2,2368	0,3362	-3,3394
0,9201	0,5967	0,0437	-2,1360	0,1247	-2,1629	0,2741	-3,2396
0,9425	0,5958	0,0893	-2,0831	0,1764	-2,1064	0,3466	-3,1850
0,9619	0,0843	0,0533	0,7663	0,0561	0,8300	0,0657	0,9627
0,9673	0,5601	0,0720	-1,8407	0,1188	-1,8437	0,2434	-2,8501
0,9921	0,5094	0,0659	-1,5673	0,0769	-1,5269	0,1337	-2,3977
1,0037	0,1023	0,0644	0,7184	0,0666	0,7676	0,0784	0,8906
1,0456	0,1201	0,0763	0,6811	0,0795	0,7467	0,0918	0,8242

Tablo 3. Xenon için farklı indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunlukta farklı yöntemlerle elde edilen indirgenmiş basınç ve indirgenmiş enerji.

T^*	ρ^*	P^*_{exp}	U^*_{exp}	P^*_{sim}	U^*_{sim}	P^*_{eos}	U^*_{eos}
0,7466	0,7073	0,0212	0,8778	-1,1673	-2,1472	0,2025	-4,2312
0,8212	0,6722	0,0899	1,2419	-0,9493	-1,9212	0,3042	-3,8042
0,8461	0,6351	0,0275	1,4850	-0,8736	-1,7617	0,1747	-3,4701
0,8710	0,6181	0,0338	1,6454	-0,7873	-1,6775	0,1781	-3,2873
0,8959	0,6001	0,0476	1,7963	-0,7631	-1,5814	0,1781	-3,0970
0,9208	0,5790	0,0578	1,9612	-0,6631	-1,4835	0,1683	-2,8841
0,9457	0,5179	0,0546	2,1906	-0,4951	-1,2467	0,0581	-2,3687
0,9705	0,5119	0,0637	2,4064	-0,4603	-1,2120	0,1003	-2,2691

Xenon akışkanı için Tablo 3’de verilen sonuçlar karşılaştırıldığı zaman simülasyonla elde edilen basınç değerlerinin tüm sıcaklık ve yoğunluk aralığında negatif olduğu, durum denkleminde elde edilen sonuçların ise tersine olarak pozitif olduğu görülmektedir. Enerji için ise hem simülasyon hem de durum denklemini ile yapılan hesaplamalarından elde edilen sonuçların her ikisi de negatif, deneysel veriler ise pozitifdir. En azından simülasyon ve hesaplama sonuçları nitel olarak uyum içindedir. Bu noktada her iki potansiyel fonksiyonunun da xenon akışkanını modellemede başarısız olduğunu söylemek mümkündür.

4. Tartışma

Bu çalışmada, Trejos ve ark. (2018) tarafından üçgen kuyu potansiyeli için ikinci mertebeli BH pertürbasyon teorisine dayalı olarak türetilen analitik durum denklemini Ar

ve Xe akışkanlarının termodinamik özelliklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar hem simülasyon hem de deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Her iki akışkan için sıvı buhar dengesi için elde edilen sonuçların kritik nokta yakındaki bölge haricinde hem deney hem de simülasyon verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Diğer taraftan basınç ve enerji sonuçları için bazı uyumsuzluklar gözlenmiştir. Ortaya çıkan bu uyumsuzluğun başlıca sebeplerinden biri kullanılan durum denkleminin türetilmesinde kullanılan potansiyel fonksiyonunun yalnızca iki cisim etkileşmelerini içermesi olabilir. Üç ya da daha fazla cisim etkileşmelerini içeren bir potansiyel fonksiyonunun kullanılması durumunda sonuçlarda iyileşme beklenebilir. Pertürbasyon teorisinin ikinci mertebede kesilmesinin de sonuçlar üzerindeki etkisinin incelenmesi gerekir.

Pertürbasyon teorilerinde etkileşme potansiyeline ilave olarak en önemli etkenlerden bir diğeri de radyal dağılım fonksiyonudur. Trejos ve ark. (2018) tarafından kullanılan radyal dağılım fonksiyonu yerine daha gerçekçi bir radyal dağılım fonksiyonu kullanılması da sonuçlar üzerinde olumlu etkiye yol açabilecektir.

Elbette, hem buhar-sıvı dengesi hem de basınç ve enerji veya burada dikkate alınmayan diğeri termodinamik özellikler için daha iyi sonuçların elde edilebilmesine imkân sağlayabilme potansiyeline sahip spesifik potansiyel fonksiyonlarının kullanılması da mümkündür. Ancak belirli bir atom ya da atom grubuna ait olan ve

yarı-deneysel (Aziz-Slaman, Barker-Fisher-Watts, BFW vb.) veya *ab initio* (Jöger-Hellmann-Bich-Vogel, JHB vb.) potansiyelleri grubunda yer alan (Deiters ve Sadus, 2019) spesifik potansiyeller, matematiksel olarak oldukça karmaşık yapıya sahip olduklarından analitik hesaplamalar için çok uygun değildir. Diğer taraftan, hemen hemen her tür akışkana uygulanabilen üçgen-kuyu, kare-kuyu, Lennard-Jones (12-6), Yukawa, Buckingham (exp-6), Kihara vb. potansiyelleri geneldir ve *ab initio* veya yarı-deneysel potansiyellerine göre analitik hesaplamaya daha uygundur.

Kaynaklar

- Adhikari J, Kofke DA (2002). Monte Carlo and cell model calculations for the solid-fluid phase behaviour of the triangle-well model. *Mol Phys* 100: 1543–1550.
- Akhouri BP, Solana JR (2020). Square-well mixtures revisited: computer simulation, mixing rules and one-fluid theory. *Molec Sim* 46: 102–110.
- Barcenas M, Castellanos V, Reyes Y, Odriozola G, Orea P (2017). Phase behaviour of short range triangle well fluids: A comparison with lysozyme suspensions. *J Mol Liq* 225: 723–729.
- Barcenas M, Reyes Y, Romero-Martínez A, Odriozola G, Orea P (2015). Coexistence and interfacial properties of a triangle-well mimicking the Lennard-Jones fluid and a comparison with noble gases. *J Chem Phys* 142: 074706.
- Barker JA, Henderson D (1967). Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential. *J Chem Phys* 47: 2856–2861.
- Barker JA, Henderson D (1976). What is liquid? Understanding the states of matter. *Rev Mod Phys* 48: 587–671.
- Barker JA, Fisher RA, Watts RO (1971). Liquid argon: Monte Carlo and molecular dynamics calculations. *Mol Phys* 21: 657–673.
- Barker JA, Watts RO, Lee JK, Schafer TP, Lee YT (1974). Interatomic potentials for krypton and xenon. *J Chem Phys* 61: 3081–3089.
- Benavides AL, Cervantes LA, Torres-Arenas J (2018). Analytical equations of state for triangle-well and triangle-shoulder potentials. *J Molec Liq* 271: 670–676.

- Betancourt-Cardenas FF, Galicia-Luna LA, Sandler SI (2007). Thermodynamic properties for the triangular-well fluid. *Mol Phys* 105: 298–2998.
- Betancourt-Cardenas FF, Galicia-Luna LA, Benavides AL, Ramirez JA, Schöll-Paschinger E (2008). Thermodynamics of a long-range triangle-well fluid. *Mol Phys* 106: 113–126.
- Card DN, Walkley J (1974). Monte Carlo and perturbation calculations for a triangular well fluid. *Can J Phys* 52: 80–88.
- Carnahan NF, Starling KE (1969). Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J Chem Phys* 51: 635–636.
- Chang J, Sandler SI (1994). A real function representation for the structure of the hard-sphere fluid. *Mol Phys* 81: 735–744.
- Deiters, UK, Sadus, RJ (2019). Two-body interatomic potentials for He, Ne, Ar, Kr and Xe from ab initio data. *J Chem Phys* 150: 134504.
- Espíndola-Heredía, R, del Río F, Malijevsky A (2009). Optimized equation of the state of the square-well fluid of variable range based on a fourth-order free-energy expansion. *J Chem Phys* 130: 024509.
- Goharshadi EK, Abbaspour M (2006). Molecular dynamics simulation of argon, krypton, and xenon using two-body and three-body intermolecular potentials. *J Chem Theory and Comput* 2: 920–926.
- Guerin H (2012). Improved analytical thermodynamic properties of the triangular-well fluid from perturbation theory. *J Mol Liq* 170: 37.
- Guerin H (2015). Unified SAFT-VR theory for simple and chain fluids formed of square-well, triangular-well, Sutherland and Mie segments. *J Molec Liq* 203: 187–197.
- Koyuncu M (2011). Equation of state of a long-range triangular-well fluid. *Mol Phys* 109: 565–573.
- Largo J, Solana JR (2000). A simplified perturbation theory for equilibrium properties of triangular-well fluids. *Physica A* 284: 68–78.
- Marcelli G, Sadus RJ (1999). Molecular simulation of the phase behavior of noble gases using accurate two-body and three-body intermolecular potentials. *J Chem Phys* 111: 1533–1540.
- Mick JR, Barhaghi MS, Jackman B, Rushaidat K, Schweibert L, Potoff, JJ (2015). Optimized Mie potentials for phase equilibria: Application to noble gases and their mixtures with n-alkanes. *J Chem Phys* 143: 114504.
- Montero AM, Santos A (2019). Triangle-well and ramp interactions in one-dimensional fluids: a fully analytic exact solution. *J Stat Phys* 175: 269–288.
- Nagamiya T (1940). Statistical mechanics of one-dimensional substances I. *Proc Phys-Math Soc Japan* 22: 705–720.
- Nezbeda I (2001). Can we understand (and model) aqueous solutions without any long range electrostatic interactions? *Mol Phys* 99: 1631–1639.
- NIST webbook <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- Orea P, Odriozola G (2013). Constant-force approach to discontinuous potentials. *J Chem Phys* 138: 214105.

- Paricaud PA (2006). General perturbation approach for equation of state development: applications to simple fluids, ab initio potentials, and fullerenes. *J Chem Phys* 124: 154505.
- Reyes Y, Bárcenas M, Odriozola G, Orea P (2016). Thermodynamic properties of triangle-well fluids in two dimensions: MC and MD simulations. *J Chem Phys* 145: 174505.
- Rivera LD, Robles M, Lopez de Haro M (2012). Equation of state and liquid–vapour equilibrium in a triangle-well fluid. *Mol Phys* 110: 1317–1323.
- Sengupta A, Adhikari J (2016). Prediction of fluid phase equilibria and interfacial tension of triangle-well fluids using transition matrix Monte Carlo. *Chem Phys* 469-470: 16–24.
- Somasekhara Reddy MC, Murthy AK (1983). Perturbation theory for a microemulsion with triangular well potential. *Pramana* 20:217.
- Trejos VM, Martínez A, Valadez-Pérez NE (2018). Statistical fluid theory for systems of variable range interacting via triangular-well pair potential. *J Mol Liq* 265: 337–346.
- Wang GF, Lai SK (2002). Phase diagram for an attractive triangular potential within van der Waals-like theory. *J Non-Cryst Solids* 236: 312–314.
- Weeks JD, Chandler D, Andersen HC (1971). Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J Chem Phys* 41: 5237.
- Zhang BJ (1999). Calculating thermodynamic properties from perturbation theory I. An analytic representation of square-well potential hard-sphere perturbation theory. *Fluid Phase Equilib* 154: 1–10.
- Zhou S (2009). Thermodynamics and phase behavior of a triangle-well model and density-dependent variety. *J Chem Phys* 130: 014502.
- Zwanzig RW (1954). High-temperature equation of state by a perturbation method. I. nonpolar gases. *J Chem Phys* 22: 1420.

Bolkar Dağlarının Acmaeoderini (Coleoptera: Buprestidae) Tribusu Türlerinin Tuzak Tercihleri ve Mevsimsel Dağılımları

Üzeyir ÇAĞLAR^{1*}, Abdullah HASBENLİ²

Sorumlu yazar: ucaglar@gazi.edu.tr

¹Gazi Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, ANKARA

Orcid No: 0000-0002-8401-0155 / ucaglar@gazi.edu.tr

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, ANKARA

Orcid No: 0000-0002-2919-7594 / hasbenli@gazi.edu.tr

Öz: Tuzak çeşitlerinin etkinliği; araştırma yöntemi, örnekleme, popülasyon yoğunluğu, mevsimsel dağılım gibi hususlarda böceklerin izlenmesi ve değerlendirilmesi için önemlidir. Bu çalışma ile Bolkar Dağlarında farklı yakalama yöntemleri kullanılarak yakalanan Acmaeoderini böcek türlerinin tuzak yöntemleri karşılaştırılması ve bu türlerin mevsimsel dağılımları değerlendirilmiştir. Çalışma alanında Acmaeoderini tribusuna ait toplam 815 örnek yakalanmıştır. Yakalanan bu örneklerden *Acmaeodera* cinsine ait 14 tür ve *Acmaeoderella* cinsine ait 9 tür tespit edilmiştir. Çalışmada Heydemann sınıflandırmasına göre 3 dominant, 3 subdominant, 10 rare ve 7 subrare tür tespit edilmiştir. Yakalama yöntemlerinden atrap yöntemi 572 örnek sayısı ilk sırada yer alırken, çukur tuzak yöntemi 1 örnek sayısı ile son sırada yer almıştır. Biyoçeşitlilik açısından atrap ile 22 tür, su tuzağı ile 12 tür, yapışkan tuzak ile 8 tür ve çukur tuzak ile 1 tür yakalanmıştır. Acmaeoderini tribusuna ait Nisan ayında 1, Mayıs ayında 187, Haziran ayında 257, Temmuz ayında 336, Ağustos ayında ise 34 örnek yakalanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Buprestidae, Acmaeoderini, Bolkar Dağları, Biyoçeşitlilik, Tuzaklar

Trap Preferences and Seasonal Distribution of Tribus Acmaeoderini (Coleoptera: Buprestidae) of Bolkar Mountains

Abstract: The efficiency of trap varieties is an important factor for monitoring insects in terms of faunistic research, sampling, evaluation of population density, seasonal distribution criteria. In this study, the comparison of the trapping methods of the insect species in the Acmaeoderini tribus caught using different capture methods in Bolkar Mountains and the seasonal distribution of these species were evaluated. A total of 815 samples belonging to the Acmaeoderini tribus were caught in the study area. 14 species belonging to the *Acmaeodera* genus and 9 species belonging to the *Acmaeoderella* genus were determined from these samples. Within the scope of the study, 3 dominant, 3 subdominant, 10 rare and 7 subrare species were identified. Among the capture methods, the net trap method ranked first with 572 samples, while the pit trap method took the last place with 1 sample number. In terms of biodiversity, 22 species were caught with a net trap, 12 species with a water trap, 8 species with a sticky trap and 1 species with pit trap. Acmaeoderini tribus was caught 1 in April, 187 in May, 257 in June, 336 in July and 34 in August.

Keywords: Buprestidae, Acmaeoderini, Bolkar Mountains, Biodiversity, Traps

1. Giriş

Buprestidae familyası “Mücevher böcekleri” olarak bilinir ve hayvanlar aleminin tür sayısı bakımından en kalabalık sekizinci familyasıdır. Buprestidae

familyasının Dünyada yaklaşık 15.000 türü bulunur (Bellamy, 2000). Acmaeoderini Kerremans, 1893 tribusunun Avustralya ve Okyanusya hariç Dünyada 4 subtribusu, 14 cinsi ve yaklaşık 700 türü bulunur (Bellamy,

2008; Volkovitsh, 2008; Volkovitsh ve ark., 2015). Bu tribusun Palearktik bölgede 4 cinsi, Türkiye’de ise 2 cinsi bilinmektedir (Volkovitsh, 2006). Palearktik bölgede *Acmaeodera* Eschscholtz, 1829 cinsinin 9 altcinsi ve 98 türü (Volkovitsh, 1979, 2006), *Acmaeoderella* Cobos, 1955 cinsinin 6 altcinsi ve 120’den fazla türü vardır (Volkovitsh, 1979, 2006, 2008; Bellamy 2008). Türkiye’de *Acmaeodera* cinsinin 27 türü, *Acmaeoderella* cinsinin 28 türü bulunur (Volkovitsh, 2006).

Buprestidae familyası kozmopolit olup tarım ve orman zararlıları olarak bilinen birçok türü içerir (Karagyan ve ark., 2004). Buprestidae familyası türlerinden meyve ağaçlarına, orman ağaçlarına, çalılar ve otsu bitkilere zarar veren birçok tür vardır. Türlerin çoğu, odun dokuyu tahrip edici zararlı larvalara (ksilofag) sahiptir (Lodos ve Tezcan, 1995; Sakalian ve Langourov, 2004; Ghobaria ve ark., 2013).

Buprestidae türlerinin koruma altına alınması fikri önemli ölçüde ilgi görmektedir, birçok tür, bazı ülkelerde kırmızı listeye alınmıştır, aynı zamanda buprestidler saprofilik böcek biyoçeşitliliğinin indikatörü olarak da kabul edilirler (Evans ve ark., 2007). Buprestidae türleri gelişimlerini ölü veya canlı yapraklı ağaçların kabukları altında veya çok yıllık odunsu bitkilerin odunsu saplarında tamamlarlar. (Muskovits ve Hegyessy, 2002).

Genel olarak böcekler gibi çeşitli yaşam biçimlerine sahip hayvanların envanterlerinin belirlenmesi için farklı yakalama yöntemlerinin kullanılması gereklidir (Lhoir ve ark., 2003). Dünyadaki pek çok böcek bilimci hem biyoçeşitlilik açısından hem de ekonomik olarak önemli olan yaşam biçimleriyle ve yaşam döngüsündeki yerleriyle böcekleri incelemek ve varlıklarını tespit etmek için türlerin davranış biçimleri ve aktivitelerini de dikkate alarak böcekleri yakalamak amacıyla renk tuzağı, malaise tuzağı, pencere tuzağı, su tuzağı ve yapışkan tuzak gibi farklı tuzaklar kullanmışlardır (Bellamy, 2000; Werner, 2002; Oliver ve ark., 2004; Sakalian ve Langrov, 2004; Bouget ve ark., 2008; Ghobaria ve ark., 2013; Varandi ve ark., 2018).

Bu çalışma 2005-2007 yılları arasında Bolkar dağlarında yapılan arazi çalışmalarında *Acmaeoderini* tribusuna ait türlerin biyoçeşitliliğini tespit etmek, *Acmaeodera* ve *Acmaeoderella* cinsi türlerinin yakalanmasında kullanılan farklı yakalama tekniklerinin verimliliğini karşılaştırmak ve tespit edilen türlerin zamana göre dağılımı ortaya koymak amacıyla yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada 2005–2007 yılları Nisan-Ağustos ayları arasında Bolkar Dağlarında İçel (Tarsus, Çamlıyayla,

Erdemli, Silifke, Mut), Adana (Pozantı), Niğde (Ulukışla), Karaman (Merkez ve Ayrancı), Konya (Ereğli, Halkapınar) illeri içinde kalan bölgede Acmaeoderini tribusuna ait toplam 815 birey yakalanmıştır.

Çalışma bölgesinde deniz seviyesi ile 2000 m arasında değişik rakımlarda ve sulak alan, ormanlık, orman içi açıklık, derin vadiler, çeşitli zirai alanlar, odun depolama alanları ve stepler gibi değişik habitatlarda arazi çalışmaları yapılmıştır. Çalışma kapsamında böcek örneklerini yakalamak için atrap, su tuzağı, yapışkan tuzak ve çukur tuzak yöntemleri kullanılmıştır.

Arazi çalışması esnasında kullanılan bu tuzak yöntemlerinden su tuzağı ortalama 3 günlük süre sonunda, çukur tuzağı ve yapışkan tuzağı ise ortalama 7 günlük süre sonunda kontrol edilmiş ve elde edilen örnekler %70'lik etil alkollü kavanozlara

konulmuştur. Atrap ile yakalanan örnekler ise o esnada %70'lik etil alkollü kavanozlara konulmuştur.

Arazi çalışması sonunda Gazi Üniversitesi Zooloji Müze'sine getirilen örnekler uygun böcek iğneleri ile iğnelenerek müze materyali haline getirilmiştir. Teşhisi yapılan örnekler Müze database programına girilmiştir. Teşhisi yapılan ve tasnif kutularına yerleştirilen Acmaeoderini tribusuna ait böcekler Gazi Üniversitesi Zooloji Müzesi'nde (GUZM) muhafaza edilmektedir.

Tespit edilen türlerin baskınlık (yoğunluk) hesabı için Heydemann'ın sınıflandırması kullanılmıştır (Ghobaria ve ark. (2013)' göre). Bu sınıflandırmada türlerin baskınlığını 5 gruba ayırmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Heydemann sınıflandırması

1	Eudominant türler (çok baskın)	Yakalanan tüm örneklerin % 30'undan fazlası
2	Dominant türler (baskın)	Yakalanan tüm örneklerin % 30 - %10'u arası
3	Subdominant türler (az baskın)	Yakalanan tüm örneklerin % 10 - %5'i arası
4	Rare türler (nadir)	Yakalanan tüm örneklerin % 5 - %1'i arası
5	Subrare türler (çok nadir)	Yakalanan tüm örneklerin % 1'den azı

3. Araştırma Sonuçları

Yapılan bu çalışma sonucunda *Acmaeodera* cinsine ait 14 tür, *Acmaeoderella* cinsine ait 9 tür tespit edilmiştir. Türlerin baskınlık durumları

Heydemann sınıflandırmasına göre değerlendirilmiş olup 3 dominant (baskın), 3 subdominant (az baskın), 10 rare (nadir) ve 7 subrare (çok nadir) tür tespit edilmiştir (Tablo 2).

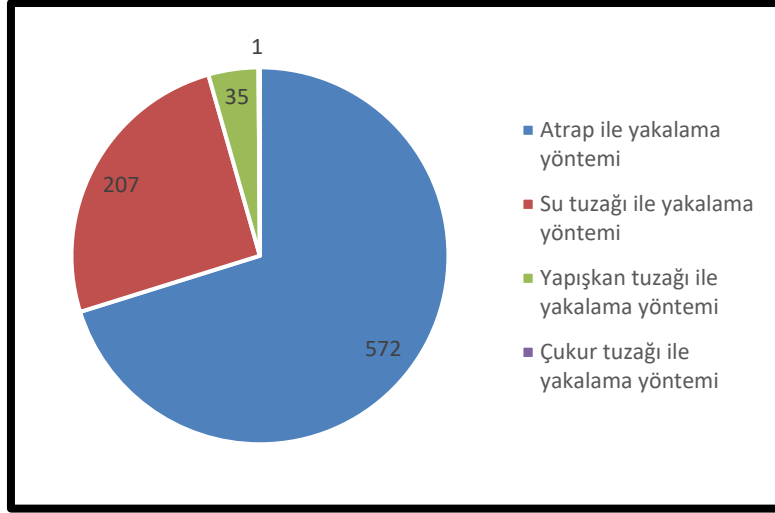
Tablo 2. Acmaeoderini tribusu tür listesi ve değerler tablosu

	Tür Adı	Yakalama Tekniği *	Örnek sayısı	Yoğunluk yüzdesi	Baskınlık durumu
1	<i>Acmaeodera (Acmaeodera) brevipes</i> Kiesenwetter, 1858	A,S	167	% 20.49	Dominant
2	<i>Acmaeodera (Acmaeodera) distigma</i> Obenberger, 1924	A,S	129	% 15.82	Dominant
3	<i>Acmaeodera (Acmaeodera) flavolineata</i> Laporte & Gory, 1835	A,S	54	% 6.62	Subdominant
4	<i>Acmaeodera (Acmaeodera) pilosellae</i> (Bonelli, 1812)	A,S	9	% 1.10	Rare
5	<i>Acmaeodera (Acmaeodera) xanthelytra</i> (Obenberger, 1940)	A,S	13	% 1.15	Rare
6	<i>Acmaeodera (Acmaeotethya) crinita</i> Spinola, 1838	A	9	% 1.10	Rare
7	<i>Acmaeodera (Acmaeotethya) degener</i> (Scopoli, 1763)	A,Y	4	% 0.49	Subrare
8	<i>Acmaeodera (Acmaeotethya) ottomana</i> (Frivaldszky, 1837)	A	8	% 0.98	Subrare
9	<i>Acmaeodera (Acmaeotethya) quadrifasciata</i> (Rossi, 1790)	A,S	28	% 3.43	Rare
10	<i>Acmaeodera (Acmaeotethya) quadrizonata</i> Abeille de Perrin, 1891	A	2	% 0.24	Subrare
11	<i>Acmaeodera (Acmaeotethya) saxicola</i> Spinola, 1838	A,S,Y	34	% 4.17	Rare
12	<i>Acmaeodera (Palaeotethya) bipunctata</i> (Olivier, 1790)	A,S,Y	149	% 18.28	Dominant
13	<i>Acmaeodera (Palaeotethya) quadrifaria</i> Baudi di Selve, 1870	Y	1	% 0.12	Subrare
14	<i>Acmaeodera sp. 1</i>	A,S	11	% 1.34	Rare
15	<i>Acmaeoderella (Carininota) farinosa</i> (Reiche, 1856)	A,S,Y,Ç	55	% 6.74	Subdominant
16	<i>Acmaeoderella (Carininota) flavofasciata</i> (Piller & Mitterpacher, 1783)	<u>A,S</u>	<u>15</u>	% 1.84	Rare
17	<i>Acmaeoderella (Carininota) mimonti</i> (Boieldieu, 1865)	A	25	% 3.06	Rare
18	<i>Acmaeoderella (Carininota) vetusta</i> (Menetries, 1983)	A,Y	4	% 0.49	Subrare
19	<i>Acmaeoderella (Carininota) villosula</i> (Steven, 1830)	A	35	% 4.29	Rare
20	<i>Acmaeoderella (Liogastrina) chrysanthemii</i> (Chevrolat, 1854)	<u>A,S</u>	<u>42</u>	% 5.15	Subdominant
21	<i>Acmaeoderella (Omphalothorax) adspersula</i> (Illiger, 1803)	A,Y	8	% 0.98	Subrare
22	<i>Acmaeoderella (Omphalothorax) despecta</i> (Baudi, 1870)	A	10	% 1.22	Rare
23	<i>Acmaeoderella (Omphalothorax) longissima</i> (Abeille de Perrin, 1904)	A,Y	3	% 0.36	Subrare

* A= Atrap, S= Su tuzağı, Y= Yapışkan tuzak, Ç= Çukur tuzak

Elde edilen örneklerin yakalanma yöntemlerine göre oransal dağılımları pasta grafik şeklinde gösterilmiştir. Buna göre atrap ile yakalama yönteminde 572 örnek, su

tuzağı ile yakalama yönteminde 207 örnek, yapışkan tuzak ile yakalama yönteminde 35 örnek, çukur tuzağı ile yakalama yönteminde 1 örnek yakalanmıştır (Şekil 1).

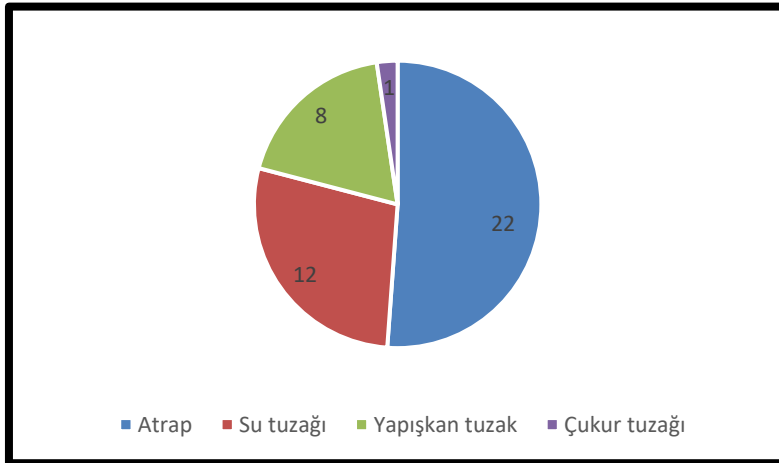


Şekil 1. Yakalama yöntemlerine göre örnek sayısı grafiği

Bu çalışma kapsamında kullanılan her bir yöntem için yakalanan tür sayılarının değerlendirilmesi pasta grafik şeklinde gösterilmiştir.

Atrap ile yakalanan tür sayısı 22 olup tür çeşitliliği bakımından en fazla

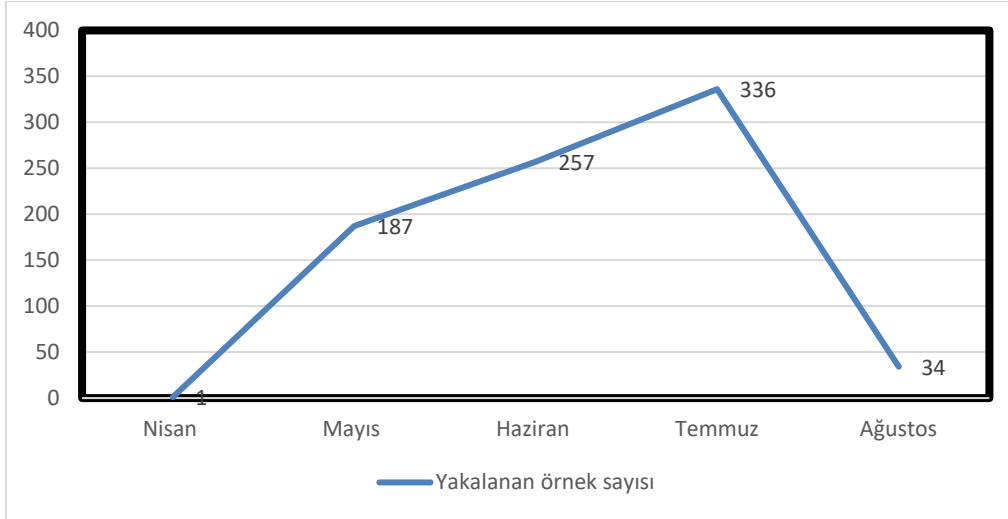
yakalama yöntemi olarak tespit edilmiştir. Su tuzağı ile 12 tür yakalanmıştır. Yapışkan tuzak yöntemiyle ise 8 tür yakalanmıştır. Son olarak çukur tuzağında yakalanan tür sayısı 1 olarak tespit edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Yakalama yöntemlerine göre tür sayısı grafiği

Çalışma kapsamında yakalanan örnekleri zamana göre dağılımı grafik şeklinde gösterilmiştir ve Acmaeoderini tribusuna ait Nisan ayında 1, Mayıs ayında

187, Haziran ayında 257, Temmuz ayında 336, Ağustos ayında ise 34 örnek yakalanmıştır (Şekil 3).



Şekil 3. Zamana göre örnek sayısı dağılımı grafiği

4. Tartışma

Böceklerin yakalanması için farklı tuzak yöntemlerinin kullanılması arazi çalışmalarının en önemli unsurları olarak kabul edilir (Bouget ve ark., 2008). Bu çalışmadaki verilerde farklı tuzak yöntemlerinin faunistik, biyoçeşitlilik ve ekolojik çalışmalar için kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Arazi çalışmalarında kullanılan yakalama yöntemleri örnek sayısı bakımından kıyaslandığında atrap ile yakalama yöntemi 572 örnek ile ilk sırada, su tuzağı ile yakalama yönteminde 207 örnek ile ikinci sırada, yapışkan tuzak ile yakalama yöntemi 35 örnek ile üçüncü sırada, çukur tuzağı ile yakalama yöntemi ise 1 örnek ile son sırada yer almıştır. Atrap ile yakalama yöntemi aktif yakalama tekniği olarak bilinir ve örnek yakalama sayısı bakımından ilk sırada olması normaldir. Pasif yakalama yöntemleri içinde ise örnek sayısı

bakımından su tuzağı yöntemi en başarılı yakalama yöntemi olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında kullanılan tuzak yöntemleri ile biyoçeşitlilik ilişkisi değerlendirildiğinde aktif yakalama yöntemi olan atrap ile yakalanan tür sayısı 22 olup tür çeşitliliği bakımından ilk sırada yer almaktadır. Pasif yakalama yöntemleri içinde su tuzağı ile yakalanan tür sayısı 12 olup tür sayısı bakımından ikinci sıradadır, yapışkan tuzak ile yakalanan tür sayısı 8, çukur tuzağı ile yakalanan tür sayısı 1 olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen türler yakalama metotlarına göre değerlendirildiğinde sadece atrap ile yakalanan tür sayısı 6, sadece yapışkan tuzak ile yakalanan (*Acmaeodera (Acmaeotethya) quadrifasciata* (Rossi, 1790)) tür sayısı 1'dir. İki tuzak yöntemi ile yakalanan türlere bakıldığında atrap ve su tuzağı ile yakalanan tür sayısı 9, atrap ve yapışkan tuzak ile yakalanan tür sayısı 4'dür.

Üç yöntem ile yakalanan türlere bakıldığında atrap, su tuzağı ve yapışkan tuzak ile yakalanan tür sayısı 2'dir. Dört yöntem ile yakalanan (*Acmaeoderella (Carininota) farinosa* (Reiche, 1856)) tür sayısı 1'dir. Bu veriler yapılacak olan arazi çalışmalarında tuzak yöntemlerinin tür çeşitliliğinin artmasına katkı sağlayacağını açıkça ortaya koymaktadır.

Tezcan, Nisan ve Ağustos ayları arasında yapılan arazi çalışmalarında *Acmaeodera* ve *Acmaeoderella* cinlerine ait türlerin en fazla örnek sayısının mayıs ve haziran aylarında görüldüğünü belirtmiştir (Tezcan, 1995). Bu çalışma ise zamanlama olarak değerlendirildiğinde Acmaeoderini tribusuna ait yakalanan örnek sayıları nisan ayında 1, Mayıs ayında 187, Haziran ayında 257, Temmuz ayında 336, Ağustos ayında ise 34 örnek olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre örnek sayısı bakımında en verimli zaman diliminin 336 örnek ile (toplam örnek sayısının % 41.22'si) Temmuz ayı olduğu görülmektedir.

Türlerin baskınlık durumları Heydemann sınıflandırmasına göre

değerlendirilmiş olup 3 tür dominant (toplam tür sayısının % 13'ü), 3 tür subdominant (toplam tür sayısının % 13'ü), 10 tür rare (toplam tür sayısının % 43'ü) ve 7 tür subrare (toplam tür sayısının % 30'u) olarak tespit edilmiştir. Buna göre rare (nadir) tür sayısı yüzdesi ilk sırada yer almaktadır.

Araştırma kapsamında tespit *Acmaeodera* cinsine ait 14 tür bu cinsin Türkiye'den bilinen 27 türüne kıyaslandığında % 52'sine karşılık gelmektedir, *Acmaeoderella* cinsine ait 9 tür bu cinsin Türkiye'den bilinen 28 türüne kıyaslandığında % 32'sine karşılık gelmektedir. Çalışma bölgesinin Türkiye'deki coğrafik oranı kıyaslandığında bu oran oldukça küçüktür. Buda Bolkar Dağları Acmaeoderini tribusu biyoçeşitliliğinin oldukça yüksek olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

Bu çalışma birinci yazarın Doktora tezinin bir parçasıdır ve 20. Ulusal Biyoloji Kongresi (2010)'de poster bildiri olarak sunulmuştur.

Kaynaklar

- Bellamy CL (2000). Buprestidae (Coleoptera, Buprestoidea). Dâures - biodiversity of the Brandberg Massif, Namibia. *Cimbebasia Memoir* 9: 185–191.
- Bellamy CL (2008). A World Catalogue and Bibliography of the Jewel Beetles (Coleoptera: Buprestoidea), Volume 1: Introduction; Fossil Taxa; Schizopodidae; Buprestidae: Julodinae – Chrysochroinae: Poecilonotini. Sofia–Moscow, Pensoft Publishers. 625 pp.
- Bouget C, Brustel H, Bri A, Noblecourt T (2008). Sampling saproxylic beetles with window flight traps: methodological insights. *Rev Ecol (Terre Vie)*, suppt. 10.

- Evans HF, Moraal LG, Pajeres JA (2007). Biology, ecology and economic importance of Buprestidae and Cerambycidae. In: Lieutier F, Day KR, Battisti A, Gregoire J-C, Evans HF (eds) Bark and wood boring insects in living trees in Europe, a synthesis. *Springer, Dordrecht*, 447–474.
- Ghobaria H, Nozarib J, Kalashian M (2013). Investigation of Buprestidae diversity by using different traps in rangelands of Kurdistan province-Iran. *Soaj Entomological Studies 2*: 57–61.
- Karagyan G, Kuznetsova VG, Lachowska D (2004). New cytogenetic data on Armenian Buprestids (Coleoptera, Buprestidae) with a discussion of karyotype variation within the family. *Folia Biologica (Kraków) 52*(3-4): 151–158.
- Lhoir J, Fagot J, Thieren Y, Wilson G (2003). Efficacité du piégeage, par les méthodes classiques, des Coléoptères approxyliques en région Wallonne (Belgique). *Notes fauniques de Gembloux 50*: 49–61.
- Lodos N, Tezcan S (1995). Türkiye Entomolojisi V: Buprestidae" *Entomoloji Derneği Yayınları*, 8: 1–138.
- Muskovits J, Hegyessy G (2002). Magyarország díszbogarai. Jewel beetles of Hungary (Coleoptera: Buprestidae). *Grafon Kiado Nagykovacs* 1–404.
- Oliver JB, Fare D, Youssef N, Klingeman W (2004). A survey trap to monitor adult flat headed borer activity in nurseries, pp. H-1. In M. E. Lewis [ed.], Proc. 26th Ann. University-Wide Res. Sympos Tennessee State University 6-8 April 2004. Nashville TN.
- Sakalian V, Langourov M (2004). Colour trap a method for distributional and ecological investigations of Buprestidae (Coleoptera). *Acta Societatis Zoologicae Bohemicae 68*: 53–59.
- Tezcan S (1995). Contribution to the study of the genere *Acmaeodera* Eschscholtz and *Acmaeoderella* Cobos (Coleoptera, Buprestidae, Acmaeoderinae) of Turkey. *Türkiye Entomoloji Dergisi 19*(1): 69–79.
- Varandi HB, Kalashian M, Barari H, Taleshi SAR (2018). The diversity of wood-boring beetles caught by different traps in northern forests of Iran. *Tropical Drylands 2*(2): 65–74.
- Volkovitsh MG (1979). Review of the Palaearctic groups of jewel beetles of the tribe Acmaeoderini (Coleoptera, Buprestidae). *Entomologicheskoe Obozrenie 58*(2): 333–354.
- Volkovitsh MG (2006). New nomenclatorial and taxonomic acts, and comments. Buprestidae: Polycestinae and Buprestinae. pp. 56-58; Catalogue. Buprestidae: Polycestinae. pp. 330-342. – In: Löbl I., A. Smetana (Eds). Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Volume 3. – Scarabaeoidea – Scirtoidea – Dascilloidea – Buprestoidea – Byrrhoidea. Apollo Books, Stenstrup, 690 pp.
- Volkovitsh MG (2008). A review of the Buprestid genus *Cochinchinula* Volk. with description of new taxa from Thailand, and notes on the composition and classification of the tribe Acmaeoderini (Coleoptera, Buprestidae, Polycestinae.). *Entomological Review*, 88(3): 329-349.
- Volkovitsh MG, Sakalian V, Georgiev G (2015). A Checklist and a Key to the Taxa of the Subfamily Polycestinae Lacordaire, 1857 (Coleoptera: Buprestidae) in Bulgaria. *Acta zoologica bulgarica 67*(4): 471–478.
- Werner RA (2002). Effect of ecosystem disturbance on diversity of bark and wood-boring beetles (Coleoptera: Scolytidae, Buprestidae, Cerambycidae) in white spruce (*Picea glauca* (Moench) Voss) ecosystem of Alaska. Res. Pap. PNW-RP-546. U.S. Department of Agriculture. Forest Service, Pacific Northwest Research Station. Portland, OR.



Analyses of Hypernuclei Produced Via Fission and Evaporation

Sıddıka Nihal KOYUNCU¹, Nihal BÜYÜKÇİZMECİ^{2*}

*Corresponding Author: nihal@selcuk.edu.tr

¹Selcuk University, Faculty of Science, Department of Physics, 42130, KONYA
Orcid No: 0000-0002-6452-3332 / nihalkilboz.koyuncu@gmail.com

²Selcuk University, Faculty of Science, Department of Physics, 42130, KONYA
Orcid No: 0000-0002-6030-9574 / nihal@selcuk.edu.tr

Abstract: In heavy-ion reactions, nuclei and hypernuclei yields can be emitted from target/projectile residuals in peripheral collisions. The evaporation and fission yields are investigated at 0.25-2.5 MeV/nucleon excitation energy intervals for source nuclei ^{235}U , $^{235}_{\Lambda}\text{U}$, $^{235}_{\Lambda\Lambda}\text{U}$, $^{235}_{3\Lambda}\text{U}$, $^{235}_{4\Lambda}\text{U}$, ^{168}Ho , $^{168}_{\Lambda}\text{Ho}$, $^{168}_{\Lambda\Lambda}\text{Ho}$, $^{168}_{3\Lambda}\text{Ho}$, and $^{168}_{4\Lambda}\text{Ho}$. We have reproduced mass distributions via computer codes by using hyper-SMM model which is based on the statistical multifragmentation model for hypernuclei. Our results can be used for the analyses of the future experiments at FAIR(GSI) and NICA(Dubna).

Keywords: Evaporation, Fission, Hypernuclei, Statistical Multifragmentation Model

Fisyon ve Buharlaşma ile Üretilen Hiperçekirdeklerin Analizi

Öz: Ağır iyon reaksiyonlarında çekirdekler ve hiperçekirdekler yanal çarpışmalarda hedef/mermi çekirdek artıklarından saçılabilir. ^{235}U , $^{235}_{\Lambda}\text{U}$, $^{235}_{\Lambda\Lambda}\text{U}$, $^{235}_{3\Lambda}\text{U}$, $^{235}_{4\Lambda}\text{U}$, ^{168}Ho , $^{168}_{\Lambda}\text{Ho}$, $^{168}_{\Lambda\Lambda}\text{Ho}$, $^{168}_{3\Lambda}\text{Ho}$ ve $^{168}_{4\Lambda}\text{Ho}$ kaynak çekirdekleri için 0.25-2.5 MeV/nükleon uyarma enerji aralıklarında buharlaşma ve fisyon ürünleri araştırılmıştır. Hiperçekirdekler için istatistiksel çok katlı parçalanma modeli temelinde hiper-SMM modelini kullanarak bilgisayar kodlarıyla kütle dağılımlarını elde ettik. Sonuçlarımız FAIR (GSI) ve NICA (Dubna)'daki gelecek deneylerin analizlerinde kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Buharlaşma, Fisyon, Hiperçekirdekler, İstatistiksel Çok Katlı Parçalanma Modeli

1. Introduction

During the last 20 years, the investigations are increased to understand the properties of hypernuclei as theoretically and experimentally. One of the main purposes in experiments is to obtain and analyze the hypernuclei to understand phenomenology in nuclear physics. The hyperons (λ , Σ , Ω , Ξ) obtained in high-energy reactions gives an opportunity to extend traditional nuclear studies and widens horizons for studying particle

physics and nuclear astrophysics (see, e.g., Hashimoto et al., 2006; Schaffner et al., 1993; Gal et al., 2012; Buyukcizmeci et al., 2013; 2018; 2019; 2020; and references therein). So far, a lot of experiments were devoted to study associated with fission, evaporation and multifragmentation processes, particular, ALADIN (Kreutz et al., 1993; Botvina et al., 1987; 1995; Xi et al., 1997; Ogul et al., 2011), EOS (Scharenberg et al., 2001), ISIS (Viola et al., 2001; Pienkowski et al., 2002), FASA

(Karnaukhov et al., 2008) and other experimental collaborations have provided very high-quality data. There are many dynamical and statistical models were developed for the theoretical purposes. Especially, the hybrid approaches take into account the descriptions of the non-equilibrium dynamical reaction stage, and the following decay of the equilibrated nuclear sources as properly depending on limited conditions. Additionally, the statistical models were very successful (SMM (Bondorf et al., 1995) and MMMC (Li et al., 1993)) for the description of the fragment production, so it is started to generalization of model for production of hypernuclei by Botvina and Pochodzalla in 2007 (Botvina and Pochodzalla, 2007).

2. Material and Methods

In this study, we have used the statistical multifragmentation model modified for single and multi-Lambda nuclei and called as hyper-SMM (Botvina and Pochodzalla, 2007; Buyukcizmecı et al., 2013; 2018; 2019; 2020; Botvina et al., 2016).

In the Grand Canonical approach, average yields of individual fragments $Y_{A,Z,H}$ is given by as follows:

$$g_{A,Z,H} \cdot V_f \frac{A^{3/2}}{\lambda_T^3} \cdot \exp \left[-\frac{1}{T} \left(-F_{A,Z,H} - \mu_{A,Z,H} \right) \right],$$

and where $\mu_{A,Z,H} = A\mu + Zv + H\xi$, with the mass A , charge Z , and the Λ -hyperon

number H . T is the temperature, $F_{A,Z,H}$ is the internal free energies of these fragments, V_f is the free volume available for the translation motion of the fragments, $g_{A,Z,H}$ is the spin degeneracy factor of species with A , Z , and H , $\lambda_T = (2\pi\hbar^2/m_N T)^{1/2}$ is the baryon thermal wavelength, m_N is the average baryon mass. The chemical potentials μ , v , and ξ are responsible for the mass number, charge, and strangeness conservation in the system, and they can be numerically found from the corresponding conservation laws accounting for the total baryon number A_0 , the total charge Z_0 , and the total hyperon number H_0 in the system. In this model the statistical ensemble includes all break-up channels include baryons and excited fragments. The primary fragments are formed in the freeze-out volume V . $V = V_0 + V_f$, where $V_0 = A_0/\rho_0$ ($\rho_0 \cong 0.15 \text{ fm}^{-3}$ is the normal nuclear density), and $V_f = K \cdot V_0$ is the free volume, with $K \cong 2$, as similar in experiments. The binding energy E_A^{bh} of one hyperon at the temperature T inside a hypernucleus with (A, Z, H) is defined as $E_A^{bh} = F_{A,Z,H} - F_{A-1,Z,H-1}$. The details of hyper-SMM model including the description of evaporation, fission and multifragmentation processes can be found in our previous publications (see, e.g. Botvina and Pochodzalla, 2007, Buyukcizmecı et al.,

2013; 2018; 2019; 2020; Botvina et al., 2016).

In this work, we consider the generalization of the evaporation developed in Refs. (Bondorf et al., 1995; Botvina et al., 1987; Buyukcizmeci et al., 2005; Imal et al. 2015) and extended version for hypermatter (Botvina et al., 2016). One of the deexcitation of heavy nuclei ($A \geq 100$) is the fission of nuclei. This fission races with particle emission, and it is simulated with the Monte Carlo method at each step of the evaporation-fission cascade. In hyper-SMM, according to the Bohr-Wheeler statistical approach assumption, the partial width for the normal compound nucleus fission is proportional to the level density at the saddlepoint. The height of the fission barrier is determined by the Myers-Swiatecki prescription. We have used the results of the extensive analysis of nuclear fissility and branching ratios as in Ref. (Bondorf et al., 1995). Similar to the evaporation case, we consider hypernuclei with a small number of absorbed hyperons, the level density properties and the fission mechanism will not change considerably according to normal nuclei. The modification should concern the terms depending on the mass formulas because heavy hypernuclei are more strongly bound. For this reason, the fission barrier for hypernuclei will be higher than that normal nuclei.

3. Results and Discussion

Fig. 1 illustrates the mass distributions of $^{235}_{4\Lambda}\text{U}$ source after decay at excitation energies $E^*=0.25, 0.5, 0.75$ and 1 MeV/nucleon. These low excitation energies are selected to see how the mass distributions of produced fragments depending on the decay processes such as evaporation and fission. Since it is very instructive to understand evolution of the mass distributions, we also show total nuclei, normal nuclei and hypernuclei distributions separately in the panels. As can be seen clearly, while the normal nuclei distributions have much more light nuclei on the left hand side peaks (green symbols), the hypernuclei distributions shift to the neutron rich side (black symbols) as expected. Since hypernuclei system has at least one Λ up to four, the binding energy will be higher and more stable and neutron rich hypernuclei will appear in the system after decay even if probability of existence of them is lower than normal nuclei. One can see that at low excitations (1 MeV per nucleon) we have standard evaporation and fission. In the top-left panel of Fig. 1, it is clearly seen triple peak of asymmetric fission yields at excitation energy 0.25 MeV/nucleon. The symmetric fission yields appear symmetric distribution (Gaussian type) at excitation energies 0.5, 0.75 and 1 MeV/nucleon. In the regions for ($A \geq 100$) heavy evaporated residue peak appear with lower probability.

The evaporation channels will race with fission channels with increasing excitation energy. The size of evaporated heavy residues decreases with increasing energy and number of light particles and neutron numbers increase as expected. These

findings are consistent with fission and evaporation processes which was investigated in Refs. (Eren et al., 2007; 2013) for normal nuclei and in Ref. (Botvina et al., 2016) for hypernuclei.

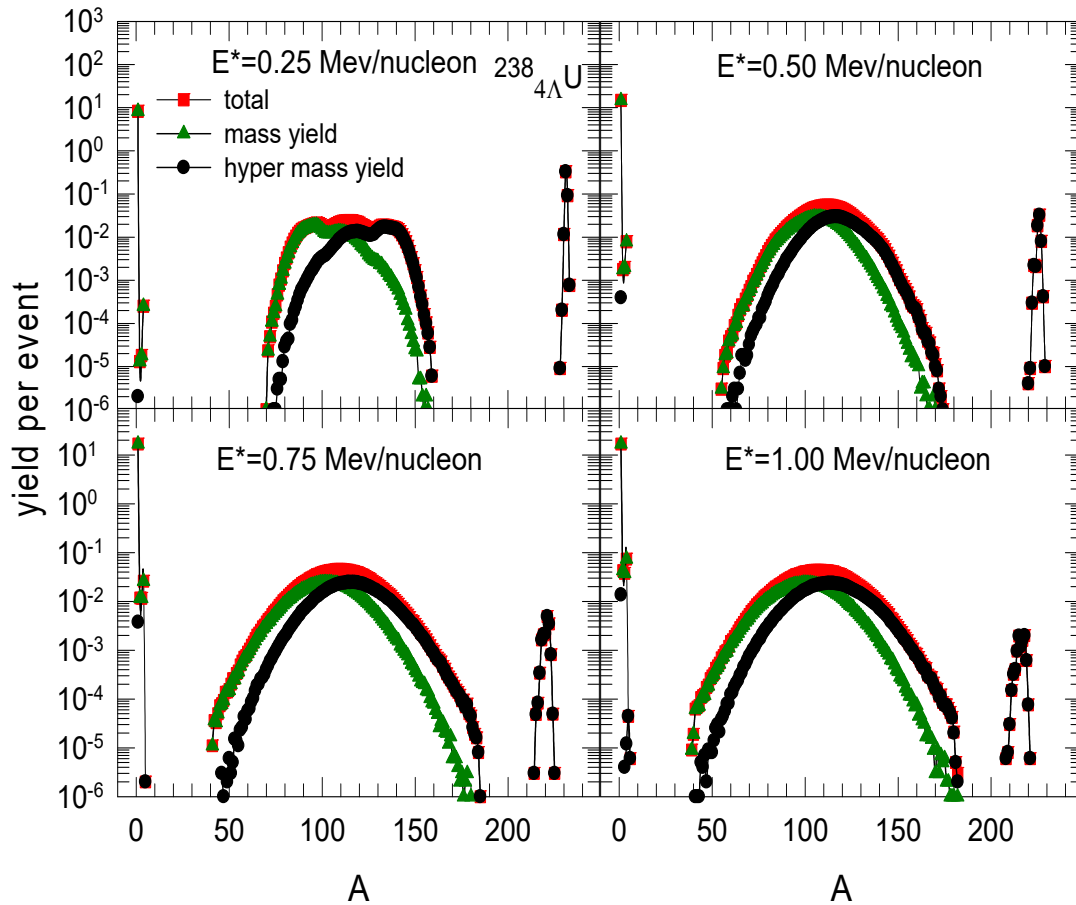


Figure 1. SMM predictions of yields of nuclei and hypernuclei per event versus their mass number, after disintegration of excited systems containing four Λ hyperons. Initial mass number $A_0 = 235$, charge number $Z_0 = 92$, hyperon number $H_0 = 4$, and excitation energies $E^*=0.25, 0.5, 0.75$ and 1 MeV/nucleon of the system are shown in the panels. Total yields, normal nuclei and hypernuclei yield are shown as red, green and black symbols, respectively.

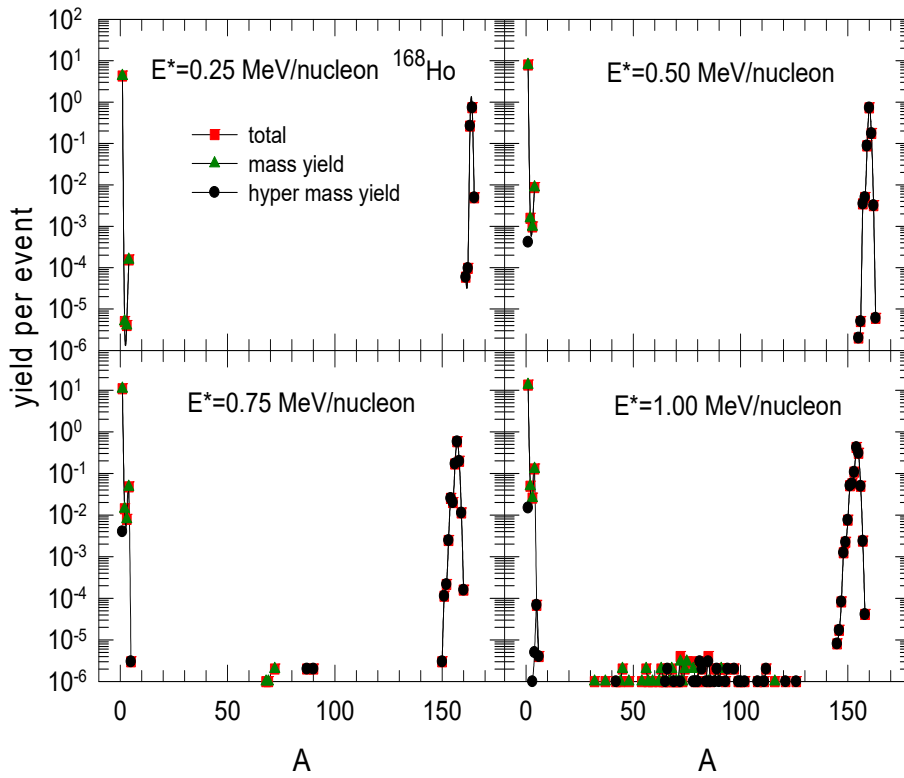


Figure 2. The same as Fig. 1, but for $A_0 = 168$, $Z_0 = 67$ and $H_0 = 4$ source nucleus.

initial nuclei. To increase the visibility, each data from bottom to top was increased by 20 percent.

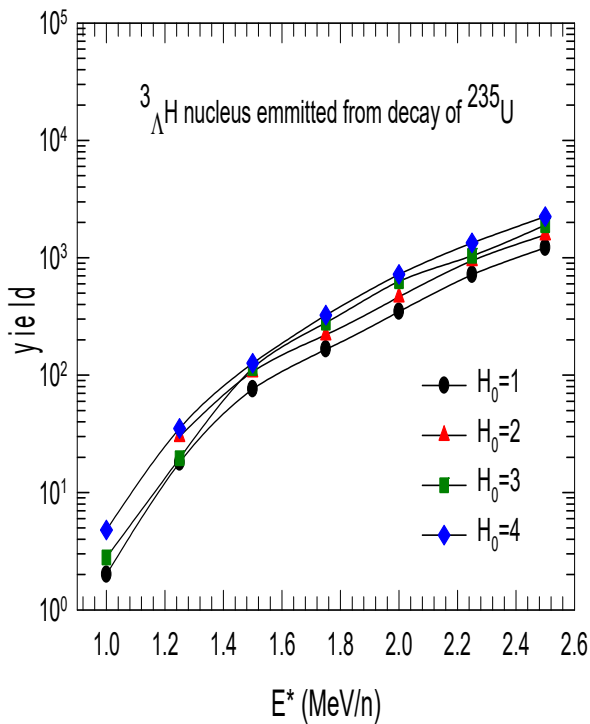


Figure 3. Relative yields of $^3_{\Lambda}\text{H}$ after decay of excited initial hypernuclei $A_0 = 235$, $Z_0 = 92$, $H_0 = 1, 2, 3$ and 4, as function of excitation energy of

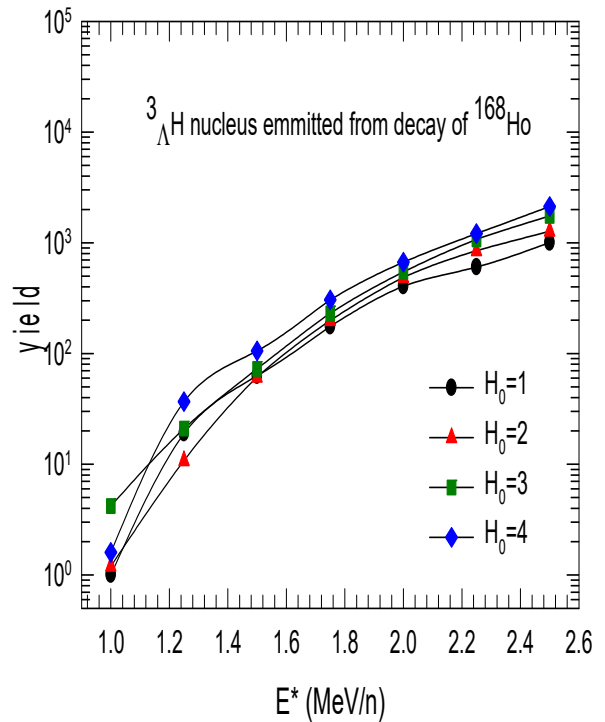


Figure 4. The same as Fig. 3, but for $A_0 = 168$, $Z_0 = 67$.

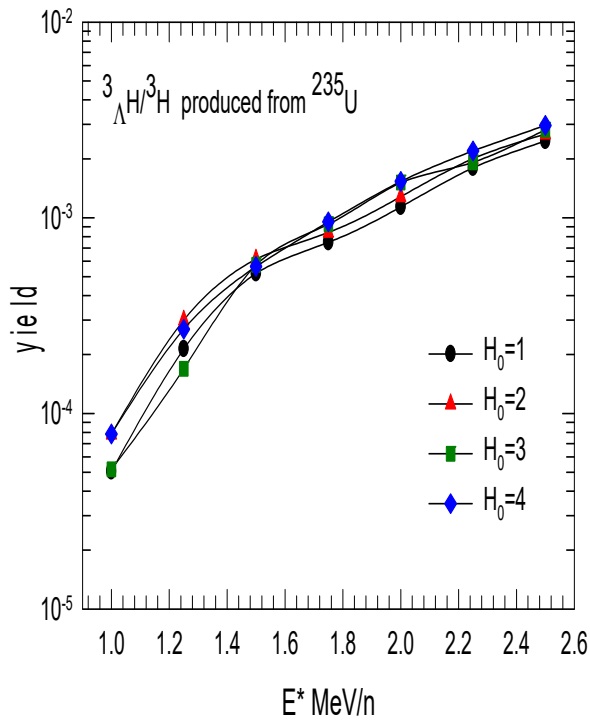


Figure 5. ${}^3_{\Lambda}\text{H}/{}^3\text{H}$ isotope ratios produced after decay of an excited hypernuclear system for $A_0 = 235$, $Z_0 = 92$ with source Λ hyperon number $H_0 = 1, 2, 3$ and 4 at different excitation energies. To increase the visibility, each data from bottom to top was increased by 20 percent.

In Fig. 2, we consider as source with $A_0 = 168$, $Z_0 = 67$, and $H_0 = 4$ to see how distributions change for low fissibility. One can clearly see only evaporation products of ${}^{168}\text{Ho}$ on the top panels, there are no fission events at excitation energies 0.25 and 0.5 MeV/nucleon. In the bottom panels, only few fission products can be found with very low probability. In our calculations, fission barriers of nuclei are modified for the cases including single and multi- Λ nuclei as is done in Ref (Botvina et al., 2016).

References

Fig. 3 and 4 illustrate the relative yields over one million events of ${}^3_{\Lambda}\text{H}$ after emitted via evaporation after decay of excited hypernuclei, ${}^{235}_{\Lambda}\text{U}$, ${}^{235}_{\Lambda\Lambda}\text{U}$, ${}^{235}_{3\Lambda}\text{U}$, ${}^{235}_{4\Lambda}\text{U}$, ${}^{168}_{\Lambda}\text{Ho}$, ${}^{168}_{\Lambda\Lambda}\text{Ho}$, ${}^{168}_{3\Lambda}\text{Ho}$, and ${}^{168}_{4\Lambda}\text{Ho}$ at excitation energies in between 1-2.6 MeV/nucleon. There is an ordering for the evolution of ${}^3_{\Lambda}\text{H}$ depending on Λ number of sources and increasing probability with energy. As a further step, ${}^3_{\Lambda}\text{H}/{}^3\text{H}$ isotope ratios produced after decay of an excited hypernuclear system for ${}^{235}_{\Lambda}\text{U}$, ${}^{235}_{\Lambda\Lambda}\text{U}$, ${}^{235}_{3\Lambda}\text{U}$, and ${}^{235}_{4\Lambda}\text{U}$ sources are presented in Fig. 5. We believe that fission products and isotope ratios for hypernuclei can be measured in the future experiments at GSI and NICA.

Acknowledgement

Many helpful discussions with AS Botvina, R Ogul and A Kaya are gratefully acknowledged. This study is prepared from Master Thesis of S.N. Koyuncu at Graduate School of Natural Science of Selcuk University, supported by Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK), under Project No. 118F111, and has been performed in the framework of COST Action CA15213 THOR.

- Bondorf JP, Botvina AS, Iljinov AS, Mishustin IN, Sneppen K (1995). Statistical multifragmentation of nuclei. *Phys Rep* 257: 133–221.
- Botvina AS, Mishustin IN, Begemann-Blaich M, Hubele J, Imme G, Iori I, Kreutz P, Kunde GJ, Kunze WD, Lindenstruth V, Lynen U, Moroni A, Müller WFJ, Ogilvie CA, Pochodzalla J, Raciti J, Rubehn Th, Sann H, Schüttauf A, Seidel W, Trautmann W, Wörner A (1995). Multifragmentation of spectators in relativistic heavy-ion reactions. *Nucl Phys A* 584(4): 737-756.
- Botvina AS, Buyukcizmeci N, Ergun A, Ogul R, Bleicher M, Pochodzalla J (2016). Formation of hypernuclei in evaporation and fission processes. *Phys Rev C* 94: 054615.
- Botvina AS, Iljinov AS, Mishustin IN, Bondorf J, Donangelo R, Sneppen K (1987). Statistical simulation of the break-up of highly excited nuclei. *Nucl Phys A* 475(4): 663–686.
- Botvina AS, Pochodzalla J (2007). Production of hypernuclei in multifragmentation of nuclear spectator matter. *Phys Rev C* 76: 024909.
- Buyukcizmeci N, Botvina AS, Ergun A, Ogul R, Bleicher M (2018). Statistical production and binding energy of hypernuclei. *Phys Rev C* 98: 064603.
- Buyukcizmeci N, Botvina AS, Ogul R, Ergun A, Bleicher M (2019). Production of $\Lambda\Lambda$ -hypernuclei and evaluation of their binding energies via the double yield ratio. *Eur Phys J A* 55(2): 1.
- Buyukcizmeci N, Botvina AS, Pochodzalla J, Bleicher M (2013). Mechanisms for the production of hypernuclei beyond the neutron and proton drip lines. *Phys Rev C* 88: 014611.
- Buyukcizmeci N, Ogul R, Botvina AS (2005). Isospin and symmetry energy effects on nuclear fragment production in liquid-gas-type phase transition region. *Eur Phys J A* 25: 57.
- Buyukcizmeci N, Ogul R, Botvina AS, Bleicher M (2020). On the survey of nuclei and hypernuclei in multifragmentation. *Phys Scr* 95: 075311.
- Eren N, Buyukcizmeci N, Oğul R (2007). Mass distributions of nuclear disintegration from fission to evaporation. *Phys Scr* 76: 657.
- Eren N, Buyukcizmeci N, Ogul R, Botvina AS (2013). Mass distribution in the disintegration of heavy nuclei. *Eur Phys J A* 49: 48.
- Gal A, Hashimoto O, Pochodzalla J (Editors) (2012) Special issue on Progress in Strangeness Nuclear Physics. *Nucl Phys A* 881: 1–338.
- Hashimoto O, Tamura H (2006). Spectroscopy of Λ hypernuclei. *Prog Part Nucl Phys* 57: 564.
- Imal H, Ergun A, Buyukcizmeci N, Ogul R, Botvina AS, Trautmann W (2015). Theoretical study of projectile fragmentation in the $^{112}\text{Sn}+^{112}\text{Sn}$ and $^{124}\text{Sn}+^{124}\text{Sn}$ reactions at 1 GeV/nucleon. *Phys Rev C* 91: 034605.
- Karnaukhov VA, Oeschler H, Budzanowski A, Avdeyev SP, Botvina AS, Cherepanov EA, Karcz W, Kirakosyan VV, Rukoyatkin PA, Skwirczyńska I, Norbeck E (2008). Critical temperature for the nuclear liquid-gas phase transition (from multifragmentation and fission). *Phys Atom Nuclei* 71: 2067.
- Kreutz P, Adioff JC, Begemann-Blaich M, Bouissou P, Hubele J, Imme G, Iori I, Kunde GJ, Leray S, Lindenstruth V, Liu Z, Lynen U, Meijer RJ, Milkau U, Moroni A, Müller WFJ,

- Ngô C, Ogilvie CA, Pochodzalla J, Raciti G, Rudolf G, Sann H, Schüttauf A, Seidel W, Stuttge L, Trautmann W, Tucholski A (1993). Charge correlations as a probe of nuclear disassembly. *Nucl Phys A* 556(4): 672–696.
- Li BA, DeAngelis AR, Gross DHE (1993). Statistical model analysis of ALADIN multifragmentation data. *Phys Lett B* 303: 225.
- Ogul R, Botvina AS, Atav U, Buyukcizmeçi N, Mishustin IN, Adrich P, Aumann T, Bacri CO, Barczyk T, Bassini R, Bianchin S, Boiano C, Boudard A, Brzychezyk J, Chbihi A, Cibor J, Czech B, De Napoli M, Ducret JÉ, Emling H, Frankland JD, Hellström M, Henzlova D, Immè G, Iori I, Johansson H, Kezzar K, Lafriakh A, Le Fèvre A, Le Gentil E, Leifels Y, Lühning J, Łukasik J, Lynch WG, Lynen U, Majka Z, Mocko M, Müller WFJ, Mykulyak A, Orth H, Otte AN, Palit R, Pawłowski P, Pullia A, Raciti G, Rapisarda E, Sann H, Schwarz C, Sfienti C, Simon H, Sümmerer K, Trautmann W, Tsang MB, Verde G, Volant C, Wallace M, Weick H, Wiechula J, Wieloch A, Zwiegliński B (2011). Isospin-dependent multifragmentation of relativistic projectiles. *Phys Rev C* 83(2): 024608.
- Pienkowski L, Kwiatkowski K, Lefort T, Hsi WC, Beaulieu L, Viola VE, Botvina A, Korteling RG, Laforest R, Martin E, Ramakrishnan E, Rowland D, Ruangma A, Winchester E, Yennello SJ, Back B, Breuer H, Gushue S, Remsberg LP (2002). Breakup time scale studied in the 8 GeV/c π^- +197Au reaction. *Phys Rev C* 65(6): 064606.
- Schaffner J, Dover CB, Gal A, Greiner C, Stoecker H (1993). Strange hadronic matter. *Phys Rev Lett* 71: 1328.
- Scharenberg RP, Srivastava BK, Albergo S, Bieser F, Brady FP, Caccia Z, Cebra DA, Chacon AD, Chance JL, Choi Y, Costa S, Elliott JB, Gilkes ML, Hauger JA, Hirsch AS, Hjort EL, Insolia A, Justice M, Keane D, Kintner JC, Lindenstruth V, Lisa MA, Matis HS, McMahan M, McParland C, Müller WFJ, Olson DL, Partlan MD, Porile NT, Potenza R, Rai G, Rasmussen J, Ritter HG, Romanski J, Romero JL, Russo GV, Sann H, Scott A, Shao Y, Symons TJM, Tincknell M, Tuvé C, Wang S, Warren P, Wieman HH, Wienold T, Wolf K (2001). Comparison of 1A GeV 197Au+C data with thermodynamics: The nature of the phase transition in nuclear multifragmentation. *Phys Rev C* 64(5): 054602.
- Viola VE, Lefort T, Beaulieu L, Kwiatkowski K, Wang G, De Souza R, Pienkowski L, Botvina A, Breuer H, Durand D, Korteling RG, Laforest R, Martin E, Ramakrishnan E, Rowland D, Ruangma A, Winchester E, Yennello SJ (2001). Signals for the transition from liquid to gas in hot nuclei. *Nucl Phys A* 681(1-4): 267–274.
- Xi H, Odeh T, Bassini R, Begemann-Blaich M, Botvina AS, Fritz S, Gaff SJ, Groß C, Immè G, Iori I, Kleinevoß U, Kunde GJ, Kunze WD, Lynen U, Maddalena V, Mahi M, Möhlenkamp T, Moroni A, Müller WFJ, Nociforo C, Ocker B, Petruzzelli F, Pochodzalla J, Raciti G, Riccobene G, Romano FP, Rubehn TH, Saija A, Schnittker M, Schüttauf A, Schwarz C, Seidel W, Serfling V, Sfienti C, Trautmann W, Trzcinski A, Verde G, Wörner A, Zwiegliński B (1997). Breakup temperature of target spectators in $^{197}\text{Au}+^{197}\text{Au}$ collisions at $E/A=1000$ MeV. *Z Phys A* 359: 397–406.



Calix[4]arene-based Langmuir-Blodgett (LB) Thin Film for Volatile Organic Compounds Detection

Yaser AÇIKBAŞ^{1*}, Nursel ZEYBEK²

*Corresponding Author: yaser.acikbas@usak.edu.tr

¹ University of Usak, Faculty of Engineering, Department of Materials Science and Nanotechnology Engineering, UŞAK

Orcid No: 0000-0003-3416-1083 / yaser.acikbas@usak.edu.tr

² University of Usak, Faculty of Engineering, Department of Materials Science and Nanotechnology Engineering, UŞAK

Orcid No: 0000-0001-5312-6123 / zeybekenursel@gmail.com

Abstract: In this study, the sensing ability of the calix[4]arene-based Langmuir-Blodgett (LB) thin films were investigated by using Surface Plasmon Resonance (SPR) technique. Dichloromethane, acetone and benzene vapors were selected as a harmful Volatile Organic Compounds (VOCs) to examine the kinetic responses of the calix[4]arene-based LB thin films against to these organic vapors at room temperature. Two calix[4]arene-based chemical sensors were prepared at different thickness values (4 and 8 LB thin film layers) to examine the effect on sensitivity of chemical sensor. The calix[4]arene-based chemical sensor prepared with 4 LB layers was found to be higher sensitive than prepared with 8 LB layers with fast response and recovery times. All kinetic measurements represented that the calix[4]arene molecule used in this study is a promising material for the development of chemical sensor devices at the room temperature with sensitivities between 0.66 and 1.41 percent response ppm⁻¹.

Keywords: Volatile Organic Compounds, Calix[4]arene, Optical sensor, Langmuir-Blodgett thin film

Uçucu Organik Bileşiklerin Dedeksiyonu için Kaliks[4]aren Tabanlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmler

Öz: Bu çalışmada, Yüze Plazmon Rezonans (YPR) tekniği kullanılarak kaliks[4]aren tabanlı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerin hassasiyet yetenekleri araştırıldı. Kaliks[4]aren tabanlı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerin zararlı Uçucu Organik Bileşikler (UOB)olarak seçilen diklorometan, aseton ve benzene buharlarına karşı kinetik tepkisi oda sıcaklığında incelendi. Kalınlığın kimyasal sensörün hassasiyeti üzerinde etkisini incelemek için iki kaliks[4]aren tabanlı kimyasal sensör farklı kalınlık değerlerinde (4 ve 8 LB ince film tabakaları) hazırlandı. 4 tabaka LB ince film kaplanarak hazırlanan kaliks[4]aren tabanlı kimyasal sensörün hızlı tepki ve kendini yenileme süresi ile 8 tabaka LB ince film kaplanarak hazırlanan kaliks[4]aren tabanlı kimyasal sensörden daha fazla hassasiyet göstermiştir. Bütün kinetik ölçümler, bu çalışmada kullanılan kaliks[4]aren molekülü 0.66 and 1.41 %. ppm⁻¹ hassasiyet değer aralığı ile oda sıcaklığında kimyasal sensör cihazlarının geliştirilmesi için umut verici bir malzeme olabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu Organik Bileşikler, Kaliks[4]aren, Optiksel sensör, Langmuir-Blodgett ince film

1. Introduction

Calix[n]arenes are extensively utilized in detecting anions, cations and even neutral molecules. These macrocycles have further advantages in applications as

efficient selective chemical sensors thanks to its incorporation of chemical groups and binding capabilities that respond to analytes complexation. Therefore these macrocycle molecules have been extensively studied

hydrogen bonding (Sekiya et al., 2014), dipole-dipole (Capan et al., 2019), π - π interaction (Hinestroza et al., 2019; Ozbek et al., 2011) mechanisms and sensing applications for host-guest (Kim et al., 2012; Halay et al., 2019). In our previous studies, calix[4]arene-based materials prepared as LB thin film sensing elements were studied for optical and mass detection sensitivities using SPR and QCM techniques (Acikbas et al., 2017; Halay et al., 2019; Halay et al., 2020). These researches showed that they have high sensitivity and selectivity responses toward particular chemical classes of VOC molecules. In addition, macrocycle calix[4]resorcinarene molecule is suitable for the fabrication of a chemical sensing element with a precise controlled film thickness using the LB thin film deposition technique onto a solid substrate. The multilayer LB film arrangement for a chemical sensing element has a hydrophilic group on its external face and a hydrophobic group on the internal side (Kursunlu et al., 2019; Acikbas et al., 2020a; Büyükkabasakal et al., 2019). The active site, the hydrophilic surface of the calix[4]arene molecule in the open form, interacts with vapor molecules due to strong hydrogen bonds (Ozmen et al., 2014a). At the same time, the cavity of the calix[4]arene can provide an advantage for the binding of organic guest molecular

species and the sensitivity and selectivity of calix[4]arene (Ozmen et al., 2014b).

In this study, an amphiphilic calix[4]arene-based organic materials was used to produce a selective and sensitive sensor element for a detection of VOCs. Benzene, acetone and dichloromethane vapors were used for optical sensor applications. SPR kinetic results showed that the sensitivity of calix[4]arene-based 4 LB thin layers to VOCs higher than calix[4]arene-based 8 LB thin layers except acetone vapor. These kinetic results revealed that calix[4]arene-based optical sensor displays a stable and reversible response to all VOCs and sensitive response to dichloromethane vapor than other VOCs.

2. Materials and Methods

2.1. Sensor Materials

Ball-and-stick model representation of calix[4]arene-based molecule structure was represented in Fig. 1. Bozkurt et al., 2012, report the detailed information about the synthesis process of this material in previous study. In our work, 1.75 mg mL⁻¹ concentration of calix[4]arene-based material in chloroform. This solution was used for two process. Firstly, the behavior of calix[4]arene-based molecules floating on the water surface were investigated via isotherm graph. Using this graph, a suitable surface pressure for LB thin film fabrication was determined as 26 mN m⁻¹. Second

process was carried out for the production of Y-type LB thin film at the room temperature using same concentration of the chloroform solution.

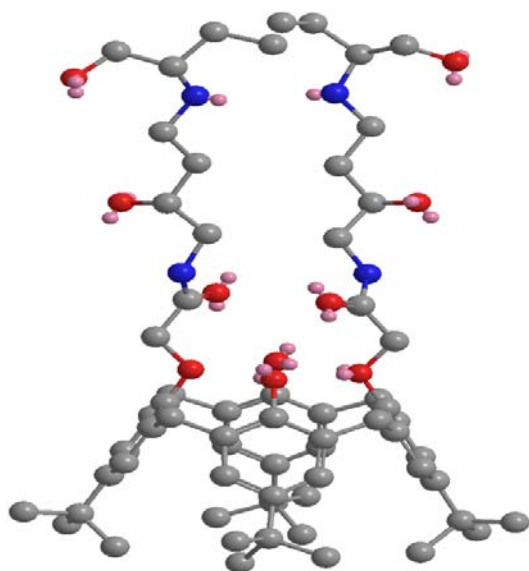


Figure 1. 3D representation of calix[4]arene-based molecule structure

2.2. Surface Plasmon Resonance (SPR) Spectrometer System

BIOSUPLAR 6Model SPR Spectrometer was utilized to perform all SPR measurements. As a light source, a laser diode at a wavelength of 632.8 nm was used for these measurements. A glass prism of reflective index 1.62 was installed to holder to take measurements in air environment, and 50 nm gold layer coated glass slides were used for all SPR measurements. All SPR kinetic measurements were performed by exposure dry air and VOCs for periodically 2 minutes. Fig. 2 represents the SPR kinetic

measurement system as a symbolic representation.

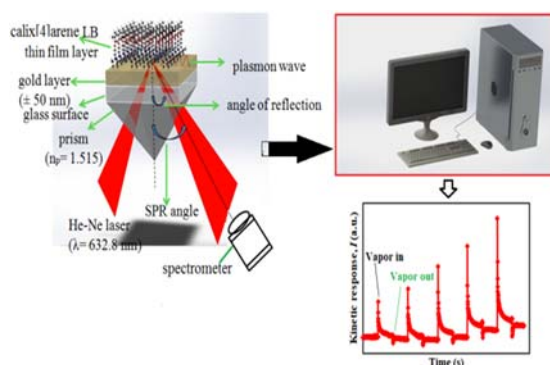


Figure 2. A symbolic representation of the SPR kinetic measurement system.

3. Results and Discussion

SPR Spectrometer is employed to prove an interaction between the 4 layers or 8 layers calix[4]arene -based chemical sensors and VOCs by recording the photodetector responses (Figs. 3a-8a). Dichloromethane, acetone and benzene vapors, which are well known as harmful VOCs, were allowed to insert the media of vapor cell for two minutes, in order of fresh air-VOCs- fresh air - VOCs -...- fresh air, periodically. In general, the mechanism of host-guest interaction can be considered by four steps, i.e., adsorption, diffusion, and desorption. The optical responses of calix[4]arene -based chemical sensors to all VOCs abruptly increased with several seconds. This step is known as an *adsorption process*. Then an exponential decrease was viewed because of the *diffusion process*. This rapid change can be resulted from a change of thickness and

refractive index of calix[4]arene. Another reason is originated from the surface effect between calix[4]arene-based LB film surface and VOCs molecules. All vapor measurement studies were carried out using SPR technique in the kinetic mode. The calix[4]arene-based chemical sensors coated 4 LB thin layers and 8 LB thin layers were exposed to three different VOCs at different concentration. From the Figs. 3a-8a, the high response values were observed for dichloromethane among used VOCs. All SPR kinetic results revealed that the calix[4]arene-based chemical sensor displayed good the repeatability and renewability properties to all vapors.

The change of the reflected light intensity during the kinetic interaction is stated by ΔI is given by $\Delta I = I - I_0$ where I

and I_0 indicate the reflected light intensity values at the beginning of the adsorption process (exposed thin film) and the unexposed thin film (the air media), respectively. Response value of optical sensor is presented by Duran and Capan (2020):

$$Response (R) = \frac{\Delta I}{I_0} \times 100$$

In the SPR kinetic studies, calix[4]arene-based chemical sensors subject to VOCs for 120 seconds followed by fresh air injection for another 120 seconds. The kinetic studies were performed with five cycles of VOCs injection in which the exposed VOCs was applied with a syringe consisting between 20 % and 100 % saturated amounts of VOCs molecules in the following cycles.

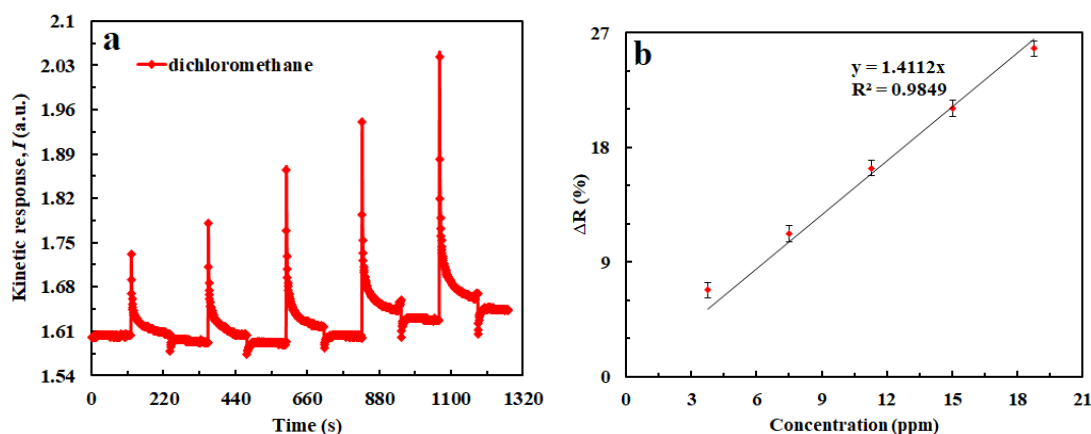


Figure 3. a) The kinetic response of optical LB thin film with 4 layers for dichloromethane vapors at different concentrations b) The determination of the sensitivity value against to dichloromethane vapor.

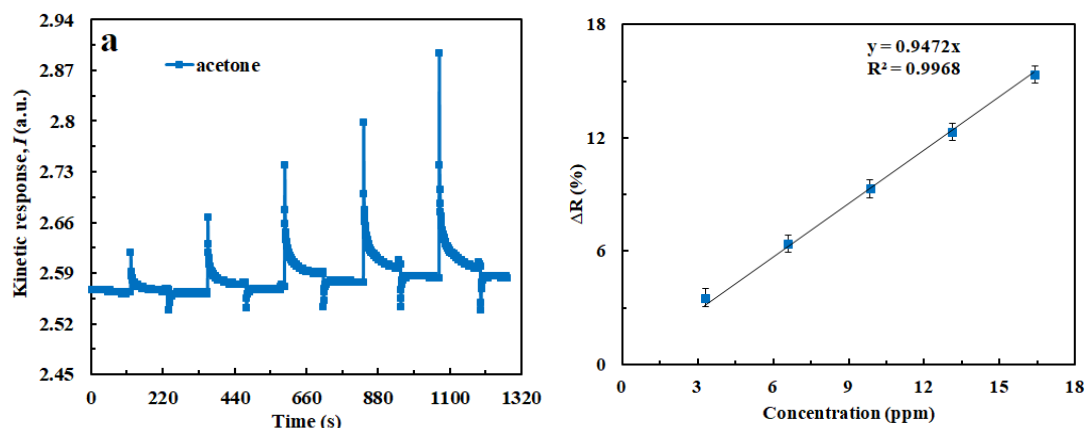


Figure 4. a) The kinetic response of optical LB thin film with 4 layers for acetone vapors at different concentrations b) The determination of the sensitivity value against to acetone vapor.

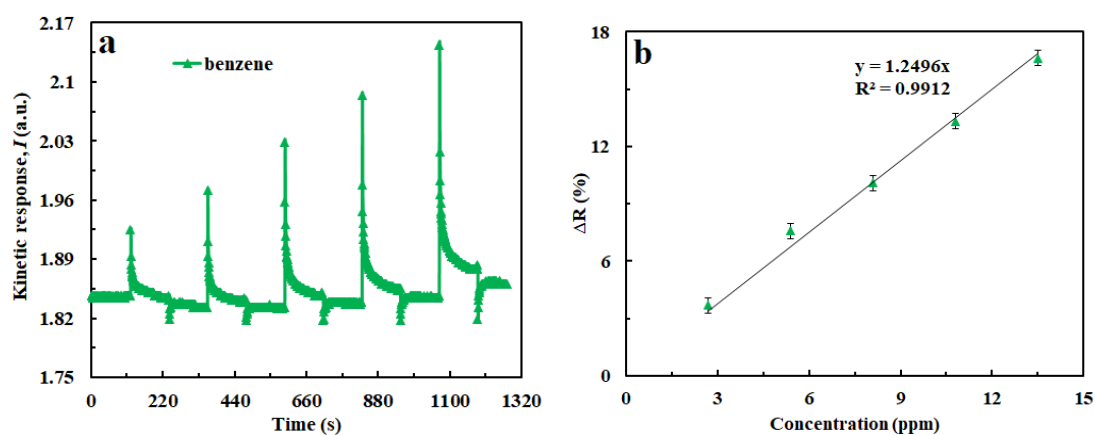


Figure 5. a) The kinetic response of optical LB thin film with 4 layers for benzene vapors at different concentrations b) The determination of the sensitivity value against to benzene vapor.

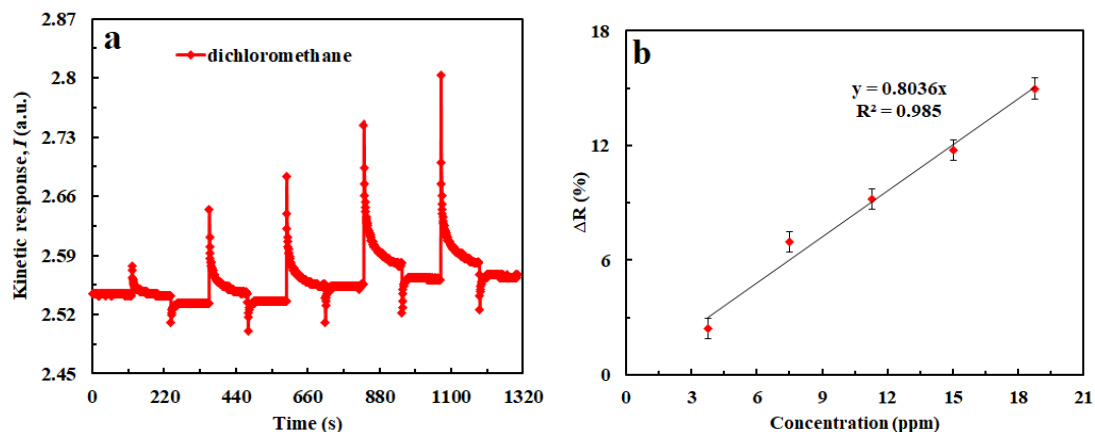


Figure 6. a) The kinetic response of optical LB thin film with 8 layers for dichloromethane vapors at different concentrations b) The determination of the sensitivity value against to dichloromethane vapor.

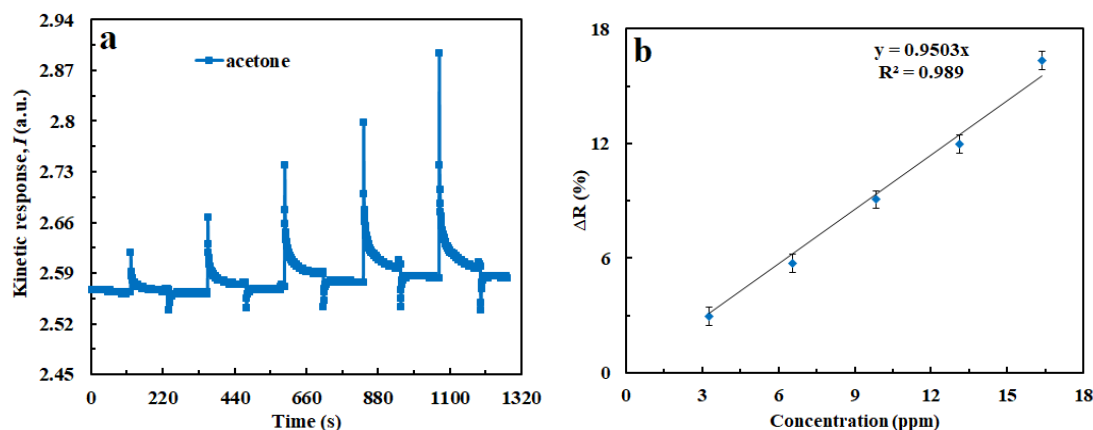


Figure 7. a) The kinetic response of optical LB thin film with 8 layers for acetone vapors at different concentrations b) The determination of the sensitivity value against to acetone vapor.

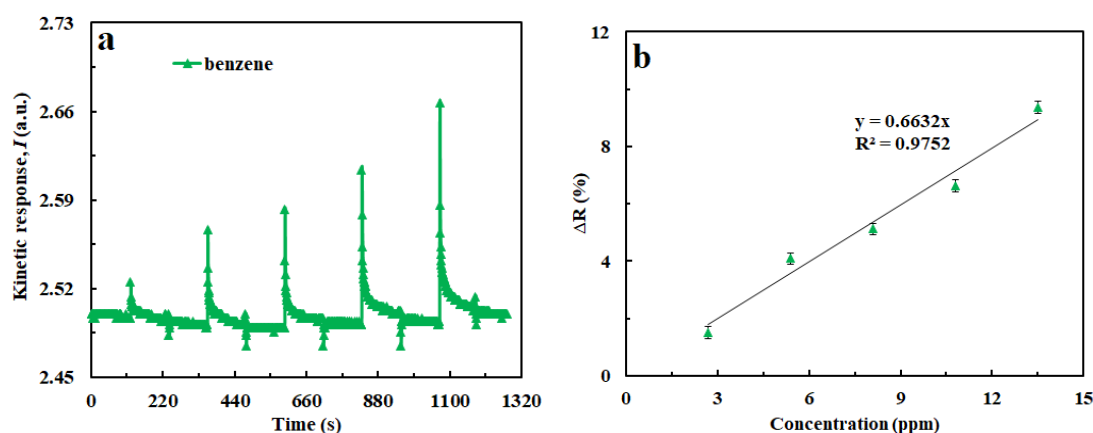


Figure 8. a) The kinetic response of optical LB thin film with 8 layers for benzene vapors at different concentrations b) The determination of the sensitivity value against to benzene vapor.

The calibration curves are given in Figs. 3b-5b and Figs. 6b-8b for the 4 LB layers calix[4]arene-based chemical sensor and for 8 LB thin layers calix[4]arene-based chemical sensor, respectively, subject to dichloromethane, acetone and benzene vapors. A linear dependence is observed between the response % and the different concentration of the VOCs for six different interactions. Using this linear relationship (from the slope of the curves), sensitivity values can be calculated. Table 1 presents the sensitivity values ensured from the calibration curves.

Table 1. Sensitivity values of calix[4]arene-based LB thin films.

	VOCs	Sensitivity (% ppm ⁻¹)
4 layers Calix[4]arene-based LB thin film	Dichloromethane	1.4112
	Acetone	0.9503
	Benzene	1.2496
8 layers Calix[4]arene-based LB thin film	Dichloromethane	0.8036
	Acetone	0.9472
	Benzene	0.6632

The sensitivity values given in Table 1 reveals that calix[4]arene-based LB thin films are more sensitive to dichloromethane vapour (Acikbas et al., 2020b; Kursunlu et al., 2017; Kursunlu et al., 2020). Since the dichloromethane molecule has a low molar

volume ($64.10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) and high dipole moment (1.60 D), it penetrates easily within the calix[4]arene-based LB thin films. The similar effect of the high dipole moment on the host-guest interaction was reported in previous works (Duran and Capan, 2020; Acikbas et al., 2015).

4. Conclusion

SPR kinetic results of calix[4]arene-based chemical sensors prepared by coating 4 LB thin film layers and 8 LB thin film layers were found very interesting for acetone vapor. The sensitivity values for two different chemical sensors against to acetone were approximately determined as same

value (see Table 1). The thickness of calix[4]arene-based LB thin film chemical sensor not affected to these results obtained for acetone vapor. VOCs sensing measurements showed that the interaction of the thinner film with the gas molecules is higher. These results can be explained that the optical sensor prepared with 8 LB thin film layers is not optimum thickness of calix[4]arene-based LB thin film. From all SPR kinetic results, calix[4]arene based material can be developed as a sensing material at room temperature optical sensing devices.

References

- Acikbas Y, Erdogan M, Capan R, Yukruk F (2015). Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir-Blodgett film using peryleneimide material. *Res Eng Struct Mat* 2: 99–108.
- Acikbas Y, Bozkurt S, Halay E, Capan R, Guloglu ML, Sirit A, Erdogan M (2017). Fabrication and characterization of calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin film for gas sensing applications. *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 89: 77–84.
- Acikbas Y, Bozkurt S, Erdogan M, Halay E, Sirit A, Capan R (2018). Optical and vapor sensing properties of calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin films with Host-Guest principles. *J Macromol Sci Pure Appl Chem A* 55(7): 526–532.
- Acikbas Y, Tetik GD, Ozkaya C, Bozkurt S, Capan R, Erdogan M (2020a). Developing of *N*-(4-methylpyrimidine-2-yl)methacrylamide Langmuir-Blodgett thin film chemical sensor via quartz crystal microbalance technique. *Microsc Res Tech* 83(10): 1198–1207.
- Acikbas, Y, Kursunlu, AN, Ozmen, M, Capan, R, Erdogan, M, Kucukyildiz, G (2020b). An aminopyridine bearing pillar[5]arenebased QCM sensor for chemical sensing applications: design, experimental characterization, data modeling, and prediction. *IEEE Sens J* 20(24): 14732–14739.
- Bozkurt S, Yilmaz M, Sirit A (2012). Chiral calix[4]arenes bearing amino alcohol functionality as membrane carriers for transport of chiral amino acid methylesters and mandelic acid. *Chirality* 24: 129–136.

- Büyükkabasakal K, Acikbas SC, Deniz A, Acikbas Y, Capan R, Erdogan M (2019). Chemical sensor properties and mathematical modeling of graphene oxide Langmuir-Blodgett thin films. *IEEE Sens J* 19: 9097–9104.
- Casas-Hinestroza JL, Bueno M, Ibáñez E (2019). Recent advances in mass spectrometry studies of non-covalent complexes of macrocycles - a review. *Anal Chim Acta* 1081: 32–50.
- Capan I, Bayrakci M, Erdogan M, Ozmen M (2019). Fabrication of thin films of phosphonated calix[4]arene bearing crown ether and their gas sensing properties. *IEEE Sens J* 19(3): 838–845.
- Duran NE, Capan İ (2020). Macrocycle ring and peripheral group sizes-dependent vapor sensing property of copper phthalocyanine thin films. *Surf Rew Lett* 27(11): 2050006.
- Halay E, Acikbas Y, Capan R, Bozkurt S, Erdogan M, Unal R (2019). A novel triazine-bearing calix[4]arene: Design, synthesis and gas sensing affinity for volatile organic compounds. *Tetrahedron* 75: 2521–2528.
- Halay E, Bozkurt S, Capan R, Erdogan M, Unal R, Acikbas Y (2020). Calix[4]arene-triazine conjugate intermediate: optical properties and gas sensing responses against aromatic hydrocarbons in Langmuir–Blodgett films. *Res Chem Intermed* 46(10): 4433–4445.
- Kim HJ, Lee MH, Mutihac L, Vicens J, Kim JS (2012). Host–guest sensing by calixarenes on the surfaces. *Chem Soc Rev* 41: 1173–1190.
- Kursunlu, AN, Acikbas, Y, Ozmen, M, Erdogan, M, Capan, R (2017). Preparation of pillar[5]arene-quinoline Langmuir-Blodgett thin films for detection of volatile organic compounds with host-guest principles. *Analyst* 142(19): 3689–3698.
- Kursunlu AN, Acikbas Y, Ozmen M, Erdogan M, Capan R (2019). Haloalkanes and aromatic hydrocarbons sensing using Langmuir–Blodgett thin film of pillar[5]arene-biphenylcarboxylic acid. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 565: 108–117.
- Kursunlu AN, Acikbas Y, Ozmen M, Erdogan M, Capan R (2020). Fabrication of LB thin film of pillar[5]arene-2-amino-3-hydroxypyridine for the sensing of vapors. *Mater Lett* 267: 127538.
- Ozbek Z, Çapan R, Goktaş H, Şen S, İnce FG, Ozel ME, Davis F (2011). Optical parameters of calix[4]arene films and their response to volatile organic vapors. *Sens Actuators B Chem* 158: 235–240.
- Ozmen M, Ozbek Z, Buyukcelebi S, Bayrakci M, Ertul S, Ersoz M, Capan R (2014a). Fabrication of Langmuir-Blodgett thin films of calix[4]arenes and their gas sensing properties: investigation of upper rim para substituent effect. *Sens Actuators B: Chem* 190: 502–511.
- Ozmen M, Ozbek Z, Bayrakci M, Ertul S, Ersoz M, Capan R (2014b). Preparation and gas sensing properties of Langmuir–Blodgett thin films of calix[n]arenes: investigation of cavity effect. *Sens Actuators B: Chem* 195: 156–164.
- Sekiya R, Yamasaki Y, Tada W, Shio H, Haino T (2014). Guest induced head-to-tail columnar assembly of 5,17-difunctionalized calix[4]arene. *Cryst Eng Comm* 16: 6023–6032.



Investigation of the Products of Heavy Hypernuclei

Süleyman ÖZTÜRK¹, Nihal BÜYÜKÇİZMECİ^{2*}

*Corresponding Author: nihal@selcuk.edu.tr

¹Selcuk University, Faculty of Science, Department of Physics, 42130, KONYA
Orcid No: 0000-0002-4344-3026/fizikcik@hotmail.com

²Selcuk University, Faculty of Science, Department of Physics, 42130, KONYA
Orcid No: 0000-0002-6030-9574/nihal@selcuk.edu.tr

Abstract: Evaporation of hypernuclei is investigated similar to evaporation of normal nuclei taking place in deep-inelastic nuclear collisions. Final cold hypernuclei can be obtained in such processes and offer a new direction for investigation. This may concern the production of exotic states which can exist due to the presence of a hyperon. It will be difficult to obtain such exotic states in other reactions since there are practical limitations on the use of radioactive targets in experiments. We have investigated the evaporation mechanism of some heavy hypernuclei for emission of light hypernuclei which take place from the target and projectile residues. Theoretical calculations are carried out by using computer codes developed for the statistical multifragmentation model generalized to hypernuclei.

Keywords: Evaporation, Hypernuclei, Statistical Multifragmentation Model

Ağır Hiperçekirdeklerin Ürünlerinin Araştırılması

Öz: Hiperçekirdeklerin buharlaşması, derin esnek olmayan nükleer çarpışmalarda meydana gelen normal çekirdeklerin buharlaşmasına benzer şekilde incelenmiştir. Son soğuk hiperçekirdekler bu tür işlemlerde elde edilebilir ve araştırma için yeni bir yön sunar. Bu, bir hiperonun varlığından dolayı var olabilecek egzotik durumların üretimiyle ilgili olabilir. Deneysel radyoaktif hedeflerin kullanımında pratik sınırlamalar olduğundan, diğer reaksiyonlarda bu tür egzotik durumları elde etmek zor olacaktır. Hedef ve mermi kalıntılarından meydana gelen hafif hiperçekirdeklerin emisyonu için bazı ağır hiperçekirdeklerin buharlaşma mekanizmasını araştırdık. Teorik hesaplamalar, hiperçekirdeklere genelleştirilmiş istatistiksel çoklu parçalanma modeli için geliştirilen bilgisayar kodları kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Buharlaşma, Hiperçekirdekler, İstatistiksel Çok Katlı Parçalanma Modeli

1. Introduction

The production of nuclear fragments in relativistic nuclear reactions is one of the important topics in nuclear physics. It is known since the late 1970s that many different light complex nuclei can be produced in central and peripheral nucleus-nucleus collisions. A lot of experiments was devoted to this study associated with the nuclear liquid-gas type phase transition. In

particular, ALADIN (Kreutz et al., 1993; Botvina et al., 1995; Xi et al., 1997; Ogul et al., 2011), EOS (Scharenberg et al., 2001), ISIS (Viola et al., 2001; Pienkowski et al., 2002), FASA (Karnaukhov et al., 2008) and other experimental collaborations have provided very high-quality data. In the literature, many dynamic and statistical models were developed for the theoretical scope. The success of the hybrid approaches

which include the descriptions of the non-equilibrium dynamical reaction stage and the following decay of the equilibrated nuclear sources is well known. The description of the last stage with the statistical models such as SMM (Bondorf et al., 1995) and MMMC (Li et al., 1993) was very instructive. The success of the statistical models in the description of the fragment production has encouraged to generalize them for hypernuclear matter, and, finally, for the production of hypernuclei (Botvina and Pochodzalla, 2007). The involvement of hyperons (λ , Σ , Ω , Ξ) obtained in high-energy reactions provides a complementary method to improve traditional nuclear studies and opens new horizons for studying particle physics and nuclear astrophysics (Hashimoto et al., 2006; Schaffner et al., 1993; Gal et al., 2012; Buyukcizmeci et al., 2013).

2. Material and Methods

In this study, we have used the statistical multifragmentation model which is modified for single and multi-Lambda nuclei and called as hyper-SMM (Botvina and Pochodzalla, 2007; Buyukcizmeci et al., 2013; 2018; 2019; 2020; Botvina et al., 2016).

In the Grand Canonical approach, average yields of individual fragments $Y_{A,Z,H}$ is given as follows:

$$g_{A,Z,H} \cdot V_f \cdot \frac{A^{3/2}}{\lambda_T^3} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(- (F_{A,Z,H} - \mu_{A,Z,H}) \right) \right\},$$

and where $\mu_{A,Z,H} = A\mu + Z\nu + H\xi$, with A mass (baryon) number, charge Z, and the Λ -hyperon number H. T is the temperature, $F_{A,Z,H}$ is the internal free energies of these fragments, V_f is the free volume available for the translation motion of the fragments, $g_{A,Z,H}$ is the spin degeneracy factor of species (A, Z, H), $\lambda_T = (2\pi\hbar^2/m_N T)^{1/2}$ is the baryon thermal wavelength, m_N is the average baryon mass. The chemical potentials μ , ν , and ξ are responsible for the mass number, charge, and strangeness conservation in the system, and they can be numerically found from the corresponding conservation laws accounting for the total baryon number A_0 , the total charge number Z_0 , and the total hyperon number H_0 in the system. In this model the statistical ensemble includes all break-up channels include baryons and excited fragments. The primary fragments are formed in the freeze-out volume V . $V = V_0 + V_f$, where $V_0 = A_0/\rho_0$ ($\rho_0 \cong 0.15 \text{ fm}^{-3}$), and $V_f = K \cdot V_0$ is the free volume, with $K \cong 2$, as similar in experiments. The binding energy E_A^{bh} of one hyperon at the temperature T inside a hypernucleus with (A, Z, H) is defined as $E_A^{bh} = F_{A,Z,H} - F_{A-1,Z,H-1}$. In this work we consider the generalization of the evaporation developed

in Refs. (Bondorf et al., 1995; Botvina et al., 1987; Buyukcizmeci et al., 2005) and extended version for hypermatter (Botvina et al., 2016, Botvina and Pochodzalla, 2007, Buyukcizmeci et al., 2013, 2018, 2019, 2020).

3. Results and Discussion

We have carried out calculations to compare the size effect of the different nuclei and hypernuclei over million events. In Fig. 1 and Fig. 2, we consider initial masses of nuclei and hypernuclei systems ($A_0=100$, and 165) that can be naturally produced after the dynamical stage and with different isospins. Mass distributions are compared to show the evolution of produced and evaporated nuclei from normal and heavy hypernuclei for temperatures $T=2-6$ MeV. This temperature range was adopted in order to investigate the region of coexistence of big and small fragments, typical for liquid-gas-type phase transition in finite systems, which is also observed in multifragmentation reactions (Botvina and Pochodzalla, 2007; Ogul et al., 2011; Scharenberg et al., 2001; Buyukcizmeci et al., 2013). The evolution of the mass distributions with temperature is compared in the present work for $A_0=100$ and $A_0=165$ nuclei: At a low temperature ($T=2-3$ MeV) we have a “U-shape” distribution, at the lightest (nucleons and light clusters) and

largest to the system size fragments, and the “valley” in between. The yield of intermediate-mass fragments increases with increasing temperature and at about $T = 4$ MeV we see a “plateau”-like distribution. At higher temperatures ($T \geq 5$) we will have an exponential decrease in yield with mass number as established in multifragmentation reactions with normal nuclei. At moderate temperatures, hyperons are predominantly accumulated in big fragments because of the high binding energy. At low temperatures, when the largest nuclei survive, one can be sure that they contain practically all the Lambda’s of the system. In Fig. 2, at higher temperatures ($T \geq 5$) one can see a steeper behavior of exponential decay in yield with the mass number due to the larger initial source can decay more easily.

We have presented fragment yields of normal Carbon and Nitrogen isotopes emitted from initially excited nuclei with $A_0=100$, $Z_0=40$, $H_0=4$ and $A_0=200$, $Z_0=80$, $H_0=4$ system around at $T=4$ MeV in Fig. 3 similar as in Ref. (Buyukcizmeci et al., 2020). The larger initial source gives a larger probability for the yield production since it is more neutron-rich even if N/Z ratios are similar, in this way, we have verified the size effect of the initial source for the reproduction of yields. As a further step in Fig. 4, we demonstrate the results for relative yields of ^{14}N , $^{14}_{\Lambda}\text{N}$, $^{14}_{\Lambda\Lambda}\text{N}$,

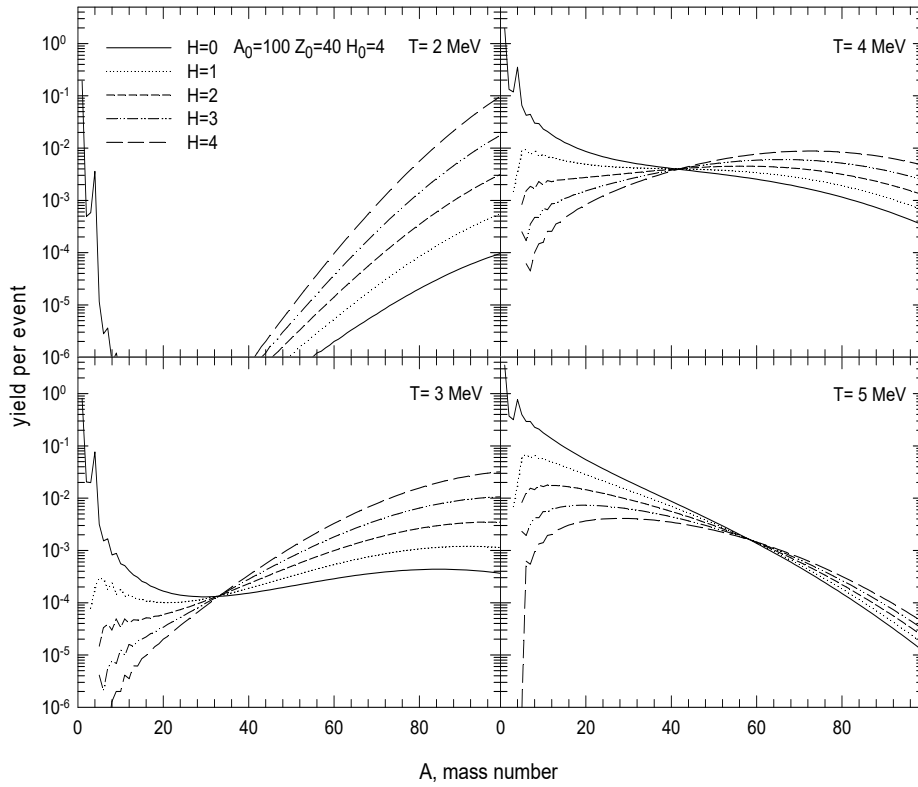


Figure 1. SMM predictions of total yields per event versus their mass number, after the disintegration of excited systems containing four Λ hyperons. Initial mass number $A_0=100$, charge number $Z_0=40$, hyperon number $H_0=4$, and temperatures T of the systems are shown. Lines are calculations for fragments with a certain number of Λ hyperons.

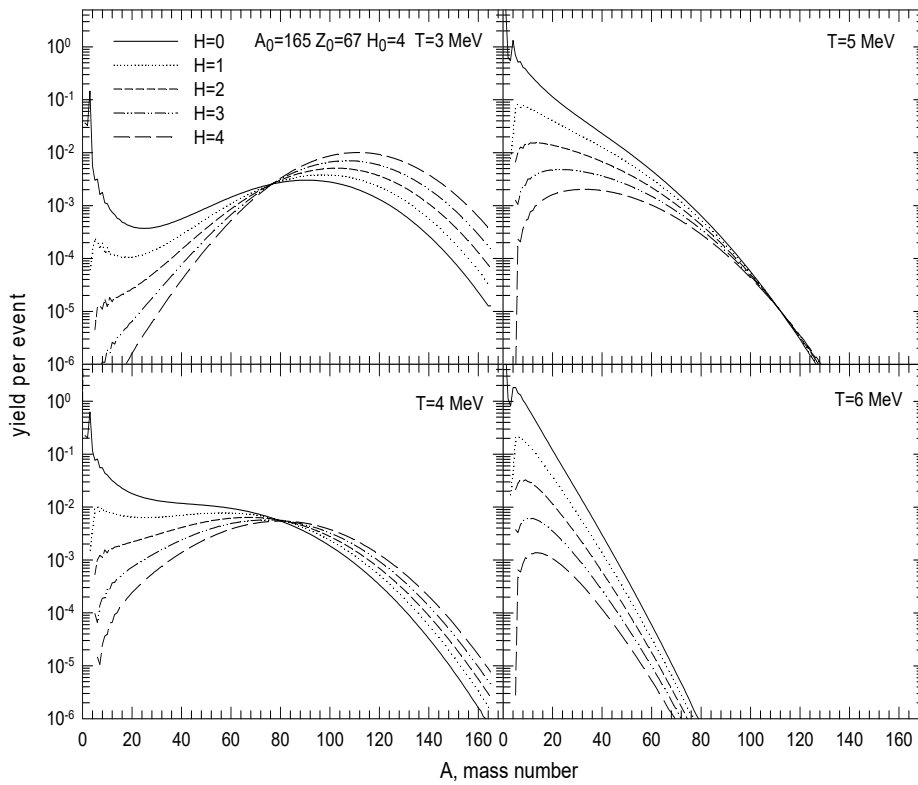


Figure 2. The same as Fig. 1, but for $A_0=165$, $Z_0=67$ and $H_0=4$, neutron-rich system.

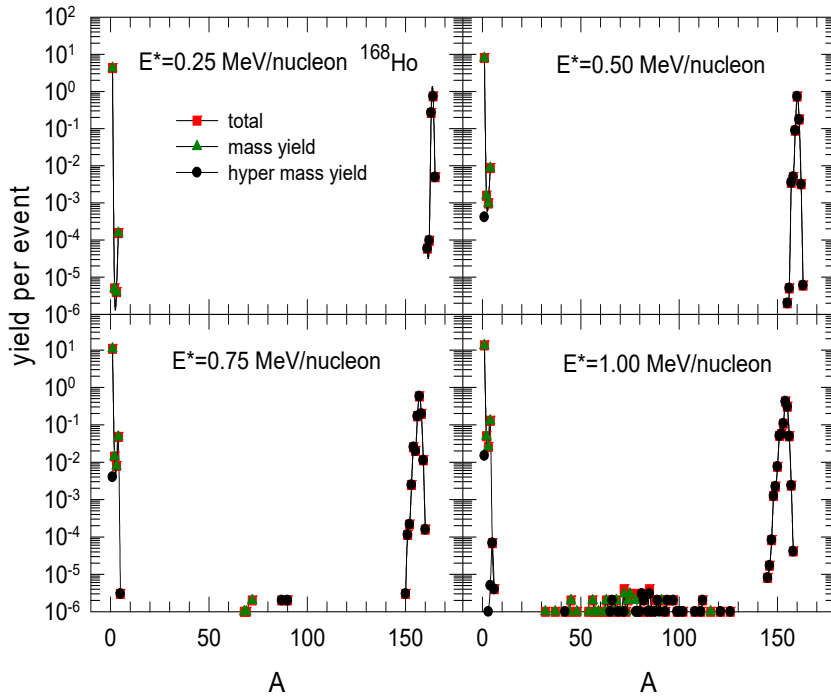


Figure 2. The same as Fig. 1, but for $A_0 = 168$, $Z_0 = 67$ and $H_0 = 4$ source nuclei.

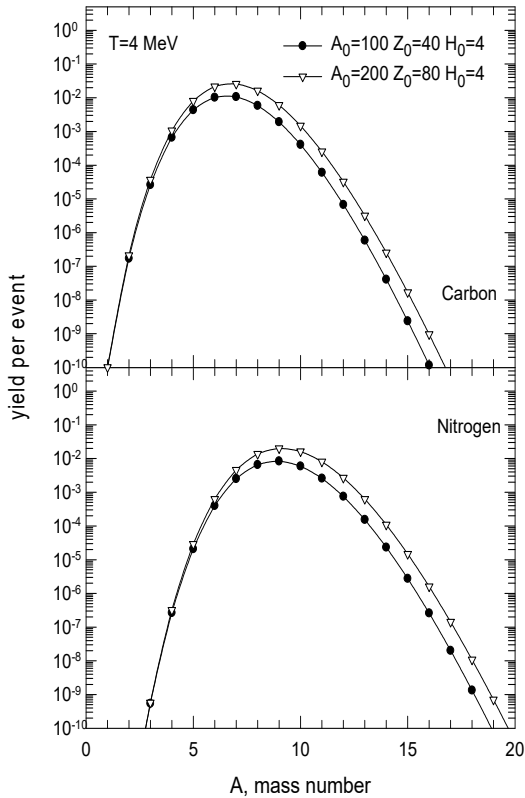


Figure 3 Relative yields of Carbon (top panel) and Nitrogen isotopes (bottom panel) as a function of their mass number, after the decay of excited initial nuclei with $A_0=100$, $Z_0=40$ (full symbols) and $A_0=200$, $Z_0=80$ (open symbols), at $T = 4$ MeV.

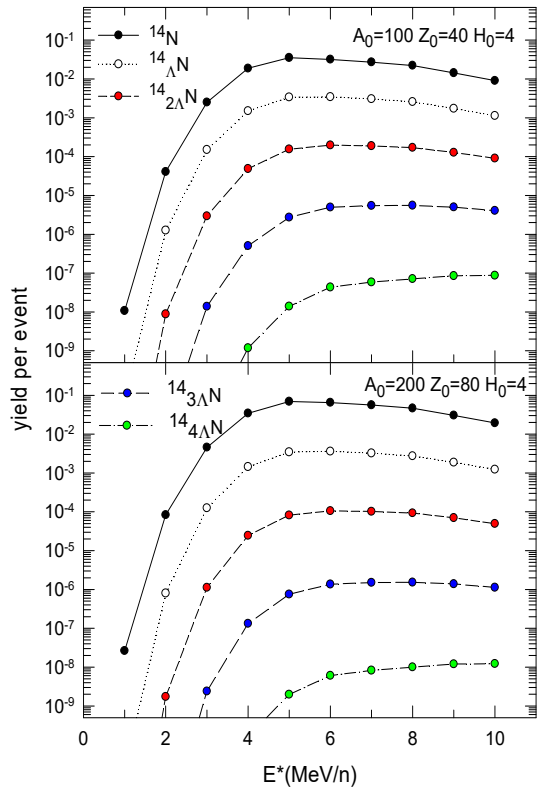


Figure 4 Isotope yields of Nitrogen isotopes produced after decay of an excited hypernuclear system at different excitation energies. Top panel shows the results for $A_0=100$, $Z_0=40$, and bottom

$^{14}_3\Lambda\text{N}$, and $^{14}_4\Lambda\text{N}$ isotopes as a function of excitation energies for both initial source systems. The ordered distributions of the yields from normal nuclei with higher probability to hypernuclei. While the relative yields of normal and hyper-Carbon isotopes show an increasing trend up to 3-4 MeV/nucleon, they show almost a flat distribution after 5-6 MeV/nucleon. We hope that our theoretical findings would be realized in future experiments at intermediate energies, at FAIR (Darmstadt) and NICA (Dubna).

Acknowledgement

Many helpful discussions with AS Botvina, R Ogul and A Kaya are gratefully acknowledged. This study is prepared from Master Thesis of S Ozturk at Graduate School of Natural Science of Selcuk University, supported by Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK), under Project No. 118F111, and has been performed in the framework of COST Action CA15213 THOR.

References

- Bondorf JP, Botvina AS, Iljinov AS, Mishustin IN, Sneppen K (1995). Statistical multifragmentation of nuclei. *Phys Rep* 257: 133–221.
- Botvina AS, Mishustin IN, Begemann-Blaich M, Hubele J, Imme G, Iori I, Kreuz P, Kunde GJ, Kunze WD, Lindenstruth V, Lynen U, Moroni A, Müller WFJ, Ogilvie CA, Pochodzalla J, Raciti J, Rubehn Th, Sann H, Schüttauf A, Seidel W, Trautmann W, Wörner A (1995). Multifragmentation of spectators in relativistic heavy-ion reactions. *Nucl Phys A* 584(4): 737-756.
- Botvina AS, Buyukcizmeçi N, Ergun A, Ogul R, Bleicher M, Pochodzalla J (2016). Formation of hypernuclei in evaporation and fission processes. *Phys Rev C* 94: 054615.
- Botvina AS, Pochodzalla J (2007). Production of hypernuclei in multifragmentation of nuclear spectator matter. *Phys Rev C* 76: 024909.
- Buyukcizmeçi N, Botvina AS, Ergun A, Ogul R, Bleicher M (2018). Statistical production and binding energy of hypernuclei. *Phys Rev C* 98: 064603.
- Buyukcizmeçi N, Botvina AS, Ogul R, Ergun A, Bleicher M (2019). Production of $\Lambda\Lambda$ -hypernuclei and evaluation of their binding energies via the double yield ratio. *Eur Phys J A* 55(2): 1.
- Buyukcizmeçi N, Botvina AS, Pochodzalla J, Bleicher M (2013). Mechanisms for the production of hypernuclei beyond the neutron and proton drip lines. *Phys Rev C* 88: 014611.
- Buyukcizmeçi N, Ogul R, Botvina AS (2005). Isospin and symmetry energy effects on nuclear fragment production in liquid-gas-type phase transition region. *Eur Phys J A* 25: 57–64.
- Buyukcizmeçi N, Ogul R, Botvina AS, Bleicher M (2020). On the survey of nuclei and hypernuclei in multifragmentation. *Phys Scr* 95: 075311.
- Gal A, Hashimoto O, Pochodzalla J (Editors) (2012). Special issue on progress in strangeness nuclear physics. *Nucl Phys A* 881: 1–338.
- Hashimoto O, Tamura H (2006). Spectroscopy of Λ hypernuclei. *Prog Part Nucl Phys* 57: 564.

- Karnaukhov VA, Oeschler H, Budzanowski A, Avdeyev SP, Botvina AS, Cherepanov EA, Karcz W, Kirakosyan VV, Rukoyatkin PA, Skwirczyńska I, Norbeck E (2008). Critical temperature for the nuclear liquid-gas phase transition (from multifragmentation and fission). *Phys Atom Nuclei* 71: 2067.
- Kreutz P, Adioff JC, Begemann-Blaich M, Bouissou P, Hubele J, Imme G, Iori I, Kunde GJ, Leray S, Lindenstruth V, Liu Z, Lynen U, Meijer RJ, Milkau U, Moroni A, Müller WFJ, Ngô C, Ogilvie CA, Pochodzalla J, Raciti G, Rudolf G, Sann H, Schüttauf A, Seidel W, Stuttge L, Trautmann W, Tucholski A (1993). Charge correlations as a probe of nuclear disassembly. *Nucl Phys A* 556(4): 672–696.
- Li BA, DeAngelis AR, Gross DHE (1993). Statistical model analysis of ALADIN multifragmentation data. *Phys Lett B* 303: 225.
- Ogul R, Botvina AS, Atav U, Buyukcizmeci N, Mishustin IN, Adrich P, Aumann T, Bacri CO, Barczyk T, Bassini R, Bianchin S, Boiano C, Boudard A, Brzychczyk J, Chbihi A, Cibor J, Czech B, De Napoli M, Ducret JÉ, Emling H, Frankland JD, Hellström M, Henzlova D, Immè G, Iori I, Johansson H, Kezzar K, Lafriakh A, Le Fèvre A, Le Gentil E, Leifels Y, Lühning J, Łukasik J, Lynch WG, Lynen U, Majka Z, Mocko M, Müller WFJ, Mykulyak A, Orth H, Otte AN, Palit R, Pawłowski P, Pullia A, Raciti G, Rapisarda E, Sann H, Schwarz C, Sfienti C, Simon H, Sümmerer K, Trautmann W, Tsang MB, Verde G, Volant C, Wallace M, Weick H, Wiechula J, Wieloch A, Zwiegliński B (2011). Isospin-dependent multifragmentation of relativistic projectiles. *Phys Rev C* 83(2): 024608.
- Pienkowski L, Kwiatkowski K, Lefort T, Hsi WC, Beaulieu L, Viola VE, Botvina A, Korteling RG, Laforest R, Martin E, Ramakrishnan E, Rowland D, Ruangma A, Winchester E, Yennello SJ, Back B, Breuer H, Gushue S, Remsberg LP (2002). Breakup time scale studied in the $8 \text{ GeV}/c\pi-197\text{Au}$ reaction. *Phys Rev C* 65(6): 064606.
- Schaffner J, Dover CB, Gal A, Greiner C, Stoecker H (1993). Strange hadronic matter. *Phys Rev Lett* 71: 1328.
- Scharenberg RP, Srivastava BK, Albergo S, Bieser F, Brady FP, Caccia Z, Cebra DA, Chacon AD, Chance JL, Choi Y, Costa S, Elliott JB, Gilkes ML, Hauger JA, Hirsch AS, Hjort EL, Insolia A, Justice M, Keane D, Kintner JC, Lindenstruth V, Lisa MA, Matis HS, McMahan M, McParland C, Müller WFJ, Olson DL, Partlan MD, Porile NT, Potenza R, Rai G, Rasmussen J, Ritter HG, Romanski J, Romero JL, Russo GV, Sann H, Scott A, Shao Y, Symons TJM, Tincknell M, Tuvé C, Wang S, Warren P, Wieman HH, Wienold T, Wolf K (2001). Comparison of $1\text{AGeV}197\text{Au}+\text{C}$ data with thermodynamics: The nature of the phase transition in nuclear multifragmentation. *Phys Rev C* 64(5): 054602.
- Viola VE, Lefort T, Beaulieu L, Kwiatkowski K, Wang G, De Souza R, Pienkowski L, Botvina A, Breuer H, Durand D, Korteling RG, Laforest R, Martin E, Ramakrishnan E, Rowland D, Ruangma A, Winchester E, Yennello SJ (2001). Signals for the transition from liquid to gas in hot nuclei. *Nucl Phys A* 681(1-4): 267–274.
- Xi H, Odeh T, Bassini R, Begemann-Blaich M, Botvina AS, Fritz S, Gaff SJ, Groß C, Immè G, Iori I, Kleinevoß U, Kunde GJ, Kunze WD, Lynen U, Maddalena V, Mahi M, Möhlenkamp T, Moroni A, Müller WFJ, Nociforo C, Ocker B, Petruzzelli F, Pochodzalla J, Raciti G, Riccobene G, Romano FP, Rubehn TH, Saija A, Schnittker M, Schüttauf A, Schwarz C, Seidel W, Serfling V, Sfienti C, Trautmann W, Trzcinski A, Verde G, Wörner A, Zwiegliński B (1997). Breakup temperature of target spectators in $^{197}\text{Au}+^{197}\text{Au}$ collisions at $E/A=1000 \text{ MeV}$. *Z Phys A* 359: 397–406.



İÇİNDEKİLER (CONTENTS)



Biyokimyasal Reaksiyon Sistemlerinin Modellenmesi için Deterministik ve Stokastik Yaklaşım.....	1–15
<i>Deterministic and Stochastic Approach for Modelling Biochemical Reaction Systems</i>	
Büşranur OĞRAŞ, Derya ALTINTAN	
Bakır Toksikitesinin Bitkilerde Fizyolojik, Morfolojik, Biyokimyasal ve Transkripsiyonel Düzeydeki Etkileri	16–34
<i>Physiological, Morphological, Biochemical and Transcriptional Effects of Copper Toxicity in Plants</i>	
Duygu KAFKASYALI	
<i>Ferula halophila</i> Ekstraktının <i>Galleria mellonella</i> L. (Lepidoptera: Pyralidae)' nin Protein Miktarı ve Katalaz Aktivitesi Üzerine Etkileri	35–46
<i>The Effects of Ferula halophila Extract on the Protein Amount and Catalase Activity of Galleria mellonella L. (Lepidoptera: Pyralidae)</i>	
Rahile ÖZTÜRK	
Tribenuron Metil'in Zebra Balığı Embriyo ve Larvaları Üzerine Teratolojik Etkileri..	47–60
<i>Teratological Effects of Tribenuron Methyl on Zebra Fish Embryo and Larva</i>	
Nazan Deniz YÖN ERTUĞ, Tank DİNÇ, Burcu ÖZTÜRK	
Radyasyon Dedeksiyon Sistemleri için Bir Sanal Sayıcı Geliştirilmesi.....	61–68
<i>Developing a Virtual Counter for Radiation Detection Systems</i>	
Gözde TEKTAŞ, Cüneyt ÇELİKTAŞ	
Bazı Hidrazo-oksım Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu	69–79
<i>The Synthesis of Some Hydrazo Oximes Derivatives and Their Characterization</i>	
Yasemin İPEK, İbrahim KARATAŞ, Önder ALICI	
Üçgen Kuyu Potansiyeli ile Modellenen Ar ve Xe Akışkanlarının Termodinamik Özellikleri.....	80–93
<i>Thermodynamic Properties of Ar and Xe Fluids Modeled by Triangular Well Potential</i>	
Enes YILDIRIM, Mustafa KOYUNCU	
Bolkar Dağlarının Acmaeoderini (Coleoptera: Buprestidae) Tribusu Türlerinin Tuzak Tercihleri ve Mevsimsel Dağılımları	94–101
<i>Trap Preferences and Seasonal Distribution of Tribus Acmaeoderini (Coleoptera: Buprestidae) of Bolkar Mountains</i>	
Üzeyir ÇAĞLAR, Abdullah HASBENLİ	
Fisyon ve Buharlaştırma ile Üretilen Hiperçekirdeklerin Analizi.....	102–109
<i>Analyses of Hypernuclei Produced Via Fission and Evaporation</i>	
Sıddıka Nihal KOYUNCU, Nihal BÜYÜKÇİZMECİ	
Uçucu Organik Bileşiklerin Dedeksiyonu için Kaliks[4]aren Tabanlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmler	110–117
<i>Calix[4]arene-based Langmuir-Blodgett (LB) Thin Film for Volatile Organic Compounds Detection</i>	
Yaser AÇIKBAŞ, Nursel ZEYBEK	
Ağır Hiperçekirdeklerin Ürünlerinin Araştırılması.....	118–124
<i>Investigation of the Products of Heavy Hypernuclei</i>	
Süleyman ÖZTÜRK, Nihal BÜYÜKÇİZMECİ	

Nisan 2021

Cilt: 47

Sayı : 1